UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO n-PROPANOL SOBRE
ELETRODO DE PLATINA PLATINIZADA EM
SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO

CECÍLIO SADAÓ FUGIVARA

Dissertação apresentada ao Instituto
de Química da Universidade de São
Paulo para a obtenção do grau de
Mestre em Ciências.

Orientador:

Prof. Dr. Tibor Babockai

São Paulo

1989

Dedico ...

A meus pais Thometaro
e Minako pelo estímulo...

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Tibor Rabockai, pelas valiosas sugestões e discussões, pela experiência transmitida e pela amizade.
- Aos Profs. Dr. Paulo Teng-An Sumodjo e Assis Vicente Benedetti pela amizade, discussões e leitura criteriosa dos originais.
- Ao Prof. Romeu Magnani, pelo desenvolvimento do software para tratamento dos dados de adsorção.
- A Maria da Penha P. Formariz, pelo auxílio prestado na digitação e montagem da dissertação.
- Aos colegas do Laboratório de Eletroquímica do IQ-USP e, em particular ao Humberto Testagrossa pela amizade e discussão.
- Ao Pedro e Márcia pelo auxílio técnico durante o trabalho.
- Aos Professores e Funcionários do Instituto de Química da USP.
- A Fapesp e CNPq pela concessão das bolsas de estudo.

ÍNDICE

PAG.

Introdução	1
1- Revisão Bibliográfica	5
1.1- Eletrocatalise em eletrodos de platina em meio ácido	5
1.2- Comportamento eletroquímico do n-propanol sobre eletrodos de platina em soluções ácidas	10
2- Alguns aspectos teóricos	37
2.1- Conceito de eletrocatalise	37
2.2- Adsorção	38
2.3- Isotermas de adsorção	39
2.4- Isoterma de Langmuir	40
2.5- Isoterma com interação adsorvato/adsorvato	40
2.6- Isoterma de Temkin	41
2.7- Isoterma de Frumkin	42
3- Parte Experimental	44
3.1- Célula eletrolítica	44
3.2- Eletrodos	46
3.2.1- Eletrodo auxiliar	46

3.2.2- Eletrodo de referência	46
3.2.3- Eletrodo de trabalho	49
3.2.4- Preparação de eletrodos de platina platinizada	49
3.2.5- Envelhecimento potenciodinâmico do eletrodo de trabalho	50
3.2.6- Determinação da área do eletrodo de platina	51
3.2.7- Compensação da queda ôhmica (IR) entre o eletrodo de trabalho e re- ferência	55
3.3- Eletrólitos	56
3.4- Purificação do gás nitrogênio	57
3.5- Instrumentação eletrônica	58
3.6- Obtenção dos dados eletroquímicos	59
 4- Resultados e Discussão	 62
 4.1- Características dos cronoamperogramas de adsorção do n-propanol sobre platina	 62
4.2- Isoterma cinética de adsorção	64
4.3- Influência do potencial na cinética de ad- sorção	70
4.4- Influência da temperatura na cinética de adsorção	77
4.5- Análise cinética de adsorção do n-propanol	82
4.6- Determinação e análise de θ_1 e θ_2 em fun-	

ção do tempo de adsorção	88
4.7- Determinação das constantes cinéticas k_1 e k_2	92
5- Conclusões	104
6- Sugestão para trabalho posterior	107
7- Resumo	109
8- Abstracts	112
9- Apêndice	114
10- Referências Bibliográficas	118

INTRODUÇÃO

Os estudos sobre a cinética e o mecanismo do processo de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em eletrodos de platina mostraram que, muitas vezes, ocorre adsorção, e o processo, portanto, é eletrocatalítico. Os intermediários, espécies quimissorvidas, desempenham importante papel determinando a direção do processo, sua velocidade e natureza dos produtos formados. Por isso, o estudo da adsorção é importante também para a compreensão do mecanismo de ação dos inibidores de corrosão, síntese eletroquímica de substâncias orgânicas e inorgânicas, e eletrodeposição de metais quando se empregam aditivos orgânicos [01]

As determinações quantitativas sobre os eletrodos sólidos apresentam dificuldades experimentais não encontradas com os eletrodos líquidos. Por exemplo, o eletrômetro capilar de Lippmann, um dos principais instrumentos para estudar a adsorção sobre os metais líquidos, não pode ser usado com eletrodos sólidos. O método da medida da capacitância da dupla camada elétrica, que pode fornecer dados qualitativos e quantitativos sobre a adsorção de diversas substâncias nos eletrodos de mercúrio, também apresenta dificuldades, no caso de eletrodos sólidos, devido às irregularidades da superfície desses com a platina os resultados apresentam baixa reprodutibilidade e em

determinados potenciais, hidrogênio ou oxigênio se adsorvem na superfície do eletrodo [02].

O desenvolvimento de métodos eletroquímicos como a voltametria cíclica, cronopotenciometria, cronoamperometria e seus derivados, acoplados às técnicas radiométricas, espectroscópicas e cromatográficas, permitiram determinar diretamente o grau de adsorção e a cinética dos processos catalíticos e eletrocatalíticos nos eletrodos sólidos. Além disso, em alguns casos foi possível determinar a natureza das espécies adsorvidas sobre a superfície do eletrodo [03]. Em geral, porém, a aplicabilidade dos métodos eletroquímicos para estudar a adsorção em eletrodos em solução é limitada em comparação com as técnicas para o estudo da adsorção em fase gasosa.

As medidas da adsorção em eletrodos sólidos são menos precisas que as em eletrodo de mercúrio, não só devido às limitações dos métodos utilizados, mas também devido ao problema representado pela heterogeneidade da superfície, já que estes podem apresentar diferentes planos cristalinos, e possivelmente, impurezas na superfície. Além disso, as bordas, vértices e os diversos tipos de defeitos estruturais modificam a distribuição da energia de superfície [04]. Portanto, nos estudos de adsorção sobre eletrodos sólidos é necessário conhecer as características estruturais e o grau de heterogeneidade da superfície eletródica antes de se propor um mecanismo para um processo eletrocatalítico.

Durante a adsorção de compostos orgânicos nos eletrodos sólidos ocorre uma interação química entre a superfície metálica e o adsorvato, em alguns casos, com destruição da molécula. Consequentemente, o calor de adsorção desses compostos nos eletrodos sólidos possui um valor, relativamente, alto e o processo é caracterizado por uma elevada energia de ativação de adsorção [01].

A presente dissertação, continuando e ampliando os estudos eletrocatalíticos do grupo [05-11], relata um estudo sobre a eletrossorção do n-propanol em eletrodos de platina eletrodispersa e em soluções ácidas. Serão abordados aspectos cinéticos relativos aos intermediários formados na adsorção do álcool, e determinadas as constantes de velocidade de cada etapa. Comparado com o metanol, existem poucos trabalhos sobre a adsorção e oxidação eletroquímica do n-propanol [12].

Foram utilizados eletrodos de platina eletrodispersa [13], devido ao seu comportamento potenciodinâmico mais reprodutível que os de eletrodos convencionais de platina platinizada e à sua rugosidade controlável.

O trabalho realizado consistiu na:

- a) Construção das isotermas de adsorção;
- b) Dedução de uma equação que permita determinar as constantes cinéticas para cada etapa de adsorção;
- c) Observação da influência da temperatura na cinética de adsorção;

d) Observação da influência do potencial sobre a cinética de adsorção.

Dentre os métodos eletroquímicos utilizou-se essencialmente a cronoamperometria, na qual o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é deslocado instantaneamente da região de formação do óxido de platina para a região da dupla camada elétrica, ocorrendo aí a adsorção e desidrogenação do álcool.

Com estes objetivos em mente, a dissertação obedece ao seguinte esquema: no primeiro capítulo apresenta-se uma revisão sobre os processos de eletrossorção e oxidação eletroquímica de álcoois, dando ênfase ao n-propanol sobre eletrodos de platina em meio ácido. No segundo capítulo é apresentada uma breve discussão dos aspectos relevantes da eletrocatálise. No terceiro capítulo descreve-se a parte experimental. No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais. A discussão dos resultados obtidos é feita no quinto capítulo e, no sexto capítulo colocam-se as sugestões para trabalhos posteriores.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Eletrocatalise em eletrodos de platina em meio ácido.

As principais vantagens dos eletrocatalisadores a base de platina, são: a) excelente resistência à corrosão e alta atividade catalítica em diversas reações; b) as regiões de potencial relativas à adsorção de hidrogênio e oxigênio são bem definidas; c) a capacidade de adsorver uma monocamada de hidrogênio com absorção desprezível de gás para o interior do eletrodo [14].

Nesta revisão serão apresentadas as principais características da curva potenciodinâmica da platina platinizada em ácido sulfúrico 1,0 N. A figura 1, obtida iniciando-se com varredura crescente de potenciais, mostra um voltamograma cíclico do eletrodo. Quatro regiões são identificadas: a) oxidação de hidrogênio adsorvido entre 0,0 a 0,43 V (ERH); b) carga da dupla camada elétrica (0,4 a 0,8 V); c) quimissorção de espécies contendo oxigênio, isto é, formação de filme de óxido que inicia em torno de 0,8 V e continua até em potenciais superiores a 2,0 V; d) desprendimento de oxigênio, começando em, aproximadamente, 1,5 V. Na varredura de potenciais decrescentes, um pico simétrico de redução do óxido é observado em potenciais menores que 1,0 V. Continuando a varredura são observados: uma pequena região da dce: picos de corrente catódica

FIGURA 1 - Voltamograma cíclico de um eletrodo de platina platinizada em H_2SO_4 1,0 N.

$T = 25^\circ\text{C}$ e $v = 0,10 \text{ Vs}^{-1}$

resultantes da reação de adsorção do hidrogênio a partir de 0,4 V e finalmente evolução do gás hidrogênio em torno de 0,0 V. O comportamento do hidrogênio na platina é muito mais reversível que o do oxigênio, conforme se deduz da separação entre os potenciais do pico anódico e catódico na região do hidrogênio.

A corrente que surge na região de 0,4 a 0,8 V, de natureza capacitiva, corresponde à carga da dupla camada elétrica. Nessa região a superfície da platina se encontra livre de hidrogênio ou oxigênio adsorvidos.

Na região do oxigênio, entre 0,80 a 1,10 V, são observados três picos anódicos correspondentes à adsorção de diferentes espécies contendo OH sobre o eletrodo. De acordo com Conway e colaboradores [15], o estágio inicial da oxidação da superfície desse eletrodo ocorre segundo a equação:

Na interfase Pt/H₂SO₄ 0,5 N, esta reação é reversível no intervalo de potencial entre 0,65 e 0,75 V. Além disso, os estudos sobre a influência da velocidade de varredura no potencial de pico, mostraram que os processos de eletrossorção das espécies OH na platina são muito rápidos. Em potenciais maiores que 1,10 V, a espécie adsorvida continua se oxidando da seguinte forma:

A espécie PtO, formada inicialmente se transforma, adquirindo provavelmente diferentes configurações estruturais, sem modificar a estequiometria da espécie interfacial, conforme observado pelas correspondentes curvas de eletrodessorção que se estendem entre 0,5 a 1,0 V [16].

1.2- Eletrodos de platina platinizada eletrodispersa

Os eletrodos de platina platinizada com superfície eletrodispersa [13], apresentam as seguintes características: comportamento potenciodinâmico bastante reprodutível, rugosidade controlada e atividade eletrocatalítica maior que a dos eletrodos convencionais de platina brilhante ou platinizada.

O procedimento para obter os eletrodos de platina eletrodispersa consiste de um processo de anodização e redução eletroquímica da película formada de óxido de platina hidratado, por meio da aplicação de um programa de potenciais de onda quadrada repetitiva (POQR) [13]. Para a redução eletroquímica do óxido de platina foi proposta a seguinte reação:

onde $2 \leq n \leq 3$ e x é desconhecido. Após o processo de redução eletroquímica, os átomos de platina permanecem com uma estrutura metaestável, devido ao aumento da área da superfície e à contribuição predominante dos planos (111) paralelos à superfície do metal. O modelo estrutural da superfície desse eletrodo, construído a partir das imagens de microscopia de varredura eletrônica por tunelamento [17], comporta duas regiões: a) região interna, cuja contribuição na superfície ativa do eletrodo é desprezível e b) região da superfície ativa, que compreende uma camada cuja espessura se estende da base metálica até o plano externo do metal. A região ativa é composta de agregados de pequenas esferas irregulares de platina, cujo diâmetro médio é de aproximadamente 10 nm, formando uma estrutura de lacunas e canais de mesma magnitude que os diâmetros das partículas de platina.

Para preparar os eletrodos de platina eletrodispersa e aumentar a área da superfície, estudos preliminares mostraram que o seguinte programa de POQR deve ser aplicado no eletrodo : $2,0 \text{ V} \leq E_{\text{oxid}} \leq 2,8 \text{ V}$; $-0,3 \text{ V} \leq E_{\text{red}} \leq 0,5 \text{ V}$ e $0,1 \text{ ms} \leq \tau \leq 2 \text{ ms}$, onde E_{oxid} , E_{red} e τ são, respectivamente, potencial de oxidação, redução e período da onda quadrada [13]. O aumento da área de superfície real (R) desse eletrodo foi estimado pela relação: $R = (Q_{\text{oxig}})_d / (Q_{\text{oxig}})_a$, onde Q_{oxig} corresponde à monocamada de oxigênio quimissorvido antes (a) e depois (d) de aplicar o programa de POQR.

1.2. Comportamento eletroquímico do n-propanol sobre eletrodos de platina em soluções ácidas

A literatura apresenta poucos trabalhos sobre o comportamento eletroquímico do n-propanol nos eletrodos de platina, em eletrólitos ácidos. Contudo, são frequentes trabalhos sobre a eletrocatalise do metanol e estudos comparativos da eletroquímica de álcoois com diferentes estruturas e pesos moleculares.

Assim, neste trabalho será apresentada, uma revisão dos principais estudos sobre a adsorção e oxidação eletroquímica de álcoois alifáticos mono-hidroxilados, dando ênfase, às características dos processos envolvidos.

Os primeiros estudos de eletrocatalise, bem como o início da investigação sistemática do mecanismo de oxidação eletroquímica de substâncias orgânicas, foram realizados com metanol, ácido fórmico e formaldeído, por Müller e colaboradores [18], na década de 20. Foi sugerido que o processo de adsorção ocorre por desidrogenação da molécula orgânica, devido a constatação de despreendimento de hidrogênio [21].

Entretanto, o despreendimento de hidrogênio não era prova conclusiva da reação de desidrogenação, nas condições experimentais empregadas. Naquela época, supunha-se que a molécula orgânica pudesse ser oxidada diretamente por transferência de elétrons para o eletrodo, sem passar pela etapa de desidrogenação.

O estudo de eletrocatalise do metanol foi retomado por Pavela [19], em 1954, que investigou sua adsorção através da obtenção de curvas de carga em eletrodos de platina platinizada. Neste estudo, foi utilizada a técnica de lavagem do eletrodo após interação do mesmo com soluções aquosas de metanol em circuito aberto.

Podlovchenko, Frumkin e Stenin [20] sugeriram que em circuito aberto, ocorre simultaneamente uma adsorção física e química do metanol, pois se houvesse apenas a adsorção química com ruptura da molécula, dever-se-ia observar uma variação do potencial durante o processo de lavagem. Segundo esses autores, a variação do potencial foi insignificante.

Se o eletrodo estiver no potencial de 0,4 a 0,5 V referido ao EPH, em circuito aberto, a adição de metanol causará um deslocamento do potencial do eletrodo para valores mais negativos. Então, ao se atingir a região do hidrogênio, poderia ocorrer a formação de hidrogênio adsorvido no eletrodo através da descarga dos íons H^+ , ($H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$) ou pela descarga de água em soluções alcalinas, ($H_2O + e^- \rightarrow H_{ads} + OH^-$). O mesmo ocorre com a evolução de hidrogênio. Todavia, este mecanismo radical-elétron proposto por Shlygin e Bogdanovsky [22] foi abandonado porque não explicava certos fatos experimentais, como a pequena influência do pH nos potenciais estabelecidos em circuito aberto [23]. Por outro lado, a partir da hipótese da desidrogenação das moléculas adsorvidas e da

adsorção do hidrogênio, Frumkin e Podlovchenko [24] e Petrii et al. [23] conseguiram explicar os fenômenos experimentais observados. Esses autores, trabalhando em circuito aberto, concluíram que a adsorção sobre platina era acompanhada da desidrogenação da molécula de metanol, formando átomos de hidrogênio e espécies contendo carbono adsorvidas na forma de radical.

As evidências de que uma substância orgânica se adsorve através da reação de desidrogenação, eram todas indiretas. No entanto, Bagotskii e Vassiliev [02] provaram experimentalmente que o hidrogênio se formava durante a adsorção de ácido fórmico. Eles utilizaram uma fina membrana de paládio que dividia a célula em dois compartimentos (A e B) hermeticamente fechados. Em cada parte da célula existia uma solução de H_2SO_4 1 N e um eletrodo auxiliar de platina. Os eletrodos de paládio e platina eram conectados a um dos potenciostatos. Em um dos compartimentos da célula (A), aplicaram 0,5 V (EPH) e no outro 0,6 V e não observaram passagem de corrente através do circuito externo. Adicionando ácido fórmico no compartimento A, uma corrente anódica passou entre o eletrodo de paládio e o circuito externo. Após algum tempo, uma corrente anódica também apareceu no circuito externo do compartimento B. Esta corrente pode ser atribuída à ionização de átomos de hidrogênio que se difundiram através da membrana de paládio. Como no potencial de 0,6 V, não há descarga de íons hidrogênio ou de

moléculas de água, os átomos de hidrogênio provém somente da desidrogenação do ácido fórmico sobre o paládio.

Experiências similares com soluções de metanol são difíceis de se realizar porque a velocidade de desidrogenação do metanol sobre paládio em soluções ácidas é muito baixa.

Algumas conclusões sobre a natureza das espécies orgânicas adsorvidas sobre o eletrodo de platina platinizada em solução de metanol, foram obtidas por Podlovchenko e Gorgonova [25]. A partir das curvas de carga galvanostática, determinaram as cargas da oxidação eletroquímica de átomos de hidrogênio e espécies orgânicas adsorvidas. Independentemente da concentração do metanol e do potencial do eletrodo, a quantidade de espécie orgânica e hidrogênio adsorvidos eram sempre aproximadamente iguais. Sabendo que são necessários seis elétrons para oxidar o metanol a CO_2 , os autores supuseram que esta molécula ao se adsorver perde três átomos de hidrogênio e o resíduo, HCO , deve ocupar três sítios de adsorção na superfície da platina.

Bagotskii et al. [26], chegaram à mesma conclusão sobre a natureza das espécies adsorvidas, utilizando técnicas potenciostáticas e potenciodinâmicas. Na adsorção do metanol sobre platina em circuito aberto, os átomos de hidrogênio formados com a desidrogenação e a espécie contendo carbono permanecem adsorvidos no eletrodo. O átomo de hidrogênio perde completamente sua ligação com a espécie

contendo carbono e forma uma ligação com a superfície do catalisador, da seguinte forma:

Entretanto, se a adsorção for realizada sob condições potenciostáticas e o potencial for mantido na região da dupla camada elétrica, o hidrogênio formado na desidrogenação do álcool será imediatamente ionizado:

Como resultado flui uma corrente anódica não estacionária, que decresce rapidamente com o tempo. A integração da curva corrente-tempo fornece Q_H , quantidade de carga envolvida na ionização do hidrogênio adsorvido. As espécies contendo carbono que permaneceram adsorvidas podem ser oxidadas durante a varredura de potenciais crescentes, sendo possível determinar a carga Q_{oxid} , necessária para oxidar estas espécies. Através do método da varredura de potenciais decrescentes obtém-se a carga de bloqueio (Q_{bloq}), que é proporcional ao número de sítios de adsorção ocupados pelas espécies contendo carbono adsorvidas na superfície. Essa carga 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 desocupados, na presença da substância adsorvida, $Q_{bloq} = sQ_H - Q_H$. A igualdade das

cargas Q_H e Q_{bloq} , mostra que o número dos sítios de adsorção ocupados pelas espécies com carbono, na quimissorção, são iguais ao número de átomos de hidrogênio provenientes da desidrogenação ou ao número de elétrons fornecidos na oxidação das espécies adsorvidas contendo carbono. Os autores determinaram um consumo de $6F/mol$ na oxidação de metanol a CO_2 , sendo $3F$ na oxidação do hidrogênio e $3F$ na oxidação de espécies contendo carbono. Portanto, no processo de desidrogenação do metanol, a potencial controlado na região da dce, três átomos de hidrogênio são produzidos por desidrogenação, ionizando-se rapidamente, e a espécie quimissorvida contendo carbono deve ocupar os outros três sítios de adsorção.

Para determinar a estrutura das espécies adsorvidas é necessário conhecer quais são os átomos de hidrogênio da molécula do metanol envolvidos no processo de desidrogenação. Beskorovainaya et al. [27], realizando medidas de adsorção do metanol sobre platina lisa, nos meios ácido e básico, onde o metanol está presente como H_3C-OH e H_3CO^- respectivamente, mostraram que os processos de adsorção são praticamente os mesmos. Dessa forma, eles concluíram que a ausência de hidrogênio no grupo hidroxila do metanol, não altera o processo de adsorção da molécula. Portanto, a desidrogenação se processa através da remoção de átomos de hidrogênio da posição α em relação ao grupo OH . A mesma conclusão também foi obtida através dos dados de adsorção de álcoois terciários que não possuem átomos de hidrogênio no

carbono α , como os álcoois terc-butílico e terc-amílico. Estes praticamente não se adsorvem na temperatura ambiente. Tais resultados mostram mais uma vez que a adsorção do metanol sobre a platina em potenciais na região da dce, envolve a ruptura de três ligações C-H na posição α e formação de novas ligações C-Pt e H-Pt [26,81].

onde o símbolo $\cdot$ indica um sítio da superfície da platina ligado uma espécie adsorvida (no caso COH).

Na oxidação dessa espécie adsorvida, em potenciais mais positivos, são consumidos três elétrons para formar uma molécula de CO_2 . Além disso, este mecanismo para a oxidação do metanol concorda com as medidas de espectroscopia de massa baseada na detecção "in situ" de CO_2 durante a varredura de potencial [28]. Outros pesquisadores [29-31,81] propuseram que a espécie adsorvida necessita de apenas dois elétrons na oxidação a CO_2 e o processo de adsorção seria:

A espécie adsorvida pode ser um grupo carbonila ligado em dois sítios superficiais ou uma molécula de monóxido de carbono ocupando um único sítio da platina. Esta interpretação concorda com os estudos realizados com outras técnicas, como as radiométricas [32] e infravermelho de

refletância "in situ" (EMIRS), cujo espectro mostrou que o principal intermediário da eletrossorção do metanol é o CO, adsorvido na forma linear e de pontes [33].

A eletrossorção dissociativa do metanol é uma reação lenta, envolvendo processos com várias etapas consecutivas [34, 81].

Na região da dce e em potenciais mais positivos, a oxidação dos átomos de hidrogênio é uma reação muito rápida. Após um longo tempo de adsorção, a espécie $(\text{CO})_{\text{ads}}$ deve acumular-se sobre a superfície do eletrodo. Um mecanismo similar foi proposto para a adsorção do metanol sobre platina [31], mas com a possibilidade de se formar também a espécie :CO . Nesse mecanismo o intermediário :COH , seria predominante nos eletrodos ativados em baixos potenciais (na região do hidrogênio), enquanto as espécies $\cdot\text{CO}$ e :CO prevaleceriam em potenciais mais positivos e sobre eletrodos parcialmente cobertos.

O emprego dos métodos eletroquímicos e espectroscópicos permitiu conjecturar quanto à estrutura das espécies quimissorvidas sobre o eletrodo de platina, produzidas no processo de adsorção de diversas substâncias orgânicas, como: hidrocarbonetos (metano a hexano), álcoois (metanol a octanol), ácido fórmico, formaldeído, dióxido de carbono, etc.

Até aqui, esta revisão tratou principalmente do mecanismo de adsorção e natureza das espécies quimissorvidas do metanol. Algumas conclusões obtidas do processo de adsorção dessa molécula servem para explicar os resultados experimentais dos demais álcoois, dentre eles o n-propanol, objeto de estudo do presente trabalho. Contudo, a interação de compostos contendo dois ou mais átomos de carbono com a superfície do eletrodo de platina é sem dúvida muito mais complexa que a quimissorção do metanol. Isto dificulta a determinação da estrutura dessas espécies, principalmente se a adsorção ocorrer em circuito aberto e o hidrogênio permanecer adsorvido.

Frumkin e colaboradores [35], verificaram que a adição de álcoois desloca o potencial da platina, que inicialmente se encontrava na região da dce, para valores mais negativos.

Observaram também que se as concentrações do etanol, n-propanol e n-butanol forem altas (0,1 M), o deslocamento de potenciais serão menores ($E_{\text{mínimo}} = 140 - 210 \text{ mV}$), que os medidos nas soluções de metanol nas mesmas

condições [36]. Se o potencial do eletrodo em circuito aberto, encontra-se em torno de 0 V, a adição de álcoois com dois ou mais carbonos, desloca o potencial para valores mais positivos, além de ocorrer evolução de produtos gasosos nesse eletrodo. A análise cromatográfica, mostrou que estes gases consistem de produtos hidrogenados da substância original [37]. A Tabela 1 mostra a composição dos gases formados durante a adsorção de n-propanol sobre platina platinizada em H_2SO_4 1 N, o álcool sendo adicionado em diferentes potenciais de circuito aberto (E_{ca}).

Tabela 1 - Composição dos gases formados durante a adsorção de n-propanol em diferentes potenciais de circuito aberto.

E_{ca}/mV	Composição dos gases/% vol.			
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
41	< 1	< 1	23	76
64	-	19	76	4
500	-	2	69	28

De acordo com essa tabela, a distribuição dos produtos gasosos depende do potencial do eletrodo no instante em que o n-propanol é introduzido na célula.

O contato de um álcool com o eletrodo de platina saturado com hidrogênio, produz predominantemente hidrocarbonetos com o mesmo número de átomos de carbono existente na molécula original. A formação de produtos hidrogenados em circuito aberto após a adição de álcool com o potencial do eletrodo na região da dce indica que ocorre uma reação de auto-hidrogenação. A análise dos gases formados a partir do n-propanol, indicou a presença de butano. Este produto pode ser formado por parte dos radicais C_2H_5 , provenientes da ruptura das ligações C_1C_2 [35]. Dessa forma Podlovchenko e colaboradores [35] concluíram que a adsorção de álcoois em circuito aberto sobre uma superfície inicialmente descoberta e a adsorção em circuito fechado, sob condições estacionárias, constituem dois processos distintos. No primeiro caso, a adsorção ocorre com formação de gases, enquanto que no segundo não há formação desses produtos.

As medidas de curvas de carga galvanostática após a lavagem do eletrodo, mostraram que nesses álcoois (etanol e butanol), a relação entre a quantidade de substância orgânica e de hidrogênio adsorvidos é muito maior que a unidade [01]. Além disso, essa relação aumenta com a cobertura e o comprimento da cadeia carbônica. Foi verificado ainda, que a espécie quimissorvida do metanol é oxidada completamente em aproximadamente 0,70 V (ERH), enquanto que as de etanol e propanol são oxidados a 0,85 e 1,10 V, respectivamente, caracterizando a natureza diferente das mesmas.

Frumkin et al. [35], nas experiências de adsorção de álcoois com dois ou mais carbonos, detectaram a presença de HCO e diversas espécies com vários átomos de carbono adsorvidos na superfície. Verificaram também que na desidrogenação do propanol e butanol, não foi detectado gás metano, apesar da ruptura nas ligações C₁-C₂. Então, provavelmente, espécies contendo um átomo de carbono são adsorvidas na superfície do eletrodo.

Ensaio galvanostáticos ($I = 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$) de vários álcoois (inclusive o metanol) em solução de H₂SO₄ 0,1 N, mostraram que a oxidação das espécies quimissorvidas, se inicia no mesmo potencial (500 ± 20) mV (ERH) [35]. Este fato, pode ser atribuído à presença de espécies da mesma natureza (HCO). Experiências de redução eletroquímica dos produtos adsorvidos, confirmaram a existência de várias espécies adsorvidas, sendo que uma delas, foi encontrada em todos os álcoois quimissorvidos [38]. Porém, no caso do metanol, a polarização catódica do eletrodo, aparentemente não influi na quantidade de produtos quimissorvidos e nas características de sua oxidação. Entretanto, nos outros álcoois, a quantidade de espécies quimissorvidas decresce bastante após a polarização catódica [01].

A comparação entre as curvas de oxidação galvanostáticas e potenciodinâmicas das espécies quimissorvidas do metanol e das espécies de outros álcoois saturados, que permaneceram no eletrodo após a polarização catódica, sugere que estas espécies possuem a mesma composição química.

Além de existir uma coincidência nos seus potenciais de oxidação, as cargas para remover o hidrogênio adsorvido ou a substância orgânica, são praticamente iguais em todos os casos.

Para verificar a influência da cadeia carbônica e da superfície do eletrodo de platina no processo de adsorção, Nikolov et al. [39] construíram as isotermas de adsorção para vários álcoois alifáticos saturados. As isotermas foram obtidas medindo a carga de adsorção de hidrogênio na presença e ausência do álcool, fazendo uma varredura de potenciais decrescentes na região do hidrogênio. Foi verificado que a adsorção de todos os álcoois estudados obedece a uma isoterma logarítmica de Temkin: $\theta_R = a + f^{-1} \ln C$, com um fator de heterogeneidade da superfície (f), constante e igual a 13,8, que também é encontrado na isoterma de adsorção do hidrogênio sobre eletrodo de platina. Neste estudo, o grau de cobertura, θ_R , foi definido como a razão entre a carga relativa ao bloqueio de sítios pela espécie orgânica, durante a adsorção de hidrogênio, e a carga relativa à adsorção de hidrogênio na ausência do álcool, isto é, a razão entre o número de sítios ocupados e o número de sítios disponíveis para adsorver o hidrogênio. Observaram também, que a cobertura máxima ($\theta_{R, \text{máx}}$) diminui com o aumento da cadeia carbônica do álcool adsorvido. Nestas condições, o tamanho da espécie adsorvida tem uma grande influência no valor de $\theta_{R, \text{máx}}$ e no bloqueio dos sítios de adsorção devido ao impedimento estérico da molécula [03].

As isotermas cinéticas de adsorção obtidas a partir de isotermas de equilíbrio para graus de cobertura intermediárias ($0,2 < \theta_R < \theta_{R,\text{máx.}}$), mostraram que a cobertura da superfície do eletrodo (θ_R), aumenta linearmente com o logarítmo do tempo:

$$\theta_R = A + (1/\alpha f) \ln t.$$

Esta observação concorda com a teoria da velocidade de adsorção em superfície de heterogeneidade uniforme [40]. O valor de αf encontrado nos álcoois estudados foi igual a 7, portanto o valor do coeficiente de transferência é aproximadamente 0,5.

Para o n-propanol [03] em meio de H_2SO_4 1 N, sobre eletrodo de platina, a 0,4 V (ERH), foi encontrado $\theta_{R,\text{máx}} = 0,62$.

A velocidade de adsorção (v_{ads}) de compostos orgânicos tais como os álcoois e ácido fórmico, para θ_R constante, é diretamente proporcional à concentração do adsorvato e o logarítmo de v_{ads} decresce linearmente com o aumento da cobertura, θ_R [01]. Portanto, a velocidade de adsorção obedece à equação: .

$$v_{\text{ads}} = d\theta_R/dt = k_{\text{ads}} C. \exp(-\alpha f\theta_R)$$

onde, k_{ads} é a constante de velocidade de adsorção e $\alpha \approx 0,5$. Para o n-propanol em solução de H_2SO_4 1 N, o valor da

constante de velocidade de adsorção (k_{ads}), foi estimada [03] em $8 \times 10^{-6} \text{ cms}^{-1}$. Estudos sobre a velocidade de adsorção em função do potencial [03], mostraram que k_{ads} é influenciada pela adsorção de hidrogênio ou oxigênio no eletrodo, uma vez que as isotermas cinéticas determinadas entre 0,4 e 0,6 V são praticamente coincidentes. Verificaram também, que em concentrações maiores que $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a velocidade de rotação do eletrodo não influe na velocidade de adsorção.

A energia de ativação do processo de adsorção pode ser determinada a partir dos valores da constante de velocidade de adsorção em diferentes temperaturas. Foi observado que a energia de ativação (E_a) para substâncias orgânicas aumenta linearmente com a cobertura da superfície, θ_R . Esta dependência também indica uma cinética de adsorção ativada sobre a superfície de platina uniformemente heterogênea [02]:

$$E_a = E_a^0 + \alpha fRT\theta$$

O valor de E_a^0 , corresponde a energia de ativação obtida a $\theta = 0$.

A energia de ativação do metanol varia de 9,9 kcal mol^{-1} ($\theta = 0,1$) a 13 kcal mol^{-1} ($\theta = 0,7$). O valor de E_a^0 para $\theta = 0$ é de 9,5 kcal mol^{-1} . Na literatura precedente não foram encontrados valores da energia de ativação de adsorção para o n-propanol.

A temperatura em que o álcool alifático é adsorvido no eletrodo, pode alterar a natureza do processo de adsorção. Dados experimentais mostraram que na temperatura de até 50 °C, a adsorção de álcoois sobre platina ocorre através da desidrogenação no átomo de carbono α [39]. Entretanto, em temperaturas maiores (50-80 °C), a adsorção ocorre também pela desidrogenação do radical molecular e nas temperaturas mais elevadas (90-100 °C), através da ruptura na ligação C-C da molécula adsorvida [39]. Tais hipóteses foram comprovadas com o álcool amílico terciário, que não possui átomos de hidrogênio no carbono α e não produz correntes de desidrogenação a 25 °C. Essa corrente foi observada somente a 80 °C, com a desidrogenação do radical molecular. Além disso, foi verificado [39] que no álcool isopropílico a 25 °C, as cargas de desidrogenação (Q_H) e de bloqueio (Q_{bloq}) eram iguais, mas a 80 °C, $Q_H \gg Q_{bloq}$. Na adsorção do álcool isopropílico a 80 °C, a corrente não estacionária é basicamente resultante da decomposição catalítica desse álcool e é muito maior que a velocidade de acúmulo de espécies quimissorvidas na superfície do eletrodo.

A energia de ativação da oxidação eletroquímica ($E_{a, oxid}$) pode ser determinada através das medidas de corrente de oxidação em função da temperatura, desde que não se altere o mecanismo do processo do eletrodo. Assim, Sokolova et al. [42], determinaram $E_{a, oxid}$ aparente para álcoois alifáticos sobre platina, entre 15 a 60 °C, utilizando o método da voltametria cíclica. Os voltamogramas mostraram dois pi-

cos anódicos A_1 e A_2 na varredura de potenciais crescentes e mais um pico anódico A_3 na varredura de potenciais decrescentes. A energia de ativação aparente para os picos A_1 (0,86 - 0,97 V), A_2 (1,31 - 1,38 V) e A_3 (0,65 - 0,75 V) foram respectivamente: 48, 26 e 40 kJ mol⁻¹. Para um dado intervalo de potenciais, o valor de $E_{a,oxid}$, praticamente independe do comprimento da cadeia carbônica do álcool, com exceção do metanol e dos álcoois terciários. A energia de ativação do metanol no pico A_1 é menor, por que a eletrossorção desse álcool é facilitada pela existência de três átomos de hidrogênio no carbono- α . Além disso a oxidação eletroquímica da espécie $^{\cdot}C-OH$, formada durante a eletrossorção, ocorre em potenciais mais negativos e a corrente resultante desse processo é ligeiramente maior que nos outros álcoois. Os álcoois terciários somente apresentam alguma atividade eletroquímica em temperaturas elevadas e o seu mecanismo de oxidação difere dos demais álcoois [42].

Além dos estudos sobre as isotermas logarítmicas de adsorção e isotermas cinéticas de diversas substâncias em diferentes eletrocatalisadores, foram realizados também estudos sobre a relação entre o grau de adsorção e o potencial do eletrodo [03]. A adsorção de moléculas neutras nos eletrodos de mercúrio é máxima em torno do potencial de carga zero (pcz), onde a interação entre essas moléculas e a superfície também é máxima. Entretanto, na platina, o grau de adsorção do metanol é maior em aproximadamente 0,5 V (ERH), enquanto o pcz da platina se localiza a 0,23 V, isto

é, na região do hidrogênio [82]. Neste eletrodo a adsorção do metanol torna-se desprezível a partir de 0,80 V e abaixo de 0,35 V (ERH), isto é, nas regiões de formação de um óxido na superfície e de adsorção de hidrogênio, respectivamente. Esse comportamento é mais influenciado pela adsorção competitiva das espécies OH e H do que pelo efeito da polarização eletrostática entre o adsorvato e o solvente, que caracteriza a adsorção de moléculas neutras no mercúrio. Além disso, o metanol se adsorve quimicamente na platina, produzindo a espécie :COH , que é menos suscetível à influência do processo de adsorção-dessorção eletrostática [82].

Os estudos sobre a adsorção de outras substâncias orgânicas, inclusive o n-propanol sobre platina, mostraram que a cobertura máxima, também ocorre entre os potenciais de 0,35 a 0,55 V (ERH). Neste intervalo, a adsorção de hidrogênio e de oxigênio é mínima. Se o potencial é deslocado para valores menores que 0,35 V ou maiores que 0,55 V, a cobertura pelas espécies adsorvidas (θ) diminui. O decréscimo da cobertura nos potenciais mais negativos é causado pela adsorção de hidrogênio, que reduz a área da superfície disponível para a substância orgânica [36]. Além disso, a adsorção dessa substância na região do hidrogênio pode envolver um processo de hidrogenação das espécies quimissorvidas. Nos potenciais mais positivos a cobertura da superfície diminui, devido ao bloqueio pela espécie OH

adsorvida no eletrodo e também pela oxidação das espécies quimissorvidas [43].

A velocidade de adsorção das substâncias orgânicas depende do potencial do eletrodo e seu valor máximo se encontra entre 0,35 a 0,45 V, já que neste intervalo não ocorre adsorção competitiva com as espécies OH e H [02].

Esta cobertura também depende do pH da solução. Com a variação do pH, a região de adsorção do hidrogênio e de oxigênio sobre platina, é deslocada proporcionalmente ao potencial de equilíbrio do eletrodo de hidrogênio, isto é, cerca de 59 mV para a direção negativa a cada acréscimo de uma unidade de pH, a 25 °C.

A partir deste ponto, serão descritos alguns resultados relativos à adsorção e oxidação de intermediários do n-propanol e outros álcoois necessários para elucidar a natureza desses intermediários.

Kazarinov e Dolidze [44] verificaram através de medidas radiométricas, que a adsorção de diversos álcoois, inclusive o n-propanol, marcados com C^{14} , possuem as mesmas características que as medidas de adsorção (Q_{oxid}) realizadas após lavagem do eletrodo com solução de H_2SO_4 1 N ou NaOH 0,1 N. Este fato mostrou que a adsorção desses álcoois, é um processo irreversível, concordando com os resultados obtidos por Horányi e Novák [45]. Segundo esses autores, a adsorção do n-propanol sobre platina platinizada entre 300 a 400 mV é um processo de quimissorção irreversível acompanhada de desidrogenação da molécula. Verificaram também

que se o potencial é mantido na região da dce, a velocidade de dessorção das espécies quimissorvidas é muito baixa [46]. Uma parte considerável dessas espécies, permanece fortemente ligada na superfície e não é removida durante a hidrogenação a 0 V (ERH), podendo posteriormente em potenciais mais positivos ser oxidada a CO_2 .

Os estudos sobre a oxidação eletroquímica do n-propanol [44], mostraram que no início da eletrólise o principal produto é o propanal, que depois se oxida à ácido propanóico.

O aldeído formado na oxidação desse álcool se adsorve fortemente no eletrodo e bloqueia a adsorção do n-propanol. Contudo, mesmo na presença do propanol, Horányi e Novák [45], observaram que o propanol continuava se oxidando a uma velocidade apreciável, mesmo com a superfície do eletrodo praticamente coberta com o aldeído. O mesmo comportamento foi observado na oxidação do iso-propanol. Verificaram também que a velocidade de oxidação dos álcoois, em potenciais inferiores a 0,8 V, é maior que a dos aldeídos formados nesse processo, de forma que a sua concentração na superfície do eletrodo, aumenta no decorrer da eletrólise. Esses fatos, provavelmente mostram que as espécies adsorvidas não participam no processo de oxidação desses álcoois em potenciais menores que 0,8 V.

Os estudos sobre a adsorção do n-propanol sobre platina em H_2SO_4 1 N, através de medidas cronoamperométricas, levaram Novák e colaboradores [47] a

admitirem, baseados nas conclusões de Brummer et al. [48, 49], que o decaimento na corrente de adsorção não era causado somente pelo decréscimo da velocidade de adsorção, mas também pelo acúmulo de propanol na superfície do eletrodo.

Em um outro estudo sobre a adsorção do n-propanol nas soluções ácidas, Kazarinov e Dolidze [44], mostraram que após a polarização do eletrodo na região do hidrogênio, as espécies que permaneceram na superfície possuíam a composição HCO, difícil de ser hidrogenada. Entretanto, as espécies que foram removidas do eletrodo durante a polarização, possuíam mais de um átomo de carbono.

Como se pode notar, todos os artigos mencionados nesta revisão, estão envolvidos na elucidação do processo de adsorção do metanol e n-propanol sobre a platina, em potenciais relativamente baixos, correspondentes às regiões do hidrogênio e dce.

A adsorção dos álcoois alifáticos sobre platina não é apreciável no intervalo entre 1,0 a 1,7 V (ERH), isto é, na região de eletrossorção do oxigênio [50]. Este fato pode ser atribuído à velocidade de adsorção e oxidação eletroquímica desses álcoois que são comparáveis, de modo que, não há acúmulo de espécies quimissorvidas no eletrodo. Entretanto, em potenciais mais elevados (1.8 a 2.5 V), os álcoois se adsorvem novamente e o potencial de máxima cobertura ($\theta_{R, \text{máx}}$) se localiza entre 2.1 a 2.2 V. O valor de $\theta_{R, \text{máx}}$ para o n-propanol em H_2SO_4 1 N, adsorvido sobre

platina a 0,4 e 2,2 V é de aproximadamente 0,62 e 0,28, respectivamente.

Os ensaios potenciodinâmicos realizados após a adsorção de compostos orgânicos em potenciais superiores a 1,8 V (ERH), mostraram que na varredura de potenciais decrescentes surge um segundo pico de redução. Este pico, localizado em potenciais mais negativos, estaria relacionado com a redução de PtO_2 ou $[\text{PtO}_2(\text{O})_{\text{ads}}]$, óxidos mais estáveis que se formam em potenciais mais elevados [50, 82].

A adsorção dos álcoois em potenciais superiores a 1,8 V, não modifica o perfil do primeiro pico de redução, relativo à redução do óxido formado em potenciais inferiores a 1,8 V. Entretanto, os álcoois causam uma diminuição na intensidade do segundo pico de redução. Lotvin e Vasil'ev [50], concluíram que em potenciais superiores a 1,8 V, os álcoois são adsorvidos sobre o óxido mais estável. As espécies quimissorvidas provenientes do álcool, se adsorvem no oxigênio da camada de óxido. Uma evidência desse processo foi obtida durante a redução dessa camada, que resultou na dessorção de todas as espécies que estavam quimissorvidas.

A isoterma logarítmica de Temkin descreve satisfatoriamente a relação de θ_r em função da concentração do álcool na região de baixos e altos potenciais. O valor do fator de heterogeneidade para os álcoois nas soluções ácidas é praticamente igual ($f \approx 13$), tanto em baixos como em altos potenciais anódicos. As constantes de velocidade de adsorção

(k_{ads}) do n-propanol em solução ácida obtidas a 0,4 e 2,2 V foram respectivamente: $8 \cdot 10^{-6}$ e $5 \cdot 10^{-3}$ cm s⁻¹.

Para caracterizar os intermediários, Sokolova [51], realizou um estudo comparativo do comportamento potenciodinâmico de diversos álcoois e observou que:

a) os álcoois primários diminuem as cargas de adsorção e dessorção do hidrogênio no eletrodo de platina e apresentam máximos de corrente de oxidação em aproximadamente 1,10 e 1,30 V (ERH), e na varredura inversa em torno de 0,60 V;

b) os álcoois secundários não modificam apreciavelmente a região do hidrogênio e apresentam picos de corrente de oxidação em 0,50 e 1,30 V e na varredura inversa a 0,60 V.

c) os álcoois terciários são eletroquimicamente inativos e o perfil I/E mostra somente uma elevação insignificante de corrente anódica entre 1,20 a 1,50 V.

Em resumo, a oxidação eletroquímica dos álcoois primários e secundários ocorre basicamente em duas etapas. Uma etapa inicial de adsorção, que pode ocorrer tanto na região da dce como na do oxigênio, resultando no rompimento das ligações C-H do carbono α , e uma segunda etapa de oxidação do resto alcoólico adsorvido. A natureza da adsorção desses álcoois depende fundamentalmente do número de átomos de hidrogênio ligado no carbono α . Todas as outras características estruturais, como a massa molecular, comprimento e ramificações da cadeia carbônica, posição do grupo OH, as-

sim como a presença de anéis benzênicos são de importância secundária [52].

Nos trabalhos precedentes [02, 03, 26], foi demonstrado que o metanol se adsorve a potencial controlado, desidrogena-se e os átomos de hidrogênio são ionizados imediatamente gerando uma corrente anódica. Essa corrente aparece em todos os álcoois, exceto os terciários, sugerindo o mesmo mecanismo de adsorção dissociativa, seguida da oxidação do hidrogênio quimissorvido [51]. As diferenças observadas nas curvas corrente-potencial podem ser explicadas pela formação de diferentes espécies contendo carbono que permaneceram adsorvidos no eletrodo. O metanol e os demais álcoois primários, secundários e terciários são caracterizados através do número de átomos de H ligados ao carbono α . Somente esses átomos se desidrogenam durante a quimissorção. Isto esclarece de imediato a inatividade dos álcoois terciários.

O mecanismo de quimissorção dos álcoois primários na região da dce, segundo Sokolova [51] pode ser formulado da seguinte maneira:

A potencial controlado, o hidrogênio adsorvido se oxida e o intermediário R-C-OH permanece fortemente adsorvido nestes sítios, bloqueando a adsorção do hidrogênio.

Acredita-se que esse intermediário seja o principal produto desse processo.

Christov e Sokolova [12] realizaram vários ensaios potenciodinâmicos com metanol e n-propanol, nas mesmas condições experimentais. Esses álcoois foram adsorvidos sobre platina a 0,5 V durante 60 s e em seguida, o eletrodo foi lavado e mergulhado numa célula contendo somente o eletrólito de suporte (H_2SO_4 1 N). Utilizando o programa de potenciais esquematizado na Fig. 1.1, eles verificaram que para o metanol, as curvas I/E, obtidas através dos programas a, b e c, apresentavam no intervalo de 0,50 a 1,60 V, o mesmo perfil potenciodinâmico.

Entretanto, esse comportamento não foi observado nos voltamogramas do n-propanol, porque as cargas Q_{ox} , necessárias para oxidar as espécies quimissorvidas decresciam na seguinte ordem:

$$Q_{\text{ox}}^a > Q_{\text{ox}}^b > Q_{\text{ox}}^c$$

Os voltamogramas obtidos através dos programas a e b, mostraram que as espécies quimissorvidas se oxidam em potenciais mais negativos, com a aplicação do programa b. Essa característica é mais pronunciada com a utilização do programa c, que além disso, produz um novo pico de oxidação a 0,78 V.

Fig. 1.1 - Programa de potencial-tempo aplicado sobre um eletrodo de platina platinizada, coberto com espécies quimissorvidas, do n-propanol em H_2SO_4 0,5 M. $v = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$

Christov e Sokolova [12], verificaram também que após adsorção do n-propanol, a relação entre as cargas de adsorção e dessorção dos ad-átomos de hidrogênio ($Q_{\text{H}}^b/Q_{\text{H}^+}^b$) era de $1,44 \pm 0,16$, quando utilizaram o programa b. Para o metanol a razão $Q_{\text{H}}^b/Q_{\text{H}^+}^b$ era de $1,05 \pm 0,12$ e na região do hidrogênio, as curvas catódicas e anódicas são simétricas. Eles concluíram que na região do hidrogênio, além da adsorção do hidrogênio nos sítios livres da platina, ocorre um processo catódico com a participação das espécies quimissorvidas do n-propanol.

O deslocamento de potencial aplicando os programas b e c e o aparecimento do pico de corrente a 0,78 V, podem

ser atribuídos à oxidação de espécies quimissorvidas do n-propanol que foram modificadas na região do hidrogênio. A comparação entre o perfil I/E do n-propanol, obtido através do programa c e o perfil do metanol mostra que as espécies quimissorvidas se oxidam no mesmo potencial (0,78 V). Isto pode ser uma evidência de que se formam espécies quimissorvidas de mesma natureza ($\dot{\text{C}}\text{-OH}$ e/ou $\cdot\text{CO}$). Foi sugerido [12], que essas espécies se formam na região do hidrogênio por meio da redução do intermediário $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{-OH}$. A espécie $\dot{\text{C}}\text{-OH}$ foi também considerada por outros autores [01, 38, 53], como um produto da redução eletroquímica dos álcoois primários adsorvidos.

Durante a quimissorção dos álcoois primários na região da dce, existe também a possibilidade da formação do intermediário $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H-OH}$, ocupando apenas um sítio da platina. Em potenciais superiores a 0,35 V (ERH), quando praticamente todo o hidrogênio foi desorvido, o intermediário $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H-OH}$ pode ser convertido na espécie mais estável.

Este processo poderia fornecer uma corrente anódica se o potencial fosse mantido na região da dce, mas os autores [12] não conseguiram seu registro. Por essa razão eles concluíram que o tempo de vida do intermediário $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H-OH}$ era muito curto.

2- ALGUNS ASPECTOS TEÓRICOS

2.1- CONCEITO DE ELETROCATÁLISE

O termo eletrocatalise foi empregado por Grubb [54], para correlacionar as características cinéticas da reação de evolução de hidrogênio em diferentes eletrodos metálicos com os parâmetros físico-químicos relacionados com a interfase eletrodo/solução, tais como a energia de ligação hidrogênio-metal e a entalpia de sublimação do metal.

O conceito de eletrocatalise pode ser aplicado às reações eletroquímicas que envolvem inicialmente uma quimissorção dissociativa ou uma etapa de reordenação que implique na participação da superfície do eletrodo [48]. Desse modo, as reações eletrocatalíticas estão estreitamente relacionadas com a catálise heterogênea. Entretanto dois aspectos diferenciam a catálise heterogênea da eletrocatalise: a) pode-se variar a energia de ativação modificando o potencial da interfase eletrodo/solução, o qual determina juntamente com outros parâmetros, a velocidade dos processos de transferência de carga. Portanto, a cinética do processo eletrocatalítico é determinada pela estrutura da dupla camada elétrica; b) a estrutura da interfase eletrocatalítica depende das interações entre a superfície do eletrocatalisador e os componentes da solução eletrolítica (solvente, moléculas neutras, ânions e cátions) [4].

Os conceitos básicos da eletrocatalise podem ser encontrados em diversos textos [4, 56 a 58] e como o

processo de adsorção desempenha um papel preponderante em eletrocatalise serão descritos apenas alguns conceitos fundamentais.

2.2- ADSORÇÃO

Nas interfaces pode ocorrer acúmulo de um ou mais dos constituintes químicos do sistema, estabelecendo-se, assim, uma diferença entre as concentrações volumétricas e as concentrações interfásicas desses constituintes. O fenômeno é chamado de adsorção. Tem origem, no caso de interfaces sólido-gás ou sólido-líquido, nas forças de atração entre os átomos do retículo cristalino do sólido e as moléculas que se encontram próximas à superfície sólida [59].

Os fenômenos de adsorção são geralmente agrupados em dois tipos: adsorção física e quimissorção. Na adsorção física, o equilíbrio adsorvato/adsorvente é atingido rapidamente, o processo é reversível e a dessorção ocorre sem variação da composição. Neste tipo de adsorção as interações moleculares são fracas e o calor de adsorção é da ordem de $10 - 20 \text{ kJmol}^{-1}$.

A quimissorção se distingue por uma maior especificidade química e uma energia de adsorção comparável a de uma ligação química. Neste caso, o processo de dessorção pode ser acompanhado de reações químicas. Por sua natureza, a quimissorção está limitada a uma monocamada, ao contrário

da adsorção física que pode ocorrer em multicamadas, sobre ou conjuntamente com uma camada quimissorvida. A quimissorção pode ser um processo lento e a medida da velocidade de adsorção fornece um valor aproximado da sua energia de ativação [4].

A adsorção de uma espécie em fase gasosa sobre uma superfície implica na diminuição da entropia de adsorção, pois no estado final, em que a espécie se encontra adsorvida, existe uma maior organização. Quando a adsorção ocorre em fase líquida, a espécie que se adsorve se encontra em solução, o processo de adsorção é mais complexo: o solvente e o adsorvato competem pelos sítios de adsorção. Neste caso, a adsorção de espécies em solução ocorre por deslocamento das moléculas de solvente adsorvidas. A adsorção do soluto na interfase depende do tamanho relativo do soluto solvente, visto que o número de moléculas do solvente a serem deslocadas é função do tamanho do adsorvato [60]. No equilíbrio, a adsorção de uma molécula neutra (R) em solução pode ser representada pela equação [61]:

2.3- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A literatura apresenta várias isotermas para descrever a adsorção dos componentes de uma solução na superfície de um sólido. A uma dada temperatura, o ajuste dos

dados experimentais a uma isoterma teórica representa uma condição necessária, mas não suficiente para confirmar que as premissas baseadas na equação teórica são válidas. As isotermas que em muitos casos representam satisfatoriamente a adsorção de compostos orgânicos e, em alguns casos, de íons inorgânicos, são as de: Langmuir, Temkin e Frumkin. A seguir serão apresentadas e comentadas as três isotermas:

2.4- ISOTERMA DE LANGMUIR [4, 55, 62]

A isoterma de Langmuir implica nas seguintes hipóteses: a) todos os sítios de adsorção são equivalentes; b) forma-se uma monocamada sem interação entre as espécies adsorvidas; c) a energia de adsorção é constante, sendo independente do grau de cobertura (θ) do adsorvato:

$$\theta/(1-\theta) = a \exp (\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/RT) \quad (2.1)$$

O modelo de Langmuir é válido para a adsorção sobre eletrodos metálicos líquidos (superfície homogênea) e quando a concentração superficial do adsorvato tende a zero.

2.5- ISOTERMAS COM INTERAÇÃO ADSORVATO/ADSORVATO

Considerando as condições impostas no modelo de Langmuir, a energia de adsorção constante e inexistência de interações adsorvato/adsorvato, esse geralmente não poderia

ser aplicada no tratamento de dados experimentais. As restrições originam da heterogeneidade da superfície dos eletrodos, já que os sólidos apresentam diferentes planos cristalinos e possivelmente impurezas na superfície. Além disso, as bordas, vértices e os diversos tipos de defeitos estruturais modificam a distribuição da energia de superfície. A heterogeneidade da superfície ocasiona a diminuição da energia de adsorção com o aumento da cobertura do eletrodo.

2.6- ISOTERMA DE TEMKIN

No modelo de Temkin considera-se que: a) os sítios de adsorção são diferentes, por causa da heterogeneidade da superfície do eletrodo, e as primeiras moléculas são adsorvidas nos sítios onde as interações entre as moléculas e a superfície são mais fortes, isto é, onde a energia da molécula é menor. Posteriormente, os sítios menos favoráveis são ocupados por moléculas de maior energia. Nesta isoterma, Temkin assumiu que a energia de adsorção, ΔG°_{ads} , varia linearmente com o grau de cobertura; b) não existe interações entre as espécies adsorvidas, de modo que cada sítio de adsorção obedece independentemente a isoterma de Langmuir. Para a adsorção de uma substância, a isoterma de Temkin, é dada pela expressão:

$$\theta = (1/f) \ln [1 + (k_0 C/1) + k_0 C \exp(-f)] \quad (2.2)$$

onde f é um parâmetro da heterogeneidade da superfície, C a concentração do interior da solução e θ a cobertura do eletrodo. Se f for suficientemente grande e θ encontra-se na região de cobertura intermediária ($0,2 < \theta < 0,8$), a equação (2.2) se reduz a:

$$\theta = 1/f \ln K_0 C \quad (2.3)$$

onde K_0 corresponde ao valor da constante de Langmuir, $\exp(-\Delta G^0_{\text{ads}}/RT)$. A eq. (2.3) é conhecida como isoterma logarítmica de Temkin e geralmente aplica-se na adsorção sobre eletrodos sólidos.

O modelo da heterogeneidade uniforme de Temkin admitindo uma relação linear entre ΔG^0_{ads} e a cobertura pode não ser muito realístico, [55]. Porém, há outros modelos fisicamente mais aceitáveis como o que foi derivado por Batrakov e Damaskin [63], cuja isoterma leva em conta os efeitos de heterogeneidade do eletrodo e as forças de interação entre as espécies adsorvidas, sendo que esses efeitos devem ser mais ou menos cumulativos.

2.7- ISOTERMA DE FRUMKIN

As seguintes hipóteses são consideradas: a) os sítios de adsorção são equivalentes e b) existência de

interações de longo alcance entre as espécies adsorvidas. Experimentalmente essas condições podem ser obtidas com um eletrodo metálico líquido, quando a concentração na superfície é bastante grande permitindo que apareçam as interações moleculares. Assim como Temkin, Frumkin considera que a energia livre de adsorção é uma função linear da cobertura. A isoterma resultante é dada pela equação:

$$\beta C = [\theta/(1-\theta)] \exp (A \theta) \quad (2.4)$$

onde β é a constante de adsorção, C a concentração no seio da solução e A é um parâmetro que representa as interações entre as espécies adsorvidas, de modo que um valor de A positivo corresponde à atração e negativo à repulsão. Este parâmetro pode ser função do potencial. Quando não há interações entre as espécies adsorvidas, isto é, A é nulo, ou a cobertura tende a zero, a isoterma de Frumkin se reduz à isoterma de Langmuir. Admitindo que os resultados obtidos com a isoterma de Frumkin, possua uma constante de interação negativa e os valores de cobertura sejam intermediários, $0,2 < \theta < 0,8$, a equação resultante corresponderá a isoterma de Temkin.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Célula Eletrolítica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos, constituída de um copo de vidro de 100 mL munido de uma tampa de nylon com orifícios para a introdução dos seguintes elementos: compartimento do eletrodo auxiliar, compartimento do eletrodo de referência, eletrodo de trabalho, borbulhador de nitrogênio e termômetro (Figura 3.1).

O compartimento do eletrodo auxiliar consistiu de um tubo de vidro de 12 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro, com uma placa de vidro sinterizado de porosidade média na extremidade inferior. Este compartimento tem a finalidade de evitar que eventuais produtos formados no eletrodo auxiliar durante a eletrólise contaminem o eletrólito em contato com o eletrodo de trabalho.

O compartimento do eletrodo de referência foi confeccionado com um tubo de vidro de diâmetro de 1,5 cm em cuja extremidade inferior soldou-se um capilar de Luggin-Haber. Esse capilar minimiza o erro no potencial aplicado, causado pela resistência da solução não compensada entre a superfície do eletrodo de trabalho e o de referência.

O borbulhador de nitrogênio, que tem a finalidade de desoxigenar e agitar o eletrólito em estudo, foi

FIGURA 3.1. Esquema da célula eletroquímica;

a) eletrodo de referência; b) eletrodo de trabalho; c) eletrodo auxiliar; d) termômetro; e) borbulhador; f) célula termostatizada.

construído de modo a possibilitar a manutenção de uma atmosfera de nitrogênio no interior da célula.

3.2. Eletrodos

3.2.1. Eletrodo Auxiliar

Empregou-se como eletrodo auxiliar um fio de platina de grande área, enrolado em espiral sobre um tubo de vidro. Esse eletrodo é imerso no compartimento do eletrodo auxiliar.

3.2.2. Eletrodo de Referência

Um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi usado com referência. As vantagens do ERH em relação aos eletrodos de referência comerciais como o de calomelanos ou o de Ag/AgCl são [64]:

a) baixa resistência ôhmica entre os eletrodos de referência e de trabalho porque não necessita de uma placa porosa ou fibra de amianto para a separação. Assim, o sistema $\text{Pt}, \text{H}_2/\text{H}^+$ está em contato direto com o eletrólito em estudo, fornecendo uma resposta mais rápida nos ensaios voltamétricos de alta frequência;

b) o ERH é imerso na própria solução em estudo, não ocorrendo contaminação com íons Cl^- , por exemplo;

c) grandes variações de temperatura não danificam o ERH.

Tradicionalmente, o eletrodo de referência utilizado é o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), que necessita de um suprimento contínuo de H_2 ultrapuro, borbulhado numa solução de atividade unitária de íons H^+ , com uma fugacidade também unitária. O ERH não apresenta as inconveniências do EPH e nem necessita de um suprimento contínuo de H_2 .

O ERH utilizado consistiu de um fio de platina platinizada de 0,3 mm de diâmetro soldado hermeticamente dentro de um tubo de vidro de 4 mm de diâmetro. Esse eletrodo, preenchido com o eletrólito de suporte era emborcado no compartimento do eletrodo de referência; a seguir, o hidrogênio era formado no interior do tubo por eletrólise (Figura 3.2).

O tempo de vida útil desse eletrodo de referência depende da velocidade de escape do gás ou de um eventual envenenamento na platina platinizada devido a adsorção de impurezas orgânicas, CO ou íons metálicos reduzidos no eletrodo [65]. A variação do seu potencial em relação ao EPH é menor do que $\pm 0,5$ mV, durante um período de vários dias.

Todos os potenciais são referidos a este eletrodo.

FIGURA 3.2. Esquema de montagem do eletrodo reversível de hidrogênio.

3.2.3. Eletrodo de Trabalho

O eletrodo de trabalho utilizado foi um micro-disco de platina platinizada de diâmetro de 0,15 mm soldado em um tubo de vidro de 7 mm de diâmetro externo. A área do eletrodo é suficientemente pequena para maximizar a razão entre a corrente faradáica e a resistência da solução [66]. Nos estudos voltamétricos de alta frequência, os micro-eletrodos apresentam as seguintes vantagens [67]:

a) grande redução dos efeitos de queda ôhmica entre os eletrodos de referência e trabalho, porque a corrente na célula é relativamente baixa;

b) a corrente resultante da carga da dupla camada elétrica é muito pequena, e portanto, a razão entre as correntes faradáica e capacitiva é muito grande. Como a capacitância elétrica é muito pequena, é possível medir a corrente faradáica em tempos de eletrólise muito curtos.

3.2.4. Preparação de Eletrodos de Platina Platinizada

O eletrodo de trabalho foi platinizado conforme o procedimento descrito por Chialvo e colaboradores [13].

1) Antes da platinização, o eletrodo foi eletropolido utilizando corrente alternada (60 Hz e 10 V entre dois eletrodos de platina) numa solução de CaCl_2 saturada e acidulada com HCl. A seguir, o eletrodo foi

vigorosamente lavado com água tridestilada e imerso durante 1 hora em solução de H_2SO_4 1,0 N para facilitar a dessorção de íons cloreto.

2) A platinização foi feita através da aplicação de um programa de perturbação de potencial de onda quadrada repetitiva (POQR) em uma solução de H_2SO_4 1,0 N, nas seguintes condições: $E_{\text{oxid}} = 2,30 \text{ V}$, $E_{\text{red}} = 0,01 \text{ V}$, $f = 2,80 \text{ kHz}$ e $t = 3,0 \text{ min}$, onde f é a frequência do pulso e t a duração da perturbação. Após esse procedimento observou-se a formação de um depósito uniforme cinza escuro.

3.2.5. Envelhecimento Potenciodinâmico do Eletrodo de Trabalho

Nos processos eletroquímicos nos quais podem ocorrer a eletrossorção de oxigênio, geralmente há formação de distintas espécies na superfície que diferem entre si em estabilidade. As transformações relacionadas com essas espécies até que atinjam um estado energético mais estável, denominadas usualmente de processo de envelhecimento [4], produzem variações na resposta de uma reação eletroquímica que os envolva. Assim, o emprego de eletrodos de platina em meio aquoso requer que se submeta o mesmo a um processo de envelhecimento para se obter um comportamento reprodutível [68].

Após a platinização, o eletrodo foi submetido a um processo de envelhecimento potenciodinâmico, mediante a

aplicação de varreduras triangulares repetitivas de potencial (VTRP), entre 0,020 e 1,60 V, a uma velocidade de varredura de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e em meio de ácido sulfúrico 1,0 N. Verificou-se que após 10 minutos de aplicação desse programa de perturbação no eletrodo, foi obtido um perfil potenciodinâmico reproduzível e semelhante ao da literatura [70]. Esse voltamograma foi utilizado como controle da pureza do eletrodo e da solução eletrolítica, além da determinação da área da superfície do eletrodo.

Antes de cada ensaio, a reprodutibilidade do eletrodo foi verificada através da medida da área real e comparação de voltamogramas.

3.2.6. Determinação da Área do Eletrodo de Platina

A área efetiva do eletrodo foi determinada através da medida da quantidade de carga necessária para formar uma monocamada de hidrogênio, $Q_{s,H}$.

Esse método [69] consiste, experimentalmente, na aplicação de um programa de pré-tratamento, através de pulsos potencioestáticos para eliminar eventuais contaminantes da superfície, seguido de uma varredura linear de potencial de +0,40 até -0,06 V, para formar uma monocamada de hidrogênio em meio de H_2SO_4 1,0 N (Figura 3.3).

O programa tem a finalidade de:

FIGURA 3.3. Programa de potenciais aplicado no eletrodo de platina para a determinação da sua área efetiva

A - Remoção das possíveis impurezas da superfície do eletrodo por dessorção e/ou oxidação, e formação de uma camada de óxido que inibe a readsorção de outras substâncias;

B - o filme de óxido é mantido, o oxigênio molecular aderido no eletrodo é removido e ao mesmo tempo, a adsorção é bloqueada;

C - a camada de óxido na superfície é reduzida obtendo-se uma superfície limpa e ativada;

D - durante a varredura de potencial no sentido negativo ocorre a adsorção de hidrogênio; o voltamograma obtido é mostrado na Figura 3.4.

A área correspondente à região de hidrogênio no voltamograma da platina fornece o valor de $Q_{S,H}$.

Esse método torna difícil uma separação adequada entre os processos de adsorção e formação de hidrogênio molecular [70]. Em potenciais inferiores a 0,08 V a corrente cresce acentuadamente devido ao segundo processo. Nesta região de potenciais observa-se uma sobreposição considerável dos dois processos. No voltamograma da Fig. 3.3., a monocamada de ad-átomos de hidrogênio estará completa no potencial mínimo (E_{min}) correspondente ao mínimo de corrente que precede ao desprendimento do gás. Admite-se que a carga necessária para saturar o eletrodo no potencial $E < E_{min}$ é compensada pela carga relativa ao outro processo a $E > E_{min}$ [71].

FIGURA 3.4. Voltamograma do eletrodo de Pt/Pt em H_2SO_4 1,0 N. A área a b c d a corresponde à carga de formação da monocamada de hidrogênio.

Para converter a carga de adsorção $Q_{s,H}$ em área real do eletrodo de platina, Biegler [72] sugeriu o valor $210 \mu\text{C cm}^{-2}$, correspondendo a $1,30 \times 10^{15}$ átomos cm^{-2} . O método baseia-se nas hipóteses de que: (a) cada átomo da superfície da platina está associado a um átomo de hidrogênio adsorvido; (b) a capacitância é constante no intervalo de potencial entre 0,0 e 0,6 V; (c) a contribuição de outros processos na carga da dupla camada elétrica é desprezível.

3.2.7. Compensação de queda ôhmica (IR) entre o eletrodo de trabalho e referência [19, 20]

Nos ensaios eletroquímicos, quando a célula é atravessada por uma corrente elétrica ocorre uma queda ôhmica devida à resistência da solução que afeta o potencial entre o eletrodo de referência e o trabalho. A utilização do capilar de Luggin reduz a resistência não compensada entre esses dois eletrodos. Entretanto, o componente residual pode ser significativo e causar sérias distorções nas curvas I/E , E/t e I/t . Nos estudos de transientes, a resistência não compensada deforma as curvas de corrente-tensão, devido à alteração do programa de perturbação. Quando um degrau de potencial constante é aplicado no eletrodo, o potencial real pode variar com o tempo, porque o produto IR , também é função do tempo.

Para minimizar o efeito da resistência da solução a queda ôhmica IR é compensada eletronicamente, mediante realimentação positiva ("positive feedback"). Aplica-se no eletrodo de trabalho um potencial de onda quadrada repetitiva com frequência de 1 kHz, no intervalo entre 0,45 a 0,50 V (na região da dupla camada elétrica). A resposta, curva I/t , é monitorada no osciloscópio. A compensação por realimentação positiva é aumentada até a deformação dessa curva devido à oscilação na resposta I/t . Nesse ponto, a compensação é diminuída até cessar essa oscilação.

É importante salientar que quando a resistência da solução é compensada através da realimentação positiva, apenas um valor da resistência é subtraída. Portanto, é necessário que a resistência não compensada efetiva em cada ponto do eletrodo seja o mais uniforme possível. Isto é mais facilmente realizado com eletrodos de área muito pequena.

3.3. Eletrólitos

As soluções foram preparadas por dissolução do respectivo(s) reagente(s) em água tridestilada. O eletrólito de suporte foi uma solução de H_2SO_4 1,0 N, obtida a partir de H_2SO_4 p.a. da Merck. A solução de n-propanol 0,10 M, foi preparada com H_2SO_4 1,0 N e n- C_3H_7OH p.a. da Merck. A água tridestilada empregada no preparo das soluções foi obtida a partir de destilação de solução de $KMnO_4$ e KOH dis-

solvida em água destilada [75]. Em seguida essa água foi novamente destilada. O n-propanol p.a. da Merck, possuía uma porcentagem mínima de 99,5%, segundo especificação do fabricante. Esse álcool foi bidestilado antes do preparo das soluções e o índice de refração n_D^{20} foi de $(1,385 \pm 0,001)$.

3.4. Purificação do gás nitrogênio

Antes dos ensaios eletroquímicos, a solução eletrolítica foi desoxigenada com gás nitrogênio isento de oxigênio, durante 30 minutos. Para remover o oxigênio presente no N_2 , o gás do cilindro era borbulhado no frasco lavador de gás, contendo, uma solução de cloreto de vanádio e zinco amalgamado. Essa solução foi preparada através da reação de dois gramas de metavanadato de amônio (p.a.) com 25 m L de ácido clorídrico concentrado fornecendo uma solução de cloreto de vanádio. A solução de cor azul ou verde (vanádio com alto estado de oxidação) foi diluída para 250 m L com água destilada [76].

Zinco amalgamado foi adicionado na solução para reduzir o vanádio para o estado +2 e o gás nitrogênio foi borbulhado nessa solução até adquirir uma coloração violeta.

Quando a solução de cloreto de vanádio perde a capacidade de eliminar o oxigênio, torna-se marron. A

solução pode ser regenerada pela adição de alguns mL de HCl concentrado e/ou zinco amalgamado.

3.5. Instrumentação eletrônica

As medidas eletroquímicas foram realizadas com o sistema modular da Princeton Applied Research, composto de um potenciostato-galvanostato modelo 173 com um "plug-in" modelo 376 e programador universal modelo 175.

O potenciostato-galvanostato possui duas fontes independentes de potencial, ajustáveis até 4,999 V, com resolução de ± 1 mV e precisão de 0,1%. A corrente máxima de saída é de ± 1 A, a tensão de compliância é de ± 100 V e o tempo de subida é $5 \text{ V } \mu\text{s}^{-1}$. Possui duas entradas externas para programadores de potencial que podem ser somadas entre si ou a uma das fontes de potencial do instrumento.

O "plug-in" é um conversor de corrente-tensão com 7 décadas de corrente entre $1 \mu\text{A}$ a 1 A por volt. A precisão do conversor é de 0,2%. O Modelo 376 possui também um conversor logarítmico de corrente e um compensador eletrônico da resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e referência.

O Programador Universal é um gerador de formas de onda complexas e programáveis. Produz ondas de potencial triangulares ou retangulares com formas simétricas e assimétricas. As velocidades de varredura contínua ou de ciclo único podem variar entre $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ a 10.000 Vs^{-1} . O período

da onda quadrada de potencial varia entre 100 μ s a 1.000s e a amplitude de potencial aplicado é de $\pm$ 11 V.

Os voltamogramas obtidos na velocidade de varredura (v) até 200 mVs^{-1} foram registrados no registrador X-Y da Houston Instruments, modelo RE 0074. Os cronoamperogramas foram registrados digitalmente na memória de 1024 pontos de um Registrador Digital de Sinais, modelo 4102 da Princeton Applied Research. O conversor analógico-digital (CAD) desse instrumento possui uma velocidade de digitalização máxima de 40 kHz (25 μ s por ponto). Isto permite registrar um cronoamperograma de até 25 ms. A resolução do CAD é de 11 bits. A figura armazenada na memória do Registrador Digital de Sinais foi monitorada no osciloscópio modelo 5115 da Tektronix e se necessário pode ser registrada em um registrador XY.

3.6. Obtenção dos dados eletroquímicos

As soluções foram desaeradas durante 30 minutos antes das medidas eletroquímicas, através do borbulhamento de nitrogênio puro (White Martins, tipo SS).

Antes de cada medida eletroquímica, o eletrodo foi submetido a um programa de pré-tratamento (Fig. 3.5) que consiste na aplicação de pulsos de potencial entre a região de formação do óxido (1,50 V) e adsorção de hidrogênio (0,02 V), de modo a remover espécies orgânicas adsorvidas sobre o eletrodo e ativar a sua superfície. Em seguida apli-

FIGURA 3.5. Programa de pré-tratamento e adsorção aplicado no eletrodo de trabalho antes das medidas eletroquímicas.

cou-se uma tensão de 1,50 V durante 30 s, para formar uma camada de óxido sobre o eletrodo com a finalidade de bloquear a adsorção do álcool. Após essa etapa o potencial é deslocado instantaneamente para um valor entre 0,30 V a 0,60 V em degraus de 0,05 V. Nessas condições a camada do óxido da superfície é rapidamente reduzida e os sítios da platina ficam livres para adsorver o n-propanol. Durante a adsorção do álcool correntes anódicas não estacionárias (cronoamperograma de adsorção) foram registradas em diferentes potenciais de adsorção (E_{ads}) e temperaturas (12 a 51 °C).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Características dos cronoamperogramas de adsorção do n-propanol sobre platina.

A Fig. 4.1. mostra um cronoamperograma de adsorção do n-propanol sobre platina, obtido durante o deslocamento instantâneo do potencial de 1,50 V, no qual a adsorção do n-propanol é desprezível, para um potencial na região da dce. Após o salto de potencial a camada do óxido formado a 1,50 V é rapidamente reduzida e produz uma grande corrente catódica. Como esse processo é bastante rápido, a escala de tempo da figura não permitiu o registro dessa corrente. Após a redução do óxido, verifica-se uma grande corrente anódica não estacionária, que varia exponencialmente até atingir um valor estacionário. Semelhantemente ao metanol [2, 41, 51] o n-propanol também se desidrogena durante a sua adsorção na platina, formando espécies quimissorvidas contendo carbono e hidrogênio adsorvido. Se a adsorção for realizada a potencial controlado na região da dce, os ad-átomos de hidrogênio se ionizam, produzindo um transiente de corrente anódica (I). Desde que no potencial de adsorção as espécies contendo carbono não se oxidem apreciavelmente, a corrente anódica pode ser associada com a ionização do hidrogênio formado durante a desidrogenação do álcool. Com o aumento da cobertura da superfície do eletrodo pelas espécies quimissorvidas, a corrente de desidrogenação

Fig. 4.1. Transiente da corrente de desidrogenação do n-propanol sobre platina a $E_{\text{ads}} = 0,4$ V em solução de H_2SO_4 1,0 N e n-propanol 0,10 M. $T = 25^\circ\text{C}$.

decrece rapidamente até atingir um valor estacionário, que conforme o potencial aplicado, corresponde à corrente de oxidação (I_{ox}) das espécies adsorvidas. Portanto, a variação da corrente não estacionária com o tempo, está relacionada com a velocidade de desidrogenação do álcool durante a sua adsorção. Além disso, Brummer e Mackrides [48], concluíram que o decréscimo da corrente não estacionária em função do tempo, está associado com o aumento da cobertura superficial pelas espécies quimissorvidas.

4.2. Isoterma cinética de adsorção

A isoterma cinética de adsorção foi obtida a partir do cronoamperograma resultante da desidrogenação do álcool durante a sua adsorção num determinado potencial, E_{ads} . A integração dessa curva em vários tempos de adsorção (t), permite determinar a quantidade de eletricidade (Q_H) necessária para oxidar o hidrogênio formado na desidrogenação do álcool.

As correntes de desidrogenação foram integradas pelo método do trapézio [77] e as cargas Q_H , foram determinadas em diferentes tempos de adsorção através da seguinte equação:

$$\begin{aligned} Q_H &= t [(I_1+I_2)/2 + (I_2+I_3)/2 + \dots + (I_{n-1} + I_n)/2] \\ &= t (I_1/2 + I_2 + I_3 + \dots + I_n/2) \end{aligned} \quad (4.1)$$

A adsorção do n-propanol sobre platina em potenciais menores que 0,45 V, mostra um cronoamperograma cuja corrente estacionária é praticamente zero. Isto indica que a oxidação das espécies quimissorvidas contendo carbono é desprezível em relação à sua velocidade de formação. Nessas condições a relação entre Q_H e $Q_{H,máx}$ será dada por:

$$\theta = Q_H / Q_{H,máx} \quad (4.2)$$

onde $Q_{H,máx}$ é a carga máxima de desidrogenação, obtida através do cronoamperograma num determinado potencial.

A Fig. 4.2 mostra uma isoterma cinética de adsorção do n-propanol e verifica-se que na região intermediária ($0,25 < \theta < 0,80$), existe uma relação linear de θ com o logaritmo do tempo. Esta relação pode ser representada pela equação:

$$\theta = A + (2,3/\alpha f) \log t \quad (4.3)$$

Portanto, o processo de adsorção do n-propanol sobre platina obedece a equação de Elovich que descreve a cinética de adsorção sobre superfícies heterogêneas.

A velocidade da reação de desidrogenação também pode ser descrita pela equação de Elovich na seguinte forma [41]:

$$I = I_1 \exp (-m \theta) \quad (4.4)$$

Fig. 4.2. Isoterma cinética obtida a partir da carga de desidrogenação do n-propanol a $E_{\text{ads}} = 0,4 \text{ V}$ e $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

onde $m = 1/RT \cdot (d \Delta G^0/d\theta)$, corresponde à constante f do modelo de Temkin. A equação (4.4) indica que a corrente de desidrogenação I decresce exponencialmente com a cobertura θ , a partir de um valor inicial I_i .

Considerando que:

$$I = dQ_H/dt \text{ e } \theta = Q_H/Q_{H, \text{máx}}$$

temos:

$$I = Q_{H, \text{máx}} \cdot d\theta/dt \quad (4.5)$$

A partir das equações (4.4) e (4.5), obtemos a seguinte expressão:

$$d\theta/dt = I_i/Q_{H, \text{máx}} \exp(-m\theta) \quad (4.6)$$

Integrando essa expressão com a condição de contorno $t = 0$, $\theta = 0$ obtemos:

$$\exp(m\theta) = (I_i m t / Q_{H, \text{máx}}) + 1 \quad (4.7)$$

Utilizando as equações (4.4) e (4.7) e rearranjando, chegamos a seguinte expressão:

$$1/I = 1/I_i + m t / Q_{H, \text{máx}} \quad (4.8)$$

Esta relação de corrente-tempo foi utilizada por Biegler e Koch [41] no estudo da cinética de adsorção do metanol sobre platina.

Na Fig. 4.3 observa-se um gráfico de $j^{-1} = f(t)$, onde j é a densidade da corrente de desidrogenação. Essa figura foi obtida a partir dos dados do cronoamperograma de adsorção (Fig. 4.1), e aplicados na equação (4.8). Biegler [41], mostrou que o processo de adsorção do metanol, em condições potencioestáticas também obedece a uma cinética de Elovich, ou seja, j^{-1} varia linearmente com o tempo de adsorção. Quando tratamento semelhante é feito para o n-propanol, verifica-se a existência de dois trechos lineares, sendo que o segundo trecho começa após um tempo de adsorção de 0,48 s.

Utilizando o valor da corrente inicial de desidrogenação (I_i), $\theta = 0$, pode-se determinar a constante de velocidade inicial (k_1) da reação de desidrogenação do n-propanol através da equação:

$$I_i = n_1 F k_1 C_{n\text{-prOH}} \exp(\beta F V / RT) \quad (4.9)$$

O valor de I_i não foi obtido diretamente do cronoamperograma de adsorção (Fig. 4.1) porque ocorre um desvio no começo da curva, devido a influência da redução do óxido. Foi calculado através da extrapolação linear da curva $I_1^{-1} = f(t)$ para $t = 0$. O produto $n_1 k_1$ obtido por meio da equação (4.9) foi $3,4 \times 10^{-8} \text{ cms}^{-1}$, a 25°C e $E_{\text{ads}} = 0,4 \text{V}$.

Fig.4.3. Gráfico de j^{-1} em função do tempo de adsorção obtida de um cronoamperograma de adsorção a $E_{\text{ads}} = 0,40 \text{ V}$ e $T = 25^{\circ}\text{C}$.

4.3. Influência do potencial na cinética de adsorção

A Fig. 4.4 mostra uma série de transientes de densidade de corrente de desidrogenação (j), em função do tempo de adsorção do n-propanol para diferentes valores de potenciais. Nesta figura observa-se que o valor máximo de corrente aumenta com o potencial de adsorção e acima de 0,40 V, após um determinado tempo, essa corrente não chega a um valor estacionário. Entretanto, se os tempos de adsorção são relativamente longos, verifica-se uma corrente estacionária que aumenta com o potencial de adsorção. Essa corrente pode ser atribuída à eletrooxidação de espécies quimissorvidas contendo carbono, o que foi comprovado por Vielstich e colaboradores [29] nos estudos de adsorção e oxidação eletroquímica do metanol. Empregando técnicas espectroscópicas de infra-vermelho (IR) e de massa "in situ", eles detectaram a presença de pequenas quantidades de CO_2 durante a adsorção do álcool a potencial controlado, evidenciando assim, a oxidação das espécies adsorvidas durante o processo de eletrossorção. Portanto, a corrente não estacionária obtida em um determinado E_{ads} , deverá ser resultante do processo de desidrogenação da molécula e de uma pequena contribuição devida à oxidação das espécies quimissorvidas. No início da adsorção do álcool, a corrente não estacionária é determinada apenas pela corrente de desidrogenação e em tempos mais longos, pela predominância

Fig. 4.4. Cronoamperogramas de desidrogenação do n-propanol registrados em diferentes potenciais: 1) 0,30 V ; 2) 0,40 V; 3) 0,50 V; 4) 0,55 V e 5) 0,60 V. $T = 25^{\circ}\text{C}$.

da corrente de oxidação ($I_{ox,t}$) Então, para determinar a variação da corrente de desidrogenação com o tempo, é necessário corrigir o valor da corrente não estacionária. Isto é feito admitindo-se que a corrente de oxidação varia linearmente com a cobertura do álcool e essa cobertura linearmente com o logaritmo do tempo de adsorção (equação de Elovich) [78], isto é:

$$I_{ox,t} / I_{ox,estac} = k \log t / [k(\log t)_{estac}]$$

ou seja:

$$I_{ox,t} = (I_{ox})_{estac} \cdot \log t / (\log t)_{estac} \quad [4.10]$$

onde $I_{ox,t}$ é a corrente de oxidação num determinado tempo e $(I_{ox})_{estac}$, a corrente estacionária. A Fig. 4.5 mostra um exemplo de um cronoamperograma obtido a 0,5 V, em que se observam os perfis das densidades de corrente de desidrogenação do álcool e oxidação eletroquímica das espécies quimissorvidas, sendo esta última calculada a partir da equação (4.10). Dessa forma, a carga anódica Q_H , resultante apenas do processo de desidrogenação do álcool, pode ser determinada através da integração numérica entre as densidades de correntes não estacionária e de oxidação eletroquímica das espécies quimissorvidas. Efetuou-se essa correção em todos os cronoamperogramas nos quais a corrente estacionária não pode ser desprezada.

A Fig. 4.6 mostra a relação entre a máxima densidade de corrente não estacionária (j_i) e o potencial de

Fig. 4.5. Transiente de corrente obtido a $E_{\text{ads}} = 0,50$ V e $T = 25$ °C. (—) corrente anódica total e (---) corrente calculada através da eletrooxidação das espécies quimissorvidas.

Fig. 4.6. Variação da máxima densidade de corrente de desidrogenação (j_i) do n-propanol em função do potencial. $T = 25^\circ C$

adsorção do n-propanol. A corrente j_i foi determinada através da extrapolação linear para $t = 0$, no gráfico de $j_i^{-1} = f(t)$. Nos potenciais entre 0,30 a 0,45 V, a Fig. 4.6, mostra que essa variação obedece à equação de Tafel com um coeficiente angular de 0,12 V/década. Este valor é aproximadamente igual a $2,3 RT/(\alpha F)$, mostrando que apenas um elétron está envolvido no processo e portanto, concordando com a suposição de que a tempos curtos, ocorre a seguinte reação de desidrogenação do álcool [12]:

Em potenciais superiores a 0,45 V, a densidade de corrente j_i depois de atingir um máximo decresce lentamente com o potencial. Biegler [41] sugeriu que o desvio de j_i na equação de Tafel é resultante de:

a) decréscimo na velocidade da reação de desidrogenação, que conforme o potencial depende da cobertura de oxigênio na superfície do eletrodo.

b) em altos potenciais o método de análise das curvas $j_i^{-1} = f(t)$ não pode ser aplicado, porque a corrente j_i , pode ser influenciada pela corrente de oxidação das espécies quimissorvidas contendo carbono.

Utilizando os dados dos cronoamperogramas de adsorção do n-propanol foi construído um gráfico de $j_i^{-1} = f(t)$ em diferentes potenciais (0,30 a 0,65 V) (Fig. 4.7). Nesta figura observa-se que ocorre uma mudança de

Fig. 4.7. Análise dos transientes das densidades de corrente em função do tempo de adsorção em diferentes potenciais :
 1) 0,30 V; 2) 0,35 V; 3) 0,40 V; 4) 0,45 V; 5) 0,50 V;
 6) 0,55 V; 7) 0,65 V. $T = 25^{\circ}\text{C}$

inclinação nas curvas, após um determinado tempo (t_{infl}). Com o aumento do potencial de adsorção, verifica-se que esta inflexão ocorre para tempos maiores, excetuando-se a curva referente a 0,65 V, que não apresenta tal inflexão.

Na Fig. 4.8 observa-se que a 25 °C, a variação do tempo de inflexão entre 0,30 a 0,40 V é pequena e acima deste intervalo de potenciais, t_{infl} aumenta pronunciadamente. Para efeito de comparação foi registrada no mesmo gráfico a variação de t_{infl} com E_{ads} , a 51 °C. Nessa temperatura, a variação de t_{infl} com o potencial é mais suave do que como a 25 °C, contudo nas duas curvas a mudança da inclinação ocorre no mesmo potencial, isto é, a 0,40 V. Este fato concorda com os resultados obtidos das curvas de $j = f(t)$ e $E = f(\log j_i)$, Figs. 4.4 e 4.6; respectivamente. Na primeira figura verifica-se que nos cronoamperogramas correspondentes a potenciais superiores a 0,40 V, aparece uma corrente estacionária resultante da oxidação das espécies adsorvidas. Na segunda figura, $E = f(\log j_i)$, observa-se que acima de 0,45 V, a curva de Tafel não é obedecida.

4.4. Influência da temperatura na cinética de adsorção

Os cronoamperogramas de adsorção do n-propanol sobre platina obtidos em diferentes temperaturas e a 0,4 V, Fig. 4.9, mostram que a corrente máxima de desidrogenação aumenta com a temperatura.

FIGURA 4.8 - Variação do potencial de adsorção do n-propanol em função do tempo de inflexão. O t_{infl} foi obtido do gráfico de $j = f(t_{ads})$

Fig. 4.9. Cronoamperogramas de desidrogenação do n-propanol registrados em diferentes temperaturas: 1) 12 °C; 2) 25 °C; 3) 36 °C; 4) 43 °C e 5) 51 °C
 $E_{\text{ads}} = 0,40 \text{ V}$.

A determinação da constante de velocidade de adsorção em diferentes temperaturas possibilita obter o valor da energia de ativação do processo, desde que não haja alteração no mecanismo do processo do eletrodo. Aplicando os valores de j_i na Eq. (4.9) foram determinadas as constantes de velocidade iniciais k_1 , quando $\theta = 0$, para diversos valores de potenciais e temperaturas. A Fig. 4.10, mostra que existe uma relação linear entre $\ln k_1$ e $1/T$ no intervalo de potenciais de 0,30 a 0,45 V e nas temperaturas de 12 a 51 °C. A Tabela 4.1 apresenta os valores das energias de ativação (E_a) calculadas através da equação de Arrhenius para diversos potenciais.

TABELA 4.2. Valores da energia de ativação de adsorção em diferentes potenciais

E_{ads}/V	0,30	0,35	0,40	0,45
$E_a/kcal.mol^{-1}$	20	17	16	15

As energias de ativação não foram calculadas em potenciais superiores a 0,45 V, porque os gráficos de $\ln k_1 = f(1/T)$ não são lineares, nesse potencial.

Comparando os valores das energias de ativação do metanol (9,5 kcal mol⁻¹) [03] e n-propanol (16 kcal mol⁻¹) nas mesmas condições ($\theta = 0$ e $E_{ads} = 0,4$ V), verifica-se que o valor de E_a para o metanol é menor por causa da presença

Fig. 4.10. Variação do $\ln k_1$ em função de $1/T$ para diferentes potenciais: 1) 0,30 V; 2) 0,35 V ; 3) 0,40 V e 4) 0,45 V.

dos três átomos de hidrogênio no carbono α que participam no processo de quimissorção da molécula.

A Fig. 4.11 mostra que t_{infl} , obtido do gráfico de $j^{-1} = f(t)$, decresce linearmente com o aumento da temperatura. Nos potenciais de 0,35 e 0,40 V, as duas retas são praticamente paralelas enquanto que a 0,45 V, a variação é muito mais acentuada. Este fato sugere que a 0,45 V, a temperatura possui uma grande influência na cinética de adsorção.

4.5. Análise Cinética da Adsorção do n-propanol

Baseando-se nos estudos de adsorção do metanol, foi proposto [51] que o mecanismo de quimissorção dos álcoois primários em um potencial na região da dce, pode ser formulado da seguinte maneira:

O hidrogênio adsorvido se oxida e o intermediário quimissorvido do tipo R-C-OH, ocupa dois sítios de adsorção na platina e permanece fortemente adsorvido nestes sítios.

Da mesma maneira que no metanol, supõe-se que o processo de desidrogenação do n-propanol não ocorre através da eliminação simultânea dos dois átomos de hidrogênio, mas envolve dois processos consecutivos de adsorção [12]. Desse modo durante a quimissorção do n-propanol, a potencial

FIGURA 4.11 - Variação do t_{infl} com a temperatura em diferentes potenciais de adsorção do n-propanol.

controlado na região da dce, existe também a possibilidade da formação do intermediário $\text{R}-\underset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$, ocupando apenas um sítio da platina [12].

Em potenciais superiores a 0,35 V (ERH), quando praticamente todo o hidrogênio já foi desorvido, o intermediário $\text{R}-\text{CH}-\text{OH}$ pode ser convertido em uma espécie mais estável:

Sendo j_1 e j_2 , as densidades de corrente de oxidação do hidrogênio formado no processo de quimissorção das espécies $\text{R}-\underset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$ e $\text{R}-\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{OH}$, respectivamente. Desse modo, a corrente não estacionária, medida durante a adsorção do n-propanol corresponde à soma das correntes j_1 e j_2 , desde que, o intermediário $\text{R}-\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{OH}$, foi proposto como o principal produto da quimissorção desse álcool [12]. Portanto, a adsorção do n-propanol pode ocorrer através de duas etapas consecutivas com formação de duas espécies quimissorvidas, $\text{R}-\underset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$ e $\text{R}-\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{OH}$, cujo grau de cobertura seria representado por θ_1 e θ_2 , respectivamente. Considerando que esses intermediários se adsorvem segundo a isoterma de Langmuir, os processos de quimissorção dessas espécies são irreversíveis e controlados por transferência de carga, as

correntes j_1 e j_2 podem ser expressas na seguinte forma [79,80].

$$j_1 = k'_1 C_A (1-\theta_1-\theta_2) \exp [(1 - \beta_1) EF/RT] \quad (4.11)$$

$$j_2 = k'_2 \theta_1 (1-\theta_1-\theta_2) \exp [(1 - \beta_2) EF/RT] \quad (4.12)$$

onde β_1 e β_2 representam os coeficientes de transferência de carga, C_A é a concentração do álcool na solução, $(1-\theta_1-\theta_2)$ a fração dos sítios não ocupados e k'_1 e k'_2 são as constantes de velocidade. Podemos admitir que para tempo de adsorção, $t = 0$ tem-se $\theta = 0$. No caso, em que j_2 é zero a corrente de desidrogenação j , pode ser expressa como:

$$j = Q_{\text{máx}} (d\theta/dt) \quad (4.13)$$

onde $Q_{\text{máx}}$ é a carga máxima de desidrogenação da espécie adsorvida.

Quando o tempo de adsorção é muito curto, isto é, quando $j_2 = 0$, a corrente de desidrogenação medida será resultante apenas da formação do intermediário $R-\dot{C}H-OH$, a partir da desidrogenação do n-propanol. Com o aumento do tempo de adsorção, j_2 será diferente de zero, então o intermediário $R-\dot{C}H-OH$ também se desidrogena para formar a espécie $R-\ddot{C}-OH$. Nessas condições, a corrente de desidrogenação (j), obtido do cronoamperograma de adsorção, será composta pela soma das correntes j_1 e j_2 , ou seja $j = j_1 + j_2$. Portanto, j , corresponde à diferença momentânea

entre a velocidade de formação e consumo da espécie $R-\dot{C}H-OH$, de modo que:

$$j_1 - j_2 = Q_{\text{máx}} \cdot d\theta/dt \quad (4.14)$$

Para uma dada temperatura e potencial:

$$k_1 = k'_1 C_A \exp [(1 - \beta_1) EF/RT] \quad (4.15)$$

e

$$k_2 = k'_2 \exp [(1 - \beta_2) EF/RT] \quad (4.16)$$

Dessa forma as eqs. 4.11 e 4.12 serão escritas :

$$j_1 = k_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad (4.17)$$

e

$$j_2 = k_2 \theta_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad (4.18)$$

Além disso, o valor do grau de cobertura θ , obtido dos cronoamperogramas de desidrogenação do n-propanol num determinado tempo de adsorção será dado por:

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 \quad (4.19)$$

Substituindo os valores de j_1 e j_2 na equação (4.14) obtém-se:

$$j = Q_{\text{máx}} (d\theta/dt) = k_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) - k_2 \theta_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad (4.20)$$

De acordo com a teoria da heterogeneidade uniforme (isoterma de Temkin), para valores intermediários de cobertura, θ varia linearmente com o logaritmo do tempo de adsorção (figura 4.2), e a equação que descreve esse comportamento é chamada de isoterma cinética de adsorção:

$$\theta = A + B \ln t \quad (4.21)$$

onde A é uma constante, B corresponde a $1/(\beta f)$ e f é o fator de heterogeneidade. Derivando a equação (4.21), em relação a t, tem-se:

$$d\theta/dt = B/t \quad (4.22)$$

Para tempos curtos, $\theta \approx \theta_1$, isto é neste período não ocorre formação da espécie $R-\ddot{C}-OH$. Substituindo a equação (4.22) em (4.20), obtém-se:

$$Q_{\text{máx}} B/t = k_1(1-\theta) - k_2\theta_1(1-\theta) \quad (4.23)$$

Introduzindo a expressão (4.21) em (4.23), resulta

$$\begin{aligned} Q_{\text{máx}} B/t &= k_1[1-(A + B \ln t)] - k_2\theta_1[1-(A + B \ln t)] \\ &= (k_1 - k_2\theta_1) [1 - (A + B \ln t)] \end{aligned}$$

donde resulta o grau de cobertura da superfície pela espécie

R-CH-OH, θ_1 :

$$\theta_1 = -Q_{\text{máx}} \cdot B/k_2 t(1-A-B \ln t) + k_1/k_2 \quad (4.24)$$

Um gráfico de $\theta = f [t(1-A-B \ln t)]^{-1}$ obtido a partir da equação 4.24, permite determinar os valores das constantes de velocidade de adsorção k_1 e k_2 através dos coeficientes lineares e angulares, respectivamente. Além disso, a substituição dos valores de k_1 , k_2 e t na equação 4.24, permite obter a variação de θ_1 e θ_2 em função do tempo de adsorção. Os resultados obtidos serão descritos e analisados nos itens seguintes

4.6- Determinação e Análise de θ_1 e θ_2 em função do tempo de adsorção.

A equação (4.24), prediz uma relação linear entre θ e $1/\psi$, onde $\psi = t(1-A-B \ln t)$, quando a cobertura das espécies adsorvidas é baixa. A Fig. 4.12 mostra que o gráfico de $\theta = f(1/\psi)$ é linear até $\theta = 0,3$. A equação dessa reta, permite determinar as constantes cinéticas k_1 e k_2 através dos respectivos coeficientes linear (a) e angular (b), considerando que na equação (4.24):

$$a = k_1/k_2$$

$$b = -Q_{\text{máx}} \cdot B/k_2$$

Fig. 4.12. Gráfico θ em função de Ψ .

$$\Psi = t (2,17 - 0,69 \log t); E_{\text{ads}} = 0,40 \text{ V} \quad \text{e}$$

$$T = 25^\circ \text{C}$$

Substituindo os valores numéricos de k_1 e k_2 na equação (4.24) e admitindo que a tempos curtos predomina a espécie $R-\dot{C}H-OH$, pode-se fazer uma estimativa da variação da cobertura dessa espécie, (θ_1) em função do logaritmo do tempo de adsorção. Os dados obtidos por meio da Eq. (4.24), foram locados no gráfico de $\theta = f(\log t)$, Fig. 4.13. As curvas ilustram a variação típica para uma reação consecutiva. Observa-se nessa figura que inicialmente as curvas de θ e θ_1 são coincidentes e após um determinado tempo, θ_1 aumenta até um máximo para decrescer com o aumento de θ_2 . O perfil de θ_2 foi calculado através da diferença entre as curvas de θ e θ_1 (Fig. 4.13). Na Tabela 4.1 são comparados os tempos de adsorção, $t_{máx}$, relativo ao tempo em que a cobertura de θ_1 é máxima e t_{infl} que foram obtidos dos gráficos de $\theta_1 = f(\log t)$ e $j^{-1} = f(t)$, respectivamente, e para diferentes valores de potenciais e temperaturas. Verifica-se que, dentro do erro experimental, existe uma boa concordância entre $t_{máx}$ e t_{infl} . Esses dados podem indicar que as mudanças na inflexão das retas, no gráfico de $j^{-1} = f(t)$, estão relacionadas com as reações de desidrogenação do n-propanol para formar as espécies $R-\dot{C}H-OH$ e $R-\ddot{C}-OH$ ou seja, quando o intermediário $R-\dot{C}H-OH$ é convertido à espécie mais estável $R-\ddot{C}-OH$. Portanto, a tempos superiores a t_{infl} , predomina a segunda reação de desidrogenação, que na (Fig. 4.13), corresponde ao início do decaimento da cobertura superficial pela espécie $R-\dot{C}H-OH$.

Fig. 4.13. Variação de θ , θ_1 e θ_2 com o tempo de adsorção;
 $E_{\text{ads}} = 0,4 \text{ V}$ e $t = 25^\circ\text{C}$.

A Fig. 4.14, mostra que para uma determinada temperatura, $t_{\text{máx}}$ aumenta linearmente com o potencial entre 0,30 a 0,40 V, e após esse intervalo a variação é menos acentuada. Esse comportamento, também se observa no gráfico de $t_{\text{infl}} = f(E_{\text{ads}})$, Fig. 4.8, em que após 0,40 V, ocorre uma mudança de inclinação na curva.

Com o aumento da temperatura da solução, verifica-se que $t_{\text{máx}}$ decresce linearmente entre 12 a 51 °C Fig. 4.15, indicando que a adsorção é mais rápida em temperaturas mais elevadas, devido ao aumento da difusão do reagente até a superfície do eletrodo e portanto, favorecendo a adsorção.

4.7. Determinação das constantes cinéticas k_1 e k_2

As constantes cinéticas k_1 e k_2 foram calculadas a partir da Eq. 4.24, admitindo que a tempos curtos, R-CH-OH é a única espécie adsorvida no eletrodo. Na Tabela 4.2, encontram-se os valores de k_1 e k_2 obtidos em diferentes potenciais de adsorção e temperaturas. A determinação das constantes de velocidade k_1 e k_2 , nos potenciais de 0,20 a 0,70 V, em intervalos de potenciais de 0,05 V e nas temperaturas de 12 a 51 °C, envolve uma série de cálculos e construção de diversos gráficos como: θ , θ_1 e $\theta_2 = f(\log t)$ e $\theta = f(\psi^{-1})$ para cada potencial e temperatura. Por isso, foi desenvolvido um programa para um microcomputador da linha Apple (Apêndice), que necessita apenas dos dados de corrente e tempo, obtidos diretamente de um cronoamperograma de

TABELA 4.1. Comparação entre os tempos de máxima cobertura ($t_{\theta_1, \text{máx}}$) e inflexão (t_{infl}), obtidos dos gráficos de $\theta_1 = f(\log t_{\text{ads}})$ e $j^{-1} = f(t_{\text{ads}})$, respectivamente a diferentes temperaturas e potenciais de adsorção.

E_{ads}/V	$t = 12 \text{ } ^\circ\text{C}$		$t = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$		$t = 36 \text{ } ^\circ\text{C}$		$t = 44 \text{ } ^\circ\text{C}$		$t = 51 \text{ } ^\circ\text{C}$	
	$t_{\theta_1, \text{máx}}$ (s)	t_{infl} (s)	$t_{\theta_1, \text{máx}}$ (s)	t_{infl} (s)	$t_{\theta_1, \text{máx}}$ (s)	t_{infl} (s)	$t_{\theta_1, \text{máx}}$ (s)	t_{infl} (s)	$t_{\theta_1, \text{máx}}$ (s)	t_{infl} (s)
0,30	0,35-0,40	0,37	0,18-0,24	0,20	0,18-0,20	0,20	0,09-0,12	0,11	0,08-0,09	0,08
0,35	0,39-0,50	0,46	0,30-0,41	0,37	0,22-0,24	0,22	0,12-0,16	0,13	0,09-0,11	0,10
0,40	0,46-0,66	0,50	0,39-0,59	0,44	0,27-0,30	0,29	0,16-0,24	0,18	0,12-0,14	0,12
0,45	0,97-1,57	1,22	0,72-0,97	0,88	0,40-0,48	0,43	0,30-0,37	0,33	0,20-0,26	0,23
0,50	1,44-2,04	1,82	1,65-2,10	1,80	0,68-0,76	0,72	0,48-0,67	0,51	0,37-0,53	0,44
0,55	4,04-6,59	4,40	1,82-2,79	2,50	2,00-2,20	1,88	-	-	0,40-0,50	0,46

Fig. 4.14. Gráfico de $t_{máx}$, tempo em que a cobertura θ_1 é máxima, em função do potencial de adsorção; 1) 12 °C ; 2) 25 °C; 3) 36 °C; 4) 44 °C e 5) 51 °C.

Fig. 4.15. Variação de $t_{\text{máx}}$ obtido do gráfico de $\theta_1 = f(\log t_{\text{ads}})$ em função da temperatura; 1) 0,40 V; 2) 0,35 V; 3) 0,30 V.

desidrogenação do álcool. Esse programa integra parcialmente o cronoamperograma e calcula os valores de θ para cada tempo de adsorção com os respectivos desvios, sendo que esses valores são listados na forma de tabela (Tabela 4.3). A seguir o programa constrói um gráfico de $\theta = f(\log t)$ e mediante os cursores de início e final da curva, é possível marcar o trecho linear da isoterma cinética e calcular a regressão linear da reta que é do tipo: $\theta = A + 2,3 B \log t$. Os valores de A, B e t_{ads} são inseridos na Eq. 4.24 e o gráfico de $\theta = f(\psi^{-1})$ é locado na tela. Por meio dos cursores, determina-se a equação que fornece os valores de k_1 e k_2 e com esses dados, obtém-se o perfil de $\theta_1 = f(\log t)$.

Os dados da Tabela 4.2, foram locados num gráfico de $\ln k_1$ em função do potencial e para diversas temperaturas Fig. 4.16. Neste gráfico verifica-se um aumento linear de $\ln k_1$ com o potencial, quando $0,3 \text{ V} \leq E_{ads} \leq 0,5 \text{ V}$ e em todo o intervalo de temperatura estudado (12 a 51 °C) a variação de $\ln k_1$ com E_{ads} é maior nas temperaturas de 12 e 25 °C. Para potenciais mais negativos que 0,3 V ou mais positivos que 0,5 V, não se observa esse comportamento linear e os valores de $\ln k_1$ são menores que os previstos pela equação da reta. Em potenciais menores que 0,3 V, a velocidade de desidrogenação decresce, devido à influência da adsorção do hidrogênio, durante o processo de adsorção do álcool e também por causa da hidrogenação das espécies quimissorvidas, formando produtos gasosos [3]. Nos

Fig. 4.16. Variação da constante de velocidade de desidrogenação em função do potencial, nas temperaturas de: 1) 12 °C; 2) 25 °C; 3) 36 °C; 4) 44 °C; 5) 51 °C.

TABELA 4.3. Valores da área parcial (A), cobertura(θ) e tempo de adsorção (t), obtidos de um cronoamperograma de adsorção a $E_{ads} = 0,45 \text{ V}$ e $t = 25^{\circ}\text{C}$.

X/cm	Y/cm	A/cm ²	$\theta=A/A_{total}$	t/ms
0.0	16.35			0.0
0.5	12.39	7.185-0.025	0.109-0.003	34.2
1.0	10.14	12.818-0.050	0.194-0.005	68.3
1.5	8.69	17.525-0.075	0.265-0.007	102.5
2.0	7.55	21.585-0.100	0.326-0.008	136.6
2.5	6.59	25.120-0.125	0.379-0.010	170.8
3.0	5.90	28.243-0.150	0.427-0.011	204.8
3.5	5.34	31.053-0.175	0.469-0.012	239.1
4.0	4.90	33.613-0.200	0.508-0.013	273.2
4.5	4.44	35.948-0.225	0.543-0.014	307.3
5.0	4.05	38.070-0.250	0.575-0.016	341.5
5.5	3.75	40.020-0.275	0.605-0.016	375.7
6.0	3.50	41.832-0.300	0.632-0.017	409.7
6.5	3.20	43.507-0.325	0.657-0.018	444.0
7.0	3.00	45.058-0.350	0.681-0.019	478.1
7.5	2.79	46.505-0.375	0.703-0.020	512.2
8.0	2.58	47.850-0.400	0.723-0.020	546.4
8.5	2.50	49.123-0.425	0.742-0.022	580.5
9.0	2.29	50.320-0.450	0.760-0.022	614.7
9.5	2.15	51.430-0.475	0.777-0.023	648.9
10.0	2.00	52.467-0.500	0.793-0.024	683.0
11.0	1.79	54.363-0.550	0.821-0.025	751.2
12.0	1.60	56.058-0.600	0.846-0.026	819.5
13.0	1.38	57.553-0.650	0.868-0.028	887.9
14.0	1.20	58.848-0.700	0.889-0.029	956.2
15.0	1.10	59.998-0.750	0.905-0.030	1024.5
16.0	1.00	61.048-0.800	0.922-0.031	1092.8
17.0	0.80	61.948-0.850	0.936-0.032	1161.0
18.0	0.75	62.723-0.900	0.948-0.033	1229.4
19.0	0.64	63.417-0.949	0.958-0.034	1297.6
20.0	0.55	64.012-1.000	0.966-0.035	1366.0
21.0	0.48	64.528-1.050	0.975-0.036	1434.3
22.0	0.40	64.968-1.100	0.980-0.037	1502.5
23.0	0.30	65.318-1.150	0.986-0.037	1570.9
24.0	0.30	65.617-1.200	0.990-0.038	1639.1
25.0	0.20	65.867-1.250	0.994-0.039	1707.5
26.0	0.18	66.058-1.300	0.997-0.040	1775.8
27.0	0.10	66.198-1.350	1.000-0.041	1844.0

potenciais mais positivos, o decréscimo de k_1 está associado com a oxidação das espécies quimissorvidas, porque as velocidades de adsorção e oxidação eletroquímica se tornam comparáveis.

Na Tabela 4.2, verifica-se que os valores de k_1 e k_2 são aproximadamente iguais e portanto o gráfico de $\ln k_2 = f(E)$ tem o mesmo comportamento que o gráfico anterior.

A determinação das constantes de velocidade de adsorção (k_1 e k_2) em diferentes temperaturas (T), possibilita obter o valor da energia de ativação ($E_{a,1}$ e $E_{a,2}$) para a adsorção das espécies $R-\dot{C}H-OH$ e $R-\ddot{C}-OH$, quando a molécula do n-propanol se desidrogena, através da eliminação de um ou dois átomos de hidrogênio, respectivamente. A Fig. 4.17 mostra que $\ln k_1$ varia linearmente com $1/T$ entre 12 a 44 °C e no intervalo de 0,30 a 0,50 V. Acima de 44 °C e 0,50 V, o gráfico de $\ln k_1$ e $1/T$ não concordam com a equação de Arrhenius. O gráfico de $\ln k_2 = f(1/T)$, também mostra o mesmo comportamento, observado na Fig. 4.17.

A Fig. 4.18 ilustra a variação das energias de ativação $E_{a,1}$ e $E_{a,2}$, obtidas a partir de coeficiente angular da inclinação das retas da Fig. 4.17 em função do potencial. Observa-se que o valor da energia de ativação, diminui com o potencial, alcançando um valor mínimo em aproximadamente 0,45 V, indicando que este potencial

Fig. 4.17. Variação de $\ln k_1$ com $1/T$, a diferentes potenciais de adsorção; 1) 0,30 V; 2) 0,35 V; 3) 0,40 V; 4) 0,45 V; 5) 0,50 V.

Fig. 4.18. Variação da energia de ativação

$E_{a,1}$ e $E_{a,2}$ das espécies químicas sorvidas em função do E_{ads} .

corresponde ao potencial ótimo de adsorção, como foi verificado para diferentes álcoois [01, 02, 03].

5- CONCLUSÕES

Os estudos relacionados com o processo de eletrossorção e desidrogenação do n-propanol sobre platina em meio ácido, a diferentes temperaturas (12 a 51 °C) e potenciais (0,30 a 0,60 V/ERH), resultaram nas seguintes conclusões:

- 1- a adsorção do n-propanol a potencial controlado na região da dupla camada elétrica, ocorre através da desidrogenação da molécula, seguida pela ionização do hidrogênio adsorvido;
- 2- esse álcool se adsorve segundo uma isoterma cinética de Elovich, a qual mostra uma variação linear do grau de cobertura θ , das espécies quimissorvidas com o logaritmo do tempo de adsorção (t) do álcool, para $0,25 < \theta < 0,80$.
- 3- a relação $E_{ads} = f(\log I_i)$, onde E_{ads} é o potencial de adsorção e I_i é a máxima corrente não estacionária, obtida a $t = 0$, é linear com coeficiente angular igual a 2,3 ($2 RT/F$). Esse valor indica que no início da adsorção do n-propanol, apenas um elétron está envolvido no processo em estudo;

4- os ensaios eletroquímicos realizados indicam que a quimissorção do n-propanol ocorre por meio de duas etapas consecutivas de desidrogenação:

Desse modo, a corrente anódica não estacionária (j), proveniente da ionização do hidrogênio formado durante a adsorção do n-propanol, é resultante da soma das correntes j_1 e j_2 produzidas nas reações descritas nas equações (1) e (2). Quando o tempo de adsorção é muito curto ($j_2 = 0$), a corrente não estacionária é determinada apenas pela adsorção da espécie $\text{R}-\underset{\cdot}{\text{CH}}-\text{OH}$. Considerando esta hipótese e as isotermas de Temkin e Elovich foi obtida uma equação que descreve o grau de cobertura pela espécie $\text{R}-\underset{\cdot}{\text{CH}}-\text{OH}$, (θ_1) em função do t .

$$\theta_1 = -Q_{\text{max}} B / [k_2 t(1-A-B \ln t)] + k_1/k_2$$

onde Q_{max} é a carga máxima de cobertura, k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de adsorção das espécies $\text{R}-\underset{\cdot}{\text{CH}}-\text{OH}$ e $\text{R}-\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{OH}$, respectivamente, A e B são as constantes da equação de Elovich.

5- Os gráficos de $\theta_1 = f(\log t)$ e $\theta_2 = f(\log t)$ mostraram que θ_1 aumenta até um certo tempo decrescendo em seguida até um valor nulo. Próximo a este máximo se inicia o aumento de θ_2 em função do tempo. A variação de θ_1 e θ_2 em função do tempo de adsorção são típicos de um processo consecutivo.

6- Os valores de $t_{\theta, \text{máx}}$ e t_{infl} para uma dada temperatura e potencial são comparáveis.

6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

- 1- Obtenção dos cronoamperogramas de desidrogenação a diferentes concentrações de n-propanol com a finalidade de estudar a influência da concentração na velocidade de adsorção do álcool; determinação da ordem da reação e construção da isoterma de adsorção.
- 2- Nesta dissertação foi utilizada platina eletrodispersa como eletrodo de trabalho. Seria interessante realizar esses estudos sobre um eletrodo convencional de platina platinizada para posterior comparação dos resultados.
- 3- Efetuar a adsorção do n-propanol a 0,4 V e em seguida oxidar a espécie quimissorvida, registrando os transientes de desidrogenação e oxidação. Neste ensaio, deveriam ser variados os seguintes parâmetros: potencial de oxidação, tempo de adsorção e concentração do álcool. Este estudo permitirá determinar o número de elétrons envolvidos em cada etapa, e efetuar uma análise qualitativa dos intermediários formados no processo.
- 4- Detecção dos produtos formados na superfície do eletrodo e na solução através de técnicas espectroscópicas como "EMIRS" e "FTIRS".

5- Estudo da influência dos ad-átomos (Pb^{2+} , Sn^{2+} , etc.) na velocidade de adsorção do n-propanol. Esses íons promovem um aumento na atividade catalítica na oxidação de álcoois, ácido fórmico, etc.

7- RESUMO

Relata-se um estudo sobre o processo de eletrossorção do n-propanol sobre eletrodos de platina eletrodispersa em soluções de H_2SO_4 1 N, a diferentes temperaturas (12 a 51 °C) e potenciais (0,30 a 0,60 V). São abordados os aspectos relacionados com a cinética de adsorção dos possíveis intermediários formados na desidrogenação do n-propanol, bem como a determinação das constantes de velocidade em cada etapa. São apresentadas as energias de ativação do processo de adsorção para graus de cobertura, $\theta = 0$ e $\theta \neq 0$.

A adsorção do álcool estudado a potencial controlado na região da dupla camada elétrica, ocorre através da desidrogenação da molécula, seguida pela ionização do hidrogênio adsorvido.

A isoterma cinética de adsorção foi obtida a partir dos cronoamperogramas de desidrogenação do álcool e mostra uma variação linear de θ com o logaritmo do tempo de adsorção (t), para $0,25 < \theta < 0,80$. Por outro lado, a relação entre $E = f(\log I_i)$, onde I_i é a máxima corrente não estacionária obtida a $t = 0$, é linear com coeficiente angular igual a 2,3 ($2 RT/F$). Esse valor indica que no início da adsorção do n-propanol, apenas um elétron está envolvido no processo.

Da mesma maneira que no metanol, supõe-se que a desidrogenação do n-propanol não ocorre através da

eliminação simultânea dos dois átomos de hidrogênio ligados no carbono- α , mas por duas etapas consecutivas de desidrogenação:

Desse modo, a corrente anódica não estacionária (j), proveniente da ionização do hidrogênio formado na desidrogenação do n-propanol é resultante da soma das correntes j_1 e j_2 produzidas nas reações descritas nas equações (1) e (2). Quando o tempo de adsorção é muito curto, isto é, $j_2 = 0$, a corrente não estacionária é determinada apenas pela adsorção da espécie $\text{R}-\underset{\cdot}{\text{CH}}-\text{OH}$. Considerando esta hipótese e as isotermas de Temkin e Elovich foi obtida uma equação que descreve o grau de cobertura pela espécie $\text{R}-\underset{\cdot}{\text{CH}}-\text{OH}$, (θ_1) em função do tempo.

$$\theta_1 = - Q_{\text{máx}} B/k_2 t (1-A-B \ln t) + k_1/k_2$$

onde $Q_{\text{máx}}$ é a carga máxima de cobertura, k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de adsorção das espécies $\text{R}-\underset{\cdot}{\text{CH}}-\text{OH}$ e $\text{R}-\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{OH}$, respectivamente, A e B são as constantes da equação de Elovich.

A equação precedente permitiu determinar as constantes de velocidade de adsorção k_1 e k_2 . A partir desses valores em diferentes temperaturas foram obtidas as energias de ativação para as reações (1) e (2).

Verificou-se que os tempos de máxima cobertura por RCHOH e de inflexão, obtidos respectivamente de $\theta_1 = f(\log t)$ e $j^{-1} = f(t)$, são comparáveis para dada temperatura e potencial.

ABSTRACT

The kinetics and mechanism of n-propanol adsorption on a platinized platinum electrode was studied in 1 N H₂SO₄ at several temperatures, by means of the potential pulse method.

Between 0.30 V and 0.60 V (RHE), the adsorption occurs via a dehydrogenation of the α -carbon, followed by a rapid ionization of the adsorbed hydrogen atoms.

The kinetic isotherms obtained by integration of the chronoamperograms show a linear variation of the surface coverage, θ , with logarithm of the adsorption time, t_{ads} , in the range $0.25 \leq \theta \leq 0.80$. This indicates that the adsorption rate can be expressed in terms of an Elovich equation.

It is shown that the relation E_{ads} vs $\log I_i$, where E_{ads} is the adsorption potential and I_i is the maximum non-stationary current at $t = 0$, is a straight line with a slope equal to $2.3[2RT/F]$, independently of the temperature. These data show that the initial adsorption step involves a monoelectronic charge transfer, and can be represented by the following equation:

Therefore, it is assumed that the adsorption occurs via a two step consecutive reaction, given by equations (1) and (2):

with the two adsorbed species $\text{R}-\underset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$ and $\text{R}-\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{OH}$ characterized by their degree of coverage θ_1 and θ_2 , respectively.

The non-stationary anodic current, j , is then the sum of currents j_1 and j_2 resulting from reactions described by equations (1) and (2). When the adsorption time is very short, it can be assumed that $j = j_1 + j_2 \approx j_1$, and that $\theta = \theta_1 + \theta_2 \approx \theta_1$. From those assumptions, the following equation relating θ_1 with t was obtained:

$$\theta_1 = -Q_{\text{max}} \cdot B / [k_2 \cdot t (1-A-B) \cdot \ln t] + k_1/k_2 \quad (3)$$

where Q_{max} is the charge related with the maximum surface coverage, k_1 and k_2 the apparent rate constants of reactions (1) and (2), respectively, and A and B are constants from the Elovich equation.

Equation (3) permitted the evaluation of the rate constants k_1 and k_2 for distinct E_{ads} values. From the data at different temperatures, the apparent activation energies of both reactions were calculated.

Apêndice

```

10 TEXT : HOME
15 POKE 103,1: POKE 104,64: POKE 16384,0
20 VTAB 5: HTAB 10
30 PRINT "PROGRAMA:AREAS PARCIAIS E TOTAL"
40 PRINT "      CALCULO DE TETA(COBERTURA)"
50 PRINT : PRINT : PRINT
60 PRINT "CONSTANTE DE TEMPO=" :
70 INPUT CC
80 PRINT
90 INPUT "NUMERO DE PONTOS=" :IN
100 PRINT
110 IF N = 0 THEN 90
120 DIM X(N),Y(N)
130 DIM EP(N)
140 DIM Q(N)
150 DIM X1(3 * N),Y1(3 * N)
160 DIM T1(3 * N),T2(3 * N)
170 PRINT "ENTRE OS PONTOS X,Y"
180 PRINT
190 FOR I = 1 TO N
200 PRINT "X(",I,"),Y(",I,")= " :
210 INPUT X(I),Y(I)
220 X(1) = CC * X(I)
230 NEXT I
240 FOR I = 1 TO N: READ Y(I): NEXT I
250 PRINT ""
260 REM Q(1)=AREA PARCIAL
270 REM TA =AREA TOTAL
280 TA = 0:ET = 0
290 ER = .05
300 Q(1) = 0
310 FOR I = 2 TO N
320 Q(I) = 0
330 H = ABS (X(I) - X(I - 1)) / CC
340 AP = H * (Y(I) + Y(I - 1)) / 2
350 Q(I) = Q(I - 1) + AP
360 EP(I) = EP(I - 1) + H * ER
370 NEXT I
380 TA = Q(N)
390 ET = EP(N)
400 REM Q(1)=AREA PARCIAL/AREA TOTAL
410 FOR J = 2 TO N
420 Q(J) = Q(I) / TA
430 NEXT J
440 J = 0
450 FOR J = 2 TO N
460 J = J + 1
470 X1(J) = LOG (X(I)) / LOG (10)
480 Y1(J) = Q(I)
490 NEXT J
500 NB = J

510 Y1 = 0:Y2 = 1
520 X1 = X(1):X2 = X1(NB)
530 X7 = X1:XB = X2
540 DT = 10 ^ XB - 10 ^ X7
550 DT = DT / 100
560 GOSUB 1600
570 R(1) = R2
580 I1 = 13:J1 = J3
590 I2 = 14:J2 = J4
600 A5 = INT (A3 * 1000 + .5) / 1000:B5 = INT (B3 * 1000 + .5) / 1000
610 A6 = INT (A4 * 1000 + .5) / 1000:B6 = INT (B4 * 1000 + .5) / 1000
620 A1 = A:B1 = B
630 W2 = W1
640 J1$ = ""
650 JN$ = ""
660 J = 0
670 FOR I = .6 TO W2 STEP -.005
680 IF J > = 3 * N THEN 750
690 J = J + 1
700 X1(J) = 10 ^ ((I - A1) / B1)
710 X1(J) = 1 / (X1(J) * (1 - 1))
720 Y1(J) = X1(J)
730 Y1(J) = 1
740 T2(J) = Y1(J)
750 NEXT I
760 NB = J
770 NU = NG
780 J1$ = ""
790 Y1 = Y1(NB):Y2 = Y1(1)
800 X1 = X1(1):X2 = X1(NB)
802 EX(1) = X1:EX(2) = X2
804 EY(1) = Y1:EY(2) = Y2
810 GOSUB 1600
820 R(2) = R2
830 I5 = 13:J5 = J3
840 I6 = 14:J6 = J4
850 J1$ = "F"
860 S4$ = ""
870 A7 = INT (A3 * 1000 + .5) / 1000:B7 = INT (B3 * 1000 + .5) / 1000
880 A8 = INT (A4 * 1000 + .5) / 1000:B8 = INT (B4 * 1000 + .5) / 1000
890 A2 = A:B2 = B
900 J = 0
910 FOR I = 2 TO N
920 IF Q(I) > = .20 THEN 940
930 NEXT I
940 I = X(1)
950 J = 0
960 J = J + 1
970 I = I + DT
980 X1(J) = LOG (I) / LOG (10)
990 Y1(J) = A2 + B2 / (I - A1 - B1 * X1(J))
1000 IF Y1(J) < = 0 THEN 1025
1010 IF J = 3 * N THEN 1030

```



```

020      G010 960
025      J = J - 1
030      NG = J
040      V1 = 0.12 = 1
050      X1 = X71X2 = X8
060      GOSUB 1600
070      J = 0
080      J1 = "G"
090      FOR I = 2 TO N
100        PRINT I
110        J = J + 1
120        X1(1) = LOG(X1(1)) / LOG(10)
130        V1(1) = 0(1)
140        NG = J
150        GOSUB 1740
160        PRINT I
170        PRINT "OVER HUART(S/N)"
180        GET S5%
190        IF S5% < > "S" AND S5% < > "N" THEN 1160
200        IF S5% = "S" THEN 640
210        PRINT "CONTINUA? (S/N)"
220        GET S7%
230        IF S7% < > "S" AND S7% < > "N" THEN 1210
240        IF S7% = "S" THEN 1260
250        HOME : TEXT
260        PRINT "PARA RODAR O PROGRAMA: RUN"
270        END
280        GOSUB 3640
290        PRINT D81"PRM1"
300        PRINT I
310        PRINT "O=A2+82/(1-(1-A1-B1)*LOG(1))"
320        PRINT
330        PRINT "A1 = 1/INT (A1 * 10000 + .5) / 10000"
340        PRINT TAB(15)
350        PRINT "B1 = 1/INT (B1 * 10000 + .5) / 10000"
360        PRINT TAB(30)
370        PRINT "R(1) = 1/R(1)"
380        PRINT
390        PRINT "INICIO! ("A51"1"1851"1)"
400        PRINT TAB(20)
410        PRINT "FIN! ("A61"1"1861"1)"
420        PRINT
430        PRINT "-----"
440        PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
450        PRINT TAB(15)
460        PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
470        PRINT TAB(30)
480        PRINT "R(2) = 1/R(2)"
490        PRINT
500        PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
510        PRINT TAB(20)
520        PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
530        PRINT
540        PRINT "-----"
550        PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
560        PRINT TAB(15)
570        PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
580        PRINT TAB(30)
590        PRINT "R(2) = 1/R(2)"
600        PRINT
610        PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
620        PRINT TAB(20)
630        PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
640        PRINT
650        PRINT "-----"
660        PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
670        PRINT TAB(15)
680        PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
690        PRINT TAB(30)
700        PRINT "R(2) = 1/R(2)"
710        PRINT
720        PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
730        PRINT TAB(20)
740        PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
750        PRINT
760        PRINT "-----"
770        PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
780        PRINT TAB(15)
790        PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
800        PRINT TAB(30)
810        PRINT "R(2) = 1/R(2)"
820        PRINT
830        PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
840        PRINT TAB(20)
850        PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
860        PRINT
870        PRINT "-----"
880        PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
890        PRINT TAB(15)
900        PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
910        PRINT TAB(30)
920        PRINT "R(2) = 1/R(2)"
930        PRINT
940        PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
950        PRINT TAB(20)
960        PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
970        PRINT
980        PRINT "-----"
990        PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
1000       PRINT TAB(15)
1010       PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
1020       PRINT TAB(30)
1030       PRINT "R(2) = 1/R(2)"
1040       PRINT
1050       PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
1060       PRINT TAB(20)
1070       PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
1080       PRINT
1090       PRINT "-----"
1100       PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
1110       PRINT TAB(15)
1120       PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
1130       PRINT TAB(30)
1140       PRINT "R(2) = 1/R(2)"
1150       PRINT
1160       PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
1170       PRINT TAB(20)
1180       PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
1190       PRINT
1200       PRINT "-----"
1210       PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
1220       PRINT TAB(15)
1230       PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
1240       PRINT TAB(30)
1250       PRINT "R(2) = 1/R(2)"
1260       PRINT
1270       PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
1280       PRINT TAB(20)
1290       PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
1290       PRINT
1300       PRINT "-----"
1310       PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
1320       PRINT TAB(15)
1330       PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
1340       PRINT TAB(30)
1350       PRINT "R(2) = 1/R(2)"
1360       PRINT
1370       PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
1380       PRINT TAB(20)
1390       PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
1400       PRINT
1410       PRINT "-----"
1420       PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
1430       PRINT TAB(15)
1440       PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
1450       PRINT TAB(30)
1460       PRINT "R(2) = 1/R(2)"
1470       PRINT
1480       PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
1490       PRINT TAB(20)
1500       PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
1510       PRINT
1520       PRINT "-----"
1530       PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
1540       PRINT TAB(15)
1550       PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
1560       PRINT TAB(30)
1570       PRINT "R(2) = 1/R(2)"
1580       PRINT
1590       PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
1600       PRINT TAB(20)
1610       PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
1620       PRINT
1630       PRINT "-----"
1640       PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
1650       PRINT TAB(15)
1660       PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
1670       PRINT TAB(30)
1680       PRINT "R(2) = 1/R(2)"
1690       PRINT
1700       PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
1710       PRINT TAB(20)
1720       PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
1730       PRINT
1740       PRINT "-----"
1750       PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
1760       PRINT TAB(15)
1770       PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
1780       PRINT TAB(30)
1790       PRINT "R(2) = 1/R(2)"
1800       PRINT
1810       PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
1820       PRINT TAB(20)
1830       PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
1840       PRINT
1850       PRINT "-----"
1860       PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
1870       PRINT TAB(15)
1880       PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
1890       PRINT TAB(30)
1900       PRINT "R(2) = 1/R(2)"
1910       PRINT
1920       PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
1930       PRINT TAB(20)
1940       PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
1950       PRINT
1960       PRINT "-----"
1970       PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
1980       PRINT TAB(15)
1990       PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
2000       PRINT TAB(30)
2010       PRINT "R(2) = 1/R(2)"
2020       PRINT
2030       PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
2040       PRINT TAB(20)
2050       PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
2060       PRINT
2070       PRINT "-----"
2080       PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
2090       PRINT TAB(15)
2100       PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
2110       PRINT TAB(30)
2120       PRINT "R(2) = 1/R(2)"
2130       PRINT
2140       PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
2150       PRINT TAB(20)
2160       PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
2170       PRINT
2180       PRINT "-----"
2190       PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
2200       PRINT TAB(15)
2210       PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5) / 10000"
2220       PRINT TAB(30)
2230       PRINT "R(2) = 1/R(2)"
2240       PRINT
2250       PRINT "INICIO! ("A71"1"1871"1)"
2260       PRINT TAB(20)
2270       PRINT "FIN! ("A81"1"1881"1)"
2280       PRINT
2290       PRINT "-----"
2300       PRINT "A2 = 1/INT (A2 * 10000 + .5) / 10000"
2310       PRINT TAB(15)
2320       PRINT "B2 = 1/INT (B2 * 10000 + .5
```

```

2430 IF S3% = "S" THEN 1610
2440 PRINT : PRINT : PRINT : PRINT
2450 RETURN
2460 REM FORMA TABELA
2470 DIM X$(N), Y$(N), TS(N), AP$(N), EP$(N)
2480 DIM D$(N), ED$(N)
2490 E1 = 1: E2 = 1: C1 = 5: C2 = 5
2500 E3 = 1: C3 = 5
2510 FOR I = 1 TO N
2520 NC = 1
2530 NR = X(I) / CC
2540 GOSUB 3420
2550 X$(I) = NR%
2560 IF E1 < LEN (X$(I)) THEN E1 = LEN (X$(I))
2570 NC = 2
2580 NR = Y(I)
2590 GOSUB 3420
2600 Y$(I) = NR%
2610 IF E2 < LEN (Y$(I)) THEN E2 = LEN (Y$(I))
2620 NC = 1
2630 NR = X(I)
2640 GOSUB 3420
2650 TS(I) = NR%
2660 IF E3 < LEN (TS(I)) THEN E3 = LEN (TS(I))
2670 NEXT I
2680 R1 = E1: IF C1 > R1 THEN R1 = C1
2690 R2 = E2: IF C2 > R2 THEN R2 = C2
2700 R3 = E3: IF C3 > R3 THEN R3 = C3
2710 PRINT "..."
2720 REM ER = ERRO MEDIDA CM
2730 REM AP(I) = AREA PARCIAL I
2740 REM EP(I) = ERRO DA AREA I
2750 REM IA = AREA TOTAL
2760 REM EI = ERRO AREA TOTAL
2770 NC = 3
2780 E3 = 1: F3 = 1: C3 = 6
2790 FOR I = 2 TO N
2800 NR = D(I) * TA
2810 GOSUB 3420
2820 AP$(I) = NR%
2830 IF E3 < LEN (AP$(I)) THEN E3 = LEN (AP$(I))
2840 NR = EP(I)
2850 GOSUB 3420
2860 EP$(I) = NR%
2870 IF F3 < LEN (EP$(I)) THEN F3 = LEN (AP$(I))
2880 NEXT I
2890 R3 = E3 + F3 + 1: IF C3 > R3 THEN R3 = C3
2900 REM D(I) = AREA PARCIAL / AREA TOTAL
2910 REM ED(I) = ERRO DE D(I)
2920 E4 = 1: F4 = 1: C4 = 10
2930 FOR I = 2 TO N
2940 NR = D(I)
2950 GOSUB 3420
2960 D$(I) = NR%
2970 IF E4 < LEN (D$(I)) THEN E4 = LEN (D$(I))
2980 NR = (EP(I) + EI + D(I)) / IA
2990 GOSUB 3420
3000 ED$(I) = NR%

```

```

1890 GET S1%
1900 PRINT "..."
1910 IF S1% < > "S" AND S1% < > "N" THEN 1870
1920 IF S1% = "N" THEN 1980
1930 Z1 = 1
1940 W1 = V1(I)
1950 I3 = R1: J3 = S
1960 A3 = X1(I): B3 = Y1(I)
1970 GOTO 1990
1980 NEXT I
1990 FOR I = NG TO 1 STEP -1
2000 R = M% * (X1(I) - X1)
2010 S = M% * (Y2 - Y1(I))
2020 HPLOT R, S TO LX, S
2030 IF Y1(I) = 1 THEN 2140
2040 VIAB 23
2050 PRINT "TERMINA A RETA ADQUI?(S/N)";
2060 GET S2%
2070 PRINT "..."
2080 IF S2% < > "S" AND S2% < > "N" THEN 2040
2090 IF S2% = "N" THEN 2140
2100 Z2 = 1
2110 I4 = R1: J4 = S
2120 A4 = X1(I): B4 = Y1(I)
2130 GOTO 2150
2140 NEXT I
2150 PRINT : PRINT : PRINT : PRINT
2160 SX = 0: SY = 0: SP = 0: XO = 0: YO = 0
2170 NA = Z2 - Z1 + 1
2180 IF NA < = 1 THEN 1610
2190 FOR I = Z1 TO Z2
2200 SX = SX + X1(I)
2210 SY = SY + Y1(I)
2220 SP = SP + X1(I) * Y1(I)
2230 XO = XO + X1(I) * X1(I)
2240 YO = YO + Y1(I) * Y1(I)
2250 NEXT I
2260 XX = XO - SX * SX / NA
2270 YY = YO - SY * SY / NA
2280 XY = SP - SX * SY / NA
2290 B = XY / XX
2300 A = SY / NA - B * SX / NA
2310 R2 = XY * XY / (XX * YY)
2320 VIAB 21
2330 PRINT "A=Coef.Linear B=Coef.Angular da reta"
2340 A = INT (A * 10000 + .5) / 10000
2350 B = INT (B * 10000 + .5) / 10000
2360 R2 = INT (R2 * 10000 + .5) / 10000
2370 PRINT "A= "A1" B= "B1" R2= "R2
2380 VIAB 24
2390 PRINT "QUEER IENIAR OUTRA RETA?(S/N)";
2400 GET S3%
2410 PRINT "..."
2420 IF S3% < > "S" AND S3% < > "N" THEN 2380

```

```

3010 IF F4 < LEN (ED$(1)) THEN F4 = LEN (ED$(1))
3020 NEXT I
3030 R4 = E4 + F4 + 1: IF C4 > R4 THEN R4 = C4
3040 G1 = INT ((R1 - E1) / 2) : G2 = INT ((R2 - E2) / 2)
3050 G3 = INT ((R3 - E3 - F3 - 1) / 2) : G4 = INT ((R4 - E4 - F4 - 1) / 2)
3060 G5 = INT ((R5 - E5) / 2)
3070 H1 = INT ((R1 - C1) / 2) : H2 = INT ((R2 - C2) / 2) : H3 = INT ((R3 - C3) / 2)
3080 REM FORMA TABELA
3090 PR# 1
3095 PRINT : PRINT
3100 E = 3
3110 R = R1 + R2 + R3 + R4 + R5 + 4 * E + 2
3120 PRINT TAB( 5) :
3130 GOSUB 3570
3140 PRINT TAB( 6) :
3150 PRINT SPC( R1 - H1 - C1) "X(CM)" :
3160 PRINT SPC( H1 + E + R2 - H2 - C2) "Y(CM)" :
3170 PRINT SPC( H2 + E + R3 - H3 - C3) "A(CM)" :
3180 PRINT SPC( H3 + E + R4 - H4 - C4) "O-A/Atotal" :
3190 PRINT SPC( H4 + E + R5 - H5 - C5) "t(me)" :
3200 PRINT TAB( 5) :
3210 GOSUB 3570
3220 FOR I = 1 TO N
3230 PRINT TAB( 6) :
3240 PRINT SPC( R1 - G1 - LEN (X$(I))) X$(I) :
3250 PRINT SPC( G1 + E + R2 - G2 - LEN (Y$(I))) Y$(I) :
3260 IF I = 1 THEN 3350
3270 PRINT SPC( G2 + E + R3 - G3 - F3 - 1 - LEN (AP$(I))) AP$(I) :
3280 PRINT "-" :
3290 PRINT SPC( F3 - LEN (EP$(I))) EP$(I) :
3300 PRINT SPC( G3 + E + R4 - G4 - F4 - 1 - LEN (OS$(I))) OS$(I) :
3310 PRINT "-" :
3320 PRINT SPC( F4 - LEN (ED$(I))) ED$(I) :
3330 PRINT SPC( G4 + E + R5 - G5 - LEN (TS$(I))) TS$(I) :
3340 GOTO 3360
3350 PRINT SPC( G2 + 3 * E + R3 + R4 + R5 - G5 - LEN (TS$(I))) TS$(I) :
3360 NEXT I
3370 PRINT TAB( 5) :
3380 GOSUB 3570
3385 PRINT : CHR$( 12) :
3390 PR# 0
3395 PRINT " "
3400 END
3410 REM ACERTA CASAS NC CASAS DECIMAIS-----
3420 NS = NR
3430 IF NC = 0 THEN 3540
3440 IF NR = 0 THEN 3450
3450 NR$ = STR$( INT ( ABS (NR) * 10 ^ NC + .5) / (10 ^ NC))
3460 NS$ = RIGHT$( STR$( INT ( VAL (NR$) * 10 ^ NC)), NC)
3470 FOR L = 1 TO NC
3480 IF LEN (NS$) < NC THEN NS$ = "0" + NS$
3490 NEXT L
3500 NV$ = STR$( INT ( VAL (NR$)))

```

```

3510 NR$ = NV$ + "." + NS$
3520 IF NS < 0 THEN NR$ = "-" + NR$
3530 RETURN
3540 NR$ = STR$( INT ( ABS (NR) + .5))
3550 IF NR < 0 THEN NR$ = "-" + NR$
3560 RETURN
3570 REM COLOCA-----
3580 FOR I = 1 TO R
3590 PRINT "-" :
3600 NEXT I
3610 PRINT " "
3620 RETURN
3630 HPLOT 0, J1 TO I1, J1
3640 HPLOT 0, J2 TO I2, J2
3650 RETURN
3660 REM IMPRIME GRAFICO
3670 D$ = CHR$( 4)
3680 E$ = CHR$( 9)
3690 PRINT D$
3700 PRINT D$ "PR#1"
3705 PRINT : PRINT
3710 PRINT E$ "6"
3720 PRINT D$ "PR#0"
3730 TEXT : HOME
3740 RETURN
?

```

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. DAMASKIN, B.B.; PETRII, O.A.; BATRAKOV, V.V. .
Adsorption of Organic Compounds on Electrodes.
 New York, Plenum Press, 1971. part II.
02. BAGOTZKY, V.S. & VASSILIEV, Yu.B. Electrochim. Acta,
 11: 1439, 1966.
03. VASSILIEV, Yu, B. & BAGOTZKY, V.S. Russ. Chem. Rev.,
 44; 913, 1975.
04. ARVÍA, A.J. & GIORDANO, M.C. Introduccion a la
Electrocatalisis, Washington, D.C., Secretaria
 General de la O.E.A., 1983. Cap. 1.
05. GONÇALVES, R.S. & RABOCKAI, T. Z. Physik. Chem., 131:
 181, 1982.
06. GONÇALVES, R.S.; TRIACA, W.E.; RABOCKAI, T. Anal.
Letters, 18 (A8), 957, 1985.
07. SUMODJO, P.T.A. & RABOCKAI, T. An. IV Simp. Bras.
 Eletroquim. Eletroanal., 1984, p. 247.
08. SUMODJO, P.T.A.; TESTAGROSSA, H.; RABOCKAI, T. An.
 III Simp. Bras. Eletroquim. Eletroanal., 1982, p. 71.
09. SUMODJO, P.T.A. & RABOCKAI, T. An. V Simp. Bras.
 Eletroquim. Eletroanal., 1986, p. 19.
10. SILVA, E.J. da; SUMODJO, P.T.A.; RABOCKAI, T. An. V
 Simp. Bras. Eletroquim. Eletroanal., 1986, p. 25.
11. FUGIVARA, C.S.; SUMODJO, P.T.A.; RABOCKAI, T. An. V
 Simp. Bras. Eletroquím. Eletroanal., 1986, p. 764.

12. CHRISTOV, M.V. & SOKOLOVA, E.J. J. Electroanal. Chem.,
175: 183, 1984.
13. CHIALVO, A.C.; TRIACA, W.E.; ARVIA, A.J. J. Electroanal. Chem., 146: 93, 1983.
14. BURKE, L.D. Oxide growth and oxygen evolution on noble metals. In: TRASATTI, S. Electrodes of conductive metallic oxides, Amsterdam, Elsevier Scientific Company, 1980. Part A. p. 141.
15. KOSLOWSKA, H.A.; CONWAY, B.E.; SHARP, W.B.A. J. Electroanal. Chem., 43: 9, 1973.
16. ARVIA, A.J. & GIORDANO, M.C. Introduccion a la Electrocatalisis, Washington, D.C., Secretaria General de la O.E.A., 1983. Cap. 6.
17. MARCOS, M.L.; VARA, J.M.; GONZALES-VELASCO, J.; ARVIA, A.J. J. Electroanal. Chem., 224: 189, 1987.
18. MULLER, E. Z. Elektrochem., 29: 264, 1923; 33: 561, 1927, MULLER, E. & TANAKA, S. Z. Elektrochem., 34: 256, 1928.
19. PAVELA, T.O. Ann. Acad. Sci. Fennicae, 2: 59, 1954.
20. PODLOVCHENKO, B.I.; FRUMKIN, A.N.; STENIN, V.F. Soviet. Electrochem. 4, 1968.
21. MULLER, E. Z. Elektrochem. 29: 264, 1923; 33: 561, 1927; 27: 557, 1921.
22. SHLYGIN, A.I. & BOGDANOVSKY, G.A. Zh. Fiz. Khim., 31: 2428, 1957; 34: 57, 1960.
23. PETRII, O.A.; PODLOVCHENKO, B.I.; FRUMKIN, A.N.; LAL, H. J. Electroanal. Chem., 11: 12, 1966.

24. FRUMKIN, A.N. & PODLOVCHENKO, B.I. Dokl. Phys. Chem. -
Proc. Acad. Scien. USSR, 150: 418, 1963.
25. PODLOVCHENKO, B.I. & GORGONOVA, E.P. DOKL AKAD NAUK
SSSR, 156: 673, 1964.
26. BESKOROVAINAYA, S.S.; VASIL'EV, Yu.B.; BAGOTSKII, V.S.
Soviet. Electrochem., 2: 154, 1966.
27. BESKOROVAINAYA, S.S.; VASIL'EV, Yu.B.; BAGOTSKII, V.S.
Soviet. Electrochem., 1: 691, 1965.
28. WOLTER, O.; GIORDANO, C.; HEITBAUM, J.; VIELSTICH, W.
Proc. Symp. on Electrocatalysis. The Electrochemical
Society. Minneapolis, 1981.
29. LAMY, C. Electrochim. Acta, 29: 1582, 1984.
30. BREITER, M.W. J. Electroanal. Chem., 14, 407, 1967;
15: 221, 1967.
31. LEIVA, E.P.M. & GIORDANO, M.C. J. Electroanal. Chem.,
158: 115, 1983.
32. SOBROWSKI, J. & WIECOWSKI, A. J. Electroanal. Chem.,
34: 185, 1972.
33. BEDEN, B.; LAMY, C.; BEWICK, A.; KUNIMATSU, K. J.
Electroanal. Chem., 121: 343, 1981.
34. BAGOTZKY, V.S.; VASSILIEV, Yu.B.; KHAZOVA, O.A.;
SEDOVA, S.S. Electrochim. Acta, 16: 913, 1971.
35. PODLOVCHENKO, B.I.; PETRY, O.A., FRUMKIN, A.N.; LAL, H.
J. Electroanal. Chem., 2: 1, 1966.
36. PODLOVCHENKO, V.I. Sov. Electrochem., 1: 84, 1965.
37. PIERSMA, B.J. Electrosorption. In: GILEADI, E.,
Plenum Press, 1967. Cap. 2, p. 47.

38. PODLOVCHENKO, B.I. & STENIN, V.F. Sov. Electrochem.,
3: 649, 1967.
39. NIKOLOV, I.; YANCHUK, B.; BESKOROVAINAYA, S.S.;
VASIL'EV, Yu.B.; BAGOTSKII, V.S. Sov. Electrochem.,
6: 585, 1969.
40. GILEADI, E. & CONWAY, B.E. The Behaviour of
Intermediates in Electrochemical Catalysis. In:
BOCKRIS, J.O'M. & CONWAY, B.E. Modern Aspects of
Electrochemistry. Washington, Butterworths, 1964.
3, Cap. 5.
41. BIEGLER, T. & KOCH, D.F.A. J. Electrochem. Soc., 114:
904, 1967.
42. RAICHEVA, S.N.; CHRISTOV, M.V.; SOKOLOVA, E.I.
Electrochim. Acta, 26: 1669, 1981.
43. BESKOROVAINAYA, S.S.; VASIL'EV, Yu. B.; BAGOTSKII, V.S.
Sov. Electrochem., 1: 610, 1965.
44. KAZARINOV, V.E. & DOLIDZE, S.V. Sov. Electrochem., 9:
1119, 1973.
45. HORANYI, GY. & NOVAK, M. Acta Chim. Acad. Scien. Hung.
75: 271, 1973.
46. HORANYI, G. J. Electroanal. Chem., 51: 163, 1974.
47. NOVAK, M.; LANTOS, J.; MARTA, F. Acta Phys. et Chem.
Szeged, 18: 151, 1972.
48. BRUMMER, S.B. & MAKRIDES, A.C. J. Phys. Chem., 68:
1448, 1964.
49. TAYLOR, A.H.; PEARCE, R.D.; BRUMMER, S.V. Trans.
Faraday Soc., 67: 801, 1971.

50. LOTVIN, B.M. & VASIL'EV, Yu. B. Sov. Electrochem., 21: 285, 1985.
51. SOKOLOVA, E. Electrochim. Acta, 20: 323, 1975.
52. SOKOLOVA, E. Electrochim. Acta, 24: 147, 1979.
53. SIDHESWARAM, P. & LAL. H. J. Electroanal. Chem., 45: 152, 1973.
54. GRUBB, A.T. Nature, 198: 883, 1963.
55. CONWAY, B.E. Theory and Principles of Electrode Processes. New York, Ronald Press, 1965. p.136.
56. SRINIVASAN, S.; WROBLOWA, H.; BOCKRIS, J.O'M. Adv. Catalysis, 17: 351, 1967.
57. BREITER, M.W. Electrochemical processes in fuel cells. Berlin, Springer-Verlag, 1969.
58. SAKELLAROPOULUS, G.P. Adv. Catalysis, 30: 217, 1980.
59. A. CIMINO & CARRA, S. Chemisorption and Catalysis on Metal Oxides. In: TRASATTI, S.. Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company. 1980, Part. A, Cap. 2, p. 97.
60. DHAR, H.P.; CONWAY, B.E.; JOSHI, K.M. Electrochim. Acta, 18: 789, 1973.
61. BOCKRIS, J.O'M. & SWINKELLS, D.A.J. J. Electrochem. Soc., 111: 736, 1964.
62. LAVIRON, E. Voltammetric Methods for the Study of Adsorbed Species. In: BARD, A.J. Electroanalytical Chemistry. New York, Marcel Dekker. Inc., 1982. 12, p.53.

63. BATRAKOV, V.V.; DAMASKIN, B.B. Sov. Electrochem., 11: 882, 1975.
64. WILL, F.G. J. Electrochem. Soc., 110: 145, 1963.
65. WILL, F.G. J. Electrochem. Soc., 133: 454, 1986.
66. WOODARD, F.E. & REILLEY, C.N. J. Electroanal. Chem., 167: 65, 1984.
67. MONTENEGRO, M.I. & PLETCHER, D. J. Electroanal. Chem., 200: 371, 1986.
68. ARVIA, A.J. Israel J. of Chemistry, 18: 89, 1979.
69. GILMAN, S. J. Electroanal. Chem., 7: 382, 1964.
70. WOODS, R. Chemisorption at Electrodes: Hydrogen and Oxygen on Noble Metals and their Alloys. In: BARD, A.J. Electroanalytical Chemistry. New York. Marcel Dekker, Inc., 1976. 9. p. 01.
71. KHRUSHCHEVA, E.I.; TARASEVICH, M.R. Russian Chem. Rev., 47: 416, 1978.
72. BIEGLER, T.; RAND, D.A.J.; WOODS, R. J. Electroanal. Chem., 29: 269, 1971.
73. MacDONALD, D.D. Transient Techniques in Electrochemistry. New York, Plenum Press, 1977. p. 33.
74. WOODARD, F.E.; HANAFEY, M.K.; REILLEY, C.N. J. Electroanal. Chem., 167: 43, 1984.
75. ASSUMPÇÃO, R.M.V. & MORITA, T. Manual de soluções, reagentes e solventes. São Paulo, Edgard Bucher p. 247.

76. Application note 108 "Why Deaeration ... and how,
Princeton Applied Research, 1974.
77. MEITES, L. & SHIA, G. A. - J. Electroanal. Chem., 87:
369, 1978.
78. SUSTERSIC, M.G.; CORDOVA, R.; TRIACA, W.E.; ARVIA, A.J.
J. Electrochem. Soc., 127: 1242, 1980.
79. CAPON, A & PARSONS, R. J. Electroanal. Chem., 45: 205,
1973.
80. SRINIVASAN, S. & GILEADI, E. Electrochim. Acta, 11:
321, 1966.
81. PLETCHER, D. & SOLIS, V. Electrochim. Acta, 27: 775,
1982.
82. CONVWAY, B.E. Reactions of hydrogen and organic
substances with and at anodic oxide films at
electrodes. In: TRASATTI, S. Electrodes of
Conductive Metallic Oxides, Amsterdam, Elsevier
Scientific Publishing Company, 2: 433, Part B, 1980.