Márcia Elizângela Paulino

Estudos eletroquímicos e fundamentais da reação de oxidação
de etanol

Tese apresentada ao Instituto de Química de São
Carlos da Universidade de São Paulo como parte
dos requisitos para a obtenção do título de doutor
em ciências.

Área de concentração: Físico - Química

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez

São Carlos
2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade exclusiva do autor.

São Carlos, 10 de abril de 2012

Márcia Elizângela Paulino

*Dedico aos meus pais, aos meus
irmãos, às minhas irmãs, pelos
estímulos e esforços que fizeram
durante todos esses anos que me
dediquei aos estudos. Aos meus
sobrinhos e sobrinhas e ao meu
esposo pelo seu carinho.*

Desejo aqui expressar minha gratidão ao Prof. Dr. Ernesto Gonzalez por dar-me o início na carreira científica, pelo seu incondicional apoio, pela paciência e por compartilhar seus conhecimentos. Considero esse momento oportuno e valioso, porque aqui fica registrada a confiança depositada em mim para realizar esse trabalho e principalmente a amizade e os bons conselhos dados nos momentos oportunos, não somente aqueles no que diz respeito à Ciência, mas também à vida. A todos os companheiros do Grupo de Eletroquímica. As boas amizades que cultivei durante esses anos no IQSC. Oportunamente agradeço ao Prof. Dr. Juan Feliu pela sua colaboração e apoio permanente durante o período de estudos que realizei na Universidad de Alicante. As companheiras que tive em Alicante e também a todos que tornaram agradáveis os dias em que ali estive expresso aqui todo meu carinho. A Silvia e a Andréia pela ajuda, compreensão e amizade.

À agência CAPES pelo aporte financeiro que sem esse seria mui dificultosa a caminhada e também pela concessão do benefício para realização dos estudos junto à Universidad de Alicante. Convênio CAPES/MECD Referência Processo 106/06.

RESUMO

O desenvolvimento de sistemas eletroquímicos que produzam energia limpa, a baixo custo, além de contribuir com a redução dos problemas de saúde, esses causados pelo uso indiscriminado dos atuais combustíveis, tem despertado o interesse em compreender a reação de oxidação eletroquímica do etanol para emprego em sistemas de energia. O contexto abordado neste estudo se refere a reação de oxidação de etanol no seu aspecto mais fundamental. Para tal finalidade foram empregadas diferentes superfícies cristalográficas de platina, devido a ampla estabilidade desse metal em diferentes meios eletrolíticos. Os estudos também seguiram sob modificação dessas superfícies por adição do metal ródio. Nesse aspecto os resultados mostraram que para superfícies que possuem terraços de comprimento entre sete e catorze átomos combinados com ródio, o qual se depositou sob os degraus, as densidades de corrente obtidas durante o progresso da reação, ainda que possuam baixa intensidade, apresentaram potenciais mais negativos para iniciar o processo de conversão de espécies pré-adsorvidas a monóxido de carbono e também de monóxido de carbono a dióxido de carbono. Os estudos foram conduzidos usando técnicas de voltametria cíclica onde foi abordada a estrutura das superfícies e a relação entre densidade de corrente e potencial além da quantificação de cargas. Os produtos formados, como também a preferência reacional foram determinados empregando a técnica de espectroscopia no infravermelho.

ABSTRACT

The development of electrochemical systems that produce clean energy, reducing costs, and contributing to the reduction of health problems, those caused by the indiscriminate use of current fuels has raised interest in understanding the electrochemical oxidation reaction of ethanol for use in power systems. The study discussed in this context refers to the oxidation of ethanol at its most fundamental level. For this purpose were employed different crystallographic surfaces of platinum, because of the high stability of this metal in different electrolytic media. The studies also followed on surface modification by metal rhodium. In this aspect the results showed that for surfaces that have terraces of length between seven and fourteen atoms combined with rhodium atoms deposited on the steps, even though current densities were low, showed more negative potential to start the conversion process of species pre-adsorbed to carbon monoxide as well as carbon monoxide to carbon dioxide. The studies were conducted using cyclic voltammetry to investigate the effect of the structure of surfaces and the relationship between current density and potential and the quantification of charges. The formed products, as well as the preferential reactions paths for reaction were conducted using the infrared spectroscopy technique.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Célula a combustível unitária de membrana trocadora de prótons. As partes internas estão indicadas no esquema.	23
FIGURA 2. Curvas de polarização para a célula a combustível de H_2/O_2 em temperaturas de 70°C e 80°C. Anodo alimentado com gás H_2 e catodo com gás O_2	26
FIGURA 3. Análise empregando a técnica de espectroscopia de impedância (EIE) através da variação de temperatura no sistema de célula a combustível de H_2/O_2 para os potenciais de 400mV e 800mV. 27	
FIGURA 4. Esquema sugerido para a reação de eletrooxidação do etanol, indicando as possíveis reações paralelas bem como os intermediários formados. Material retirado da ref. [42] salvo algumas modificações.	35
FIGURA 5. Resultado para depósito de sulfato de ródio (III) sobre superfície de Pt(554) em meio ácido, à velocidade de varredura de $20mV.s^{-1}$ (ERH).	41
FIGURA 6. Representação do sistema cúbico de face centrada (<i>fcc</i>) para uma célula unitária que é a menor parte que constitui um cristal.	44
FIGURA 7. Diferentes suportes para montagem de eletrodos monocristalinos. Nos três tipos de suporte o eletrodo pode ser submetido ao tratamento térmico, sendo que em (a) e (b) há a necessidade de rápido manuseio para montagem após resfriamento e em (c) o eletrodo já está pronto para uso após tratamento e posterior resfriamento.	48
FIGURA 8. Um modelo de eletrodo monocristalino de platina usado para este trabalho de investigação.49	
FIGURA 9. Representação do corte em um cubo do sistema cartesiano para as faces de baixo índice de Miller, para o sistema cúbico de face centrada (<i>fcc</i>), onde na sequência vemos primeiramente a face Pt(100), seguida por Pt(110) e Pt(111).	50
FIGURA 10. (A) Modelo de esferas rígidas para a superfície Pt(100) para o sistema cúbico de face centrada. Em (B) se apresenta o voltamograma cíclico de eletrodo de platina com face cristalográfica (100) em eletrólito de 0,1 molar de ácido sulfúrico a velocidade de varredura de $50 mV.s^{-1}$ e RHE sendo o eletrodo de referência.	52
FIGURA 11. Representação de um triângulo estereográfico onde os extremos mostram a posição dos planos de base e também indicam a posição de zonas que compõem os planos intermediários para cada série cristalográfica.	54
FIGURA 12. Curva de corrente-potencial para eletrodo de Pt(111) em eletrólito de $0,1mol.L^{-1} H_2SO_4$. $dE/dt = 50mVs^{-1}$ vs. RHE. Enfatizando a presença dos picos anômalos característicos nesta face cristalográfica em eletrólito de ácido sulfúrico.	59
FIGURA 13. Curvas de voltametria cíclica em eletrólito de $0,1mol.L^{-1} H_2SO_4$ para as superfícies de baixo índice de Miller: Pt(111), Pt(110) e Pt(100). $dE/dt = 50mV.s^{-1}$ (RHE).	62
FIGURA 14. Célula espectroeletroquímica de infravermelho de camada fina para uso no modo de reflexão externa.	65
FIGURA 15. Espectros de infravermelho (SPAIRS – Single Potential Alteration FTIR) de $0,5 mol.L^{-1} CH_3CH_2OH$ em ácido fosfórico obtido em célula de camada fina sobre eletrodo de Pt(111). Para cada potencial obtido a $10mV.s^{-1}$ vs. RHE, 260 interferogramas foram adicionados para aumentar o	

<p> sinal, com resolução de 8cm^{-1}. Os espectros de infravermelho foram acoplados com voltametria cíclica a 2mV.s^{-1}. Neste caso usou-se luz <i>p</i>-polarizada..... </p>	66
<p> FIGURA 16. Balão de resfriamento para o eletrodo após <i>flame annealing</i>. Para tal finalidade era preenchido até a metade com água e se introduziam gases criando uma atmosfera de gases argônio e hidrogênio, para desoxigenar a água que servia para proteger a superfície do eletrodo durante o manuseio fora da célula, ou seja, ao ar livre. </p>	71
<p> FIGURA 17. Arranjo esquemático experimental para mostrar as partes que compõem uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: CE, WE e RE. </p>	73
<p> FIGURA 18. Curvas de corrente-potencial de superfícies escalonadas que compõem partes da série Pt(s)[n(111)x(111)]. A varredura catódica foi suprimida parcialmente para melhor visualização dos picos característicos de cada superfície. Os dados foram analisados em eletrólito suporte de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 a 50mV.s^{-1} e eletrodo de referência de hidrogênio (ERH)..... </p>	80
<p> FIGURA 19. Curvas de corrente-potencial de superfícies escalonadas que compõem partes da série Pt(s)[n(111)x(100)]. A varredura catódica foi suprimida para melhor visualização dos picos característicos de cada superfície. Os dados foram analisados em eletrólito suporte de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 a 50mV.s^{-1} e eletrodo de referência ERH. </p>	84
<p> FIGURA 20. Curvas de corrente-potencial de superfícies escalonadas que compõem partes da série Pt(s)[n(100)x(110)]. A varredura catódica foi suprimida para melhor visualização dos picos característicos de cada superfície. Os dados foram analisados em eletrólito suporte de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 a velocidade de varredura de 50mV.s^{-1} e eletrodo de referência de hidrogênio (RHE). </p>	87
<p> FIGURA 21. Medida de corrente-potencial para as superfícies Pt(100), Pt(110) e Pt(111) em eletrólito suporte de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4. $dE/dt = 20\text{mV.s}^{-1}$ e eletrodo de referência de hidrogênio (RHE). O <i>inset</i> da figura corresponde às mesmas faces cristalográficas, porém em eletrólito de ácido sulfúrico. </p>	91
<p> FIGURA 22. Fórmula estrutural dos ácidos sulfúrico e fosfórico. Observemos que as estruturas mostram dois átomos de hidrogênio ionizáveis no caso do H_2SO_4 e três átomos de hidrogênio ionizáveis para o H_3PO_4. Esses átomos de hidrogênio são ionizáveis seguindo as equações mostradas anteriormente. </p>	93
<p> FIGURA 23. A mudança da concentração hidrogeniônica na solução de ácido fosfórico para o perfil voltamétrico da Pt(111). A concentração de $0,85\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 corresponde ao $\text{pH} = 1$. $dE/dt = 20\text{mV.s}^{-1}$. Eletrodo de referência de hidrogênio (RHE)..... </p>	94
<p> FIGURA 24. Curvas de corrente-potencial de superfícies escalonadas que compõem partes da série Pt(s)[n(111)x(111)]. A varredura catódica foi suprimida para melhor visualização dos picos característicos de cada superfície. Os dados foram analisados em eletrólito suporte de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 em $dE/dt = 20\text{mV.s}^{-1}$ e eletrodo de referência de hidrogênio (RHE). </p>	95
<p> FIGURA 25. Comportamento da carga da denominada onda anômala obtida em eletrólito de ácido sulfúrico e ácido fosfórico para os eletrodos de Pt(111), Pt(10 10 9), Pt(776), Pt(554) e Pt(775)..... </p>	96
<p> FIGURA 26. (A) Processo de deposição de Rh^{+3} em Pt(111). (B) Curvas de corrente-potencial: a linha (____) corresponde à Pt(111) e a linha (----) ao eletrodo Pt(111) modificado pelo depósito de ródio..... </p>	102
<p> FIGURA 27. Deposição de ródio sobre as superfícies Pt(111) e Pt(10 10 9) em função do tempo. Especificamente neste caso a concentração foi de 10^{-5}mol.L^{-1} Rh^{+3} em solução de ácido sulfúrico. $dE/dt = 50\text{mV.s}^{-1}$..... </p>	103

- FIGURA 28. Ilustração mostrando a maneira de como ocorre o processo de deposição de ródio em Pt (10 10 9), Pt (776) e Pt (554), respectivamente. A deposição se realizou em solução ácida contendo íon ródio na concentração de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Rh}^{+3}$. Na figura por clareza representou apenas alguns ciclos do depósito.....105
- FIGURA 29. Típico voltamograma cíclico para um eletrodo massivo de Rh(111) obtido em eletrólito de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ sob velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1}107
- FIGURA 30. No gráfico está mostrado a relação entre a diminuição do pico de hidrogênio em função da formação do pico de ródio sobre as superfícies de Pt(776) e Pt(554).109
- FIGURA 31. Gráfico de carga do pico de ródio em função do número de ciclos voltamétricos para a deposição do metal. As superfícies modificadas por ródio são Pt(111), Pt(776) e Pt(554).111
- FIGURA 32. Típico perfil de voltametria para oxidação de etanol sobre diferentes superfícies de platina monocristalina. As condições experimentais correspondem a $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em eletrólito suporte de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} . (RHE). O *inset* da figura corresponde a oxidação de etanol sobre superfície de Pt(111) obtido nas mesmas condições experimentais.114
- FIGURA 33. Relação entre a densidade de corrente de pico anódico (j_{pa}) em função do aumento da densidade de degraus para superfícies que compõem partes da série (111)x(111).119
- FIGURA 34. Curvas de voltametria cíclica mostrando a reação da oxidação de $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ para as superfícies de Pt(110), Pt(111), Pt(10 10 9), Pt(554) e Pt(775). Todos os voltamogramas foram obtidos em velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} . Eletrodo de referência: RHE.123
- FIGURA 35. Dependência do máximo da densidade de corrente (j_{pa}) e do potencial de pico (E_{pa}) ambos em função da densidade de degraus para o primeiro pico da varredura positiva obtidos durante estudo da reação de oxidação de $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em eletrólito suporte de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$124
- FIGURA 36. Oxidação de etanol sobre as superfícies de (A) Pt(111) e (B) Pt(776). As condições experimentais são: $0,05 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HClO}_4$. $dE/dt = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (RHE).125
- FIGURA 37. Caracterização das superfícies cristalográficas usando a técnica de voltametria cíclica. Em eletrólito de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HClO}_4$ tem-se o perfil de uma superfície sem degraus (A) Pt(111) e uma superfície escalonada em (B) Pt(776). $dE/dt = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (RHE).126
- FIGURA 38. Estudo comparativo em eletrólito de ácido sulfúrico e ácido fosfórico. (A) máximo da densidade de corrente em função da densidade de degraus e (B) dependência do potencial de pico em função da densidade de degraus.128
- FIGURA 39. A reação de oxidação de $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em diferentes eletrólitos suportes: $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ e $0,85 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$. Em (A) temos a reação sobre Pt(111) e em (B) a reação sobre Pt(554). $dE/dt = 20 \text{ mV.s}^{-1}$. (RHE).130
- FIGURA 40. Oxidação de etanol em superfícies de platina monocristalina de Pt(111), Pt(10 10 9) e Pt(776), modificadas por metal ródio nos degraus. $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. (RHE). $dE/dt = 20 \text{ mV.s}^{-1}$132
- FIGURA 41. Voltametria cíclica para oxidação de $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em $0,85 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ sobre superfície de Pt(111) e Pt(554) ambas modificadas por ródio. (RHE). $dE/dt = 20 \text{ mV.s}^{-1}$134

- FIGURA 42. Experimentos de cronoamperometria em (A) Pt(111), Pt(10 10 9) e Pt(554) em $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e em eletrólito de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 . ($E = 500\text{mV}$). (B) superfícies de Pt(111) e Pt(554) ambas também modificadas por ródio para $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em $0,85\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 . (RHE).135
- FIGURA 43. Espectros de infravermelho coletados após sucessivos saltos de potencial com eletrodo de Pt(111)/Rh em solução de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 contendo $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Espectro de referência: 60mV ; número de interferogramas coletados: 260; resolução 8cm^{-1}140
- FIGURA 44. Espectros de infravermelho coletados após sucessivos saltos de potencial com eletrodo de (A) Pt(111) e (B) Pt(111)/Rh em solução de $0,85\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 contendo $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Espectro de referência: 60mV ; número de interferogramas coletados: 260; resolução 8cm^{-1}141
- FIGURA 45. Espectros de infravermelho coletados após sucessivos saltos de potencial com eletrodo de (A) Pt(443) e (B) Pt(443)/Rh em solução de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 contendo $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Espectro de referência: 60mV ; número de interferogramas coletados: 260; resolução 8cm^{-1}143
- FIGURA 46. Espectros de infravermelho coletados após sucessivos saltos de potencial com eletrodo de (A) Pt(443) e (B) Pt(443)/Rh em solução de $0,85\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 contendo $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Espectro de referência: 60mV ; número de interferogramas coletados: 260; resolução 8cm^{-1}145

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Sumário das características dos tipos de célula a combustível	21
TABELA 2 - Condições experimentais de operação da célula a combustível unitária.....	25
TABELA 3 - Estrutura do etanol em relação à água e ao metano, bem como suas propriedades físicas.....	32
TABELA 4 - Potencial redox para sulfatos de ródio (III) e (II).....	40
TABELA 5 - Posição no espaço entre as faces intermediárias aos planos base (<i>100</i>), (<i>110</i>) e (<i>111</i>)..	47
TABELA 6 - Área geométrica dos eletrodos de platina, confeccionados pelo método de Clavillier [67]	77
TABELA 7 - Séries que compõem o triângulo estereográfico e as leis que determinam a disposição de cada face no triângulo.....	89
TABELA 8 - Atribuição de bandas para os intermediários e produtos da reação de oxidação de etanol, adquirida mediante a frequências das ligações na região do infravermelho para o espectro	138

SUMÁRIO

Prefácio

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Etanol – produção, economia e aplicação. A contribuição dos defeitos cristalográficos sobre a reação de oxidação	12
1.2	Por que é interessante usar o combustível etanol nos veículos automotores?	16
1.3	Célula a Combustível - Generalidades	19
1.4	Ródio e suas propriedades	39
1.5	Superfícies Cristalográficas	41
1.5.1	Preparação de um monocristal	45
1.5.2	Superfícies de baixo-índice de Miller	49
1.5.3	Superfícies de alto índice de Miller	53
1.6	Objetivo	56
2	INSTRUMENTAÇÃO – TÉCNICAS UTILIZADAS	57
2.1	Comportamento Eletroquímico: Densidade de Corrente em função do Potencial	57
2.2	Voltametria Cíclica	57
2.3	Espectroscopia de Infravermelho	63
3	TÉCNICA EXPERIMENTAL - METODOLOGIA	68
3.1	Preparo das soluções eletrolíticas, limpeza dos materiais, preparo das superfícies monocristalinas e equipamentos técnicos utilizados	68
3.2	Reagentes e soluções eletrolíticas	68
3.3	Materiais de trabalho : Vidraria	69
3.4	Preparo das superfícies monocristalinas	70
3.5	Equipamentos técnicos	72
3.6	Procedimentos Experimental	74
3.6.1	Preparo da solução de ácido fosfórico (H_3PO_4)	75
3.6.2	Preparo da solução de sulfato de ródio(III) [$Rh_2(SO_4)_3$]	75
3.6.3	Execução dos Experimentos	76
4	INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	78
4.1	A contribuição das superfícies cristalográficas na adsorção de ânions	78
4.2	Superfícies cristalográficas modificadas por ródio	97
4.3	Eletro – oxidação de etanol	113
4.3.1	A oxidação de etanol sob eletrodo de platina modificada por ródio	131
4.3.4	Estudo de FTIR – Determinação dos intermediários da reação de oxidação do etanol	136
4.3.4	Pt(111)	139
4.3.4	Pt(443)	142
5	CONCLUSÕES	146
6	BIBLIOGRAFIA	155

1

INTRODUÇÃO

1.1 Etanol – produção, economia e aplicação. A contribuição dos defeitos cristalográficos sobre a reação de oxidação

Popularmente conhecido por etanol, o álcool etílico ou etil álcool, como também chamado por bioetanol, pertence o grupo formado por certas moléculas orgânicas que na química são de grande interesse tanto acadêmico quanto industrial. A obtenção de etanol pode basicamente ser através do processo de fermentação que envolve microorganismos que se utilizam do açúcar fermentável como alimento e este processo têm como produto principal o etanol [1]. Sua aplicação é muito diversificada no cotidiano que inclui desde alimentos, com a produção de insumos para a fabricação de bebidas alcoólicas até a sua participação na indústria automobilística sendo que neste ramo se tornou um dos grandes avanços da história: o combustível [2].

O etanol que na condição de ser um dos mais abundante e renovável produto de fermentação, pode ser obtido convenientemente via processo de fermentação de algumas matérias-primas as quais podem ser classificadas em três grupos distintos, citando-se brevemente os mais relevantes [3]:

- a) matéria-prima contendo sacarose (principalmente da cana-de-açúcar, beterraba e sorgo);
- b) matéria-prima contendo amido (milho, trigo e cevada);
- c) biomassa lignocelulósica (madeira, palha).

O processo para obtenção do etanol, basicamente se concentra nas seguintes vias: através processo de hidratação do etileno (C_2H_4); da biomassa via fermentação de carboidratos naturais, ou materiais que podem ser convertidos em açúcar para posteriormente sofrer o processo de fermentação [4,5]; e também redução de acetaldeído, sendo que este último é economicamente inviável sendo aplicado apenas para fins acadêmicos. A produção via redução de acetaldeído foi posta em prática em 1975, onde o processo industrial de obtenção do etanol via fermentação, produziu 76×10^6 litros enquanto que a rota sintética comparativamente forneceu para o mesmo processo $7,95 \times 10^6$ litros [6]. Ainda que a ordem de grandeza sejam equivalentes, observamos que a rota via fermentação atingiu superior nível de produção.

A origem da cana-de-açúcar está no sudoeste do continente asiático e sua exploração inicial foi principalmente com a espécie *S. officinarum*. O processo de cultivo permitiu o cruzamento dessa espécie com a espécie *Saccharum* com o objetivo de melhoria e resistência às pragas e deste cruzamento surgiram as espécies híbridas que até os dias atuais são cultivadas. O cultivo da cana-de-açúcar tem mostrado melhor comportamento em regiões de clima quente, sendo de extrema importância o clima para esse tipo de cultura. Para proporcionar a germinação e posterior crescimento é importante que o clima apresente uma estação quente e úmida, e para o processo de maturação e acúmulo de sacarose nos colmos é necessário um clima mais frio. Assim, dada a enorme extensão do território brasileiro, que é muito fértil, e também à variedade climática, o cultivo da cana-de-açúcar desenvolveu-se amplamente.

Historicamente, temos que o cultivo da cana-de-açúcar no Brasil se iniciou há muitos anos atrás e está relacionada com a chegada dos colonos portugueses, em 1500 d.C. Este fato introduziu a primeira atividade de cultura agrícola no país, o plantio da cana-de-açúcar, cuja finalidade era única e exclusiva para a produção alimentícia, ou

seja, açúcar, melão entre outros alimentos. Porém, como efeito colateral, essa cultura resultou em importante contribuição para a expansão do país.

Com o passar dos anos, houve as modificações no cenário energético mundial. Atualmente vemos que o cenário mundial é regido em função de alguns fatores: mudanças climáticas, aquecimento global e sustentabilidade, fatores que são decorrentes da crise energética mundial de 1930. Tais fatores influenciaram em muito o cenário energético no Brasil que desde então, até meados de 1990, forçou mudanças no comportamento governamental no que diz respeito à indústria sucroalcooleira que durante todo este período foi monopólio estatal.

Durante muitos anos o Brasil importou o combustível (gasolina)^a para sua frota de veículos. No entanto, em meio a tantas adversidades econômicas enfrentadas no país e com o advento da crise energética global, a busca por fontes alternativas de energia possibilitou que se dirigisse com particular atenção aos alcoóis [7]. Assim, na década de 70 (no ano de 1975) foi implantado o Programa Brasileiro do Açúcar e do Alcool cujo foco era o emprego do álcool, originário da cana-de-açúcar, na forma de combustível, um candidato em potencial a substituto da gasolina para emprego em veículos automotores.

Esse programa estatal foi de grande sucesso, pois estabeleceu medidas para a produção, bem como a armazenagem e distribuição do combustível etanol em todo o território nacional. Tal medida ao longo dos anos cada vez mais tem superado as metas e é modelo, sendo que atualmente esse sistema além de contribuir positivamente com o crescimento da economia brasileira, também é destaque no cenário mundial, tornando o Brasil um dos países com a mais avançada tecnologia na produção, distribuição e

^a Atualmente o Brasil explora o petróleo nacional em plataformas marítima conforme normas da Petrobrás, com uma produção de 2,5 milhões de barris/ dia. (dados de 2009).

emprego do etanol combustível, além de ser um dos maiores produtores de cana-de-açúcar.

Todo esse desenvolvimento foi somente após meados de 1990 em que realmente alavancou e para que atingisse tal posição foi necessário aplicar uma política governamental que reduzisse o preço do suporte do açúcar para que pudesse atender à indústria alcooleira e também favorecer o processo de mistura do etanol à gasolina nos veículos. Isto reduziu o custo das matérias-primas e também favoreceu a demanda do etanol devido manter baixo o valor agregado. Hoje, a região que mais concentra a produção de etanol é a centro-sul sendo detentora de 80% da produção de etanol no país [8,9].

Neste contexto se esclarece brevemente que, ainda que não seja objetivo deste trabalho, a produção açucareira também tem recebido investimento tecnológico e com grande mérito, hoje o país exporta açúcar de excelente qualidade.

De toda a produção mundial de etanol, o Brasil juntamente aos Estados Unidos, respondem por 70% de toda a demanda, sendo os principais líderes, com exploração da cana-de-açúcar e milho, matérias-primas para obtenção do etanol respectivamente. A produção de etanol no Brasil como já especificado outrora está estritamente vinculada ao cultivo da cana-de-açúcar, sendo o produto resultante do processo de fermentação do açúcar.

A cultura da cana-de-açúcar, sempre esteve em expansão no país e atualmente corresponde a um dos setores mais lucrativos da União. Economicamente apresenta uma produção anual de 26 bilhões de litros de etanol, valor muito elevado comparando com o cenário mundial cuja produção está na margem de 67 bilhões de litros/ano. Esta produção elevadíssima se deve ao fato que, a área ofertada para prática de plantio de cana-de-açúcar com finalidade de produzir etanol corresponde [10] a 15% daquele total

de área destinada para a cultura agrícola no país, ou seja, 2,7 milhões de hectares e emprega cerca de 350 destilarias [3,11,12].

Dos 67 bilhões de litros de etanol mundialmente produzido, citado anteriormente, 63% desta produção se destina a fins energéticos através da fermentação de resíduos ricos em lignina, gerado a partir do resíduo de ligno-celulose (bagaço), que é o co-produto do etanol e pode gerar cerca de 458 TWh [13]. No Brasil, o etanol como segunda maior fonte energética, sua participação no cenário energético corresponde a 12,6%, considerando a contribuição do etanol combustível somado à co-produção de eletricidade a partir do bagaço da cana-de-açúcar [12]. De toda a produção nacional 40% são destinadas a substituir o petróleo sendo para uso doméstico e outros 20% corresponde à exportação aos Estados Unidos [1]. De maneira que a principal aplicação do etanol em território brasileiro se destina ao combustível para veículos automotores, respondendo a 50% do mercado de combustíveis na frota de veículos leves^b.

1.2 Por que é interessante usar o combustível etanol nos veículos automotores?

O uso convencional da engenharia de combustão interna empregada em veículos automotores é muito limitado dada a baixa eficiência termodinâmica a qual deve às próprias limitações impostas pelo *ciclo de Carnot*. Esse tipo de sistema para seu funcionamento utiliza combustível fóssil como matéria-prima que durante a combustão (queima do combustível na presença de oxigênio) gera diversos produtos devido à ineficiência dos catalisadores dispostos no escapamento veicular, ou seja, a combustão é incompleta.

^b Dinheiro Rural, pag. 46, edição 82, ano7, agosto 2011.

O processamento incompleto dessas reações catalíticas resulta em danos que em muitos casos são irreversíveis, pois elimina gases tóxicos para a atmosfera e estes provocam destruição da camada de ozônio que protege a Terra da penetração direta dos raios solares que são extremamente nocivos; como também provocam as alterações climáticas (aquecimento global); inversão térmica; efeito estufa devido à formação de uma camada de poluição persistente que impede que o calor seja refletido; chuva ácida que reduz o tempo de vida das construções entre outros.

O petróleo não é fonte primária apenas da gasolina, sendo a matéria-prima para diversos outros derivados que são formados durante o processo de craqueamento. Esses produtos são base para a indústria moderna, de maneira que os problemas ambientais citados resultam de um conjunto de fatores agregados entre si.

Também, há o fato de que a matéria-prima, o petróleo^c, que é constantemente extraída, não se renova em curto espaço de tempo^d e sua constante extração tem mostrado que já atingiu o ápice. Relatos afirmam que a cada tempo é reduzida a quantidade de petróleo nas jazidas disponíveis para exploração. Porém, atualmente foi encontrado petróleo em território brasileiro, na região do pré-sal. Geograficamente a maioria das jazidas se localiza na região do Oriente Médio, que podemos dizer “*trocou a saciedade da água pela riqueza do petróleo*” o que tem gerado muitos conflitos internos como também mundiais envolvendo diversos países.

Considerando essas e outras situações conflitantes de difícil resolução, uma solução alternativa aos derivados do petróleo tem como potencial candidato a

^c Há diversas teorias quanto à origem do petróleo, no entanto a mais aceita é que se formou a partir de detritos orgânicos de origem animal e vegetal resultando em sedimentos milenares no fundo dos lagos e mares, sofrendo transformações químicas ao longo de milhares de anos e é matéria-prima para a gasolina além de produzir outros derivados.

^d É interessante que o leitor faça uma leitura complementar para melhor esclarecimento, buscando por bibliografia especializada sobre o tema.

combustível, o etanol, que é uma substância líquida, incolor e miscível em água, originário de diferentes tipos de biomassa sendo, portanto um recurso renovável e na condição de ser convertido em “tecnologia” além de ser biodegradável [7]. O etanol possui em sua estrutura o oxigênio que supre o potencial para reduzir a emissão de particulados nos veículos movidos através do sistema de compressão-ignição.

Para que ocorra a combustão é imprescindível que haja uma proporção estequiométrica de oxigênio que é o fator determinante, ver **equação 1**. Para o etanol vemos que a presença de oxigênio favorece o processo de combustão e reduz a emissão de particulados como também a formação de hidrocarbonetos e monóxido de carbono^e.

Tanta bondade vem cercada de algumas desvantagens e comparativamente à gasolina o etanol apresenta 66% da densidade de energia, além de ser corrosivo, e possui baixa pressão de vapor (um problema para os dias frios), toxicidade para o meio ambiente, pois em sua produção utiliza fertilizantes nitrogenados e entre outros mais fatores, a necessidade de áreas extensas para o plantio o que também favorece a erosão dos solos [4,14].

Contudo ainda que apresente essas limitações, o uso de etanol juntamente à gasolina em veículos automotores é bem visto e Nikolas Otto foi o primeiro cientista a empregar etanol em veículos de combustão interna, em 1897. Quando afirmamos que o etanol é uma fonte em potencial alternativa ao petróleo, está subentendido que

^e Monóxido de Carbono (CO) é um dos grandes vilões do processo de oxidação eletroquímica, pois se adsorve sobre o substrato de platina e exige potenciais elevados para completa oxidação.

buscamos meios para reduzir as contribuições relacionadas à emissão de dióxido de carbono (CO₂) à atmosfera [15,16].

Na atualidade, o CO₂ é o mais importante *greenhouse gas* (GHG) e o uso continuado de combustíveis fósseis ao longo dos anos têm aumentado sua emissão à atmosfera acima dos limites permitidos, pois na combustão destes se elimina CO₂, sendo, responsável por 73% da produção do gás [17]. Assim, a redução no uso de combustíveis fósseis bem como o desenvolvimento de métodos que diminuam consideravelmente a emissão de GHG à atmosfera como também reduzir os níveis de poluentes têm sido tema para a busca constante de padrões renováveis de energia [18].

Biologicamente, durante o processo de fotossíntese as plantas captam o CO₂ da atmosfera e quando se extrai o etanol da cana-de-açúcar na forma de combustível, esse CO₂ é retornado à atmosfera e assim o ciclo do carbono é pouco comprometido. Desta maneira o processo de combustão do etanol não afetará o equilíbrio do sistema ecológico. Mesmo assim é inviável ter o etanol como única fonte energética e, além disso, algumas medidas são muito valiosas para aproveitar ao máximo o rendimento desse combustível: é necessário despender esforços para que os sistemas melhorem a eficiência na conversão de energia, também é interessante reduzir o consumo energético [1,19].

1.3 Célula a Combustível - Generalidades

Considerando que a nível global, houve um aumento do consumo energético o que resultou no aumento da demanda e favoreceu a constante exploração de matéria não renovável. Dentro do contexto que envolve a utilização de combustíveis fósseis para geração de energia e propulsão de veículos automotores, este tem apresentado um

impacto negativo no sistema ambiental e assim um novo conceito tecnológico de geração de energia tem se expandido nos últimos quarenta anos: que são as *células a combustível* – que no Brasil são também conhecidas por Células de Energia, muito embora estas não estejam bem estabelecidas comercialmente.

O princípio de funcionamento das células a combustível foi descoberto em 1835, século XIX por sir William Grove. Esse sistema de conversão de energia química em energia elétrica por meio da geração de uma corrente elétrica é um dispositivo de conversão de energia limpa e pode contribuir positivamente na redução das emissões de poluentes na atmosfera, além de serem silenciosos (evitam a poluição sonora!).

Em se tratando de um sistema elétrico, na célula a combustível a produção de eletricidade se dá à medida que os reagentes são introduzidos no sistema, no qual continuamente o combustível sofre oxidação no anodo enquanto o oxigênio sofre o processo inverso, reduz no catodo. Para que a reação se complete e forneça trabalho elétrico, os elétrons circulam no sistema através do circuito externo e os produtos formados não causam danos ao meio ambiente.

As células a combustível são classificadas quanto ao tipo de eletrólito e a temperatura de operação para emprego em diversos setores, veja na **Tabela 1** as diferentes opções. Contudo é preciso considerar os diversos aspectos relacionados à sua segurança, conforto do usuário, tamanho, potência e tempo de resposta.

Muito embora as células a combustível careçam de um mercado, alguns tipos já foram comercializados sendo empregados com grande sucesso: no programa espacial norte-americano, nos projetos Gemini, Apollo e ônibus espacial, são empregados as células de eletrólito alcalino. As células a combustível também podem ser aplicadas em notebooks, celulares entre outros equipamentos eletroportáteis tendo bom desempenho.

Tabela 1 - Sumário resumido das características dos tipos de célula a combustível

Tipo	Eletrólito (espécie transp.)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 – 90	- Alta eficiência (83% teórica)	- Sensível a CO ₂ - Gases ultra puros, sem reforma do combustível	- Espaçonaves - Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 – 90	- Altas densidades de corrente - Operação flexível	- custo da membrana, potência e eficiência - contaminação do catalisador com CO	- Veículos automotores e catalisadores - Espaçonaves - Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 – 200	- Maior desenvolvimento tecnológico	- Controle da porosidade do eletrodo - Sensibilidade a CO - Eficiência limitada pela corrosão	- Unidades estacionárias (100kW a alguns MW) - Co-geração de eletricidade /calor ^f
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 – 700	- Tolerância a CO / CO ₂ - Eletrodos à base de Ni	- Problemas de materiais - Necessidade da reciclagem de CO ₂ - Interface trifásica de difícil controle	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW - Co-geração eletricidade / calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 – 900	- Alta eficiência (cinética favorável) - A reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais - Expansão térmica - Necessidade de pré-reforma	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Co-geração eletricidade / calor

Fonte: Wendt, H.; Götz, M.; Linardi, M. Tecnologia de célula a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 5, p. 538, 2000.

^f Co-geração de eletricidade /calor é a utilização simultânea da eletricidade e do calor produzidos pela célula

O real interesse para aplicação prática das células a combustível tem surgido mediante o crescimento da produção de energia elétrica que ao longo dos anos tem ajudado em muito o desenvolvimento da humanidade. Contudo este crescimento acelerado de consumo energético tem sido motivo de preocupações devido ao prejuízo ambiental, isto quando fazemos alusão às hidroelétricas que produzem milhares de megawatts e tornam inativas extensas áreas ambientais, este tipo de energia é a principal usada no Brasil. A geração de energia elétrica de fonte hidráulica corresponde a aproximadamente 90% da potência gerada de fontes hidrelétricas [20].

O desenvolvimento da tecnologia de células a combustível no Brasil tem sua origem no final da década de setenta com a colaboração de diversas entidades federais e estaduais, respectivamente: USP, UFC, UFRJ, IPT. Destas instituições, o **Grupo de Eletroquímica de São Carlos (IQSC/ USP)** desde os anos de 1981, já desenvolveu alguns componentes e protótipos de células a combustível [21].

Com base nestes fatos, foi criado em julho de 2002, um programa de desenvolvimento de energia alternativa, do Ministério de Ciência e Tecnologia, o Programa Brasileiro de Células a Combustível (PROH2). As metas desse programa correspondem à criação de um ambiente bem como as condições apropriadas para estabelecer uma indústria para produção e desenvolvimento de uma tecnologia nacional em sistemas energéticos baseados em célula a combustível, além de incentivar a instalação desses sistemas energéticos. Os objetivos finais são a produção de célula a combustível, integradores de sistema e fornecedores de serviços e instalar sistemas energéticos que possam atingir capacidade de 50MW, baseados em células a combustível [22].

Há também um consórcio integrado pelo governo, empresa e universidade para implantar ônibus movido a célula a combustível. A região metropolitana de São Paulo

foi considerada o cenário ideal para implantar esta tecnologia, pois é um dos centros mais poluídos do mundo tendo uma das maiores frotas de veículos transitando diariamente, dos quais 25 mil correspondem aos ônibus coletivos que são movidos a diesel (um dos tipos mais nocivos de combustível fóssil). O projeto já está em andamento, com implantação gradativa para os próximos anos e poderá ser estabelecido com grande sucesso, pois o Brasil conta com uma infra-estrutura singular o que poderá torná-lo líder no setor [23]. O sistema de célula a combustível está exemplificado na

Figura 1.

Figura 1. Célula a combustível unitária de membrana trocadora de prótons. As partes internas estão indicadas no esquema.

Fonte: PAGANIN, Valdecir A. **Desenvolvimento e caracterização de eletrodos de difusão de gás para células a combustível contendo Nafion® como eletrólito.** 1997. 120 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

Da literatura sabemos que o sistema modelo de célula a combustível contendo eletrocatalisadores de platina que oferece densidades de corrente apreciáveis é o sistema de H_2/O_2 que opera usando membrana de Nafion[®]. Neste sistema temos hidrogênio reagindo com oxigênio do ar e resultando como produto a formação de água. Com o objetivo de contribuir com novos materiais para emprego em células a combustível, tem-se desenvolvido diversos tipos de membrana de troca protônica, que pudessem substituir a membrana à base de Nafion[®], visto que esta não suporta temperaturas muito superiores à 100 °C. No tópico à seguir temos um resultado específico que exemplifica este caso.

A importância da membrana de troca protônica

Como já anteriormente exposto, em uma célula a combustível um dos problemas de funcionamento se deve à fragilidade da membrana de troca protônica. Assim, é importante que enquanto a reação seja processada, a membrana esteja umidificada e sem deformação ou qualquer outro tipo de alteração em sua estrutura física bem como química. Neste contexto com o objetivo de contribuir para a implantação prática do sistema de célula a combustível, a aquisição de novos materiais tem se mostrado muito interessantes e diversos materiais (membranas), tem sido desenvolvido. Aqui brevemente apresentamos um tipo de membranas específico de membrana que foi desenvolvida objetivando a aplicação em sistemas de células a combustível de etanol direto. A membrana^g é a SPSU/ TEOS dopada com titânio.

Para este estudo, esse tipo de membrana mostrou-se muito frágil e durante os experimentos, que empregaram o combustível etanol, o sistema mostrou-se com certa

^g GOMES, A. S. Grupo de Macromoléculas Eloisa Mano / UFRJ

ineficiência, pois apresentou cruzamento do combustível através da membrana. Quando ocorre essa situação o desempenho da célula a combustível é reduzido devido ao processo de despolarização dos eletrocatalisadores. Esses fatos evidenciaram a impossibilidade de obter resultados usando o combustível orgânico. Mesmo assim, ainda que com pouca possibilidade de aplicação prática o estudo foi realizado empregando o combustível hidrogênio, visto ser muito interessante testar novos materiais em substituição àqueles empregados em célula a combustível.

Os experimentos foram realizados em colaboração com o **Grupo de Eletroquímica de São Carlos (IQSC/ USP)**. Isto se deve ao fato de que neste grupo de pesquisa já tem desenvolvido toda a tecnologia de construção, operação e de avaliação de materiais para uso em sistema de célula a combustível unitária do tipo H_2/O_2 , PEFC, que opera com eletrólito polimérico e utiliza eletrodos de difusão de gás [24].

Para este estudo foram empregados eletrocatalisadores comerciais E-TEK com 40% em peso de metal disperso em carbono. Os eletrocatalisadores possuíam área ativa de 1cm^2 com carga de 1mg Pt.cm^{-2} , sendo o ânodo de PtRu/C e o cátodo Pt/C. A espessura da membrana tipo SPSU/TEOS dopada com titânio é de aproximadamente a $80\mu\text{m}$. Os gases reagentes são umidificados passando por garrafas com água aquecida. As condições experimentais de temperatura da célula bem como a temperatura de entrada dos gases reagentes estão descritos a seguir, na **Tabela 2**:

Tabela 2 - Condições experimentais de operação da célula a combustível unitária.

$T_{\text{célula}}$	T_{H_2}	T_{ar/O_2}
70°C	85°C	75°C
80°C	95°C	85°C

O resultado para verificar o desempenho da célula consistiu primeiramente em obter curvas de polarização de estado estacionário, no modo galvanostático, utilizando-se uma fonte de corrente contínua TECTROL modelo TC20-05.

Como resultado desse estudo, mostrado na **Figura 2**, temos que a potência máxima da célula a combustível unitária é aumentada proporcionalmente com o aumento da temperatura, o que nos sugere que no sistema de célula funcionando em temperaturas próximas de 100°C o desempenho é melhor.

Figura 2. Curvas de polarização para a célula a combustível de H_2/O_2 em temperaturas de 70°C e 80°C. Anodo alimentado com gás H_2 e catodo com gás O_2 .

Fonte: PAULINO, M. E. **Resultados obtidos em célula a combustível de membrana trocadora de prótons tipo: SPSU17/TEOS5% + Tix5%, SPSU17/Tix10% e NAFION®1135.** São Carlos: IQSC-USP, 2008, 13 p. (Relatório técnico)^h.

Análises de espectroscopia de impedância eletroquímica também foram realizadas obedecendo às seguintes condições: nos potenciais da célula de 800mV e

^h Relatório técnico apresentado ao Prof. Dr. GOMES, A. S. do IMA-UFRJ.

400mV com uma amplitude de potencial AC de 10mV, utilizando-se um potenciostato EcoChemie Pgstat30, munido de analisador de resposta em frequência. Na **Figura 3**, está mostrado a resposta do sistema.

Figura 3. Análise empregando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) através da variação de temperatura no sistema de célula a combustível de H_2/O_2 para os potenciais de 400mV e 800mV.

Fonte: PAULINO, M. E. **Resultados obtidos em célula a combustível de membrana trocadora de prótons tipo: SPSU17/TEOS5% + Tix5%, SPSU17/Tix10% e NAFION® 1135.** São Carlos: IQSC-USP, 2008, 13 p. (Relatório técnico).

Como resposta da membrana ao sistema de célula a combustível, temos que sob o potencial de 400mV, por exemplo, com a variação da temperatura de 70°C para 80°C, podemos observar, entre outros fatores, que houve redução da resistência da membrana. Em concordância, quando se aplica um potencial de 800mV mantendo fixa essa variação da taxa de temperatura, como resposta se observa que a redução da resistência da membrana se mostrou mais acentuada.

Ainda que o sistema de célula a combustível de H_2/O_2 atingiu melhor desempenho com o aumento da temperatura, como mostrado na **Figura 2**, visto que a 80°C a densidade de corrente foi de $1A.cm^{-2}$ e a potência máxima de $180mW.cm^{-2}$ a

membrana de SPSU/ TEOS dopada com titânio é pouco resistente não podendo ser usada em experimentos consecutivos, pois o material se desintegrava ao desmontar a célula. Mesmo assim, foi um resultado muito interessante necessitando que neste momento busquemos por melhorar a resistência da membrana para aumentar a eficiência da célula a combustível de H_2/O_2 e futuramente ter a possibilidade de empregá-la em diferentes tipos de sistema de células a combustível.

No contexto científico vemos que atualmente a pesquisa para o desenvolvimento de células a combustível busca por aplicar um tipo de combustível que possa ser tolerante a certo nível de impurezas, assim como gás natural, metanol, visto que o hidrogênio necessita de tratamentos para que possa fornecer densidades de correntes apreciáveis [25]. Muitos estudos têm dado enfoque ao etanol que no Brasil é de fácil obtenção e relativamente de baixo custo, dada a tecnologia para sua produção, distribuição de alta qualidade que já é realidade para uso da indústria automobilística.

A célula a combustível operando com etanol apresenta como desafio aumentar a eficiência do sistema e para tanto, nos moldes atuais disponíveis é sugestivo operar em condições de temperatura elevada, 200°C . Para este fim as células que operam usando ácido fosfórico, as PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), mostraram-se interessantes.

O desenvolvimento das PAFC após muitos anos de pesquisa obteve grandes êxitos nos final dos anos sessenta, fato que representou um avanço tecnológico para este tipo de sistema. Este tipo de célula tem como atrativo a não sensibilidade ao dióxido de carbono e toleram até 1% de monóxido de carbono no combustível, à 200°C . Essas células operam com uma eficiênciaⁱ global de até 42%. Um exemplo disto: em um processo industrial que consome $30.000\text{m}^3/\text{h}$ de gás natural, em uma célula PAFC de

ⁱ A eficiência teórica de qualquer sistema de produção de energia eletroquímica é expresso por:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

200kW para este mesmo sistema (usando o mesmo combustível) tem um consumo de apenas 50m³/h [21, 26].

Assim, para as células a combustível de ácido fosfórico o etanol mostra-se como um atrativo para ser empregado como combustível, visto que a reação de oxidação para este composto apresenta uma melhora significativa para formação de produtos quando há uma variação positiva da temperatura.

Alguns estudos realizados por Savinell *et al.* [26] mostraram que para oxidação direta de alcoóis em célula se utilizou uma membrana polimérica, *polibenzimidazol* (PBI), dopada com ácido fosfórico (H₃PO₄) como eletrólito. As reações observadas,

equação 2 e **equação 3**, neste sistema indicam a possível formação de acetaldeído dietilacetal por catálise ácida.

equação 2

equação 3

Através do equilíbrio químico e com a presença da água, a reação mostrada pela **equação 3** pode ser deslocada para a esquerda de maneira que a reação global para a total oxidação do etanol pode ser representada como na

equação 4.

equação 4

A reação foi promovida pela presença de água que liberou o oxigênio necessário para a reação ocorrer. Contudo para total oxidação do etanol, sem que haja a formação de acetaldeído dietilacetal^j é imprescindível a quebra da ligação **C-C** para formação de CO₂.

Neste sentido, as pesquisas se direcionam atualmente na investigação de eletrocatalisadores que sejam seletivos ao rompimento da ligação **C-C**, pois o exposto anteriormente mostrou que a utilização do etanol é possível para as células do tipo PAFC, entretanto deve-se primeiro conseguir um melhor rendimento na oxidação direta do etanol para formação de CO₂ elevando-se assim a conversão de energia química em energia elétrica [21].

Em outras palavras, como já afirmamos que do ponto de vista ambiental o etanol é uma forma limpa de obter energia e seu interesse científico está relacionado principalmente ao emprego em sistemas de conversão de energia, cuja aplicação vai desde residências, hospitais, na forma de geradores, a uso em sistemas portáteis eletrônicos além de veículos automotores, nestes na forma de combustível. À parte das vantagens práticas já mencionadas, o etanol contém energia teórica de 8,0kWh kg⁻¹ que corresponde a 12 elétrons por molécula para oxidação total a dióxido de carbono (CO₂).

Apesar de todas essas excelentes qualificações dispensadas ao etanol, o emprego na prática ainda é um grande desafio. As células a combustível de etanol direto (DEFC) operante em meio ácido e tendo como eletrocatalisador constituído única ou majoritariamente por platina dada sua estabilidade em diferentes meios eletrolíticos, a oxidação eletroquímica não ocorre a baixos potenciais sem que haja a formação de

^j O acetaldeído dietilacetal apresenta baixa toxicidade, além de não ser cumulativo tanto em espécies vivas quanto no meio ambiente, sendo de fácil degradação.

acetaldeído e ácido acético (subprodutos da reação) juntamente à conversão para CO_2 . A formação desses subprodutos não é desejável porque são potenciais poluidores à natureza, além de reduzirem drasticamente a eficiência do sistema por se adsorverem fortemente à superfície do eletrocatalisador. Comparativamente etanol e ácido acético apresentam $\Delta G < 0$ e respectivamente, assumindo valores de $-174,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $-389,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Estes valores mostram claramente a preferencial formação de ácido acético sendo, portanto, mais estável em relação ao etanol [27,28]. Outras moléculas pequenas também são geradas no meio reacional: monóxido de carbono (CO), fragmentos de espécies contendo carbono (CH_x), os quais se acumulam na superfície tornando-a inativa. Assim, sobre superfície de platina em condições de baixa temperatura, a oxidação de etanol convertendo a CO_2 é incompleta.

Na teoria temos que a molécula de etanol apresenta geometria tetraédrica e uma estrutura química em que no centro há dois átomos de carbono adjacentes (α e β). O carbono β por si está ligado a três átomos de hidrogênio (H) e ao carbono α , este último se liga tanto a dois átomos de hidrogênio quanto a um átomo de oxigênio que por sua vez se une a outro átomo de hidrogênio. Todas as ligações químicas presentes nessa molécula são do tipo sigma (σ) cujo comprimento da ligação **C-H** é $1,10 \text{ \AA}$ e a ligação ocorre entre carbono com orbitais moleculares sp^3 e hidrogênio com orbitais moleculares s . Já a ligação **C-C** mede $1,54 \text{ \AA}$, sendo formada por dois orbitais moleculares apresentando hibridização sp^3 . Relativamente ao hidrocarboneto e à água, podemos afirmar que a estrutura do etanol pode ser analisada considerando dois pontos de vista: (1) trata-se de uma hidroxila derivada de um alceno ou (2) é um alquil derivado da água, onde o hidrogênio (H) foi substituído pelo grupo etil (CH_3CH_2), como mostrado na **Tabela 3**.

Tabela 3. Estrutura do etanol em relação à água e ao metano, bem como suas propriedades físicas.

CH_3CH_3			Propriedades Físicas (1 atm)
etano	etanol	água	ponto de fusão
- 183°C	-115°C	0°C	
-88,2°C	78,5°C	100°C	ponto de ebulição

Fonte: Atkins, P.; Jones, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2001. 911 p.

Para compreendermos a reação de um álcool, a Química Orgânica nos diz que devemos examinar a distribuição eletrônica no grupo funcional e conhecer a maneira de como esta distribuição afeta sua reatividade. O grupo funcional **O-H** de um álcool polariza tanto a ligação **C-O** quanto a ligação **O-H**, onde o hidrogênio (H) e o carbono (C) adquirem densidade de carga positiva em relação ao oxigênio. Essa polarização parcial da molécula permite o rompimento de ligações mediante energia necessária, além da atração por cargas opostas a si.

O processo de oxidação eletroquímica do etanol analisado sobre superfície de platina processa-se através da interação do adsorbato e a interface, superfície metálica. Assim alguns autores [29,30] propuseram uma rota para oxidação de etanol sobre a superfície metálica, tendo na etapa inicial o etanol se adsorvendo ligando-se à superfície metálica através dos pares de elétrons livres do oxigênio. Em outros trabalhos, em que a proposta foi estudar a reação usando eletrocatalisadores a base de platina, se observou que para a completa dehidrogenação é importante que ocorra o rompimento da ligação

C-C e o stripping do CO_{ads} resultante, e a união destes fatores podem facilitar a completa oxidação do etanol para CO_2 [31,37].

Estudos eletroquímicos e espectroscópicos têm sido conduzidos na tentativa de elucidar o processo de oxidação do etanol sobre superfície catalítica tendo platina como suporte. As reações aceitas para descrever o processo oxidativo do etanol, estão mostradas na **equação 5** com suas respectivas etapas, sobre um sítio livre de platina [32]:

equação 5

Essas etapas de (I)-(III), indicam um único processo, que é a perda de hidrogênio (dehidrogenação) da molécula de etanol, que pelo efeito da eletronegatividade devido ao oxigênio presente, torna-se mais frágil romper a ligação C-H (etapas I e II) e por último o hidrogênio da ligação O-H. Para este processo inicial é interessante investigar por eletrocatalisadores que facilitem esta etapa. Na seqüência, **equação 6**, ocorre quebra da ligação C-C,

equação 6

A etapa de ativação da água, **equação 7** é necessário que ocorra a baixos potenciais para que assim possa oxidar o CO_{ads} .

equação 7

Na presença de um catalisador que promova a quebra da água a baixos potenciais, para que possa fornecer oxigênio ao CO_{ads} que ocorre a baixos potenciais, temos a completa oxidação do etanol a CO_2 , veja a reação na **equação 8**.

equação 8

Assim, como já expressado anteriormente, a reação de oxidação de etanol sofre reações paralelas com formação majoritária de acetaldeído e ácido acético o que é indício da ineficiente oxidação dos intermediários adsorvidos no substrato durante o desenvolvimento da reação [33].

Para melhor compreensão deste processo oxidativo estudos através de técnicas mais modernas foram empregados, de espectroscopia de FTIR (Fourier Transformed Infra Red) in situ e DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectroscopy) [34], e cromatografia [35] detectaram, sobre platina, a presença de alguns adsorbatos formados durante a adsorção oxidativa do etanol: $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $=\text{COHCH}_3$, $-\text{COCH}_3$, CO . O CO_2 foi produto resultante da oxidação dos adsorbatos do etanol sugerindo que sua formação está relacionada aos intermediários fortemente adsorvidos ao eletrocatalisador^k enquanto que acetaldeído e ácido acético (resultantes da oxidação parcial) são formados a partir dos intermediários fracamente adsorvidos ao eletrocatalisador [36,37].

A formação de outros subprodutos também foi observada por Vielstich *et al.* [38,39], que durante a oxidação do etanol, observaram a formação de CH_4 ; enquanto que em outros estudos usando superfícies poli e monocristalinas de platina com técnicas

^k Eletrocatalisador também expressa os termos: superfície eletródica, substrato ou eletrodo.

de DEMS e SERS, foi observado que os intermediários adsorvidos se oxidam formando também CO_{ads} e espécies $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ [40,41]. A formação da espécie CH_x adsorvida ($x = 1$ em meio ácido [41,42]), é explicada como originária de um adsorbato que pode ser dessorvido, como também durante a etapa de desidrogenação formando CH_4 , ou oxidado na região de formação de óxidos [43].

Figura 4. Esquema sugerido para a reação de eletrooxidação do etanol, indicando as possíveis reações paralelas bem como os intermediários formados. (Foram feitas modificações na figura original).

Fonte: Abd-El-Latif, A.A.; Mostafa, E.; Huxter, S.; Attard, G.; Baltruschat, H., Electrooxidation of ethanol at polycrystalline and platinum stepped single crystals: A study by differential electrochemical mass spectrometry. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 7951, 2010

No sentido de aumentar a atividade do eletrocatalisador tanto para oxidar o etanol a baixos sobrepotenciais quanto à seletividade para formação de CO_2 como único ou majoritário produto da reação, tem-se buscado por compreender o mecanismo da reação sobre eletrocatalisadores bi e tri-metálicos (ligas metálicas) [44,45]. Diversos materiais têm sido preparados, e os que apresentaram resultados interessantes comparados à platina pura, foram as ligas de composição metálica de Pt, Sn, Ru e Rh, respectivamente, platina, estanho, rutênio e ródio.

A oxidação do etanol sobre liga de Pt/Ru apresentou como ponto forte a redução do potencial de início da reação e isto pode ser associado com o fato dos átomos de rutênio atuarem como sítios preferenciais liberar espécies oxigenadas para ligarem-se ao **CO** (facilitando o *stripping* do **CO**). O interessante de ocorrer este processo é que sendo o **CO** um dos adsorbatos intermediários da reação e como a presença do rutênio modifica as propriedades eletrônicas da platina (efeito eletrônico), o rutênio torna-se um doador de espécies oxigenadas para o **CO-O coupling**, conduzindo à formação de **CO₂** a baixos potenciais. Contudo a formação de acetaldeído e ácido acético sobre este tipo de liga é majoritária sendo produzidos a baixos potenciais [46,47,48].

Os materiais suportados de PtSn/C mostraram-se mais ativos comparados aos Pt-Ru/C; e além disso um bom resultado para essas ligas foi a elevada densidade de corrente e o sobrepotencial menos positivo para a reação de oxidação de etanol comparativamente ao mesmo processo ocorrido sobre Pt/C. A desvantagem deste material se deve à produção majoritária dos produtos oxidados parcialmente, acetaldeído e ácido acético e não se observaram progressos na reação de oxidação de etanol no sentido de formação de **CO₂** [31,49,50].

No caso da liga bimetálica de Pt-Rh/C, comparativamente à Pt/C, foi observado êxito no sentido de obter redução no potencial para o início da reação, ainda que muito pequena, como também alteração a potenciais mais negativos para o processo de oxidação do **CO**, considerando isto resultante do efeito bifuncional e efeito eletrônico. Já a liga de composição, Rh/Pt, também se observou uma ligeira redução no potencial de início da reação, como também uma elevada proporção de formação de **CO₂** em relação ao acetaldeído, apresentando, alta seletividade e atividade catalítica para oxidar etanol à **CO₂**, dada a boa habilidade efetiva do ródio em romper a ligação **C-C**, um

resultado muito importante para se desenvolver eletrocatalisadores com o objetivo de serem empregados nas DEFC, buscando melhorar a sua eficiência [51].

Considerando a complexidade da reação de oxidação do etanol e a composição variável das ligas metálicas, a compreensão desse sistema sob a ótica das estruturas monocristalinas torna-se uma ferramenta a mais. As faces cristalográficas permitem analisar a adsorção preferencial dos compostos e assim permitir que se “construa” eletrodos para uso aplicado, que tenham uma proporção ótima destas faces para que possam oxidar com eficiência as espécies adsorvidas. Há diversos trabalhos que buscam elucidar o mecanismo da reação de moléculas orgânicas, usando estruturas cristalográficas de alta definição. Como exemplo, acetaldeído e ácido acético têm sido investigados sob estruturas de Ru(0001), Pd(111), Pt(hkl) sendo essa amplamente empregada nos estudos de investigação, Rh(111) e Ni(111) [52,53].

A importância de estudar o efeito das estruturas monocristalinas escalonadas, $M(s)[n(hkl)x(h'k'l')]$, que é a combinação entre terraços e degraus, é que estas têm sido plausíveis para elucidar diversas questões. Um exemplo foi para compreender que a formação de ácido acético diminui com o aumento da quantidade de degraus na face cristalográfica e também com o aumento do potencial. Contudo na literatura a dependência do potencial não era discutida e erroneamente, à dependência da densidade de degraus, era atribuída a uma maior formação de espécies envenenadoras que se adsorviam e alteravam o caminho de formação de CO_2 mediante rompimento da ligação C-C [54].

Em analogia às ligas metálicas, as superfícies cristalográficas escalonadas modificadas com um diferente metal tem sido objeto de investigação e mostraram resultados muito interessantes. Platina escalonada tendo os degraus decorados com átomos de rutênio teve como resultado o rompimento da ligação C-C, contudo o

recobrimento da superfície de platina pelo mesmo metal inibiu a oxidação do etanol. Assim, o mecanismo reacional depende tanto da superfície cristalográfica, do tipo de metal a ela ligado quanto da disposição deste sobre a superfície [43,55].

1.4 Ródio e suas propriedades

Com propriedades eletroquímicas e catalíticas vantajosas o ródio tem sido recentemente muito investigado para aplicação em processos de eletrodeposição em metal, principalmente na platina, para oxidação de orgânicos. Sua atividade catalítica foi muito útil quando analisada em sistema com eletrodeposição sobre substrato de carbono vítreo, onde apresentou redução no potencial de início, elevada área de contato, como também alteração no potencial de adsorção de hidrogênio, monóxido de carbono e oxigênio [56].

O ródio existe, principalmente, nos estados de oxidação: 0, +1, +2, +3, sendo o Rh^{3+} o estado de oxidação mais estável na maioria dos complexos e no caso de organometálicos, a estabilidade recai sobre Rh^{1+} [57,58]. Eletrodos sólidos quimicamente modificados por eletrodeposição de Rh^0 além de possuírem a superfície estável são de elevada capacidade catalítica [59].

Na **Tabela 4**, temos indicados os potenciais de redução /oxidação para sulfatos de ródio (III) e (II). Quando se deposita ródio em uma estrutura metálica partindo de solução de cloreto de ródio(III), pode ocorrer a formação de complexos $[Rh(Cl_3)]^{3-}$ se houver $RhCl_3$ em concentração muito elevada, como mostrado a seguir:

O potencial (SHE) para essas espécies são: $Rh^{3+} / Rh^0 = 0,76V$

Vemos que o potencial de redução partindo do complexo $[Rh(Cl)_6]^{3-}$ é muito baixo e a tendência para deposição de ródio, se a concentração de $RhCl_3$ for elevada, será afetada de modo a ser muito fraca [32].

Tabela 4. Potencial redox para sulfatos de ródio (III) e (II)

Compostos	Potencial redox (V)		
RH(II)SO ₄		-0,60	-1,20
Rh(III)SO ₄	-0,24	-0,60	-0,87

Fonte: HOUSECROFT, C. E. Rhodium. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 115, n. 1, p. 191-230, 1992.

Na voltametria cíclica, em vermelho tem-se Pt(554) e em preto indica-se a deposição de sulfato de ródio (III) na mesma face eletródica, **Figura 5**. O resultado mostra a presença de dois picos, um anódico em 180mV e outro catódico em 170mV. Gómez *et al.*[60], obtiveram resultados semelhantes para Pt(111)/Rh onde o par de picos surgira deslocado a potenciais mais negativos, em 160mV e 130mV, indicativo da presença de ad-átomos de ródio sobre platina.

Figura 5. Resultado para depósito de sulfato de ródio (III) sobre superfície de Pt(554) em meio ácido, à velocidade de varredura de 20mV.s^{-1} (ERH).

Assim, dados os potenciais de redução/oxidação, bem como a estabilidade e atividade catalítica os sulfatos de ródio são uma alternativa como material de partida para eletrodeposição de ródio sobre superfícies metálicas [58]. Além disso, se ressalta que os complexos formados por ródio em muito se assemelham à platina, e assim torna-se muito interessante empregar o ródio para compreender os fenômenos que ocorrem nos processos de oxidação de moléculas orgânicas, por exemplo, o etanol.

1.5. Superfícies Cristalográficas

Da literatura se expressa de forma sutil, que um cristal apresenta as mesmas propriedades físicas em toda sua extensão e valendo-se dessa circunstância, a Química dado o seu interesse em compreender as ligações químicas mediante interação atômica recorre a esse artifício e manipula-o sob diferentes estruturas cristalográficas para

estudar o comportamento, por exemplo, de uma molécula sobre uma superfície metálica [61]. Assim, de forma clara e simples podemos afirmar que essencialmente a peculiaridade de um monocristal corresponde à natureza periódica de sua estrutura cristalográfica muito organizada apresentando um comportamento atômico que se define como a identidade do eletrodo, dada a sua ordem estrutural [62].

Considerando o quão dificultoso é de se obter e também como manter uma superfície monocristalina totalmente ordenada dado à sua instabilidade e reorganização estrutural, para aplicações comerciais tomam-se outros tipos diferenciados de materiais eletródicos. Como exemplo cita-se os eletrodos policristalinos e as nanopartículas (neste último o metal está disperso na forma de partículas monocristalinas de dimensões nanométricas, suportadas sobre um substrato de grafite) [63]. Estes ainda que sejam estruturas muito interessantes, é um aglomerado de facetas que introduzem muitas variáveis no sistema devido à contribuição aleatória dos planos cristalográficos presentes. No anseio de estudar os domínios que regem os fundamentos de uma reação, o emprego de monocristais é o mais indicado, pois possuem ordenamento superficial bem definido tornando viável sua aplicação para compreender os processos de interação metal-molécula.

A aplicação desse tipo de material para a investigação de processo reacional pode-se dizer que é imprescindível, pois como descrito anteriormente, facilitam compreender as interações que ocorrem entre metal, reagente e produto, mas é importante frisar que esse tipo de material exige muito cuidado. Ainda que seja utopia introduzi-los em sistemas tecnológicos considerando o elevado custo, é necessário cuidado no manuseio, no condicionamento adequado para cada tipo de superfície para que não perca sua identidade (orientação cristalográfica) como também é importante que os reagentes empregados sejam de extrema pureza. Uma vez não observados tais

critérios o perfil voltamétrico obtido pode apresentar alterações na região de adsorção - dessorção reversível de hidrogênio [64,65].

Para descrever um cristal há trinta e duas classes de simetria em um dos quais podemos enquadrá-lo, citamos aqui as classes ditas holoédricas que é onde se situa o sistema cúbico: *triclínica, monoclínica, ortorrômbica, trigonal, tetragonal, hexagonal e cúbica*. A definição das classes ditas *holoédricas*, são as que correspondem a simetria de um paralelepípedo, compreendem o centro de inversão e n eixos binários normais a um eixo de grau $n > 2$ (caso esta condição exista) [61].

Para compreendermos uma estrutura monocristalina, definimos a sua menor parte como *célula unitária*, a qual compõe no sistema cúbico, os lados de um paralelepípedo mínimo. O arranjo estrutural atômico apresenta periodicidade em sua repetição e corresponde a átomos dispostos no espaço de tal maneira que formam uma rede. As coordenadas de um átomo nesta rede são aquelas mesmas que definem o eixo do cristal e são estes mesmos eixos que formam os lados do paralelepípedo mínimo que por sua vez correspondem ao menor elemento da construção de um cristal que é a célula unitária. Já as células unitárias por sua vez, formam um arranjo definido de átomos os quais podem se localizar tanto nos vértices quanto no centro das faces e a união tridimensional deste arranjo forma o que chamamos de *cristal* ou monocristal [66].

Figura 6. Representação do sistema cúbico de face centrada (*fcc*) para uma célula unitária que é a menor parte que constitui um cristal.

Fonte: Santos, V.; Tremiliosi-Filho, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção – dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 856, 2001

No sistema cúbico, as classes de simetria são cúbicas e correspondem a associação de eixos de simetria de grau superior a dois. Neste sistema há três eixos cristalográficos de simetria homóloga e normais entre si. A orientação desses eixos é um vertical ($\bar{Z}\bar{Z}$) outro assume posição transversal ($\bar{Y}\bar{Y}$) outro sai do plano ($\bar{X}\bar{X}$). Também se consideram três índices que representam a orientação cristalográfica e devem ser dispostos na seguinte ordem: (hkl), pois, $h > k > l$. Por definição h indica a intersecção à menor distância enquanto que l intersecta o eixo cristalográfico à maior distância, caso contrário o plano será formado por distâncias desiguais [61].

1.5.1. Preparação de um monocristal

Para a preparação de um monocristal Clavilier *et al.* [65,67] partiram do princípio de fundir um fio de platina usando para isto chama de propano e oxigênio formando uma gota. Para iniciar o processo de cristalização este deve começar em um ponto que é usado como semente precursora e a partir desta se propaga a solidificação do monocristal cujo resfriamento se faz lentamente, adquirindo a forma esférica.

Sobre uma bancada está fixado um sistema de extrema precisão e estabilidade para orientação, corte e polimento do monocristal. Uma vez resfriado esse monocristal, para se determinar sua orientação cristalográfica o mesmo é disposto em um goniômetro de quatro eixos de rotação e segundo uma modificação do método de Laüe¹ (*back-reflection Laüe method* - que não requer preparação prévia por ser muito simples) incide sobre o monocristal um laser que por reflexão permite localizar os planos: (100) , (110) e (111) para o sistema *fcc*, as quais são facilmente observadas servindo de orientação. Os índices atribuídos são verificados de acordo com a leitura dos ângulos formados entre os planos e a hipérbole, **Tabela 5**. Porque primeiramente se busca pelas hipérboles densamente empacotadas e os spots (machas) e os spots que se situam na intersecção dessas hipérboles.

O procedimento seguinte é fixar o monocristal com resina epóxi ao goniômetro e iniciar o procedimento de corte usando para isto um disco que tem a ele pegado uma lixa e este está fixado perpendicularmente ao goniômetro. O polimento prossegue até se

¹ Quando os raios incidem sobre a amostra se dispersam formando ângulos iguais em relação ao plano atômico; o plano atômico se comporta semelhantemente a um espelho que reflete uma fração Raios - X incidente.

obter o diâmetro máximo da esfera e é finalizado com pasta de diamante com graduação variando de $6\mu\text{m}$ a $0,25\mu\text{m}$ de diâmetro. A precisão deste método permite obter superfícies com grau de precisão igual a $3'$.

Tabela 5 - Posição no espaço entre as faces intermediárias aos planos base (100) , (110) e (111)

Symmetries and Angular Specifications of Principal Index Faces of Single Crystals									
Face of reference	(100)			(111)			(101)		
Symmetry of the spots around this face	Fourfold			Threefold			Twofold		
Angles between the zone intersecting at this face	$[0\bar{1}0][0\bar{1}1] = 45.00^\circ$ $[0\bar{1}0][0\bar{1}\bar{1}] = [001][0\bar{1}1] = 18.30^\circ$ $[0\bar{1}0][0\bar{1}2] = [001][0\bar{1}2] = 26.56^\circ$			$[10\bar{1}][01\bar{1}] = 60.00^\circ$ $[10\bar{1}][21\bar{1}] = [01\bar{1}][12\bar{1}] = 19.10^\circ$ $[10\bar{1}][11\bar{2}] = 30.00^\circ$			$[010][\bar{1}01] = 90.00^\circ$ $[010][\bar{1}41] = 19.46^\circ$ $[\bar{1}01][\bar{3}23] = [010][\bar{1}31] = 25.23^\circ$ $[\bar{1}01][\bar{1}11] = [010][\bar{1}21] = 35.26^\circ$ $[\bar{1}01][\bar{3}13] = 13.26^\circ$		
	$[0\bar{1}0]$	$[0\bar{1}1]$	$[0\bar{1}\bar{1}]$	$[10\bar{1}]$	$[01\bar{1}]$	$[11\bar{2}]$			
Angles between the face of the reference and the low-index faces or the low-index zones	601 9.46° 501 11.31° 401 14.03° 301 18.43° 502 21.80° 201 26.56° 503 30.85° 302 33.41° 705 35.51° 403 36.86° 605 39.81° 101 45.00°	711 11.41° 611 13.26° 511 15.78° 411 19.46° 311 25.26° 733 31.21° 211 35.26° 533 41.08° 322 43.31° 755 45.28° 433 46.66° 111 54.73°	913 19.36° 813 21.58° 713 24.30° 613 27.80° 513 32.30° 413 38.50°	545 5.76° 323 10.03° 535 12.27° 212 15.80° 737 18.41° 525 19.46° 313 22.00° 515 27.21° 101 35.26°	655 5.03° 433 7.96° 755 9.45° 322 11.41° 533 14.41° 955 16.58° 211 19.46° 733 23.51° 311 29.50°	534 11.53° 957 13.13° 423 15.23° 735 18.08° 312 22.20°	717 5.76° 515 8.05° 414 10.13° 727 11.41° 313 13.26° 525 15.80° 737 16.86° 212 19.46° 535 22.98° 323 25.23°	605 5.18° 403 8.13° 302 11.31° 503 14.05° 201 18.43° 703 21.80° 502 23.20° 301 26.40° 401 30.96° 501 33.68° 601 35.53° 100 45.00°	817 6.41° 615 8.95° 514 10.90° 413 13.95° 312 19.10° 523 23.41° 734 25.28° 211 30.00°

Fonte: Hamelin. A. Double – layer properties at sp and sd metal single – crystal electrodes. In: **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1985. v. 1, p. 16.

Há de se observar que durante o processo investigativo a face cristalográfica de interesse deve ser só e ela mesma unicamente exposta, caso contrário os resultados serão inconsistentes, dado a contribuição das outras faces cristalográficas. Assim é fundamental expor a superfície de tal maneira que se possa realizar também um tratamento térmico antes de cada experimento. Baseado nisto, *Dickertmann et al.* [68] introduziram o método do menisco, no qual as faces cristalográficas são expostas em diferentes suportes, como podemos conferir na **Figura 7**.

Figura 7. Diferentes suportes para montagem de eletrodos monocristalinos. Nos três tipos de suporte o eletrodo pode ser submetido ao tratamento térmico, sendo que em (a) e (b) há a necessidade de rápido manuseio para montagem após resfriamento e em (c) o eletrodo já está pronto para uso após tratamento e posterior resfriamento.

Fonte: Hamelin, A. Double – layer properties at *sp* and *sd* metal single – crystal electrodes. In: Bockris, J. O'M. (Ed.). **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1985. v. 1, p. 1 – 98.

Para este trabalho, os eletrodos por serem preparados partindo de um fio de platina (99,99% de pureza) possuem uma haste, **Figura 8**, o que facilita o manuseio.

Figura 8. Um modelo de eletrodo monocristalino de platina usado para este trabalho de investigação.

1.5.2 Superfícies de baixo-índice de Miller

Neste contexto daremos ênfase apenas ao sistema cúbico de face centrada (*fcc*) do inglês face-centred cubic, que corresponde ao arranjo de átomos localizados no centro das faces, e assim, para um cristal, a determinação da face cristalográfica se define por meio da orientação do plano em relação ao eixo da célula unitária e com os valores obtidos tomam-se seus recíprocos reduzidos aos três menores números inteiros resultado das intersecções com os eixos do plano do cristal [69,70,71]. Este sistema de notação para especificar a face de um monocristal corresponde ao índice de Miller que é universalmente conhecido o qual utiliza apenas três números inteiros que são representados pelas coordenadas entre parênteses, (*hkl*), observemos sempre que este tipo de notação se refere aos eletrodos de baixo índice de Miller, cujo tema será

abordado mais adiante. Para expressar o nome de uma superfície, indicamos primeiramente o símbolo do metal seguido do índice de Miller, por exemplo: Pt(100).

As superfícies denominadas *low-index* correspondem ao limite de planos expostos, ou seja, a superfície base, e tal arranjo atômico se obtêm considerando a maneira de a estrutura *bulk* ser interceptada de forma a expor o arranjo atômico. Para este caso os planos de base ou *low-index* são: Pt(111), Pt(110) e Pt(100). A superfície (111) se mostra através do corte do *bulk* da célula unitária de tal maneira que o plano formado cruza os eixos x, y e z se apresentam equidistantes para formar o arranjo atômico. No caso de (110) se observa que o plano que corta a célula unitária passa através dos eixos x e y, mas não em z e expõe uma superfície com arranjo atômico de duas dobras de simetria. Já para (100) se expõe o arranjo atômico através do corte paralelo à parte frontal da célula unitária, como mostrado na **Figura 9**. Nesta representação os átomos estão situados nas extremidades das arestas do cubo e o plano que indica a face em questão está hachurado.

Figura 9. Representação do corte em um cubo do sistema cartesiano para as faces de baixo índice de Miller, para o sistema cúbico de face centrada (*fcc*), onde na seqüência vemos primeiramente a face Pt(100), seguida por Pt(110) e Pt(111).

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.**(A) está representada usando modelo de esferas rígidas, a idéia mais aproximada da definição do arranjo atômico quando se faz o corte paralelo à superfície formada pelos eixos cartesianos x e y . Os átomos em verde representam a camada superficial e as esferas em verde escuro representam a camada logo abaixo. A “impressão digital” indicada em (B) mostra que uma superfície monocristalina pode ser verificada através de uma curva de voltametria cíclica, quando o ordenamento atômico é de altíssima qualidade e verificamos a reciprocidade dos sinais em ambos os processos de varredura positiva e negativa.

Figura 10. (A) Modelo de esferas rígidas para a superfície Pt(100) para o sistema cúbico de face centrada [66]. Em (B) se apresenta o voltamograma cíclico de eletrodo de platina com face cristalográfica (100) em eletrólito de 0,1 molar de ácido sulfúrico a velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} e RHE sendo o eletrodo de referência.

(A)

(B)

Fonte: (A) Hamelin. A. Double – layer properties at sp and sd metal single – crystal electrodes. In: Bockris, J. O'M. (Ed.). Modern aspects of electrochemistry. New York: Plenum Press, 1985. v. 1, p. 1 – 98.

Um exemplo prático para este tipo de estrutura cristalográfica é a platina, um metal cujo interesse tecnológico é muito amplo o qual se deve principalmente à sua capacidade de atuar como catalisador e cristalograficamente apresenta estrutura *fcc*, em cuja estrutura os átomos estão empacotados formando arranjo hexagonal e a cada “camada” se posicionam de modo a ocupar as cavidades formadas, obtendo assim uma maior aproximação entre os átomos e maximizando entre si a interação atômica. Dada a estrutura empacotada, os átomos apresentam número de coordenação (CN) igual a 12, ou seja, cada átomo contém doze átomos vizinhos. É muito importante determinar o CN, pois este fator influencia diretamente na reatividade química da superfície.

1.5.3. Superfícies de alto índice de Miller

No sistema (*fcc*) para cada um dos planos familiares: (100), (110) e (111) existe uma única posição (sítio) na qual um átomo poderia ocupar a mais próxima posição ao átomo vizinho, essas posições são denominadas *faces singulares*. No entanto quase paralelas a estas faces singulares temos superfícies atômicas denominadas *faces vicinais* que são formadas tanto por terraços que possuem a mesma composição atômica das faces singulares quanto por degraus monoatômicos, sendo estes últimos correspondendo a um denso empacotamento atômico. Assim, esse sistema denominado de *TLK* (*terrace, ledge, kink*), pode ser representado sob as três principais zonas de um triângulo unitário, partindo dos planos familiares. Essas faces cristalográficas intermediárias que compõem o triângulo são as chamadas *superfícies escalonadas*. A notação proposta por Lang *et al.* [72] para nomear uma superfície escalonada é expressa da seguinte forma:

$$n(h_1 k_1 l_1) - (h_2 k_2 l_2)$$

onde n corresponde ao comprimento do terraço expresso em número de átomos; $(h_1 k_1 l_1)$ representa a orientação cristalográfica do terraço e $(h_2 k_2 l_2)$ o degrau.

Figura 11. Representação de um triângulo estereográfico onde os extremos mostram a posição dos planos de base e também indicam a posição de zonas que compõem os planos intermediários para cada série cristalográfica.

Para melhor esclarecimento dizemos que no sistema cúbico de face centrada (*fcc*), temos um caso particular que é a presença de defeitos^m na superfície do eletrodo o superfícies estas que correspondem à formação de terraços interceptados periodicamente por degraus monoatômicos. Obviamente que os terraços e degraus possuem sempre a mesma orientação cristalográfica ao longo da superfície, porém distintas entre si. Tanto os terraços quanto os degraus são formados por plano

^m Esses defeitos não se devem à distorção na estrutura superficial, mas a uma superfície bem definida com proposital descontinuidade dos terraços.

cristalográfico de baixo-índice. Esta associação entre terraço e degrau permite acomodar duas diferentes orientações cristalográficas em uma única superfície.

A essa contribuição não só por parte da presença dos degraus, mas também a contribuição de ambos mostraram-se como aliados para estudos em eletrocatalise, permitindo analisar a cinética de reações bem como propor mecanismos que evidenciassem o processo reacional. Também com a presença dos degraus outras propriedades que não eram vistas em superfícies planas contínuas agora surgem, pois a estrutura eletrônica presente nos degraus difere daquela presente nos terraços, dado o menor número de coordenação dos átomos dos degraus. Essa modificação estrutural gera mudanças no comportamento eletrônico e através do efeito Smoluchowski afirma-se que a nuvem eletrônica se redistribui por toda a superfície de modo a compensar a descontinuidade do terraço devido à presença do degrau [73]. Os átomos que compõem o degrau têm menor número de coordenação devido ao reduzido número de átomos vizinhos.

O incremento na atividade das superfícies escalonadas está relacionado a dois efeitos principais: o eletrônico e o geométrico. Considerando que a reação de oxidação de etanol ocorre sob formação de espécies que se adsorvem ao substrato, estas superfícies são muito atrativas. Estudos [74,75,76] mostraram que os átomos do degrau são mais reativos em relação àqueles presentes no terraço e como resultado, apresenta maior energia de adsorção para algumas espécies que se adsorveram na superfície.

O sistema de notação convencionou-se por (hkl) que é o símbolo milleriano de uma face ou qualquer outro plano principal do cristal. Contudo o sistema de notação de Miller é incapaz de predizer a que eixo a forma foi referida. Assim Somorjai *et al.* [77],

propuseram uma nomenclatura para as superfícies escalonadas, partindo dos índices de Miller:

$$M(s)[n(hkl)x(h'k'l')]$$

onde, M é o metal; (s) é a orientação cristalográfica da superfície; (n) é a quantidade de átomos que determina a extensão do terraço; (hkl) é a orientação cristalográfica do terraço e (h'k'l') se refere à orientação cristalográfica dos degraus. Para este tipo de notação é importante dizer se a definição dos degraus é dada pela última ou penúltima linha do terraço para evitar ambigüidade.

O interesse por essas superfícies é cabível devido à possibilidade em estabelecer um paralelo entre os processos já conhecidos nas estruturas de baixo-índice, individualmente e assim estendê-los aos estudos em estrutura escalonada.

1.6. Objetivo

Compreender alguns aspectos fundamentais da reação de oxidação do etanol sobre superfícies de platina monocristalinas de baixo e alto índice de Miller e modificadas por ródio procurando favorecer a oxidação do etanol total ou majoritariamente a dióxido de carbono e água.

2 INSTRUMENTAÇÃO – TÉCNICAS UTILIZADAS

2.1. Comportamento Eletroquímico: Densidade de Corrente em função do Potencial

Para que esta pesquisa fosse realizada a técnica de voltametria cíclica foi fundamental, por ser uma técnica de certa facilidade para realizar experimentos e versátil para estudos de superfícies eletroativas. As informações adquiridas durante as medidas eletroquímicas foram mais de caráter qualitativo pela possibilidade de observar de maneira rápida e simples o comportamento do sistema em um intervalo de potencial muito amplo. Com a mesma importância, os experimentos foram conduzidos através da técnica de FTIRS, que com sua sensibilidade permite interpretar sinais de vibração de ligação química (bandas) em certos comprimentos de onda que compõem a estrutura que se adsorve ou produto formado bem como aqueles que são consumidos em meio reacional cujos resultados permitem inferir sobre o processo reacional.

2.2. VOLTAMETRIA CÍCLICA

Como técnica eletroquímica de rápida resposta, a voltametria cíclica permite diagnosticar qualitativamente os processos que ocorrem na interface eletrodo|solução de

maneira a identificar os processos de oxidação/redução, também adsorção/dessorção e determinar se há uma ou várias etapas envolvidas e a reversibilidade do processo [25]. Ainda se pode verificar a qualidade da superfície do eletrodo bem como o grau de limpeza de todo o conjunto: célula, eletrodo e solução. Sua facilidade fez com que se tornasse instrumento de uso em qualquer área da Eletroquímica.

Basicamente os experimentos de voltametria cíclica consistem na perturbação do sistema eletroquímico que por consequência gera um sinal que é medido. Consiste em uma varredura triangular de potencial em função do tempo a qual pode ser simples ou repetitiva, ocorrendo entre dois limites pré-determinados. Em função desse potencial aplicado, cujo controle se faz através de um eletrodo de referência, se obtém a corrente resultante.

Se a variação linear do potencial se dá em função do tempo e a aplicação de um potencial permite ler a corrente como resposta, então equivale afirmar que a corrente varia em função do potencial. Assim um voltamograma cíclico é a variação da corrente em função do potencial aplicado e permite obter informações sobre a cinética de processos de adsorção que ocorrem sobre uma superfície eletroquímica. Na **Figura 12**, tem-se resultados que mostram a aplicação prática da técnica de voltametria cíclica, para uma superfície cristalográfica de Pt(111).

Figura 12. Curva de corrente-potencial para eletrodo de Pt(111) em eletrólito de $0,1\text{mol.L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$. $dE/dt = 50\text{mVs}^{-1}$ vs. RHE. Enfatizando a presença dos picos anômalos característicos nesta face cristalográfica em eletrólito de ácido sulfúrico.

Para um eletrodo de platina policristalina, este tem seu perfil voltamétrico analisado entre a região de hidrogênio até a região de formação de óxidos. Contudo podemos aplicar os mesmos processos para um eletrodo monocristalino, exceto por suas peculiaridades.

Para um eletrodo policristalino quando analisamos a região de hidrogênio, na faixa de potencial compreendida entre 50mV a 400mV vs. RHE verificamos que ocorrem os processos de adsorção e dessorção de H_2 , **equação 9** [83,78]. Acima desse potencial, ou seja, de 400mV a 800mV vs. RHE corresponde à região da dupla camada, na qual ocorrem os processos de acomodação de íons e dipolos, sendo conhecidos na forma de processos não faradaicos [78,79,62]. Neste caso, o eletrodo apresenta-se idealmente polarizável atuando apenas corrente capacitiva e por não haver transferência de carga, entre eletrodo e eletrólito, a resposta do sistema é de corrente constante em

função do potencial como exemplificado na figura 1.16 da ref. [Erro! Indicador não definido.]. Já na extensão de potencial de 800mV a 900 mV vs. RHE ocorre a adsorção de espécies HO^- devido ao rompimento da molécula de água e formação de óxidos sobre a platina,

equação 10. Em potenciais superiores a 900mV vs. RHE uma camada de óxido se forma sobre o eletrodo, modificando a superfície eletroquímica inicial [78,62].

equação 9

equação 10

Neste sentido da equação química, **equação 9**, temos indicado o processo de redução de íons H^+ em platina, correspondendo à varredura catódica (negativa). O inverso corresponde ao processo de dessorção da espécie em platina.

No caso de eletrodos de platina monocristalina Pt(111), em comparação ao eletrodo de platina policristalina citada anteriormente, em eletrólito de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 , apresentam um perfil singular caracterizado pela presença de picos anômalos (*butterfly*) em 500mV vs. RHE, como indicado na região B da **Figura 12**.

A presença desses picos é resultante da forte interação de íons sulfato, os quais se adsorvem especificamente em esta superfície. Tal fato, também modifica os parâmetros descritos anteriormente para a dupla camada. Como evidenciado na **Figura 12**, a transição da região de hidrogênio para a dupla camada, região A, à medida que os

sítios são liberados conforme o potencial se desloca no sentido mais positivo se observa que os íons sulfato começam a se adsorver sobre a superfície em potencial cerca de 370mV vs. RHE e atinge seu clímax em 500mV vs. RHE. Esse processo modifica a região da dupla camada, a qual se restringe a processos de acomodação de cargas, para adsorção de íons. No caso de haver um incremento na concentração do ácido, se observará como resposta a adsorção de íons a potenciais inferiores deslocando-se todo o processo, em sentido de ocupação da região de hidrogênio. A região C compreende a dupla camada juntamente ao processo de formação e redução de óxido sobre a platina indicados pelos picos entre 700mV e 830mV vs. RHE tanto na varredura anódica quanto catódica.

Em comparação entre as três faces cristalográficas, a Pt(111) não apresenta interações na região de hidrogênio, mostrando um platô que se mantém constante até que se inicie o processo de adsorção de ânions sulfato.

Figura 13. Curvas de voltametria cíclica em eletrólito de $0,1\text{mol.L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ para as superfícies de baixo índice de Miller: Pt(111), Pt(110) e Pt(100). $dE/dt = 50\text{mV.s}^{-1}$ (RHE).

No entanto, as outras duas superfícies apresentam picos característicos nesta região, como exemplificado na **Figura 13**. A superfície Pt(110) apresenta um pico em 125mV vs. RHE correspondente ao hidrogênio fracamente adsorvido sobre os sítios livres de platina e coordenando a três átomos de platina [62,80,81]. Em Pt(100), o voltamograma cíclico registra um ombro em 300mV vs. RHE e um intenso sinal em 370mV vs. RHE, correspondendo ao processo de dessorção do hidrogênio que está interagindo fortemente com quatro átomos de platina dispostos na plataforma [71,82,83,84].

2.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Basicamente a espectroscopia de infravermelho, do inglês Fourier Transformed Infra Red (FTIR) Spectroscopy, corresponde a excitação de uma determinada molécula e conseqüente leitura das frequências de vibração de suas ligações. Em um oscilador harmônico os níveis de energia são quantizados com a energia E , onde $E = nh\nu$. Sendo que n pode assumir valores inteiros positivos e a frequência vibracional ν é dada em função do modelo de oscilador harmônico para uma molécula diatômica com massas m_1 e m_2 e uma constante de força k , de maneira que diferentes moléculas (inclui também os isótopos) apresentarão diferentes frequências vibracionais:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \text{ onde } \mu \text{ é a massa efetiva dada por: } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Contudo nem todos os modos de vibração são ativos para a radiação de infravermelho. A condição para que ocorra a absorção de radiação infravermelha pela molécula requer que a radiação incidente com o vetor campo elétrico paralelo à superfície (luz s -polarizada) sofra uma troca de fase de 180° por reflexão e que o campo elétrico incidente seja totalmente refletido. É importante assegurar que somente o campo elétrico perpendicular à superfície seja finito, para que somente as moléculas que possuem modo de ativação por radiação infravermelha com uma componente líquida nesta direção possam absorver nesta faixa de radiação. Vale ressaltar que no primeiro momento, as moléculas que ficam rasas à superfície não absorvem radiação infravermelha e, inversamente, a luz s -polarizada não será absorvida pelas espécies

sobre a superfície. Um esquema de uma célula eletroquímica para aquisição de dados de infravermelho está mostrado na **Figura 14**.

A importância desta técnica é que se pode obter uma série de espectros em uma variada sequência de potencial. Inicialmente se faz a aquisição de um espectro de referência, R_1 , a 50mV, potencial no qual a corrente faradaica é nula (não há ocorrência de processos eletroquímicos na camada fina). Este espectro está relacionado com a intensidade de radiação que chega ao detector e as frequências associadas. A análise dos espectros obtidos por refletância se faz mediante a razão entre o espectro da amostra no potencial em estudo, R_2 , e o espectro de referência, R_1 , através da relação (R_2/R_1). O resultado corresponde aos espectros convertidos a absorbância analisados em função do comprimento de onda. As bandas positivas correspondem à formação de espécies e as negativas ao consumo das espécies formadas no meio reacional. As análises das bandas indicam o modo de absorção bem como a possibilidade de quantificar os produtos (integração de bandas) formados no processo reacional.

Figura 14. Célula espectroeletroquímica de infravermelho de camada fina para uso no modo de reflexão externa.

Fonte: Hamelin. A. Double – layer properties at *sp* and *sd* metal single – crystal electrodes. In: **Moderns aspects of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1985. v. 1, 512 p.

Um exemplo de espectro de infravermelho correspondendo ao eletrodo de Pt(111) em solução de ácido fosfórico está mostrado na **Figura 15**. A análise do espectro de oxidação de etanol em ácido fosfórico mostra bandas positivas, indicando a formação de espécies, para a varredura de direção positiva. Significativas mudanças no espectro ocorrem somente a 200mV, onde há sinais estiramento indicativos de **C=O**, **COOH** ou **CHO** - bandas em 1713cm^{-1} , que são indícios de formação tanto de ácido acético quanto de acetaldeído. Essas bandas aumentam em intensidade com o aumento do potencial. **C-O** (**-COO_{ads}**) – com bandas em $1410 - 1420\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao grupo funcional presente no ácido acético (**c**). **CH₃** – bandas em 1385cm^{-1} sugerem a

presença de ácido acético, indicado em (d). **C-O + OH** bandas em 1280cm^{-1} deformação e estiramento, grupo funcional **COOH** correspondendo à presença de ácido acético, (e). Em potencial de 700mV inicia a formação de **CO₂** banda em 2341cm^{-1} , porém é uma quantidade muito baixa.

Figura 15. Espectros de infravermelho (SPAIRS – Single Potential Alteration FTIR) de $0,5\text{ mol.L}^{-1}\text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em ácido fosfórico obtido em célula de camada fina sobre eletrodo de Pt(111). Para cada salto de potencial 260 interferogramas foram adicionados para aumentar o sinal sendo registrados em uma janela de 50mV. Neste caso usou-se luz *p*-polarizada com resolução de 8cm^{-1} .

A análise dos dados permite afirmar que sobre Pt(111) em solução de ácido fosfórico pH=1, para a oxidação de etanol a reação se processa preferencialmente no sentido de formação de ácido acético com baixa quantidade de **CO₂** formada. Para os

resultados de FTIR obtidos neste trabalho, não foi possível desconsiderar o acúmulo de espécies que são geradas durante o processo reacional e permanecem na camada fina.

3

TÉCNICA EXPERIMENTAL - METODOLOGIA

3.1. Preparo das soluções eletrolíticas, limpeza dos materiais, preparo das superfícies monocristalinas e equipamentos técnicos utilizados

Os estudos eletroquímicos conduzidos sobre uma interface cristalográfica específica e altamente ordenada objetivam correlacionar os distintos fenômenos eletroquímicos: eletrodeposição de metais, eletrocatalise, por exemplo, com a estrutura exposta do eletrodo. Essas superfícies, dada a alta sensibilidade requerem uma alta definição, bem como uma interfase extremamente limpa.

3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

As soluções eletrolíticas foram preparadas utilizando água ultrapura obtida do sistema Purelab Ultra Elga-Vivendi ou Millipore-MilliQ com resistividade de 18,2 MΩcm. Os reagentes utilizados para preparar as soluções foram de grau analítico: ácido sulfúrico (H₂SO₄) Merck, fosfato de potássio (KH₂PO₄), ácido perclórico (HClO₄) Merck, etanol (CH₃CH₂OH) Merck; ródio (Rh) metálico em pó.

Para o desenvolvimento do trabalho todas as soluções eletrolíticas, bem como para o resfriamento do eletrodo, tanto a célula eletroquímica quanto o balão de resfriamento foram previamente, segundo o sistema, desoxigenados mediante borbulhamento de gás argônio (Ar) Alpha Gas N50 e / ou hidrogênio (H₂) Alpha Gas N50.

3.3. MATERIAIS DE TRABALHO: VIDRARIA

A primeira etapa é manter um rigoroso processo de limpeza das células eletroquímicas, sítio onde será conduzido todo o processo de investigação, dos balões volumétricos que abrigarão as soluções de trabalho, do balão de resfriamento, das pipetas e / ou provetas. Quando necessário para as quantidades da ordem de microlitos se utilizou pipetador apropriado, tomando-se todo o cuidado no manuseio.

Para todos os efeitos, nas etapas que envolviam água, somente se utilizou água ultrapura. Toda a vidraria era previamente, a cada experimento, imersa em solução de permanganato de potássio (KMnO₄) por tempo mínimo de 12h, para oxidar possíveis orgânicos, e em seguida enxaguada com água. Na seqüência, para reduzir o óxido de manganês formado sobre o material (cor marrom), os materiais eram lavados com uma solução 1:4 de peróxido de hidrogênio contendo ácido sulfúrico. Cada material era lavado com água e aquecidos diretamente em chapa térmica, repetidas vezes. Para completar o processo e assegurar a máxima eliminação de contaminadores, aqueciam-se com água até ebulição os materiais enxaguando-os. Esse processo se repetia por diversas vezes.

3.4. PREPARO DAS SUPERFÍCIES MONOCRISTALINAS

O uso de eletrodos monocristalinos permite observar fenômenos eletroquímicos que ocorrem sobre uma determinada face de modo que o controle da superfície é de suma importância, sendo imprescindível preservar a qualidade e mantê-la livre de contaminadores.

Os eletrodos que utilizam o método do menisco [68] têm por particularidade o contato da face cristalográfica de interesse com o eletrólito e esse tipo de método possibilita que antes a cada experimento eletroquímico o eletrodo possa receber tratamento térmico para eliminação de contaminadores como também ativar a superfície cristalográfica, visto que com o aumento da temperatura os possíveis defeitos existentes podem ser eliminados com a reorganização dos átomos superficiais.

Antes de iniciar o processo de ativação do eletrodo preparou-se a atmosfera de resfriamento para o eletrodo usando para isto um balão confeccionado em vidro com uma só entrada superior para os gases e outra entrada (lateral superior) para o eletrodo que está preso pela haste em um bastão de vidro com furo interno. Um sistema externo preparado para acondicionar os gases consistiu de primeiramente borbulhar o gás hidrogênio em um kitassato contendo água. Desse sistema saía o fluxo de gás através de uma mangueira e se unia por uma bifurcação (na forma de Y) à mangueira com gás argônio formando um só sistema de onde saíam os gases para serem borbulhados através de um tubo de vidro na água que está internamente ao balão de resfriamento.

Na **Figura 16** tem-se uma adaptação do sistema original e é um exemplo que pode ser empregado, enche-se até a metade com água ultrapura e pelas duas entradas laterais borbulham-se gases Ar + H₂ para desoxigenar a água formando a atmosfera de resfriamento do eletrodo. É interessante manter um fluxo na proporção de pelo menos 2:1 entre o gás Ar e H₂. Devido ao coeficiente de Joule-Thomson para o hidrogênio ser muito pequeno e negativo, se o fluxo do gás for muito elevado ao sair do cilindro irá aumentar a temperatura e, portanto não resfriará a superfície (poderá até pegar fogo!).

Figura 16. Balão de resfriamento para o eletrodo após *flame annealing*. Para tal finalidade era preenchido até a metade com água e se introduziam gases criando uma atmosfera de gases argônio e hidrogênio, para desoxigenar a água que servia para proteger a superfície do eletrodo durante o manuseio fora da célula, ou seja, ao ar livre.

Assim, os eletrodos foram previamente submetidos a tratamento térmico (*flamme annealing*) em chama de gás butano, usando para isto um bico de Bunsen, até que adquiriram tom vermelho incandescente. Rapidamente foram submetidos à atmosfera de resfriamento, porque se o eletrodo se resfriar ao ar livre a quantidade de óxidos formada é alta e a superfície torna-se desordenada. O tratamento térmico é, digamos, a etapa principal de preparação da superfície, pois o mau controle da atmosfera pode ser a causa de reestruturação superficial. A Pt(100) por exemplo, se resfriada ao ar, sofre reestruturação (reconstrução) superficial apresentando um empacotamento hexagonal compacto, mais favorável energeticamente em relação a estrutura (1 x 1). Enquanto que a superfície Pt(111), se durante o resfriamento tiver contato com o ar este provoca a formação de defeitos na superfície que surgirão na região de adsorção / dessorção de hidrogênio.

3.5. EQUIPAMENTOS TÉCNICOS

Para os experimentos de caracterização superficial da estrutura cristalográfica se utilizou um potenciostato PAR (Princeton Applied Research) – modelo 362, e ocasionalmente um potenciostato modelo microAutolab III. Os resultados foram obtidos usando um programa eDQ Chart[®] e tratados em Origin[®] 6.1 ou 7.0.

Os eletrodos utilizados foram: **CE** (contra – eletrodo) um fio de platina, **RE** (eletrodo de referência) eletrodo reversível de hidrogênio que faz contato com o sistema através de um capilar de *Luggin*. Consiste em um fio de platina platinizado em contato com o eletrólito saturado por H₂ e o **WE** (eletrodo de trabalho) que são os monocristais de platina pertencentes à série Pt(s)[n(111)x(111)].

A célula eletroquímica confeccionada em vidro não possui separação entre os compartimentos, e na parte superior da célula têm-se quatro entradas, que correspondem à posição dos eletrodos, à entrada para o *Luggin* e para a entrada de gás. Na **Figura 17**, tem-se um esquema próximo ao real. Toda a célula é preenchida com o eletrólito de trabalho e através desta preenche o *Luggin* que faz o contato eletrolítico do **RE** com o sistema através de uma fina camada do eletrólito formada na parede da chave (torneira) que os separa. O gás pode ser borbulhado diretamente na solução ou apenas ser introduzido sobre a superfície eletródica.

Figura 17. Arranjo esquemático experimental para mostrar as partes que compõem uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: CE, WE e RE.

As análises espectroscópicas foram conduzidas em espectrômetro Nicolet Magna 850, equipado com um detector *narrow-band* MCT e acoplado a um

potenciostato Solartron SI 1287. A célula espectroeletroquímica usada para os experimentos é semelhante à da **Figura 14**, de janela prismática de fluoreto de cálcio (CaF_2) com abertura de 60° . Os espectros foram coletados sob luz *p*-polarizada com resolução de 8cm^{-1} e apresentados como uma relação de $-\log \frac{R_2}{R_1}$, onde R_2 e R_1 são os valores de reflectância correspondente ao espectro *single beam* da amostra coletado e o potencial de referência. Para aumentar o sinal do ruído foram adicionados 260 interferogramas sendo eles foram registrados em uma janela de potencial de 50mV e referem-se àquele obtido entre 0,075mV e 0,125mV. Durante a obtenção de dados dos espectros de infravermelho estes foram acoplados com voltametria cíclica à 2mV.s^{-1} . Os espectros da amostra foram registrados após aplicar sucessivos saltos de potencial com varredura cíclica, inicialmente na direção positiva, entre os potenciais de 100mV e 900mV vs. ERH, lembrar que o eletrodo estava inicialmente polarizado em 60mV vs. ERH. Para este estudo caso usou luz *p*-polarizada com resolução de 8cm^{-1} e todo o processo investigativo foi conduzido à temperatura ambiente de 20°C . A obtenção e o tratamento dos dados se fizeram mediante os programas eDAQ Chart[®] v.5.2.18, OMNIC[®] e Origin[®] 6.1 ou 7.0.

3.6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A execução dos experimentos consistia primeiramente em limpar todo o material de trabalho e ao término deste se preparavam as soluções eletrolíticas (usadas apenas para aquele momento de trabalho!).

As soluções de ácido sulfúrico foram de concentração $0,1\text{mol.L}^{-1}$, as de ácido fosfórico foram de concentração $0,1\text{mol.L}^{-1}$ e $\text{pH}=1$, as concentrações para etanol variaram até $2,0\text{mol.L}^{-1}$.

3.6.1.Preparo da solução de ácido fosfórico (H_3PO_4)

A solução de ácido fosfórico foi preparada partindo de fosfato de potássio (KH_2PO_4) e adicionou ácido perclórico (HClO_4) mantendo em banho de gelo. O ácido fosfórico é um dos produtos da reação:

equação 11

Para separação física do sobrenadante e o corpo de fundo se fez filtração. Os experimentos foram realizados partindo de uma solução mãe de 4mol.L^{-1} e retiraram-se alíquotas para preparar a concentração desejada.

3.6.2.Preparo da solução de sulfato de ródio(III) [$\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$]

O preparo da solução principal de sulfato de ródio III (solução mãe) consistiu em aquecer ácido sulfúrico concentrado e dissolver o pó de ródio metálico. Partindo desta solução de concentração $\approx 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$ de sulfato de ródio III, para a deposição do ródio no eletrodo preparou-se uma solução em concentração de 10^{-6}mol.L^{-1} ou 10^{-7}mol.L^{-1} e o depósito ocorreu por voltametria cíclica entre os potenciais de 60mV a 900mV ou –

1000mV vs. RHE. O eletrodo inicialmente era polarizado em 100mV e a velocidade de varredura usada para o estudo de 20mV.s^{-1} ou 50mV.s^{-1} .

A eliminação do ródio depositado na superfície do eletrodo se fez através de diversos ciclos voltamétricos com trocas de eletrólito suporte, sem fazer flame annealing. Alternativamente, para os interessados no assunto, seria “molhar” rapidamente o eletrodo em ácido nítrico concentrado e submetê-lo ao flame annealing, porém neste caso há de se ter muito cuidado, pois o ácido nítrico ataca a superfície provocando sérios defeitos.

3.6.3. Execução dos Experimentos

Inicialmente em uma capela se dispunha o sistema eletroquímico consistindo de três células eletroquímicas, onde a primeira continha o eletrólito (ácido sulfúrico ou ácido fosfórico) para verificar a qualidade da superfície na outra célula a solução contendo ródio para depósito e na terceira célula o etanol para investigação. Entre uma célula e outra o eletrodo era lavado com água ultrapura para retirar os excessos e evitar contaminar a célula. Desoxigenavam-se permanentemente as soluções com gás.

O eletrodo era ativado usando chama de propano e seguidamente era submetido ao resfriamento em atmosfera apropriada. Antes de ser retirado do balão de resfriamento e já frio a superfície eletródica era protegida com uma gota d'água do próprio balão. Na sequência colocava-o na célula eletroquímica sendo polarizado em 100 mV vs. ERH.

O limite negativo foi escolhido entre 50mV – 60mV para evitar o pico de redução intenso do hidrogênio e o limite positivo máximo foi de 1000mV, neste caso

para evitar que ocorram modificações na distribuição de sítios livres devido ao forte efeito da adsorção eletroquímica de oxigênio, que se inicia em 800mV (platina policristalina). Durante todo o experimento somente a superfície eletródica de interesse estava em contato com o eletrólito através da configuração de menisco.

Os eletrodos de platina foram preparados segundo a técnica de Clavilier [67] a qual consiste no crescimento de uma esfera em uma das extremidades do próprio fio de platina. A área geométrica de cada eletrodo está indicada na **Tabela 6**.

Tabela 6 - Área geométrica dos eletrodos de platina, confeccionados pelo método de Clavilier [67]

ELETRODOS NOVOS ⁿ – usados somente para realizar perfis de voltametria cíclica	
Pt(111)	2,73mm ²
Pt(554)	3,66mm ²
Pt(776)	3,66mm ²
Pt(10 10 9)	4,62mm ²
ELETRODOS ANTIGOS ⁿ – para depósito de ródio	
Pt(111)	3,67mm ²
Pt(554)	2,61mm ²
Pt(776)	4,00mm ²
Pt(10 10 9)	3,99mm ²

ⁿ Eletrodos novos se definem como superfície sem ou poucos defeitos e antigos são aqueles cuja superfície tem defeitos, porém não sendo o suficiente para alterar seu aspecto original.

4

INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1. A CONTRIBUIÇÃO DAS SUPERFÍCIES CRISTALOGRÁFICAS NA ADSORÇÃO DE ÂNIONS

Partindo dos planos de base da platina (100), (110) e (111), as superfícies escalonadas como já expressado anteriormente, são estruturas intermediárias a estes planos principais e a composição da mesma se deve à presença de degraus monoatômicos fixados entre os terraços, havendo periodicamente uma descontinuidade da plataforma (terraço) pela presença de um degrau [82,85,86, 87].

As curvas de voltametria cíclica indicadas pela **Figura 18** para compreensão dos processos que nelas estão ocorrendo podemos “quadricular” os voltamogramas em quatro regiões e analisar os processos que nelas ocorrem. No sentido vertical encontramos três regiões distintas: região de hidrogênio, a dupla camada [a região de óxidos acima de 800mV é desconsiderada por quase não ser atingida durante as varreduras]; enquanto que no sentido horizontal, ocorrem processos diametralmente opostos: no sentido de varredura positiva os processos de oxidação e no sentido de varredura negativa os clássicos processos de redução.

No geral, valendo para esta e as outras séries apresentadas, a região de hidrogênio compreende aproximadamente os potenciais de 50mV a 300mV. Na varredura positiva ocorre oxidação do hidrogênio que está adsorvido na superfície do

eletrodo, processo chamado dessorção; enquanto que na varredura negativa, diametralmente oposta, ocorre redução de H^+ e o átomo de hidrogênio formado se adsorve na superfície do eletrodo. A simetria mostrada pelo perfil voltamétrico das superfícies eletródicas indicam que o processo de adsorção/ dessorção de hidrogênio é um processo reversível.

Para as séries (111)x(110) ou (111)x(111) os planos cristalográficos apresentam a orientação (111) tanto no terraço quanto no degrau. Analisando esta série se observa também que há um ponto de inversão, representado pela face cristalográfica Pt(331). Consideramos aqui a Pt(331) um ponto de inversão ainda que não seja correto, pois ao fim da série temos Pt(110) que é formado por pequenos terraços e degraus ambos com orientação (111) que no caso do índice de Miller ser dado pela regra: (*n,n,n-2*) teremos a superfície Pt(110) designada por 2(111)-(111) dada pela notação de Lang.

Figura 18. Curvas de corrente-potencial de superfícies escalonadas que compõem partes da série Pt(s)[n(111)x(111)]. A varredura catódica foi suprimida parcialmente para melhor visualização dos picos característicos de cada superfície. Os dados foram analisados em eletrólito suporte de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 a 50mV.s^{-1} e eletrodo de referência de hidrogênio (ERH).

Estudando o comportamento da série, se observa que a corrente registrada na região de hidrogênio para a superfície Pt(111) é constante, não ocorrendo adsorção de ânions, e bem ordenada, com os átomos de platina formando estrutura hexagonal compactada, na qual o hidrogênio se adsorve principalmente sobre sítios com três átomos de platina. Esta superfície apresenta em teoria carga de adsorção de hidrogênio de $240\mu\text{C.cm}^{-2}$ [88]. (valor calculado a partir do número de átomos de platina. cm^{-2} do eletrodo, que corresponde a $1,5 \times 10^{15}$ átomos. cm^{-2}) [89].

Analisando, se observa que a superfície inicialmente formada por um extenso terraço, Pt(111), dá origem inicialmente a superfícies tendo extensos terraços que são gradativamente reduzidos em extensão, pela interrupção periódica de degraus monoatômicos. Estas superfícies intermediárias apresentam a região de hidrogênio se comprimindo e adquirindo um pico que se intensifica ao mesmo tempo em que a densidade de degraus na série é aumentada.

Os potenciais compreendidos entre 300mV e 600mV correspondem à região de dupla camada elétrica formada pelos íons solvatados do eletrólito. Para as superfícies de Pt(111) até Pt(332) ocorre a adsorção específica de ânions, porém especificamente sobre Pt(111), esta bem discutida na introdução, se atinge a máxima adsorção indicada por um intenso pico “*butterfly*” que não ocorre sobre as outras superfícies.

A presença desse pico é característica que está presente apenas na superfície Pt(111) que pela estrutura regular (hexagonal) compactada fornece sítios livres vizinhos favorecendo o processo de adsorção de ânions hidrogenossulfato, que estão presentes em solução e se ligam sobre a superfície via três átomos de oxigênio, necessitando para isto de sítios livres vizinhos para se adsorverem. Tal semelhança não é observada sobre as outras faces cristalográficas ainda que sobre estas haja adsorção de ânions, indicado pela “onda” na região de dupla camada. É sugestivo que a presença de degraus, por causar ruptura no terraço, impeça que ocorra a máxima adsorção de ânions.

Na sequência da série, se observa que a região de hidrogênio se comprime e junto a isto há a formação de um pico que se intensifica e a região de dupla camada elétrica torna-se cada vez mais estreita e se desloca para potenciais mais positivos de tal forma a inexistir o efeito de adsorção de ânions e todos esses efeitos ocorrem

proporcionalmente com o aumento da densidade de degraus na superfície. Além disso, a série passa por um ponto de inversão indicado pela superfície Pt(331), ponto este no qual terraços e degraus podem ser alterados de posição e mudar a orientação da série. Esta alteração na estrutura atômica que não é mais compacta reflete a impossibilidade dos ânions hidrogenossulfato se adsorverem.

O ordenamento superficial é de extrema importância e neste caso por haver um aumento na densidade de degraus este favorece a inversão da série, de forma mais clara, os terraços tornam-se tão estreitos ao passo que os degraus aumentam em extensão até atingir uma superfície única, porém totalmente com defeitos, que é a superfície de Pt(110). Este fato explica porque a partir do ponto Pt(331) até Pt(110) as superfícies podem ser expressadas também segundo a nomenclatura: Pt(s)[n(110)x(111)]. Os terraços já não são mais compactos, pois apresentam estrutura de orientação cristalográfica de Pt(110).

A superfície de Pt(110) na região de adsorção/ dessorção de hidrogênio apresenta apenas um pico muito intenso correspondente ao hidrogênio fracamente adsorvido sobre os sítios na forma de degraus. Nesta superfície, obviamente não vemos a contribuição da plataforma (111) e, portanto, não oferece sítios para adsorção específica de ânions hidrogenossulfato. A carga teórica determinada de adsorção de uma monocamada de hidrogênio para a estrutura (1x1) é igual a $147\mu\text{C.cm}^{-2}$ valor correspondente à adsorção de um átomo de hidrogênio por um átomo de platina sobre uma superfície contendo $9,2 \times 10^{14}$ átomos. cm^{-2} [62] Essa estrutura dado a pouca tensão entre os átomos, durante o processo de resfriamento pode sofrer reconstrução superficial da estrutura (1x1) para (1x2), e isto ocorre devido à perda de fileiras intercaladas de

átomos na direção (110), ou seja, a cada duas fileiras de átomos na direção (110) uma é removida formando microfacetas de orientação (111).

Ocorre que predominantemente nesta primeira parte da série a contribuição dos terraços de Pt(111) é mais intensificada e favorável à adsorção de ânions em detrimento da presença do degrau no conjunto estrutural do eletrodo. Com a presença da densidade dos degraus aumentando esses “rompem” a tensão dos átomos na superfície e conseqüentemente interrompem o processo de adsorção de ânions por não apresentarem sítios livres vizinhos favoráveis à geometria do adsorbato para ligação entre este e a superfície. Estudos termodinâmicos e com radiotraçadores mostraram que esta estrutura apresenta uma cobertura de 0,2 de uma monocamada [90,91]. Desta forma pode-se afirmar que os degraus são estruturas reativas que interferem no processo de adsorção do ânion.

Seguindo o mesmo raciocínio, estudos usando a técnica de voltametria cíclica foram aplicados para a série (111)x(100). Na **Figura 19**, podem-se interpretar qualitativamente os resultados relativos aos processos de adsorção sobre a superfície Pt(111) e que estes, de forma semelhante à série (111)x(111) sofrem alterações à medida que a densidade de degraus aumenta na superfície do eletrodo.

Figura 19. Curvas de corrente-potencial de superfícies escalonadas que compõem partes da série Pt(s)[n(111)x(100)]. A varredura catódica foi suprimida para melhor visualização dos picos característicos de cada superfície. Os dados foram analisados em eletrólito suporte de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 a 50mV.s^{-1} e eletrodo de referência ERH.

Para a série (111)x(100) primeiramente verificamos que as densidades de corrente obtidas são superiores assumindo um valor duplicado. Na região de hidrogênio, à medida que se aumenta a densidade de degraus, esta novamente deixa de exibir a plataforma de corrente constante e assume uma forma mais comprimida, porém menos estreita em relação às daquelas da série (111)x(111). Nesta região de adsorção/ dessorção de hidrogênio, se forma um pico em aproximadamente 275mV para as superfícies Pt(17 15 15), Pt(544), Pt(322), Pt(533) e em 290mV sobre Pt(311) que aumenta em intensidade

nesta mesma direção à medida que se reduz a largura do terraço. Sobre esses picos podemos assinalar que correspondem à adsorção de hidrogênio, pois comparativamente à Pt(100), vê-se claramente que ocorreu um deslocamento, do pico, para potenciais mais positivos, após a inversão da série. Na literatura, estudos relacionados a esta série, mostraram que após o ponto de inversão, as orientações cristalográficas apresentam perfis voltamétricos semelhantes à superfície de Pt(100), com um diferencial, que por serem escalonadas têm terraços (100) e degraus (111). Exemplos para esta segunda parte da série são: Pt(511), Pt(711), Pt(911), Pt(19 1 1) que são as mais usuais na literatura [66,67,82].

Assim, sobre Pt(100) se observam dois picos, cujos máximos se situa em aproximadamente 260mV e 370mV. Clavilier *et al.* [82,83,84] atribuíram o pico em 370mV como resultado do processo de dessorção de hidrogênio fortemente adsorvido.

A presença de adsorção de ânions hidrogenossulfato se mostrou também fortemente influenciada pelo aumento da densidade de degraus. Tal resultado não se trata com surpresa visto que as superfícies cristalográficas apresentadas têm terraços (111) o qual é favorável para esse tipo de processo de adsorção. Um fato interessante nesta série, é que comparativamente as demais outras faces somente sobre a superfície Pt(17 15 15), se pode visualizar a presença de picos de adsorção de ânions hidrogenossulfato em 500mV, como ocorre em Pt(111). Os picos são muito pequenos, porém no “in-set” do gráfico da **Figura 19**, eles podem ser visualizados em potencial de 500mV. Este efeito é encontrado em outra série (111)x(111) sobre os eletrodos Pt(10 10 9) e Pt(776). Estas faces têm por semelhança os terraços muito largos. No caso da Pt(10 10 9) os terraços tem comprimento de 20 átomos, enquanto que Pt(17 15 15) e Pt(776) 16 e 14 átomos de platina, respectivamente. Dessa forma os degraus tornam-se

praticamente sem função, e essas faces atuam como se fossem Pt(111), pois a quantidade de sítios livres bem como a disposição desses favorecem a adsorção do ânion.

De forma semelhante às séries anteriormente apresentadas, na **Figura 20**, tem-se alguns voltamogramas cíclicos de superfícies que pertencem à série (100)x(110). Como já bem observado, sobre Pt(100) e Pt(110) não há efeito de adsorção específica de ânions de maneira que se espera que ao longo da série também não será observado tal efeito.

Figura 20. Curvas de corrente-potencial de superfícies escalonadas que compõem partes da série Pt(s)[n(100)x(110)]. A varredura catódica foi suprimida para melhor visualização dos picos característicos de cada superfície. Os dados foram analisados em eletrólito suporte de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 a velocidade de varredura de 50mV.s^{-1} e eletrodo de referência de hidrogênio (RHE).

Das superfícies intermediárias apresentadas, a Pt(210) corresponde justamente ao ponto de inversão da série. Esta superfície apresenta certa semelhança com o plano base Pt(100), onde na região de hidrogênio há a presença de um pico tendo o seu máximo em 260mV que corresponde ao processo de adsorção/ dessorção de hidrogênio. Da literatura, o perfil voltamétrico da face Pt(310) apresenta na região do hidrogênio um

intenso pico cujo máximo está situado entre 200mV e 300mV e vizinho a este um ombro [67,82,84]. Esses dados permitem inferir que a superfície Pt(210) obtida possui defeitos que interferiram diretamente na intensidade do pico de adsorção/ dessorção de hidrogênio e que este corresponde ao deslocamento, a potenciais mais negativos, do pico de adsorção/ dessorção de hidrogênio em 370mV sobre Pt(100).

Partindo da superfície Pt(100) em direção à Pt(210) a densidade de degraus aumenta de forma que os terraços que antes apresentavam orientação (100) tem agora orientação (110) devido à inversão da série indicada pela face Pt(210). Quando ocorre essa modificação a região de hidrogênio se comprime e o pico de hidrogênio fortemente adsorvido sobre Pt(100) se desloca a potenciais mais negativos e juntamente a isto a região de dupla camada elétrica se estreita. Após o ponto de inversão, o deslocamento a potenciais mais negativos bem como o aumento da intensidade do pico se tornam característicos da superfície de Pt(110), em cuja face cristalográfica o pico está situado em aproximadamente 125mV. Essas séries completam o triângulo estereográfico mostrado na **Figura 11**.

Analisando a série ao longo do triângulo estereográfico, nota-se que a localização de cada superfície segue uma lei que determina o ordenamento. Na **Tabela 7 [66]** está mostrado que para uma mesma série há a necessidade de pelo menos duas leis para descrever os índices de Miller para dispor as faces cristalográficas que a compõem. Para tanto, cada série foi seccionada em duas partes distintas, que se iniciam em qualquer um dos planos de base até a face onde ocorre a inversão de terraços x degraus, pois antes deste ponto e após ele, a forma de expressar a série é alterada.

Tabela 7 - Séries que compõem o triângulo estereográfico e as leis que determinam a disposição de cada face no triângulo

Série		Índices de Miller	Orientação da superfície	Ponto de inversão
(111)x(110)	(111) a (331)	(n,n,n-2)	terraço = (111) degrau = (110)	(111)x(110) ou (110)x(111)
	(331) a (110)	(2n-1, 2n-1, 1)	terraço = (110) degrau = (111)	
(100)x(110)	(100) a (210)	(n,1,0)	terraço = (100) degrau = (110)	(100)x(110) ou (110)x(100)
	(210) a (110)	(n,n-1,0)	terraço = (110) degrau = (100)	
(111)x(100)	(111) a (311)	(n+1, n-1, n-1)	terraço = (111) degrau = (100)	(111)x(100) ou (100)x(111)
	(311) a (100)	(2n-1,1,1)	terraço = (100) degrau = (111)	

Fonte: Hamelin. A. Double – layer properties at *sp* and *sd* metal single – crystal electrodes. In: **Moderns aspects of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1985. v. 1, 512 p.

Bom, até aqui o leitor acompanhou estudos conduzidos em eletrólito de ácido sulfúrico. O leitor também em alguns momentos pode observar que sobre algumas superfícies que pertencem à série (111)x(111) ocorreu o efeito chamado adsorção específica de ânions hidrogenossulfato e com certeza supõe que seja esse fenômeno um atributo único desse ânion. Ledo engano! Da mesma maneira que a espécie hidrogenossulfato se adsorve a espécie fosfato também o faz e ambas são classificadas como ânions que se adsorvem especificamente.

Por exemplo, ao analisarmos o perfil voltamétrico dos planos base de platina monocristalina, Pt(100), Pt(110) e Pt(111), em ácido fosfórico, verificamos que a semelhança entre esses com o perfil voltamétrico obtido em ácido sulfúrico são muito estreitas entre si. Na **Figura 21** uma diversidade de características gerais pode ser observada em todo o processo. Para a superfície de Pt(100) o pico que corresponde a adsorção/ dessorção de hidrogênio e ânion permanece centrado nas proximidades de 400mV. Também para a superfície de Pt(110) o pico de adsorção/ dessorção de hidrogênio situa-se no mesmo potencial de aproximadamente 150mV. Por comparação a superfície de Pt(111) mantém o platô constante na região que corresponde a adsorção/ dessorção de hidrogênio. Contudo quando se ultrapassa esse ponto verificamos certa diferenciação para essa face quando em eletrólito suporte de ácido fosfórico. Em ácido fosfórico, entre os potenciais de $\approx 350\text{mV}$ e 650mV forma-se uma onda de certa forma achatada e termina estreitando-se como nas outras duas faces, apresentando corrente constante em função da variação do potencial. Taguchi e Aramata [92] observaram que para a mesma face de Pt(111) durante a variação do pH do ácido entre 1,1 e 4,6 a configuração desta onda no sentido vertical era de certa forma alongada nas extremidades. Da mesma forma que para esses autores aqui também não há nada semelhante ao pico de adsorção máxima “*butterfly*” observado quando essa face está em eletrólito de ácido sulfúrico.

Figura 21. Medida de corrente-potencial para as superfícies Pt(100), Pt(110) e Pt(111) em eletrólito suporte de $0,1\text{mol.L}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4$. $dE/dt = 20\text{mV.s}^{-1}$ e eletrodo de referência de hidrogênio (RHE). O *inset* da figura corresponde às mesmas faces cristalográficas, porém em eletrólito de ácido sulfúrico.

É importante ressaltar que a proporção entre hidrogenossulfato (HSO_4^-) e sulfato (SO_4^{2-}) presente em no meio reacional depende do pH da solução. Essa onda que se inicia a potencial de 350mV, denominada de onda anômala, Faguy *et al.* [93] observaram através de estudos de FTIR in-situ que em concentrações de $0,05\text{mol.L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ tem-se a presença da estrutura $\text{SO}_4^{2-}\cdot\text{H}_3\text{O}^+$ adsorvida em Pt(111) e Tadjeddine *et al.* [94] concluíram este fato mediante resultados obtidos usando a técnica de SFG, e afirmaram haver hidrogênio adsorvido na região de onda anômala.

Em solução de ácido fosfórico Taguchi e Aramata [92] encontraram que a sobre a face de Pt(111) a espécie adsorvida é o fosfato (PO_4^{3-}). Para explicar esse comportamento sugerimos dois fatos. O primeiro é que essa natureza de adsorção nos permite inferir, como mostrado na **equação 12** e

equação 13 que a molécula de ácido fosfórico ao dissociar-se perde a cada etapa um dos átomos de hidrogênio (assim também ocorre com o ácido sulfúrico!) a ela ligados e devido ao efeito do momento dipolar é sugestivo que ocorra uma competição entre a platina e o fósforo pela carga negativa livre o que nos permite afirmar a razão de não existir um pico semelhante ao “*butterfly*” para adsorção do fosfato.

equação 12 (a)

equação 12 (b)

equação 13 (a)

equação 13 (b)

equação 13 (c)

Outra possível explicação é que no caso do ácido sulfúrico a estrutura tetragonal do ânion hidrogenossulfato é fortemente adsorvida sobre algumas faces da série (111)x(111) e torna-se pronunciada quando está sobre a superfície de Pt(111), além do fato de que com o aumento da densidade de degraus isto favorece o deslocamento desse ânion a potenciais mais positivos e conseqüente diminuição do efeito de adsorção do ânion, como discutido anteriormente. A este comportamento é sugestivo que os degraus, sítios com orientação (110), impeçam a adsorção do ânion via três átomos de oxigênio, mas permitem que o seja via dois átomos de oxigênio. Angelucci *et al.* [69] afirmam que

este comportamento modifica a força de adsorção do ânion hidrogenossulfato permitindo que seja facilmente removido da superfície mediante adsorção de monóxido de carbono (CO). Com base nesses fatos podemos sugerir que no caso do ácido fosfórico o processo de adsorção do íon não ocorre na forma de (PO_4^{3-}), mas sim na forma de (H_2PO_4^-) além do fato da espécie se adsorver via dois átomos de oxigênio que seria essa a condição de mais fraca adsorção como mostrado na **Figura 22**.

Figura 22. Fórmula estrutural dos ácidos sulfúrico e fosfórico. Observemos que as estruturas mostram dois átomos de hidrogênio ionizáveis no caso do H_2SO_4 e três átomos de hidrogênio ionizáveis para o H_3PO_4 . Esses átomos de hidrogênio são ionizáveis seguindo as equações mostradas anteriormente.

Fonte: Atkins, P.; Jones, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre:Bookman, 2001. 911p.

No caso da solução de fosfato outra observação interessante é a mudança na posição da onda anômala em função do pH da solução, como mostrado na **Figura 23**. O resultado mostra que com o aumento do pH a onda anômala desloca 30mV para potenciais mais negativos o que sugere uma diferente forma de adsorção/ dessorção do ânion em função da mudança do pH da solução.

Figura 23. A mudança da concentração hidrogeniônica na solução de ácido fosfórico para o perfil voltamétrico da Pt(111). A concentração de $0,85\text{mol.L}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4$ corresponde ao $\text{pH} = 1$. $dE/dt = 20\text{mV.s}^{-1}$. Eletrodo de referência de hidrogênio (RHE).

O comportamento da adsorção da espécie dihidrogenofosfato, nomeado assim mediante as conclusões anteriormente expostas, sobre as superfícies que pertencem à série (111)x(111) podem ser observadas na **Figura 24**. O efeito de adsorção do ânion nas superfícies se assemelha em muito ao já analisado para o ânion hidrogenossulfato.

Figura 24. Curvas de corrente-potencial de superfícies escalonadas que compõem partes da série Pt(s)[n(111)x(111)]. A varredura catódica foi suprimida para melhor visualização dos picos característicos de cada superfície. Os dados foram analisados em eletrólito suporte de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 em $dE/dt = 20\text{mV.s}^{-1}$ e eletrodo de referência de hidrogênio (RHE).

Ao longo da série no sentido de Pt(111) para Pt(110) surge o pico de adsorção/dessorção de hidrogênio que se intensifica e conseqüentemente ocorre o deslocamento para potenciais mais positivos da onda anômala, que se refere à adsorção de ânions dihidrogenofosfato. Esse deslocamento atinge um máximo em função do aumento de densidade de degraus na superfície do eletrodo, até que a onda anômala desaparece da superfície, como pode ser observado na estrutura de Pt(110). Processo que também

ocorre em ácido sulfúrico. Um dado interessante é que a onda anômala formada pela adsorção de ânions dihidrogenofosfato atinge maior intensidade em relação à mesma onda de adsorção de ânions hidrogenossulfato, como mostrado na **Figura 25**.

Figura 25. Comportamento da carga da denominada onda anômala obtida em eletrólito de ácido sulfúrico e ácido fosfórico para os eletrodos de Pt(111), Pt(10 10 9), Pt(776), Pt(554) e Pt(775).

É sugestivo que o modo de adsorção do ânion na superfície pode causar o efeito estérico e esse de alguma forma dificulta a acomodação dos íons e esse motivo implica no fato de observarmos maior intensidade na onda anômala. Em todos os casos analisados verificamos maior densidade de carga na onda anômala para as superfícies quando em ácido fosfórico.

4.2. SUPERFÍCIES CRISTALOGRÁFICAS MODIFICADAS POR RÓDIO

A influência da estrutura superficial dos eletrodos sobre processos eletroquímicos tem sido tema de estudo constante nos últimos anos [95]. De forma geral, esses estudos têm sido conduzidos sobre superfícies eletródicas com estrutura bem definida, usualmente as faces cristalográficas principais de baixo índice de Miller. Um exemplo muito explorado na literatura é a reatividade da superfície de platina sob a presença de metais não nobres para compreender a complexidade da oxidação de alcoóis. Assim, eletrodos de platina modificados por rutênio mostraram-se reativos para oxidar monóxido de carbono, sendo este um dos intermediários da oxidação de alguns alcoóis, e superfícies de platina modificadas por estanho mostraram eficiência em fornecer espécies oxigenadas para o meio reacional [96].

O efeito estrutural da superfície eletródica influencia os processos eletroquímicos, que de certa forma são afetados por defeitos na superfície, que são as propriedades mesoscópicas estruturais. Assim é imprescindível o controle dessas propriedades para compreender a sua influência na reatividade eletroquímica.

Na literatura é mostrado que muitos autores têm estudado o efeito da estrutura da superfície para a eletro-oxidação de etanol. Alguns buscaram compreender a reação focando apenas os planos basais enquanto outros o faziam através do efeito da densidade de degraus na superfície. Trabalhos relacionados a alcoóis envolvendo a aplicação de estruturas escalonadas para compreender fenômenos de eletrocatalise mostraram que há significantes diferenças quanto ao efeito quantitativo da densidade de

degraus na superfície [97,29]. Alguns autores mostraram que em geral, para esse efeito a atividade de oxidação total aumenta com a concentração de degraus na superfície. Outros afirmam que para a mesma reação as superfícies de platina escalonadas contendo terraços com dez e cinco átomos foram mais ativas comparadas com Pt(110), em ácido sulfúrico, indicando que a reação requer uma combinação ótima entre terraços e degraus para melhor ser favorecida [29,98].

Seguindo a linha de raciocínio, estudos mostraram que a atividade eletrocatalítica é melhorada mediante a combinação entre a contribuição de degraus na superfície com a presença de um metal não nobre sobre platina. Deste feito resultou que superfícies contendo degraus com orientação (110) e (100) mostraram ser preferenciais para adsorver cobre e bismuto respectivamente e da mesma maneira os metais não nobres estanho, tálio e germânio se mostraram preferenciais na deposição sobre os degraus. É interessante observar que catalisadores preparados com estanho depositado sobre os degraus se mostraram mais eficientes como catalisadores quando comparados com estanho depositado em superfície de Pt(111), que neste caso provavelmente se deposita formando ilhas 2D [99,100,101]. De forma semelhante, rutênio quando depositado sobre platina forma núcleos 2D com diâmetros da ordem de 3 - 5nm. Contudo mostrou ser preferencialmente depositado sobre sítios dos degraus de superfícies escalonadas [102,103]. Superfícies de platina modificadas por molibdênio mostraram-se ativas mostrando potenciais mais baixos para oxidar espécies oxigenadas [104].

Eletrocatalisadores bi e trimetálicos de platina contendo ródio mostraram-se com excelente desempenho promovendo uma melhor taxa na relação CO_2 / ácido acético. Esta melhoria resulta de uma pronunciada modificação na banda 5d da platina devido a

presença do ródio que conduz a uma redução na intensidade de forte adsorção de adsorbatos sobre a superfície de platina. Durante o processo de desidrogenação a molécula de etanol se desestabiliza sobre a estrutura do eletrocatalisador e a quebra da ligação C-C é favorecida [105]. Outros estudos mostraram que mesmo que não forme liga com a platina, o ródio tem a capacidade de romper a ligação C-C, favorecendo o caminho para oxidação completa do etanol a CO₂ [22].

Neste contexto vemos que a reação de eletro-oxidação de etanol é um assunto de muito interesse na área de eletrocatálise. Empreender estudos para avaliar a reatividade de superfícies de platina contendo degraus e modificadas por ródio é muito atrativo, pois a atividade eletrocatalítica dos eletrodos pode ser melhorada mediante a modificação de sua superfície pela presença de ad-átomos. As superfícies de platina aqui estudadas correspondem a estruturas $n \leq 10$, onde n é o número de átomos de platina presentes no terraço, da série (111)x(111).

Para modificar a superfície de platina (decorar) com ródio é possível fazê-lo por dois métodos distintos: através da deposição potenciostática (processo potenciostático) ou por eletrodeposição de ródio durante diversos ciclos voltamétricos (processo potenciodinâmico) [106,107]. Com base na literatura, o processo potenciodinâmico permite controlar o crescimento da camada ródio sobre a superfície através das modificações observadas durante a varredura na voltametria cíclica [60,108].

Dependendo da forma de deposição do ad-átomo na superfície do eletrodo, esta modificação pode introduzir diferentes propriedades ao eletrodo que dependerão da ordenação do depósito. Esta deposição pode ser de apenas uma monocamada do metal sobre outro diferente metal ou multicamadas. A monocamada possui propriedades

particulares que a diferenciam tanto do metal depositado quanto do metal suporte devido às interações com os átomos do substrato [109,110]. Estudos mostraram que a maneira de deposição de um determinado metal (A) sobre um substrato (B) (também chamado metal suporte) obedece aos critérios segundo os modelos [111]:

- a) Frank – van der Merwe: este caso ocorre em sistemas onde a desordem é praticamente nula ou quando A e B são idênticos, ou seja, A possui a mesma estrutura do substrato B, assim a deposição se faz camada a camada.
- b) Stranski – Krastanov: o sistema é formado por ilhas tridimensionais que iniciam o crescimento após a formação de uma ou algumas monocamadas de A já depositada sobre o substrato. Este processo é favorecido quando uma monocamada de A sob o substrato B sofre influência eletrônica do próprio substrato B, como também pode ser que a estrutura cristalográfica do substrato B influencia de tal maneira a monocamada formada por A, resultando a esta monocamada assumir ligações tensas.
- c) Volmer – Weber: a formação inicial de ilhas em 3D do metal A puro cresce mesmo sob baixos recobrimentos, sem que uma primeira monocamada tenha sido formada antes. No caso da força de ligação entre A e B ser mais fraca que a energia de atração entre A e A, este processo é favorecido.

No entanto durante o processo de deposição que caracteriza o crescimento do metal (ad-átomo de A) na superfície do substrato este metal pode sofrer influência do modo da interação lateral entre metal – metal, ou seja, A – A. Caso essa interação lateral seja de caráter repulsivo, os ad-átomos de A, tendem a assumir estrutura hexagonal, de forma a maximizar a distância entre os átomos de A – A. Assim, se a repulsão tende a

ser menor, implica em menor distorção da estrutura hexagonal para igualar com a estrutura do substrato.

Se a interação lateral assume caráter atrativo, então será observada a formação de ilhas compactas e esse fenômeno ocorre quando há interação entre metal com a mesma estrutura do substrato. Essas ilhas que são bidimensionais crescem de forma pseudomórfica. Neste caso os ad-átomos de A, crescem assumindo a mesma posição que assumiriam, caso fossem depositados, os átomos da próxima camada do substrato.

A etapa inicial da investigação corresponde à adição de ródio na superfície do eletrodo. Inicialmente foi realizado o processo de eletrossorção de ródio em superfície de Pt(111) que está mostrado na **Figura 26**. O processo continuado mostra que na varredura anódica aparece um pico em 0,16V vs RHE e na varredura catódica em 0,13V vs RHE, que se intensificam com o tempo de exposição e correspondem ao ródio depositado na superfície do eletrodo. Também surgem outros dois sinais em 0,75 – 0,80V vs RHE e 0,56V vs RHE os quais são sugestivamente atribuídos ao processo de adsorção e dessorção respectivamente, de espécies oxigenadas sobre ródio [80].

Quando a deposição atinge o seu clímax a densidade de carga corresponde a $320\mu\text{C.cm}^{-2}$ [60,112] o que determina a formação de uma monocamada de ródio em platina. Na **Figura 26** (A), está mostrado como o processo de deposição do ródio em Pt(111) ocorre evidenciado pela modificação da superfície do eletrodo devido ao crescimento dos picos característicos da deposição de ródio que ocorre mediante a supressão da região de hidrogênio bem como a de adsorção de ânions. Em (B) se contrasta um voltamograma de Pt(111) com uma superfície do mesmo eletrodo porém modificada por depósito de ródio, porém em um estágio já mais avançado. As setas

indicam as modificações ao longo do tempo, no perfil da superfície de Pt(111) em ácido sulfúrico mediante a acomodação do ad-átomos de ródio na superfície do eletrodo.

Figura 26. (A) Processo de deposição de Rh^{+3} em Pt(111). (B) Curvas de corrente-potencial: a linha (____) corresponde à Pt(111) e a linha (----) ao eletrodo Pt(111) modificado pelo depósito de ródio.

A deposição de ródio em função do tempo mostrou que sobre as superfícies escalonadas se obtém maiores densidades de carga de ródio em relação à Pt(111), como podemos confirmar na **Figura 27**.

Figura 27. Deposição de ródio sobre as superfícies Pt(111) e Pt(10 10 9) em função do tempo. Especificamente neste caso a concentração foi de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Rh}^{+3}$ em solução de ácido sulfúrico. $dE/dt = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

Especificamente para os resultados apresentados na **Figura 27**, concentração do íon ródio em solução foi aumentada em dez vezes em relação às concentrações empregadas neste trabalho. Assim podemos observar que o pico de hidrogênio, presente apenas em Pt(10 10 9), rapidamente deixa de existir, o que o faz desde os primeiros cinco minutos de deposição contínua. O perfil final para as duas superfícies é muito semelhante entre si, exceto que em Pt(10 10 9) a densidade de carga de ródio depositada atinge o dobro dos valores de Pt(111), e no caso da Pt(111) os picos de ródio formados se apresentam mais estreitos e agudos e mais distantes entre si. A deposição de ródio

neste caso torna-se muito dificultosa em controlar, pois o processo de deposição somente sobre os degraus de Pt(10 10 9) ocorre de forma muito rápida.

Em estudos de deposição de ródio em Pt (111), Gómez *et al.*[60] observaram que no caso de haver baixo grau de recobrimento por ródio, isto é, recobrimento inferior a $\frac{1}{4}$ da monocamada, paralelamente a este processo de deposição também poderá ocorrer adsorção de ânions sobre o ródio depositado. Isto se deve ao efeito de formação de ilhas bidimensionais compactas de ródio, pois neste caso a quantidade de átomos de ródio na periferia é maior quando se formam pequenas ilhas o que sugestivamente o torna mais atrativo aos ânions. Para este trabalho não era interessante ter a superfície do eletrodo de platina totalmente recoberta por ródio, mas buscávamos ter quantidades de ródio sobre os degraus monoatômicos e verificar o desempenho do eletrodo quanto ao processo de oxidar orgânicos.

A modificação estrutural da superfície eletródica provocada pela presença de ródio sobre as superfícies escalonadas está apresentada na **Figura 28**. No Apêndice (A) está mostrado a carga de ródio depositada sobre cada superfície. Nestas superfícies diferentemente do processo verificado em Pt(111), observa-se que as alterações no perfil voltamétrico mostram a supressão do pico de hidrogênio (este inexistente em Pt(111)!). Os eletrodos de Pt(776) e Pt(10 10 9) apresentam a superfície com certas alterações que são defeitos devido ao manuseio, principalmente na região de hidrogênio onde se pode observar certa ondulação. Estes defeitos na superfície com certeza podem interferir no depósito de ródio, já que um defeito pode ser confundido com um degrau. Contudo, se compararmos a quantidade de degraus livres na superfície com os defeitos presentes na superfície pode-se afirmar que estão em maior proporção, de maneira que estes defeitos não impediram de realizar o processo investigativo. Vale ressaltar que

estamos comparando defeitos com degraus, e que para essas superfícies os degraus presentes “possuem atividade inferiorizada em relação aos terraços”. Um dado importante a salientar é que sobre esses eletrodos foi mais dificultoso efetuar o depósito e também se verifica que na região acima de 550mV houve um alargamento da superfície de forma desordenada e a região de óxidos inicia-se ao mesmo tempo que termina o processo de adsorção de ânions.

Figura 28. Ilustração mostrando a maneira de como ocorre o processo de deposição de ródio em Pt (10 10 9), Pt (776) e Pt (554), respectivamente. A deposição se realizou em solução ácida contendo íon ródio na concentração de 10^{-6} mol.L $^{-1}$ Rh $^{+3}$. Na figura por clareza representou apenas alguns ciclos do depósito.

Comparativamente se verifica que sobre a superfície de Pt(554) o depósito de ródio seguiu um ordenamento bem definido em relação as outras duas superfícies citadas. Como nos outros casos, temos que sobre Pt(554) devido a presença do ródio na superfície ocorreu a supressão do pico de hidrogênio concomitante à formação do pico de ródio. Para esta superfície o resultado também mostra que ao mesmo tempo em que o ródio é depositado na superfície do eletrodo a adsorção de ânions, este entre os potenciais de aproximadamente 400mV a 550mV, é ao mesmo tempo diminuída. Para

todos os casos, observamos que o par de picos de adsorção de ródio não é totalmente reversível.

Na análise do voltamograma de Rh(111), **Figura 29**, notamos uma diferença significativa em relação às superfícies de Pt(hkl)/Rh preparadas pela deposição forçada de ródio, onde para a superfície de ródio, o pico emerge de um potencial mais negativo. Gómez *et al.*[60] analisando a região de hidrogênio para uma monocamada completa de Pt(111)/Rh encontraram uma densidade de carga de $320\mu\text{C.cm}^{-2}$ enquanto que para o substrato de Rh(111) foi de $360\mu\text{C.cm}^{-2}$ e atribuíram a esta diferença de cargas à diferentes densidades atômicas da superfície para ambos substratos de maneira que o ródio permite maior acomodação de hidrogênio e ânions em sua superfície.

Figura 29. Típico voltamograma cíclico para um eletrodo massivo de Rh(111) obtido em eletrólito de $0,1\text{mol.L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ sob velocidade de varredura de 50mV.s^{-1} .

Outro aspecto interessante sobre esses resultados é a região de formação de óxidos. No eletrodo de Rh(111) a região de óxido se inicia em 800mV, na varredura positiva, enquanto que na varredura negativa apresenta um pico em aproximadamente 660mV. As superfícies escalonadas cujos terraços são mais extensos se assemelham muito à Pt(111), o que não é novidade! Sobre essas superfícies a formação de óxidos não ocorre de maneira compacta e formando um pico como notado sobre a superfície de Pt(554), como dito anteriormente, é mais alargada. Além disso, na varredura negativa para esta mesma região de potenciais, forma-se um pico em 600mV sobre a superfície de Pt(554), enquanto que para Pt(10 10 9), Pt(776) e Pt(111), este pico se desloca negativamente para cerca de 550mV.

Na **Figura 30**, analisamos a relação entre a carga determinada para o pico de hidrogênio e o pico de ródio sobre as superfícies de Pt(776) e Pt(554). O resultado indica que sobre a superfície que apresenta maior densidade de degraus, Pt(554), o depósito de ródio apresentou maior densidade de carga depositada.

Figura 30. No gráfico está mostrado a relação entre a diminuição do pico de hidrogênio em função da formação do pico de ródio sobre as superfícies de Pt(776) e Pt(554).

Erroneamente diríamos que a superfície de Pt(776) a deposição de ródio foi menos favorecida em relação à Pt(554). Através da análise do gráfico podemos observar que tanto na Pt(776) como na Pt(554), a densidade de carga de ródio obtida em ambas superfícies corresponde ao dobro do valor da carga do pico de hidrogênio correspondente a cada superfície. De maneira que se o depósito de ródio ocorreu somente sobre o pico de hidrogênio é de se esperar uma menor densidade de carga de ródio depositada sobre Pt(776), visto que, por apresentar maior extensão nos terraços o pico de hidrogênio se apresenta em menor intensidade.

Um dado interessante é que, ainda que a superfície de Pt(776) em alguns aspectos se aproxima da superfície de Pt(111), devido aos extensos terraços, a presença dos degraus monoatômicos na superfície podem ser interpretada como um fator negativo para o ródio se fixar à superfície. Recordemos que o ródio ao se depositar o faz também adsorvendo ânions e no caso da compactação da superfície de Pt(111) esta facilita a adsorção de ânions. Estendendo este raciocínio, vemos que no caso da Pt(776) devido esta apresentar degraus monoatômicos a quebra da continuidade da superfície dificulta este processo de adsorção de ânions.

Como já afirmado anteriormente, o ródio ao se depositar sobre uma determinada superfície o faz preferencialmente na forma de ilhas bidimensionais. Nesse aspecto a presença de degraus favorece essa possibilidade de deposição do metal. Assim, a superfície de Pt(554) por apresentar maior densidade de degraus em relação à Pt(776), é mais atrativa para a deposição do ródio. A diminuição constante do pico de hidrogênio e a formação do pico que indica a presença de ródio na superfície eletródica mostram que sobre esta série, o ródio se deposita preferencialmente sobre os degraus monoatômicos.

É importante compreender que a deposição de ródio depende do tipo de superfície. Na **Figura 26** onde foi analisada a deposição de ródio sobre Pt(111), observamos que a densidade de carga (pico de ródio) obtida foi da ordem de $400\mu\text{C.cm}^{-2}$. Comparativamente para este mesmo estudo mostrou-se que sobre as superfícies escalonadas os valores atingidos foram em muito inferiores, como pode ser conferido na **Figura 28**. Este resultado implica afirmar que na ausência de degraus monoatômicos de orientação (110), que compõem a série (111) x (111), sobre o qual o ródio se deposita preferencialmente, a superfície cristalográfica de Pt(111) que é um contínuo, ou seja, um terraço, é mais favorável para a deposição de ródio, visto que o processo de deposição de ródio corresponde, além da deposição do metal, à adsorção de ânions o

que é preferencial sobre a superfície de Pt(111). Na **Figura 31** podemos ver claramente como se dá esse processo.

Figura 31. Gráfico de carga do pico de ródio em função do número de ciclos voltamétricos para a deposição do metal. As superfícies modificadas por ródio são Pt(111), Pt(776) e Pt(554).

Para que a deposição de ródio atinja uma carga de cerca de $200\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ sobre a superfície de Pt(111) foram necessários aproximadamente 26 ciclos consecutivos, enquanto que para a superfície de Pt(554) atingir $\frac{1}{4}$ desse valor foram 46 ciclos. Agora nos perguntamos por que a deposição de ródio sobre Pt(554) atingiu valores tão díspares daquele para Pt(776) se a quantidade de ciclos foram praticamente os mesmos? Como já esclarecido anteriormente, juntamente à deposição de ródio ocorre também a adsorção de ânions e este processo é facilitado sobre Pt(111) devido a ausência de degraus o que denota o aumento vertiginoso da densidade de carga de ródio depositada

sobre esta superfície. Podemos inferir que devido ao extenso terraço da superfície Pt(776) e a baixa densidade de degraus monoatômicos o depósito pode ocorrer de maneira intercalada sobre ambos exigindo assim mais tempo para que se deposite totalmente sobre os degraus. Para a deposição de ródio em Pt(776) esta exigiu cerca do dobro no número de ciclos da Pt(111), porém para obter uma carga de aproximadamente $\frac{3}{10}$ daquele valor obtido para a superfície de Pt(554).

Contudo após o recobrimento total do pico de hidrogênio a densidade de carga de ródio depositada é superior sobre as superfícies escalonadas, como mostrado na **Figura 27**. De certa forma esperava-se como resposta que sobre a superfície de Pt(776) o pico de deposição de ródio fosse ao menos semelhante à Pt(111), porém a presença de degraus monoatômicos em superfícies com extensos terraços mostrou-se como inibidor para a deposição de ródio, já que neste caso ele se dará sobre terraços e degraus sendo que para esta superfície a densidade de degraus monoatômicos exposta é reduzida.

Finalmente podemos afirmar que a deposição de ródio ocorre preferencialmente sobre os degraus monoatômicos, visto que os resultados evidenciaram que sobre Pt(776) há também depósito sobre os terraços. Os resultados também permitem deduzir que este processo ocorre inicialmente sob a formação de ilhas compactas segundo o mecanismo Volmer – Weber e seguindo o crescimento atinge a formação de uma monocamada de ródio sobre o eletrodo suporte. Assim, como há a formação de ilhas bidimensionais de ródio sobre o eletrodo de platina, afirmamos que a interação entre ródio e platina é de caráter atrativo formando uma monocamada pseudomórfica. A deposição continuada de ródio sobre platina foi demonstrada por outros autores [60,113] que afirmaram que esta deposição segue através do mecanismo de Frank – van der Merwe, camada por camada. Observemos claramente que as propriedades eletrônicas bem como de adsorção da

monocamada são distintas daquelas do eletrodo de Rh(111). A adsorção de ânions, provavelmente é a responsável pela irreversibilidade dos pares de picos de ródio observados durante o processo de deposição de ródio.

4.3. ELETRO – OXIDAÇÃO DE ETANOL

O processo da eletro-oxidação de etanol sobre monocristais de platina foi estudado em condições de eletrólito ácido e para tanto envolveu de forma muito significativa a aplicação da técnica de voltametria cíclica. Um voltamograma típico obtido para a reação de oxidação de etanol sobre diferentes superfícies de platina monocristalinas em solução de ácido sulfúrico está mostrado **Figura 32**.

Figura 32. Típico perfil de voltametria para oxidação de etanol sobre diferentes superfícies de platina monocristalina. As condições experimentais correspondem a $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em eletrólito suporte de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 e velocidade de varredura de 20mV.s^{-1} . (RHE). O *inset* da figura corresponde a oxidação de etanol sobre superfície de Pt(111) obtido nas mesmas condições experimentais.

Neste voltamograma cíclico temos a reação de oxidação do etanol analisada em $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e em eletrólito suporte de ácido sulfúrico conduzido sobre as superfícies de Pt(111), Pt(10 10 9), Pt(776), Pt(554) e Pt(775). Os voltamogramas tem o potencial de início a 60mV e velocidade de varredura de potencial de 20mV.s^{-1} e o potencial se estende ao limite positivo de 900mV, para neste caso, reduzir o efeito causado pelo desordenamento da superfície devido à formação irreversível de óxido. Diversas características podem ser observadas nessas curvas voltamétricas. O gráfico mostra que, por comparação, entre as diferentes superfícies cristalográficas pode ser

observado que com um aumento da densidade de degraus na superfície do eletrodo, desde Pt(111) a Pt(775), o início da reação de oxidação de etanol ocorre a potenciais menos positivos. Para a superfície de Pt(111) (*ver inset*) o potencial de início da reação está em 400mV, seguido da Pt(10 10 9) o qual situa-se em 330mV, e na sequência temos Pt(776), Pt(554) e Pt(775), com valores de potencial de início da reação de 280mV, 270mV e 250mV, respectivamente.

Outra característica desse comportamento relativo ao aumento da densidade de degraus é que na superfície do eletrodo a atividade máxima de oxidação de etanol (indicado pelo potencial de pico do segundo pico da varredura positiva) aumenta no mesmo sentido e esse efeito mostra que entre Pt(111) e Pt(775) esse aumento ocorre em um fator de 20 vezes maior para o último. Efeito similar pode ser verificado na varredura negativa, onde a densidade de corrente apresenta-se cada vez maior e produz um único pico máximo, cuja intensidade da corrente alcançada varia em função da densidade de degraus. Assim a análise desses resultados mostra claramente que o efeito da densidade de degraus na superfície do eletrodo influencia na taxa de oxidação do etanol.

De forma geral as curvas mostradas na **Figura 32** exceto algumas nuances, a oxidação de etanol desde o início da reação até atingir potencial de 400mV, a curva de oxidação apresenta densidade de corrente negligenciável. Na sequência um pronunciado aumento na corrente ocorre até atingir um máximo em 500mV e segue formando um outro pico cujo máximo situa-se em 650mV, isto no caso de Pt(10 10 9). Diferentemente dos outros casos expostos, para a superfície de Pt(111) vemos um ombro entre os potenciais de 400mV e 550mV. Em alguns trabalhos, usando eletrólito de ácido sulfúrico em concentrações mais elevadas, os autores [41] verificaram um aumento na densidade de corrente nessa faixa de potencial, atribuindo esse efeito ao

chamado pico de adsorção de sulfato em Pt(111), o qual se atribui ao processo de ordem-desordem da camada de hidrogenossulfato formada.

Estudos relativos à quimissorção de etanol usando UHV (ultra alto vácuo) [114,115,116] sugeriram que, inicialmente a molécula de etanol se adsorve fracamente à superfície de platina usando os pares de elétrons livres presentes no oxigênio, mediante o rompimento da ligação O-H. Essa etapa corresponde ao processo de desidrogenação do etanol, formando etóxi ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_{\text{ads}}$). De maneira que uma vez já adsorvido, o etóxi formado oxida-se formando acetaldeído o qual se adsorve à platina e nessa etapa pode ocorrer a quebra da ligação C-C. Porém, em outros trabalhos [117,118] ao contrário do que foi descrito anteriormente, os resultados sobre oxidação de etanol mostraram que a primeira etapa se refere ao rompimento da ligação $\alpha\text{C-H}$.

Nos estudos sobre eletrodos de platina escalonada [29] os resultados mostraram que durante a decomposição da molécula os produtos gerados ocupam totalmente os degraus enquanto que os terraços são parcialmente bloqueados. Com base nesses estudos e conforme os resultados obtidos, o pico que se inicia a potencial de 330mV e tem seu máximo a 500mV bem como partes do sinal (pico) situado próximo a 650mV sobre Pt(10 10 9), atribuímos esses como resultados da oxidação da espécie CH_x adsorvida. Analisando por partes, de acordo com Lai *et al.* [29], a diminuição do potencial de adsorção para potenciais abaixo de 200mV se verifica redução na quantidade de espécies intermediárias adsorvidas e estudos através da técnica de DEMS [40,119] mostraram que nessa faixa de potencial ocorre, ainda que em baixa quantidade, a formação de metano e etano, o que implica na redução de adsorbatos intermediários durante o processo de adsorção do etanol. Porém, quando o processo oxidativo cumpre a condição $200\text{mV} < \text{potencial} < 400\text{mV}$, mostrando um pico nesta faixa de potencial, isto sugestivamente indica a conversão de fragmentos de CH_x a CO como

possivelmente também a -CHO/ -COH , de maneira que a quantidade de adsorbatos intermediários diminuem com o aumento do potencial de adsorção. No caso de potenciais muito mais positivos o CO_{ads} sofre conversão oxidativa para CO_2 [120].

Para que ocorram essas semi-reações é imprescindível que haja sítios livres para que as espécies se adsorvam e promovam a interação mútua. É sugestivo afirmar que ambas as espécies apresentem afinidade por adsorverem-se sob os degraus além de uma significativa mobilidade pelo meio reacional, para que possam migrar com facilidade da superfície para os sítios livres dos degraus uma vez que esses são liberados pela remoção de outros adsorbatos. Estudos mostraram que a molécula de monóxido de carbono (CO) apresenta elevada taxa de difusão em meio ácido, desde que esteja em superfície de platina [121,122,123].

Xia *et al.* [124], afirmaram que durante a reação de oxidação de etanol sob Pt(111) o aumento da densidade de corrente observada ainda a baixos potenciais (comparados à Pt(100) e Pt(110)) se deve ao favorecimento da formação de acetaldeído sobre esta superfície. Lebedeva *et al.* [121], concluíram que em potenciais acima de 650mV a diminuição da intensidade de corrente observada está relacionada com a formação de CO_{ads} devido este envenenar facilmente a superfície de Pt(111), ou seja, Pt(111) não é ativa para oxidar essa espécie de maneira que a presença do CO_{ads} reduz a quantidade de sítios livres na superfície do eletrodo. Resultado este que vai ao mesmo sentido do afirmado anteriormente por Hahn e Melendres [120].

Colmati *et al.* [97] também em estudos usando a técnica de FTIR, observaram que durante a oxidação de $0,2\text{mol.L}^{-1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em ácido perclórico havia pouca quantidade de CO acumulado na superfície do eletrodo de Pt(111), sendo essa espécie detectada entre os potenciais de 400mV e 600mV e desaparecendo justamente ao mesmo tempo em que surge a banda indicativa de formação de CO_2 , sinal observado a

700mV. Os autores, considerando que devido a pouca quantidade formada desse último, concluíram ser resultante da oxidação de CO a CO₂. Além disso, afirmaram que o CO formado anteriormente é resultado do processo de rompimento da ligação C-C tanto do etanol quanto do acetaldeído sendo que em ambas as reações se produz, entre outros fragmentos, CO_{ads}. Ressalta-se neste ponto que a conversão de CO a CO₂ exige transferência de um átomo de oxigênio para a molécula de CO.

Com os resultados obtidos neste trabalho, vemos que a intensidade do primeiro pico situado em $\approx 500\text{mV}$ aumenta de um fator de 4 vezes entre Pt(10 10 9) a Pt(775). Mas com o aumento da densidade de degraus se reduz a intensidade da corrente de pico, onde vemos que sobre Pt(775) houve uma diminuição na intensidade de corrente de pico 1,5 vezes em relação ao ponto máximo indicado por Pt(776), como podemos ver na

Figura 33. A densidade de degraus é dada pela relação : $\frac{1}{n-2/\xi}$, onde n é o número de átomos nos terraços.

Figura 33. Relação entre a densidade de corrente de pico anódico (j_{pa}) em função do aumento da densidade de degraus para superfícies que compõem partes da série (111)x(111).

Como o eletrodo de Pt(111) não possui pico na região de potencial considerada, mas sim um ombro, não foi pautada nessas considerações, pois, pelos resultados obtidos da literatura, a conversão a CO é muito baixa e se dá em função principalmente da formação de acetaldeído. Desta forma, resultados semelhantes foram obtidos por Lai *et al.* [29] que verificaram que na região de UPD de hidrogênio, houve uma diminuição para a carga de CO com relação ao aumento da carga de espécies CH_x em função do aumento da densidade de degraus.

Já o segundo pico, também na varredura positiva, apresenta maior densidade de corrente e quanto aos potenciais ocorre um breve deslocamento em função da densidade de degraus, como se pode observar: a potenciais de 635mV, 645mV, 665mV, 667mV e 670mV, para Pt(111), Pt(10 10 9), Pt(776), Pt(554) e Pt(775), respectivamente. Os

potenciais se mostraram cada vez mais positivos ao mesmo tempo em que se aumenta a densidade de degraus na superfície do eletrodo.

Colmati *et al.* [97] constataram que sobre a superfície de Pt(110) a formação de CO teve seu início a 200mV e, ainda que, ocorrendo a formação de CO₂ o CO era gerado continuamente no meio reacional, sendo esse fato observado até potenciais de 800mV. Além disso, a formação de acetaldeído dependia de existirem sítios livres na superfície de Pt(110) e isto ocorre somente a potenciais de 500mV. Segundo os autores o acetaldeído é a espécie responsável pela formação de CO a potenciais mais positivos, como também sobre essa superfície a oxidação de acetaldeído a ácido acético não é preferencial.

Assim, conforme ao já explicitado na literatura e com os dados apresentados na **Figura 33** e com o exposto na **Figura 32**, podemos inferir que para o primeiro pico a taxa de conversão das espécies pré-adsorvidas a CO bem como a acetaldeído, aumenta até atingir um máximo, Pt(776), e após esse ponto volta a decrescer, para as superfícies Pt(554) e Pt(775). Esse resultado mostrou-se muito interessante! Como os degraus que compõem a superfície dos eletrodos desta série são de orientação cristalográfica (110), era de se esperar que à medida que se aumenta a densidade de degraus também aumenta a intensidade do pico indicativo da presença de CO_{ads}! Esse fato é tão importante, pois, como já oportunamente explicado esse pico corresponde à adsorção de CO resultado da conversão de espécies CH_x pré-adsorvidas e também a espécies contendo ligações C-C, acetadeído, conforme afirmado por Farias *et al.* [125]. As espécies que podem romper as ligações C-C abaixo de 300mV, se adsorvem preferencialmente sobre os degraus e durante o processo de oxidação geram o CO.

Uma alternativa a esse comportamento é que tanto os degraus quanto os terraços já estão completamente ricos em CO_{ads}, além do acetaldeído_{ads} tornando a superfície

totalmente bloqueada. A espécie acetaldeído formada da conversão direta do etanol possui certa afinidade, ainda que pouca, por adsorver-se sob os degraus. Também é sugestivo que não podendo acomodar os adsorbatos pré-adsorvidos devido aos produtos gerados, a taxa de conversão entre as espécies torna-se lenta na medida em que se aumenta a densidade de degraus na superfície do eletrodo. Desta forma veremos um decaimento na intensidade do pico em função do aumento da densidade de degraus. Outra condição seria a possibilidade de ocorrer diferentes interações entre eletrodo e etanol a baixos potenciais sobre as superfícies de Pt(554) e Pt(775) e o efeito da densidade de degraus nestas condições seria menos importante. Esta condição mostra-se pouco provável visto que os resultados provaram dependência na formação dos produtos em função da densidade de degraus.

O aumento da densidade da corrente de pico (j_{pa}) observado para as mesmas superfícies considerando agora o potencial de aproximadamente 600mV, indica que o ponto máximo é atingido em relação à superfície de Pt(554), mostrando uma breve redução para Pt(775). Nessas condições, devido ao efeito de potencial, vale afirmar que ocorre a conversão de CO à CO₂ e a conseqüente liberação dos sítios permite que mais acetaldeído se adsorvesse na superfície, condição assegurada acima de 500mV sobre superfície (110), e junto a esse processo, temos que a conversão de acetaldeído a ácido acético [125] é favorável acima de 700mV, sendo ambas as condições pertinentes para aumentar a intensidade do segundo pico.

Quanto ao comportamento singular da superfície de Pt(775), devemos considerar que, em relação à Pt(554), a quantidade de átomos (sítios livres) nos terraços reduzira-se pela metade de maneira que se reduz também a quantidade de espécies a se adsorverem. Além do fato de na etapa anterior, provavelmente a taxa de conversão de CH_x a CO ocorrer de forma lenta.

Durante a varredura negativa, a **Figura 32** mostra que para superfícies com maior densidade de degraus a densidade de corrente também é maior. Nessas condições a única espécie que pode gerar CO como também ácido acético é o acetaldeído. O ácido acético uma vez formado corresponde ao fim da reação, além de sua formação ser favorável a baixas concentrações, de maneira que o aumento do pico sugere ser conversão de acetaldeído à CO a potenciais muito positivos [97].

Da mesma forma os estudos foram conduzidos em eletrólito suporte de ácido fosfórico. Na **Figura 34**, exceto para a superfície de Pt(110), o início da reação de oxidação do etanol está nas proximidades de 300mV, não sendo favorável um potencial menos positivo sob qualquer uma das superfícies. No entanto é possível verificar que, na varredura positiva, a reação apresenta dois picos, porém inversos ao perfil mostrado em eletrólito de ácido sulfúrico. Esse comportamento é para todas as superfícies excetuando apenas a superfície de Pt(110). O perfil que caracteriza eletroquimicamente o processo de oxidação do etanol mostra que primeiramente forma-se um pico de maior intensidade cujo máximo ocorre a potenciais próximos a 500mV seguido de um segundo pico menor que dependendo da superfície, apresenta-se mais separado do primeiro pico, e esse ocorre a potenciais mais positivos, tendo o máximo acima de 600mV. Da mesma maneira que os resultados anteriores em ácido sulfúrico, a varredura negativa apresentou maior densidade de corrente em relação à varredura positiva e, além disso, para superfícies com maior densidade de degraus também correspondeu a uma maior densidade de corrente.

Figura 34. Curvas de voltametria cíclica mostrando a reação da oxidação de $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 para as superfícies de Pt(110), Pt(111), Pt(10 10 9), Pt(554) e Pt(775). Todos os voltamogramas foram obtidos em velocidade de varredura de 20mV.s^{-1} . Eletrodo de referência: RHE.

Ainda que o pico indicativo de densidade de corrente máxima esteja situado em aproximadamente 500mV, as curvas obtidas para cada superfície mostram que há uma nítida dependência da corrente de pico com a densidade de degraus. A **Figura 35** mostra que para superfícies com maior densidade de degraus se obtém uma maior densidade de corrente e com o fato de nesse caso o processo ocorrer em potencial de pico mais positivos em relação ao seu similar em ácido sulfúrico. Uma conclusão direta a respeito desses resultados é que a taxa de conversão das espécies pré-adsorvidas a CO é maior em ácido fosfórico.

Figura 35. Dependência do máximo da densidade de corrente (j_{pa}) e do potencial de pico (E_{pa}) ambos em função da densidade de degraus para o primeiro pico da varredura positiva obtidos durante estudo da reação de oxidação de $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em eletrólito suporte de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 .

Porém nos surge agora uma questão: está também ocorrendo influência do ânion no processo de adsorção? Bom primeiro vamos considerar a oxidação de etanol em ácido perclórico sobre as superfícies de Pt(111) e Pt(776). Em Pt(111) o potencial de máxima atividade ocorre a 610mV e corresponde a uma densidade de corrente de $1,3\text{mA.cm}^{-2}$, considerando a varredura positiva e corresponde a resultados muito próximos quando nos referimos à varredura negativa. Da mesma forma, quando a reação é conduzida sobre superfícies de Pt(776) os resultados mostram um potencial de 600mV correspondendo a uma densidade de corrente de $0,68\text{mA.cm}^{-2}$ para a varredura positiva, valores esses que correspondem praticamente a metade do valor obtido na varredura negativa que são de 610mV e $1,1\text{mA.cm}^{-2}$, sendo respectivamente potencial

de pico e densidade de corrente. O comportamento da reação considerando a superfície de Pt(776) seguiu-se de maneira semelhante à demais superfícies escalonadas quando em ácido sulfúrico e fosfórico, como apresentado na **Figura 36**.

Figura 36. Oxidação de etanol sobre as superfícies de (A) Pt(111) e (B) Pt(776). As condições experimentais são: $0,05\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ HClO_4 . $dE/dt = 50\text{mV.s}^{-1}$. (RHE).

Para ambas as situações, o início da reação segue após 400mV. Em, Lai *et al.* [29], estudando a reação de oxidação de etanol em condições de concentração dez vezes maior obtiveram valores para densidade de corrente muito semelhante aos aqui apresentados, porém o início da reação ocorreu a potenciais mais positivos enquanto que os máximos ocorreram a potenciais muito próximos aos resultados mostrados aqui.

Comparativamente, temos que em ácido sulfúrico e ácido fosfórico o efeito de adsorção específica de ânions cuja intensidade de adsorção varia com a concentração do

ânion, surge a baixos potenciais, cerca de 400mV. Essa faixa coincide com os processos de reação que originam as espécies pré-adsorvidas na superfície eletródica. De outra maneira, em ácido perclórico o efeito da adsorção específica de ânions perclorato não ocorre, porém em potenciais muito positivos, acima de 600mV a 800mV, há a presença de um intenso pico “*onda butterfly*” que corresponde à adsorção de hidróxido, ou seja, espécies OH, como vemos indicado na **Figura 37**. Da mesma forma que ocorre para os casos de adsorção específica, nesse também temos que a localização da adsorção de hidróxido depende do pH do ácido [92].

Figura 37. Caracterização das superfícies cristalográficas usando a técnica de voltametria cíclica. Em eletrólito de $0,1\text{mol.L}^{-1}\text{HClO}_4$ tem-se o perfil de uma superfície sem degraus (A) Pt(111) e uma superfície escalonada em (B) Pt(776). $dE/dt = 50\text{mV.s}^{-1}$. (RHE).

Com a análise dos resultados e com o já exposto anteriormente, era desejada a resposta afirmativa de que em ácido perclórico, as semi-reações que indicam a conversão de espécies pré-adsorvidas a produtos intermediários da reação atingissem o máximo da oxidação a potenciais menos positivos do que aqueles já estabelecidos para ácido sulfúrico e ácido fosfórico. O mesmo era esperado com relação ao início reação, ou seja, que tivesse o início a potenciais menos positivos. No entanto, com os resultados obtidos vemos que esses se mostraram indiferentes a esse fato ou até mesmo piores. Os resultados permitem afirmar que, ainda que exista uma diferença notável quanto à formação de espécies, indicado também pelas densidades de corrente, o efeito de adsorção específica do ânion não mostra uma significativa atuação no sentido de interferir diretamente na formação de produtos intermediários.

Assim, temos que na **Figura 38**, comparando ácido sulfúrico com ácido fosfórico observamos que as densidades de corrente de pico crescem de forma semelhante em ambos os eletrólitos, sendo sempre superior em ácido fosfórico, exceto para a superfície de Pt(554). Quanto ao potencial de pico, o aumento constante observado em ácido fosfórico contrapõe ao comportamento alternado obtido em ácido sulfúrico que apresenta pontos de máximo e mínimo para a oxidação de etanol.

Figura 38. Estudo comparativo em eletrólito de ácido sulfúrico e ácido fosfórico. (A) máximo da densidade de corrente em função da densidade de degraus e (B) dependência do potencial de pico em função da densidade de degraus.

No entanto devemos sempre nos recordar que em ácido sulfúrico, sobre a superfície de Pt(111) a adsorção de ânions é intensa. Mediante os resultados

apresentados na **Figura 39**, a reação de oxidação de etanol quando processada em superfície de Pt(111) na presença de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 **Figura 39(A)**, mostra o melhor desempenho da reação se consideramos densidade de corrente e potencial de pico. Quando aumentamos a concentração hidrogeniônica (pH), do eletrólito suporte a tendência é a diminuição da densidade de corrente, porém mantendo o potencial de pico máximo como também o potencial de início da reação. Em ambos os casos apresentados vemos que são em muito superiores àquele em ácido sulfúrico. De outra forma, quando seguimos a análise em superfície de Pt(554) **Figura 39(B)**, temos algumas diferenciações para o processo reacional. Ainda que a concentração hidrogeniônica entre $0,85\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 e $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 são semelhantes, vemos que neste caso ocorre o inverso, cabendo ao processo conduzido em ácido sulfúrico gerar as maiores densidades de corrente bem como potenciais menos positivos para início da reação. Comparativamente, a reação analisada sob o aspecto de eletrólito de ácido fosfórico, a condição mais “diluída”, foi a que mostrou melhores densidades de corrente, mesmo que não haja consideráveis diferenças nos potenciais tanto de início da reação quanto de máximos de oxidação.

Figura 39. A reação de oxidação de $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em diferentes eletrólitos suportes: $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 , $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 e $0,85\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 . Em (A) temos a reação sobre Pt(111) e em (B) a reação sobre Pt(554). $dE/dt = 20\text{mV.s}^{-1}$. (RHE).

Desta forma, podemos sugerir que para a série em questão, a tendência do efeito de adsorção de ânions é de pouca significância em afetar o processo reativo de oxidação de etanol, excetuando-se apenas a superfície de Pt(111) onde o ânion hidrogenossulfato mostra-se fortemente adsorvido dificultando os processos iniciais da reação. Com base nessas observações atribui-se esse efeito à afinidade entre a geometria estrutural do íon com a estrutura compacta da superfície Pt(111).

4.3.1.A oxidação de etanol sob eletrodo de platina modificada por ródio

Com o intuito de desenvolver materiais capazes de promover a completa reação de oxidação de etanol a baixos sobrepotenciais para que possam ser empregadas na conversão de energia, estruturas modelo são fundamentais. Assim, o comportamento da reação de oxidação de etanol foi analisado segundo o aspecto de modificação superficial de eletrodo de platina monocristalina através da adição de metal ródio. Lembremos que o depósito de ródio foi realizado sobre os degraus monoatômicos, indicado pela supressão do pico de hidrogênio. Tal condição não se aplica à superfície de Pt(111).

Na **Figura 40** onde temos agora as superfícies com ródio sobre os degraus monoatômicos, observamos a mesma condição anteriormente descrita, ou seja, a superfície que apresenta maior densidade de degraus correspondeu a mais elevada densidade de corrente.

Figura 40. Oxidação de etanol em superfícies de platina monocristalina de Pt(111), Pt(10 10 9) e Pt(776), modificadas por metal ródio nos degraus. 0,5mol.L⁻¹ CH₃CH₂OH em 0,1mol.L⁻¹ H₂SO₄. (RHE). dE/dt = 20mV.s⁻¹.

Nesses resultados temos que as densidades de corrente se apresentam com valores muito mais inferiores em relação as superfícies que não possuem ródio em sua estrutura. O perfil voltamétrico mostrou de forma geral, a formação de um único pico cujo máximo está em potenciais de aproximadamente 610mV, sendo praticamente coincidente o pico de máximo da varredura positiva com o pico de máximo da varredura negativa. Esses resultados apontam que em reação à platina monocristalina pura, os valores máximos de potencial obtidos para a oxidação estão na mesma faixa de valores. Podemos concluir que a presença do ródio não mostrou favorecimento algum para que a reação promovesse a máxima conversão de espécies a potenciais cada vez mais menos positivos. Também a presença do ródio na estrutura não mostrou redução no potencial

de início da reação de oxidação de etanol. Silva *et al.* [113] mostraram que quanto mais baixo o recobrimento por ródio o desempenho da superfície modificada por ródio para oxidar etanol foi favorecida, em termos de redução de potencial e aumento na densidade de corrente.

Quando a reação é conduzida em eletrólito de ácido fosfórico, podemos verificar que, como mostra a **Figura 41**, a presença do ródio na estrutura do eletrodo não modificou a dependência do aumento da densidade de corrente com o aumento da densidade de degraus. Contudo nessas condições obtivemos potenciais mais negativos para atingir a máxima densidade de corrente na varredura positiva, sendo o potencial de pico de 540mV para Pt(554) e de 620mV para Pt(111). Contudo um “ombro” em 540mV se verifica em Pt(111).

Figura 41. Voltametria cíclica para oxidação de $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em $0,85\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 sobre superfície de Pt(111) e Pt(554) ambas modificadas por ródio. (RHE). $dE/dt = 20\text{mV.s}^{-1}$.

Comparativamente com os resultados mostrados na **Figura 39**, temos que para a reação conduzida sobre Pt(111) apresentou a mais baixa densidade de corrente em relação a platina pura, Já resultados diferenciados foram obtidos para a superfície de Pt(554) em que a adição de ródio sobre os degraus mostrou maior densidade de corrente e menores potenciais de pico, Contudo para o potencial de início da reação a presença do metal não apresentou modificações interessantes.

A atividade catalítica das superfícies eletródicas para a reação de oxidação de etanol foi estudada também em condição de estado estacionário. Para as medições fez-se o preparo da superfície que consistiu em primeiramente polarizar o eletrodo a 100mV e, rapidamente para oxidar o CO adsorvido, fez-se um salto de potencial onde o eletrodo

foi mantido a 800mV por 10s e na sequência, para reduzir os possíveis óxidos adsorvidos e para dessorver acetato que está na superfície, o eletrodo foi mantido em 100mV por 1s. Assim, para os experimentos de cronoamperometria, o potencial foi fixado em 500mV durante um determinado tempo, como pode ser observado na **Figura 42**.

Figura 42. Experimentos de cronoamperometria em (A) Pt(111), Pt(10 10 9) e Pt(554) em $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e em eletrólito de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 . ($E = 500\text{mV}$). (B) superfícies de Pt(111) e Pt(554) ambas também modificadas por ródio para $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em $0,85\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 . (RHE).

Na **Figura 42(A)**, a sequência de resultados nos mostra que para todas as superfícies a densidade de corrente decai com o tempo. Os resultados de curvas de voltametria obtidos anteriormente nos mostraram que nesse potencial, 500mV, o CO que está adsorvido na superfície eletródica não foi convertido totalmente a CO_2 de maneira que podemos sugerir que o CO que é formado e está adsorvido na superfície

contribui com esse comportamento e favorece o decaimento da corrente. Em alguns trabalhos mostrados na literatura, a oxidação de etanol sobre superfície de ródio ou superfície com alto grau de recobrimento por ródio mostrou baixa atividade. Nesse contexto podemos sugerir que o ródio está bloqueando os sítios livres para oxidação. A superfície de Pt(554) mostrou melhor atividade nessas condições de potencial, resultado que reafirma o comportamento voltamétrico para essa superfície. Assim, esse resultado mostra que a presença do ródio na superfície é importante, desde que seja em baixa quantidade. Como o metal se deposita preferencialmente sobre os degraus e a proporção entre degraus e terraços apresenta mais átomos nos terraços, isso implica maior atividade para as superfícies escalonadas. Para a **Figura 42(B)**, por questão de clareza na apresentação dos resultados o pré-tratamento foi omitido. Nesse caso observamos que inicialmente a superfície Pt(554)/Rh mostrou-se mais ativa e na ordem temos a superfície de Pt(554). Porém, as superfícies de Pt(111) e Pt(111)/ Rh apresentaram-se com um comportamento diferente daquele observado nos estudos de voltametria cíclica, onde suportaram a corrente por mais tempo, ou seja, o decaimento da corrente ao longo do tempo foi menor. Esse resultado mostrou-se um tanto contraditório devido essa estrutura ser muito afetada pela adsorção de CO.

4.3.4. Estudo de FTIR – Determinação dos intermediários da reação de oxidação do etanol

Os estudos realizados empregando a técnica de voltametria cíclica permitem analisar as características gerais de um sistema eletroquímico e as análises através da técnica de cronoamperometria mostram a atividade da superfície eletródica frente a reação em certas condições de potenciais para um limite finito de tempo, contudo o

decaimento nada permite inferir sobre o decaimento da corrente. A aplicação da técnica de FTIR (infravermelho) é muito útil para se determinar as espécies intermediárias que originam os produtos da reação juntamente aos resultados obtidos com o uso de voltametria cíclica e cronoamperometria.

Nessa etapa do trabalho apresentamos estudos obtidos frente às superfícies cristalográficas de Pt(111) e Pt(443) ambas modificada ou não modificadas por ródio. As frequências comumente observadas nos produtos e intermediários para a reação de oxidação de etanol estão descritas na **Tabela 8**. A superfície de Pt(443) possui oito átomos nos terraços e os resultados obtidos para essa face servem para compreensão dos fenômenos que ocorrem sobre as superfícies escalonadas com semelhante número de átomos nos terraços, por exemplo, Pt(775). Como o leitor pode recordar, os resultados obtidos mostraram que as superfícies com maior densidade de degraus resultaram em maiores densidades de corrente. E a relação de quanto mais degraus na superfície, menor quantidade de átomos nos terraços.

Tabela 8 - Atribuição de bandas para os intermediários e produtos da reação de oxidação de etanol, adquirida mediante as frequências das ligações na região do infravermelho para o espectro

Band	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}/\text{cm}^{-1}$	Functional Group	Mode
a	2341	CO_2	O-C-O asymmetric stretching
b	2030 – 2070	adsorbed CO	linearly bonded
c	1830 – 1860	adsorbed CO	bridge - bonded
d	1713	COOH or CHO	C=O stretching
e	1410 – 1420	adsorbed $-\text{COO}-$	C-O symmetric stretching
f	1390	$-\text{CH}_3$	CH_3 deformation in acetic acid
g	1355	$-\text{CH}_3$	CH_3 deformation in acetaldehyde
h	1280	COOH	coupling C-O stretching + OH deformation
i	1220	adsorbed (bi)sulfate	
j	1113	$-\text{CH}_3$	C-H wagging in acetaldehyde

Fonte: Del Colle, V.; Berná, A.; Tremiliosi-Filho, G.; Herrero, E.; Feliu, J.M. Ethanol electrooxidation onto stepped surfaces modified by Ru deposition: electrochemical and spectroscopic studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, n. 10, p. 3766, 2008. Colmati, F.; Tremiliosi-Filho, G.; Gonzalez, E.R.; Berná, A.; Herrero, E.; Feliu, J.M., Surface structure effects on the electrochemical oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. **Faraday Discussions**, n. 140, p. 379, 2008.

Nos espectros de infravermelho os sinais positivos correspondem à formação de espécies ou é indício que a concentração da espécie aumentou naquele potencial, enquanto que os sinais negativos correspondem ao consumo da espécie no meio reacional.

4.3.4.Pt(111)

Os estudos apresentados aqui se referem às séries de espectros coletados em potenciais de no máximo 900mV vs. RHE, em eletrólito 0,1mol.L⁻¹ H₂SO₄ e 0,85mol.L⁻¹ H₃PO₄. Para ambos os eletrólitos a concentração de etanol foi de 0,5mol.L⁻¹ CH₃CH₂OH. Os espectros para oxidação de etanol em ácido sulfúrico para Pt(111)/Rh considerando a varredura positiva como também a negativa, estão mostrados na **Figura 43**. No espectro são observadas as bandas de CO linear e a banda positiva de CO₂ em 2036 cm⁻¹ e 2343cm⁻¹, respectivamente. Mas, além dessas, aparecem também bandas que sugerem a presença de ácido acético, em 1715cm⁻¹, 1410 – 1420cm⁻¹ e 1280cm⁻¹ correspondendo aos grupos funcionais COOH, COO_{ads} e COOH respectivamente. A evidência de formação de acetaldeído também não pode ser desconsiderada devido as bandas em 1715cm⁻¹ e em 1355cm⁻¹ correspondendo à CHO e CH₃ respectivamente. A produção de CO é muito baixa e inicia-se a 300mV e cessa a formação ao mesmo tempo em que inicia a formação de CO₂, ou seja, a 600mV. As demais bandas tem o seu início após 500mV. Desta forma, nessas condições de Pt(111)/Rh em ácido sulfúrico, podemos considerar que há conversão de CO à CO₂ a potenciais acima de 50mV – 600mV, como também que o acetaldeído formado se oxida à ácido acético.

Figura 43. Espectros de infravermelho coletados após sucessivos saltos de potencial com eletrodo de Pt(111)/Rh em solução de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 contendo $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Espectro de referência: 60mV; número de interferogramas coletados: 260; resolução 8cm^{-1} .

Para a reação conduzida em eletrólito de ácido fosfórico, os resultados são mostrados na **Figura 44**. Em (A) vemos que sobre Pt(111) praticamente não se pode detectar a presença de CO, contudo uma banda em 2341cm^{-1} , ainda que pequena, indica a formação de CO_2 durante o processo reacional. Também a 300mV se inicia a banda de COOH ou CHO, em 1718cm^{-1} . As outras bandas indicativas de formação de ácido acético indicadas por COO e COOH em 1410cm^{-1} - 1420cm^{-1} e 1280cm^{-1} também estão presentes. Além disso, tem-se a banda em 1355cm^{-1} que corresponde à presença de CH_3 de acetaldeído. Observamos que quando em ácido fosfórico, Pt(111) tem a formação preferencial por acetaldeído que se converte a ácido acético. Em (B), tendo agora a superfície modificada por ródio os sinais são praticamente os mesmos, excetuando que

agora vemos com mais evidência a formação de ácido acético, indicado em 1390cm^{-1} pela formação da banda de CH_3 .

Figura 44. Espectros de infravermelho coletados após sucessivos saltos de potencial com eletrodo de (A) Pt(111) e (B) Pt(111)/Rh em solução de $0,85\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 contendo $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Espectro de referência: 60mV ; número de interferogramas coletados: 260; resolução 8cm^{-1} .

(A)

(B)

Sugerimos que nessas condições experimentais, tanto em Pt(111) quanto em Pt(111)/Rh, em ácido fosfórico a reação segue o caminho preferencial de formação final de ácido acético, ou seja, espécies se convertendo primeiramente a acetaldeído a potenciais de 400mV. Como na literatura os mecanismos de reação propostos para a oxidação de etanol indicam que o CO₂ resulta da conversão de CO a potenciais de $\approx$ 500mV, sugerimos que, ainda que não detectado nessas condições é provável a formação de CO, pois observamos uma banda característica em 2341cm⁻¹.

4.3.4. Pt(443)

Na **Figura 45** a reação de oxidação de etanol em ácido sulfúrico foi conduzida sobre superfície escalonada de Pt(443).

Figura 45. Espectros de infravermelho coletados após sucessivos saltos de potencial com eletrodo de (A) Pt(443) e (B) Pt(443)/Rh em solução de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 contendo $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Espectro de referência: 60mV; número de interferogramas coletados: 260; resolução 8cm^{-1} .

(A)

(B)

Em (A) a superfície está isenta de ródio e temos a evidente formação de CO_2 durante a oxidação do etanol, cuja banda está em 2345cm^{-1} . O CO que é convertido a CO_2 tem a banda que indica sua presença em 2017cm^{-1} iniciada em 200mV e se observa o deslocamento da banda para 2050cm^{-1} , quando se atingem potenciais de 600mV. Nesse potencial deixa de existir e inicia-se a formação de CO_2 . Na sequência temos também a banda que mostra indícios de formação de acetaldeído indicada em 1717cm^{-1} e 1113cm^{-1} , correspondendo respectivamente a CHO e CH_3 . Exceto pela banda em 1717cm^{-1} que também sugere a presença de ácido acético não há outra banda que indica a presença do mesmo. A banda obtida em 1220cm^{-1} mostra que há adsorção de ânions na superfície do eletrodo.

Já quando analisamos a superfície (B) Pt(443)/Rh, vemos uma mudança na preferência reacional. A presença indicativa de conversão de CO a CO_2 está implícita, devido a banda que indica a formação de CO_2 em 2342cm^{-1} . Contudo, observamos que há bandas indicativas da formação de ácido acético em 1715cm^{-1} , 1410cm^{-1} - 1420cm^{-1} , e 1284cm^{-1} , correspondendo respectivamente a COOH , COO_{ads} e COOH . Esses resultados sugerem que o processo reacional favorece a conversão a ácido acético. A presença de ródio na superfície não impede adsorção de ânions, visto que temos um sinal em 1220cm^{-1} . Essa resposta mostra claramente que o ródio se depositou sobre os degraus e os ânions se adsorveram somente sobre os terraços.

Através dos resultados mostrados na **Figura 46**, temos tanto em (A) quanto em (B) bandas que indicam a conversão de CO a CO_2 . Contudo em (B) observamos para a banda de CO um deslocamento de 2047cm^{-1} a 2078cm^{-1} e prossegue até 800mV juntamente à banda de CO_2 . A banda de CO_2 teve seu início no potencial de 600mV. Para os dois casos temos que a reação segue preferencialmente formando ácido acético.

Figura 46. Espectros de infravermelho coletados após sucessivos saltos de potencial com eletrodo de (A) Pt(443) e (B) Pt(443)/Rh em solução de $0,85\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 contendo $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Espectro de referência: 60mV; número de interferogramas coletados: 260; resolução 8cm^{-1} .

(A)

(B)

CONCLUSÕES

5

Conforme os resultados obtidos, concluimos que para as condições apresentadas o efeito de adsorção de ânion, tanto sulfato quanto fosfato não interferiu no processo de adsorção da molécula de etanol, bem como no processo de desidrogenação e conseqüente conversão a monóxido de carbono e também na formação de acetaldeído ou ácido acético. Contudo não alcançamos o objetivo que era de favorecer unicamente a formação de dióxido de carbono e água como produtos resultantes da oxidação de etanol.

As superfícies cristalográficas em ácido fosfórico mostraram que a tendência a ser seguida é aquela que superfícies com maiores densidades de degraus apresentaram melhores densidades de corrente. Já em ácido sulfúrico há uma combinação ótima para favorecer esse processo. O efeito do metal ródio depositado sob os degraus também mostrou baixa atividade, contudo contribuiu para favorecer a redução do potencial de início de conversão de espécies pré-adsorvidas a monóxido de carbono.

De acordo com os resultados de espectroscopia de infravermelho, verificamos que o caminho de reação preferencial da reação de oxidação de etanol depende tanto da superfície cristalográfica, quanto da quantidade de metal depositado na superfície. Os resultados obtidos mostraram que para a superfície de Pt(111) como também Pt(111)/Rh considerando os eletrólitos de ácido sulfúrico temos que o produto final formado foi

dióxido de carbono e ácido acético, já em ácido fosfórico, esse na concentração de $0,85\text{mol.L}^{-1}$, a preferência foi para formação de ácido acético.

Para a superfície de Pt(443) há dois resultados diferentes, em eletrólito de ácido sulfúrico os resultados indicaram a preferência por formação de acetaldeído, enquanto que na presença de ródio houve favorecimento na conversão de acetaldeído a ácido acético. Já na presença de ácido fosfórico a reação segue para a formação de ácido acético.

(A) Cálculo da carga de ródio depositada sobre os eletrodos

A **Figura 28** mostra as superfícies de Pt(10 10 9), Pt(776) e Pt(554) modificadas por depósito de ródio. Como o interesse deste trabalho foi o comportamento das superfícies de platina tendo os degraus decorados por ródio, então se tornou interessante calcular a carga depositada sobre os degraus. A determinação da carga foi efetuada através da integração da carga do pico à 130mV vs RHE para o eletrodo sem depósito de ródio. Recordar que o processo de depósito cessava à medida que o pico à 130mV desaparecia. Assim a carga de ródio determinada para cada superfície foi: Pt(10 10 9) = $16\mu\text{C.cm}^{-2}$, para Pt(776) = $11\mu\text{C.cm}^{-2}$ e para Pt(554) = $20\mu\text{C.cm}^{-2}$. Veja o exemplo mostrado a seguir.

(B) FTIR – Integração das bandas de CO, CO₂ e Ácido Acético + Acetaldeído

Para a superfície de Pt(111)/Rh em solução de 0,5mol.L⁻¹ CH₃CH₂OH + 0,1mol.L⁻¹ H₂SO₄

Para a superfície de Pt(111)/Rh em solução de 0,5mol.L⁻¹ CH₃CH₂OH + 0,1mol.L⁻¹ H₃PO₄

Para a superfície de Pt(443)/Rh em solução de $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_2SO_4

Para a superfície de Pt(443) em solução de $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + $0,85\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4

Para a superfície de Pt(443)/Rh em solução de $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + $0,85\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4

(A)

(B)

Sugestão para trabalhos futuros

Com base nos resultados obtidos e com os presentes na literatura sugerimos que para aplicação prática, por exemplo, sistemas elétricos de célula a combustível, é interessante dispor de eletrocatalisadores que combinem diferentes estruturas cristalográficas de maneira que sejam seletivos para um dos produtos resultantes da oxidação de etanol.

6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

1. DEMIRBAS, A. Bioethanol from cellulosic material: A review motor fuel from biomass. **Energy Sources**, v. 27, n. 4, p. 327-337, 2005.
2. SAHARAN, R. K.; SHARMA, S. C. FTIR spectroscopy and biochemical investigation of ethanol stressed yeast *Pachysolen tannophilus*. **Vibrational Spectroscopy**, v. 55, p. 85-89, 2011.
3. BALAT, M.; BALAT, H.; ÖZ, C. Progress in bioethanol processing. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 551-573, 2008.
4. MACLEAN, H.L.; LAVE, L.B. Evaluating automobile fuel/ propulsion system technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.29, p. 1-69, 2003.
5. BEDIA, J.; BARRIONUEVO, R.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, p. 302-310, 2011.
6. AKPAN, U. G.; KOVO, A. S.; ABDULLAHI, M.; IJAH, J. J. Production of ethanol from maize cobs and groundnut shell. **Journal Technology**, v. 9, p. 106-110, 2005.
7. HANSEN, A. C.; ZHANG, Q.; LYNE, P. W. L. Ethanol – diesel fuel blends – a review. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 277-285, 2005.
8. SHAPOURI H, SALASSI M, NELSON J. **The economic feasibility of ethanol production from sugar in the United States**. Washington, DC, USA: US Department of Agriculture (USDA); July, 2006.
9. ZARRILLI S. **The emerging biofuels market: regulatory, trade and development implications**. UNCTAD Intergovernmental Expert Meeting on BioFuels, Geneva, November 30, 2006.
10. OTTINGER, R. L. **Experience with promotion of renewable energy: successes and lessons learned**, parliamentarian forum on energy legislation and sustainable development. Cape Town, South Africa, 2005.
11. VIAN, C. E. F. **Sugarcane agroindustry: competitive strategies and modernization**. [Agroindústria canavieira: estratégias competitivas e modernização], Campinas: Átomo, 2003.
12. PELLEGRINI, L. F.; OLIVEIRA JUNIOR, S. Combined production of sugar, ethanol and electricity: Thermoeconomic and environmental analysis and optimization. **Energy**, v. 36, p. 3704-3715, 2011.
13. KIM, S.; DALE, B. E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 4, p. 361-375.
14. PIMENTEL, D. Ethanol fuel: Energy balance, economics, and environmental impacts are negative. **Natural Resources Research**, v. 12, n. 2, p. 127-134, 2003.

-
15. ROTHMAN, H., GREENSHIELDS, R., CALLE, F. R., **The alcohol economy: fuel ethanol and the Brazilian experience**. London: Francis Printer; 1983.
16. YU, J.; CORRIPIO, A. B.; HARRISON, O. P.; COPELAND, R. J. Analysis of the sorbent energy transfer system (SETS) for power generation and CO₂ capture. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 2, p. 335-345, 2003.
17. WILDENBORG, T.; LOKHORST, A. Introduction on CO₂ geological storage. Classification of storage options. **Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP**, v. 60, n. 3, p. 513-515, 2005.
18. GOVINDASWAMY, S.; VANE, L. M. Kinetics of growth and ethanol production on different carbon substrates using genetically engineered xylose-fermenting yeast. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 3, p. 677-685, 2007.
19. LOMBARDI, L. Life cycle assessment comparison of technical solutions for CO₂ emissions reduction in power generation. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 93-108, 2003.
20. CASTRO, M.A.A. **Estudo das técnicas de controle de cheias em usinas hidroelétricas com aplicação de novas abordagens**. 2003. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
21. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M., Tecnologia de células a combustível. **Química. Nova**, v.23, n.5, p. 538-546, 2000.
22. COLMATI JUNIOR, F., **Estudos de catalisadores de Pt-Sn para o ânodo da célula a combustível de membrana trocadora de prótons alimentada com etanol direto**. 2007. 98 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
23. VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Célula a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 28-34, 2002.
24. PAGANIN, V. A. **Desenvolvimento e caracterização de eletrodos de difusão de gás para células a combustível contendo Nafion® como eletrólito**. 1997. 120 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
25. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. São Paulo: EDUSP - Editora da Universidade de São Paulo, 1998, 224 p.
26. SAVINELL, R. F. ARPA/URI Quarterly Report, **1994**, 10 **apud** WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M., Tecnologia de células a combustível. **Química. Nova**, v.23, n.5, p. 538-546, 2000.
27. CASTELLAN, G. W. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1982.
28. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic Chemistry**. New York: Wiley, 1998.
29. LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M. Electro-oxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum single-crystal electrodes. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 399-416, 2008.
30. TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; MOTHEO, A. J.; BELGSIR, E.M.; LEGER, J.M.; LAMY, C. Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, n. 1, p. 31-39.

-
31. BERGAMASKI, K.; GONZÁLEZ, E. R.; NART, F. C. Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts. **Electrochimica Acta**, v.53, p. 4396-4406, 2008.
32. GUPTA, S.S.; DATTA, J. A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrode deposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 594, n. 1, p. 65-72, 2006.
33. LIMA, F. H.; PROFETI, D.; LIZCANO-VALBUENA, W. H.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Carbon-dispersed Pt–Rh nanoparticles for ethanol electro-oxidation. Effect of the crystallite size and of temperature. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 617, n. 2, p. 121-129, 2008.
34. SCHMIDT, V.M.; IANNIELLO, R.; PASTOR, E.; GONZÁLES, S. Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and PtRu: oxidation/reduction reactions in 1 M HClO₄. **Journal of Physical Chemistry**, v.100, n. 45, p. 17901-17908, 1996.
35. VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E.M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 1, p. 81-89, 2004.
36. CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 2, p. 315-321, 2005.
37. PASTOR, E.; IWASITA, T. D/H exchange of ethanol at platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v.39, n. 4, p. 547-551, 1994.
38. BITTINS-CATTANEO, B.; WILHELM, S.; CATTANEO, E.; BUSCHMANN, H. W.; VIELSTICH, W.; BUNSENGERS, BER. **Physical Chemistry**, v. 92, p. 1210, 1988 **apud** PASTOR, E.; IWASITA, T. D/H exchange of ethanol at platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v.39, n. 4, p. 547-551, 1994.
39. IWASITA, T.; PASTOR, E. A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531-537, 1994.
40. SCHMIEMANN, U., MÜLLER, U.; BALTRUSCHAT, H. The influence of the surface structure on the adsorption of ethene, ethanol and cyclohexene as studied by DEMS. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 1, p. 99-107, 1995.
41. LAI, S. C. S.; KLEYN, S. E. F.; ROSCA, V.; KOPER, M. T .M. Mechanism of the dissociation and electrooxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum as studied by SERS. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, p. 19080-19087, 2008.
42. SHIN, J.; TORNQUIST, W.J.; KORZENIEWSKI, C.; HOAGLUND, C.S. Elementary steps in the oxidation and dissociative chemisorption of ethanol on smooth and stepped surface planes of platinum electrodes. **Surface Science**, v. 364, n. 2, p. 122-130, 1996.
43. ABD-EL-LATIF, A. A.; MOSTAFA, E.; HUXTER, S.; ATTARD, G.; BALTRUSCHAT, H. Electrooxidation of ethanol at polycrystalline and platinum stepped single crystals: A study by differential electrochemical mass spectrometry. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 27, p. 7951-7960, 2010.
44. ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells: Review. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1-12, 2007.
45. KOWAL, A., LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I.; ADZIC, R. R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. **Nature Materials**, v.8, p. 325-330, 2009.

-
46. GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N.; ROSS JR., P. N.; CAIRNS, E. J. Carbon monoxide electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium alloys. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 617-625, 1994.
47. WANG, J. X.; MARINKOVIC, N. S.; ZAJONZ, H.; OCKO, B. M.; ADZIC, R. R. In Situ X-Ray reflectivity and voltammetry study of Ru(0001) surface oxidation in electrolyte solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 14, p. 2809-2814, 2001.
48. SASAKI, K.; WANG, J. X.; BALASUBRAMANIAN, M.; MCBREEN, J.; URIBE, F.; ADZIC, R. R. Ultra-low platinum content fuel cell anode electrocatalyst with a long-term performance stability, **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3873-3877, 2004.
49. LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3901-3908, 2004.
50. LÉGER, J. M.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells?: Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25-26, p. 5118-5125, 2005.
51. LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis of ethanol oxidation on Pt monolayers deposited on carbon-supported Ru and Rh nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, p. 341-346, 2008.
52. DAVIS, J. L.; BARTEAU, M. A. Polymerization and decarbonylation reactions of aldehydes on the Pd(111) surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, p. 1782-1792, 1989.
53. HOUTMAN, C. J.; BARTEAU, M. A. Divergent pathways of acetaldehyde and ethanol decarbonylation on the Rh(111) surface. **Journal of Catalysis**, v. 130, p. 528-546, 1991.
54. TARNOWSKI, D. J.; KORZENIEWSKI, C. Effects of surface step density on the electrochemical oxidation of ethanol to acetic acid. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 2, p. 253-258, 1997.
55. SANTOS, V. P.; DEL COLLE, V.; LIMA, R. B.; TREMILIOSI-FILHO, G. FTIR study of the ethanol electrooxidation on Pt(100) Modified by osmium nanodeposits. **Langmuir**, v. 20, n. 25, p. 11064-11072, 2004.
56. SOMASUNDRUN, M.; TANTICHAROEN, M.; KIRTIKARA, K. H₂O₂ from an oxidase enzyme can be detected cathodically using metal microparticles dispersed in a polymeric film electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 407, n. 1-2, p. 247-251, 1996.
57. HOUSECROFT, C. E. Rhodium. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 115, n. 1, p. 191-230, 1992.
58. GIL, E. S.; KUBOTA, L. T.; NAJJAR, R. Potencialidades da utilização de compostos de ródio na confecção de sensores eletroquímicos: uma breve revisão. **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 755-760, 1998.
59. ASTAKHOVA, R. K.; BELEN'KII, A. B.; VAKHIDOVA, R. K.; KRASIKOV, B. S.; LEONOVA, O. G.; CHALISOVA, N. N. **Soviet Electrochemistry**, v. 26, p. 370, 1990 **apud** GIL, E. S.; KUBOTA, L. T.; NAJJAR, R. Potencialidades da utilização de compostos de ródio na confecção de sensores eletroquímicos: uma breve revisão. **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 755-760, 1998.
60. GÓMEZ, R.; FELIU, J.M. Rhodium adlayers on Pt(111) monocrystalline surfaces. Electrochemical behavior and electrocatalysis. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1191-1205, 1998.

-
61. BORGES, F. S. **Elementos de Cristalografia**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996. 624 p.
62. MARKOVIC, N. M.; GRGUR, B. N.; LUCAS, C. A.; ROSS, P. N. Surface electrochemistry of CO on Pt(110)-(1 × 2) and Pt(110)-(1 × 1) surfaces. **Surface Science**, v. 384, n. 1–3, p. L805-L814, 1997
63. RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H. A.; ROSS JUNIOR, P. N. Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, n. 1, p. 98-106, 1998.
64. PEREZ, J. VILLULAS, H. M.; GONZALEZ, E. R. Preparação e caracterização de eletrodos monocristalinos. **Química Nova**, v. 20, n. 4, p. 555-559, 1997.
65. DALL'ANTONIA, L. H.; PEREZ, J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R. Metodologia para o crescimento de esferas monocristalinas de metais nobres. **Química Nova** [online], v. 22, n. 5, p. 760-764, 1999.
66. HAMMELIM, A., In: BOCKRIS, J. O'M.; CONWAY, B. E. (Ed.). **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1985. 521 p.
67. CLAVILIER, J.; ARMAND, D.; SUN, S. G.; PETIT, M. Electrochemical adsorption behaviour of platinum stepped surfaces in sulphuric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 205, n. 1-2, p. 267-277, 1986.
68. DICKERTMANN, D.; KOPPITZ, F. D.; SCHULTZE, J. W. Eine methode zum ausschluss von randeffekten bei elektrochemischen messungen an einkristallen: Test anhand der adsorptionssysteme Ag/Pb²⁺ und Au/Cu²⁺. **Electrochimica Acta**, v. 21, n. 11, p. 967-971, 1976.
69. ANGELUCCI, C. A. **Alguns aspectos da Eletrooxidação de Monóxido de Carbono em superfícies monocristalinas de Platina de baixo e alto índice de Miller**. 2007. 90 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
70. GARCIA, J. S. **Eletrorredução de nitrato em eletrodos de platina modificados por paládio**. 2009. 98 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
71. SANTOS, V. P.; TREMILIOSI-FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). **Química Nova**, v. 24, n. 6, 856-863, 2001.
72. LANG, B.; JOYNER, R. W.; SOMORJAI, G. A. Low energy electron diffraction studies of chemisorbed gases on stepped surfaces of platinum. **Surface Science**, v. 30, n. 2, p. 454-474, 1973
73. SOMORJAI, G. A.; Li, Y. **Introduction to surface chemistry and catalysis**. New Jersey: Wiley, 2010. 772 p.
74. HAMMER, B.; NIELSEN, O. H.; NORSKOV, J. K. Structure sensitivity in adsorption: CO interaction with stepped and reconstructed Pt surfaces. **Catalysis Letters**, v. 46, n. 1-2, p. 31-35, 1997.
75. YATES, J. T. Surface chemistry at metallic step defect sites. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 13, n. 3, p. 1359-1368, 1995.

-
76. HAMMER, B.; NORSKOV, J. K. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. **Advances in Catalysis**, v. 45, p. 71-129, 2000.
77. LANG, B.; SOMORJAI, G. A.; JOYNER, R. W. Low energy electron diffraction studies of high index crystal surfaces of platinum. **Surface Science**, v. 30, p. 440-453, 1972.
78. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; SHARP, B. A. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 43, n.1, p. 9-36, 1973.
79. BATISTA, E. A. **As reações de eletrooxidação de metanol e monóxido de carbono: novos aspectos e novas interpretações**. 2005. 136 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
80. GOMÉZ, R.; CLAVILIER, J. Electrochemical behaviour of platinum surfaces containing (110) sites and the problem of the third oxidation peak. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.354, n. 1–2, p. 189-208, 1993.
81. KIBLER, L. A.; CUESTA, A.; KLEINERT, M.; KOLB, D. M. In-situ STM characterisation of the surface morphology of platinum single crystal electrodes as a function of their preparation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 484, n. 1, p. 73-82, 2000.
82. FELIU, J. M.; RODES, A.; ORTS, J. M.; CLAVILIER, J. *Pol. J. Chem.*, **1994**, 68, 1575. **apud** SANTOS, V. P.; TREMILIOSI-FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). **Química Nova**, v. 24, n. 6, 856-863, 2001.
83. CLAVILIER, J.; ARMAND, D.; WU, B. L. Electrochemical study of the initial surface condition of platinum surfaces with (100) and (111) orientations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 135, p. 159-166, 1982.
84. RODES, A.; CLAVILIER, J. Electrochemical behaviour of Pt(100) in various acidic media: Part II. On the relation between the voltammetric profiles induced by anion specific adsorption studied with a transfer technique preserving surface cleanliness and structure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 338, n. 1–2, p. 317-338, 1992.
85. FURUYA, N.; SHIBATA, M. Structural changes at various Pt single crystal surfaces with potential cycles in acidic and alkaline solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, n. 1-2, p. 85-91, 1999.
86. SILVA, F.; MARTINS, A. Surface reconstruction of gold single crystals: electrochemical evidence of the effect of adsorbed anions and influence of steps and terraces. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 6–7, p. 919-929, 1998.
87. DEL COLLE, V.; BERNÁ, A.; TREMILIOSI-FILHO, G.; HERRERO, E.; FELIU, J.M. Ethanol electrooxidation onto stepped surfaces modified by Ru deposition: electrochemical and spectroscopic studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, p. 3766-3773.
88. ZINOLA, C. F.; ARVIA, A. J. A semiempirical quantum chemistry approach to possible structures and energies of hydrogen atoms adsorbed on Pt(100) and Pt(111) clusters at a simulated Pt/aqueous electrochemical interface. **Electrochimica Acta**, v. 41, n.14, p. 2267-2273, 1996.

-
- 89.** CLAVILIER, J. The role of anion on the electrochemical behaviour of a {111} platinum surface; an unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 107, n. 1, p. 211-216, 1980.
- 90.** MOSTANY, J.; HERRERO, E.; FELIU, J.M.; LIPKOWSKI, J. Determination of the Gibbs excess of H and OH adsorbed at a Pt(111) electrode surface using a thermodynamics method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 558, p. 19-24, 2003.
- 91.** KOLICS, A.; WIECKOWSKI, A. Adsorption of Bisulfate and Sulfate Anions on a Pt(111) Electrode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 13, p. 2588-2595.
- 92.** TAGUCHI, S.; ARAMATA, A. Correlation of the underpotential deposition (upd) of zinco on Pt(111), Pt(100) and Pt(110) with anion specific adsorption. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 457, p. 73-81, 1998.
- 93.** FAGUY, P. W.; MARINKOVIC, N. S.; ADZIC, R. R. Infrared spectroscopic analysis of anions adsorbed from bisulfate-containing solutions on Pt(111) electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 407, n. 1-2, p. 209-218, 1996.
- 94.** TADJEDDINE, A.; PEREMANS, A. Vibrational spectroscopy of the electrochemical interface by visible infrared sum frequency generation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 409, n. 1-2, p. 115-121, 1996.
- 95.** FRIEDRICH, K. A.; GEYZERS, K. P.; DICKINSON, A. J.; STIMMING, U. Fundamental aspects in electrocatalysis: from the reactivity of single-crystals to fuel cell electrocatalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 524-525, p. 261-272, 2002.
- 96.** WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, p. 275-283, 1975.
- 97.** COLMATI, F.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E.R.; BERNÁ, A.; HERRERO, E.; FELIU, J.M. Surface structure effects on the electrochemical oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 379-397, 2008.
- 98.** HOUSMANS, T. H. M.; WONDERS, A. H.; KOPER, M. T. M. Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: an on-line electrochemical mass spectrometry study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 20, p. 10021-10031, 2006.
- 99.** NISHIHARA, C.; NOZOYE, H. Influence of underpotential deposition of copper with submonolayer coverage on hydrogen adsorption at the stepped surfaces Pt(955), Pt(322) and Pt(544) in sulfuric acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 396, n. 1-2, p. 139-142, 1995.
- 100.** CLAVILIER, J.; FELIU, J.M.; ALDAZ, A. An irreversible structure sensitive adsorption step in bismuth underpotential deposition at platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 243, n. 2, p. 419-433, 1988.
- 101.** MASSONG, H.; WANG, H.; SAMJESKÉ, G.; BALTRUSCHAT, H. The co-catalytic effect of Sn, Ru and Mo decorating steps of Pt(111) vicinal electrode surfaces on the oxidation of CO. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 5, p. 701-707, 2000.
- 102.** FRIEDRICH, K. A.; GEYZERS, K. -P.; LINKE, U.; STIMMING, U.; STUMPER, J. CO adsorption and oxidation on a Pt(111) electrode modified by ruthenium deposition: an IR spectroscopic study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 402, n. 1-2, p. 123-128, 1996.

-
- 103.** FRIEDRICH, K. A.; GEYZERS, K. -P.; MARMANN, A.; STIMMING, U.; UNKAUF, W.; VOGEL, R. Eine methode zum ausschluss von randeffekten bei elektrochemischen messungen an einkristallen: Test anhand der adsorptionssysteme Ag/Pb^{2+} und Au/Cu^{2+} . **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, 1999 **apud** FRIEDRICH, K. A.; GEYZERS, K. -P.; LINKE, U.; STIMMING, U.; STUMPER, J. CO adsorption and oxidation on a Pt(111) electrode modified by ruthenium deposition: an IR spectroscopic study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 402, n. 1–2, p. 123-128, 1996.
- 104.** GRGUR, B. N.; MARKOVIC, N. A.; PHILIP, J.; ROSS, N. Electrooxidation of H_2 , CO, and H_2/CO mixtures on a well-characterized $\text{Pt}_{70}\text{Mo}_{30}$ bulk alloy electrode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 14, p. 2494-2501, 1998.
- 105.** LIMA, F. H. B., GONZALEZ, E. R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt–Ru, Pt–Rh and Pt–Ru–Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 6, p. 2963-2971, 2008.
- 106.** CLAVILIER, J.; LLORCA, M.J.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. Preliminary study of the electrochemical adsorption behaviour of a palladium modified Pt(111) electrode in the whole range of coverage. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 310, n. 1–2, p. 429-435, 1991.
- 107.** CLAVILIER, J.; LLORCA, M.J.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. Electrochemical structure-sensitive behaviour of irreversibly adsorbed palladium on Pt(100), Pt(111) and Pt(110) in an acidic medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 351, n. 1–2, p. 299-319, 1993.
- 108.** INUKAI, J.; ITO, M. Electrodeposition processes of palladium and rhodium monolayers on Pt(111) and Pt(100) electrodes studied by IR reflection absorption spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 358, n. 1–2, p.307-315, 1993
- 109.** LLORCA, M. J.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A.; CLAVILIER, J. Electrochemical structure-sensitive behaviour of irreversibly adsorbed palladium on Pt(100), Pt(111) and Pt(110) in an acidic medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 351, n. 1–2, p. 299-319, 1993.
- 110.** FELIU, J. M.; ALVAREZ, B.; CLIMENT, V.; RODES, A. Electrochemical properties of Pd/Pt(111)adlayers. In: Soriaga, M. P.; Stickney, J.; Bottomley, L. A.; Kim, Y. G. (Eds). **Thin films: preparation, characterization, applications**. New York: Kluwer Academic/ Plenum Plubishers, 2002. p. 37.
- 111.** CAMPBELL, C. T. Bimetallic surface chemistry. **Annual. Reviews. Physical. Chemistry**, v. 41, p. 775-837, 1990.
- 112.** ATTARD, G. A.; PRICE, R.; AL-AKL. Electrochemical and ultra-high vacuum characterisation of rhodium on Pt(111): a temperature dependent growth mode. **Surface Science**, v. 335, p. 52-62,1995.
- 113.** SILVA, M. D’V., **Eletroxidação de etanol em eletrodos de platina modificados por ródio – Estudos empregando eletrodos dispersos e eletrodos monocristalinos**. 2010. 96 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 114.** CONG, Y.; VANSPAENDONK, V.; MASEL, R. I. Low temperature C–C bond scission during ethanol decomposition on Pt(331). **Surface Science**, v. 385, n. 2–3, p. 246-258, 1997.
- 115.** LEE, A. F.; GAWTHROPE, D. E.; HART, N. J.; WILSON, K. A Fast XPS study of the surface chemistry of ethanol over Pt{1 1 1}. **Surface Science**, v. 548, n. 1–3, p 200-208, 2004.

-
- 116.** ALCALA, R.; MAVRIKAKIS, M.; DUMESIC, J. A. DFT studies for cleavage of C–C and C–O bonds in surface species derived from ethanol on Pt(111). **Journal of Catalysis**, v. 218, n. 1, p. 178-190, 2003.
- 117.** WILLSAU, J.; HEITBAUM, J. Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labeling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 194, p. 27-35, 1985.
- 118.** SOKOLOVA, E.; DARWENT, B. D. *Trans. Faraday Soc.*, **1950**, 46, 34 *apud* DALL'ANTONIA, L. H.; PEREZ, J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R. Metodologia para o crescimento de esferas monocristalinas de metais nobres. **Química Nova** [online], v. 22, n. 5, p. 760-764, 1999.
- 119.** WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol Electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: reaction kinetics and product yields. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 19413-19424, 2004.
- 120.** HAHN, F.; MELENDRES, C. A. Anodic oxidation of methane at noble metal electrodes: an 'in situ' surface enhanced infrared spectroelectrochemical study. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 23, p. 3525-3534, 2001.
- 121.** LEBEDEVA, N. P.; KOPER, M. T. M.; FELIU, J. M.; VAN SANTEN, R. A. Role of crystalline defects in electrocatalysis: mechanism and kinetics of CO adlayer oxidation on stepped platinum electrodes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 106, p. 12938-12947, 2002.
- 122.** BERGELIN, M.; HERRERO, E.; FELIU, J. M.; WASBERG, M. Oxidation of CO adlayers on Pt(111) at low potentials: an impinging jet study in H₂SO₄ electrolyte with mathematical modeling of the current transients. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, n. 1–2, p. 74-84, 1999.
- 123.** AKEMANN, W.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Potential-dependence of CO adlayer structures on Pt(111) electrodes in acid solution: Evidence for a site selective charge transfer. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 16, p. 6864-6874, 2000.
- 124.** XIA, X.; LIESS, H. -D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of the ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 437, p. 233-240, 1997.
- 125.** FARIAS, M. J. S.; CAMARA, G. A.; TANAKA, A. A.; IWASITA, T. Acetaldehyde electrooxidation: The influence of concentration on the yields of parallel pathways. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 600, n. 2, p. 236-242, 2007.