



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL UTILIZANDO
ELETROCATALISADORES PtRh/C EM MEIO ALCALINO E SINTETIZADOS
VIA BOROHIDRETO DE SÓDIO E REDUÇÃO POR ÁLCOOL**

ERIC HOSSEIN FONTES

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

**Orientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto**

São Paulo

2017



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL UTILIZANDO
ELETROCATALISADORES PtRh/C EM MEIO ALCALINO E SINTETIZADOS
VIA BOROHIDRETO DE SÓDIO E REDUÇÃO POR ÁLCOOL**

ERIC HOSSEIN FONTES

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

**Orientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto**

São Paulo

2017

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela possibilidade de realizar este mestrado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Agradeço a minha esposa, Talita, pelos conselhos, encorajamento, gestão de tempo, incentivo e suporte em todos os momentos. Agradeço a minha família, Roberto, Walnice e Mariana, que sempre me apoiaram em todas as decisões. Também agradeço a meus tios, avô, avós, primos e sogros pelos pensamentos positivos.

Agradeço imensamente ao meu orientador Prof. Dr. Almir Oliveira Neto, pois sempre acreditou no meu potencial, ajudou-me em todos os momentos, aconselhou-me em diversas áreas profissionais e da vida. Agradeço por ele ser mais do que um professor, é um amigo. Agradeço ao Prof. Dr. Rodrigo Fernando Brambilla de Souza por me aconselhar sabiamente em vários momentos. Agradeço pelas discussões e conversas profundas que temos. Agradeço, ainda, por ter me iniciado na Espectroscopia na região do infravermelho.

Agradeço aos Professores Doutores Jamil Mahmoud Said Ayoub, Ricardo Piasentin, Estevam Vitorio Spinacé, Christina Forbicini, Elisabete Inacio Santiago e Christiane Angelica Ottoni, pelas conversas, aulas, ensinamentos e conhecimento transmitido.

Agradeço a todos os colegas do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH), IPEN. Em especial, ao Marcos Yovanovich, Júlio Nandenha, Júlio César, Sirlane, Monique, Carlos, Vitor e Rodney.

*''Uma vida boa é aquela
inspirada pelo amor e
guiada pelo conhecimento. ''*

Bertrand Russel

**OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL UTILIZANDO
ELETROCATALISADORES PtRh/C EM MEIO ALCALINO E SINTETIZADOS
VIA BOROHIDRETO DE SÓDIO E REDUÇÃO POR ÁLCOOL**

Eric Hossein Fontes

RESUMO

Os eletrocatalisadores PtRh/C foram preparados nas seguintes proporções atômicas: (100,0), (0,100), (90,10), (70,30) e (50,50). Os métodos empregados nas sínteses foram redução via borohidreto de sódio e redução por álcool. Os sais metálicos empregados foram $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ e $(RhNO_3)_3$ e o suporte de carbono utilizado foi carbon Vulcan XC72, a composição metálica em massa foi de 20%; e o suporte, 80%. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por técnicas físico-químicas, espectroeletroquímica e por experimento em célula a combustível, cujo emprego se deu por uma célula unitária direta a álcool com membrana alcalina. Os eletrodos de trabalho foram preparados pela técnica de camada fina porosa. A técnica de difração de raios X permitiu verificar ligas metálicas, fases segregadas e calcular a porcentagem de ligas metálicas, bem como constatar os tipos de fases cristalinas. A técnica de espectroscopia no infravermelho permitiu verificar que a oxidação eletroquímica do etanol se dá pelo mecanismo indireto de oxidação, ou seja, para todos materiais estudados houve a produção de espécies intermediárias, em que PtRh(70:30)/C sintetizado pelo método de redução via borohidreto de sódio produziu grandes quantidades de CO_2 e C_2H_4O . Rh/C mostrou-se ativo eletroquimicamente para ambos os métodos de síntese empregados. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão permitiu calcular o tamanho médio e a área superficial média dos eletrocatalisadores. As técnicas eletroquímicas permitiram verificar a estabilidade, potencial *onset* e pares redox dos sistemas considerados.

Palavras-chave: ATR-FTIR, Etanol, DAFC, Meio alcalino.

**ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF ETHANOL USING PtRh/C
ELECTROCATALYSTS IN ALKALINE MEDIUM AND SYNTHESIZED BY
SODIUM BOROHYDRIDE AND ALCOHOL REDUCTION**

Eric Hossein Fontes

ABSTRACT

PtRh/C were prepared by the following atomic proportions: (100,0), (0,100), (90,10), (70,30) and (50,50). The methods employed in the synthesis of these materials were reduction by sodium borohydride and reduction by alcohol. The metal salts used were $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ and $(RhNO_3)_3$, the support used was Carbon black XC72 and the bulk metal composition was 20% and 80% of support. The electrocatalysts were characterized by Energy Dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction and Transmission electron microscopy. The ethanol electrochemical oxidation mechanism was investigated by in situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy couple to an Attenuated Total Reflection technique. The electrocatalytic activity were evaluated by Cyclic Voltammetry, Linear Sweep Voltammetry and Chronoamperometry techniques. The Fuel Cells tests were made in a single direct alcohol fuel cell with alkaline membrane. The working electrodes were prepared by a thin porous coating technique. X-ray diffraction allowed us to verify metallic alloys, segregate phases and to calculate the percentage of metallic alloys. It was else possible to identify crystallographic phases. Infrared Spectroscopy allowed us to verify that the electrochemical oxidation of ethanol was carried out by an incomplete mechanism. PtRh(70:30)/C prepared by sodium borohydride produced large amounts of carbon dioxide and acetaldehyde. Rh/C showed electrocatalytic activity when compared with other materials studied.

Keywords: ATR-FTIR, Ethanol, DAFC, Alkaline medium.

SUMÁRIO

	Página
1	INTRODUÇÃO 15
2	OBJETIVOS 17
3	REVISÃO DA LITERATURA 18
3.1	Espectroscopia no infravermelho 18
3.1.1	Absorção de radiação na região do infravermelho 18
3.1.2	Regras de seleção 19
3.1.3	Frequências vibracionais de moléculas diatômicas 22
3.1.4	Frequências normais de moléculas poliatômicas 25
3.1.5	Deconvolução espectral por transformada de Fourier 31
3.1.6	Reflectância total atenuada 34
3.2	Variações no centro da banda d 37
3.2.1	Mudança na estrutura da superfície metálica 37
3.2.2	Ligas metálicas 38
3.3	Modelo de conformação oxametálica cíclica 40
3.4	Eletrocatalisadores Pt e Rh e suporte de C 42
3.4.1	Princípio de Sabatier 42
3.4.2	Suporte de Carbono 43
3.5	Mecanismos de oxidação eletroquímica do etanol 44
3.6	Diâmetro de Feret 46
4	MATERIAIS E MÉTODOS 47
4.1	Síntese pelo método Borohidreto de Sódio (BHS) 47
4.2	Síntese pelo método Redução por Álcool (RAA) 47
4.3	Técnica de Difração de Raios X 48
4.3.1	Cálculo dos parâmetros de rede 48

4.3.2	Cálculo das porcentagens de ligas metálicas	49
4.4	Técnica de ATR-FTIR.....	50
4.4.1	Cálculo da intensidade de bandas	52
4.5	Técnica de voltametria cíclica e cronoamperimetria.....	53
4.6	Técnica de Microscopia eletrônica de transmissão	56
4.6.1	Software ImageJ	57
4.7	Técnica de camada fina porosa	57
4.8	Técnica de Espectroscopia por energia dispersiva de raios x.....	58
4.9	Análise em célula a combustível do tipo DAFC	58
5	RESULTADOS	60
5.1	Composição atômica nominal e experimental (EDX)	60
5.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	61
5.3	Difração de raios X (DRX)	72
5.4	Voltametria cíclica e Cronoamperometria	76
5.5	Espectroscopia no infravermelho (ATR-FTIR)	79
5.6	Curvas de polarização e densidade de potência	83
6	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	85
6.1	EDX.....	85
6.2	DRX.....	85
6.3	Voltametria cíclica e Cronoamperimetria	87
6.4	MET.....	91
6.5	Testes em célula a combustível	93
6.6	ATR-FTIR	95
7	CONCLUSÕES	100
8	TRABALHOS PUBLICADOS	101
9	TRABALHOS FUTUROS.....	103
	REFERÊNCIAS	104

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Materiais utilizados como elemento de reflexão interna com ângulo crítico quando $n_2 = 1,5$	36
TABELA 2. PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO (μm) EM 1000 cm^{-1} PARA $n_2 = 1,5$	37
TABELA 3. POSSÍVEIS PRODUTOS ORIUNDOS DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL.....	53
TABELA 4. Composição atômica nominal e experimental, obtida pela técnica EDX, para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio.	60
TABELA 5. Composição atômica nominal e experimental, obtida pela técnica EDX, para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool.	60
TABELA 6. Área integrada sob as curvas modeladas para os eletrocatalisadores PtRh/C e a porcentagem de liga metálica para os eletrocatalisadores PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio.....	74
TABELA 7. Valores finais de densidade de corrente para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio.....	89
TABELA 8. Densidade máxima de potência para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio.	94
TABELA 9. Densidade máxima de potência para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool.	94

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Procedimento de FSD em bandas sobrepostas compostas de duas funções Lorentzianas. Em A, elas estão separadas por 6 cm^{-1} e em B, 2 cm^{-1} .	34
FIGURA 2. Cálculo da energia de quimissorção para o CO em função da energia média dos estados d projetados nas superfícies dos átomos nos quais os adsorbatos forma ligação.	38
FIGURA 3. A- Variação da densidade de estados da banda d para os átomos da superfície de Pt. B- Cálculo da variação da banda d para estruturas de multicamadas. C- Variação na energia de adsorção de H e O na superfície da Pt(111).	39
FIGURA 4. Representação de uma estrutura oxametálica cíclica.	40
FIGURA 5. Anel oxametálico cíclico composto por 5 membros.	40
Figura 6. Cálculo da estabilidade relativa de 14 metais de transição em relação à estrutura OMME.	41
FIGURA 7. Cálculo da estabilidade da estrutura OMME e o calor de adsorção para os compostos Óxido de Etileno, η^1 acetaldeído e η^2 acetaldeído.	42
FIGURA 8. Curva de Vulcano.	43
FIGURA 9. Mecanismos de oxidação do etanol.....	Error! Bookmark not defined.
FIGURA 10. Ilustração do conceito de diâmetro de Feret.	46
FIGURA 11. Box inicial do software ImageJ.	57
FIGURA 12. Micrografia do eletrocatalisador Pt/C sintetizado via borohidreto de sódio. Estimativa do diâmetro médio dessas nanopartículas, bem como a área superficial média.	62
FIGURA 13. Micrografia do eletrocatalisador PtRh(90:10)/C sintetizado via borohidreto de sódio. Estimativa do diâmetro médio dessas nanopartículas, bem como a área superficial média.	63
FIGURA 14. Micrografia do eletrocatalisador PtRh(70:30)/C sintetizado via borohidreto de sódio. Estimativa do diâmetro médio dessas nanopartículas, bem como a área superficial média.	64

FIGURA 15. Micrografia do eletrocatalisador PtRh(50:50)/C sintetizado via borohidreto de sódio. Estimativa do diâmetro médio dessas nanopartículas, bem como a área superficial média.	65
FIGURA 16. Micrografia do eletrocatalisador Rh/C sintetizado via borohidreto de sódio. Estimativa do diâmetro médio dessas nanopartículas, bem como a área superficial média.	66
FIGURA 17. Micrografia e estimativa do diâmetro médio das nanopartículas Pt/C sintetizadas pelo método de redução por álcool.	67
FIGURA 18. Micrografia e estimativa do diâmetro médio das nanopartículas PtRh(90:10)/C sintetizadas pelo método de redução por álcool.	68
FIGURA 19. Micrografia e estimativa do diâmetro médio das nanopartículas PtRh(70:30)/C sintetizadas pelo método de redução por álcool.	69
FIGURA 20. Micrografia e estimativa do diâmetro médio das nanopartículas PtRh(50:50)/C sintetizadas pelo método de redução por álcool.	70
FIGURA 21. Micrografia e estimativa do diâmetro médio das nanopartículas Rh/C sintetizadas pelo método de redução por álcool.	71
FIGURA 22. A) Difratoogramas de raios x para os eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio. B) Refinamento de Pawley no plano (220).	72
FIGURA 23. Difratoogramas de raios x para os eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool e refinamento de Pawley no plano (220).	73
FIGURA 24. Difratoogramas para os eletrocatalisadores PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio (curva experimental), refinamento de Pawley para cada plano cristalino (curva modelada) e a linha residual.	75
FIGURA 25. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio, com solução de 1,0 KOH mol. L ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV. s ⁻¹ e temperatura de 25 °C.	76
FIGURA 26. Voltamograma linear potencioestático dos eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio em solução de 1,0 KOH mol. L ⁻¹ + 1,0 etanol mol. L ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV. s ⁻¹ e temperatura de 25 °C.	76
FIGURA 27. Cronoamperometria dos eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio em solução de 1,0	

KOH $mol.L^{-1}$ + 1,0 etanol $mol.L^{-1}$, potencial fixo de $-0,3V$ e temperatura de $25\text{ }^{\circ}C$	77
FIGURA 28. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool, com solução de $1,0\text{ KOH } mol.L^{-1}$, velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} e temperatura de $25\text{ }^{\circ}C$	77
FIGURA 29. Voltamograma linear potenciostático dos eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool em solução de $1,0\text{ KOH } mol.L^{-1}$ + $1,0\text{ etanol } mol.L^{-1}$, velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} e temperatura de $25\text{ }^{\circ}C$	78
FIGURA 30. Cronoamperometria dos eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool em solução de $1,0\text{ KOH } mol.L^{-1}$ + $1,0\text{ etanol } mol.L^{-1}$, potencial fixo de $-0,3V$ e temperatura de $25\text{ }^{\circ}C$	78
FIGURA 31. Espectro de In situ ATR-FTIR entre $-0,75V$ e $-0,05V$, contendo solução de $1,0\text{ KOH } mol.L^{-1}$ + $1,0\text{ etanol } mol.L^{-1}$, medidas realizadas para Pt/C e PtRh(70:30)/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio. Background foi coletado em relação ao potencial $-0,85V$ em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl.	79
FIGURA 32. Espectro de In situ ATR-FTIR entre $-0,75V$ e $-0,05V$, contendo solução de $1,0\text{ KOH } mol.L^{-1}$ + $1,0\text{ etanol } mol.L^{-1}$, medidas realizadas para PtRh(90:10)/C, PtRh(50:50)/C e Rh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio. Background foi coletado em relação ao potencial $-0,85V$ em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl.	80
FIGURA 33. Integração das bandas relacionadas ao dióxido de carbono, íons acetatos, íons carbonatos e acetaldeído em função do potencial aplicado no eletrodo para os eletrocatalisadores sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio.	81
Figura 34 Espectro de In situ ATR-FTIR entre $-0,75V$ e $-0,05V$, contendo solução de $1,0\text{ KOH } mol.L^{-1}$ + $1,0\text{ etanol } mol.L^{-1}$, medidas realizadas para Pt/C e PtRh(70:30)/C sintetizados pelo método de redução por álcool. Background foi coletado em relação ao potencial $-0,85V$ em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl.....	81
FIGURA 35. Espectro de In situ ATR-FTIR entre $-0,75V$ e $-0,05V$, contendo solução de $1,0\text{ KOH } mol.L^{-1}$ + $1,0\text{ etanol } mol.L^{-1}$, medidas realizadas para PtRh(90:10)/C,	

PtRh(50:50)/C e Rh/C sintetizados pelos métodos de redução por álcool. Background foi coletado em relação ao potencial $-0,85V$ em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl.	82
FIGURA 36. Integração das bandas relacionadas ao dióxido de carbono, íons acetatos, íons carbonatos e acetaldeído em função do potencial aplicado no eletrodo para os eletrocatalisadores sintetizados pelo método de redução por álcool.....	83
FIGURA 37. Curva de polarização e densidade de potência para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio.	83
FIGURA 38. Curva de polarização e densidade de potência para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool.....	84

1 INTRODUÇÃO

O Relatório Limites do Crescimento, produzido pelo Clube de Roma, e a Conferência de Estocolmo, em 1972, que foram eventos históricos, aponta para a necessidade real de preservar o ambiente como forma de, também, preservar a espécie humana (Borges, 2005). Além disso, eventos atuais como RIO+20, buscam desenvolver novas políticas de desenvolvimentos sustentáveis.

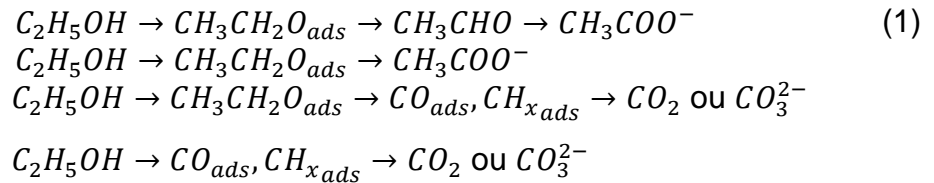
Nesse sentido, surge uma demanda a ser preenchida por novas tecnologias que utilizam fontes renováveis de energia. Uma dessas tecnologias é denominada células a combustível, cuja principal finalidade é a geração de energia elétrica a partir da quebra de ligações químicas. Para que essas células funcionem, é preciso a utilização de combustíveis que sejam capazes de gerar energia adequada ao sistema de interesse. Com tal perspectiva, o etanol será empregado, neste trabalho, como combustível para esse dispositivo eletroquímico. Sua utilização é promissora porque a principal origem é a cana-de-açúcar, que é abundante no Brasil.

Além disso, quando o etanol é utilizado em uma célula a combustível direta a álcool, cuja sigla, em inglês, é DAFC (Direct Alcohol Fuel Cells), observam-se várias vantagens em relação ao hidrogênio e ao metanol, dois outros combustíveis frequentemente estudados.

O etanol é mais simples e seguro para armazenamento e transporte em comparação ao hidrogênio utilizado em dispositivos portáteis (Ammam; Easton, 2013). Já quanto ao metanol, o etanol apresenta maior densidade de energia, $8,0 \text{ kWh.kg}^{-1}$, comparado aos $6,1 \text{ kWh.kg}^{-1}$ do metanol (Shen et al., 2010; Zakaria, 2016).

Contudo existem algumas restrições ao utilizá-lo em uma DAFC. E algumas delas são: dificuldade na quebra da ligação carbono-carbono, lentidão nas cinéticas das reações eletroquímicas em meio ácido e a formação de produtos intermediários que impedem maior rendimento da célula (Shen et al., 2010; De Souza, 2014; Geraldés, 2013). Por conta disso, optou-se por utilizar um eletrólito básico, cujas possíveis rotas de formação de produtos e subprodutos da reação de

oxidação eletroquímica do etanol estão indicadas nas equações que seguem (Tacconi, 1994; Zhou, 2010; Assumpção, 2014):



Ao contrário do meio ácido, num meio alcalino, $pH > 7$, a disponibilidade de íons OH^- é maior, favorecendo a cinética das reações eletroquímicas (Shen et al., 2010). Isso pode ser verificado por meio da alta produção de íons carbonatos para os eletrocatalisadores sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio e para o intervalo de potencial aplicado: -0,65V a -0,05V.

Com base nas dificuldades mencionadas anteriormente, optou-se por utilizar platina como eletrocatalisador devido à sua potencialidade expressa na curva de Vulcano (representação do Princípio de Sabatier) (Bazante, s/d.).

Escolheu-se por utilizar Rh como co-catalisador, pois esse metal possui capacidade de quebrar a ligação carbono-carbono em baixas temperaturas, um pré-requisito para atingir a oxidação eletroquímica completa do etanol. De acordo com um estudo comparativo entre Ag, Pd, Rh e Ni, realizado por cálculos de DFT (Density Functional Theory), o Rh é um elemento promissor no que concerne à estabilidade do intermediário oxametálico cíclico, um isômero do óxido de etileno, precursor da quebra na ligação carbono-carbono (Mavrikakis; Barteau, 1998).

A maneira com que os métodos de sínteses, via redução borohidreto de sódio e por álcool, atuam na oxidação do etanol, também, foram objeto de estudo, pois eles influenciam na seletividade de subprodutos e produtos das reações de oxidação eletroquímica do etanol.

2 OBJETIVOS

Comparar os métodos de síntese por redução via borohidreto de sódio e redução por álcool no que concerne à atividade eletrocatalítica e formação de produtos intermediários provenientes da oxidação eletroquímica do etanol utilizando eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C e Rh/C em meio alcalino.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Espectroscopia no infravermelho

O emprego da transformada de Fourier na espectroscopia da região do infravermelho (FTIR), juntamente com a técnica de reflectância total atenuada (ATR), permite investigar quais produtos intermediários são formados a partir da reação de oxidação eletroquímica do etanol (Souza, 2012). Portanto, é possível propor um mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol, avaliar a seletividade de produtos ou subprodutos específicos e comparar a eficiência que os eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C podem promover numa célula eletroquímica ou numa célula a combustível.

No entanto, para que haja compreensão dos processos envolvidos na análise de um espectro, nas limitações da técnica e no seu potencial, é necessário compreender como ocorre a absorção de radiação na região do infravermelho pelas ligações químicas das moléculas, quais são as regras de seleção para existir atividade na região do infravermelho, como são atribuídas as frequências vibracionais aos grupos funcionais, como se aplica o conceito de deconvolução na análise de bandas sobrepostas e qual é a física envolvida na técnica.

3.1.1 Absorção de radiação na região do infravermelho

De acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo, para que um sistema de moléculas absorva radiação eletromagnética, através das ligações químicas presentes na mesma, é necessário que a frequência da radiação incidente (radiação eletromagnética) seja igual à frequência de oscilação das moléculas (Oswaldo, 2008).

A oscilação das moléculas pode provocar uma variação no momento de dipolo elétrico em relação à coordenada de posição próxima ao equilíbrio. Logo, para que haja absorção de radiação eletromagnética por meio das ligações

químicas das moléculas, é preciso que a frequência de oscilação da radiação eletromagnética seja igual à variação do momento de dipolo elétrico.

Para descrever o que foi dito no parágrafo precedente, será considerado um sistema de moléculas diatômicas. Essa descrição física permanecerá válida para um sistema de moléculas poliatômicas e sua análise poderá ser feita de maneira similar.

3.1.2 Regras de seleção

Para a análise das regras de seleção foi consultado (Oswaldo, 2008). Seja q a coordenada de ligação entre os átomos de massas m_1 e m_2 , considerando a variação do momento de dipolo elétrico em torno da posição de equilíbrio, q_0 , pode-se expandir o momento em termos da série de Taylor:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0 q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}\right)_0 q^2 + \dots \quad (2)$$

Onde μ_0 é o momento de dipolo permanente da molécula. Para discutir a possibilidade de uma molécula diatômica absorver radiação eletromagnética na região do infravermelho, é necessário considerar o momento de dipolo de transição μ_{mn} . Ele é definido como sendo:

$$\mu_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m \mu \Psi_n dq \quad (3)$$

Novamente, considerando a variação do momento de dipolo elétrico em torno da posição de equilíbrio, pode-se desprezar os termos de ordem mais alta da expansão, obtendo-se:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0 q \quad (4)$$

Dessa maneira, é possível analisar o momento de dipolo de transição para pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio. Substituindo (4) em (3), tem-se:

$$\mu_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m \mu_0 \Psi_n dq + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m q \Psi_n dq \quad (5)$$

Para que ocorra absorção de radiação eletromagnética pela molécula e, conseqüentemente, atividade no infravermelho, é necessário que o momento de transição de dipolo elétrico seja diferente de zero. Ao analisar a primeira integral de (5), tem-se que μ_0 é uma constante, portanto, ela pode “sair” da integral. Como as funções de onda são descritas pelos polinômios de Hermite, que, por sua vez, são ortogonais em sua definição, a integral remanescente $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m \Psi_n dq$ é nula, a não ser que $m = n$, mas no caso em que $m = n$, não existe transição entre os estados vibracionais da molécula ($\mu = \mu_0$), e, portanto, não existe atividade no infravermelho. Logo, resta analisar o segundo membro de (5).

Para que μ_{mn} seja não nulo, então, é necessário que o termo $\left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m q \Psi_n dq$ seja diferente de zero. Isso acontecerá em duas situações:

Primeiro, quando $\left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 \neq 0$. Essa condição é chamada regra de seleção geral, pois o momento de dipolo elétrico de qualquer molécula diatômica deve variar quando os átomos são deslocados um em relação ao outro.

Segundo, quando $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m q \Psi_n dq \neq 0$. Essa condição é chamada de regra de seleção específica, ou regra de seleção do oscilador harmônico. Para calcular essa integral e verificar quando ela será diferente de zero, será necessário escrever as funções de onda:

$$\psi_m(q) = \left[\frac{\alpha}{\pi} \right]^{\frac{1}{4}} \left[\frac{1}{2^m m!} \right]^{\frac{1}{2}} H_m(\sqrt{\alpha} q) \cdot \exp\left(-\frac{\alpha q^2}{2}\right) \quad (6)$$

$$\psi_n(q) = \left[\frac{\alpha}{\pi} \right]^{\frac{1}{4}} \left[\frac{1}{2^n n!} \right]^{\frac{1}{2}} H_n(\sqrt{\alpha} q) \cdot \exp\left(-\frac{\alpha q^2}{2}\right) \quad (7)$$

Onde $H_m(q)$ e $H_n(q)$ são os polinômios de Hermite de ordem m e n , respectivamente. Substituindo (6) e (7) na condição da regra de seleção específica, tem-se:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m q \Psi_n dq = \left[\frac{\alpha}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{2^{m+n} m! n!} \right]^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} H_m q H_n e^{-\alpha q^2} dq \quad (8)$$

Onde $\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk} \right)^{\frac{1}{4}}$. Fazendo a mudança de variável $x = \sqrt{\alpha} q$ e $m = v_i$ e $n = v_f$, tem-se:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{v_i} q \Psi_{v_f} dq = \left[\frac{1}{\alpha \pi} \right]^{\frac{1}{4}} \left[\frac{1}{2^{v_i+v_f} v_i! v_f!} \right]^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} H_{v_i} x H_{v_f} e^{-x^2} dx \quad (9)$$

Para calcular a integral em termos dos polinômios de Hermite, será utilizada a seguinte fórmula de recorrência (Peter, 2012):

$$xH_v = vH_{v-1} + \frac{1}{2}H_{v+1} \quad (10)$$

Logo, tem-se:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{v_i} q \Psi_{v_f} dq = \left[\frac{1}{\alpha \pi} \right]^{\frac{1}{4}} \left[\frac{1}{2^{v_i+v_f} v_i! v_f!} \right]^{\frac{1}{2}} \left[v_i \int_{-\infty}^{+\infty} H_{v_i} H_{v_i-1} e^{-x^2} dx + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} H_{v_f} H_{v_f+1} e^{-x^2} dx \right] \quad (11)$$

Onde v_i e v_f são os números quânticos vibracionais nos estados inicial e final, respectivamente. A primeira integral será nula, pela ortogonalidade dos polinômios de Hermite, a não ser que $v_f = v_i - 1$. De maneira análoga, na segunda integral, $v_f = v_i + 1$. Escrevendo de maneira compacta, tem-se a regra de seleção específica: $\Delta v = \pm 1$. Portanto, o momento de dipolo de transição é nulo, a não ser que $\Delta v = \pm 1$. Ou seja, para haver atividade na região do infravermelho, as

transições vibracionais devem ocorrer de tal maneira que os estados excitados obedeçam à regra $\Delta v = \pm 1$.

3.1.3 Frequências vibracionais de moléculas diatômicas

Para compreender quais são as frequências características a cada grupo funcional ou a cada molécula poliatômica, é preciso entender como essas frequências são atribuídas a sistemas mais simples, por exemplo, movimento de vibração de moléculas diatômicas. Novamente, para a análise das frequências de moléculas diatômicas foi consultado (Oswaldo, 2008).

Sejam m_1 e m_2 as massas de dois átomos rígidos e conectados entre si por uma mola de constante de força k ; escrevendo a energia cinética, em termos das coordenadas de deslocamento Δx_1 e Δx_2 (variação da posição em relação à posição de equilíbrio) para os átomos m_1 e m_2 , respectivamente,

$$T = \frac{1}{2} (m_1 \Delta \dot{x}_1^2 + m_2 \Delta \dot{x}_2^2) \quad (12)$$

A energia potencial pode ser escrita da seguinte forma:

$$V = \frac{1}{2} k (\Delta x_2 - \Delta x_1)^2 \quad (13)$$

Para determinar o movimento desse sistema, é necessário escrever as equações de movimento. Logo, a lagrangiana é escrita como:

$$L = T - V = \frac{1}{2} (m_1 \Delta \dot{x}_1^2 + m_2 \Delta \dot{x}_2^2) - \frac{1}{2} k (\Delta x_2 - \Delta x_1)^2 \quad (14)$$

Então, escrevendo as equações de movimento para a lagrangiana acima, em termos das coordenadas cartesianas de deslocamento:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \Delta \dot{x}_1} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_1} = 0 \rightarrow \frac{2}{2} m_1 \left(\frac{d}{dt} \Delta \dot{x}_1 \right) + \frac{2}{2} k (\Delta x_2 - \Delta x_1) (-1) \quad (15)$$

$$\rightarrow m_1 \Delta \ddot{x}_1 - k (\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0$$

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \Delta \dot{x}_2} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_2} = 0 \rightarrow \frac{2}{2} m_2 \left(\frac{d}{dt} \Delta \dot{x}_2 \right) + \frac{2}{2} k (\Delta x_2 - \Delta x_1) (1) \quad (16)$$

$$\rightarrow m_2 \Delta \ddot{x}_2 + k (\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0$$

Para resolver esse sistema de equações diferenciais, será proposta uma solução particular, sendo assim, a equação diferencial será transformada numa equação algébrica podendo ser resolvida facilmente.

Assim, supondo $\Delta x_1 = A_1 \cos(2\pi vt + \phi)$ e $\Delta x_2 = A_2 \cos(2\pi vt + \phi)$, e substituindo no sistema de equações diferenciais, tem-se:

$$-m_1 (2\pi v)^2 A_1 \cos(2\pi vt + \phi) - k (A_2 - A_1) \cos(2\pi vt + \phi) = 0 \quad (17)$$

$$-m_2 (2\pi v)^2 A_2 \cos(2\pi vt + \phi) + k (A_2 - A_1) \cos(2\pi vt + \phi) = 0 \quad (18)$$

E, cancelando o termo $\cos(2\pi vt + \phi)$, tem-se o seguinte sistema de equações algébricas:

$$-4\pi^2 v^2 m_1 A_1 - k (A_2 - A_1) = 0 \quad (19)$$

$$-4\pi^2 v^2 m_2 A_2 + k (A_2 - A_1) = 0 \quad (20)$$

Fica, reagrupando em termos das amplitudes:

$$(-4\pi^2 v^2 m_1 + k) A_1 - k A_2 = 0 \quad (21)$$

$$-k A_1 + (-4\pi^2 v^2 m_2 + k) A_2 = 0 \quad (22)$$

Para que esse sistema de equação possua solução além da trivial, $A_1 = A_2 = 0$, é necessário que o determinante dos coeficientes que multiplicam as amplitudes seja igual à zero:

$$\begin{vmatrix} -4\pi^2 v^2 m_1 + k & -k \\ -k & -4\pi^2 v^2 m_2 + k \end{vmatrix} = 0 \quad (23)$$

O determinante precedente (23) é chamado determinante secular. Para determinar a frequência vibracional de moléculas poliatômicas, geralmente, tem-se de resolver um determinante secular análogo a esse.

$$\begin{aligned}
 & (-4\pi^2\nu^2m_1 + k)(-4\pi^2\nu^2m_2 + k) - k^2 = 0 \\
 & 4\pi^2\nu^2 [4\pi^2\nu^2m_1m_2 - m_1k - m_2k] + k^2 - k^2 = 0 \\
 & 4\pi^2\nu^2 [4\pi^2\nu^2m_1m_2 - k(m_1 + m_2)] = 0 \\
 & 4\pi^2\nu^2 \rightarrow \nu = 0 \text{ ou } 4\pi^2\nu^2m_1m_2 - k(m_1 + m_2) = 0 \\
 & 4\pi^2\nu^2m_1m_2 = k(m_1 + m_2) \\
 & \nu^2 = \frac{k}{4\pi} \frac{m_1 + m_2}{m_1m_2} \\
 & \nu^2 = \frac{k\mu^{-1}}{4\pi^2} \\
 & \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{24}
 \end{aligned}$$

μ é chamada massa reduzida do sistema. Para determinar as características do movimento de vibração dessa molécula diatômica, as raízes serão substituídas em (21) e (22):

$$\nu = 0 \rightarrow kA_1 = kA_2 \text{ ou } A_1 = A_2 \text{ ou } \Delta x_1 = \Delta x_2 \tag{25}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \rightarrow \left(-\frac{4\pi^2k}{4\pi^2\mu}m_1 + k\right)A_1 - kA_2 = 0 \text{ e } -kA_1 + \left(-\frac{4\pi^2k}{4\pi^2\mu}m_2k\right)A_2 = 0$$

Assim, reescrevendo (21), tem-se:

$$\left(-\frac{k}{\mu}m_1 + k\right)A_1 - kA_2 = 0 \text{ e } -kA_1 + \left(-\frac{k}{\mu}m_2 + k\right)A_2 = 0$$

Somando termo a termo:

$$\begin{aligned}
 -\frac{k}{\mu}m_1A_1 - \frac{k}{\mu}m_2A_2 &= -\frac{k}{\mu}(m_1A_1 + m_2A_2) = 0 \rightarrow m_1A_1 + m_2A_2 = 0 \rightarrow \\
 m_1A_1 &= -m_2A_2
 \end{aligned}$$

$$\frac{m_1}{m_2} = -\frac{A_2}{A_1}; \frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} = -\frac{m_2}{m_1} \quad (26)$$

A equação (25) é chamada movimento de translação da molécula diatômica, pois, quando as coordenadas cartesianas de deslocamento são iguais para os dois átomos, isso não produz uma deformação na mola. Já em (26), o movimento é chamado vibração da molécula diatômica, porque eles deslocam-se em sentidos opostos e com amplitudes inversamente proporcionais às massas.

Portanto, para determinar a frequência vibracional de uma molécula diatômica, em uma primeira aproximação, é suficiente utilizar a relação (24). Levando em conta a regra de seleção geral para espectroscopia no infravermelho, chega-se a conclusão de que moléculas diatômicas homonucleares não possuem atividade no infravermelho, pois seu momento de dipolo elétrico continua sendo nulo durante o movimento de vibração. Logo, a relação (24) será válida somente para moléculas diatômicas heteronuclear.

3.1.4 Frequências normais de moléculas poliatômicas

Nessa subseção, será calculado o valor teórico da frequência normal de vibração da molécula poliatômica dióxido de carbono, isso servirá de comparação com valores tabelados frequentemente encontrados na literatura e para compreender como se dá a atribuição de frequências normais de moléculas poliatômicas na qual se observa em espectros, na região do infravermelho.

Em algumas situações será utilizada a suposição de forças de valência. De acordo com Herzberg (1991), supor forças de valência significa que existe uma intensa força restauradora na direção da ligação química se a distância de dois átomos conectados por essa ligação é alterada.

Ao considerar uma molécula do tipo XY_2 não linear e simétrica, de acordo com a suposição de forças de valência, existe uma força restauradora entre $X - Y_1$ e $X - Y_2$ e uma força que estabiliza o ângulo $Y - X - Y$.

E, escrevendo a energia potencial em termos das coordenadas de força de valência Q_i (Herzberg, 1991):

$$2V = k_1(Q_1^2 + Q_2^2) + k_\delta \delta^2 \quad (27)$$

Q_1 e Q_2 representam a variação das distâncias entre $X - Y_1$ e $X - Y_2$; e δ , a variação do ângulo entre $Y - X - Y$. Considerando um eixo de simetria passando pelo átomo X , α o ângulo entre o eixo de simetria e a distância entre $X - Y$, h a altura do triângulo XYX , $2a$ é a base do triângulo XYX e l o comprimento da ligação química. Portanto, na posição de equilíbrio:

$$\cotg(\alpha) = \frac{h}{a} \quad (28)$$

Ainda, considerando a coordenada de simetria S_2 , que representa de maneira aproximada uma coordenada normal da molécula, quando ocorrer a variação angular $\alpha \rightarrow \alpha + \frac{\delta_2}{2}$, h irá sofrer uma diminuição $h \rightarrow h - S_2 - \frac{2m_Y}{m_X} S_2$. Logo, (28) será:

$$\cotg\left(\alpha + \frac{\delta_2}{2}\right) = \frac{h - S_2 - \frac{2m_Y}{m_X} S_2}{a} \quad (29)$$

Definindo $p = 1 + \frac{2m_Y}{m_X}$, (29) fica:

$$\cotg\left(\alpha + \frac{\delta_2}{2}\right) = \frac{h - S_2 - \frac{2m_Y}{m_X} S_2}{a} = \frac{h - pS_2}{a} \quad (30)$$

Para pequenos deslocamentos e $a = l \sin(\alpha)$, a variação angular é:

$$\cotg\left(\alpha + \frac{\delta_2}{2}\right) - \cotg(\alpha) = -\frac{\left(\frac{\delta_2}{2}\right)}{\sin^2 \alpha} = -\frac{pS_2}{l \sin(\alpha)} \quad (31)$$

Logo,

$$\delta_2 = \frac{2p}{l} S_2 \sin(\alpha) \quad (32)$$

Similarmente, para δ_1 , considerando a coordenada de simetria S_1 , quando ocorrer a variação angular $\alpha \rightarrow \alpha + \frac{\delta_1}{2}$, h irá sofrer uma diminuição $h \rightarrow h - S_1 \cot g(\alpha)$. Logo, (28) será:

$$\cot g\left(\alpha + \frac{\delta_1}{2}\right) = \frac{h - S_1 \cot g(\alpha)}{a} \quad (33)$$

Novamente, para pequenos deslocamentos e $a = l \sin(\alpha)$, a variação angular fica:

$$\cot g\left(\alpha + \frac{\delta_1}{2}\right) - \cot g(\alpha) = -\frac{\left(\frac{\delta_1}{2}\right)}{\sin^2 \alpha} = \frac{S_1 \cot g(\alpha)}{l \sin(\alpha)} \quad (34)$$

Portanto:

$$\delta_1 = -\frac{2S_1}{l} \cos(\alpha) \quad (35)$$

A coordenada de simetria S_3 não produz nenhuma variação angular. Logo, a variação angular total produzida pelas coordenadas de simetria são:

$$\delta = \delta_1 + \delta_2 = \frac{2p}{l} S_2 \sin(\alpha) - \frac{2S_1}{l} \cos(\alpha) \quad (36)$$

Agora, as coordenadas de força de valência serão escritas em coordenadas de simetria, mas, para isso, é preciso escrever as coordenadas de força de valência em termos das coordenadas cartesianas:

$$\begin{aligned} Q_1 &= (x_2 - x_3) \cos(\alpha_2) + (y_3 - y_2) \sin(\alpha_2) \\ Q_2 &= (x_3 - x_1) \cos(\alpha_1) + (y_3 - y_1) \sin(\alpha_1) \end{aligned} \quad (37)$$

Neste caso, x_1 , x_2 e x_3 representam as coordenadas cartesianas de deslocamento. Os ângulos α_1 e α_2 referem-se aos ângulos, em relação ao eixo x , do triângulo formado pelos 3 átomos.

As coordenadas cartesianas escritas em termos das coordenadas de simetria, são:

$$x_1 = S_1 - S_3 \sin \alpha; x_2 = -S_1 - S_3 \sin \alpha; x_3 = \frac{2m_Y}{m_X} S_3 \sin \alpha \quad (38)$$

$$y_1 = S_2 - S_3 \cos \alpha; y_2 = S_2 + S_3 \cos \alpha; y_3 = -\frac{2m_Y}{m_X} S_2 \quad (39)$$

Portanto, substituindo (38) e (39) em (37), tem-se:

$$Q_1 = \left[(-S_1 - S_3) - \left(\frac{2m_Y}{m_X} S_3 \sin \alpha \right) \right] \cos \alpha_2 + \left[-\frac{2m_Y}{m_X} S_2 - (S_2 + S_3 \cos \alpha) \right] \sin(\alpha_2) = -\sin(\alpha) S_1 - p \cos(\alpha) S_2 - r S_3 \quad (40)$$

$$Q_2 = \left[\frac{2m_Y}{m_X} S_3 \sin \alpha - (S_1 - S_3 \sin \alpha) \right] \cos(\alpha_1) + \left[-\frac{2m_Y}{m_X} S_2 - (S_2 - S_3 \cos \alpha) \right] \sin(\alpha_1) = -\sin(\alpha) S_1 - p \cos(\alpha) S_2 - r S_3 \quad (41)$$

$$\text{Onde } p = 1 + \frac{2m_Y}{m_X} \text{ e } r = 1 + \frac{2m_Y}{m_X} \sin^2 \alpha$$

Agora que as coordenadas de força de valência e a coordenada de variação angular estão escritas em termos das coordenadas de simetria, pode-se substituir na expressão (27):

$$\begin{aligned} 2V &= k_1 (-\sin(\alpha) S_1 - p \cos(\alpha) S_2 - r S_3)^2 \\ &+ k_1 (-\sin(\alpha) S_1 - p \cos(\alpha) S_2 - r S_3)^2 \\ &+ k_\delta \left[\frac{2p}{l} S_2 \sin(\alpha) - \frac{2S_1}{l} \cos(\alpha) \right]^2 \end{aligned} \quad (42)$$

Então, escrevendo o potencial em termos das constantes de potenciais c_{ik} , eles são termos presentes no determinante secular desse sistema,

$$2V = c_{11} S_1^2 + 2c_{12} S_1 S_2 + c_{22} S_2^2 + c_{33} S_3^2 \quad (43)$$

Ao comparar termo a termo das expressões (42) e (43), tem-se que as constantes de potenciais são:

$$\begin{aligned}
 c_{11} &= 2k_1 \sin^2 \alpha + \frac{4}{l^2} k_\delta \cos^2 \alpha \\
 c_{12} &= 2pk_1 \sin \alpha \cos \alpha - \frac{4}{l^2} pk_\delta \sin \alpha \cos \alpha \\
 c_{22} &= 2p^2 k_1 \cos^2 \alpha + \frac{4p^2}{l^2} k_\delta \sin^2 \alpha \\
 c_{33} &= 2r^2 k_1
 \end{aligned} \tag{44}$$

De maneira análoga para a energia cinética, os coeficientes de energia cinética são dados por:

$$2T = d_{11}\dot{S}_1^2 + 2d_{12}\dot{S}_1\dot{S}_2 + d_{22}\dot{S}_2^2 + d_{33}\dot{S}_3^2 \tag{45}$$

Já, escrevendo a energia cinética em coordenadas cartesianas e substituindo (38) e (39), tem-se:

$$\begin{aligned}
 T &= \sum_i \frac{1}{2} m_i [(\dot{x}_i)^2 + (\dot{y}_i)^2 + (\dot{z}_i)^2] = \\
 &= \frac{1}{2} m_Y \left[\frac{d}{dt} (S_1 - S_3 \sin \alpha) \right]^2 + \frac{1}{2} m_Y \left[\frac{d}{dt} (S_2 - S_3 \cos \alpha) \right]^2 \\
 &+ \frac{1}{2} m_Y \left[\frac{d}{dt} (-S_1 - S_3 \sin \alpha) \right]^2 + \frac{1}{2} m_Y \left[\frac{d}{dt} (S_2 + S_3 \cos \alpha) \right]^2 \\
 &+ \frac{1}{2} m_X \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{2m_Y}{m_X} S_3 \sin \alpha \right) \right]^2 + \frac{1}{2} \left[\frac{d}{dt} \left(-\frac{2m_Y}{m_X} S_2 \right) \right]^2
 \end{aligned} \tag{46}$$

Agora, comparando (45) e (46), obtêm-se os coeficientes de energia cinética:

$$d_{11} = 2m_Y; d_{22} = 2m_Y p; d_{33} = 2m_Y r; d_{12} = d_{13} = d_{23} = 0 \tag{47}$$

Para calcular o valor das frequências normais, o determinante secular para este sistema deverá ser resolvido:

$$\begin{vmatrix} c_{11} - \lambda d_{11} & c_{12} - \lambda d_{12} & 0 \\ c_{21} - \lambda d_{21} & c_{22} - \lambda d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} - \lambda d_{33} \end{vmatrix} = 0 \quad (48)$$

Esse determinante leva às seguintes equações algébricas fatoradas:

$$c_{33} - \lambda d_{33} = 0 \quad (49.a)$$

$$(c_{11} - \lambda d_{11})(c_{22} - \lambda d_{22}) - (c_{12} - \lambda d_{12})^2 = 0 \quad (49.b)$$

Tem-se, resolvendo essas duas equações algébricas, as seguintes soluções para λ :

$$\lambda_3 = 4\pi^2 v_3^2 = \frac{c_{33}}{d_{33}} \quad (50)$$

Este é o modo normal antissimétrico de vibração.

Já a equação (49.b) conduz às seguintes raízes:

$$\lambda_1 + \lambda_2 = 4\pi^2(v_1^2 + v_2^2) = (c_{22}d_{11} + c_{11}d_{22} - 2c_{12}d_{12})/(d_{11}d_{22} - d_{12}^2) \quad (51)$$

$$\lambda_1\lambda_2 = 16\pi^4 v_1^2 v_2^2 = (c_{11}c_{22} - c_{12}^2)/(d_{11}d_{22} - d_{12}^2) \quad (52)$$

Ao substituir as constantes de potencial (44) e os termos de energia cinética (47) em (50), (51) e (52), tem-se:

$$\lambda_3 = 4\pi^2 v_3^2 = \left(1 + \frac{2m_Y}{m_X} \sin^2 \alpha\right) (k_1/m_Y) \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \lambda_1 + \lambda_2 &= 4\pi^2(v_1^2 + v_2^2) = \left(1 + \frac{2m_Y}{m_X} \cos^2 \alpha\right) (k_1/m_Y) + (2/m_Y) \\ &\left(1 + \frac{2m_Y}{m_X} \sin^2 \alpha\right) \left(\frac{k_\delta}{l^2}\right) \end{aligned} \quad (54)$$

$$\lambda_1\lambda_2 = 16\pi^4 v_1^2 v_2^2 = 2 \left(1 + \frac{2m_Y}{m_X}\right) (k_1/m_Y^2) \left(\frac{k_\delta}{l^2}\right) \quad (55)$$

No caso específico da molécula linear de dióxido de carbono, é possível aplicar os resultados acima e, ainda assim, obter resultados satisfatórios. Neste caso, $2\alpha = \pi$, logo, $\sin^2 \alpha = 1$ e $\cos^2 \alpha = 0$. Resolvendo o sistema de equações algébricas para λ_1 e λ_2 , tem-se, portanto, as frequências normais:

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= 4\pi^2\nu_1^2 = \frac{k_1}{m_Y} \\ \lambda_2 &= 4\pi^2\nu_2^2 = \frac{2}{m_Y} \left(1 + \frac{2m_Y}{m_X}\right) \left(\frac{k_\delta}{l^2}\right) \\ \lambda_3 &= 4\pi^2\nu_3^2 = \left(1 + \frac{2m_Y}{m_X}\right) (k_1/m_Y)\end{aligned}\quad (56)$$

Sabe-se que a frequência normal do dióxido de carbono num espectro de infravermelho corresponde a um estiramento antissimétrico, então, é necessário calcular somente λ_3 .

Para que a unidade da frequência normal, correspondente ao estiramento antissimétrico, seja dada em unidades de cm^{-1} , é necessário multiplicar λ_3 por c^2M_1 , onde $M_1 = 1,66054 \times 10^{-24} gm$. De acordo com Herzberg (1991), $k_1 = 14,2 \times 10^5 \frac{dyn}{cm}$ e $\frac{k_\delta}{l^2} = 0,57 \times 10^5 \frac{dyn}{cm}$.

$$\lambda_3 c^2 M_1 = 4\pi^2 \nu_3^2 c^2 M_1 = \left(1 + \frac{2m_O}{m_C}\right) (k_1/m_O) = 324.825 \quad (57)$$

$$5,89183 \times 10^{-2} \nu_3^2 = 324.825 \rightarrow \nu_3 = \sqrt{\left(\frac{324.825}{5,89183 \cdot 10^{-2}}\right)} = \sqrt{55.131,4277 \times 10^2}$$

Portanto, $\nu_3 = 2.348 cm^{-1}$. Este resultado está em acordo com vários dados da literatura (Zhou et al., 2010; Beyhan et al., 2014).

3.1.5 Deconvolução espectral por transformada de Fourier

Uma das grandes dificuldades ao analisar um espectro na região do infravermelho é discernir, de fato, determinadas frequências vibracionais associadas a grupos funcionais específicos. E isso ocorre porque é muito comum existir sobreposições de bandas. Uma das técnicas que possibilita distinguir essas

bandas sobrepostas é a chamada autodeconvolução de Fourier, cuja sigla em inglês é FSD, que significa Fourier Self Deconvolution.

FSD é um procedimento que utiliza transformadas de Fourier para modificar uma banda, apresentada num espectro obtido experimentalmente, de tal maneira que é possível diferenciar as funções que compõe a banda original (Kauppinen et al., 1981; Tooke, 1988). Para a análise da teoria de FSD foi consultado (Kauppinen et al., 1981; Tooke, 1988).

Um espectro, no domínio de número de ondas, é definido como:

$$E(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) e^{2\pi i \tilde{\nu} x} dx = \mathcal{F}\{I(x)\} \quad (58)$$

Por sua vez, um interferograma é definido como a transformada inversa de Fourier do espectro:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(\tilde{\nu}) e^{-2\pi i \tilde{\nu} x} d\tilde{\nu} = \mathcal{F}^{-1}\{E(\tilde{\nu})\} \quad (59)$$

Qualquer espectro obtido experimentalmente pode ser escrito como a convolução de uma função $G(\tilde{\nu})$ e um espectro $E'(\tilde{\nu})$:

$$E(\tilde{\nu}) = G(\tilde{\nu}) * E'(\tilde{\nu}) = - \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tilde{\nu}') E'(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' \quad (60)$$

O símbolo * representa a operação de convolução entre as funções. Tomando a transformada inversa de Fourier de (60), tem-se:

$$I(x) = \mathcal{F}^{-1}\{E(\tilde{\nu})\} = \mathcal{F}^{-1}\{G(\tilde{\nu})\} \cdot \mathcal{F}^{-1}\{E'(\tilde{\nu})\} = \mathcal{F}^{-1}\{G(\tilde{\nu})\} \cdot I'(x) \quad (61)$$

Portanto, $I'(x) = \frac{I(x)}{\mathcal{F}^{-1}\{G(\tilde{\nu})\}}$. Onde $I'(x)$ é o interferograma deconvoluido. Obviamente, o espectro deconvoluido é simplesmente a transformada inversa de Fourier de $I'(x)$.

Para efetivamente realizar a deconvolução de um espectro é necessário conhecer a função que representa $G(\tilde{\nu})$. Entretanto, devido à necessidade de

truncar a expressão que representa o interferograma, deve-se multiplicar a expressão $I'(x)$ por uma função de apodização $D_g(x)$.

Para compreender a aplicação da técnica, consideram-se duas bandas compostas por duas funções Lorentzianas cada, de tal forma que a largura à meia-altura seja $2\sigma = 8 \text{ cm}^{-1}$ e as intensidades relativas sejam iguais a 1 e 0,75 (FIG. 1).

Para aplicar o procedimento de FSD, neste caso, considere a função de

apodização igual a $D_a^2(x) = \begin{cases} \left(1 - \frac{|x|}{L}\right)^2 & |x| \leq L \\ 0 & |x| > L \end{cases}$, $L = 0,8 \text{ cm}$. Seja o espectro

experimental representado pela convolução da função Lorentziana, $G(\tilde{\nu}) = \frac{\sigma}{\sigma^2 + \tilde{\nu}^2}$, e pelo espectro $E'(\tilde{\nu}) = \delta(\tilde{\nu} + \tilde{\nu}_0) + \delta(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)$. Logo, o interferograma do espectro experimental é:

$$\begin{aligned} I(x) &= \mathcal{F}^{-1}\{E(\tilde{\nu})\} = \mathcal{F}^{-1}\{G(\tilde{\nu})\} \cdot \mathcal{F}^{-1}\{E'(\tilde{\nu})\} = \\ &\mathcal{F}^{-1}\left\{\frac{\sigma}{\sigma^2 + \tilde{\nu}^2}\right\} \cdot \mathcal{F}^{-1}\{\delta(\tilde{\nu} + \tilde{\nu}_0) + \delta(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)\} = \exp(-2\pi\sigma|x|) \cdot 2\cos(2\pi\tilde{\nu}_0x) \end{aligned} \quad (62)$$

Agora, devido ao truncamento mencionado anteriormente, $I'(x) \rightarrow D_a^2(x)I'(x)$. Logo,

$$\begin{aligned} D_a^2(x)I'(x) &= \frac{\left(1 - \frac{|x|}{L}\right)^2 I(x)}{\mathcal{F}^{-1}\{G(\tilde{\nu})\}} = \frac{\left(1 - \frac{|x|}{L}\right)^2 I(x)}{\exp(-2\pi\sigma|x|)} = \left(1 - \frac{|x|}{L}\right)^2 \exp(-2\pi\sigma|x|) \exp(+2\pi\sigma|x|) \cdot 2\cos(2\pi\tilde{\nu}_0x) = \\ &\left(1 - \frac{|x|}{L}\right)^2 2\cos(2\pi\tilde{\nu}_0x) \end{aligned} \quad (63)$$

Por fim, o espectro deconvoluido será dado por:

$$E'_L(x) = \mathcal{F}\left(\left(1 - \frac{|x|}{L}\right)^2 2\cos(2\pi\tilde{\nu}_0x)\right) = L[\text{sinc}(\pi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)L)]^2 * L[\text{sinc}(\pi\tilde{\nu}L)]^2 \quad (64)$$

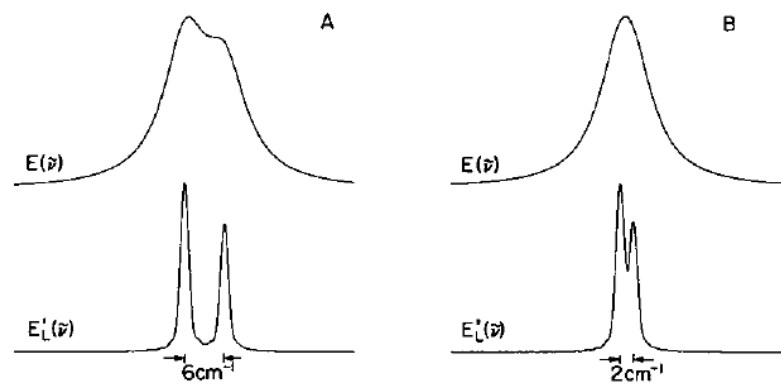


FIGURA 1. Procedimento de FSD em bandas sobrepostas compostas de duas funções Lorentzianas. Em A, elas estão separadas por 6 cm^{-1} e em B, 2 cm^{-1} .
Fonte: Kauppinen et al. (1981, p.273)

Portanto, após a aplicação da técnica FSD na banda do espectro experimental, é possível reconhecer as frequências que a compõem e, também, as intensidades relativas oriundas da integração dessas funções. A resolução espectral pode ser obtida pela razão da largura à meia-altura entre as funções Lorentzianas que compõem as bandas experimentais e as funções Lorentzianas que compõem as bandas deconvoluídas. Dessa maneira, pode-se inferir que a resolução espectral aumentou em $\frac{8}{1,5} \approx 5,33$.

3.1.6 Reflectância total atenuada

Para a análise da técnica de reflectância total atenuada foi consultada (Griffiths, 2007). A técnica de reflectância total atenuada, cuja sigla em inglês é ATR, é utilizada de tal maneira que a amostra fique em contato com um elemento de reflexão interna e o espectro é medido através desse contato.

A radiação não atravessa a amostra, logo, não é necessário que a amostra seja fina. Isso proporciona uma maior facilidade em sua preparação. Para obter boas medidas, é necessário somente que a amostra esteja em contato com o elemento de reflexão interna. Entretanto, por causa da irregularidade morfológica de algumas amostras, torna-se inviável sua reprodutibilidade, comprometendo, de certa forma, sua análise quantitativa.

Devido a mudanças nas características espectrais sob certas condições de análise, como pressão sob a amostra, derretimento, entre outros aspectos, a

técnica de ATR se faz mais viável diante de técnicas mais comuns, como KBr, por exemplo.

Quando a radiação atravessa um meio transparente, com diferentes índices de refração, o ângulo que a radiação incidente refrata é dada pela lei de Snell:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (65)$$

Onde n_1 e n_2 são os índices de refração dos meios 1 e 2, respectivamente. θ_1 e θ_2 são os ângulos de incidência e de refração com relação à normal. Se $n_1 > n_2$, o meio 1 é chamado de meio refringente e o meio 2 é o meio raro.

Assim, assumindo que a radiação se origine no meio mais refringente, θ_1 será menor que θ_2 . Se θ_1 aumentar seu valor até atingir o chamado ângulo crítico, θ_c , a lei de Snell sugere que o ângulo refratado poderá ser igual a 90° . Se θ_1 for igual ou maior que θ_c , o feixe refletirá internamente no meio com maior índice de refração.

Então, aplicando a lei de Snell para o ângulo crítico, tem-se:

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1} \quad (66)$$

Qualquer material óptico que exhibe a propriedade de reflexão interna é denominado elemento de reflexão interna. Esses elementos devem apresentar o maior valor de índice de refração possível quando em contato com a amostra.

Na tabela a seguir, listam-se alguns elementos de reflexão interna que são comumente utilizados na técnica de ATR.

TABELA 1. Materiais utilizados como elemento de reflexão interna com ângulo crítico quando $n_2 = 1,5$.

Material	Refractive Index, n_1	Critical Angle, θ_c (deg)
Silver chloride (AgCl)	1.90	49
KRS-5, (thallium bromide/ thallium iodide)	2.37	40
Zinc selenide (ZnSe)	2.40	40
Zinc sulfide (ZnS)	2.2	43
Germanium (Ge)	4.00	22
Silicon (Si)	3.41	26
Diamond	2.41	40

Fonte: Peter R.Griffiths (2007, p.323).

O feixe está confinado no elemento de reflexão interna. Um fóton possui campo elétrico perpendicular ao vetor de Poynting e o campo se estende da interface até o meio raro (menos refringente). O vetor campo elétrico é uma função da distância z que se estende da superfície até o meio menor refringente:

$$E = E_0 e^{-\gamma z} \quad (67)$$

γ e E_0 é o campo na superfície. O campo elétrico que se estende da superfície até o meio menos refringente é chamado de onda evanescente.

A taxa de decaimento da onda evanescente depende diretamente do valor do comprimento de onda do feixe incidente, λ . A distância efetiva da superfície na qual a onda evanescente interage com o meio menos refringente é denominada profundidade de penetração, d_p .

A profundidade de penetração depende do comprimento de onda do feixe incidente, do índice de refração do elemento de reflexão interna, n_1 , e do índice de refração da amostra, n_2 , e do ângulo de incidência θ .

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (68)$$

A TAB. 2 indica a profundidade de penetração para os dois elementos de reflexão interna mais utilizados, $ZnSe$ e Ge .

TABELA 2. Profundidade de penetração (μm) em 1000 cm^{-1} para $n_2 = 1,5$.

IRE Material	Angle of Incidence		
	30°	45°	60°
ZnSe	Below critical angle	2.0	1.1
Ge	1.2	0.66	0.51

Fonte: Peter R.Griffiths (2007, p.325).

3.2 Variações no centro da banda d

É extremamente importante compreender como as variações no centro da banda d de metais de transição influenciam na ligação entre um adsorbato e a superfície de um metal. Para esta análise, a energia de um adsorbato será considerada constante ao ligar-se à superfície de um átomo metálico (Nilsson; Nørskov, 2008).

3.2.1 Mudança na estrutura da superfície metálica

Nesta subseção será descrito como as ligações de um adsorbato com um metal de transição específico são afetadas pelos átomos vizinhos e, para tanto, será consultado (Nilsson; Nørskov, 2008).

O centro da banda d, para metais de transição, é modificado pela variação da estrutura correspondente. Ou seja, a largura da banda depende do número de coordenação do metal e a variação na largura da banda influencia diretamente na mudança do centro da banda d. De acordo com Nilsson e Nørskov (2008), a mudança no centro da banda pode chegar até 1eV e a energia de quimissorção do CO, por exemplo, varia praticamente na mesma proporção.

Uma das evidências experimentais no aumento da energia de adsorção do CO sobre metais pode ser observada pela introdução de defeitos estruturais na Pt e, conseqüentemente, na variação dos números de coordenação e no centro da banda d, como se pode observar na FIG. 2:

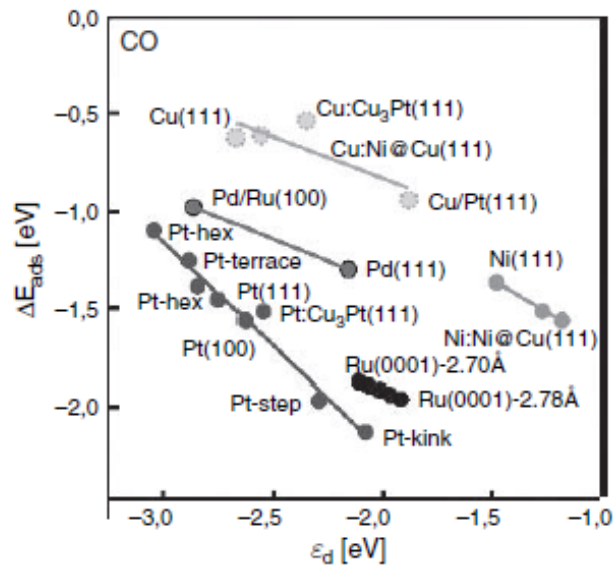


FIGURA 2. Cálculo da energia de quimissorção para o CO em função da energia média dos estados d projetados nas superfícies dos átomos nos quais os adsorbatos formam ligação. Fonte: Nilsson e Nørskov (2008, p.272).

Quando a superfície de Pt sofre algum tipo de modificação estrutural, ela tende a modificar-se de tal maneira que a densidade atômica aumente, quando comparada com sua estrutura cúbica de face centrada (Nilsson; Nørskov, 2008). Por isso, nessa Pt modificada, a largura das bandas aumenta, as bandas d diminuem e, conseqüentemente, a ligação de átomos de CO é enfraquecida.

De certa forma, pode-se concluir que quanto maior o número de coordenação, maior a largura das bandas, menor é o tamanho das bandas d e, por conseguinte, mais fraca é a ligação do adsorbato com a superfície metálica.

Esse entendimento é importante, pois CO atua como veneno catalítico nas superfícies da Pt, portanto, se, de alguma forma, a interação entre eles for enfraquecida, espera-se obter um melhor rendimento na atividade eletrocatalítica em questão. Esse enfraquecimento da adsorção do CO sobre a superfície dos metais é frequentemente chamado de efeito eletrônico.

3.2.2 Ligas metálicas

O efeito das ligas metálicas pode ser compreendido em termos das variações da banda d . Por exemplo, pela FIG. 2, observa-se que as ligas metálicas possuem baixa energia de ligação entre o adsorbato e a superfície metálica, com exceção do PdRu (100).

De acordo com FIG.3, as bandas d da superfície dos átomos de Pt sofreram um desvio para baixo, em termos de energia, na medida em que um segundo metal colocado entre as superfícies de Pt foi escolhido mais para a esquerda na tabela periódica.

De maneira análoga, como se observa na FIG.3, as energias de adsorção dos átomos de O e H se tornam mais fortes à medida que o centro da banda d é deslocado para maiores valores de energia em direção à energia de Fermi.

Nas regiões próximas da superfície das ligas metálicas, a largura da banda d muda pela hibridização dos estados d da Pt com os estados do outro átomo. Esse fenômeno se chama efeito ligante.

A teoria do funcional de densidade pode fornecer informações que auxiliam na escolha de um determinado cocatalisador. Caso se objetive uma liga metálica com baixa energia de ligação com CO, por exemplo, na FIG.3, sugere-se que colocar a Pt na região superior dos elementos Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh e Ir é uma boa escolha. Pois, como já mencionado nos parágrafos anteriores, ocorrerá desvios para baixos valores de energia da banda d.

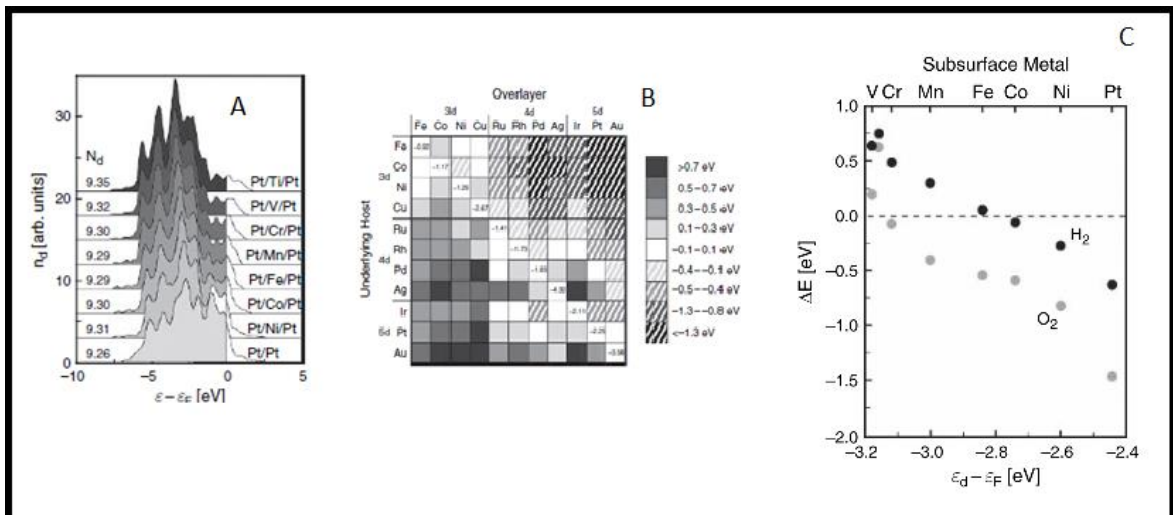


FIGURA 3. A- Variação da densidade de estados da banda d para os átomos da superfície de Pt. B- Cálculo da variação da banda d para estruturas de multicamadas. C- Variação na energia de adsorção de H e O na superfície da Pt(111).
Fonte: Nilsson e Nørskov (2008, p.273 e 275).

3.3 Modelo de conformação oxametálica cíclica

O modelo de conformação oxametálica cíclica permite explicar a estabilidade do intermediário oxametálico cíclico, isômero do óxido de etileno, na superfície do Rh (111). Um complexo oxametálico cíclico é uma estrutura como a representada na FIG. 4.

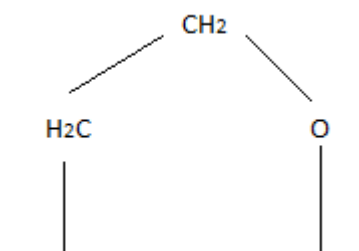


FIGURA 4. Representação de uma estrutura oxametálica cíclica.
Fonte: Adaptação de Mavrikakis, et.al. (1998, p.394)

Os cálculos de estabilidade energética dessas estruturas podem ser encontrados em Mavrikakis e Barteau (1998). Um ΔH negativo corresponde à estrutura oxametálica cíclica que é energeticamente mais estável.

Um anel oxametálico cíclico composto por cinco membros (OMME) é uma estrutura do tipo ilustrado na FIG. 5.

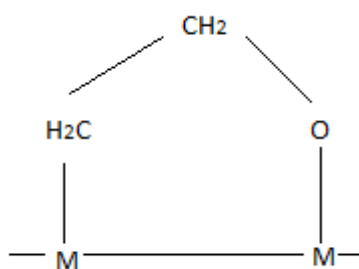


FIGURA 5. Anel oxametálico cíclico composto por 5 membros.
Fonte: Adaptação de Mavrikakis, et.al. (1998, p.394)

Essa foi a estrutura considerada neste estudo, pois apresenta uma configuração energética mais estável na superfície dos metais (Mavrikakis; Barteau, 1998).

A FIG. 6 ilustra a estabilidade da estrutura OMME para 14 diferentes metais de transição. Um ΔH mais negativo corresponde à uma maior estabilidade dessa estrutura na superfície do metal.

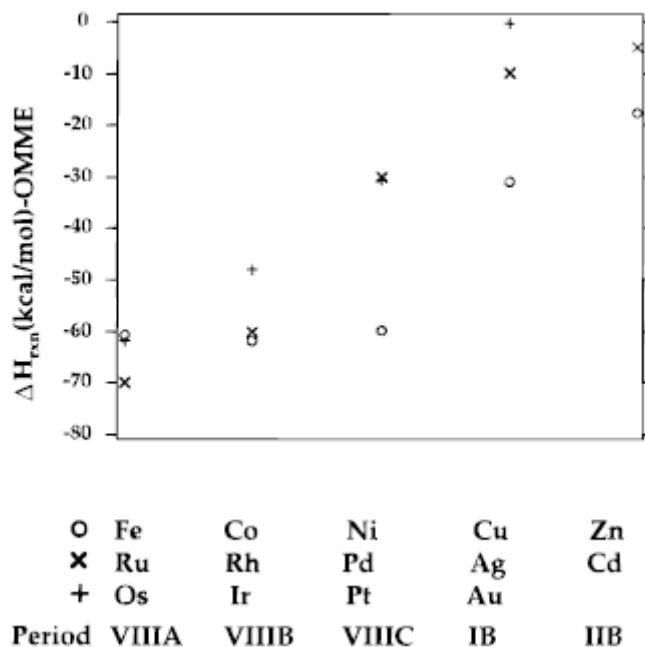


FIGURA 6. Cálculo da estabilidade relativa de 14 metais de transição em relação à estrutura OMME.

Fonte: Mavrikakis e Barteau (1998, p.396).

Pelo fato do Rh apresentar um ΔH relativamente mais negativo que os demais metais, implica que a estrutura OMME correspondente é mais estável quando considerada uma separação do tipo *Óxido de etileno + M - M*.

Na FIG. 7, tem-se as energias calculadas pelo modelo oxametálico cíclico e as medidas experimentais de calor de adsorção para Ag, Pd, Rh e Ni, no que diz respeito às reações de decomposição da estrutura OMME para as moléculas de óxido de etileno e a duas formas estruturais da molécula de acetaldeído.

Ainda, na FIG. 7, observa-se claramente que a estrutura OMME é energeticamente mais favorável para ocorrer na superfície do Rh (111) do que alguma das duas formas estruturais do acetaldeído. Dessa maneira, pode-se obter informações acerca do mecanismo de oxidação do etanol sobre a superfície do Rh.

Outro ponto importante a destacar é que devido às estruturas complexas cíclicas que tendem a surgir na superfície do Rh, essas estruturas terão uma deformação mais acentuada de suas ligações químicas, então, podendo ocorrer rupturas de ligações intensas mais facilmente, por isso, o Rh é considerado um

grande facilitador na clivagem da ligação carbono-carbono (Shen et al., 2010; Li et al., 2013).

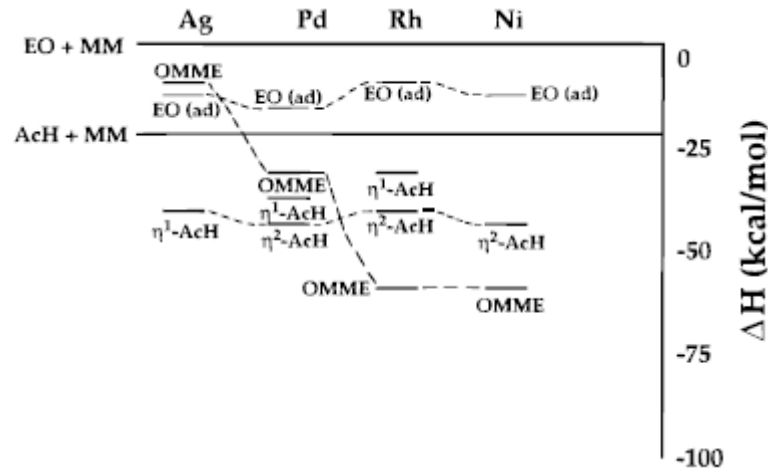


FIGURA 7. Cálculo da estabilidade da estrutura OMME e o calor de adsorção para os compostos Óxido de Etileno, η^1 acetaldeído e η^2 acetaldeído.
Fonte: Mavrikakis e Barteau (1998, p.397).

3.4 Eletrocatalisadores Pt e Rh e suporte de C

A escolha dos metais Pt e Rh para serem utilizados como eletrocatalisadores está intimamente relacionada com o princípio de Sabatier (Laursen, 2012). Vale ressaltar que a escolha do Rh também está relacionada com o fato de ser um metal que possui capacidade de clivagem da ligação C-C (modelo de conformação oxametálica cíclica) e, também, de formar ligas metálicas com a Pt de tal maneira a diminuir a energia de ligação entre um adsorbato e o metal (variação do centro da banda d).

3.4.1 Princípio de Sabatier

O princípio de Sabatier se deve ao químico francês Paul Sabatier, ele diz que para se obter uma melhor atividade eletrocatalítica, o adsorbato não deve se ligar tão fortemente nem tão fracamente à superfície do catalisador (Bazant, s/d).

Caso o adsorbato se ligasse fracamente à superfície do catalisador, não haveria tempo suficiente para que a reação eletroquímica ocorresse. Mas, se o adsorbato se ligasse fortemente à superfície do catalisador, não seria possível haver um desprendimento do subproduto. Portanto, é necessário que exista uma

energia específica de interação entre o adsorbato e a superfície do catalisador, de tal maneira que essa energia não seja nem tão forte nem tão fraca.

De maneira geral, esse princípio pode ser expresso pelas chamadas curvas de vulcano, pois o formato dessas curvas lembra as de um vulcão. Na FIG. 8, indica-se que metais como Pt e Rh possuem essas características. Vale salientar que, na figura que segue, a energia de ligação é entre um metal e o hidrogênio.

A Pt isoladamente revela boa atividade catalítica para oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido (Antolini; Gonzalez, 2010; Shen et al., 2010), alguns estudos, inclusive, relataram a oxidação completa de etanol a CO₂ (produção de 12 elétrons) em meio ácido, porém em pequenas quantidades (Akhairi; Kamarudin, 2016). Entretanto, ainda é um desafio comparar sua atividade em meio ácido e alcalino. Elevar a tolerância de CO utilizando Rh é uma das possibilidades para aumentar a atividade da Pt em meio alcalino, e isso também motivou a realização deste estudo.

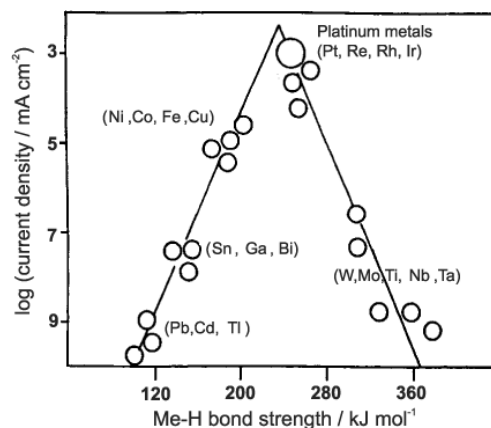


FIGURA 8. Curva de Vulcano.
Fonte: Bazant (s/d).

3.4.2 Suporte de Carbono

A utilização do Carbono Vulcan XC72 como suporte dos metais Pt e Rh se deve a algumas propriedades importantes:

- grande área superficial específica ($\sim 254 \text{ m}^2/\text{g}$) (Yuan, 2008);
- alta porosidade;
- ótimo condutor eletrônico;
- inerte quimicamente.

De maneira geral, o negro fumê, ou, do inglês, *carbon black*, é preferível ser utilizado como suporte, pois ele apresenta baixo custo e grande disponibilidade comercial. *Carbon black* é um carbono amorfo e preparado através da pirólise de polímeros orgânicos ou por hidrocarbonetos à temperatura próxima de 1500°C (Lam; Luong, 2014).

Além das propriedades mencionadas, um suporte catalítico, em geral, deve possuir resistência mecânica, distribuição de poros e estabilidade térmica e química (Lam; Luong, 2014). Por isso, o Carbono Vulcan XC72 é utilizado como suporte, ele cumpre satisfatoriamente os requisitos citados.

3.5 Mecanismos de oxidação eletroquímica do etanol

Apesar de alguns estudos apontarem para um mecanismo direto de oxidação do etanol (Spendelow; Wieckowski, 2007), Shen et al. (2010) mostraram que o produto principal em meio ácido é o ácido acético. Diferentemente do caso da oxidação eletroquímica do metanol, em que o dióxido de carbono é o principal produto (Hasa et al., 2013; Akhairi; Kamarudin, 2016).

De acordo com Akhairi e Kamarudin (2016), a oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido pode levar ao subproduto acetaldeído e aos produtos ácido acético ou dióxido de carbono. Isso acontece pela forte ligação entre os dois carbonos que compõem a molécula de etanol. A ligação sp^2 é altamente estável, sendo, assim, as substituições nucleofílicas menos susceptíveis de acontecerem. Por causa disso, as ligações do tipo sp^3 ocorrem com mais frequência, levando à formação de acetaldeído e ácido acético.

Por conseguinte, para que uma reação de oxidação eletroquímica do etanol seja bem-sucedida, é necessário que ocorra a clivagem da ligação sp^2 (conduz ao mecanismo completo de oxidação, cujo produto final é o dióxido de carbono), adsorção e dessorção da molécula de etanol, o enfraquecimento da ligação da molécula de CO na superfície da Pt e a desidrogenação da molécula de etanol (Akhairi; Kamarudin, 2016). Dessa maneira, a Pt e o Rh cumprem os requisitos para a oxidação eletroquímica do etanol.

Entretanto, como o estudo foi realizado em meio básico, ao invés da formação de ácido acético, o produto foi acetato ou íons acetatos. Pôde-se observar

também a formação dos produtos íons carbonatos. E, além disso, o subproduto acetaldeído e o produto dióxido de carbono também foram observados pelos experimentos de ATR-FTIR, pois, na interface do eletrodo/solução, ocorreu uma modificação do pH para valores menos positivos.

A equação (1) apresenta os subprodutos e os produtos oriundos da oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino, entretanto, não foi considerado o balanceamento das semi-reações e nem a quantidade de elétrons produzidos por cada etapa. De acordo com (Tacconi, 1994), tem-se o seguinte esquema para a reação eletroquímica do etanol em meio alcalino:

Pode-se observar que, de fato, tanto dióxido de carbono quanto íons carbonatos são produtos finais da semi-reação de oxidação eletroquímica do etanol, já que o número de oxidação do carbono não variou para a reação química $CO_2 \rightarrow CO_3^{2-}$. Ou seja, a reação completa do etanol produz a liberação de 12 elétrons e dióxido de carbono ou íons carbonatos. Conforme mencionado anteriormente, é desejável que a reação eletroquímica do etanol ocorra dessa maneira, pois uma maior produção de elétrons conseqüentemente levará a um maior desempenho eletrocatalítico.

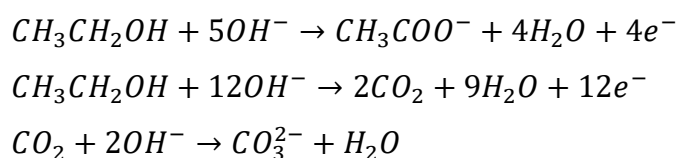


FIGURA 9. Mecanismos de oxidação do etanol.
Fonte: (Tacconi, 1994).

No que diz respeito à oxidação eletroquímica do etanol, Pt/C mostra-se eficiente quando utilizado em meio ácido, entretanto, Pd/C mostra-se mais eficiente quando utilizado em meio alcalino (Akhairi; Kamarudin, 2016). Quando Pt é associada ao Ru, de tal maneira a formar liga metálica PtRu/C, observa-se que esse segundo metal possui a função de aumentar a tolerância a envenenamentos causados por CO_{ads} nos sítios ativos da Pt (Akhairi; Kamarudin, 2016).

Dessa maneira, espera-se também que a adição de um segundo metal, no caso o Rh, aumente a tolerância a envenenamentos, seja por enfraquecimento da

ligação $CO_{ads} + Metal$ (efeito eletrônico), seja pelo fornecimento de espécies oxigenadas para que o CO seja oxidado a baixos potenciais (mecanismo bifuncional) (Sen Gupta; Datta, 2006).

3.6 Diâmetro de Feret

Na maioria dos casos, as nanopartículas não apresentam uma morfologia regular, o que torna difícil dimensionar e mensurar seu tamanho de maneira precisa. Devido a essas irregularidades morfológicas, o próprio conceito de diâmetro torna-se inaplicável.

Diante desse problema, buscou-se definir um conceito de diâmetro que pudesse satisfazer as imposições feitas pela morfologia das nanopartículas. Portanto, para a verificação do tamanho médio das nanopartículas, utilizou-se o conceito de diâmetro de Feret. Ele é definido como a média aritmética da distância entre duas retas paralelas e tangentes à projeção da partícula (Walton, 1948).

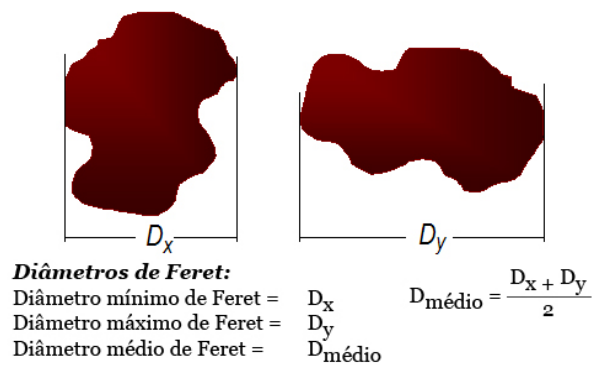


FIGURA 10. Ilustração do conceito de diâmetro de Feret.
 Fonte: ctborracha (2016).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese pelo método Borohidreto de Sódio (BHS)

A síntese dos eletrocatalisadores PtRh/C nas proporções atômicas (100:0; 90:10; 70:30; 50:50; 0:100), pelo método de redução via borohidreto de sódio (Castro, 2013), consiste, inicialmente, na utilização de 25 mL de água milique e 25 mL de álcool isopropílico imersos num béquer de 100 mL. Levou-se, então, num agitador magnético por 5 minutos, à temperatura aproximada de 300 K.

Após essa etapa, com o uso de uma pipeta graduada, retirou-se os sais metálicos $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ e $(RhNO_3)_3$ e adicionou-se ao béquer com as soluções supramencionadas. Na sequência, adicionou-se carbon black XC72 ao béquer e deixou-se por mais 5 minutos no agitador magnético, até a solução tornar-se homogênea.

Após a solução tornar-se homogênea, adicionou-se um composto líquido de borohidreto de sódio e 10 mL de hidróxido de sódio à solução no béquer, contendo 25 mL de água milique, 25 mL de álcool isopropílico, sais metálicos e carbon black XC72.

Depois dessa mistura final, deixou-se o processo de redução ocorrer por um período de 30 minutos. Por fim, filtrou-se a solução com um kitasato a vácuo e um filtro número 150. Em continuidade à etapa de filtragem, a solução foi lavada com 4 L de água para remover as impurezas remanescentes. Após a lavagem, a solução foi levada à estufa por um período de 2 horas, para então, ser raspada e pesada.

4.2 Síntese pelo método Redução por Álcool (RAA)

Diversamente do método de redução via borohidreto de sódio, no método de redução por álcool (Spinacé et al., 2004), a solução é preparada num balão e são utilizados 37,5 mL de etileno glicol e 12,5 mL de água milique.

Após essa mistura levou-se, então, num agitador magnético por 5 minutos, à temperatura aproximada de 300 K.

Na sequência, com o uso de uma pipeta graduada, retirou-se os sais metálicos $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ e $(RhNO_3)_3$ e adicionou-se ao balão contendo as soluções de etileno glicol e água milique. Após essa etapa, adicionou-se carbon black XC72 ao balão e deixou-se por mais 5 minutos no agitador magnético, até a solução tornar-se homogênea.

Após a solução tornar-se homogênea, utilizou-se um refluxo à temperatura aproximada de 423 K, fluxo de água e agitador magnético pelo período de 2 horas para que ocorresse a redução dos sais metálicos.

Por fim, filtrou-se a solução com um kitasato a vácuo e um filtro número 150. Após a etapa de filtragem, a solução foi lavada com 4 L de água para remover as impurezas remanescentes. Após a lavagem, a solução foi colocada na estufa, por um período de 2 horas, para, então, ser raspada e pesada.

Vale salientar que os cálculos estequiométricos foram realizados considerando 200 mg de eletrocatalisador, dos quais, 40 mg eram metais e 160 mg, suporte de carbono.

4.3 Técnica de Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas com um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com radiação $CuK\alpha$ cujo comprimento de onda é igual a $\lambda = 0,15406$ nm. O intervalo de medida foi de $2\theta = 20^\circ$ a 90° , com incrementos de $0,05^\circ$ e com velocidade de varredura igual a $2s$ por passo.

4.3.1 Cálculo dos parâmetros de rede

A utilização da técnica de difração de raios X para determinação dos parâmetros de rede das estruturas cristalinas da Pt e do Rh e da liga metálica PtRh baseia-se na Lei de Bragg e no cálculo da distância interplanar dos planos cristalográficos.

Pelo *software* Search Match, é possível acessar um banco de dados capaz de fornecer informações acerca do parâmetro de rede dos materiais estudados. Dessa maneira, torna-se possível comparar os valores obtidos

experimentalmente com os valores teóricos (ainda que não necessariamente os valores dos parâmetros de rede fornecidos pelo *software* Search Match sejam obtidos teoricamente).

Através dos difratogramas e com o uso do *software* Fytik, determina-se, por meio de modelagem por funções Pseudo Voight, a posição 2θ dos picos de Bragg. Em primeiro momento, compara-se com a base de dados do Software Search Match, associando-se os picos obtidos com os planos cristalográficos. Após a identificação dos planos cristalográficos, calcula-se o valor dos parâmetros de rede.

A cada fase cristalina é associado um parâmetro de rede específico passível de ser obtido. Eliminando a variável distância interplanar na lei de Bragg e no cálculo do parâmetro de rede de uma estrutura CFC, visto que Pt, Rh e PtRh apresentam-se nessa estrutura, obtém-se:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ e } d = \frac{a}{(h^2+k^2+l^2)^{1/2}} \rightarrow a = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin\theta} \quad (69)$$

Onde a é o parâmetro de rede, h, k, l são os índices de Miller e θ é o ângulo que a radiação incidente forma com o plano cristalino. Foi considerado reflexões de primeira ordem $n = 1$.

Por essa fórmula supraindicada é possível calcular os parâmetros de rede da Pt, Rh e da liga metálica PtRh. Caso surgissem outras fases, como, por exemplo, óxido de Pt, óxido de Rh, fases amorfas, fases segregadas, ainda assim, seria possível extrair essas informações pelo do cálculo dos parâmetros de rede específicos para cada fase.

4.3.2 Cálculo das porcentagens de ligas metálicas

Para calcular as porcentagens de liga metálica nos materiais PtRh/C sintetizados via borohidreto de sódio, foi elaborado um método que será abordado a seguir:

Com o uso do *software* Fytik, utilizou-se funções Pseudo Voight para modelar os picos de Bragg levando em consideração os metais Pt, Rh e a liga

metálica PtRh. As funções modeladas, de fato, consistem com os valores teóricos de parâmetro de rede obtidos pelo *software* Search Match.

Foram modelados todos os picos de Bragg correspondentes à estrutura CFC, pois assim cada plano cristalino teria sua contribuição na formação das ligas metálicas e nas fases segregadas de Pt e Rh.

Após a identificação de todas as fases cristalinas presentes nesses materiais, integrou-se as áreas de cada uma delas. Após o procedimento de integração, calculou-se para cada eletrocatalisadores nas proporções atômicas (100:0; 90:10; 70:30; 50:50; 0:100), a relação $\left(\frac{\text{Área da liga PtRh}}{\text{Área Pt} + \text{Área Rh}}\right) \times 100$. Sendo que essa relação é definida como a porcentagem de liga metálica dos eletrocatalisadores PtRh/C.

Esse método de cálculo de liga metálica para os eletrocatalisadores PtRh/C mostrou-se condizente com resultados apresentados na literatura (Ribeiro, 2007; De Souza et al., 2014; Zhang et al., 2014), cujo método comumente empregado é o de Vegard.

4.4 Técnica de ATR-FTIR

Uma célula eletroquímica de teflon foi acoplada ao elemento de reflexão interna ZnSe. Após a utilização de aproximadamente 100 mL de 1,0 mol de etanol e 1,0 KOH mol, submeteu-se à célula um potencial externo de -0,85 V por 15 minutos. Após esse período, extraiu-se um espectro de “fundo” *background*, sob a presença desse mesmo potencial de -0,85 V (Souza et al., 2012).

Após a extração do *background* em -0,85V, com o uso de um potenciostato acoplado à célula eletroquímica, variou-se os potenciais aplicados à célula com incrementos de 100 mV. A variação dos potenciais, após a aquisição dos espectros, era realizada rapidamente para que a atribuição da formação de subprodutos oriundos da oxidação eletroquímica do etanol fosse exclusivamente ao potencial aplicado.

A operação do equipamento consiste em duas etapas, na preparação e no estabelecimento de parâmetros:

Preparação do equipamento

- a. Adicionar nitrogênio líquido utilizando um funil, localizado no lado esquerdo do equipamento (de cima para baixo), até que ocorra vazamento por baixo do funil.
- b. Na parte central do equipamento, limpar a célula eletroquímica com um papel higiênico embebido com água milique.
- c. Utilizar um veda rosca na célula eletroquímica, passar de tal maneira que a primeira metade, do lado esquerdo, fique encoberta.
- d. Purgar nitrogênio gasoso, manter o SCFH AIR abaixo de 10.
- e. Manter o ambiente resfriado a uma temperatura de $T = 17^{\circ}C$.
- f. Esperar aproximadamente 3 horas.
- g. Preparar o eletrodo pela técnica de camada fina porosa.
- h. Adicionar o suporte branco de *teflon* na célula eletroquímica.
- i. Utilizando uma pipeta, adicionar KOH+ETANOL 1M no suporte branco de teflon nos 2 furos extremos (2 pipetadas cheias).
- j. No primeiro furo, lado esquerdo do suporte branco de *teflon*, colocar o contraeletrodo de platina e atar o fio preto, no furo central, adicionar o eletrodo de trabalho (encostar no cristal) e atar o fio vermelho, no furo do lado direito, colocar o eletrodo de referência e atar o fio azul.

Parâmetros do sistema

- a. No potenciostato, estabilizar o sistema por 15 minutos e colocar os parâmetros na caixa cinza:

Method → Cyclic Voltammetry → Normal ($V = -0.85, 3600, 0, 1, x, 0, -0.85, 0.5, -0.85, 0.00244, 0.009999$)

b. No programa Omnic:

Experimental Setup → Collect Open → ATR.exp → Open → Bench → Max. Range Limit: 3000 e Min. Range Limit: 850

Experimental Setup → Colect BKG → Before → Ok → Após a aquisição do background → Salvar bkg.spa → yes

Experimental Setup → Use specific title → Browse bkg.spa → ok → colect sample -0.85 depois ir variando de 100 em 100 mV e os nomes dos arquivos se referem ao potencial aplicado.

c. No potenciostato e no omnic:

Aplique um potencial, fixe esse potencial. Colhe o espectro, salve o espectro. E continue até atingir o potencial -0.05 V.

O espectrômetro utilizado foi o Nicolet 6700, com um detector do tipo MCT refrigerado a nitrogênio líquido e o acessório ATR é da marca Miracle Pike. Os eletrodos foram preparados pela técnica de camada fina porosa. Cada espectro corresponde a uma média de 128 interferogramas. O intervalo de frequência foi de 850 a 3000 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} .

4.4.1 Cálculo da intensidade de bandas

Após a aquisição dos espectros, o pico associado à vibração de estiramento da ligação C-O⁻, atribuído ao íon carbonato CO_3^{2-} , sobrepôs-se ao pico associado ao estiramento simétrico do COO, associado ao acetato $CH_3CO_2^-$.

Além desse pico convoluído, o pico referente ao estiramento assimétrico associado ao dióxido de carbono apresenta duas contribuições distintas: produção de dióxido de carbono oriundo da oxidação eletroquímica do etanol e o dióxido de carbono atmosférico. Apesar da utilização de N_2 para purgar a contribuição atmosférica de CO_2 , esses picos necessitam ser separados e integrados distintamente, para, então, analisar sua produção corretamente.

Por meio do *software* Fytik, utilizou-se funções do tipo Lorentzianas para separar a contribuição atmosférica da experimental. A deconvolução das bandas relacionadas à produção de acetato e íons carbonatos foi feita utilizando funções

do tipo Gaussianas e Lorentzianas. Para bandas, como acetaldeído, por exemplo, utilizou-se o método da integração direta com a utilização do *software* EFTIR.

A primeira etapa do tratamento consistiu em identificar todas as possibilidades de formação de produtos e subprodutos oriundos da oxidação eletroquímica do etanol. Isso pode ser verificado na TAB. 3. Após essa identificação, foi utilizada uma linha base que permitiu zerar todos os pontos não importantes na identificação dos picos do espectro. Os valores de frequência para os pontos da linha base estabelecidos são: 901, 930, 961, 1009, 1098, 1137, 1178, 1238, 1354, 1667, 1878, 2075, 2306, 2430, 2652, 2859, 2998.

Após utilizar a linha base indicada, os picos foram deconvoluídos conforme mencionado.

TABELA 3. Possíveis produtos oriundos da oxidação eletroquímica do etanol.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
											1	Etanol
											2	Acetaldeído
											3	Água
2975	3005	1594	2980	3583	2996	3028	2987	2350	1370	1415	4	Acetato de etila
2920	2822		2940	3051	2989	3002	2904	2302			5	Ácido acético
2870	1743		2905	2996	2952	2994	2320	2293			6	Metoximetano
1930	1441		2873	2944	2925	2954	1655	2276			7	Metoxietano
1480	1400		2475	1788	2817	2942	1450				8	Carbonato de potássio
1460	1352		2295	1430	1464	1738	866				9	Gás carbônico
1445	1113		2090	1382	1452	1460	900				10	Íons carbonatos
1380	919		1880	1264	1244	1449	945				11	Acetato
1320	509		1725	1182	1227	1440						
1270	2967		1475	1048	1179	1430						
1085	1420		1460	989	1150	1372						
1055	867		1440		1102	1254						
880	763		1290		928	1187						
	150		1230			1159						
			1090			1044						
			1045			1036						
			935			980						
			915									
			845									

Fonte: Shimanouchi Tables of Molecular Vibrational Frequencies (1972), Herzberg (1991) e [webbook.nist](http://webbook.nist.gov) (2016)

4.5 Técnica de voltametria cíclica e cronoamperimetria

Os testes eletroquímicos foram realizados com o potenciostato microquímica. Os parâmetros utilizados foram:

Voltametria cíclica somente com eletrólito KOH 1Mol/L

1ª Ciclagem

Opções → Operação: Corrente x Potencial

Arquivo → Aquisição

- Potencial inicial $E_1(V) = -0,85$
- Enter
- Potencial – 1º Vértice $E_2(V) = -0,85$
- Enter
- Potencial – 2º Vértice $E_3(V) = 0,2$
- Enter
- Potencial final $E_4(V) = -0,85$
- Enter
- Velocidade de varredura $\left(\frac{mV}{s}\right) = 50$
- Enter
- Pausa para início da varredura (s) = 0
- Registrar quantos ciclos? = 10
- Números de ciclos antes de registrar? = 0
- Escala de corrente = 500 mA
- Dummy cell [10 kΩ] = não
- Constante do filtro de corrente = 2 estágios
- Número de bits por degrau = 1
- Número de pontos na curva = 500
- Ok – Ok – Ok – Sim (ciclagem)
- Esc – abandonar dados? = Sim

2ª Ciclagem

Arquivo → Aquisição

Escala de corrente = 50 mA

Aquisição (enter) – ok -ok -ok – Sim (ciclar 3 vezes para estabilização)

Esc – abandonar os dados? = Sim

OBS.: Os outros parâmetros continuam os mesmos

3ª Ciclagem

Arquivo → Aquisição

Velocidade de varredura $\left(\frac{mV}{s}\right) = 20$

Aquisição (enter) – ok -ok -ok – Sim (ciclar 1 vez)

Esc – abandonar os dados? = Sim

4ª Ciclagem

Arquivo → Aquisição

Velocidade de varredura $\left(\frac{mV}{s}\right) = 10$

Registrar quantos ciclos? = 1

Números de ciclos antes de registrar? = 2

Escala de corrente = 5 mA

Aquisição (enter) – ok -ok -ok – Sim

Voltametria cíclica com eletrólito KOH 1Mol/L + Etanol 1Mol/L**1ª Ciclagem**

Velocidade de varredura $\left(\frac{mV}{s}\right) = 50$

Registrar quantos ciclos? = 10

Números de ciclos antes de registrar? = 0

Escala de corrente = 500 mA

Aquisição (enter) – ok -ok -ok – Sim (ciclar 1 vez)

Esc – abandonar os dados? = Sim

2ª Ciclagem

Velocidade de varredura $\left(\frac{mV}{s}\right) = 10$

Registrar quantos ciclos? = 1

Números de ciclos antes de registrar? = 2

Escala de corrente = 50 mA

Aquisição (enter) – ok -ok -ok – Sim (ciclar 1 vez)

Cronoamperometria

- Opções → Operação: Corrente x Tempo (Potencial controlado)
- Arquivo → Aquisição

- Enter
- Fundo de escala de corrente = 50 mA
- Potencial inicial (V) = -0,3
- Pausa para 1º potencial (s) = 0
- 2º potencial (V) = -0,3
- Pausa para 2º potencial (s) = 900
- 3º potencial (s) = -0,3
- Pausa para 3º potencial (s) = 900
- Número de pontos na curva = 500
- Dummy cell [10 k Ω] = não
- Constante de filtro de corrente = 2 estágios
- Efetuar pré-tratamento? = não
- Ok-Ok-Ok-Sim
- Esperar 30 minutos
- Salvar o resultado
- Retirar a massa do eletrodo de trabalho
- Secar na estufa por 30 minutos
- Pesar numa balança de precisão
- Normalizar os voltamogramas pela média aritmética das massas obtidas (já que para cada eletrocatalisador o processo supradescrito foi realizado duas vezes e ambos os metais utilizados possuem atividade em meio alcalino)

4.6 Técnica de Microscopia eletrônica de transmissão

As medidas foram realizadas com um microscópio eletrônico JEOL JEM-2100 no potencial de 200 KV.

O diâmetro médio das nanopartículas referentes aos eletrocatalisadores PtRh/C nas proporções atômicas (100:0; 90:10; 70:30; 50:50; 0:100) foram estimados através da contagem aproximada de 200 partículas em diferentes regiões das micrografias.

De acordo com Gupta (2008), 200 é a contagem ideal mínima para se obter uma representatividade das amostras.

4.6.1 Software ImageJ

Para a análise dos tamanhos das partículas e de suas respectivas áreas, utilizou-se o *software* gratuito, IMAGEJ. Ao inicializar o *software*, encontra-se a seguinte caixa (FIG. 11):

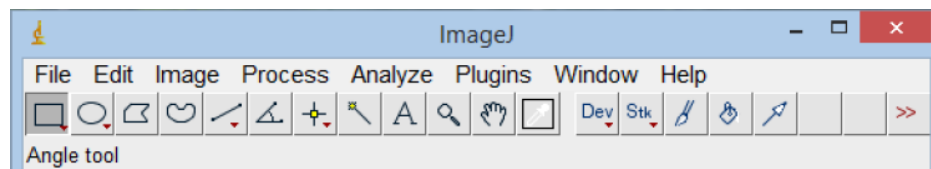


FIGURA 11. Box inicial do software ImageJ.
Fonte: IMAGEJ

Para realizar o calibre e ajuste de escala, ou seja, saber quantos *pixels* equivalem na escala nanométrica, basta utilizar a opção: *Analyze* → *Set Scale*.

Feito isso e, obviamente, com a imagem já carregada no programa *File* → *Open*, realizou-se um ajuste de contraste da imagem, *Image* → *Adjust* → *Brightness/Contrast*. Pois dessa maneira consegue-se visualizar o contraste entre o fundo da imagem (suporte de carbono) e as nanopartículas metálicas.

Após esse pré-tratamento das imagens, selecionou-se quais grandezas se mediriam diretamente na imagem, *Analyze* → *Set Measurements*, em seguida, selecionou-se a área e o diâmetro de Feret.

Por fim, bastou selecionar a região da imagem desejada com as opções de circunferência, elipses ou formas poligonais livres e, então, acionou-se o botão “m”, dessa maneira foi construída uma tabela com as grandezas desejadas e convertida a um arquivo.xls, podendo ser utilizada nos *softwares* convencionais Origin Pro e no Microsoft Excel.

4.7 Técnica de camada fina porosa

Utilizar 20 *mg* de massa de eletrocatalisador, num béquer com 50 *mL* de água ultrapura e aplicar três gotas de solução de teflon 6%. Agitar por 10 minutos no ultrassom (Unique). Filtrar o eletrocatalisador e dividi-lo em duas partes e, então, umidificar a massa com um pouco de água ultrapura. Aplicar a massa,

aproximadamente 10 mg, no eletrodo de trabalho utilizando uma espátula (Oliveira Neto, 2010).

4.8 Técnica de Espectroscopia por energia dispersiva de raios x

Para a determinação dos elementos metálicos presentes nos eletrocatalisadores, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura, cuja sigla, em inglês, é SEM (Scanning electron microscopy). O microscópio é da marca Philips XL 30, cujo feixe de elétrons é da ordem de 20 KeV acoplado a um microanalisador EDAX DX-4. As amostras em pó eram colocadas em um porta-amostras de alumínio através do uso de uma fita dupla face (Dias, 2009).

4.9 Análise em célula a combustível do tipo DAFC

Deixar o ânodo com a camada catalítica voltada para cima, colocar o Nafion sobre o ânodo, colocar o cátodo (Pt Basf) com a camada catalítica voltada para baixo e, por fim, colocar o espaçador.

Ligar a prensa e estabelecer uma temperatura de 105 °C. Colocar a chapa de aço com o MEA na prensa e fechar até encostar nas placas, então, alterar a temperatura para 125 °C. Ao atingir essa temperatura, aplicar uma pressão que corresponda a 5 toneladas por 10 minutos.

Após a preparação do sistema, utilizar o programa GPES. Method → Linear sweep voltammetry galvanostatic.

Page 1

Measurement

Number of scans: 2

Currents

End current: 8

Step current (A): 0,001526

Scan rate (A/S): 0,01

Page 2

Measurement

Value of alpha: 1

A célula unitária utilizada foi de 5 cm^2 de área. A temperatura na célula foi estabelecida em $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura do umidificador de oxigênio foi de $85 \text{ }^\circ\text{C}$. Os eletrodos foram construídos com $1 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$. Os eletrocatalisadores foram pintados sobre uma membrana de carbono. As membranas foram submetidas à solução de KOH $6 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ durante 24 horas, o fluxo de combustível $2,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ de etanol + $2,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ de KOH utilizado foi de $1,0 \text{ mL/min}$ e o fluxo de oxigênio foi de 150 mL/min . O potenciostato/galvanostato utilizado foi PGSTAT 302NAutolab (Fontes et al., 2015).

5 RESULTADOS

5.1 Composição atômica nominal e experimental (EDX)

Nesta seção, são apresentados os resultados da composição atômica dos eletrocatalisadores PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio e por álcool.

TABELA 4. Composição atômica nominal e experimental, obtida pela técnica EDX, para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio.

Eletrocatalisador	Composição experimental de Pt	Composição experimental de Rh	Composição nominal de Pt	Composição nominal de Rh
Pt/C	100	0	100	0
PtRh(90:10)/C	84,8	15,2	90	10
PtRh(70:30)/C	65,5	34,5	70	30
PtRh(50:50)/C	45,2	54,8	50	50
Rh/C	0	100	0	100

Fonte: Resultado da Pesquisa

TABELA 5. Composição atômica nominal e experimental, obtida pela técnica EDX, para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool.

Eletrocatalisador	Composição experimental de Pt	Composição experimental de Rh	Composição nominal de Pt	Composição nominal de Rh
Pt/C	100	0	100	0
PtRh(90:10)/C	89,2	10,7	90	10
PtRh(70:30)/C	74,5	25,5	70	30
PtRh(50:50)/C	57,6	42,4	50	50
Rh/C	0	100	0	100

Fonte: Resultado da Pesquisa

Ao longo deste trabalho, quando escrito PtRh/C, refere-se a todas as três composições atômicas experimentais.

5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Nesta seção, são apresentados os resultados da estimativa do diâmetro médio e da área superficial das nanopartículas para os eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelos métodos de redução via borohidreto de sódio. E, também, indicam-se os resultados da estimativa do diâmetro médio das nanopartículas Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool.

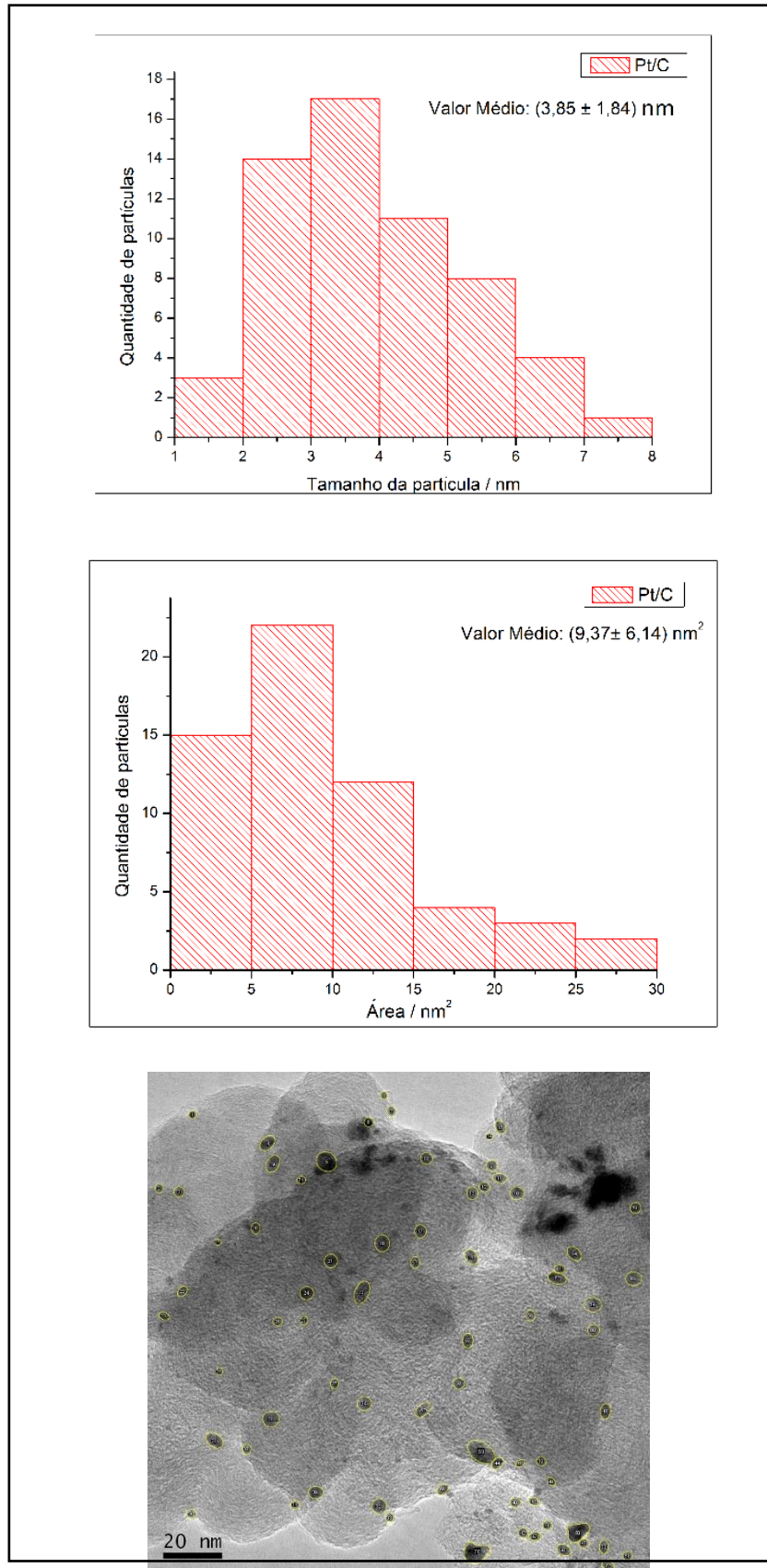


FIGURA 12. Micrografia do eletrocatalisador Pt/C sintetizado via borohidreto de sódio. Estimativa do diâmetro médio dessas nanopartículas, bem como a área superficial média.
Fonte: Resultado da Pesquisa

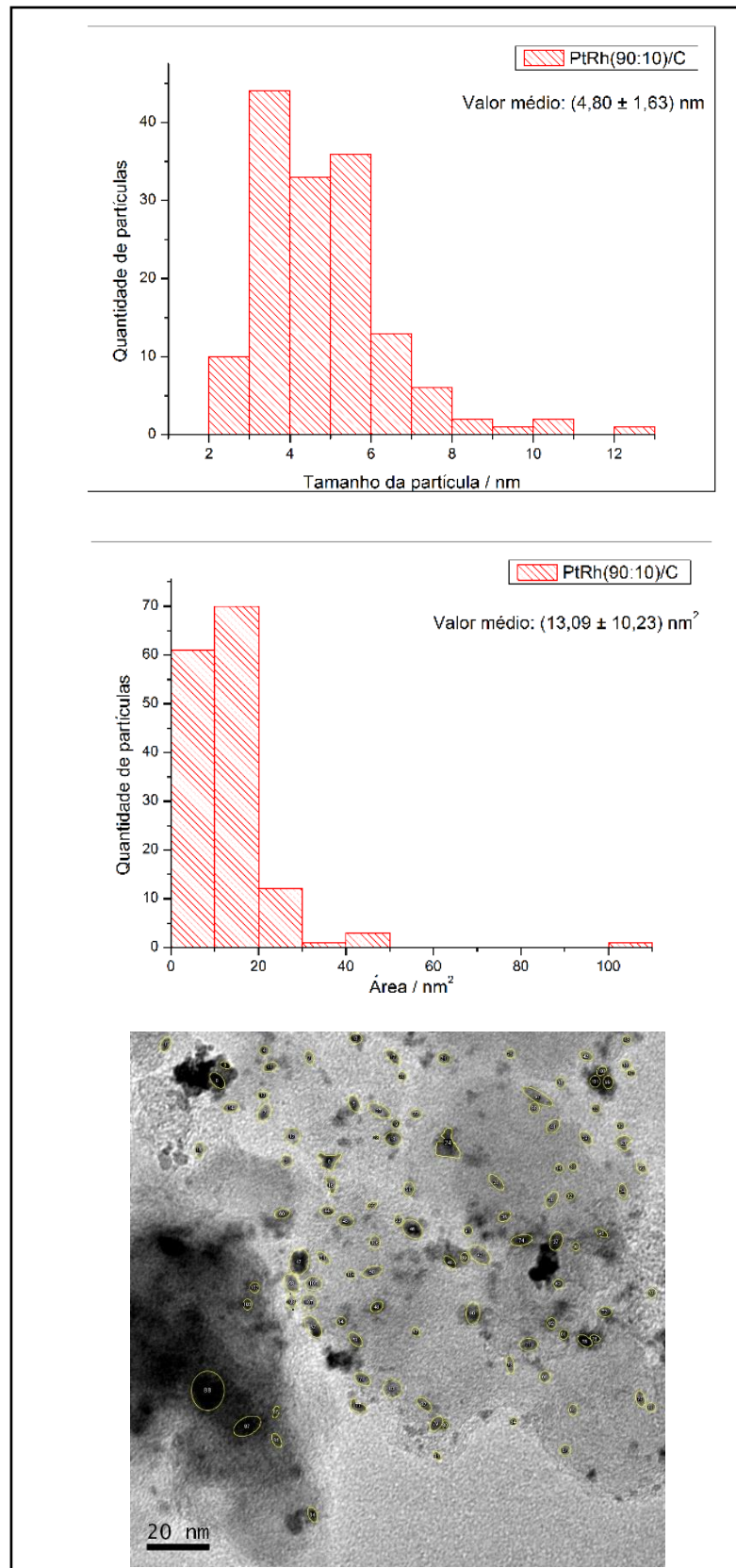


FIGURA 13. Micrografia do eletrocatalisador PtRh(90:10)/C sintetizado via borohidreto de sódio. Estimativa do diâmetro médio dessas nanopartículas, bem como a área superficial média.
Fonte: Resultado da Pesquisa

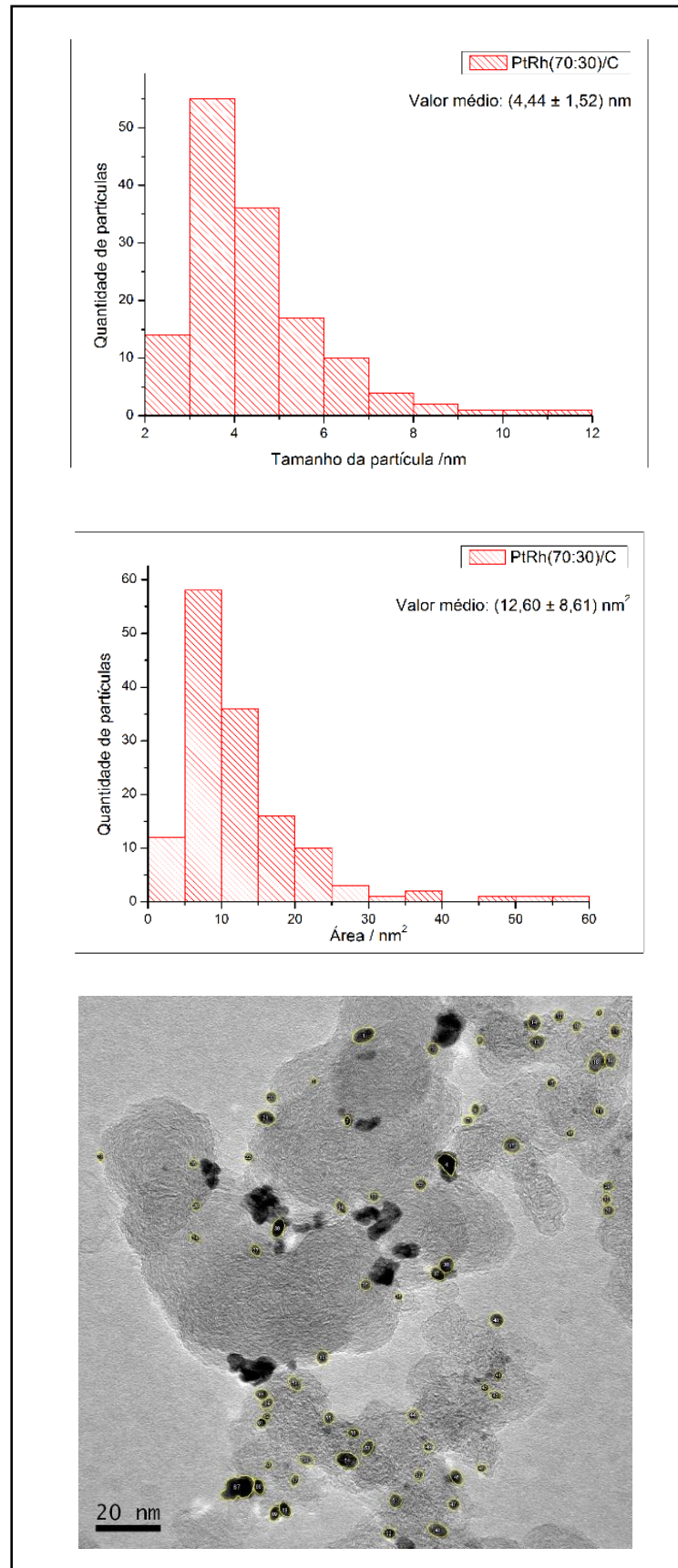


FIGURA 14. Micrografia do eletrocatalisador PtRh(70:30)/C sintetizado via borohidreto de sódio. Estimativa do diâmetro médio dessas nanopartículas, bem como a área superficial média. Fonte: Resultado da Pesquisa

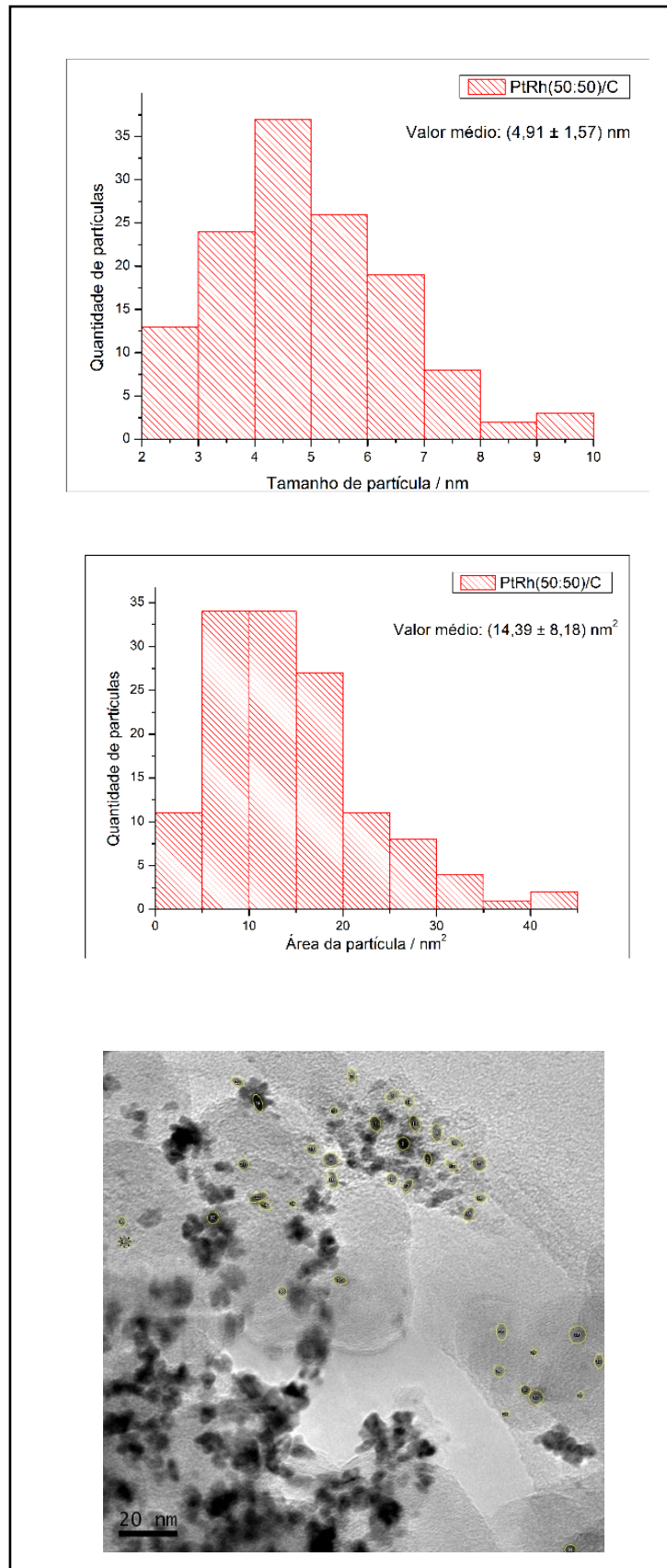


FIGURA 15. Micrografia do eletrocatalisador PtRh(50:50)/C sintetizado via borohidreto de sódio. Estimativa do diâmetro médio dessas nanopartículas, bem como a área superficial média.

Fonte: Resultado da Pesquisa

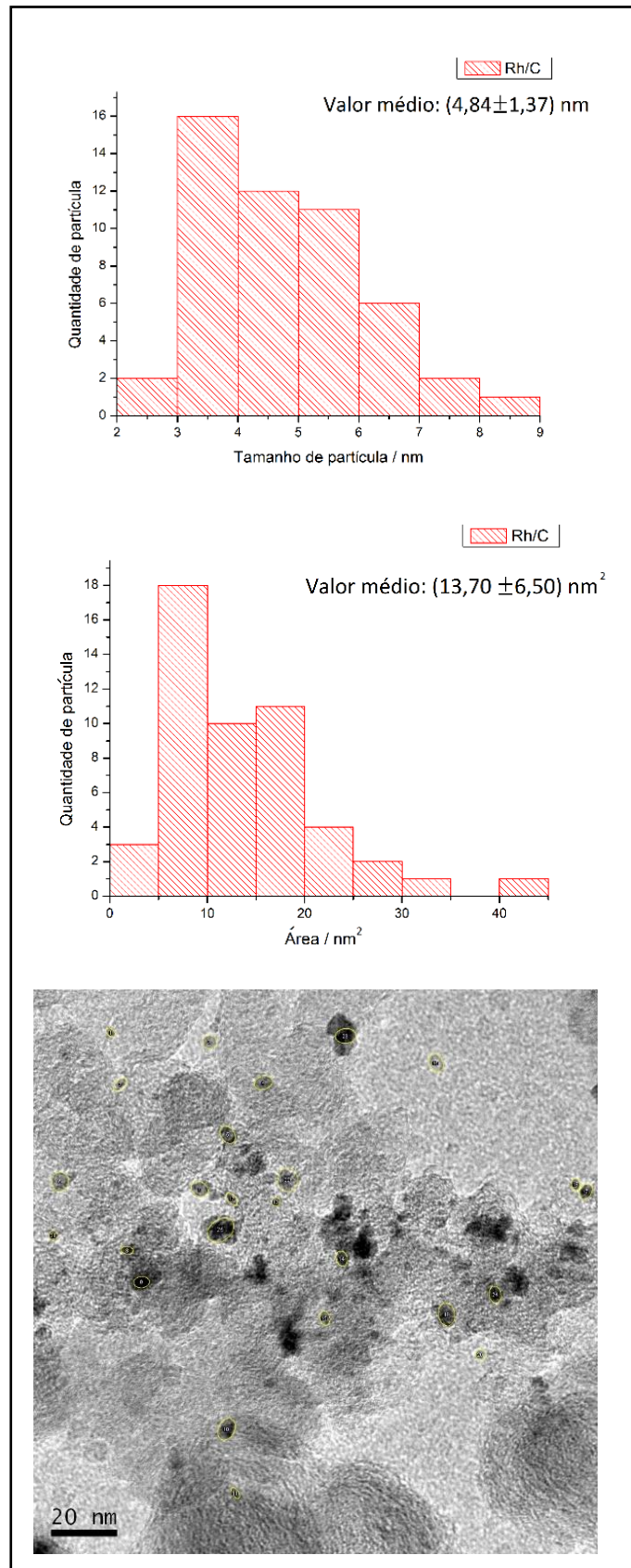
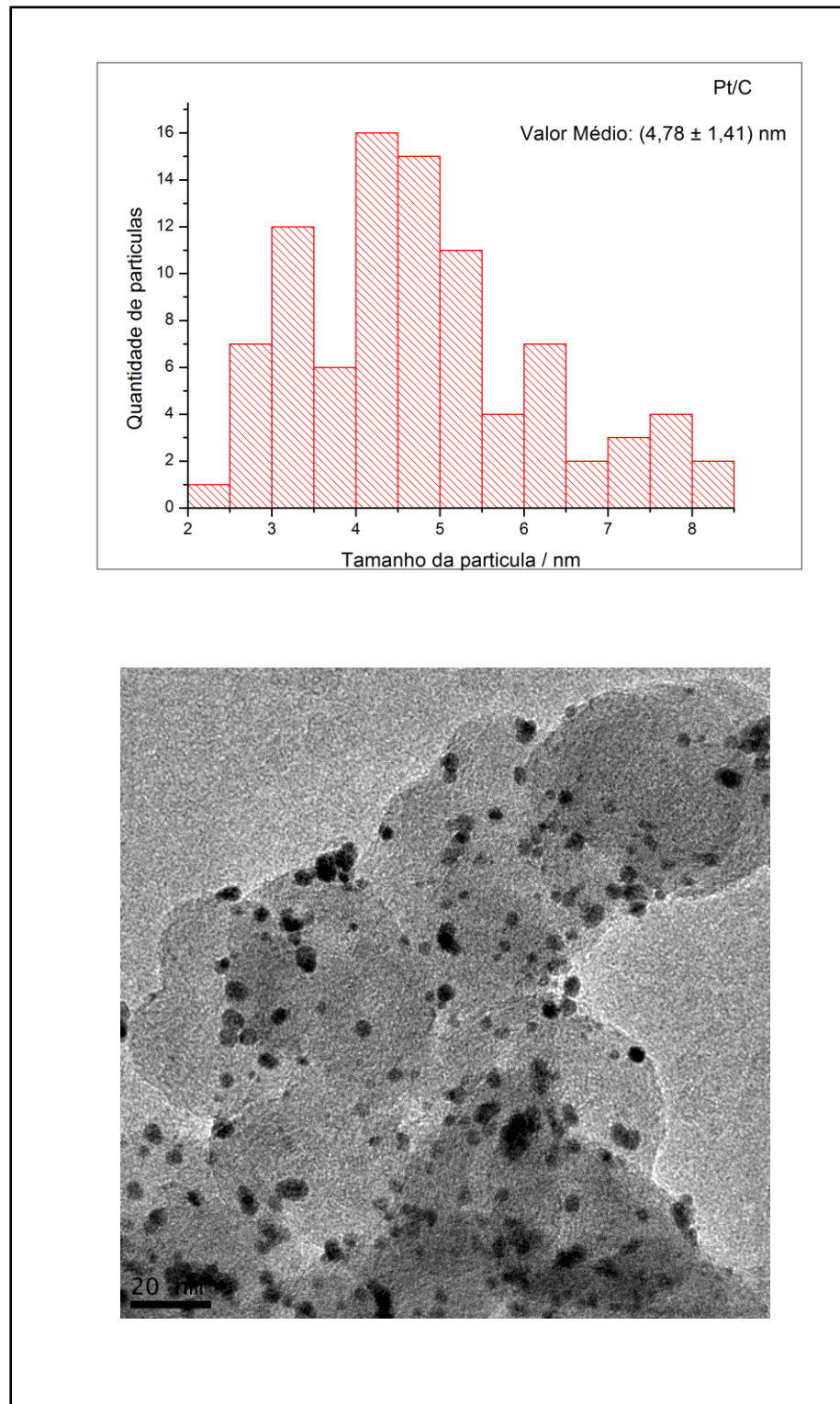
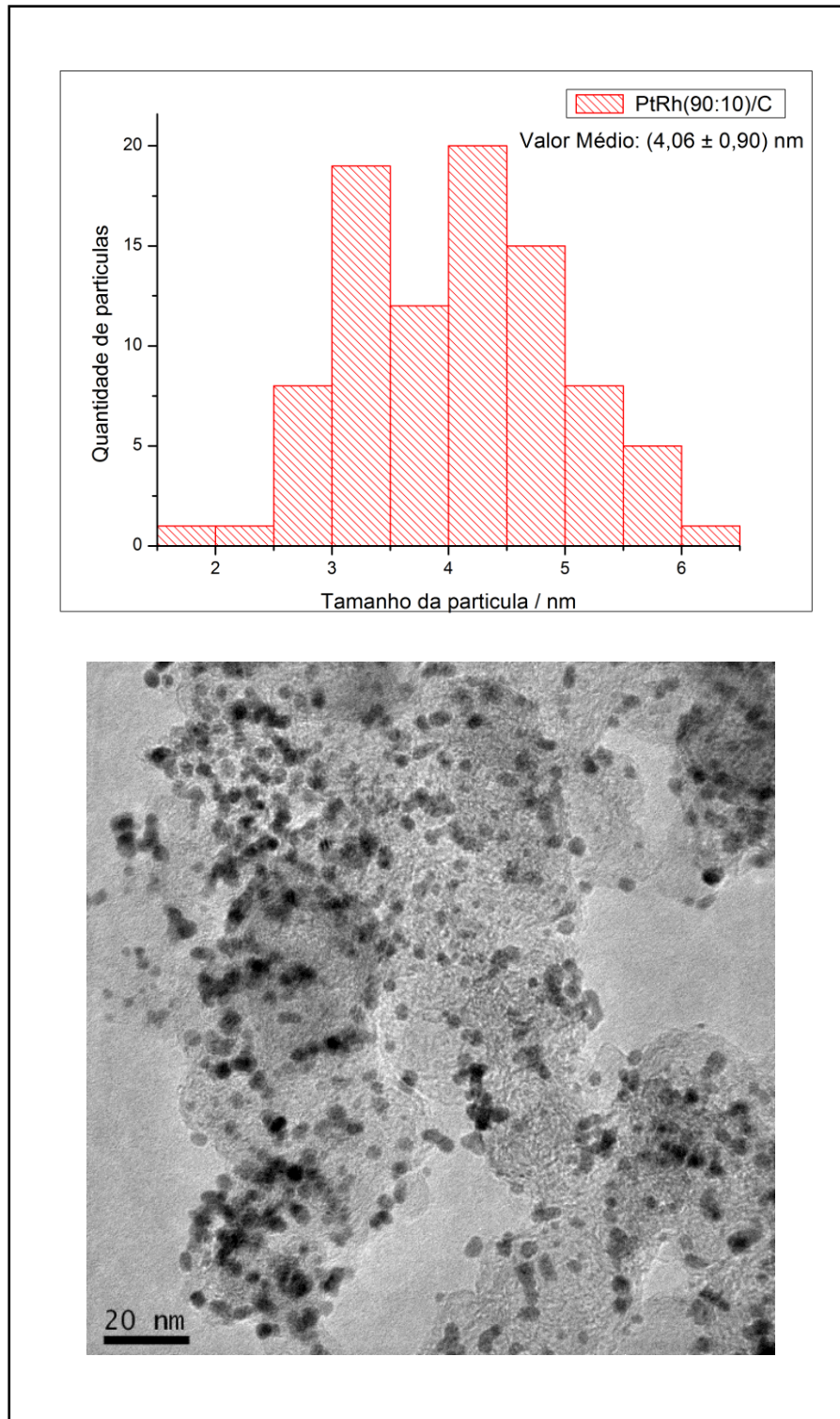


FIGURA 16. Micrografia do eletrocatalisador Rh/C sintetizado via borohidreto de sódio. Estimativa do diâmetro médio dessas nanopartículas, bem como a área superficial média.
Fonte: Resultado da Pesquisa



*FIGURA 17. Micrografia e estimativa do diâmetro médio das nanopartículas Pt/C sintetizadas pelo método de redução por álcool.
Fonte: Resultado da Pesquisa*



*FIGURA 18. Micrografia e estimativa do diâmetro médio das nanopartículas PtRh(90:10)/C sintetizadas pelo método de redução por álcool.
Fonte: Resultado da Pesquisa*

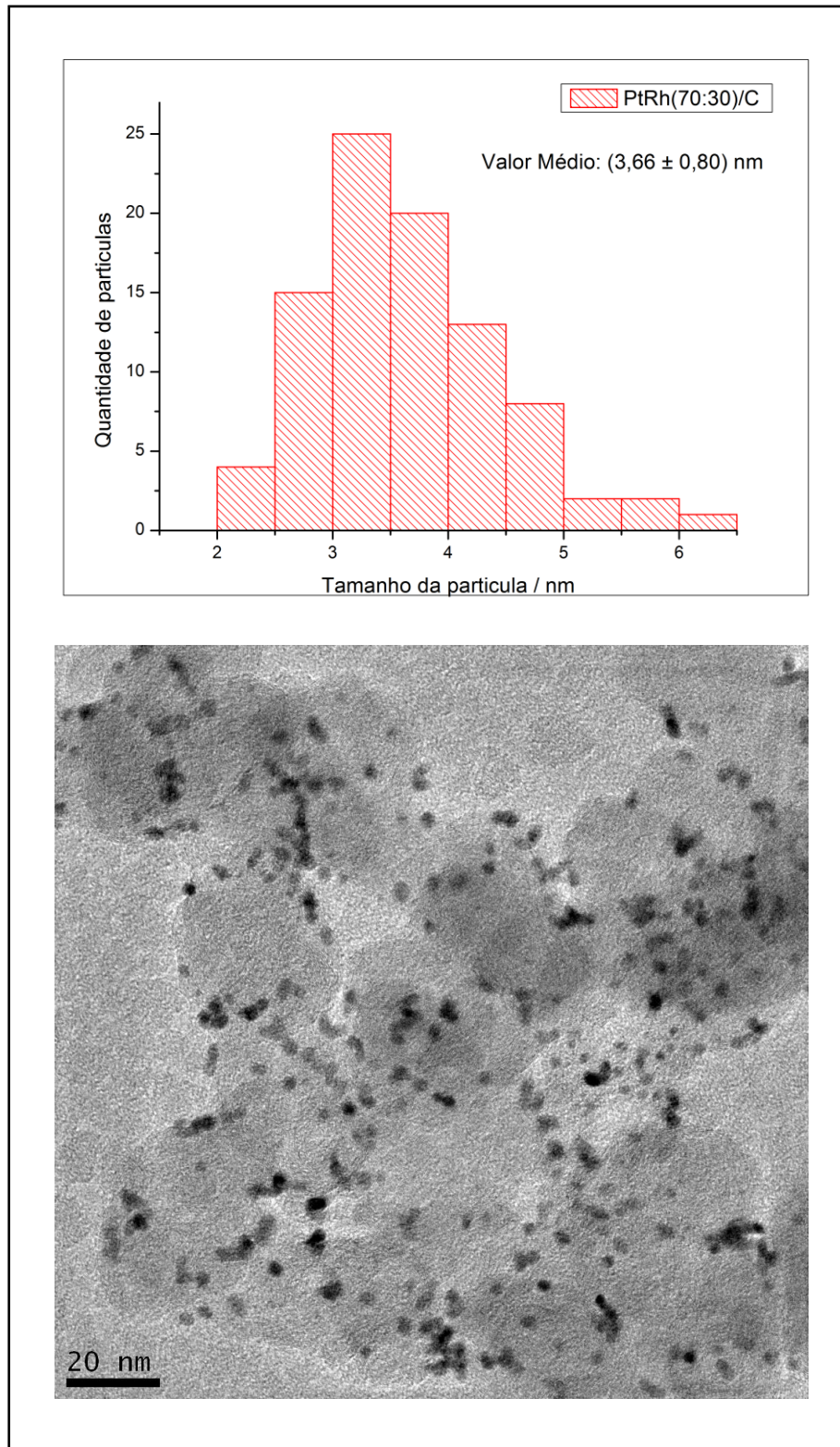


FIGURA 19. Micrografia e estimativa do diâmetro médio das nanopartículas PtRh(70:30)/C sintetizadas pelo método de redução por álcool.
Fonte: Resultado da Pesquisa

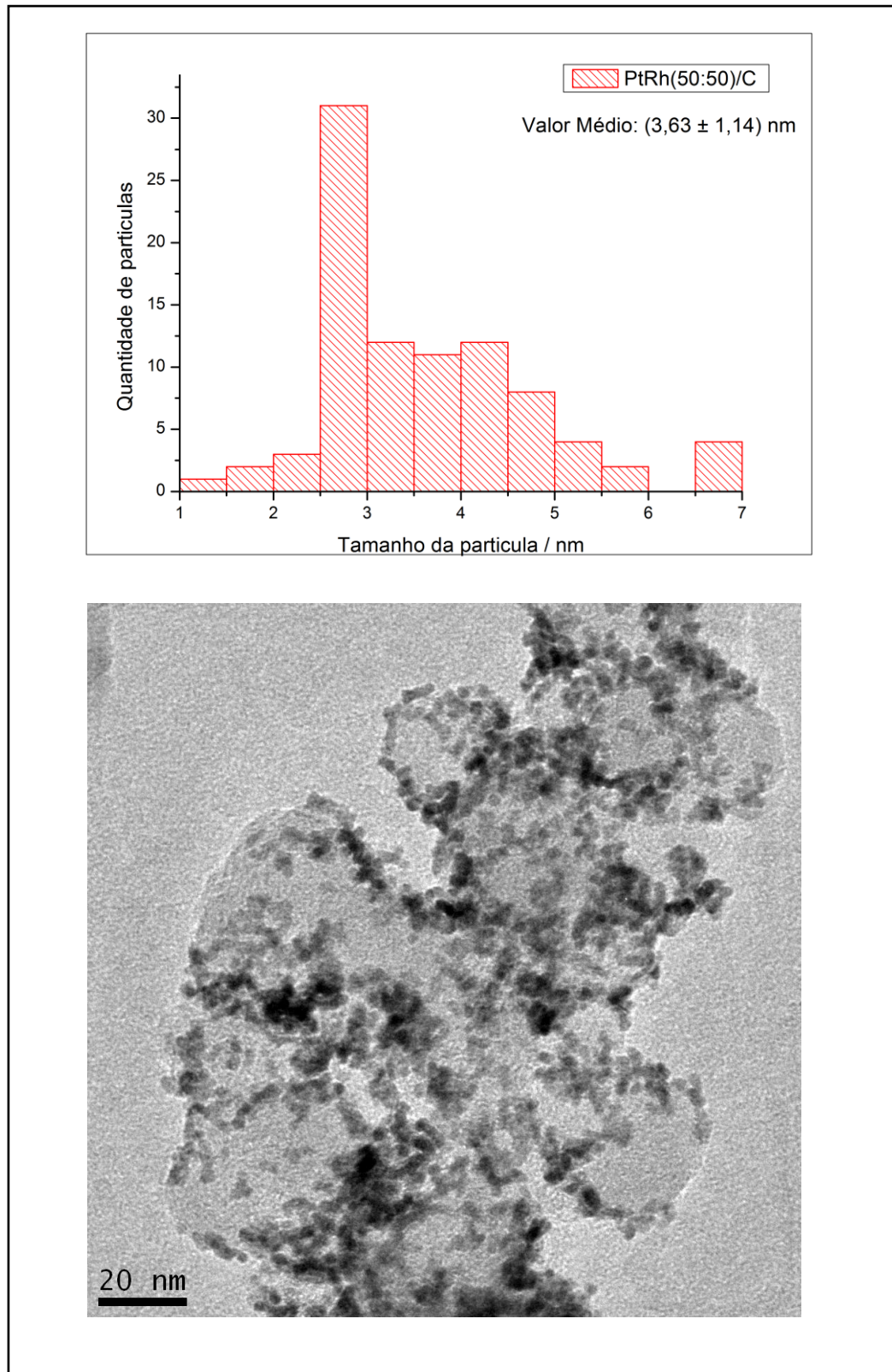


FIGURA 20. Micrografia e estimativa do diâmetro médio das nanopartículas PtRh(50:50)/C sintetizadas pelo método de redução por álcool.
Fonte: Resultado da Pesquisa

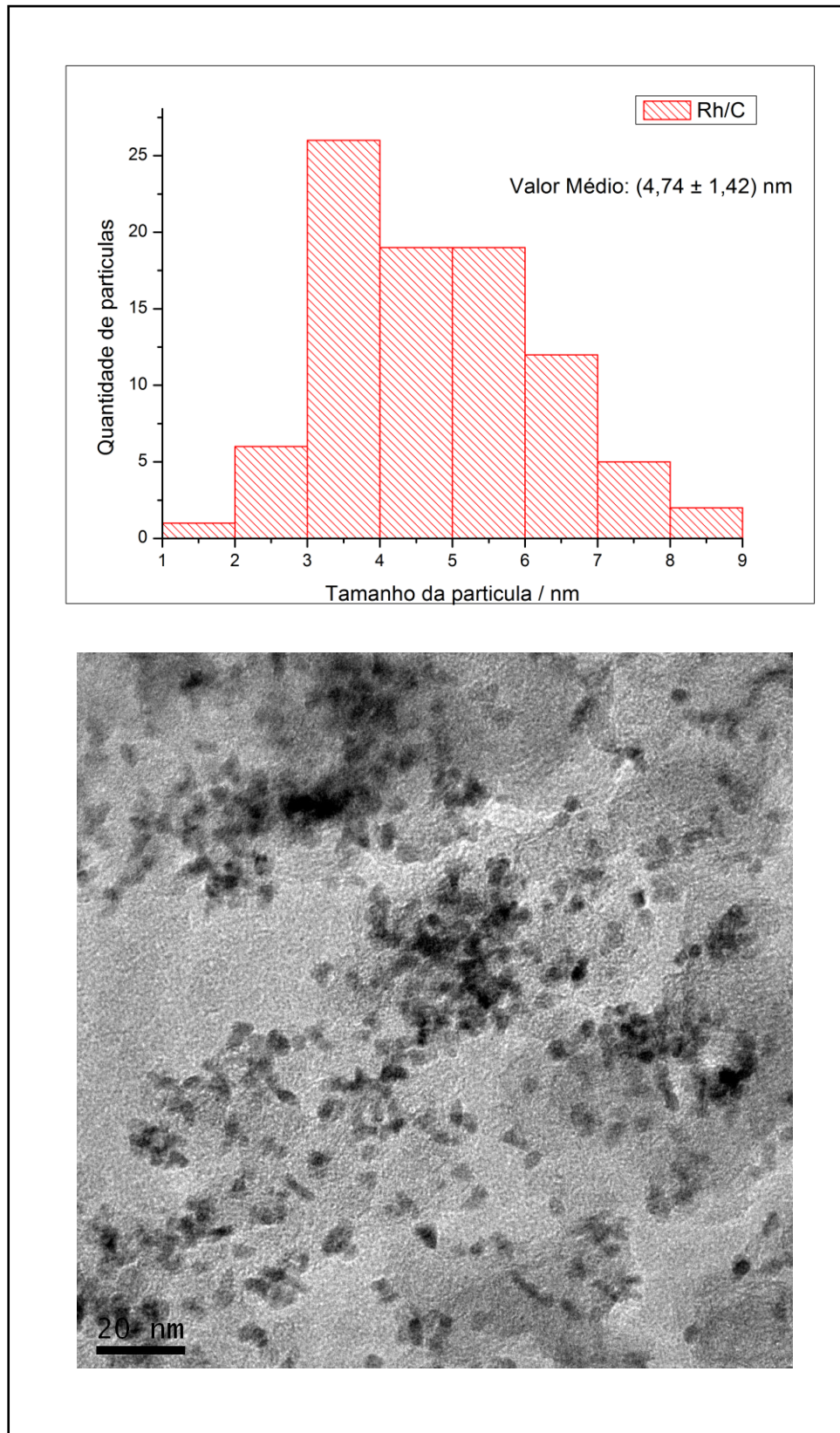


FIGURA 21. Micrografia e estimativa do diâmetro médio das nanopartículas Rh/C sintetizadas pelo método de redução por álcool.
Fonte: Resultado da Pesquisa

5.3 Difração de raios X (DRX)

Nesta seção, são indicados os difratogramas dos eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados por ambos os métodos. Além dos difratogramas, também, são indicados os refinamentos e as tabelas que correspondem à porcentagem de liga metálica.

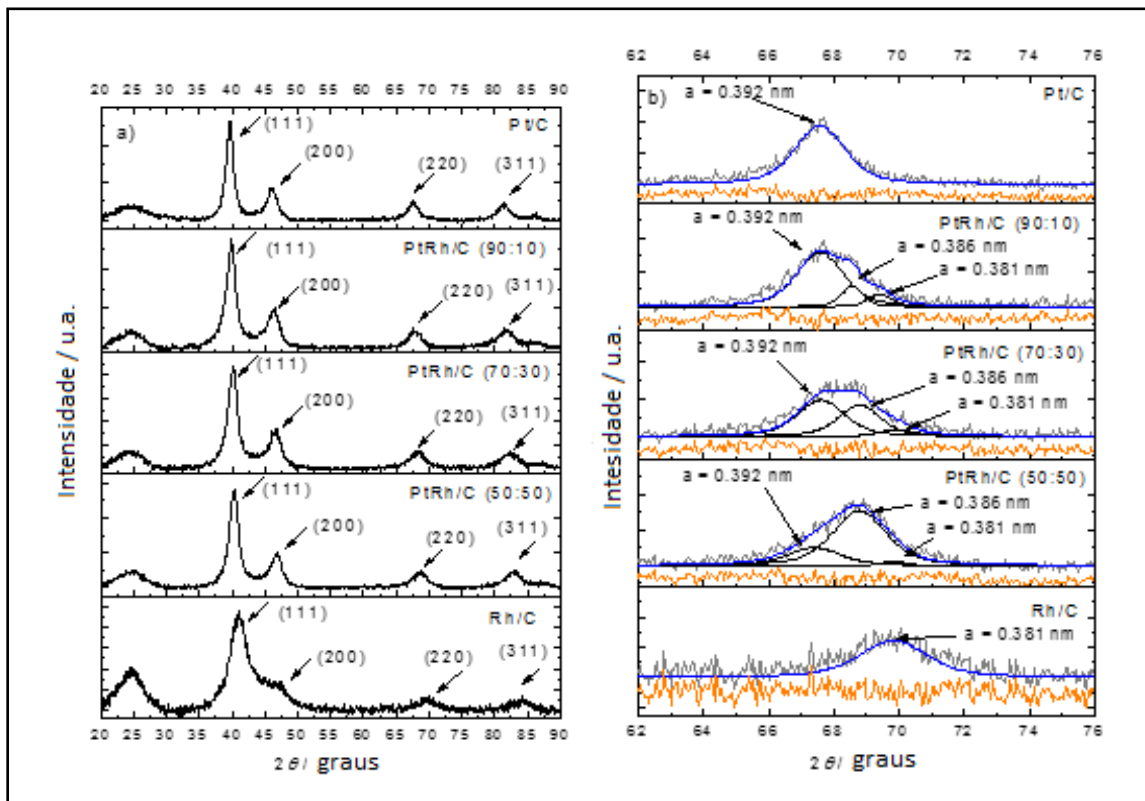


FIGURA 22. A) Difratogramas de raios x para os eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio. B) Refinamento de Pawley no plano (220).

Fonte: Resultado da Pesquisa

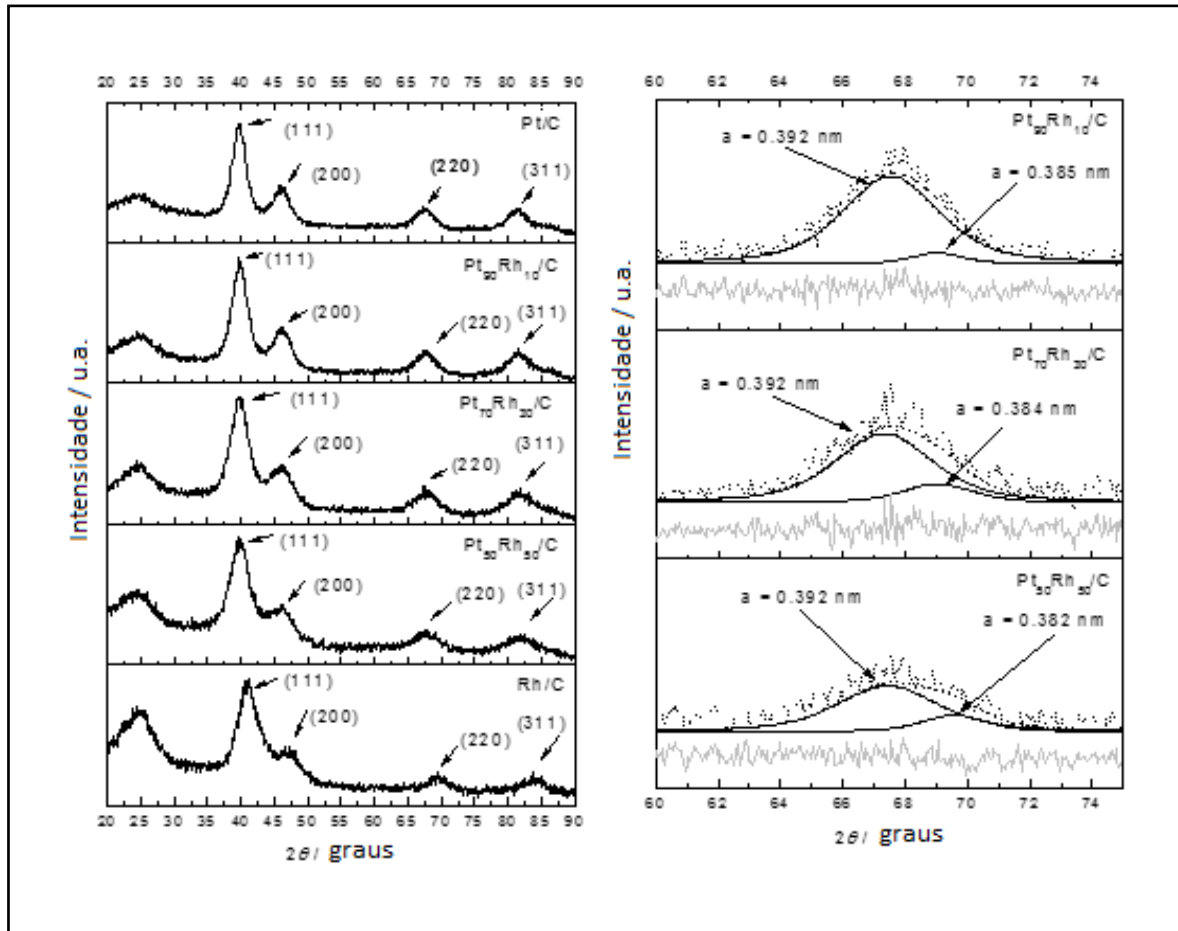


FIGURA 23. Difratogramas de raios x para os eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool e refinamento de Pawley no plano (200).

Fonte: Resultado da Pesquisa

TABELA 6. Área integrada sob as curvas modeladas para os eletrocatalisadores PtRh/C e a porcentagem de liga metálica para os eletrocatalisadores PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio.

Área / Eletrocatalisador	PtRh(90:10)/C	PtRh(70:30)/C	PtRh(50:50)/C
Área da Pt (1 1 1)	295.281	458.778	213.542
Área da liga PtRh (1 1 1)	60.2105	236.12	120.685
Área do Rh (1 1 1)	45.6955	236.747	157.644
Área da Pt (2 0 0)	0	88.704	59.6705
Área da liga PtRh (2 0 0)	0	65.6918	39.2169
Área do Rh (2 0 0)	0	43.9167	11.1456
Área da Pt (2 2 0)	129.096	98.6458	41.6411
Área da liga PtRh (2 2 0)	16.7603	86.9637	95.8182
Área do Rh (2 2 0)	11.1472	32.1502	8.45182
Área da Pt (3 1 1)	49.2531	115.952	25.5093
Área da liga PtRh (3 1 1)	34.8276	59.1627	82.0621
Área do Rh (3 1 1)	11.4529	45.4003	24.8397
Área da Pt (2 2 2)	0	22.6975	11.6607
Área da liga PtRh (2 2 2)	0	5.76965	18.2935
Área do Rh (2 2 2)	0	8.29923	3.16991
Porcentagem de liga metálica	17,10%	28,26%	38,98%

Fonte: Resultado da Pesquisa

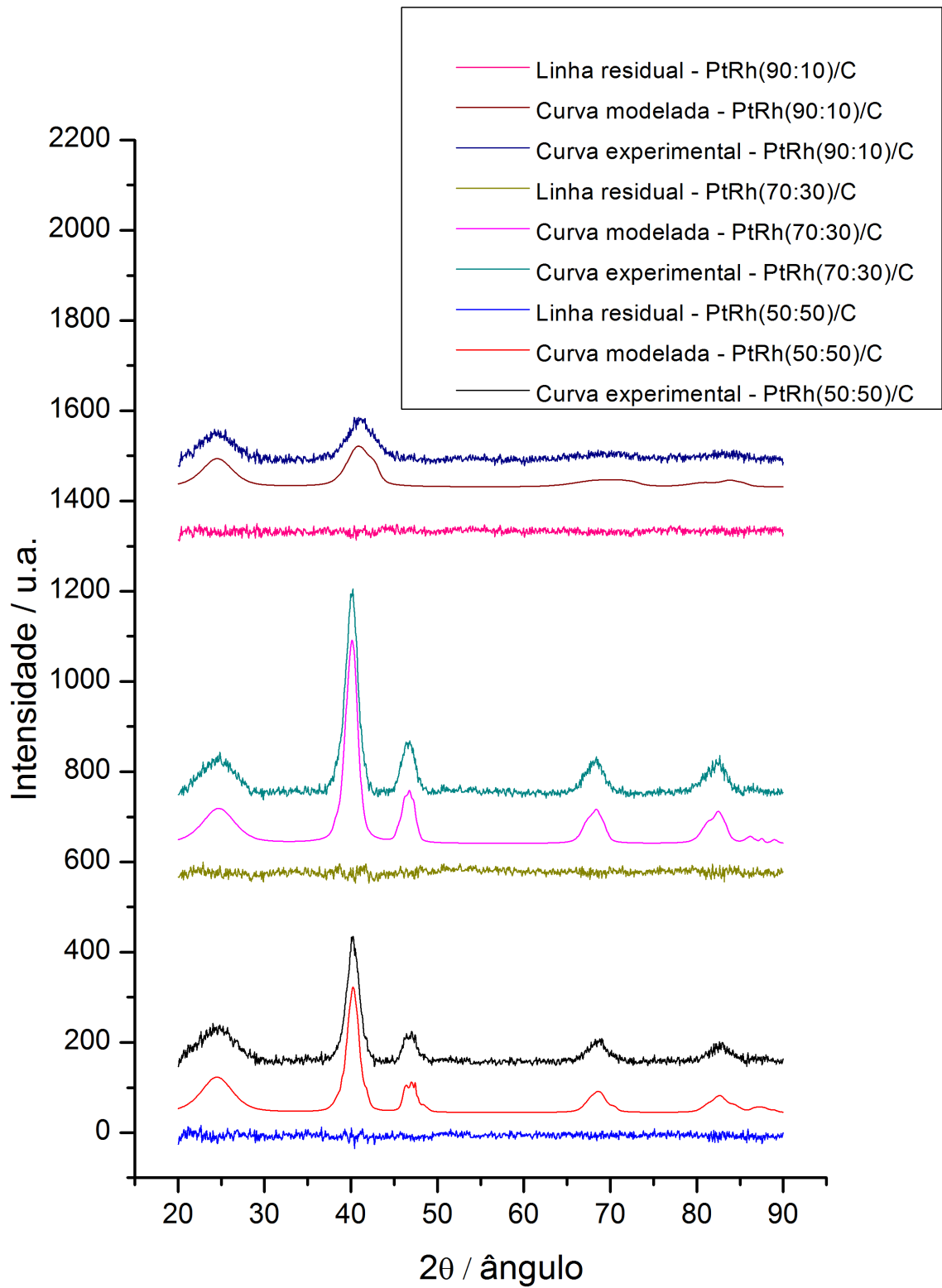


FIGURA 24. Difratogramas para os eletrocatalisadores PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio (curva experimental), refinamento de Pawley para cada plano cristalino (curva modelada) e a linha residual.

Fonte: Resultado da Pesquisa

5.4 Voltametria cíclica e Cronoamperometria

Nesta seção, expõem-se os resultados de voltametria cíclica e cronoamperometria para os eletrocatalisadores PtRh/C sintetizado por ambos os métodos.

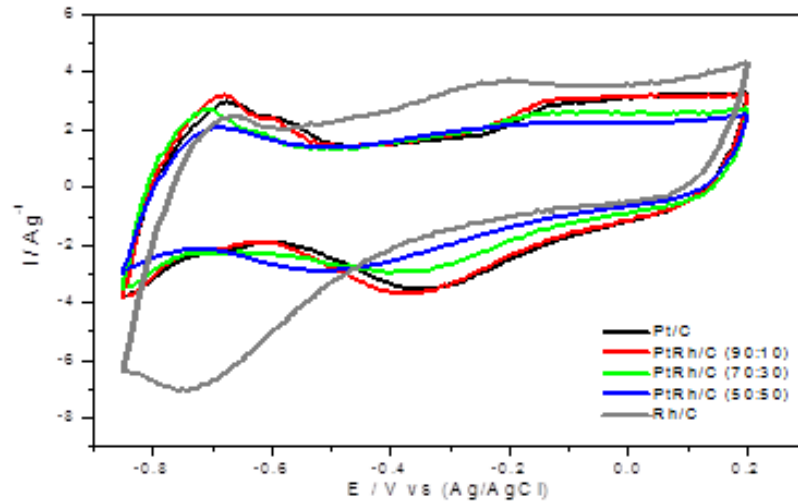


FIGURA 25. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio, com solução de 1,0 KOH mol. L⁻¹, velocidade de varredura de 10 mV. s⁻¹ e temperatura de 25 °C

Fonte: Resultado da Pesquisa

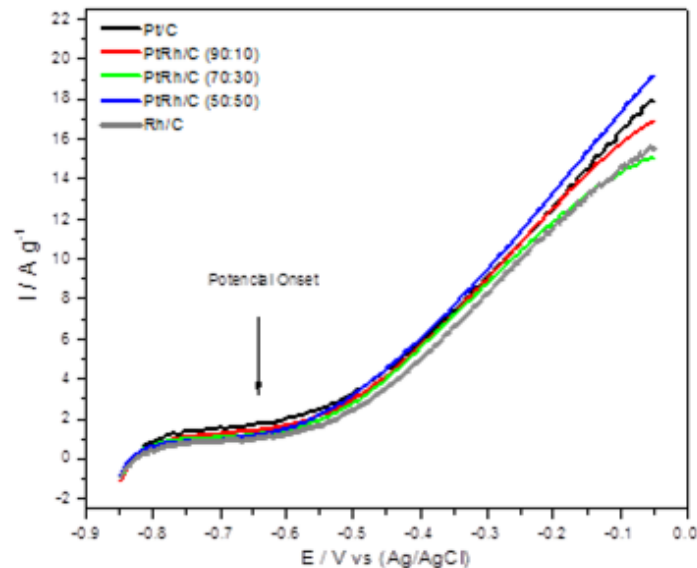


FIGURA 26. Voltamograma linear potenciostático dos eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio em solução de 1,0 KOH mol. L⁻¹ + 1,0 etanol mol. L⁻¹, velocidade de varredura de 10 mV. s⁻¹ e temperatura de 25 °C.

Fonte: Resultado da Pesquisa

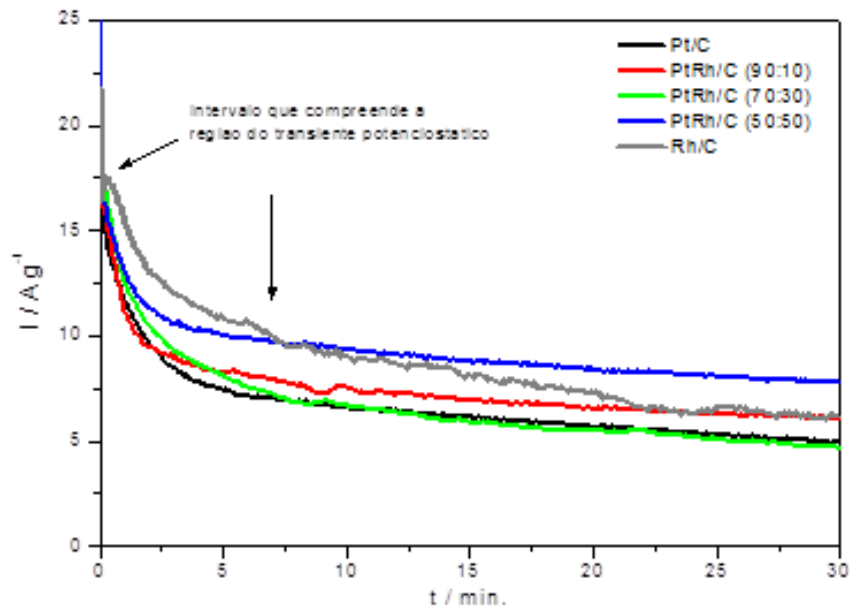


FIGURA 27. Cronoamperometria dos eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio em solução de $1,0 \text{ KOH mol. L}^{-1} + 1,0 \text{ etanol mol. L}^{-1}$, potencial fixo de $-0,3\text{V}$ e temperatura de 25°C .

Fonte: Resultado da Pesquisa

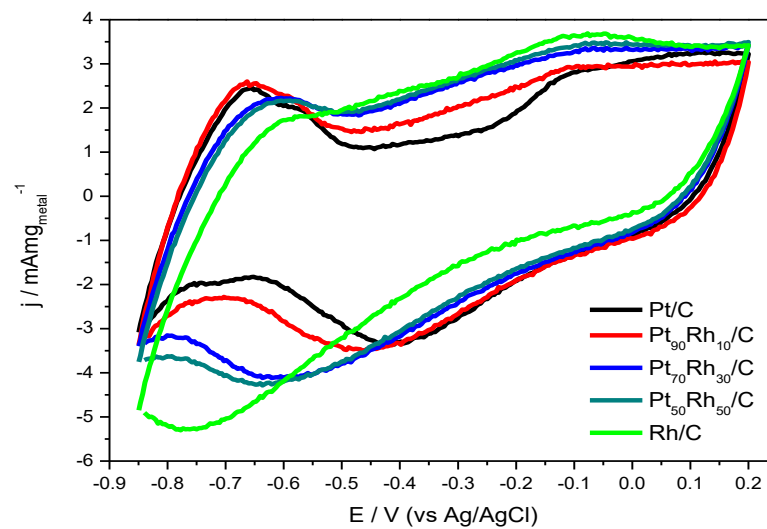


FIGURA 28. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool, com solução de $1,0 \text{ KOH mol. L}^{-1}$, velocidade de varredura de 10 mV. s^{-1} e temperatura de 25°C

Fonte: Resultado da Pesquisa

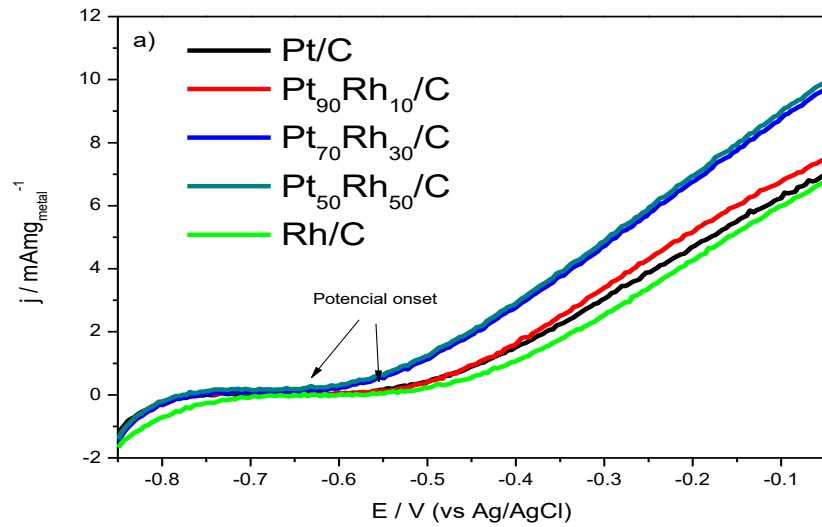


FIGURA 29. Voltamograma linear potenciostático dos eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool em solução de 1,0 KOH mol. L⁻¹ + 1,0 etanol mol. L⁻¹, velocidade de varredura de 10 mV. s⁻¹ e temperatura de 25 °C.

Fonte: Resultado da Pesquisa

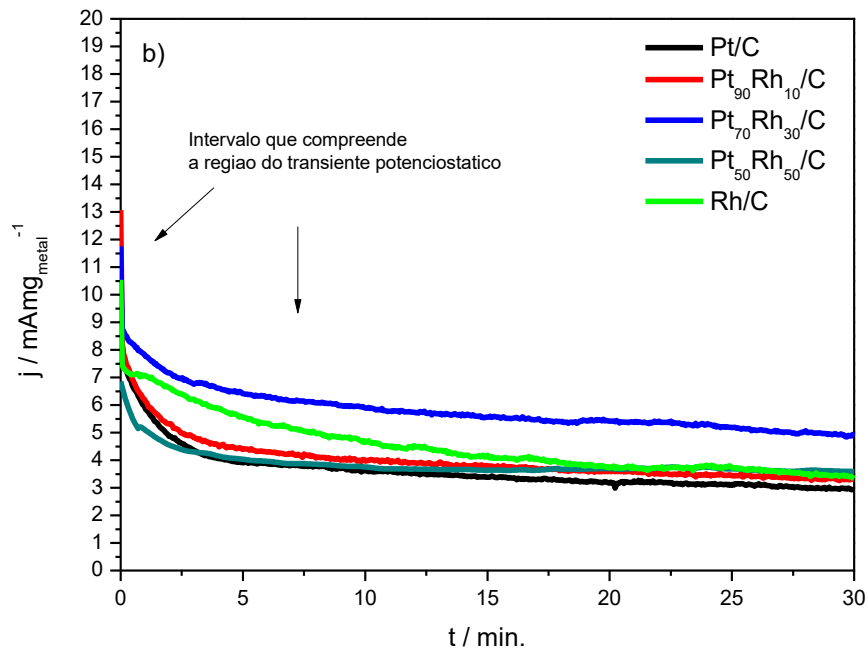


FIGURA 30. Cronoamperometria dos eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool em solução de 1,0 KOH mol. L⁻¹ + 1,0 etanol mol. L⁻¹, potencial fixo de -0,3V e temperatura de 25 °C.

Fonte: Resultado da Pesquisa

5.5 Espectroscopia no infravermelho (ATR-FTIR)

Nesta seção, apontam-se os resultados de espectroscopia na região do infravermelho com acoplamento da técnica de ATR para os eletrocatalisadores PtRh/C sintetizado por ambos os métodos.

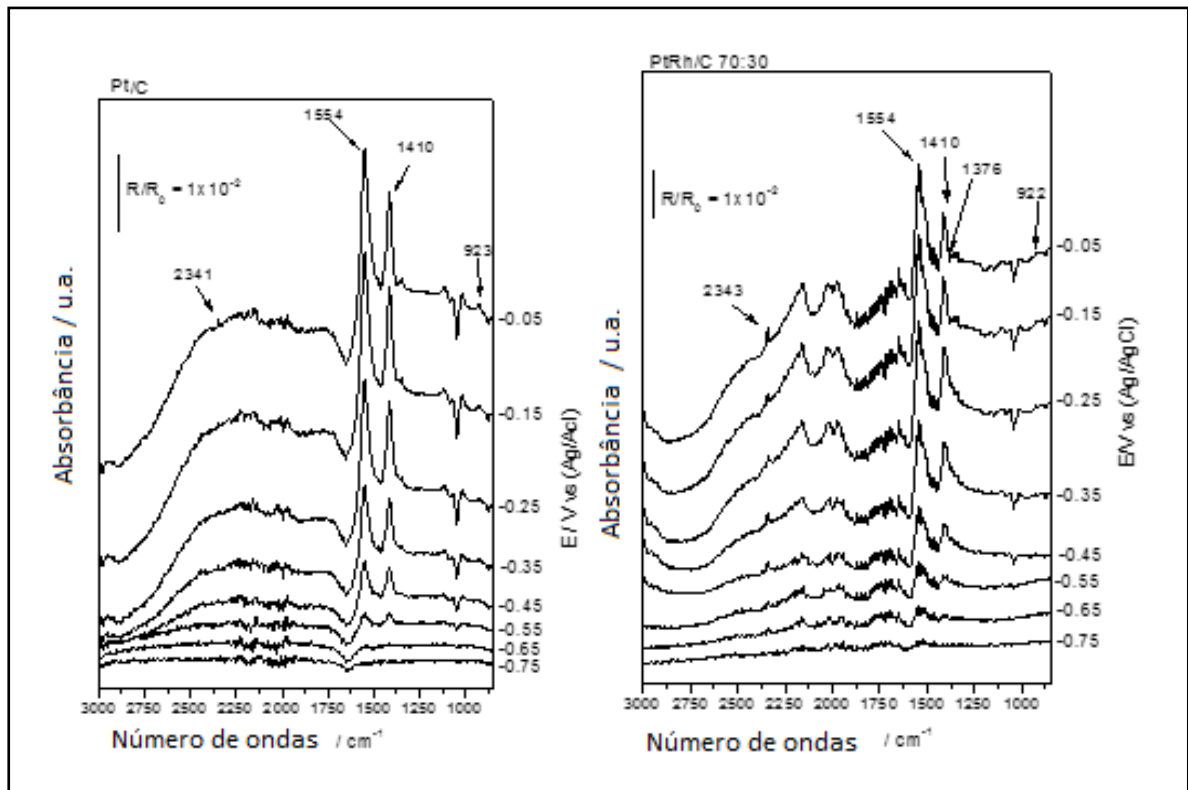


FIGURA 31. Espectro de *In situ* ATR-FTIR entre -0,75V e -0,05V, contendo solução de 1,0 KOH mol. L⁻¹ + 1,0 etanol mol. L⁻¹, medidas realizadas para Pt/C e PtRh(70:30)/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio. Background foi coletado em relação ao potencial -0,85V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl.

Fonte: Resultado da Pesquisa

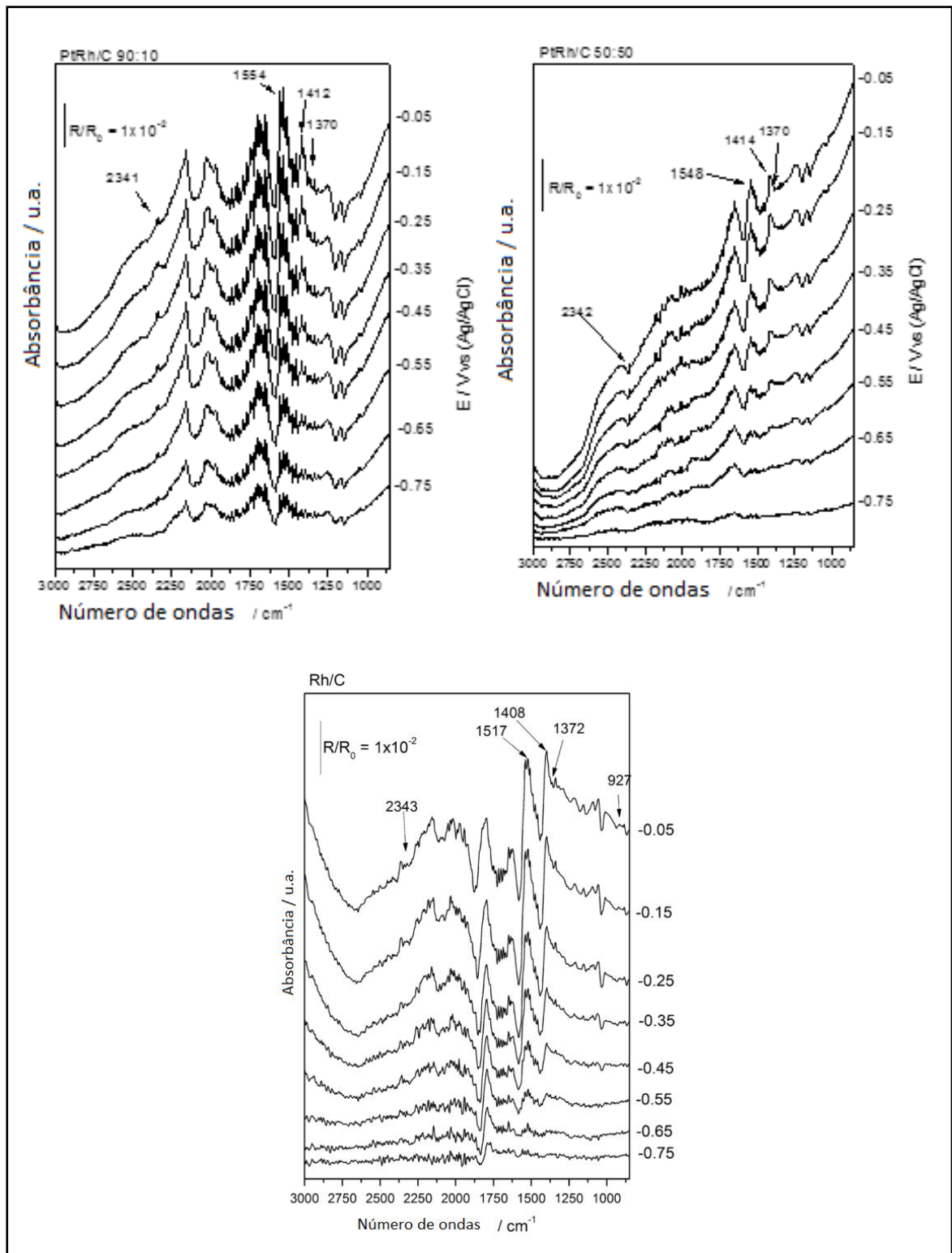


FIGURA 32. Espectro de *In situ* ATR-FTIR entre -0,75V e -0,05V, contendo solução de 1,0 KOH mol. L⁻¹ + 1,0 etanol mol. L⁻¹, medidas realizadas para PtRh(90:10)/C, PtRh(50:50)/C e Rh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio. Background foi coletado em relação ao potencial -0,85V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl.

Fonte: Resultado da Pesquisa

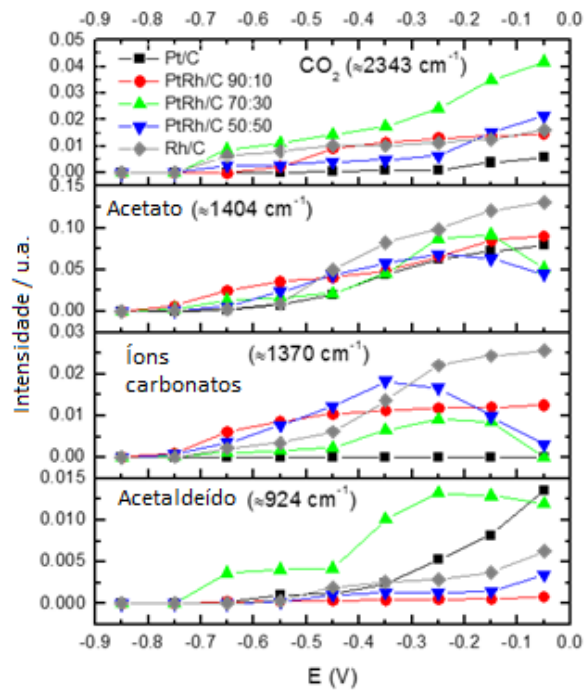


FIGURA 33. Integração das bandas relacionadas ao dióxido de carbono, íons acetatos, íons carbonatos e acetaldeído em função do potencial aplicado no eletrodo para os electrocatalisadores sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio.

Fonte: Resultado da Pesquisa

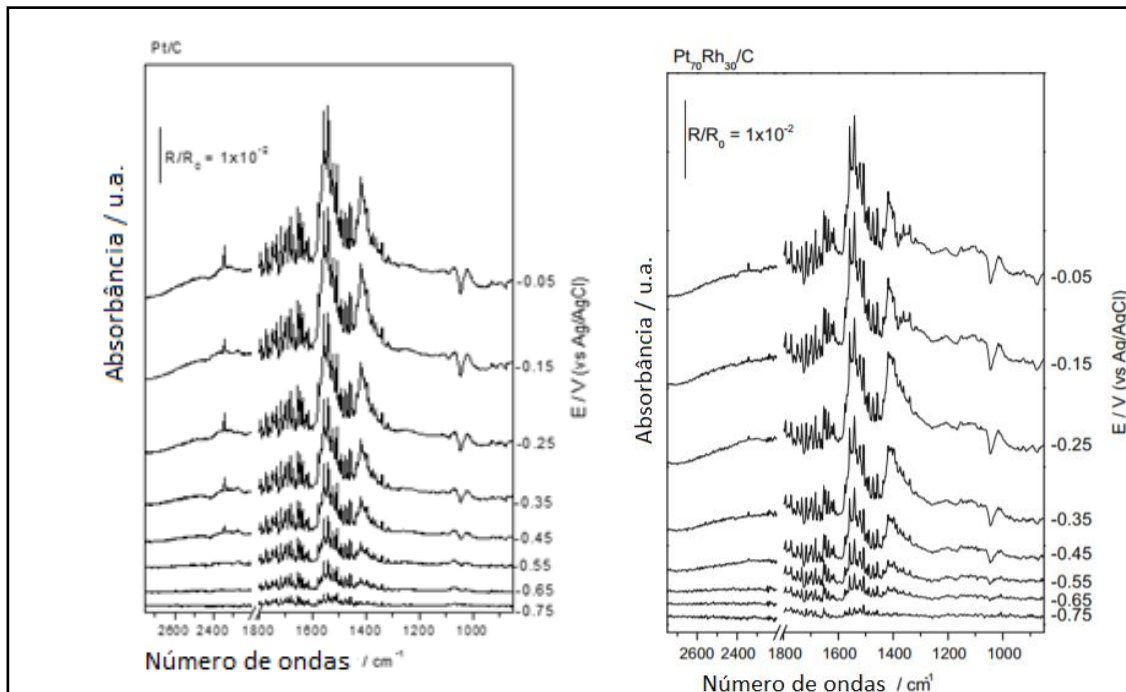


FIGURA 34. Espectro de In situ ATR-FTIR entre -0,75V e -0,05V, contendo solução de 1,0 KOH mol. L⁻¹ + 1,0 etanol mol. L⁻¹, medidas realizadas para Pt/C e PtRh(70:30)/C sintetizados pelo método de redução por álcool. Background foi coletado em relação ao potencial -0,85V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl.

Fonte: Resultado da Pesquisa

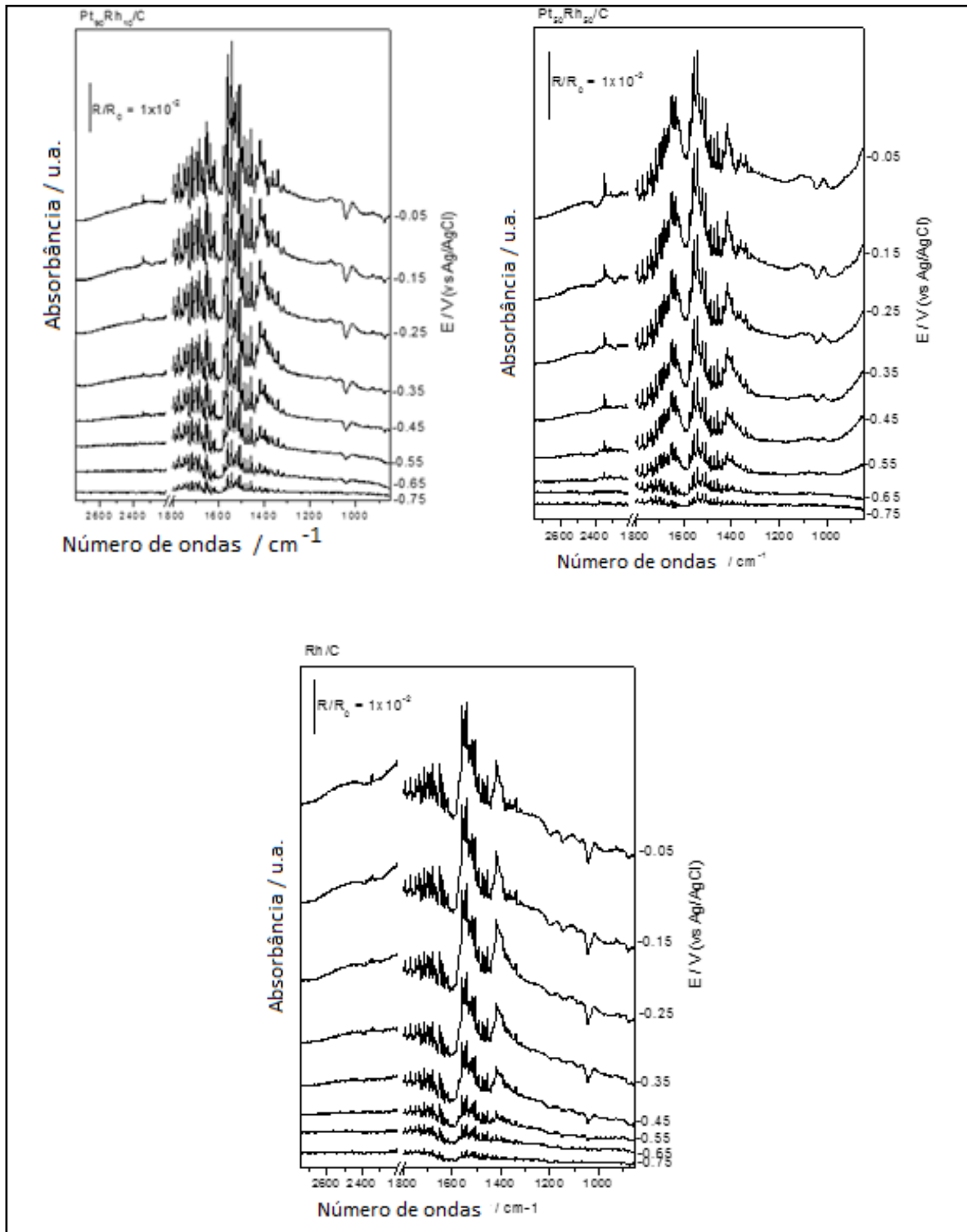


FIGURA 35. Espectro de In situ ATR-FTIR entre -0,75V e -0,05V, contendo solução de 1,0 KOH mol. L⁻¹ + 1,0 etanol mol. L⁻¹, medidas realizadas para PtRh(90:10)/C, PtRh(50:50)/C e Rh/C sintetizados pelos métodos de redução por álcool. Background foi coletado em relação ao potencial -0,85V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl.

Fonte: Resultado da Pesquisa

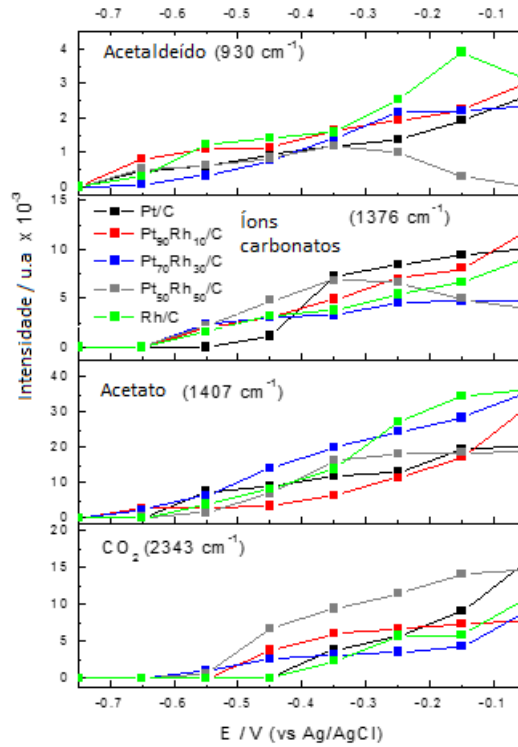


FIGURA 36. Integração das bandas relacionadas ao dióxido de carbono, íons acetatos, íons carbonatos e acetaldeído em função do potencial aplicado no eletrodo para os electrocatalisadores sintetizados pelo método de redução por álcool.
Fonte: Resultado da Pesquisa

5.6 Curvas de polarização e densidade de potência

Nesta seção, indicam-se os resultados de curvas de polarização e densidade de potência obtidas na DAFC para os electrocatalisadores PtRh/C sintetizado por ambos os métodos.

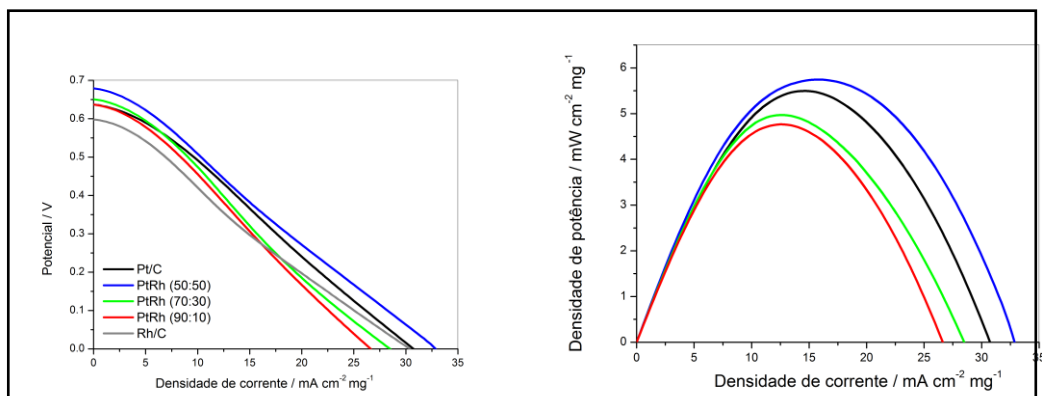


FIGURA 37. Curva de polarização e densidade de potência para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio.
Fonte: Resultado da Pesquisa

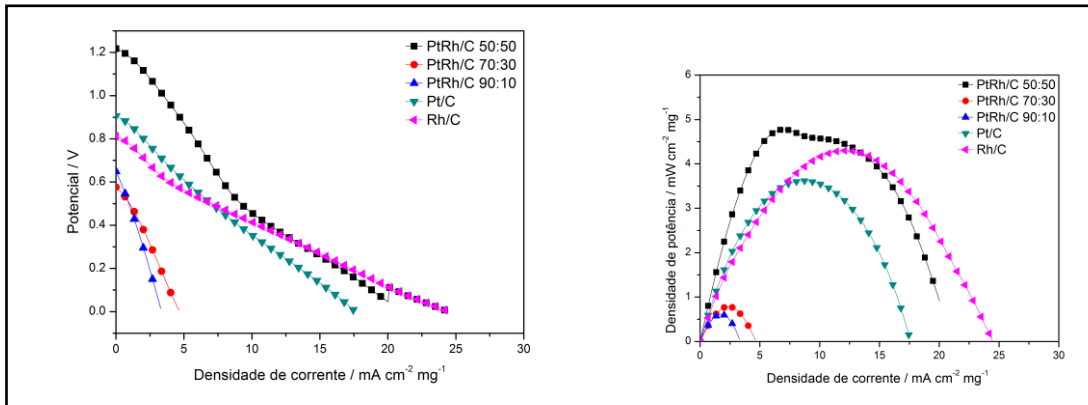


FIGURA 38. Curva de polarização e densidade de potência para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool.
Fonte: Resultado da Pesquisa

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 EDX

De acordo com a TAB. 4 e a TAB. 5 nota-se que os valores são próximos entre a composição atômica experimental, obtida pela técnica de EDX; e a composição atômica teórica, estabelecida com cálculos de estequiometria para os sais metálicos em questão.

Nota-se, também, que a maior discrepância entre os resultados teóricos e experimentais deu-se em aproximadamente 15,2%, cujo eletrocatalisador é o PtRh(50:50)/C sintetizado pelo método de redução por álcool.

6.2 DRX

Em relação aos eletrocatalisadores PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio, observou-se em todos os difratogramas picos em $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° . Eles são associados aos planos (111), (200), (220) e (311) característicos às estruturas cúbicas de face centrada (CFC) da Pt, Rh e das ligas de PtRh (Shen et al., 2010).

Os picos de difração das fases cristalinas (CFC) dos eletrocatalisadores Pt e Rh são muito próximos, entretanto os picos relacionados aos eletrocatalisadores PtRh/C foram desviados para maiores valores de 2θ quando comparados com os picos da Pt/C. Esse desvio aumenta na mesma proporção em que átomos de Rh são inseridos na síntese dos eletrocatalisadores.

De acordo com Sen Gupta e Datta (2006), isso ocorre devido à formação de liga metálica entre Pt e Rh. Inicialmente, para constatar a formação de liga metálica, a técnica de refinamento de Pawley foi empregada no plano (220) da Pt, Rh e PtRh. De fato, houve a formação de liga metálica caracterizada pelo parâmetro de rede $a = 0,386 \text{ nm}$

Na FIG. 22, nota-se uma mudança na largura e posição dos picos de Bragg associados ao plano (220) da Pt (CFC, $a = 0,392$ nm) devido à presença do Rh (CFC, $a = 0,381$ nm) e à presença da liga metálica PtRh (CFC, $a = 0,386$ nm).

Para todos eletrocatalisadores binários sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio estudados, individuou-se essa mudança nos picos, e a mudança foi maior conforme a proporção de Rh foi aumentada.

De acordo com a TAB. 6 e a FIG. 24, a liga metálica entre Pt e Rh aumentou conforme aumentou-se a proporção de Rh no eletrocatalisador. A porcentagem máxima ocorreu no eletrocatalisador PtRh(50:50)/C com aproximadamente 40% de formação de liga. Os resultados são condizentes com a Lei de Vegard quando aplicada em eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuMo/C (Godoi et al., 2009; Hernandez, 2014).

O fato de a formação de liga metálica ser diretamente proporcional à inserção de átomos de Rh, como constatado pela porcentagem de liga, é intuitivo, pois a probabilidade de formação de liga é maior conforme têm-se uma maior abundância de outro metal ou conforme ocorre uma maior variação dos parâmetros de rede.

No tocante aos eletrocatalisadores PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool, todos eletrocatalisadores apresentaram picos de Bragg em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 68^\circ$ e 82° , associados aos planos (111), (200), (220) e (311) característicos à estrutura CFC dos cristais de Rh e Pt (Shen et al., 2010).

Para os eletrocatalisadores binários PtRh/C, observou-se um alargamento dos picos de Bragg que pode ser atribuído à convolução de duas funções do tipo Pseudo-Voigt, fisicamente interpretadas como sendo fases segregadas de Pt (CFC) e RhPt (CFC).

Ao usar também a técnica de refinamento de Pawley no plano (220), observou-se (FIG. 23) que o parâmetro de rede da Pt (CFC, $a = 0,392$ nm) se manteve constante ao longo dos eletrocatalisadores binários estudados. O parâmetro de rede supostamente associado ao Rh (CFC) não foi observado com $a = 0,381$ nm, mas sim em valores ligeiramente deslocados, $a = 0,385$ nm, $a = 0,384$ nm e $a = 0,382$ nm, sendo, então, atribuídos à inserção de átomos de Pt na estrutura cristalina do Rh.

A inserção de átomos de Pt na estrutura cristalina do Rh não significa necessariamente que ocorreu formação de liga metálica, visto que o parâmetro de rede associado à liga PtRh não foi observado. Isso pode ocorrer devido a pequenas deformações na rede cristalina do Rh, pois os valores modificados foram mais próximos do Rh do que da Pt. Uma vez que não foi constatada a formação de liga metálica entre Pt e Rh, nem mesmo a formação em planos cristalinos preferenciais, não fez sentido calcular a porcentagem de liga metálica, nem mesmo fazer o refinamento de Pawley.

Entretanto, para os eletrocatalisadores sintetizados por ambos os métodos de síntese, não pode-se descartar a possibilidade de formação de óxido de ródio. Sua observação não foi possível devido à uma possível velocidade de varredura mais rápida ou talvez sua estrutura seja amorfa. Porém, também com a utilização da técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X seja possível observar sua formação.

Vale destacar, todavia, que os métodos de síntese desempenham um papel fundamental na estrutura cristalina desses eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C. Quando sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio, devido ao fato do borohidreto de sódio ser um agente redutor muito forte, é natural que os sais metálicos se reduzam de tal maneira a formar ligas metálicas, como de fato foi constatado em (Oliveira Neto (2011) e Silva et al. (2014)). Quando Pt/C, Rh/C e PtRh/C foram sintetizados pelo método de redução por álcool, utilizando etileno glicol como solvente e agente redutor, a estrutura observada foi de fases segregadas (FIG. 23), ao contrário do que se observa na literatura (Wang; Hsing, 2002; Oliveira Neto, 2006; Ribeiro et al., 2010), que é a formação de ligas metálicas.

6.3 Voltametria cíclica e Cronoamperimetria

Na FIG. 28 expõe-se os resultados obtidos pela técnica de voltametria cíclica em meio alcalino para os eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio, cuja concentração do eletrólito *KOH* é $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Notou-se que o aumento de átomos de Rh na síntese dos eletrocatalisadores binários provocou um deslocamento do segundo pico da região

de dessorção de hidrogênio, em -0,6 V, para valores mais negativos de potencial, de tal maneira que os eletrocatalisadores PtRh(70:30), PtRh(50:50)/C e Rh/C apresentaram um único pico em aproximadamente -0,75 V.

Na região catódica, ocorreu um pico bem definido em aproximadamente -0,3 V para Pt/C. Para PtRh (90:10)/C, esse mesmo pico sofreu um pequeno deslocamento de potencial para menores valores. Já os eletrocatalisadores PtRh (70:30)/C e PtRh (50:50)/C sofreram uma diminuição abrupta na área compreendida por este pico, além do fato de que PtRh (50:50)/C sofreu um deslocamento considerável para menores valores de potencial. Enquanto que no Rh/C ocorreu um deslocamento maior para menores valores de potencial, surgindo em aproximadamente -0,75V, mas a área compreendida por este pico é relativamente grande quando comparado com os binários PtRh/C.

A esses picos da região catódica, atribui-se a redução de espécies PtO_x e RhO_x (Fontes, 2016). Para os eletrocatalisadores binários, neste mesmo pico, houve uma queda em seu sinal na mesma proporção em que se inseriram átomos de Rh na síntese dos eletrocatalisadores.

De fato, ocorreu uma modificação estrutural proveniente das ligações metálicas entre as estruturas cristalinas da Pt e Rh (FIG. 22), promovendo alterações nos experimentos eletroquímicos realizados.

Já, PtRh (50:50)/C e Rh/C apresentaram picos de oxidação e redução nos potenciais -0,3V, -0,5V e -0,3V, -0,7V, respectivamente. A esse desvio pode-se atribuir a formação de espécies RhO_x , pois notou-se que, conforme adicionavam-se átomos de Rh em PtRh/C, os picos de redução sofriam desvios para menores valores de potencial.

Na FIG. 26 são expressos os resultados de voltametria linear potenciostática cuja solução consiste em $1,0 KOH mol.L^{-1} + 1,0 C_2H_5OH mol.L^{-1}$.

Observou-se que o potencial de início de oxidação, ou comumente chamado de potencial *onset*, foi de aproximadamente -0,65V para todos os eletrocatalisadores estudados. Da mesma maneira, os valores de densidade de corrente também foram muito próximos, exceto para potenciais menos negativos, região compreendida entre -0,3V a -0,05V.

Rh/C apresentou uma atividade eletrocatalítica relativamente razoável em meio alcalino, quando sintetizado pelo método de redução via Borohidreto de

Sódio, diferentemente do que ocorre em meio ácido (Oliveira Neto, 2006; Kowal, 2009; Li et al., 2013).

As curvas representadas pela técnica de cronoamperometria (FIG. 27), para os eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C, foram empregadas no potencial - 0,3V por 30 minutos.

Na região do transiente potencioestático, ocorreu uma queda na densidade de corrente mais pronunciada para os eletrocatalisadores Pt/C, PtRh (90:10)/C e PtRh (70:30)/C, enquanto que Rh/C e PtRh (50:50)/C apresentaram uma queda menor nessa região. Nota-se que a suavidade da queda é proporcional ao aumento de Rh na síntese dos eletrocatalisadores. De certa forma, os átomos de Rh promovem uma maior facilidade na mobilidade de espécies oxidadas na solução até a interface do eletrodo, de tal maneira que ele promove uma maior estabilidade na densidade de corrente para essa região do transiente potencioestático (Shen, 2010).

Os valores finais de corrente para os eletrocatalisadores, quando observados pela técnica de cronoamperometria, estão dispostos na TAB. 7.

TABELA 7. Valores finais de densidade de corrente para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio.

Eletrocatalisador	Valores finais de densidade de corrente/(A.g ⁻¹)
Pt/C	4,9
PtRh(90:10)/C	6,1
PtRh(70:30)/C	4,6
PtRh(50:50)/C	7,9
Rh/C	6,2

Fonte: Resultado da Pesquisa

Rh/C apresentou maiores valores de densidade de corrente até os 7,5 primeiros minutos, todavia sua desativação foi a mais pronunciada quando comparada com os outros eletrocatalisadores. A explicação desse fenômeno de desativação foi elaborada a partir dos resultados obtidos pela técnica de espectroscopia no infravermelho.

As ligas metálicas formadas nos eletrocatalisadores binários PtRh/C contribuíram para melhor estabilidade cronoamperométrica, basta notar que PtRh(50:50)/C possui elevada porcentagem de formação de liga metálica e esse

mesmo eletrocatalisador apresenta a maior densidade final de corrente. As quedas dos binários também foram menos pronunciadas quando comparadas com a Pt/C e Rh/C separadamente.

A FIG. 28 apresenta os resultados de voltametria cíclica em meio alcalino para os eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C e Rh/C sintetizados pelo método de redução por álcool na presença de $1,0 \text{ KOH mol. L}^{-1}$.

Similarmente aos eletrocatalisadores sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio, os nanomateriais sintetizados pelo método de redução por álcool apresentaram desvio do primeiro pico da região de dessorção de hidrogênio para valores mais positivos de potencial. As definições desses picos, inclusive da Pt/C e Rh/C, foram piores quando comparadas com os eletrocatalisadores sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio.

A essa má definição pode-se associar o método de síntese empregado, a não formação de ligas metálicas e a presença de Rh na síntese desses materiais atuando na formação de camadas de espécies hidróxidas (Zhang et al., 1993).

Para Pt/C, em aproximadamente $-0,4\text{V}$, observou-se um pico bem definido na região catódica. A esse pico atribuiu-se a redução de espécies PtO_x . Conforme adicionou-se Rh na síntese dos eletrocatalisadores, esse pico deslocou para valores mais negativos de potencial. Diversamente dos eletrocatalisadores sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio, esse pico manteve sua definição.

Devido ao método de síntese empregado e a formação de espécies RhO_x , observou-se que os pares redox sofreram desvios mais significativos quando comparados com o método de redução via borohidreto de sódio. Para Pt/C: $-0,1/-0,4\text{V}$, PtRh (90:10)/C: $-0,1/-0,45\text{V}$, PtRh (70:30)/C e PtRh (50:50)/C: $-0,1/-0,65\text{V}$ e Rh/C: $-0,1/-0,8\text{V}$.

A técnica eletroquímica de voltametria linear potenciostática (FIG. 29), foi empregada em $1,0 \text{ KOH mol. L}^{-1} + 1,0 \text{ etanol mol. L}^{-1}$.

O potencial de início de oxidação do etanol – potencial *onset* – ocorreu aproximadamente em $-0,65\text{V}$ para PtRh (70:30)/C e PtRh (50:50)/C e em $-0,55\text{V}$ para PtRh (90:10)/C, Pt/C e Rh/C. Os eletrocatalisadores com quantidades similares de Pt e Rh apresentaram potencial *onset* menor e densidade de corrente de pico maior.

Rh/C revelou atividade eletrocatalítica relativa considerável em meio alcalino e independentemente do método de síntese empregado, dessa maneira, reforçando a hipótese da dependência exclusiva do meio reacional.

As curvas representadas pela técnica de cronoamperometria (FIG. 30), para os eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e PtRh/C, foram realizadas em potencial fixo de -0,3V, durante 30 minutos.

Na região de transiente potencioestático, PtRh (90:10)/C, Pt/C e PtRh (50:50)/C sofreram uma queda na densidade de corrente mais pronunciada, enquanto que Rh/C e PtRh (70:30)/C apresentaram uma queda menor.

É interessante notar que PtRh (70:30)/C revelou melhor atividade eletrocatalítica quando sintetizado pelo método de redução por álcool. Já PtRh (50:50)/C, que, no método de redução via borohidreto de sódio, tinha alcançado ótimo desempenho relativo, apresentou pior desempenho no método de redução por álcool.

Entretanto Rh/C manteve um ótimo desempenho relativo nos primeiros 7,5 minutos, similar aos resultados obtidos pelo método de redução via borohidreto de sódio (FIG. 27), mas sua desativação também foi a mais pronunciada entre os eletrocatalisadores estudados.

É importante notar que a atividade eletrocatalítica está intimamente relacionada a uma composição ótima desses materiais e ao mecanismo de oxidação presente nesses sistemas, de tal maneira que um estudo em conjunto com a técnica de ATR-FTIR fornece resultados mais precisos sobre a dinâmica desse sistema.

6.4 MET

De acordo com os resultados obtidos pelas micrografias para os eletrocatalisadores sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio, tem-se que os valores médios do tamanho das nanopartículas foram:

• Pt/C → (3,85 ± 1,84) nm;
• PtRh(90:10)/C → (4,80 ± 1,63) nm;
• PtRh(70:30)/C → (4,44 ± 1,52) nm;
• PtRh(50:50)/C → (4,91 ± 1,57) nm;
• Rh/C → (4,84 ± 1,37) nm

Pôde-se notar que, conforme aumentava-se a concentração de Rh nos eletrocatalisadores, dava-se um aumento no tamanho médio das nanopartículas de maneira não linear, analogamente ao que ocorre em (Kim, 2009). PtRh(50:50)/C assinalou o maior valor de tamanho médio, enquanto que Pt/C apresentou o menor valor de tamanho médio.

Todavia nanopartículas com maiores áreas superficiais tendem a apresentar maior disponibilidade de sítios ativos para a ocorrência de reações eletroquímicas. Desse ponto de vista, o eletrocatalisador PtRh (50:50)/C indicou melhores condições devido à sua grande área superficial relativa.

Os binários PtRh/C apresentaram maior homogeneidade na distribuição das nanopartículas de Pt e Rh (regiões mais escuras) sobre a superfície do carbono (regiões mais claras). Isso é fundamental na estabilidade do material em razão da atividade ser constante em toda sua extensão.

Quanto aos eletrocatalisadores PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool, tem-se que os valores médios dos tamanhos das nanopartículas foram:

• Pt/C → (4,78 ± 1,41) nm;
• PtRh(90:10)/C → (4,06 ± 0,90) nm;
• PtRh(70:30)/C → (3,66 ± 0,80) nm;
• PtRh(50:50)/C → (3,63 ± 1,14) nm;
• Rh/C → (4,74 ± 1,42) nm

Pôde-se notar que, com a adição de Rh, diferentemente da síntese pelo método de redução via borohidreto de sódio, o tamanho médio das nanopartículas

diminuíram, possivelmente, pelo fato do processo de redução dos sais metálicos ser mais lento, já que em uma redução mais lenta a probabilidade de ocupação das nanopartículas metálicas sobre a superfície do carbono é maior e, portanto, menor a probabilidade de aglomeração de nanopartículas.

Diferentemente da síntese por borohidreto de sódio, Pt/C apontou maior tamanho médio; e PtRh (50:50)/C, menor tamanho médio. De acordo com Isaifan et al. (2013), nanopartículas com menor valor de tamanho médio têm maior probabilidade de assinalar melhor atividade catalítica para oxidação de etileno. Como foi visto anteriormente, a estabilidade do óxido de etileno sobre a superfície da PtRh/C é um grande indicativo de anteceder a clivagem da ligação carbono-carbono. De acordo com Park et al. (2012), as menores partículas de RhPt/C em fases segregadas são as mais eficientes para oxidação do monóxido de carbono. Como CO é um veneno catalítico, sua oxidação acarretará numa maior atividade eletrocatalítica. Portanto, PtRh (50:50)/C é um forte candidato a apresentar boa atividade catalítica para oxidação eletroquímica do etanol.

De uma maneira geral, as nanopartículas apresentaram boa dispersão sobre o suporte, sugerindo uma atividade catalítica homogênea nas reações de oxidação eletroquímica e um rendimento constante no processo de geração de corrente elétrica.

6.5 Testes em célula a combustível

Na FIG. 37, ilustra-se o desempenho da célula alcalina unitária para os eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C e Rh/C, sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio e normalizados por massa de eletrocatalisador. A ordem decrescente de densidade de potência é representada pela tabela a seguir:

TABELA 8. Densidade máxima de potência para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio.

Eletrocatalisador	Densidade de potência $\left(\frac{mW}{cm^2mg}\right)$
PtRh(50:50)/C	5,9
Pt/C	5,5
PtRh(70:30)/C	4,9
PtRh(90:10)/C	4,7
Rh/C	4,4

Fonte: Resultado da Pesquisa

Nota-se que PtRh (50:50)/C obteve a maior densidade de potência entre os eletrocatalisadores estudados. Pode-se atribuir a esse rendimento o fato de que esse material assinalou maior porcentagem de liga metálica.

Por conta da formação de liga metálica desse material, o centro da banda d da Pt foi deslocado de tal maneira que a adsorção dos adsorbatos foi modificada, implicando provável diminuição da produção de íons carbonatos e aumento na produção de gás carbônico. Ou seja, favorecendo o mecanismo direto de oxidação que se dá pela via 12 elétrons, aumentando o rendimento da célula.

Na FIG. 38, demonstra-se o desempenho da célula alcalina unitária para os eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C e Rh/C sintetizados pelo método de redução por álcool e normalizados por massa de eletrocatalisador. A ordem decrescente de densidade de potência é representada pela tabela a seguir:

TABELA 9. Densidade máxima de potência para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool.

Eletrocatalisador	Densidade de potência $\left(\frac{mW}{cm^2mg}\right)$
PtRh(50:50)/C	4,8
Rh/C	4,3
Pt/C	3,5
PtRh(70:30)/C	0,8
PtRh(90:10)/C	0,7

Fonte: Resultado da Pesquisa

Novamente, PtRh (50:50)/C sintetizado pelo método de redução por álcool obteve a maior densidade de potência entre os eletrocatalisadores estudados. A esse desempenho pode-se atribuir ao fenômeno da acidificação do meio alcalino atrelado à capacidade de clivagem da ligação carbono-carbono que esse material proporcionou, ou até mesmo à um consumo de acetaldeído. A descrição desse fenômeno será melhor discutido na seção de discussão sobre a técnica ATR-FTIR. Vale salientar que nesse material não ocorreu formação de liga metálica, e, sim, de fases segregadas.

É importante notar a discrepância dos resultados obtidos pelos dois métodos de síntese, a não ser pelo fato de PtRh (50:50)/C ter apresentado melhor desempenho. Isso sugere, também, que a atividade eletrocatalítica desses materiais é dependente da síntese empregada. Materiais com formação de liga metálica tendem apresentar maiores valores de densidade de potência devido ao enfraquecimento da adsorção de adsorbatos sobre os sítios catalíticos, bem representado pelo modelo de variação do centro da banda d da Pt. Enquanto que materiais que apresentam fases segregadas alcançam menores valores de densidade de potência e, portanto, menor atividade eletrocatalítica para oxidação do etanol. As fases segregadas não apresentam modificação estrutural significativa, mas, apenas, uma redistribuição, de maneira isolada uma das outras, de uma quantidade inicial de material nas proporções atômicas teóricas, de tal modo que, probabilisticamente, diminua a possibilidade de ocorrer oxidação numa composição ótima.

6.6 ATR-FTIR

Nesta seção, são discutidos os resultados obtidos pela técnica de ATR-FTIR. Porém a análise é completa quando os dados são analisados juntamente com as resultados de outras técnicas de caracterização.

Para PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio, de acordo com a FIG. 33, PtRh (70:30)/C apresentou maior produção de dióxido de carbono para todos os potenciais estudados. A técnica de voltametria linear potenciostática corrobora esse resultado porque a curva de densidade de corrente em -0,35V é praticamente uma reta, ou seja, o aumento na densidade de

corrente pode ser atribuído à produção de CO_2 . Logo, a manutenção do formato de reta coincide com o aumento na produção de CO_2 para esse mesmo potencial. Simultaneamente, para potenciais menos negativos, observou-se uma desaceleração e diminuição na produção de acetato e íons carbonatos.

A partir de -0,45V e em relação aos demais eletrocatalisadores, Rh/C apresentou maior seletividade ao acetato. Isso indica que, em meio alcalino e quando sintetizado pelo método de redução via borohidreto de sódio, o eletrocatalisador Rh/C não se mostrou eficaz na quebra da ligação carbono-carbono como se espera em meio ácido (Sen Gupta; Datta, 2006).

Entretanto Rh/C mostrou-se ativo para a oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino e, quando sintetizado via redução borohidreto de sódio, diferentemente do que ocorre em meio ácido (Oliveira Neto et al., 2006; Kowal, 2009; Li, 2013), mas, de acordo com os experimentos de cronoamperometria (FIG. 27), sua estabilidade é comprometida após aproximadamente 7,5 minutos. Isso acontece devido à produção de íons carbonatos se estender por todas as faixas de potenciais estudadas; e esses íons podem bloquear os sítios ativos do Rh como uma espécie de “veneno catalítico”.

No tocante à produção de acetaldeído, essa foi praticamente nula para todos os eletrocatalisadores estudados, sendo que somente PtRh (70:30)/C produziu uma quantidade relativa considerável. E isso pode ser atribuído pela maneira com que o etanol se adsorve nos sítios catalíticos e por apresentar alta taxa relativa de formação de liga metálica, aproximadamente 30%.

Rh/C é um metal ativo para a reação de oxidação do etanol em meio alcalino, contudo sofre envenenamento por CO_3^{2-} , diminuindo rapidamente sua atividade. Os experimentos de cronoamperometria e voltametria linear potenciostática confirmam o fato do Rh/C apresentar uma queda na densidade de corrente em aproximadamente 7,5 min e a partir de -0,35V, respectivamente.

Etanol foi oxidado a íons carbonatos, em que CO_3^{2-} pode bloquear os sítios ativos dos eletrocatalisadores, desse modo, diminuindo sua atividade nesse meio. Por sua vez, etanol também foi oxidado de tal forma a produzir acetato, indicando que o Rh/C não foi seletivo para quebra da ligação carbono-carbono, diferentemente do que ocorre em meio ácido.

Quando o Rh foi associado à Pt, formando o eletrocatalisador PtRh (50:50)/C, esse eletrocatalisador assinalou maior atividade eletrocatalítica do que

os demais, basta notar as FIG. 26 e FIG. 27. Isso ocorreu devido à uma elevada produção de íons carbonatos em potenciais mais negativos, comportamento similar ao Rh, de tal maneira que não ocasionou um envenenamento catalítico, sugerindo, para este sistema em específico, que o envenenamento catalítico ocorre devido à uma produção de íons carbonatos por todos os potenciais e não somente àquele aplicado no experimento de cronoamperometria.

Associada a isso, a produção de íons carbonatos foi cessada em $-0,35V$ e a produção de dióxido de carbono aumentou em potenciais menos negativos, sugerindo que um mecanismo completo de oxidação, neste caso em específico, foi proeminente para que PtRh(50:50)/C apresentasse melhor desempenho eletrocatalítico.

Rh/C e PtRh (50:50)/C apresentaram atividades eletrocatalíticas similares, mas para potenciais acima de $-0,35V$, PtRh (50:50)/C começou a diminuir a produção de íons carbonatos e aumentar a produção de dióxido de carbono, conforme dito anteriormente, enquanto que Rh/C aumentou sua produção de íons carbonatos e praticamente não produziu dióxido de carbono.

Uma hipótese para explicar a formação de dióxido de carbono em PtRh (50:50)/C e em meio alcalino seria em razão da modificação estrutural em que os átomos de ródio promovem ao ser inseridos na estrutura cristalina da platina, de tal forma que a porcentagem de formação de liga metálica seria a máxima relativa, aproximadamente 40%. Além disso, provavelmente, ocorreu uma abrupta variação no centro da banda d da platina, de tal maneira que o mecanismo de conformação oxametálica cíclica do etanol foi proeminente nesse sistema, em que a adsorção do intermediário C_2H_5O favoreceu a quebra da ligação carbono-carbono. Dessa maneira, é possível compreender como ocorre a oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino.

A produção de íons carbonatos para os eletrocatalisadores sintetizados via redução borohidreto de sódio pode ser explicada pelo aumento da cinética em cada uma das reações envolvidas, em que o meio alcalino certamente contribui para que isso ocorra (Shen et al., 2010).

Já relativamente aos eletrocatalisadores PtRh/C sintetizados pelo método de redução por álcool, apesar da instabilidade do acetaldeído em meio alcalino, ele foi produzido por todos eletrocatalisadores em baixos potenciais.

Somente PtRh (50:50)/C e Rh/C apresentaram consumo de acetaldeído a partir de -0,15V, mas a intensidade do sinal desapareceu em -0,05V para PtRh (50:50)/C.

Com relação aos outros eletrocatalisadores, PtRh (70:30)/C possibilitou a produção de baixas quantidades de íons carbonatos praticamente em todas as faixas de potenciais estudadas. Isso explica o fato de ele apresentar boa atividade eletrocatalítica sob a perspectiva dos testes eletroquímicos e em relação aos demais materiais, já que CO_3^{2-} pode atuar como “veneno catalítico” quando produzido em todas as faixas de potenciais. Outra justificativa para esse desempenho é que a produção de acetato é relativamente maior que a dos demais eletrocatalisadores, indicando que a atividade está correlacionada com a cinética da produção dessa espécie.

Em baixos potenciais, região compreendida entre -0,75V e -0,45V, observou-se a produção de dióxido de carbono para todos os eletrocatalisadores binários, e não se observou para Pt/C e Rh/C.

Entretanto, diferentemente do meio ácido e para PtRh (70:30)/C, sintetizado pelo método de redução via borohidreto de sódio, e PtRh (50:50)/C, sintetizado pelo método de redução por álcool, o aumento na produção de dióxido de carbono relacionou-se com o aumento na corrente de oxidação (Sen Gupta; Datta, 2006), basta notar, nas FIG. 26, FIG. 33, FIG. 29 e FIG. 36, que a produção de dióxido de carbono e a dinâmica da densidade de corrente na voltametria linear potenciostática atuaram de maneiras dependentes.

A banda relacionada aos íons carbonatos, para PtRh (50:50)/C teve uma queda em -0,35V, mesmo potencial em que o acetaldeído começou a diminuir, o acetato desacelerou sua produção e o dióxido de carbono aumentou sua produção. Isso pode indicar que esse material promoveu uma acidificação da interface entre o eletrodo de trabalho e o cristal de ZnSe (Figueiredo et al., 2015), fazendo com que o Rh aumentasse sua capacidade de quebrar a ligação carbono-carbono e, portanto, tendo melhor desempenho relativo em células a combustível do tipo DAFC. Porém, pode ser que esteja ocorrendo uma reação de oxidação do acetaldeído de maneira a produzir dióxido de carbono. Essa quebra da ligação carbono-carbono pode ser atribuída às moléculas de etanol ou até mesmo às moléculas de acetaldeído.

A inserção de átomos de Pt na estrutura cristalina do Rh – fase RhPt(CFC), identificado pelos valores ligeiramente alterados do parâmetro de rede na FIG. 23, de certa forma, pode ter exposto o plano (111) do Rh, de tal maneira que a adsorção de etanol também pode ter ocorrido pelo mecanismo de conformação oxametálica cíclica, favorecendo a quebra da ligação carbono-carbono (Mavrikakis; Barteau, 1998; Choi; Liu, 2011; Li et al., 2013).

A discrepância das atividades eletrocatalíticas promovidas pelo PtRh(50:50)/C sintetizado pelo método de redução por álcool, no que concerne os experimentos de cronoamperometria e teste em célula a combustível, pode ser atribuído ao potencial de $-0,3\text{ V}$ em que a técnica de cronoamperometria foi empregada. Já a queda dos sinais associados ao acetaldeído e íons carbonatos e a estabilização do sinal associado ao acetato ocorreu a partir de $-0,35\text{ V}$. Ademais, é importante lembrar que as condições de operação numa célula a combustível diferem das condições realizadas nos testes eletroquímicos convencionais.

É importante notar que Rh/C, quando sintetizado por ambos os métodos de síntese, exerce atividade eletrocatalítica em meio alcalino, distintamente do que ocorre em meio ácido (Oliveira Neto et al., 2006).

PtRh (50:50)/C, quando sintetizado pelo método de redução via borohidreto de sódio, quase não produziu dióxido de carbono em toda sua extensão. Mas PtRh (50:50)/C, quando sintetizado pelo método de redução por álcool, possivelmente produziu uma acidificação na interface do eletrodo de trabalho com o elemento de reflexão interna, ZnSe, de tal forma que a clivagem da ligação carbono-carbono foi aprimorada, produzindo maiores quantidades de dióxido de carbono.

Vale ressaltar também que, PtRh(50:50)/C produziu grandes quantidades de íons carbonatos no potencial utilizado pelo experimento de cronoamperometria, de tal maneira que, diferentemente do que ocorreu com os eletrocatalisadores sintetizados por borohidreto de sódio, essa espécie pode ter contribuído para o envenenamento dos sítios catalíticos e uma consequente queda no desempenho de cronoamperometria.

PtRh (70:30)/C, quando sintetizado pelo método de redução via borohidreto de sódio, produziu quase 6 vezes mais CO_2 do que PtRh (70:30)/C sintetizado pelo método de redução por álcool.

7 CONCLUSÕES

Os eletrocatalisadores PtRh/C, sintetizados pelo método de redução por álcool, apresentaram fases segregadas de Pt (CFC) e RhPt, diversamente do que se encontra na literatura. Vale ressaltar que a estrutura RhPt não corresponde à formação de liga metálica. Já os eletrocatalisadores PtRh/C, sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio, revelaram formação de ligas metálicas, cuja máxima formação de liga metálica foi aproximadamente 40% e atribuído ao PtRh (50:50)/C.

PtRh (70:30)/C, sintetizado pelo método de redução por álcool, foi o mais ativo em relação aos experimentos eletroquímicos, enquanto que PtRh (50:50)/C foi o mais ativo nos experimentos de célula a combustível. Ao rendimento proporcionado pelo eletrocatalisador PtRh (70:30)/C, pode-se atribuir uma baixa produção de íons carbonatos; enquanto que ao rendimento do eletrocatalisador PtRh (50:50)/C, pode-se atribuir uma acidificação do meio e, portanto, em razão de uma maior seletividade ao dióxido de carbono e ao baixo tamanho médio relativo.

No tocante aos eletrocatalisadores sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio, PtRh (50:50)/C apresentou melhor atividade nos experimentos eletroquímicos e nos testes em célula. E isso se deu a 40% de formação de liga metálica, variação do centro da banda d, alta seletividade para dióxido de carbono a partir de -0,35V e alta área superficial.

Diferentemente do que ocorre em meio ácido, para os eletrocatalisadores PtRh (70:30), sintetizado pelo método de redução via borohidreto de sódio, e PtRh (50:50), sintetizado pelo método de redução por álcool, a produção de dióxido de carbono correlacionou-se com um aumento na corrente faradaica. Vale ressaltar que isso ocorre independentemente do método de síntese empregado, mas ocorre devido a uma composição ótima.

Rh/C, apesar do rápido envenenamento em razão dos íons carbonatos, apresentou atividade eletrocatalítica em meio alcalino para ambos os métodos de síntese.

8 TRABALHOS PUBLICADOS

Mater Renew Sustain Energy (2015) 4:3
DOI 10.1007/s40243-015-0043-z

ORIGINAL PAPER

Electrochemical and in situ ATR-FTIR studies of ethanol electro-oxidation in alkaline medium using PtRh/C electrocatalysts

E. H. Fontes · R. M. Piasentin · J. M. S. Ayoub ·
J. C. M. da Silva · M. H. M. T. Assumpção ·
E. V. Spinacé · A. O. Neto · R. F. B. de Souza

Electrocatalysis (2016) 7:297–304
DOI 10.1007/s12678-016-0308-z



ORIGINAL RESEARCH

In Situ ATR-FTIR Studies of Ethanol Electro-oxidation in Alkaline Medium on PtRh/C Electrocatalyst Prepared by an Alcohol Reduction Process

E. H. Fontes¹ · Sirlane G. da Silva¹ · E. V. Spinacé¹ ·
A. O. Neto¹ · R. F. B. de Souza^{1,2}

Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) 4801 - 4811

**International Journal of
ELECTROCHEMICAL
SCIENCE**
www.electrochemsci.org

PtBi/C Electrocatalysts for Formic Acid Electro-Oxidation in Acid and Alkaline Electrolyte

M. Yovanovich, R.M. Piasentin, J.M.S. Ayoub, J. Nandenha, E. H. Fontes, R.F.B. de Souza, G.S. Buzzo, J.C.M Silva, E.V. Spinacé, M.H.M.T Assumpção, A.O. Neto and S.G. da Silva*



Fuel cell and electrochemical studies of the ethanol electro-oxidation in alkaline media using PtAuIr/C as anodes

Journal:	<i>Ionics</i>
Manuscript ID	IONICS-2016-0981.R1
Manuscript Type:	Original Papers
Date Submitted by the Author:	10-Mar-2017
Complete List of Authors:	Neto, Almir; Energy and Nuclear Research Institute (IPEN), Fuel Cell Program;
Keywords:	: PtAuIr/C electrocatalysts, ethanol electro-oxidation, DEFC

9 TRABALHOS FUTUROS

Seria importante investigar como os métodos de síntese afetam os estados de oxidação da superfície dos metais por meio de experimentos realizados pela técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X, cuja sigla em inglês é XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Além disso, investigar, com o uso das técnicas de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) e XAFS (X-ray absorption Fine Structure), como as densidades de estados eletrônicos se distribuem, dessa maneira, procurando comprovar como se dá a variação do centro da banda d da platina.

Ademais, outra sugestão seria utilizar a Espectroscopia Raman para identificar possíveis subprodutos oriundos da oxidação eletroquímica do etanol, isso porque espera-se que a interferência das moléculas de água sejam menores. Além de investigar modificações estruturais no suporte causado pela adição de metais. Porém, ao invés de utilizar Pt, usar Pd, pois este apresenta melhor atividade em meio alcalino. E, além de utilizar Pd e Rh, indica-se o uso também de Sn, porque, possivelmente, obtenha-se maior número de espécies oxigenadas e, então, verificar se, de fato, o mecanismo bifuncional pode ocorrer nesses sistemas.

Além do eletrólito básico, indica-se, para novas pesquisas, o uso também de eletrólito ácido e eletrólito neutro, pois, dessa forma, poder-se-á comprovar como o meio reacional influencia a atividade eletrocatalítica desses materiais.

REFERÊNCIAS

- AKHAIRI, M.A.F.; KAMARUDIN, S.K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 7, p. 4214-4228, 2016.
- Castro, J. C. et al. Electro-Oxidation of Ethanol on PtSnRhC-Sb₂O₅•SnO₂ Electrocatalysts Prepared by Borohydride Reduction. **Electrocatalysis**, v. 4 n. 3 , p. 159-166, 2013.
- AMMAM, M.; EASTON, E.B. PtCu/C and Pt(Cu)/C catalysts: Synthesis, characterization and catalytic activity towards ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 222, p. 79-87, 2013.
- ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3431-3450, 2010.
- ASSUMPÇÃO, M.H.M.T. et al. The effect of ethanol concentration on the direct ethanol fuel cell performance and products distribution: A study using a single fuel cell/attenuated total reflectance – Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 253, p. 392-396, 2014.
- RIO+20, http://www.rio20.gov.br/sobre_a_rio_mais_20.html. Acesso em: 2017.
- BAZANT, MZ. Lecture 19 Electrocatalysis The Concept of Electrocatalysis Faradaic Reaction with a Surface Adsorption Step. Acesso em: 2016.
- BEYHAN, S. et al. Understanding the influence of Ni, Co, Rh and Pd addition to PtSn/C catalyst for the oxidation of ethanol by in situ Fourier transform infrared spectroscopy. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 66-74, 2014.
- BORGES, T. A evolução da preocupação ambiental e seus reflexos no ambiente dos negócios uma abordagem histórica. **ENEGEP**, p. 5235-5242, 2005.
- CHOI, Y.; LIU, P. Understanding of ethanol decomposition on Rh(111) from density functional theory and kinetic Monte Carlo simulations. **Catalysis Today**, v. 165, n. 1, p. 64-70, 2011.
- CTBORRACHA. Disponível em: <http://ctborracha.com/?page_id=3592>. Acesso em: 2016

DE SOUZA, E.A. et al. Ethanol electro-oxidation on partially alloyed Pt-Sn-Rh/C catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 147, p. 483-489, 2014.

DIAS, R.R. **Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu, PtSn, PtRh, PtRuRh e PtSnRh para oxidação direta de álcoois em células a combustível tipo PEM utilizando a metodologia da redução por álcool**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2009.

FIGUEIREDO, M.C. et al. Evidence of Local pH Changes during Ethanol Oxidation at Pt Electrodes in Alkaline Media. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 9, p. 1254-1258, 2015.

FONTES, E.H. et al. Electrochemical and in situ ATR-FTIR studies of ethanol electro-oxidation in alkaline medium using PtRh/C electrocatalysts. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 4, n. 1, 2015.

GERALDES, A.N. et al. Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 455-465, 2013.

GUPTA, G. **Design of Novel Catalysts by infusion of Presynthesized Nanocrystals into Mesoporous Supports**. Estado: Texas, ProQuest LLC., 2008.

HASA, B. et al. Electrochemical oxidation of alcohols on Pt-TiO₂ binary electrodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15395-15404, 2013.

HERZBERG, G. **Molecular Spectra and Molecular Structure. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules**. Estado: Florida, Krieger, 1991. v.II.

KAUPPINEN, J.K. et al. Fourier Self-Deconvolution: A Method for Resolving Intrinsically Overlapped Bands. **Applied Spectroscopy**, v. 35, n. 3, p. 271-276, 1981.

KOWAL, A. et al. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. **Nat Mater**, v. 8, n. 4, p. 325-330, 2009.

LAM, E.; LUONG, J.H.T. Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 10, p. 3393-3410, 2014.

LI, M. et al. The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO₂. **Electrochimica Acta**, v. 104, p. 454-461, 2013.

MAVRIKAKIS, D.; BARTEAU. Density Functional Theory Calculations for Simple Oxametallacycles Trends across the Periodic Table. *J. Phys. Chem. B*, v. 102, p. 394-399, 1998.

NILSSON, P.; NØRSKOV. **Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces**. Cidade: Amsterdam, Elsevier, 2008.

OLIVEIRA NETO, A. et al. The performance of Pt nanoparticles supported on Sb₂O₅.SnO₂, on carbon and on physical mixtures of Sb₂O₅.SnO₂ and carbon for ethanol electro-oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 17, p. 9177-9181, 2010.

OSWALDO, S. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2.ed. São Paulo: Editora Unesp, 2008.

PARK, J.Y. et al. Size effect of RhPt bimetallic nanoparticles in catalytic activity of CO oxidation: Role of surface segregation. **Catalysis Today**, v. 181, n. 1, p. 133-137, 2012.

PETER, R. et al. **Fourier Transform Spectrometry**. 2.ed. Cidade: Hoboken, John Wiley & Sons, Inc., 2007.

RIBEIRO, J. et al. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 24, p. 6997-7006, 2007.

RIBEIRO, V.A. et al. Preparation of PtRuNi/C electrocatalysts by an alcohol-reduction process for electro-oxidation of methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, n. 2, p.162-166, 2010.

SEN GUPTA, S.; DATTA, J. A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 594, n. 1, p. 65-72, 2006.

SHEN, S.Y. et al. Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 23, p. 12911-12917, 2010.

SHIMANOUCI, T. Tables of Molecular Vibrational Frequencies. **National Standard Reference Data System**, v. 1, p. 161, 1972.

SILVA, S.G. et al. Electrochemical and fuel cell evaluation of PtAu/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 19, p. 10121-10127, 2014.

OLIVEIRA NETO, A.O. et al. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh / C , PtSn / C e PtSnRh / C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclética Química**, v. 31, p. 81-88, 2006.

OLIVEIRA NETO, A.O. et al. PdBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 17, p. 10522-10526, 2011.

SOUZA, R.F.B.D. et al. New Approaches for the Ethanol Oxidation Reaction of Pt/C on Carbon Cloth Using ATR-FTIR. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 6, p. 5356-5366, 2012.

SPINACÉ, E. et al. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como Eletrocatalisadores em Células a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons. **Química Nova**, v. 27, n. 4, 2004.

TACCONI, L. FTIR study of the electrocatalytic oxidation of ethanol at iridium and rhodium electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, n. 1-2, p. 329-337, 1994.

TOOKE, P.B. Fourier self-deconvolution in IR spectroscopy. Trends in analytical chemistry, v.7, n. 4, 1988.

WALTON, W.H. Feret's Statistical Diameter as a Measure of Particle Size. **Nature**, v.162, n.4113, p. 329-330, 1948.

WANG, X.; HSING, I.-M. Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica acta**, v. 47, n. 18, p. 2981-2987, 2002.

WEBBOK. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 2017

ZAKARIA, Z. et al. Membranes for direct ethanol fuel cells: An overview. **Applied Energy**, v. 163, p. 334-342, 2016.

ZHANG, Y. et al. Synthesis of Pt–Pd bimetallic nanoparticles anchored on graphene for highly active methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 262, p. 279-285, 2014.

ZHANG, Y.G. et al. Nature of Surface Bonding on Voltammetrically Oxidized Noble Metals in Aqueous Media As Probed by Real-Time Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n.33, p. 8656-8663, 1993.

ZHOU, Z.-Y. et al. FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 27, p. 7995-7999, 2010.

PETER ATKINS, J.D.P., *Físico-química: volume 2*. Vol. 2. 2012: LTC.

SOUZA, R.F.B.D., J.C.M.S., F.C.S., M.L.C., A.O.N., and M.C.S. New Approaches for the Ethanol Oxidation Reaction of Pt/C on Carbon Cloth Using ATR-FTIR. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, p. 5356 - 5366, 2012

LAURSEN, A.B., VARELA, A.S., DIONIGI, F., FANCHIU, H., MILLER, C., TRINHAMMER, O.L., ROSSMEISL, J., and DAHL, S. Electrochemical Hydrogen Evolution: Sabatier's Principle and the Volcano Plot. *Journal of Chemical Education*, v. 89, n. 12, p. 1595-1599, 2012

XIAO-ZI YUAN, H.W., JIUJUN ZHANG *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications-Springer-Verlag London* 2008: Springer.

KIM, H.J., CHOI, S.M., NAM, S.H., SEO, M.H., and KIM, W.B. Effect of Rh content on carbon-supported PtRh catalysts for dehydrogenative electrooxidation of cyclohexane to benzene over polymer electrolyte membrane fuel cell. *Applied Catalysis A: General*, v. 352, n. 1-2, p. 145-151, 2009