

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

HERBERT ROCHA ARAUJO

**ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL EM ELETRODOS DE Pt E PtRh EM MEIO
ÁCIDO: ESTUDO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA E DA COMPOSIÇÃO DOS
CATALISADORES**

São Luís

2013

HERBERT ROCHA ARAUJO

**ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL EM ELETRODOS DE Pt E PtRh EM MEIO
ÁCIDO: ESTUDO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA E DA COMPOSIÇÃO DOS
CATALISADORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof^o. Dr^o. Roberto Batista de Lima

São Luís
2013

Araujo, Herbert Rocha

Eletro-oxidação de glicerol em eletrodos de Pt e PtRh em meio ácido: Estudo da variação de temperatura e da composição dos catalisadores/ Herbert Rocha Araujo. – 2013.

62 f.

Impresso por computador (Fotocópia).

Orientador: Roberto batista de Lima.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

1. Eletro-oxidação. 2. Glicerol. 3. Eletrocatalise. 4. Pt. 5. PtRh. 6. Temperatura. I Título

CDU 66.087.3

HERBERT ROCHA ARAUJO

**ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL EM ELETRODOS DE Pt E PtRh EM MEIO
ÁCIDO: ESTUDO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA E DA COMPOSIÇÃO DOS
CATALISADORES**

Aprovada em: / /

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr^o. Roberto Batista de Lima

DEQUI - UFMA

Prof^o. Dr^o. Cícero Wellington Brito Bezerra

DEQUI - UFMA

Prof^o. Dr^o. Flavio Colmati Junior

IQ - UFGO

AGRADECIMENTOS

A Deus por suas provisões.

Ao professor Dr.^o Roberto Batista de Lima pelos anos de broncas e elogios durante as pesquisas e pelo conhecimento compartilhado.

A minha família. Principalmente meus pais, meu irmão e minha noiva.

Aos Institutos de Química de São Carlos e de Campo Grande pela disponibilização de recursos.

Aos alunos do Grupo de Eletroquímica de Campo Grande, Gisele Mello por toda a ajuda na coleta e tratamento de dados, ao Luiz Carlos pelo auxílio em laboratório e estórias contadas e ao Pedro Henrique por ter me recebido com muita boa vontade.

Ao professor Dr.^o Giuseppe Abíola Câmara da Silva pela oportunidade e grande ajuda durante a conclusão dos experimentos.

Aos meus amigos do Grupo de Eletroquímica da UFMA e às amizades feitas e mantidas durante o mestrado.

A Capes, CNPq e FAPEMA pelo auxílio financeiro através da bolsa e recursos do laboratório.

“Cada criança que evitamos que desça ao patamar da auto-destruição e mediocridade, é uma pessoa a menos de quem você precisa proteger a si e sua família.”

Benjamin Carson

LISTA DE FIGURAS

	p.
Figura 1: Fórmula estrutural da molécula de glicerol.....	13
Figura 2: Esquema reacional proposto para oxidação de glicerol em diferentes produtos sobre eletrodos de Pt.....	14
Figura 3: Esquema de célula eletroquímica de três eletrodos encamisada.....	21
Figura 4: Desenho esquemático mostrando o arranjo para medidas de espectroscopia de infravermelho por reflectância externa.....	22
Figura 5: Áreas tracejadas utilizadas na normalização das áreas dos eletrodos. (a) Área de hidrogênio em Pt policristalina. (b) Área de hidrogênio em ligas de PtRh. (c) Área de CO em eletrodepósitos de PtRh.....	25
Figura 6: Voltamogramas cíclicos para $C_3H_8O_3$ 0,1 M + $HClO_4$ 0,1 M sobre a superfície de um eletrodo polido de platina policristalina. $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	27
Figura 7: Experimentos eletroquímicos na presença de $C_3H_8O_3$ 0,1 M + H_2SO_4 0,1M sobre a superfície de um eletrodo polido de platina policristalina em diferentes temperaturas. (a) Voltamogramas cíclicos. $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$. (b) Cronoamperogramas. $E = 0,6 \text{ V}$	29
Figura 8: Varredura linear para $C_3H_8O_3$ 0,5 M + H_2SO_4 0,5 M sobre a superfície de eletrodepósitos de platina nas temperaturas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) e $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (b). $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$	31
Figura 9: Curvas para as correntes de oxidação em experimentos potencioestáticos em função do tempo de deposição. Valores referentes às medidas estão em triplicata. (a) $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$. (b) $55 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$	32
Figura 10: Espectros de infravermelho (FTIRAS) para a oxidação de 0,1 M $C_3H_8O_3$ + 0,1 M $HClO_4$. $E_{ad} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $8,0 \text{ cm}^{-1}$. 100 interferogramas.....	34
Figura 11: Intensidade de banda em função do potencial para os produtos gerados durante a oxidação de glicerol sobre Pt em meio ácido.....	35
Figura 12: Voltamogramas cíclicos para diferentes ligas de Pt-Rh em H_2SO_4 0,5 M. $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C} (\pm 1)$. (a) Apenas eletrólito. (b) Solução saturada com CO (1º ciclo) – varredura anódica.....	37
Figura 13: Voltamogramas cíclicos nas ligas de PtRh em H_2SO_4 0,5 M + $C_3H_8O_3$ 0,1 M. $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$. 3º ciclo. Temperatura: (a) $25 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 1)$; (b) $35 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 1)$; (c) $45 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 1)$; (d) $55 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 1)$	38

Figura 14: Cronoamperogramas nas ligas de PtRh em H_2SO_4 0,5 M + $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 0,1 M. $E = 0,6$ V. Temperatura: (a) 25°C (± 1); (b) 35°C (± 1); (c) 45°C (± 1); (d) 55°C (± 1).....	40
Figura 15: Correntes médias normalizadas obtidas em triplicata durante experimentos potencioestáticos a 0,6 V por 15 minutos na presença de H_2SO_4 0,5 M + $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 0,1 M em diferentes temperaturas. (a) PtRh 95:05. (b) PtRh 90:10. (c) PtRh 80:20.....	41
Figura 16: Espectros de infravermelho para a oxidação de 0,1 M $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ + 0,1 M HClO_4 . $E_{\text{ad}} = 0,05$ V. Resolução: $8,0\text{ cm}^{-1}$. 64 interferogramas.....	43
Figura 17: Voltamogramas obtidos durante a coleta dos espectros em Pt na presença de 0,1 M $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ + 0,1 M HClO_4 . $v = 0,001\text{ V.s}^{-1}$. (a) Varredura anódica. (b) Varredura catódica. (c) Diferencial da absorbância das bandas de CO_2 durante a varredura anódica. (d) Diferencial da absorbância das bandas de CO_2 durante a varredura catódica.....	44
Figura 18: Espectros de infravermelho para a oxidação de 0,1 M $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ + 0,1 M HClO_4 em diferentes eletrodepósitos. $E_{\text{ad}} = 0,05$ V. Resolução: $8,0\text{ cm}^{-1}$. 64 interferogramas. (a) PtRh 99:01. (b) PtRh 96:04. (c) PtRh 91:09.....	46
Figura 19: Quantidade molar de CO_2 produzida em função do potencial em diferentes eletrodepósitos. (a) Durante a varredura anódica. (b) Durante a varredura catódica.....	48
Figura 20: Voltamogramas obtidos durante a coleta dos espectros na presença de 0,1 M $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ + 0,1 M HClO_4 . $v = 0,001\text{ V.s}^{-1}$. (a) PtRh 99:01 (c) PtRh 96:04 (e) PtRh 91:09. Diferencial da absorbância das bandas de CO_2 durante a varredura anódica e catódica. (b) PtRh 99:01 (d) PtRh 96:04 (f) PtRh 91:09.....	49
Figura 21: Quantidade molar de CO_2 produzida em função do tempo em diferentes eletrodepósitos.....	51

SUMÁRIO

	p.
LISTA DE FIGURAS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 A eletro-oxidação em glicerol.....	13
1.2 A eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas sobre ródio.....	16
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo Geral.....	19
2.2 Objetivos Específicos.....	19
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	20
3.1 Reagentes e soluções.....	20
3.2 Equipamentos utilizados.....	20
3.3 Eletrodos e células eletroquímicas utilizadas.....	21
3.4 Procedimentos experimentais.....	22
3.4.1 Preparação dos eletrodepósitos de Pt.....	22
3.4.2 Preparação dos eletrodepósitos de PtRh.....	22
3.4.3 Voltametria cíclica e cronoamperometria.....	23
3.4.4 Espectroscopia de infravermelho FTIR.....	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
4.1 Normalização das áreas dos eletrodos.....	25
4.2 Eletro-oxidação de glicerol em Pt.....	26
4.2.1 Efeito da temperatura em Pt.....	28
4.2.2 O efeito da rugosidade e da temperatura na eletro-oxidação de glicerol em Pt.....	30
4.2.3 Influência do tempo de deposição nas correntes catalíticas.....	31
4.3 Espectroscopia de infravermelho <i>in situ</i> (FTIRAS).....	33
4.4 Medidas em ligas bimetálicas de PtRh.....	36
4.4.1 Caracterização eletroquímica das ligas de PtRh.....	36
4.4.2 Eletro-oxidação de glicerol em superfícies de PtRh.....	37
4.5 Espectroscopia em Pt e eletrodepósitos de PtRh.....	42
4.5.1 FTIR da Pt.....	42

4.5.1.1	Produção de CO ₂ em função do potencial.....	43
4.5.2	Determinação da composição atômica dos eletrodepósitos.....	45
4.5.3	FTIR dos eletrodepósitos de PtRh.....	45
4.5.3.1	Produção de CO ₂ em função do potencial.....	47
4.5.3.2	Produção de CO ₂ com o tempo.....	51
5	CONCLUSÃO.....	52
	REFERENCIAS.....	54

RESUMO

A eletrooxidação de glicerol foi estudada em eletrodos lisos e rugosos de Pt e PtRh em meio ácido. O aumento na temperatura favorece a atividade catalítica para os eletrodos bimetálicos. No entanto para estes eletrodo foi observada uma menor estabilidade da corrente. Nas mesmas condições foi observado que o eletrodo contendo apenas Pt sofre uma desativação catalítica. Nos eletrodos bimetálicos foi observado que o aumento de Rh até 10 % favorece o aumento dos processos faradaicos em todas as temperaturas. Para os eletrodos de Pt com alta rugosidade, foi observado um crescimento quase linear da corrente com a área do eletrodo até uma temperatura de 55 °C. Por outro lado, uma maior estabilidade na corrente é observada para os eletrodos com rugosidade intermediária em condições ambientais. Técnicas de espectroscopia mostraram uma diversidade de produtos formados sobre Pt, tais como CO₂, aldeídos, ácidos carboxílicos, além, da possibilidade da formação de uma cetona. Diferenças nas intensidades das bandas de CO₂ revelam que o acréscimo de Rh em quantidades inferiores a 10 % melhora a seletividade da reação à produção de CO₂ tanto em função do potencial quanto em função do tempo.

Palavras-chave: glicerol, eletrocatalise, Pt, PtRh, temperatura.

ABSTRACT

The glycerol electrooxidation has been studied on smooth and high roughness platinum electrodes and PtRh electrodes in acid medium. The increasing temperature had have positive catalytic effect on bimetallic electrodes, but have been observed a negative effect to current stability. In same conditions the Pt electrodes have undergoes catalytic deactivation. In bimetallic electrodes the increasing of Rh until 10% had a positive effect on faradaic process in all temperatures. To high roughness platinum electrodes have been observed linear current with electrode area until temperature 55 °C. To other hand, a high current stability have been seen to intermediate roughness platinum electrode at room conditions. Spectroscopy techniques showed us different reactional products like CO₂, aldehydes, carboxylic acids and possibility a cetone. Differences on intensity bands from CO₂ showed us that Rh content less 10% favour at CO₂ yielding with the potential and time.

Keywords: glycerol, electrocatalysis, Pt, PtRh, temperature.

1 INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea vem encontrando problemas que provocam um lento desenvolvimento, principalmente no que diz respeito às matrizes energéticas. Dentre estes problemas, merecem destaque a eventual escassez dos combustíveis fósseis e também a degradação ambiental. Estes fatores estão intimamente ligados, uma vez que o uso de combustíveis fósseis em larga escala tem se tornado um dos principais problemas da poluição do meio ambiente. Desta maneira, as pesquisas em diversos países tem se concentrado em desenvolver novos sistemas mais eficientes e menos poluidores contribuindo assim para um desenvolvimento ecologicamente correto e rentável [1-3].

Dentre as mais diferentes alternativas, temos as células a combustível que podem ser utilizadas como fonte energética não apenas para sistemas estacionários, mas também portáteis (celulares, notebooks, etc.) e móveis (veículos) [4]. Neste dispositivo temos a conversão de energia química, advinda dos reagentes, em energia elétrica e calor. Isto acontece por meio de um par de reações químicas acopladas entre si com uma eficiência termodinâmica bem maior que em outros sistemas e ainda apresenta a vantagem de não agredir o meio ambiente já que os produtos formados são basicamente água se levarmos em conta uma célula a combustível de H_2/O_2 , e gás carbônico e água se levarmos em conta as células combustível a álcool [5,6].

No atual estágio de desenvolvimento tecnológico desses dispositivos, o hidrogênio é o grande destaque em virtude da densidade energética fornecida por ele e pela sua cinética de oxidação ser suficientemente rápida. Contudo, seu uso apresenta uma série de complicações tais como: armazenamento, transporte e infraestrutura para sua produção [7]. Atualmente, a forma mais econômica para se produzir hidrogênio é por meio de um processo da reforma de combustíveis fósseis, no entanto, o hidrogênio gerado ainda não é de pureza elevada, o que limita o seu uso, pois as impurezas encontradas acabam por “envenenar” os catalisadores utilizados provocando assim uma diminuição drástica da eficiência da célula a combustível [6].

A fim de substituir o hidrogênio como combustível, outras substâncias vêm sendo testadas como alcoóis e recentemente o boro hidreto. Essas substâncias além de virem de fontes renováveis como o etanol e o glicerol, possuem altas densidades energéticas. As Substâncias orgânicas despontam como promissoras alternativas para aplicações práticas nesses sistemas. O metanol, por ser a molécula alcoólica mais simples, já possui dispositivos movidos a esse combustível [8,9]. Entretanto, o metanol tem efeitos extremamente tóxicos e

isto levou a diferentes grupos de pesquisa ao redor do globo a pesquisarem outras fontes alcoólicas como o etanol [10-12], etileno glicol [13-15] e mais recentemente o glicerol [16-18].

Nesses sistemas energéticos, tanto em meio ácido como básico, o principal catalisador utilizado é a platina [19-22]. Entretanto, o uso deste metal traz duas complicações: o seu elevado custo financeiro e que em estudos práticos [23,24] mostram que, na temperatura ambiente, o CO e outros resíduos orgânicos formados durante a dissociação das moléculas alcoólicas se adsorvem muito fortemente à superfície do catalisador, inibindo dessa forma que o prosseguimento da reação. A oxidação desses resíduos em platina pura ocorre a potenciais próximos de 0,80 V versus o eletrodo de hidrogênio, isto inviabiliza a célula a combustível álcool, pois o oxigênio injetado no cátodo da célula reduz a potenciais próximos de 0,90 V versus o eletrodo de Hidrogênio. Assim o potencial gerado por este tipo de célula a combustível é extremamente baixo.

Com a finalidade de oxidar esses resíduos a potenciais mais baixos a platina tem sido utilizada em conjunto com outros metais (Rh, Ru, Mo, Sn, etc.). Esses metais auxiliares tem a capacidade de dissociar moléculas de água em sua superfície formando espécies oxigenadas que oxidam o CO e outros resíduos orgânicos adsorvidos em CO₂ [25-28]. Outra vantagem dessa combinação de catalisadores é que o custo do catalisador cai significativamente em virtude da menor quantidade de platina utilizada. Porém, os processos por trás dos mecanismos de envenenamento catalítico não se encontram completamente caracterizados o que conduz a diferentes abordagens experimentais a fim de elucidá-los [29-32].

Os processos de adsorção e posterior oxidação de moléculas orgânicas na superfície metálica do catalisador acontecem seguindo uma série de etapas tais como: adsorção e desidrogenação do composto orgânico, reações com OH adsorvido, transferência de elétrons e dessorção dos produtos [33,34]. Além disso, o uso de diferentes metais em conjunto com a platina pode favorecer qualquer uma destas etapas do processo de adsorção ou oxidação.

A avaliação da influência da temperatura nos processos de eletrocatalise pode revelar importantes informações quanto ao rendimento da conversão energética, uma vez que para cada sistema há uma temperatura ideal de operação. Os sistemas atuais que trabalham na menor faixa de temperatura funcionam entre 60 – 90 °C [35]. Isto ocorre porque a temperaturas mais baixas a cinética de transferência de carga é extremamente lenta, além do envenenamento dos catalisadores em condições ambiente, diminuindo a eficiência dos

dispositivos eletroquímicos. Durante o próprio funcionamento da célula ainda existe a geração de calor que não é redirecionado a nenhum uso posterior (termoelétricas ou mesmo equipamentos elétricos de menor porte) originando uma perda energética considerável. Apesar disto, as células a combustível não são máquinas térmicas como os atuais motores à combustão e, portanto, não são governadas pelo ciclo de Carnot. Desta maneira, elas são bem mais eficientes na conversão em trabalho (elétrico) da energia liberada nas reações eletródicas.

Em termos numéricos, a eficiência teórica para dispositivos térmicos é calculada em torno de 50 %, mas na prática devido a efeitos no transporte de calor e atrito mecânico há um decréscimo a 35 %. Nas células a combustível, por sua vez, a eficiência teórica é de, aproximadamente, 83 % e, na prática, chega-se a 50 %. Isto acontece em virtude da perda de potencial da célula, ao redor de 0,7 V, ocasionada pela influência das cinéticas reacionais, pela resistividade do sistema e pelos processos de transporte de massa [36].

1.1 A eletro-oxidação em glicerol

Uma substância que vem tomando importância na eletrocatalise, devido a crescente produção de biodiesel, é o glicerol ou 1,2,3 propanotriol (Figura 1). Isto porque a oxidação completa da molécula de glicerol gera 14 elétrons. Um valor aproximadamente 2,5 vezes maior que o gerado pelo metanol.

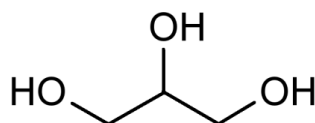


Figura 1: Fórmula estrutural da molécula de glicerol

A possibilidade do uso do glicerol como combustível tem despertado o interesse deste álcool nas pesquisas em eletrocatalise. Isto porque antes que ele seja empregado em sistemas práticos com catalisadores apropriados, é preciso entender, e se possível controlar, os mecanismos que estão por trás de seu processo de eletro-oxidação.

Neste processo um extenso número de produtos pode ser formado (Figura 2), dada a quantidade de grupos OH existentes na molécula deste álcool [37-39]. Esta é uma peça fundamental na compreensão das questões referentes à seletividade aos diferentes mecanismos da reação.

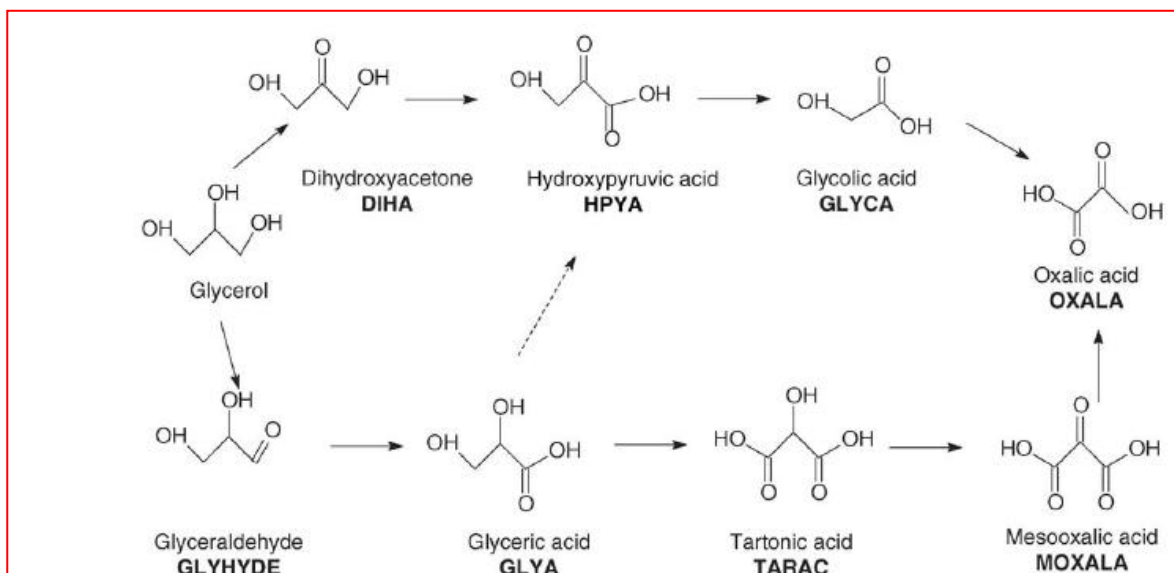
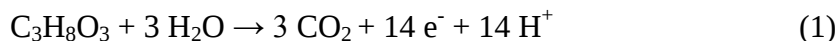


Figura 2: Esquema reacional proposto para oxidação de glicerol em diferentes produtos sobre eletrodos de Pt [39].

Como pode ser observado na figura acima, a oxidação incompleta do glicerol pode gerar diferentes compostos como: a dihidroxiacetona, o ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido oxálico, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido hidroxipirúvico e gliceraldeído. Destes, um dos mais importantes é a dihidroxiacetona, que é utilizada em indústrias de cosméticos, em síntese orgânica e como suplemento nutricional. Alguns destes subprodutos têm importante valor comercial, porém o alto custo na síntese dos mesmos tem sido uma barreira no mercado destas substâncias.

A densidade energética fornecida pela oxidação completa deste poliol (1) tem encorajado seu uso em pesquisas que visam possíveis aplicações em células a combustível, bem como sua disponibilidade, uma vez que ele pode ser produzido por fermentação microbiana [40] e como subproduto da transesterificação do biodiesel [41]. Além disso, a quebra da ligação C-C merece principal atenção, visto que ela é necessária, uma vez que o rendimento máximo depende da formação de CO_2 .



Diferentes abordagens experimentais bem como diferentes catalisadores tem sido empregados no estudo da eletro-oxidação do glicerol, visando melhor compreensão da seletividade e a incrementos nos níveis de corrente faradaica [42-45].

Neste contexto, estudos em superfícies de ouro policristalino foram conduzidos por Jeffery *et al.* [46] durante a oxidação de glicerol em meio alcalino. Nestas condições, os autores observaram por meio da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) que a maioria dos produtos formados durante a varredura anódica de potencial possui a cadeia carbônica (C-C-C) intacta. A formação de CO_2 acontece devido ao consumo de OH^- na camada fina permitindo a reação de água com o glicerol (ou seus fragmentos). Os espectros coletados não apresentaram bandas referentes à formação de CO_{ad} .

Martins *et al.* [47] usando mão da técnica de infravermelho *in situ* estudaram a eletro-oxidação do glicerol em eletrodo de platina policristalina em meio ácido. Segundo os autores, o caminho de reação que conduz a produção de CO_2 é acelerado a altos potenciais. Embora surjam bandas referentes à formação de um ácido carboxílico em vias paralelas. Contudo, os espectros mostram que a produção de CO_2 é o processo dominante.

Da mesma forma, Fernández *et al.* [48] estudaram a eletro-oxidação de glicerol isotopicamente marcado em Pt policristalina. Foi mostrada a coexistência das espécies $^{12}\text{CO}_2$ e $^{13}\text{CO}_2$ durante a oxidação em meio ácido, indicando que o CO_2 vem de todos os carbonos do álcool. Além disso, foi observado que fragmentos provenientes da quebra da molécula do glicerol são mais facilmente convertidos em CO se comparados ao processo com etanol. Entretanto, a baixos potenciais a cobertura do catalisador por espécies oxigenadas (Pt-OH_{ad}) é baixa, limitando a reação $\text{CO}_{\text{ad}} + \text{OH}_{\text{ad}}$ a uma velocidade muito lenta. Grande parcela do CO_2 gerado advém da interação de grupos $^{-13}\text{CH}_2\text{OH}$ com a platina, isto porque este grupo impõe um fator estérico sobre as espécies $^{-12}\text{CHOH}$ tornando menos provável a oxidação destas.

Em outro trabalho [49], os mesmos autores conduziram experimentos em materiais nanoparticulados, Os resultados mostraram que o CO_2 é formado a baixos potenciais devido a formação de CO_{ad} . Já em altos potenciais o CO é proveniente da quebra da cadeia carbônica em virtude da reação com Pt-O sem prévia adsorção de CO. Com respeito aos subprodutos, a baixos potenciais foram observadas a presença de gliceraldeído e ácido glicérico. Em potenciais intermediários foi observada a presença de ácido tartrônico.

Os efeitos da concentração de álcool foram avaliados por Gomes *et al.* [50] sobre platina em meio ácido. Os autores mostram que o aumento da concentração de glicerol

influencia negativamente na capacidade da platina de oxidar CO a CO₂ via mecanismo Langmuir-Hinshelwood. Em contrapartida, favorece os processos que conduzem à formação de gliceraldeído e, especialmente, ácidos carboxílicos segundo mecanismo de Eley-Rideal. Neste trabalho um máximo de corrente catalítica foi obtida para a concentração de 0,05 M do álcool. Acima desta concentração, a corrente catalítica decrescia exponencialmente.

Gomes e Tremiliosi-Filho [51] compararam a eletro-oxidação de glicerol sobre superfícies de Pt nos meios ácido e básico. Os autores mostram que a seletividade do catalisador não depende do pH, embora a atividade em meio básico seja maior do que em meio ácido. Os autores sugerem que os produtos observados em altos sobrepotenciais (> 1,2 V) são CO₂ e os ácidos tartrônico, glicólico, glioxílico e fórmico.

1.2 A eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas sobre ródio

Como dito anteriormente a platina isolada tem sido utilizada juntamente com outros metais com a finalidade de melhorar a oxidação de alcoóis. Neste contexto, o ródio tem recebido grande atenção uma vez que os estudos apontam que a presença deste metal favorece a ruptura da ligação C-C [52,53].

O Rh foi utilizado na eletro-oxidação de acetaldeído em eletrodepósitos de PtRh por Leão *et al.* [53]. Os autores mostraram que o aumento do ródio na composição do eletrodo contribuía para que o mecanismo que conduz a formação de CO₂ fosse favorecido. Além disso, por meio da técnica de voltametria cíclica eles observaram que as regiões de corrente oriundas da presença de CO₂ e ácido acético eram afetadas com o acréscimo de ródio ao eletrodo. Pela técnica de espectroscopia de infravermelho *in situ*, a integração das bandas das espécies geradas mostraram que com o aumento de ródio no eletrodo, a produção de CO₂ crescia até uma dada composição. Por outro lado, este aumento do metal no eletrodo desfavorecia a formação do ácido acético. Os autores concluem afirmando que ao mesmo tempo que o ródio favorece o rompimento da ligação C-C, ele inibe a ativação de água necessária para promover os demais passos da oxidação. Em altos potenciais a interação do ródio com o oxigênio é tão forte que limita este metal como fonte de oxigênio.

O ródio também foi utilizado em combinação com o Rutênio para promover a oxidação de acetaldeído sobre catalisadores eletrodepositados. Os autores [54] mostraram que o acréscimo de rutênio à platina melhora a atividade catalítica por favorecer a formação de ácido acético. Por outro lado, o incremento do ródio, em conjunto com a platina e o rutênio, inibia a produção do ácido acético. Tanto no eletrodo de PtRu quanto no de PtRuRh, os

acrécimo de rutênio e ródio, respectivamente, não causaram um aumento significativo da intensidade da banda de CO_2 a 0,6 V.

O efeito da temperatura e do tamanho das partículas de Pt-Rh /C foi estudado durante a eletro-oxidação de etanol e seus intermediários [55]. Foi mostrado que a presença do Ródio contribuía para a diminuição do potencial de oxidação de CO quando comparado com o eletrodo de Pt/C. Este processo foi ainda mais pronunciado nos materiais de maior composição em peso, possivelmente, devido a menor força da ligação Pt-CO. Os catalisadores bimetalícos apresentaram ligeiros acréscimos nos valores de corrente na eletro-oxidação de etanol e os espectros de infravermelho exibiram uma maior relação entre os produtos formados para este eletrodo, comportamento este que é atribuído à capacidade do ródio de romper a ligação entre carbonos.

A comparação entre a atividade catalítica de catalisadores a base de Pt depositada em nanopartículas de Rh e Ru suportadas em carbono e as respectivas ligas, Pt-Rh/C e Pt-Ru/C, na eletro-oxidação de etanol [56]. mostrou um leve aumento na atividade a baixos potenciais em 25 °C para os materiais depositados. Por outro lado os eletrodos de Pt/C apresentaram maiores valores de corrente a potenciais mais altos. A 60 °C as ligas apresentaram melhor eficiência, comportamento este que foi atribuído a uma parcial reorganização das monocamadas de Pt e também ao maior número de átomos de Rh e Ru na superfície das ligas. Segundo os autores do trabalho isto possibilitou um aumento na ação do mecanismo bifuncional.

Na eletro-oxidação do metanol [57] a liga de Pt-Rh não melhorou significativamente o potencial de oxidação quando comparado a platina devido ao envenenamento do ródio pelos produtos de adsorção provenientes do metanol, inibindo o mecanismo bifuncional. Em contrapartida a liga apresentou uma diminuição significativa do potencial no *stripping* de CO em comparação a Pt e Rh puros.

Ligas de Pt-Sn são reconhecidas como os melhores catalisadores binários para a oxidação de etanol, contudo, o estanho inibe em parte a ruptura da ligação C-C conduzindo à oxidação parcial deste álcool. Para melhorar a eficiência do catalisador o mesmo foi utilizado em conjunto com Rh formando assim ligas ternárias de Pt-Rh-SnO₂ e de Pt-SnO₂ [58]. Os espectros de infravermelho mostraram que a intensidade da banda proveniente da formação de CO₂ era muito maior para o catalisador contendo Rh. Por outro lado, a banda proveniente da formação de acetaldeído teve uma baixa intensidade, possivelmente, devido à seletividade deste catalisador, conduzindo a oxidação do CH₃CHO, que seria apenas um intermediário de reação a CH₃COOH. Além disso, a integração das bandas mostrou que a produção de ácido

acético cresce continuamente com o potencial e que a formação de CO_2 atinge um máximo em 0,8 V.

Rodrigues e Nart [59] avaliaram a oxidação do 2-propanol em meio ácido sobre Pt e em eletrodepósitos de Pt-Rh. Dados de espectros de massa mostraram que a adição de Ródio à Pt causa um decréscimo no potencial inicial de oxidação, porém, a partir de certa composição há uma perda da atividade da reação completa, pois há uma inibição do mecanismo que conduz à formação de acetona que é o produto principal. Por outro lado, este aumento na quantidade de ródio beneficia a seletividade para CO_2 , embora não cause um aumento na quantidade total do mesmo em relação à Pt.

A oxidação de etanol em meio alcalino também foi avaliada por Suo e Hsing [60] sobre eletrodos de Rh/C, Pd/C e Pd-Rh/C. Os experimentos de voltametria cíclica mostraram que as maiores correntes de oxidação do álcool a baixos potenciais foram encontradas para o catalisador de Rh/C. Contudo, a altos potenciais há uma queda na eficiência deste eletrodo, possivelmente, devido à inibição causada por espécies oxigenadas adsorvidas fortemente. Em contrapartida o catalisador de Pd-Rh/C não mostrou queda até potenciais maiores do que - 0,1 V.

A influência de metais nobres (Pd, Ir, Pt, Au e especialmente Rh) suportados em carbono ativado foi estudada na oxidação seletiva de glicerol [61]. Paládio e Ródio mostraram atividades elevadas na oxidação deste álcool em meio básico em comparação à platina devido ao rápido envenenamento desta por oxigênio. O catalisador de Ródio apresentou ainda uma elevada seletividade a formar produtos de grande interesse comercial. A atividade do catalisador de Rh/ AC_0 é bastante suprimida pelo aumento da pressão de oxigênio. Por outro lado, o incremento da temperatura melhora a atividade ao passo que diminui a seletividade a produtos de maior interesse. Os resultados a 40 °C e 50 °C mostraram que o ródio sofre uma desativação em virtude do alto nível de oxigênio presente na reação nessas temperaturas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar os efeitos da temperatura e da composição de platina e ródio nos mecanismos de reação durante a eletro-oxidação de glicerol em meio ácido.

2.2 Objetivos Específicos

- Identificar adsorbatos provenientes da dissociação do glicerol na superfície catalítica.
- Identificar os produtos de reação dos sistemas em estudo e compará-los.
- Analisar os efeitos que a rugosidade de eletrodos de Pt tem na cinética da reação eletroquímica.
- Caracterizar eletroquimicamente os fenômenos que ocorrem na superfície dos catalisadores
- Analisar a estabilidade potencioestática dos sistemas.
- Relacionar as correntes faradáicas encontradas em ligas bimetálicas de PtRh.
- Relacionar a quantidade de CO₂ produzido no experimento com o aumento de potencial.
- Avaliar os efeitos produzidos pela variação de temperatura em ligas de PtRh e em eletrodos de Pt.
- Examinar a influencia da adição de Rh combinado a Pt nos mecanismos e cinética da reação.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções empregadas nos experimentos foram preparadas com água deionizada (18 M Ω) a partir do sistema Millipore-MilliQ.

As células e demais vidrarias utilizadas nos experimentos foram imersas em uma solução de permanganato de potássio (KMnO₄) e hidróxido de potássio (KOH) para oxidação de impurezas.

As soluções de limpeza da célula eletroquímica foram feitas com uma mistura de H₂SO₄ 97 % (Merck) e H₂O₂ 30 % PA (Proquímios).

Os eletrólitos suporte utilizados foram obtidos a partir de H₂SO₄ 97% (Merck) e HClO₄ 70 % (Merck).

Para as soluções alcoólicas foram utilizados glicerol 87% (Merck) nos experimentos eletroquímicos e glicerol 99,5 % (Labsynth) nos espectroscópicos.

Os eletrodepósitos de platina foram feitos a partir de uma solução diluída obtida de H₂PtCl₆.6H₂O (20 mM, Johnson-Matthey).

As soluções de deposição de ródio foram preparadas com H₂PtCl₆.6H₂O (Sigma-Aldrich) e RhCl₃ (Sigma-Aldrich).

As soluções foram desaeradas com gás nitrogênio (White Martins).

Monóxido de carbono 99,5 % (White Martins) foi utilizado nos experimentos de stripping de CO.

3.2 Equipamentos utilizados

Foi utilizado um potenciostato Princeton Applied Research Model 263A na realização de todos os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria.

As variações de temperatura foram reguladas por um Banho Ultratermostático SL 152/10.

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Perkin-Elmer equipado com um detector de LaTiO₃ e em um Nicolet Nexus 670 equipado com um detector MCT.

3.3 Eletrodos e células eletroquímicas utilizadas

Uma célula eletroquímica de três eletrodos encamisada foi usada na coleta dos dados potenciodinâmicos e potencioestáticos em todas as temperaturas (Figura 3). Para a realização das eletrodeposições foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Os espectros foram coletados em células adaptadas para a exposição das janelas planar e prismática, respectivamente de CaF_2 e BaF_2 , ao feixe de infravermelho (Figura 4).

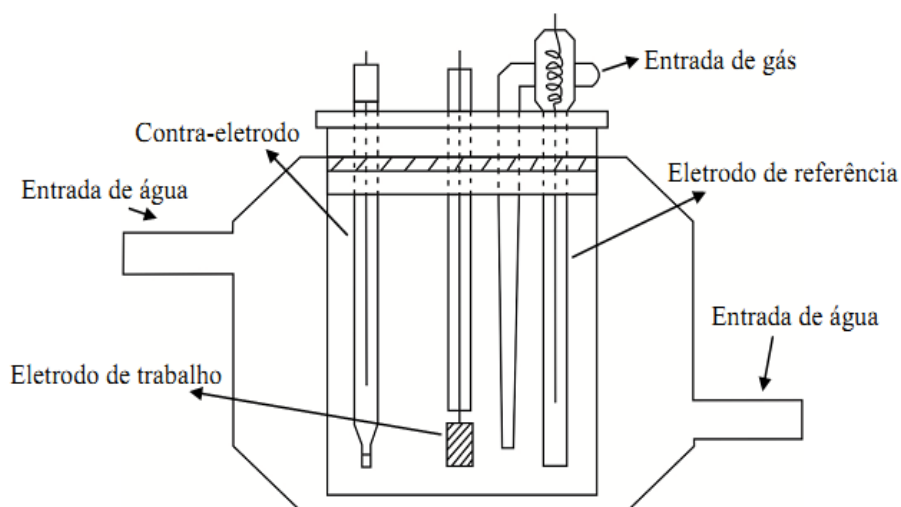


Figura 3: Esquema de célula eletroquímica de três eletrodos encamisada.

Os eletrodos de trabalho utilizados durante as medidas eletroquímicas foram ligas de PtRh com 5, 10 e 20% de ródio, Pt policristalina e Pt eletrodepositada. O eletrodo auxiliar foi uma malha de platina. O eletrodo de referência foi obtido com produção de hidrogênio a partir da própria solução eletrolítica.

Nos experimentos espectroscópicos foram utilizados eletrodepósitos de Pt e Rh sobre um disco de ouro de $0,79 \text{ cm}^2$ de área geométrica e Pt policristalina como eletrodos de trabalho. Um anel de Pt foi usado como eletrodo auxiliar.

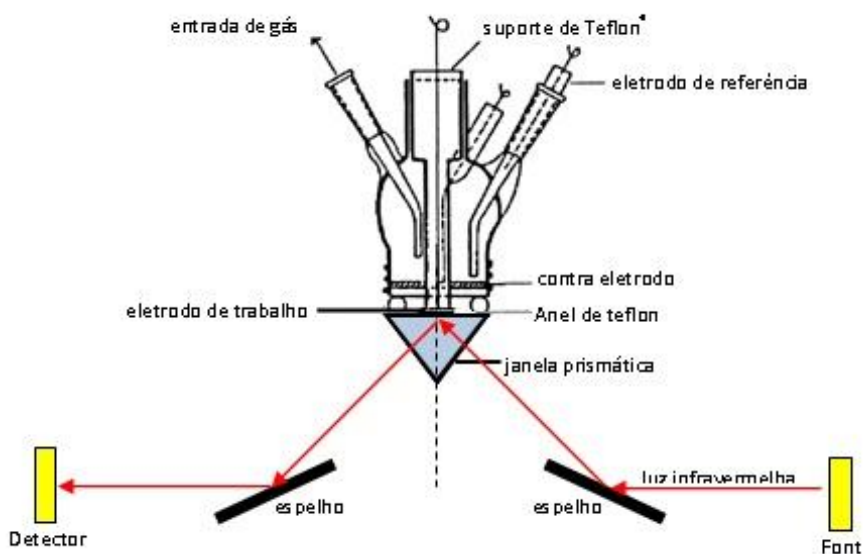


Figura 4: Desenho esquemático mostrando o arranjo para medidas de espectroscopia de infravermelho por reflectância externa.

3.4 Procedimentos experimentais

3.4.1 Preparação dos eletrodepósitos de Pt

A eletrodeposição foi feita mediante a aplicação de um potencial constante (0,2 V), primeiramente por 10 s, sobre uma placa de ouro (0,5 x 0,5 cm) imersa na solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2 mM em HClO_4 0,1 M. Do mesmo modo, este procedimento foi repetido para 30, 60, 120, 180 e 300 s.

3.4.2 Preparação dos eletrodepósitos de PtRh

Soluções de deposição com a concentração total de metais de 10 mM foram preparadas com os sais precursores de ródio (RhCl_3) e platina (H_2PtCl_6) em HClO_4 0,1 M. Foram realizados cálculos de modo que as concentrações de ródio nas soluções obtidas fossem iguais a 0,5 mM, 1 mM e 2mM e de platina, respectivamente 9,5 mM, 9 mM e 8 mM. Após montada a célula e o HClO_4 0,1 M inserido, foram realizadas varreduras potenciodinâmicas no disco de ouro, a fim de se obter o perfil característicos de superfícies de ouro em meio ácido. Uma vez que a célula já estava desaerada e a caracterização eletroquímica concluída, os eletrodos foram transferidos para a célula de eletrodeposição

contendo a solução de Platina e Ródio. O disco de ouro foi colocado em posição de menisco e, então, foi conduzido um experimento potenciostático a 0,2 V por 10 minutos. Deste modo, foram preparados eletrodos de composições nominais iguais a 5, 10 e 20 % de ródio. Antes de serem realizadas novas deposições, o disco de ouro foi polido com aluminas de 9,5, 3 e 1 μm .

3.4.3 Voltametria cíclica e cronoamperometria

Primeiramente, o eletrólito foi desaerado durante 10 a 15 min com gás nitrogênio. Após isto, enquanto o gás era mantido na atmosfera da célula, foram realizadas varreduras potenciométricas (a 0,050 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) de 0,05 V a 0,9 V até que a superfície adquirisse um perfil estável. Neste momento foi adicionado na célula eletroquímica o glicerol.

Na presença do álcool, foram realizadas três varreduras na temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$) e então o potencial foi fixado em 0,6 V, para a obtenção dos dados potenciostáticos durante 15 minutos.

Utilizando este mesmo procedimento, foram coletados dados potenciométricos e potenciostáticos nas temperaturas de $35 (\pm 1)$, $45 (\pm 1)$ e $55 (\pm 1)$ $^{\circ}\text{C}$ para as três ligas de PtRh. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

3.4.4 Espectroscopia de infravermelho FTIR

Após obtidos os eletrodepósitos, foram feitas as caracterizações voltamétricas em HClO_4 0,1 M de 0,05 a 1,2 V vs ERH a 0,020 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Para determinação da área ativa real dos eletrodos, a célula foi saturada com monóxido de carbono por 3 min a 0,05 V contendo apenas o eletrólito-suporte e o excesso foi retirado com gás nitrogênio por 10 min. Foram coletados, após isto, dois voltamogramas cíclicos no mesmo intervalo de potencial, para mostrar o pico de oxidação de CO e posterior retorno ao perfil voltamétrico original. Novamente a solução foi saturada com CO e N_2 na sequencia, para coleta dos espectros nestas condições. Na última etapa, o glicerol foi adicionado à célula para a obtenção de espectros entre 0,05 V e 1,2 V. Deu-se início aos experimentos espectroscópicos apenas após a estabilização do sinal do infravermelho para garantir reprodutibilidade das condições da camada fina. Os espectros resultantes são resultado de uma média de 64 acumulações entre 900 e 3000 cm^{-1} .

Um salto de potencial de 0,05 a 1,0 V foi realizado para promover a total oxidação do CO, enquanto isto foram coletados espectros de infravermelho por um certo

período de tempo até que a banda referente a produção de CO_2 ($\sim 2343 \text{ cm}^{-1}$) estabilizasse. Posteriormente foi adicionado, à célula, glicerol 0,1 M. No mesmo intervalo de potencial utilizado durante a caracterização voltamétrica, foi feita uma varredura cíclica a $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ para coleta dos espectros em diferentes potenciais. Por fim, espectros em regime potencioestático foram adquiridos a 0,6 V na presença do álcool até o momento em que a banda de CO_2 tornou-se estável.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Normalização das áreas dos eletrodos

Tendo em vista que não é adequado comparar diretamente os níveis de corrente obtidos em cada eletrodo, foi feita a normalização das áreas destes eletrodos pelos métodos de integração da área de hidrogênio (Figuras 5a e 5b) e da área de CO (Figura 5c).

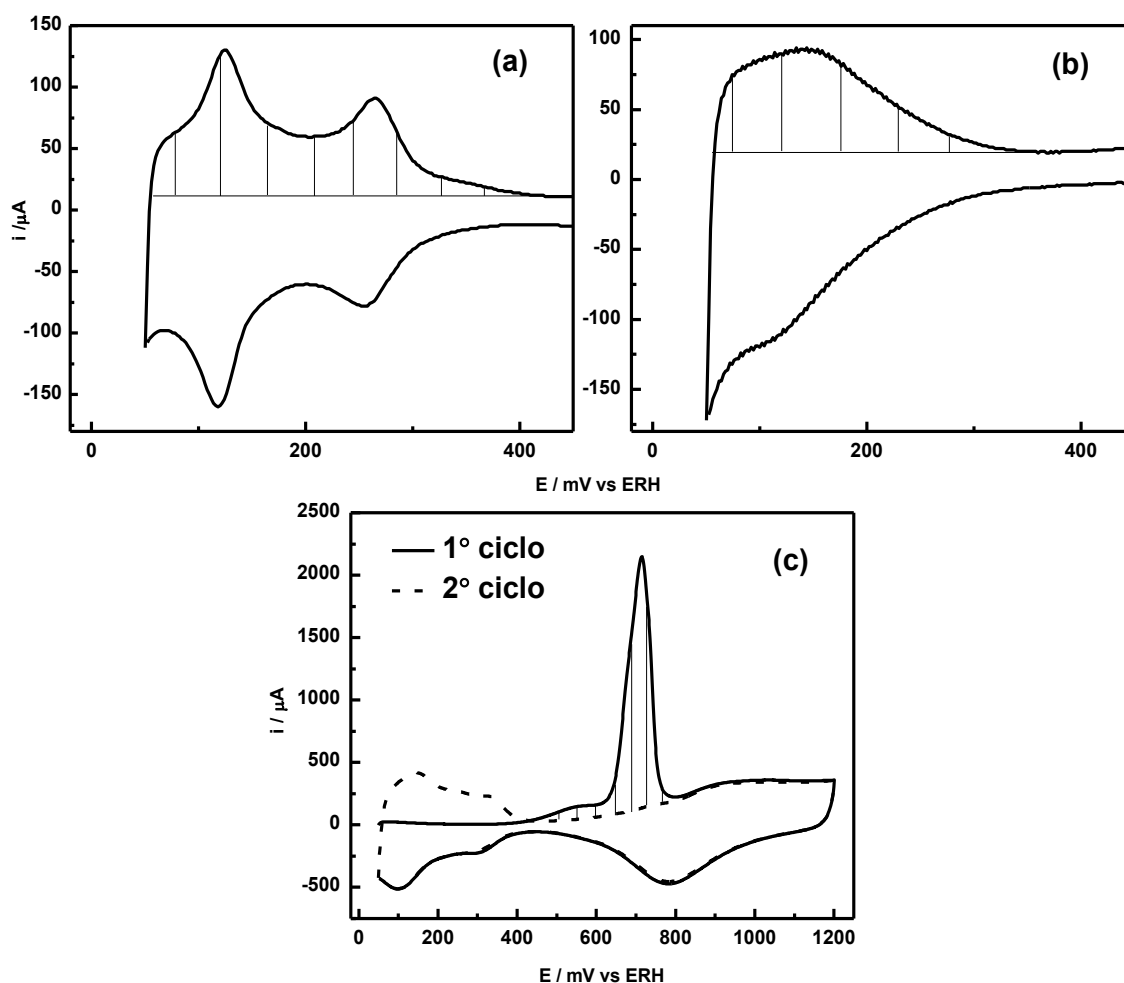


Figura 5: Áreas tracejadas utilizadas na normalização das áreas dos eletrodos. (a) Área de hidrogênio em Pt policristalina. (b) Área de hidrogênio em ligas de PtRh. (c) Área de CO em eletrodepósitos de PtRh.

A área integrada encontrada tem como unidade o produto entre as unidades do potencial e da corrente. Logo na figura encontramos áreas em $\mu\text{A.mV}$. Esta área é dividida

pela velocidade de varredura do experimento (50 mV.s^{-1}), fornecendo, assim, um valor de carga ($\mu\text{A.s}$) em microcoloumb (μC).

Em platina, é preciso a carga de $210 \mu\text{C}$ para oxidar uma monocamada de hidrogênio adsorvida por cm^2 e de $420 \mu\text{C}$ para oxidar uma monocamada de CO por cm^2 . Logo, basta relacionarmos estes valores com a carga, em C, obtida anteriormente, e assim, encontramos a área ativa real do catalisador. Desta forma, as relações (1) e (2) são utilizadas para encontrarmos as áreas reais a partir da integração das áreas de hidrogênio e CO, respectivamente.

$$\text{Área ativa real} = \frac{1 \text{ cm}^2 \cdot \text{carga obtida pela área integrada } (\mu\text{C})}{210\mu\text{C}} \quad (1)$$

$$\text{Área ativa real} = \frac{1 \text{ cm}^2 \cdot \text{carga obtida pela área integrada } (\mu\text{C})}{420\mu\text{C}} \quad (2)$$

4.2 Eletro-oxidação de glicerol em Pt

Na Figura 6 são apresentados os voltamogramas cíclicos de Pt em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em presença e ausência de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

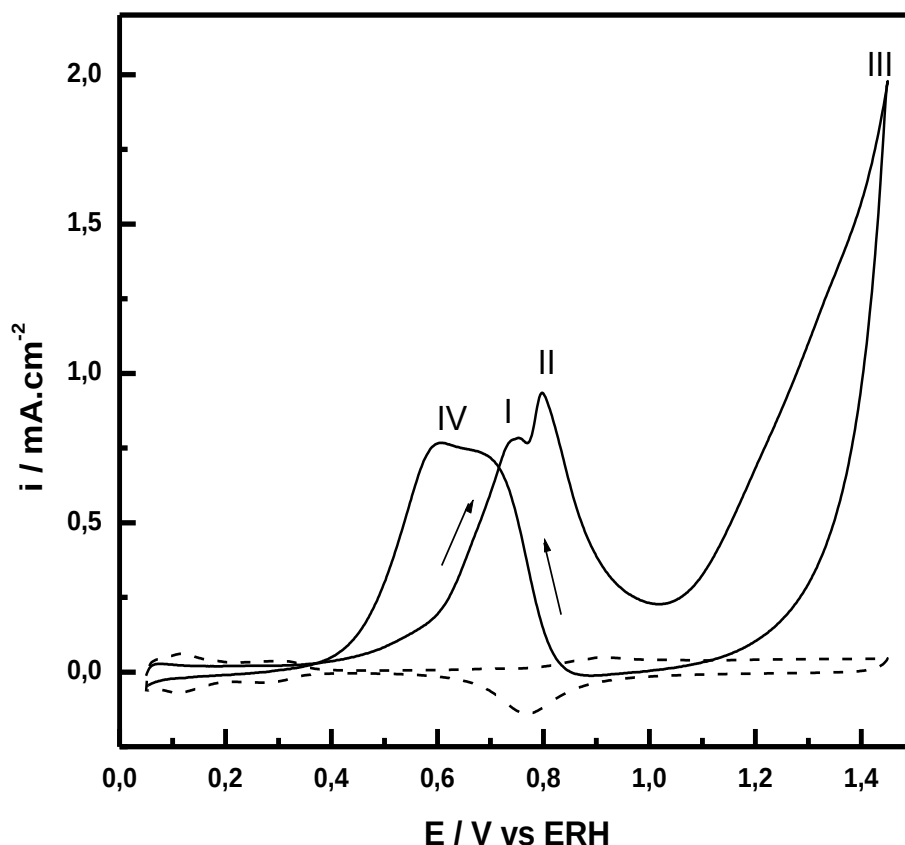


Figura 6: Voltamogramas cíclicos para $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 0,1 M + HClO_4 0,1 M sobre a superfície de um eletrodo polido de platina policristalina. $v = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Na ausência de glicerol (linha tracejada) é observado o perfil eletroquímico típico de eletrodo de Pt em meio ácido. Na faixa de potencial de $0,05 \text{ V} \rightarrow 0,40 \text{ V}$ são observados os picos de adsorção/dessorção de hidrogênio característicos. Entre $0,40 \text{ V}$ a $0,80 \text{ V}$ não existem correntes faradáicas, apenas correntes capacitivas, indicando que nesta região não ocorrem processos de transferência de carga, região conhecida como dupla camada elétrica. A partir de $0,90 \text{ V}$ óxidos de Pt são formados, que são reduzidos na varredura reversa.

Em presença de glicerol (linha contínua) nota-se a ausência dos picos de hidrogênio ($0,05 \text{ V} \rightarrow 0,40 \text{ V}$), indicando que as moléculas do álcool se adsorvem no lugar do hidrogênio nos sítios catalíticos da Pt. É observado um aumento da corrente a partir de $0,35 \text{ V}$ até a formação de um pico duplo em $0,75 \text{ V}$ (I) e em $0,8 \text{ V}$ (II). Isto acontece devido à presença de moléculas oxigenadas provenientes da adsorção e posterior dissociação de água na superfície do eletrodo, necessárias à oxidação dos resíduos alcoólicos adsorvidos via mecanismo Langmuir-Hinshelwood. Por outro lado, este aumento na corrente pode estar recebendo a contribuição de processos que acontecem via mecanismo Eley-Rideal, isto

significa que espécies são formadas sem a necessidade da simultânea adsorção de álcool e fragmentos de água. Estas correntes estão associadas à formação de CO_2 , formado a partir da oxidação de CO_{ad} , e outros produtos de oxidação incompleta, principalmente ácidos carboxílicos e aldeídos [47, 50]. Em outras condições experimentais [47] foi visto ainda o surgimento de um pré-pico em 0,3 V, sugerindo que a eletro-oxidação de CO_{ad} a CO_2 em Pt começa a acontecer em aproximadamente 0,45 V. Após 0,8 V, há um decréscimo da corrente até um mínimo em 1,0 V. Isto ocorre em virtude da inibição da adsorção do álcool pelas moléculas de água resultante da forte competição pelos sítios ativos nestes potenciais. Novamente é observado um aumento na corrente faradáica a partir de 1,0 V até 1,45 V (III), promovido pela reação entre espécies adsorvidas provenientes do álcool e óxidos superficiais de Pt. A produção de CO_2 e ácidos carboxílicos, mais uma vez parece ser a responsável por estas correntes [50], entretanto não se pode afirmar que se deva unicamente a estas espécies. A varredura reversa mostra uma diminuição nos níveis de corrente até 0,9 V, correspondendo à região de redução dos óxidos de Pt formados na etapa anterior. Com a superfície catalítica livre, a adsorção do álcool é favorecida, ocorrendo então uma reativação (histerese), resultando em um máximo de corrente em 0,6 V (IV). A corrente abaixo deste potencial sofre uma diminuição que pode ser relacionada à formação de adsorbatos fortemente adsorvidos nestes potenciais.

4.2.1 Efeito da temperatura em Pt

A Figura 7 mostra a influência da temperatura nos perfis potenciodinâmico e potenciostático na eletro-oxidação de glicerol em Pt.

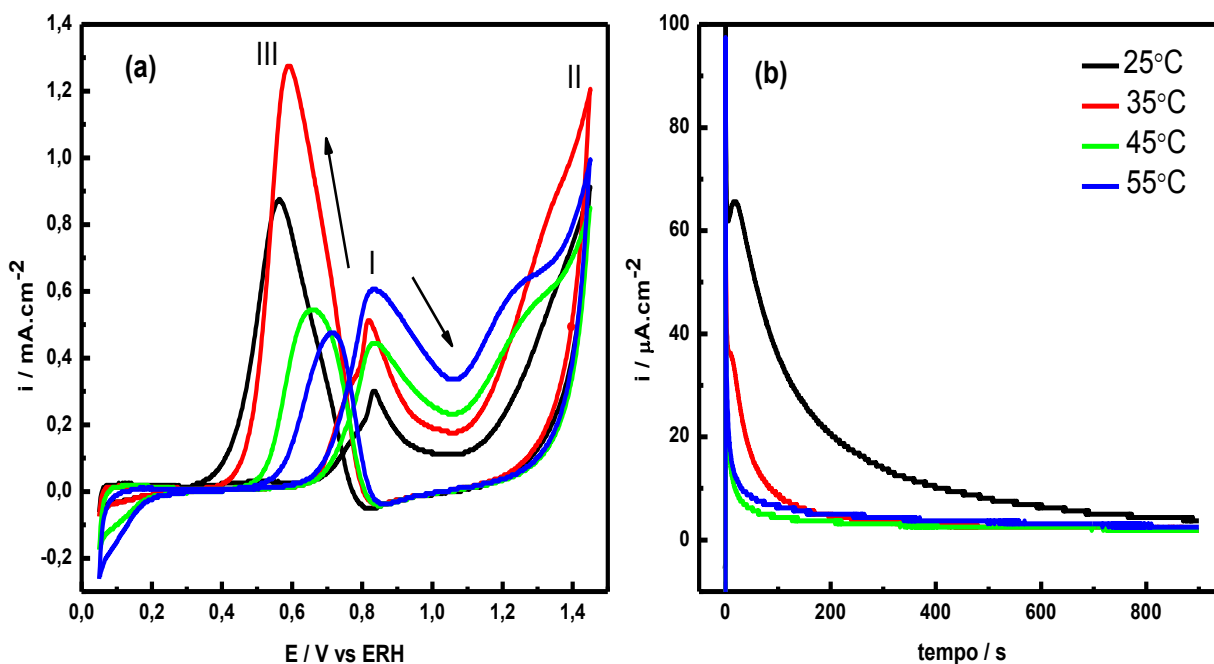


Figura 7: Experimentos eletroquímicos na presença de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 0,1 M + H_2SO_4 0,1M sobre a superfície de um eletrodo polido de platina policristalina a diferentes temperaturas. (a) Voltamogramas cíclicos. $v = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Cronoamperogramas. $E = 0,6 \text{ V}$.

A partir da Figura 7 (a) é observado que a temperatura não provoca um deslocamento considerável no potencial de início da oxidação do glicerol, tem-se apenas uma leve antecipação, mas acarreta em um acréscimo nos níveis de correntes a partir de 0,6 V e formação do pico I. No intervalo de 1,0 a 1,45 V, é observado que nas temperaturas mais altas surge um “ombro” em aproximadamente 1,25 V, indicando que a temperatura favorece um processo nesta região. A literatura [62] mostra que a temperatura contribui para o aumento da carga de formação de óxidos de Pt que acontece exatamente nestes potenciais. Assim, com a maior interação com espécies doadoras de oxigênio, a oxidação dos intermediários de reação é favorecida. Dado a quantidade de mecanismos que podem estar acontecendo nestes potenciais, não se é possível afirmar quais destes, ou se todos eles são favorecidos e/ou inibidos pela temperatura. Na varredura reversa, o aumento da temperatura desloca em 0,05 V o início da reativação da superfície do eletrodo e formação do pico III, bem como um decréscimo dos valores densidade de corrente do mesmo a partir de 45 °C. Assim, o aumento da temperatura ocasiona uma diminuição da histerese entre os picos anódico (I) e catódico (III), devido a diferenças na formação/dissolução de óxidos com as mudanças de temperatura [62].

A fim de estimarmos a atividade catalítica de Pt frente à eletro-oxidação de glicerol e a estabilidade em função da temperatura, experimentos cronoamperométricos foram conduzidos a 0,6 V durante 15 minutos, conforme mostrado na Figura (7b). O efeito da temperatura parece ser duplo: maiores temperaturas prejudicam a oxidação do álcool, conforme pode ser visto as menores densidades de corrente ao longo do experimento e principalmente nos minutos iniciais, no entanto, permite maior estabilidade. O glicerol gera em sua dissociação além de CO, adsorbatos bem mais complexos e de difícil oxidação. Logo, esta queda na corrente pode ser relacionada à formação destes adsorbatos, do tipo C_xH_y , ou $C_xH_yO_z$, que envenenam a superfície catalítica com o tempo [49, 63, 64]. No caso especial do CO_{ad} , a literatura [65] mostra que a oxidação do adsorbato é favorecida com a temperatura apenas acima de 50 °C em experimentos conduzidos com a saturação deste gás na solução eletrolítica. A oxidação desta espécie proveniente da adsorção e dissociação do álcool, por outro lado é muito mais resistente e, assim, menores recobrimentos da superfície por CO são nítidos apenas a partir de 75 °C. Desta forma, é muito provável que o CO também contribua para a baixa atividade apresentada pela Pt no intervalo de temperatura deste estudo. Por outro lado, a desativação com o tempo pode ser relacionada não apenas ao envenenamento do catalisador, mas também, a mudanças na seletividade da reação, conduzindo a subprodutos de oxidação.

4.2.2 O efeito da rugosidade e da temperatura na eletro-oxidação de glicerol em Pt

A Figura 8 mostra as varreduras anódicas obtidas para os diferentes eletrodepósitos preparados. São apresentados somente os resultados obtidos nas temperaturas de 25 °C (a) e 55 °C (b).

Podemos observar que, a 25 °C, o aumento na quantidade de platina depositada sobre a superfície de ouro desloca o potencial de início da oxidação para potenciais menos positivos quando comparamos o primeiro pico observado ao redor de 0,8 V. A antecipação ocorre até o eletrodepósito de 120 s. Este efeito é bem mais pronunciado na temperatura de 55 °C, contudo quanto maior a rugosidade do eletrodo nestas condições, menos positivo foi o potencial de início da oxidação. Isto mostra uma importante característica da Pt, pois esta antecipação sugere que o catalisador consegue adsorver espécies oxigenadas em potenciais mais baixos e oxidar fragmentos do álcool adsorvidos, possivelmente pela ativação térmica da água [65], estes óxidos de superfície são gerados a potenciais inferiores. Além disso, podemos notar que assim como no eletrodo de platina polido, um pico de oxidação é formado ao redor de 1,2 V

na maior temperatura devido ao maior recobrimento por óxidos superficiais. Os resultados mostram que esta é uma característica determinada pela temperatura em eletrodos de Pt.

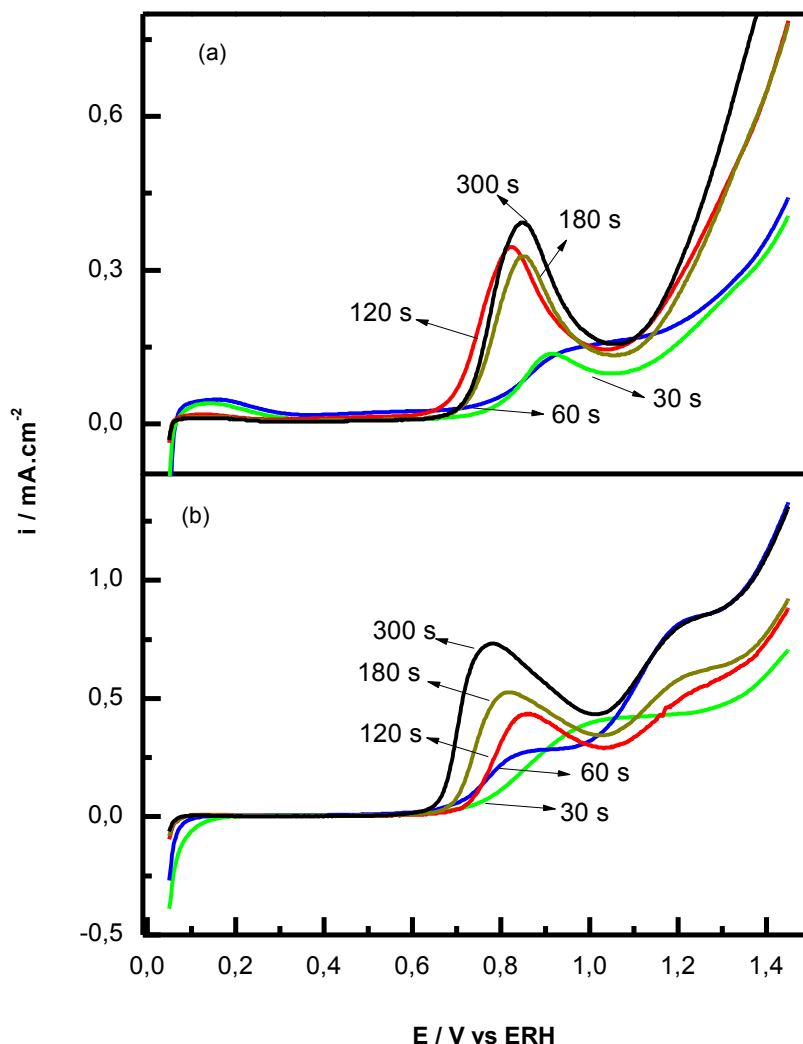


Figura 8: Varredura linear para $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 0,5 M + H_2SO_4 0,5 M sobre a superfície de eletrodepósitos de platina nas temperaturas de 25 °C (a) e 55 °C (b). $v = 0.05 \text{ V.s}^{-1}$.

4.2.3 Influência do tempo de deposição nas correntes catalíticas

A partir das correntes obtidas ao final de 15 minutos de oxidação de glicerol sobre os eletrodepósitos de platina em meio ácido foi construído um gráfico da corrente em função do tempo de deposição. As medidas foram feitas em triplicata sequencialmente. Logo após final de cada cronoamperometria, outro experimento foi realizado somando três

procedimentos. Isto para que avaliemos o envenenamento do catalisador. Os resultados são exibidos na Figura 9.

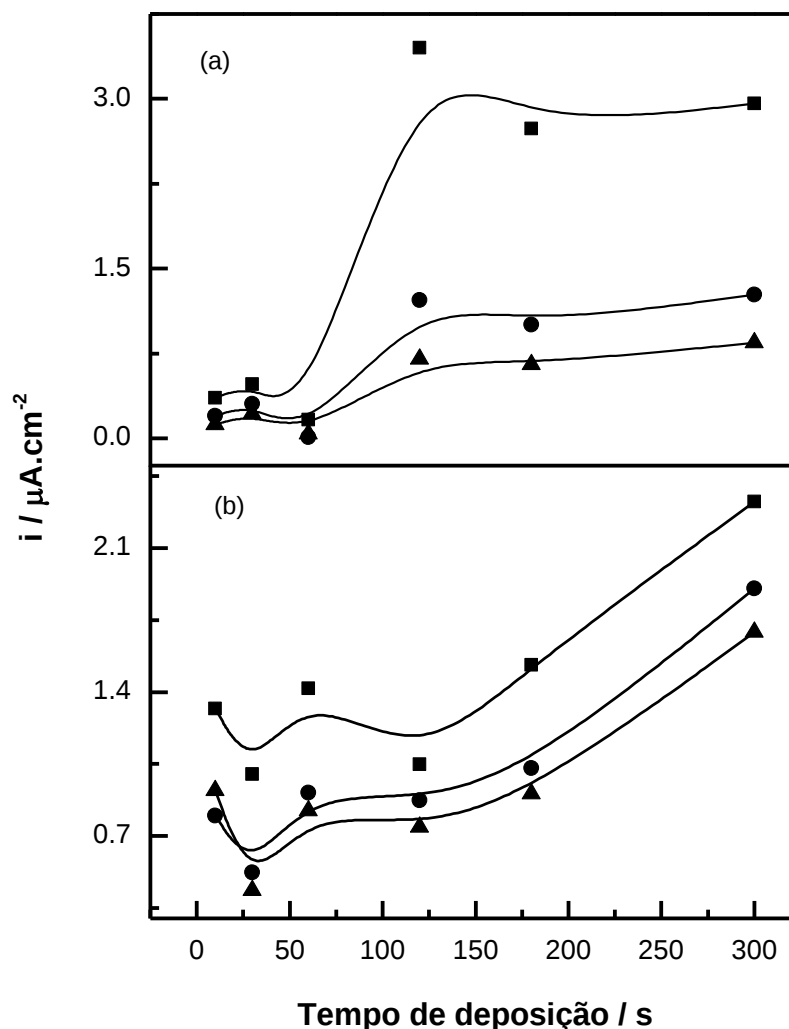


Figura 9: Curvas para as correntes de oxidação em experimentos potenciostáticos em função do tempo de deposição. Valores referentes às medidas estão em triplicata. (a) $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$. (b) $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$. $E = 0,6\text{ V}$.

Podemos observar na Figura 9 (a) que até 60 s de deposição, à temperatura ambiente, não ocorrem variações significativas na corrente de oxidação. Os valores encontram-se baixos e não ultrapassam $0,5\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Um aumento significativo da corrente só é observado a partir de um tempo de deposição superior a 60 s e posteriormente atinge um máximo ao redor de 120 s de deposição. A partir deste tempo, o comportamento da corrente torna-se constante. Além disso, podemos observar que as variações de corrente são mais acentuadas entre os

tempos de deposição maiores. Isto pode estar acontecendo devido ao rápido envenenamento sofrido pela platina com o tempo.

Em altas temperaturas, Figura 9 (b), notamos que os valores de corrente maiores estão relacionados aos eletrodos com uma maior área superficial. Na região de pequenas áreas observa-se um valor quase que constante na corrente. O comportamento se aproxima muito de um perfil linear. Não são observadas diferenças entre as correntes, tão marcantes quanto à 25 °C, indicando que o aumento na temperatura poderia contribuir para a oxidação das espécies adsorvidas na superfície do catalisador, bem como, na formação de espécies solúveis como aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos.

4.3 Espectroscopia de infravermelho *in situ* (FTIRAS)

No contexto da eletrocatalise de alcoóis, a técnica de espectroscopia de infravermelho *in situ* tem demonstrado nos últimos anos ser uma importante ferramenta. A versatilidade da técnica tem contribuído para um melhor entendimento de mecanismos complexos como os associados à eletrooxidação de alcoóis de cadeia curta como metanol e etanol. Entre as técnicas correlatas disponíveis, a mais utilizada é a espectroscopia de infravermelho por reflectância reflexão/absorção (**FTIRAS**) [64-67]. Portanto, são apresentados na Figura 10 uma coletânea de espectros obtidos em função do potencial para a oxidação de 0,1 M de glicerol em meio ácido sobre um eletrodo de Pt policristalina. Os resultados apontam para a formação de diferentes produtos conforme o potencial do eletrodo aumentava para potenciais mais anódicos.

Na região situada entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ podemos observar duas pequenas bandas direcionadas para cima que são atribuídas aos estiramentos dos grupos CH da molécula de glicerol sendo consumida na região de camada fina entre o eletrodo e a janela prismática. A forte banda situada a 2345 cm^{-1} corresponde a formação de CO_2 [46] oriundo da oxidação do monóxido de carbono (2040 cm^{-1} e 1861 cm^{-1}) [68] adsorvido na superfície do eletrodo de Pt ou oriundo de outros adsorbatos provenientes da dissociação incompleta da molécula de glicerol na superfície do eletrodo.

Os produtos solúveis formados por reações paralelas são identificados pelas bandas em 1741 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} e 983 cm^{-1} . A banda em 1741 cm^{-1} atribuída ao grupo carbonila de aldeídos, ácidos carboxílicos ou cetonas formados durante a oxidação do glicerol [69]. Já as bandas em 1245 cm^{-1} e 983 cm^{-1} são atribuída ao estiramento COOH de ácidos

carboxílicos [69]. A banda em 1012 cm^{-1} tem sido atribuída ao gliceraldeído [51], embora possa estar associada a outro produto.

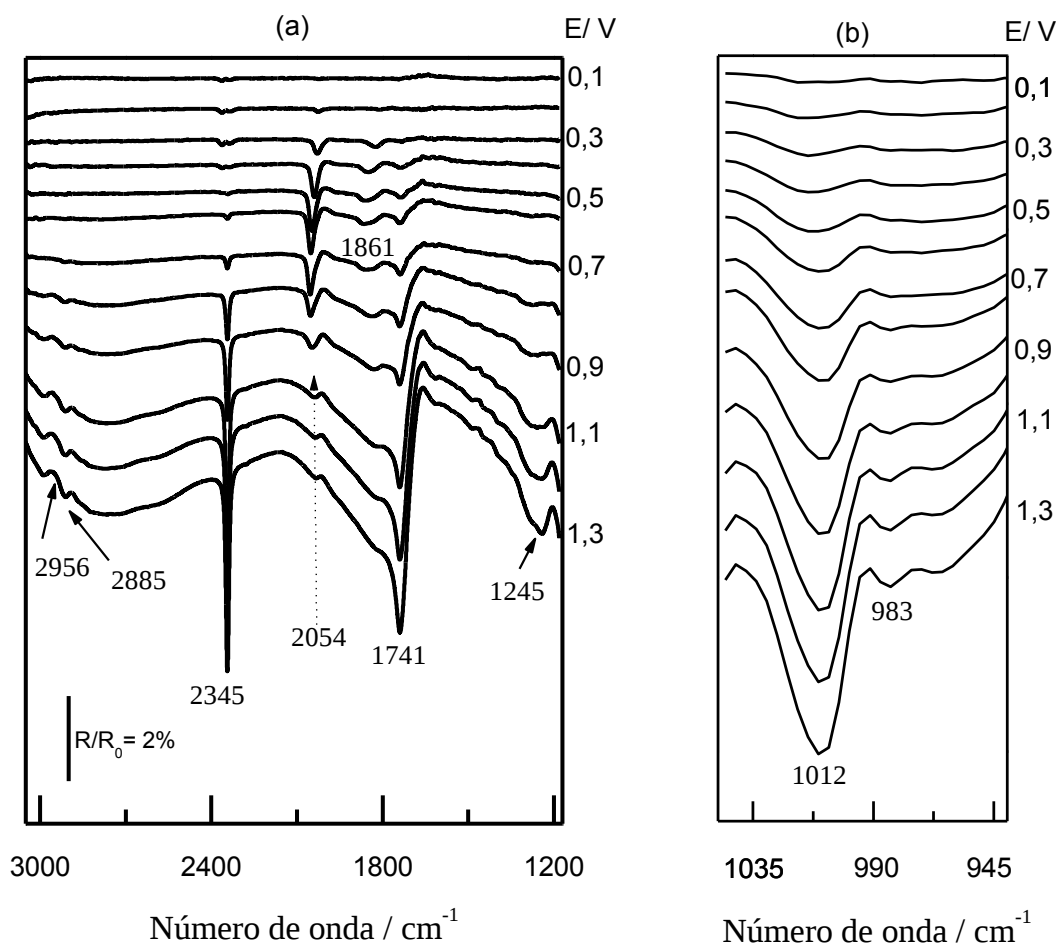


Figura 10: Espectros de infravermelho (FTIRAS) para a oxidação de $0,1\text{ M C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 0,1\text{ M HClO}_4$. $E_{\text{ad}} = 0,05\text{ V}$. Resolução: $8,0\text{ cm}^{-1}$. 100 interferogramas.

Para se observar o comportamento da formação do monóxido de carbono adsorvido e dos produtos solúveis em função do potencial, as bandas observadas na Figura 10 foram integradas. Esses resultados são apresentados na Figura 11 (a) e (b). Os resultados obtidos para o monóxido de carbono são comparados com oxidação de uma monocamada de CO puro adsorvido sobre o eletrodo de Pt.

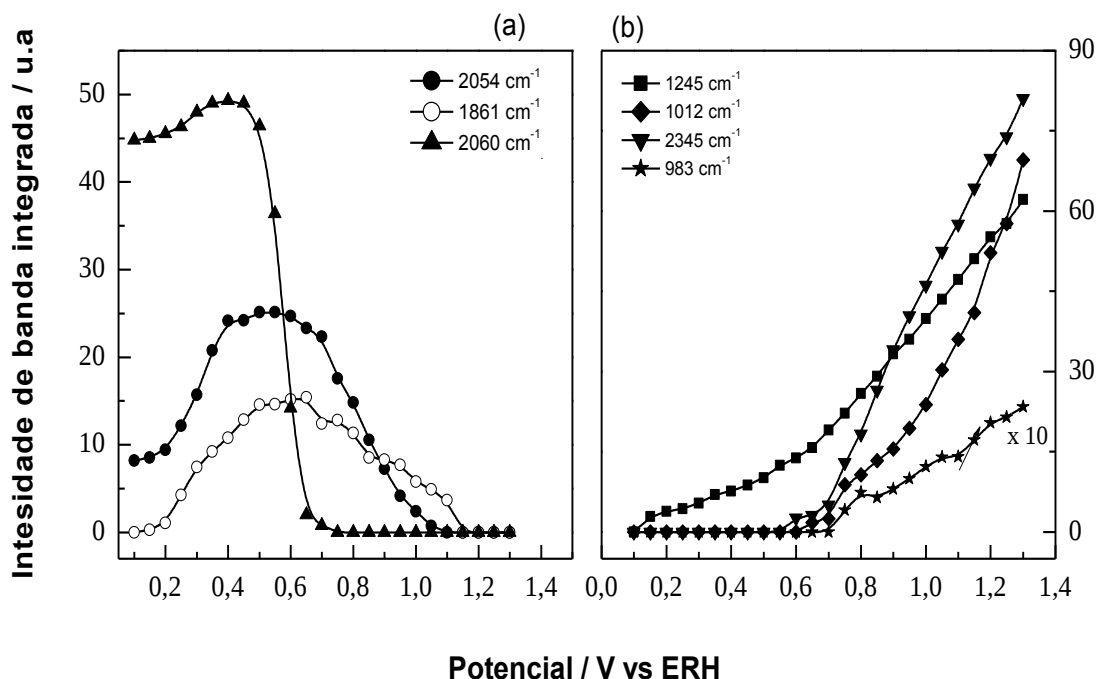


Figura 11: Intensidade de banda em função do potencial para os produtos gerados durante a oxidação de glicerol sobre Pt em meio ácido.

Na Figura 11(a) podemos observar que tanto o adsorvido na forma linear como adsorvido na forma ponte estão presentes a baixos potenciais. Com o aumento do potencial o recobrimento de ambos adsorbatos aumenta até atingir um máximo ao redor de 0,60 V e em seguida, ambas as intensidades começam a decrescer simultaneamente. Este decréscimo está relacionado à oxidação de CO a CO₂ por espécies oxigenadas adsorvidas na superfície do catalisador. Esta oxidação ocorre por meio do mecanismo Langmuir-Hinshelwood onde duas espécies adsorvidas interagem entre si formando uma terceira que neste caso é o CO₂ [70]. Além disso, podemos observar que a intensidade de banda para CO linear e ponte são cerca 50 % e 40 % respectivamente menores quando comparado aos valores de intensidade obtidos para a oxidação uma monocamada de CO adsorvido.

Na Figura 11 (b) são apresentadas as intensidades de banda dos produtos solúveis observadas ao longo do potencial. É nítido na Fig. 7 (b) que tanto o CO₂ (2345 cm⁻¹) como o ácido (s) carboxílico (s) (1245 cm⁻¹ e 983 cm⁻¹) são produzidos ao redor do mesmo potencial (0,60 V vs ERH) o que era de se esperar pois ambos os produtos necessitam de espécies oxigenadas adsorvidas (H₂O_{ad}, OH_{ad}) para serem formadas [63]. Por outro lado, 1012 cm⁻¹ não segue a mesma tendência em respeito ao potencial. A banda surge já a potenciais bem

baixos (0,15 V vs ERH) possuindo uma relação de intensidade quase linear com o potencial. Como a presença de espécies oxigenadas só ocorre a potenciais acima de 0,5 V, a espécie responsável por esta banda não necessita de espécies doadoras de oxigênio para se formar. A banda em 1012 cm^{-1} foi atribuída por Fernández *et al.* [49] à formação de gliceraldeído, pois a formação de um aldeído ocorre por meio da desprotonação de um álcool. Porém, trabalhos envolvendo a oxidação de glicerol em meio alcalino ou ácido têm demonstrado a presença de 1,3-dihidroxi-2-propanona ou glicerona durante a oxidação de glicerol [71,72]. A glicerona é gerada pela desprotonação do carbono central da molécula de glicerol e, possui um padrão vibracional na mesma região de 1000 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C–CO–C [69]. Em trabalho recente [49], os autores atribuíram o valor da frequência vibracional em 1012 cm^{-1} ao estiramento assimétrico da ligação C–C–O da molécula do ácido glicérico que seria formado pela reação do glicerol com espécies Pt–O ao redor de 0,6 V vs ERH via um mecanismo reacional tipo Eley-Rideal. Por outro lado, os dados observados na Fig.7 (b) mostram que a espécie responsável pela banda em 1012 cm^{-1} já é observada a potenciais ao redor de 0,20 V e a magnitude do seu sinal não tem grandes mudanças quando o potencial ultrapassa a faixa de 0,6 V vs ERH.

4.4 Medidas em ligas bimetálicas de PtRh

4.4.1 Caracterização eletroquímica das ligas de PtRh

A Figura 12 (a) mostra os dados potenciodinâmicos para as três ligas de PtRh empregadas durante os experimentos eletroquímicos em presença de HClO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$. Podem-se observar as típicas regiões de hidrogênio e de óxidos em Platina em soluções ácidas. Para o eletrodo com maior quantidade de ródio é observado um pico em aproximadamente 0,1 V que é característico deste metal, possivelmente devido a processos de adsorção/dessorção do hidrogênio em fases intermetálicas de Pt-Rh [55].

É observado na Figura 12b que os catalisadores bimetálicos não promovem uma redução significativa nos potenciais de oxidação de CO em comparação à Pt. A literatura mostra que os valores das energias de adsorção de CO para superfícies de Rh são maiores que em Pt [73]. Embora não se saibam os valores destas energias para ligas contendo estes metais, é provável que sejam ainda maiores devido ao Rh. Isto dificulta a oxidação completa de CO nestes catalisadores, mesmo que haja espécies oxigenadas adsorvidas em baixos potenciais.

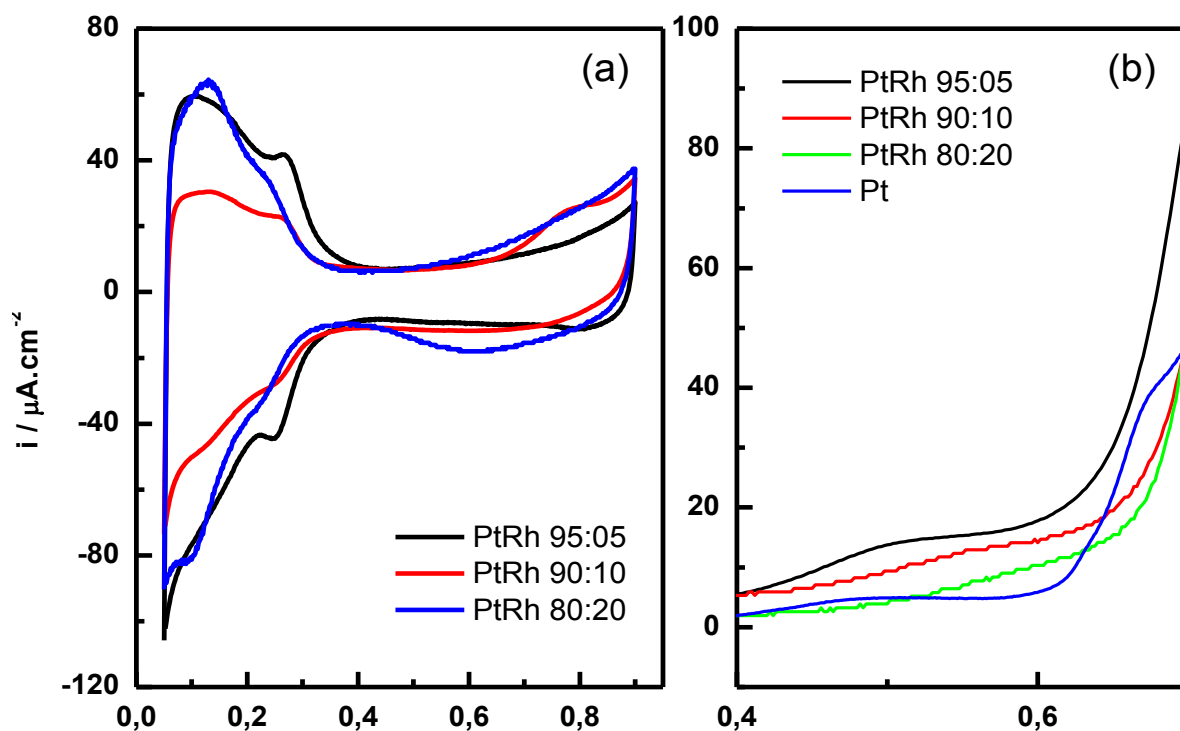


Figura 12: Voltamogramas cíclicos para diferentes ligas de Pt-Rh em H₂SO₄ 0,5 M. $v = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C} (\pm 1)$. (a) Apenas eletrólito. (b) Solução saturada com CO (1º ciclo) – varredura anódica.

4.4.2 Eletro-oxidação de glicerol em superfícies de PtRh

A eletro-oxidação do glicerol também foi estudada em superfícies de PtRh em diferentes composições e em diferentes temperaturas, e os resultados são mostrados na Figura 13.

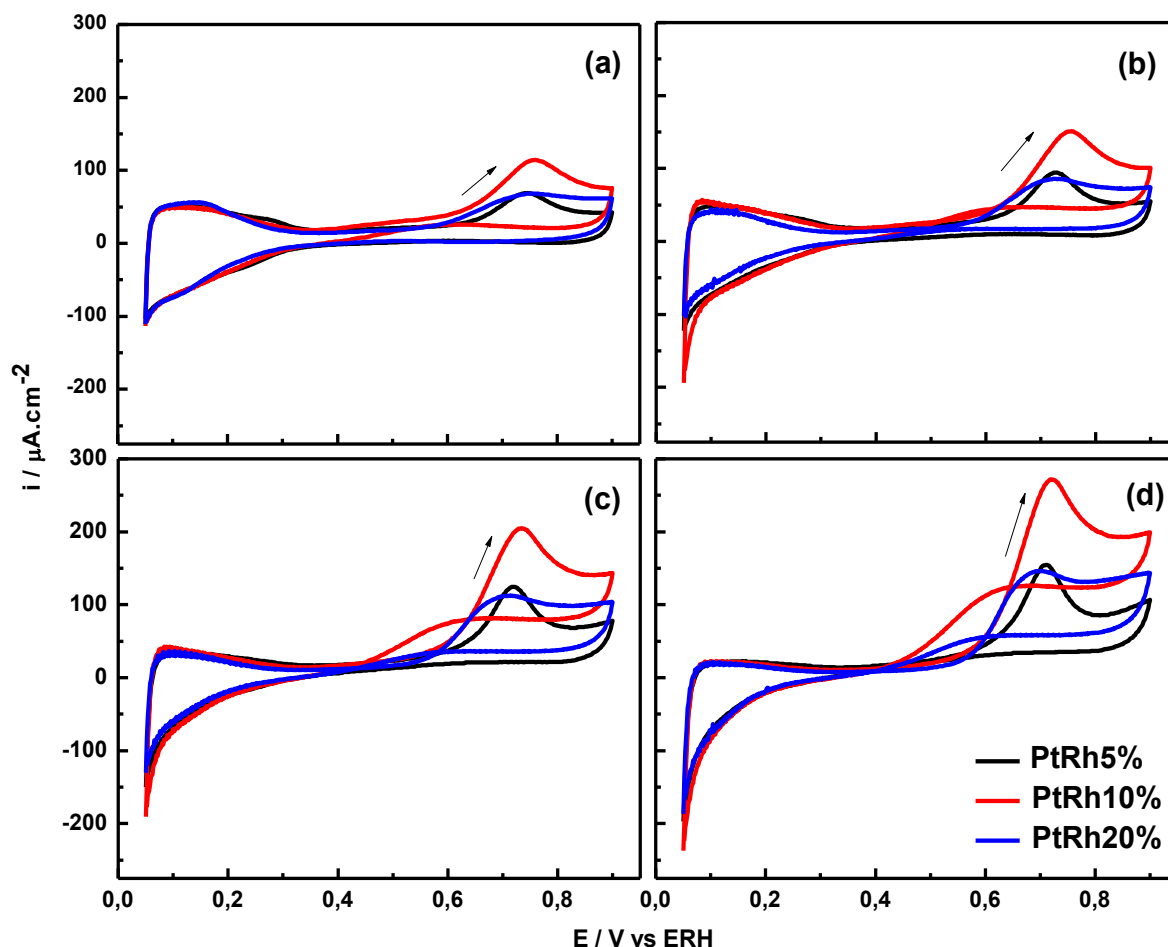


Figura 13: Voltamogramas cíclicos nas ligas de PtRh em H_2SO_4 0,5 M + $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 0,1 M. $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$. 3º ciclo. Temperatura: (a) 25 °C (± 1); (b) 35 °C (± 1); (c) 45 °C (± 1); (d) 55 °C (± 1).

Assim como para Pt (Figura 6), a presença do álcool bloqueia a adsorção/dessorção de hidrogênio na superfície do eletrodo nos potenciais característicos destas reações (0,05 V $\rightarrow$ 0,4 V). Acima deste potencial ocorre um leve aumento da densidade de corrente atingindo um máximo em aproximadamente 0,75 V. Com o aumento da temperatura há um incremento nos valores de densidade de corrente e um pequeno deslocamento de aproximadamente 0,05 V do pico da varredura direta. Na varredura reversa é observada uma maior reativação dos catalisadores com o aumento da temperatura. Em baixos potenciais o incremento da temperatura ocasiona um aumento ainda mais lento de corrente.

A composição dos eletrodos exibe uma profunda relação com os processos catalíticos. Isto poderia ser atribuído à existência do mecanismo bifuncional que promove um aumento na atividade eletroquímica, pois a formação de óxidos de Rh atuaria de maneira a

fornecer espécies oxigenadas possibilitando a rápida oxidação de intermediários de reação [55, 56], contudo, estes trabalhos também consideram que a contribuição do Rh na atividade do eletrodo não se deve apenas a este mecanismo, pois os potenciais de início de oxidação de CO para estes catalisadores não são tão distantes quando comparados ao da Pt, mas este comportamento estaria mais intimamente associado às propriedades eletrocatalíticas. Isto significa que a maior atividade catalítica pode ser devido à menor força da ligação Pt-CO que está relacionada por sua vez às modificações nas bandas 5d dos átomos de Pt causadas pela presença do Rh.

O catalisador contendo 10 % de ródio apresenta os maiores valores de densidade de corrente em altos potenciais, pois foi observado que o enriquecimento do catalisador com Rh limita este metal como fonte de oxigênio devido à forte ligação Rh-O, diminuindo, assim, a capacidade do catalisador de oxidar os resíduos orgânicos em potenciais elevados. A energia de ligação de Pt-O é de 167 kJ.mol^{-1} , enquanto que em Rh-O é de 293 kJ.mol^{-1} [74, 75]. Isto pode ocasionar ainda uma alta energia de ativação para o acoplamento CO-O em catalisadores bimetalícos, dificultando a reação de oxidação do CO em eletrodos com maior conteúdo de Rh. Conforme foi observado, a temperatura afeta a região de formação de óxidos em Pt em altos potenciais, com o aumento na carga de formação de óxidos, mais espécies doadoras de oxigênio estão disponíveis para reagirem com quaisquer outras espécies adsorvidas ou em solução, isto justifica as maiores correntes encontradas nestas regiões.

Correntes de oxidação de glicerol em estado estacionário foram obtidas através de curvas potencioestáticas como exibido na Figura 14.

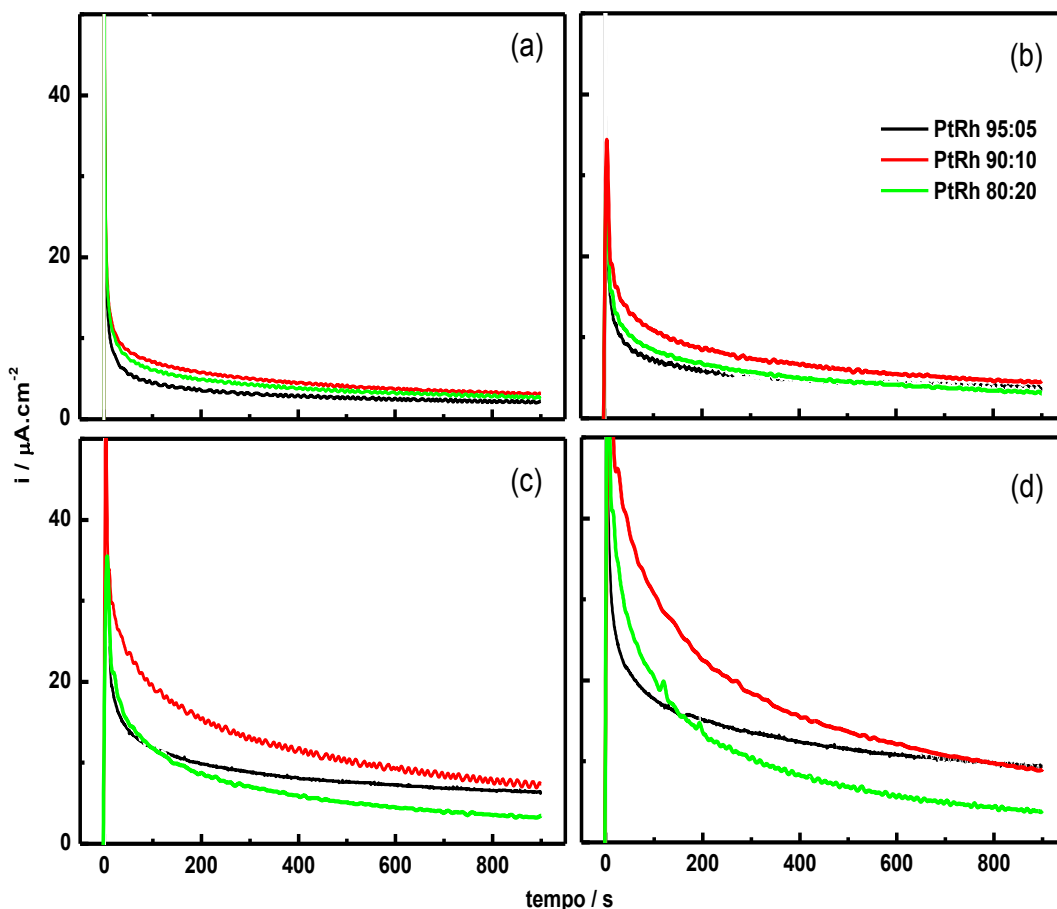


Figura 14: Cronoamperogramas nas ligas de PtRh em H_2SO_4 0,5 M + $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 0,1 M. $E = 0,6$ V. Temperatura: (a) $25^\circ\text{C} (\pm 1)$; (b) $35^\circ\text{C} (\pm 1)$; (c) $45^\circ\text{C} (\pm 1)$; (d) $55^\circ\text{C} (\pm 1)$.

A partir das Figuras 14 é observada uma estabilidade maior na corrente quando a reação é conduzida nas temperaturas mais baixas. O aumento da temperatura apesar de favorecer processos eletroquímicos levando a um aumento da corrente faradáica nos eletrodos de PtRh, ocasiona, por outro lado, a menor estabilidade destas. Assim como observado nos experimentos potenciodinâmicos, o eletrodo contendo 10 % de Rh exibe os maiores valores de densidade de corrente dentre as ligas de PtRh. A literatura mostra ainda que a presença de Rh no catalisador desempenha um papel duplo nos processos de eletro-oxidação, pois à medida que este metal ajuda na clivagem da ligação entre carbonos, a sua presença pode inibir a ativação de água que é necessária para que os demais passos de oxidação aconteçam [53].

Considerando as temperaturas mais elevadas (Figuras 14 (b) e 14 (d)), as densidades de corrente ainda são baixas se comparadas com o desempenho catalítico em outros catalisadores. As baixas velocidades de reação provocam um menor desempenho, mesmo se houver um aumento na eficiência da produção de CO_2 . Isto significa dizer que um

catalisador que apresente uma elevada seletividade para a reação total de oxidação, pode não apresentar a melhor atividade catalítica. Logo, deve-se considerar se a velocidade da reação está sendo governada pelos processos de oxidação completa ou incompleta da molécula e também a velocidade com que uma espécie volta a se adsorver no catalisador (*turnover frequency*).

A Figura 15 mostra o comportamento das correntes em regime potencioestático em função da temperatura.

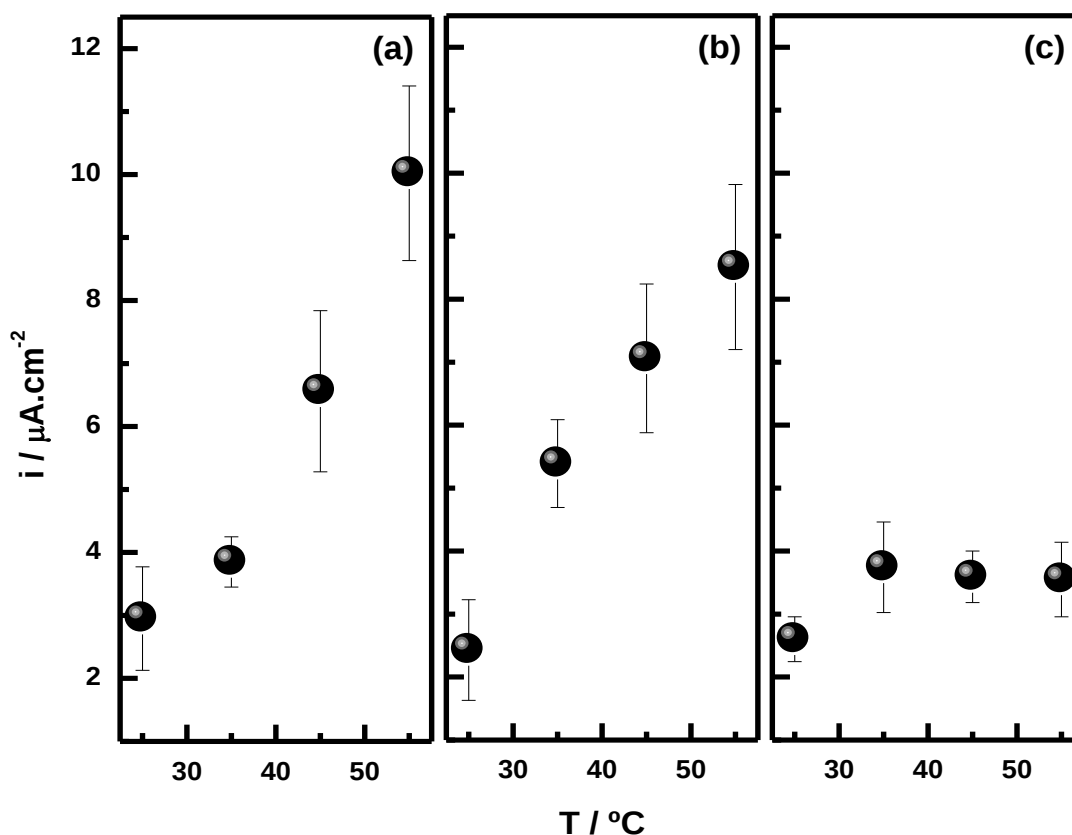


Figura 15: Correntes médias normalizadas obtidas em triplicata durante experimentos potencioestáticos a 0,6 V por 15 minutos na presença de H_2SO_4 0,5 M + $C_3H_8O_3$ 0,1 M em diferentes temperaturas. (a) PtRh 95:05. (b) PtRh 90:10. (c) PtRh 80:20.

É observado que para os eletrodos de PtRh 95:05 (Figura 15 (a) e PtRh 90:10 (Figura 15 (b)) o aumento da temperatura acarreta em aumento das correntes faradáicas. Apesar do comportamento ser aparentemente exponencial, isto não pode ser afirmado visto que os desvios nas medidas sugerem a possibilidade de um crescimento linear. O eletrodo de PtRh 80:20 (Figura 15(c)), ao contrário dos anteriores, mostra uma rápida estabilização da

corrente com a temperatura a partir de 35 °C. As densidades de corrente obtidas são praticamente as mesmas em todas as temperaturas trabalhadas. Desta forma, as mudanças de temperatura afetam bem menos o eletrodo mais enriquecido com Rh. Isto nos sugere que o aumento de temperatura pode contribuir para enfraquecer a energia envolvida na ligação entre os metais e o oxigênio, facilitando a oxidação de intermediários adsorvidos na superfície catalítica dos eletrodos com 5 e 10 % de Rh e melhorando a cinética da reação. Como já foi discutido, a Pt é envenenada rapidamente por espécies adsorvidas mesmo com a contribuição da energia proveniente do aquecimento do sistema. Logo, esperava-se que os catalisadores de 5 e 10 % de Rh apresentassem valores menores de corrente ,em comparação ao último eletrodo bimetálico, dado as suas maiores composições de Pt. Isto fortalece a proposta de que a adição Rh em baixas percentagens em massa, combinado a Pt, é capaz de promover o rompimento da ligação entre carbonos e facilitar a oxidação de adsorbatos e/ou intermediários mais complexos. No caso, do catalisador contendo mais Rh, a temperatura parece não conseguir vencer a barreira de ativação da forte ligação deste metal com o oxigênio.

4.5 Espectroscopia em Pt e eletrodepósitos de PtRh

4.5.1 FTIR da Pt

Os espectros coletados durante uma varredura potenciodinâmica a $0,001 \text{ V s}^{-1}$ na presença de glicerol sobre Pt policristalina em HClO_4 ($0,05 \text{ V} < E < 1,45 \text{ V}$) são mostrados na Figura 16.

Nos espectros da Figura 16, podem se destacar novamente bandas em 2343 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ de CO_2 , em 1245 cm^{-1} referente ao estiramento COOH de ácidos carboxílicos e em 1100 cm^{-1} devido ao estiramento Cl-O do eletrólito (HClO_4). Outras bandas, características deste tipo de experimento, não puderam ser encontradas possivelmente devido ao detector do equipamento utilizado.

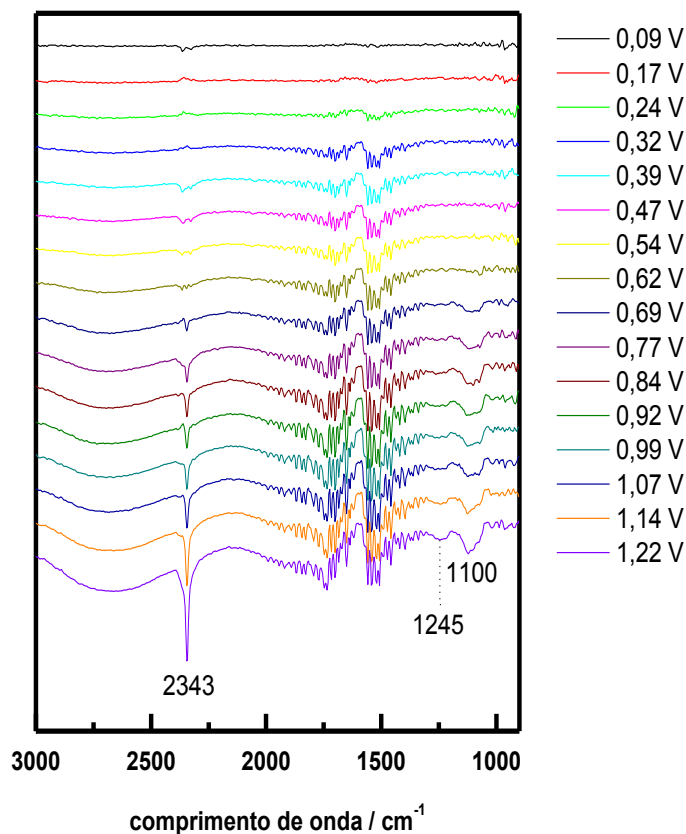


Figura 16: Espectros de infravermelho para a oxidação de 0,1 M $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ + 0,1 M HClO_4 . $E_{\text{ad}} = 0,05$ V. Resolução: $8,0 \text{ cm}^{-1}$. 64 interferogramas.

4.5.1.1 Produção de CO_2 em função do potencial

Na Figura 17 são apresentadas as voltametrias lineares na varredura direta e reversa (Figuras 17 (a) e 17 (b)) e as derivadas das absorbâncias da banda de CO_2 em função do potencial (Figuras 17(c) e 17 (d)).

A derivada da absorbância em função do potencial durante a varredura positiva (Figura 17(c)) mostra que a taxa de produção de CO_2 é constante até um pequeno aumento a partir de 0,65 V coincidindo com o pico duplo I e II (Figura 17a), indicando que esta espécie contribui para a formação destes picos. Após este potencial há um crescimento na produção de CO_2 com um máximo que coincide exatamente com o pico III, portanto este pico se deve, principalmente, à produção de CO_2 . Recentes trabalhos mostram que os picos I, II e III tem ainda a contribuição de outras espécies, principalmente ácidos carboxílicos [50]. Isto pôde ser detectado também nestas condições experimentais, com o surgimento da banda localizada em 1245 cm^{-1} que aparece em potenciais onde os picos I e II são formados e cresce com o

potencial até 1,22 V. Na varredura inversa, a taxa de produção de CO_2 diminui até 0,9 V (Figura 17(d) e apresenta uma pequena elevação que está na mesma região de potencial do pico IV (Figura 17 (b)), e então estabiliza. Assim a contribuição do CO_2 é muito baixa para a formação do pico IV, podendo ser devido à oxidação do glicerol a outras espécies, no caso, ácidos carboxílicos, provavelmente ácido glicérico, conforme outro trabalho [47].

Os resultados mostram a existência de mecanismos independentes para a formação de CO_2 em Pt. Um que ocorre a baixos potenciais e acontece a partir da reação entre espécies oxigenadas e CO_{ad} , e outro a potenciais mais altos, onde a interação entre o metal e a água é muito forte e a superfície catalítica é recoberta por espécies oxigenadas, logo a oxidação de CO é muito mais rápida que sua formação e acumulação. Desta forma, foi proposto que a formação de CO_2 a altos potenciais aconteça devido a um mecanismo que envolve a oxidação de ácidos carboxílicos [49].

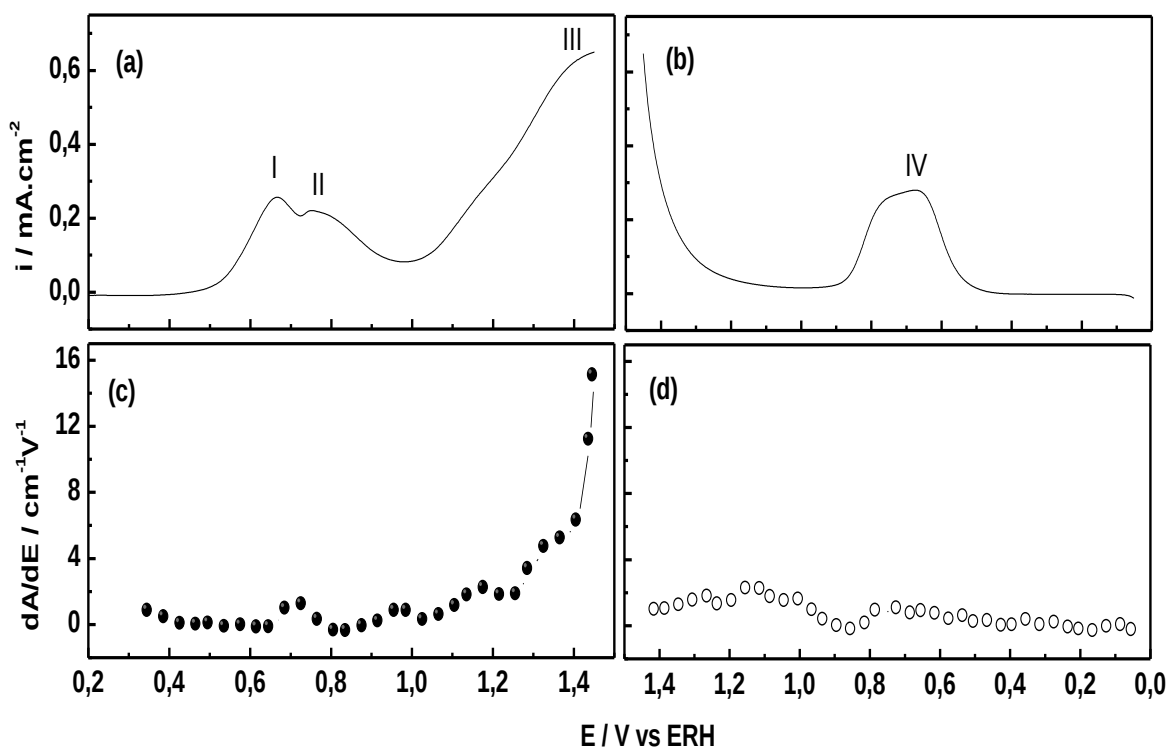


Figura 17: Voltamogramas obtidos durante a coleta dos espectros em Pt na presença de 0,1 M $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ + 0,1 M HClO_4 , $\nu = 0,001 \text{ V.s}^{-1}$. (a) Varredura anódica. (b) Varredura catódica. (c) Diferencial da absorvância das bandas de CO_2 durante a varredura anódica. (d) Diferencial da absorvância das bandas de CO_2 durante a varredura catódica.

4.5.2 Determinação da composição atômica dos eletrodepósitos

A tabela 1 mostra os resultados das composições dos eletrodepósitos de PtRh encontradas por EDX. Os dados apresentados representam uma média entre três pontos. É observado que os valores determinados pelo EDX não estão próximos dos correspondentes valores nominais pretendidos. Isto pode estar acontecendo devido à formação do complexo $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ [76], conforme evidenciado em outra pesquisa, não permitindo uma completa deposição do Rh na superfície de ouro. Em condições similares às deste nosso trabalho, Leão et al. [53] utilizando um menor tempo de deposição não perceberam este comportamento.

Tabela 01: Resultados obtidos por EDX para catalisadores de diferentes composições de PtRh preparados por eletrodeposição.

Catalisador	Composição nominal (% at.)		Composição por EDX (% at.)	
	Pt	Rh	Pt	Rh
Pt:Rh	95	05	99	01
	90	10	96	04
	80	20	91	09

4.5.3 FTIR dos eletrodepósitos de PtRh

A Figura 18 exibe os espectros coletados na presença de glicerol e HClO_4 ($0,05 \text{ V} < E < 1,2 \text{ V}$) nos três eletrodepósitos trabalhados. É observado além da banda referente à produção de CO_2 em 2343 cm^{-1} , a banda atribuída a CO adsorvido de maneira linear em 2040 cm^{-1} . Esta última banda está representada em outra escala por ser bem menos intensa que as outras. Em todos os catalisadores, o CO_{ad} começa a se desenvolver a partir de $0,32 \text{ V}$. Para os eletrodos contendo uma quantidade de Rh entre 1 e 4%, a banda de CO_{ad} começa a diminuir em $0,58 \text{ V}$ e a banda de CO_2 produzido no experimento torna-se evidente a partir de $0,54 \text{ V}$. Para o eletrodo com 9 % de Rh, a banda de CO, no entanto diminui apenas em $0,62 \text{ V}$, enquanto que o CO_2 surge em potenciais mais baixos ($\sim 0,5 \text{ V}$). Estes resultados indicam que

nestas condições é possível que o CO_2 seja produzido a partir de algum outro adsorbato, além de CO.

A banda que aparece em 1740 cm^{-1} corresponde ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de ácidos carboxílicos, cetonas e/ou aldeídos, enquanto que a banda em 1245 cm^{-1} é atribuída unicamente ao estiramento COOH de ácidos carboxílicos. A banda em 1100 cm^{-1} corresponde ao estiramento Cl-O . Dentre estas bandas, a primeira surge apenas nos experimentos com o eletrodo contendo maior quantidade de Rh a partir de 0,5 V.

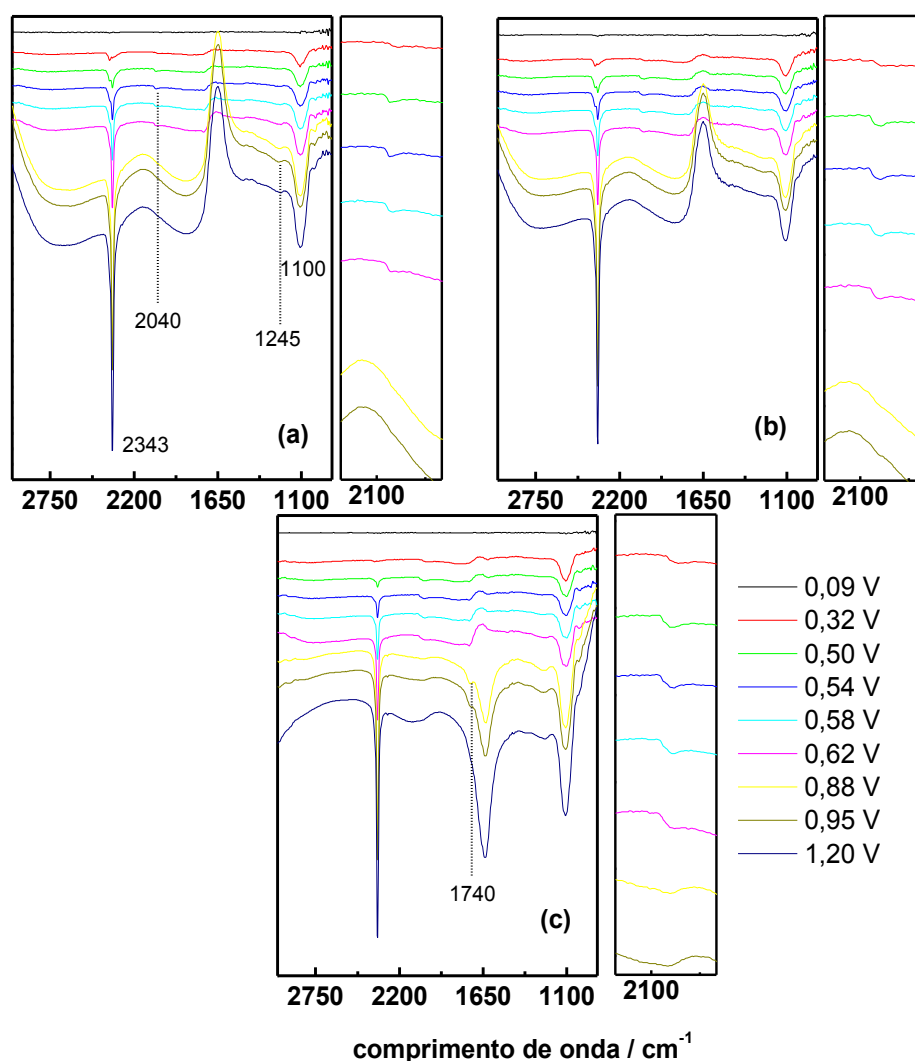


Figura 18: Espectros de infravermelho para a oxidação de $0,1\text{ M C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 0,1\text{ M HClO}_4$ em diferentes eletrodepósitos. $E_{\text{ad}} = 0,05\text{ V}$. Resolução: $8,0\text{ cm}^{-1}$. 64 interferogramas. (a) PtRh 99:01. (b) PtRh 96:04. (c) PtRh 91:09.

4.5.3.1 Produção de CO₂ em função do potencial

As bandas referentes à formação de CO₂ em cada potencial foram integradas, fornecendo assim os valores das absorbâncias. Uma vez obtida a quantidade em números de mols de CO₂ através da relação com a área do eletrodo (2) e a absorbância máxima pela integração, encontra-se o coeficiente e absortividade molar do CO₂ (3). A partir deste coeficiente, é calculada a quantidade molar de CO₂ produzida em cada um dos potenciais (4). A Figura 18 mostra estes resultados.

$$\begin{aligned} 420 \mu\text{C} &\rightarrow 1 \text{ cm}^2 \rightarrow 10^{-8} \text{ mol de CO}_2 \\ \text{área ativa do eletrodo} &\rightarrow n^\circ \text{ mols de CO}_2 \quad (2) \end{aligned}$$

$$\varepsilon_{\text{CO}_2} = \frac{A_{\text{máx}}}{n^\circ \text{ mols CO}_2} \quad (3)$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{A}{\varepsilon_{\text{CO}_2}} \quad (4)$$

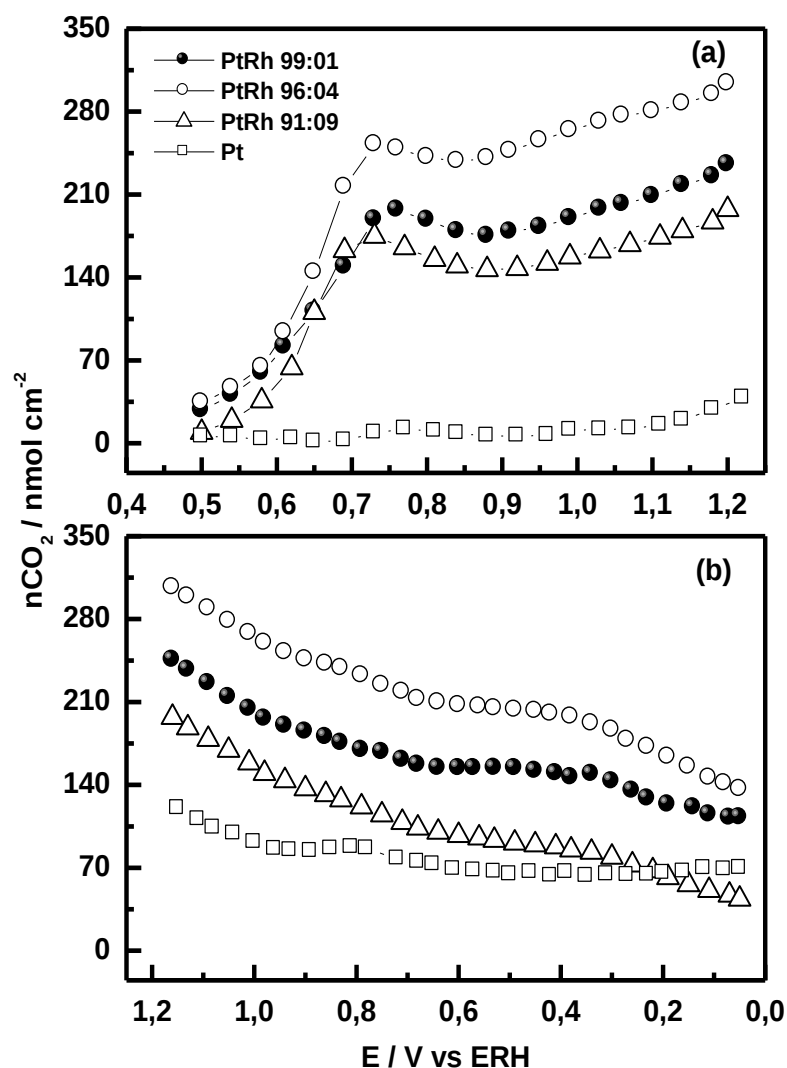


Figura 19: Quantidade molar de CO₂ produzida em função do potencial em diferentes eletrodeposítos. (a) Durante a varredura anódica. (b) Durante a varredura catódica.

Observamos que a produção de CO₂ começa aproximadamente em 0,5 V e cresce rapidamente até 0,75 V. Após este potencial tem-se um leve decréscimo até 0,85 V, e volta a aumentar até 1,2 V (Figura 19(a)). Na varredura reversa, a produção decai continuamente com o potencial (Figura 19(b)). O eletrodo contendo 4 % de Rh apresenta os maiores níveis de corrente tanto na varredura direta quanto na inversa em todas as faixas de potencial. A correlação direta entre estes resultados espectroscópicos e os eletroquímicos é problemática, tendo em vista que à medida que o experimento prossegue, as espécies que vão sendo produzidas ficam retidas na camada fina, o que nos leva a encontrar sinais destas espécies mesmo em potenciais em que já deixaram de ser formadas. Assim, durante a coleta de uma série de espectros, as bandas observadas resultam da produção e acumulação de espécies na

camada fina, bem como sua saída por difusão sendo, portanto, um parâmetro integral. Logo a diferencial dos sinais de absorvância mostra uma dependência linear em relação ao potencial proporcionando uma correlação qualitativa melhor entre os perfis voltamétricos e espectroscópicos para qualquer espécie produzida ou consumida. Neste sentido, as diferenciais das absorvâncias em função do potencial para a produção de CO_2 e respectivos voltamogramas cíclicos, conforme proposto na literatura [77], para os três eletrodepósitos trabalhados são apresentados na Figura 20.

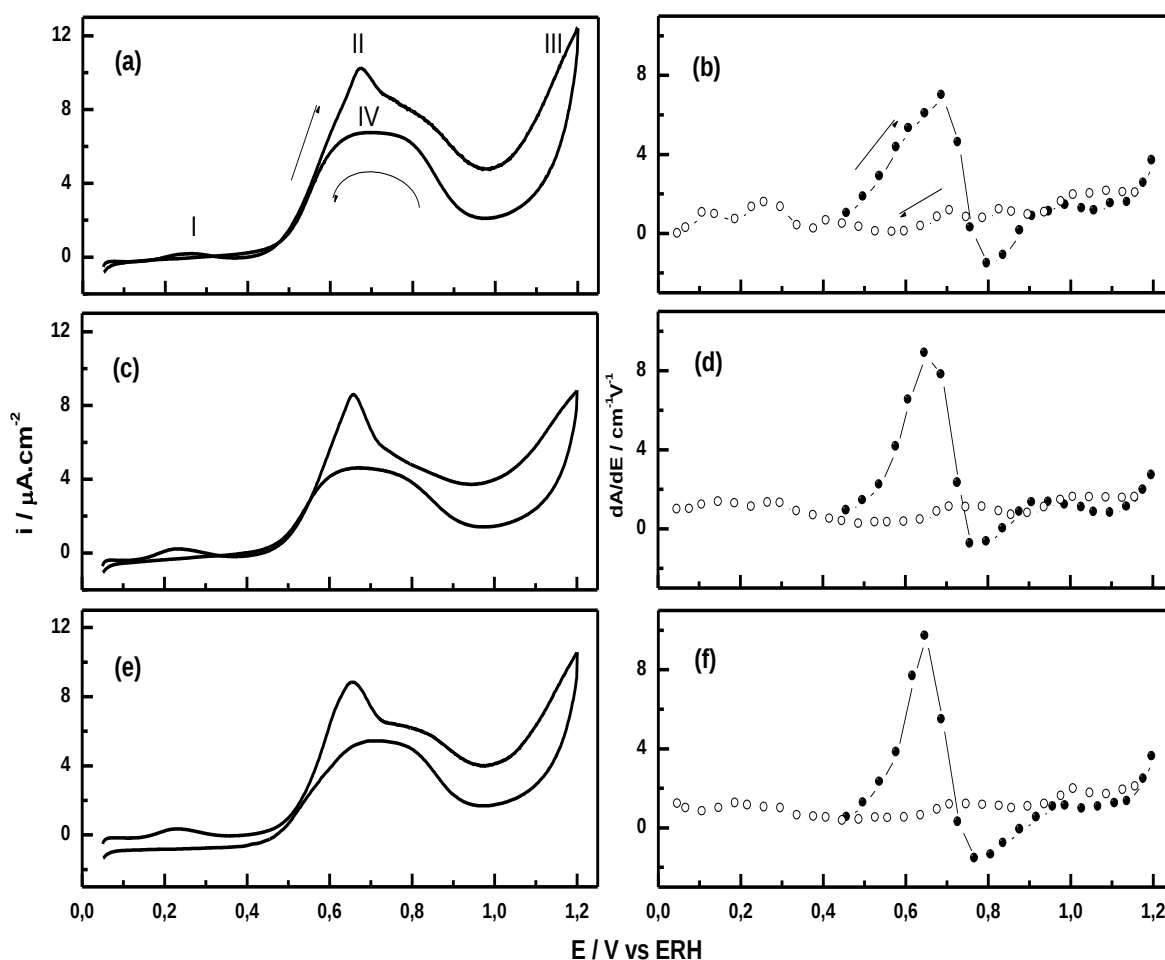


Figura 20: Voltamogramas obtidos durante a coleta dos espectros na presença de 0,1 M $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ + 0,1 M HClO_4 . $\nu = 0,001 \text{ V.s}^{-1}$. (a) PtRh 99:01 (c) PtRh 96:04 (e) PtRh 91:09. Diferencial da absorvância das bandas de CO_2 durante a varredura anódica e catódica. (b) PtRh 99:01 (d) PtRh 96:04 (f) PtRh 91:09.

A partir da Figura 20 é observada, nos voltamogramas, a formação de um pré-pico (I) por volta de 0,25 V em todos os catalisadores, sendo o pico mais pronunciado nos

eletrodepósitos mais ricos em Rh (Figuras 20 (c) e 20 (e)). Como neste potencial não há a produção de CO_2 (Figuras 20 (b), 20 (d) e 20 (f)), este pré-pico deve ser, portanto, devido a algum outro produto de oxidação. Trabalhos em Pt têm discutido estas correntes e apesar de ter sido proposto que ela se deve à formação oxidativa de CO, foi sugerido que é mais provável que ela se refira à liberação de elétrons que precede a formação de CO [50]. Continuando a varredura de potencial, nota-se que a corrente é praticamente constante até 0,4 V e começa a aumentar, resultando em um pico em 0,65 V (II). As diferenciais mostram que a produção de CO_2 cresce exatamente nestes potenciais resultando em um pico que coincide com o pico II. Isto significa que estas correntes são atribuídas principalmente à formação de CO_2 . Em eletrodos contendo apenas Pt foi encontrado que este pico se deve ainda à formação de ácido carboxílicos e/ou aldeídos, o que não pode ser descartado nestes casos, visto que os espectros mostram bandas em 1245 cm^{-1} atribuídas a estas espécies. Após 0,65 V as correntes diminuem e a partir de 0,72 V surge um “ombro” nos eletrodos contendo 1 e 9 % de Rh, indicando que nestes catalisadores, processos mais complexos estão ocorrendo nesta faixa de potencial. No caso do catalisador com 9 % de Rh, o surgimento da banda em 1740 cm^{-1} , indica que qualquer outro produto contendo carbonila pode estar sendo formado. Após um mínimo em 0,95 V, há um novo aumento nos valores de densidade de corrente até o pico III, em 1,2 V. Os gráficos diferenciais mostram que a taxa de produção de CO_2 acompanha o decréscimo da corrente a partir de 0,65 V atingindo um mínimo em aproximadamente 0,8 V, depois aumenta novamente até aproximadamente 1,0 V. Após uma leve estabilização, a produção de CO_2 aumenta até o potencial mais positivo. Isto indica que a formação do pico III se deve principalmente a outros processos de oxidação do glicerol, possivelmente a ácidos carboxílicos e/ou aldeídos, com uma pequena contribuição de CO_2 . Os experimentos eletroquímicos mostram que a corrente decresce no início da varredura reversa até um mínimo em 1,0 V, e então a superfície se reativa, resultando em um pico de oxidação mais largo em 0,7 V (IV). A diferencial das absorbâncias durante essa varredura mostra que a produção de CO_2 é praticamente constante, indicando que as correntes exibidas não se referem à formação de CO_2 na varredura inversa. Mais uma vez, estas correntes podem ser relacionadas à formação de ácido(s) carboxílico(s).

Estes resultados mostram que a adição de Rh ao catalisador favorece os mecanismos que conduzem à formação de CO_2 em comparação à Pt pura, principalmente em baixos potenciais.

4.5.3.2 Produção de CO_2 com o tempo

Com o objetivo de estimarmos a quantidade molar de CO_2 formada em função do tempo, experimentos potenciostáticos a 0,6 V foram conduzidos na presença de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 0,1M e HClO_4 0,1M. Os resultados são mostrados na Figura 21.

A partir da Figura 13 nota-se que a produção de CO_2 cresce rapidamente até 420 s para os eletrodos contendo 4 % e 9 % de Rh e é observada uma estabilização da produção por volta de 600 s. Para o eletrodepósito contendo o menor teor de Rh a produção de CO_2 foi mais lenta e estabilizou, aparentemente, em 760 s. O aumento de até 4 % de Rh no eletrodo favorece a formação de CO_2 ao longo do tempo. Por outro lado, o acréscimo deste metal em maiores quantidades inibe a produção de CO_2 .

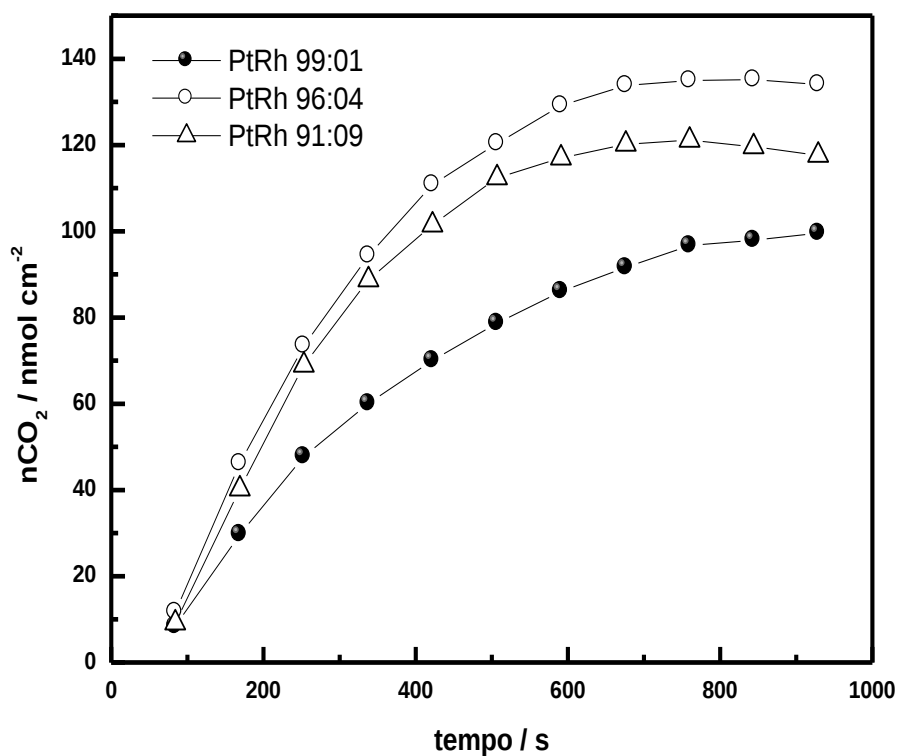


Figura 21: Quantidade molar de CO_2 produzida em função do tempo em diferentes eletrodepósitos. $E = 0,6$ V.

CONCLUSÃO

As variações potenciodinâmicas mostraram que os catalisadores são capazes de oxidar glicerol em potenciais intermediários e altos, sugerindo que mecanismos diferentes podem se sobressair com a mudança de potencial do eletrodo. Estes resultados são sensivelmente afetados pela variação de temperatura.

Enquanto que o aumento na temperatura em Pt policristalina e eletrodepositada ocasiona um aumento rápido de corrente em potenciais intermediários e o surgimento de um ombro em altos potenciais, nas ligas de PtRh nestas condições foi observado um aumento mais lento da corrente a partir de 0,4 V em experimentos voltamétricos. A abordagem potencioestática por outro lado, revela que apesar da estabilidade da corrente em todos os eletrodos bimetalícos diminuir com o acréscimo de temperatura, em Pt a atividade cai para valores abaixo das ligas bimetalícas, embora mostre maior corrente à temperatura ambiente.

Correntes normalizadas mostram que a composição das ligas influencia a atividade do catalisador. Embora por um lado, o acréscimo de Rh nos bimetalícos contribua para melhorar esta atividade principalmente com o aumento da temperatura, em maiores quantidades ocasiona uma queda e rápida estabilização na corrente, mesmo em temperaturas mais altas devido a forte ligação Rh-O.

Em Pt, a rugosidade também ocasiona diferenças na atividade dos eletrodos com a temperatura. A temperatura ambiente, as correntes crescem e estabilizam a partir de 120 s de deposição. Mesmo aumentando a rugosidade os valores permanecem dentro de uma média. A 55 °C por outro lado, as correntes crescem quase que linearmente com o aumento da rugosidade.

Espectros mostram que diferentes produtos surgem da eletro-oxidação do glicerol em Pt e PtRh com o potencial. A seletividade aos mecanismos que conduzem a oxidação total da molécula do álcool é mais evidente nos eletrodos bimetalícos que exibem quase que unicamente bandas de produção de CO₂, reforçando as observações de que o Rh ajuda na quebra da cadeia carbônica. Nestes experimentos foi verificado apenas a formação de CO_{ad}, embora provavelmente outros adsorbatos estejam envolvidos nestes mecanismos. Além de CO₂, ácidos carboxílicos, aldeídos e, provavelmente, cetonas são formados durante a varredura potenciodinâmica.

Assim como mostrado com as correntes faradáicas, a quantidade molar de CO₂ produzida pela oxidação de glicerol cresce até um valor máximo que está relacionado à quantidade de Rh contida no catalisador. O catalisador com maior conteúdo de Rh, desta

forma produz menos CO_2 que os demais em função do potencial. Esta quantidade molar em função do tempo revela que o eletrodo contendo menos Rh é também o menos ativo.

O método de diferenciação da absorbância de bandas mostra ser uma excelente abordagem para relacionar os dados eletroquímicos aos espectroscópicos. A utilização deste método para análise da banda relacionada à formação de CO_2 fornece com precisão as condições nas quais a seletividade a este produto aumenta. Embora seja de fundamental importância o emprego deste método para outras bandas, isto não foi possível, dada a intensidade destas nos bimetálicos ser bastante pequena e, em alguns casos, ficarem sobrepostas a outros sinais.

REFERENCIAS

1. SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells - Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**. v. 77, p. 17 – 49, 2002.
2. BORTHWICK, W. K. D. The European Union approach to fuel cell development. **Journal of Power Sources**. v. 86, p. 52 – 56, 2000.
3. HOTZA, D.; DA COSTA, J. C. D. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 33, p. 4915 – 4935, 2008.
4. MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 981 – 989, 2012.
5. NETO, A. O.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**. v. 28, p. 55 – 62, 2003.
6. TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**. v. 28, No. 4, p. 664 – 669, 2005.
7. GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**. v. 23, No. 2, p. 262 – 266, 2000.
8. KAMARUDIN, S. K.; ACHMAD, F.; DAUD, W. R. W. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 34, p. 6902 – 6916, 2009.
9. KAMARUDDIN, M. Z .F; KAMARUDIN, S. K.; DAUD, W. R. W. MASDAR, M. S. An overview of fuel management in direct methanol fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 24, p. 557 – 565, 2013.

10. KAMARUDIN, M. Z .F; KAMARUDIN, S. K.; MASDAR, M. S.; DAUD, W. R. W. Review: Direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 38, p. 9438 – 9453, 2013.
11. AN, L.; ZHAO, T. S. Performance of an alkaline-acid direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, p. 9994 – 9999, 2011.
12. FRIEDL, J.; STIMMING, U. Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells. **Electrochimica Acta**. v. 101, p. 41 – 58, 2013.
13. FALASE, A.; GARCIA, K.; LAU, C.; ATANASSOV, P. Electrochemical and in situ IR characterization of PtRu catalysts for complete oxidation of ethylene glycol and glycerol. **Electrochemistry Communications**. v. 13, p. 1488 – 1491, 2011.
14. WANG, H.; ZHAO, Y.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethylene glycol electrooxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt3Sn catalysts - A comparative DEMS study. **Journal of Power Sources**. v. 155, p. 33 – 46, 2006.
15. AN, L.; ZENG, L.; ZHAO, T. S. An alkaline direct ethylene glycol fuel cell with an alkali-doped polybenzimidazole membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 38, p. 10602 – 10606, 2013.
16. FARO, M. L.; MINUTOLI, M.; MONFORTE, G.; ANTONUCCI, V.; ARICÒ, A. S. Glycerol oxidation in solid oxide fuel cells based on a Ni-perovskite electrocatalyst. **Biomass and Bioenergy**. v. 35, p. 1075 – 1084, 2011.
17. ZHANG, Z.; XIN, L.; LI, W. Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: Cogeneration of electricity and valuable chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 119 – 120, p. 40 – 48, 2012.
18. SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUNTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 93, p. 354 – 362, 2010.

19. MA, J.; SUN, H.; SU, F.; CHEN, Y.; TANG, Y.; LU, T. ZHENG, J. Ethanol electrooxidation on carbon-supported Pt nanoparticles catalyst prepared using complexing self-reduction method. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, p. 7265 – 7274, 2011.
20. WU, G.; LI, L.; LI, J.; XU, B. Methanol electrooxidation on Pt particles dispersed into PANI/SWNT composite films. **Journal of Power Sources**. v. 155, p. 118 – 127, 2006.
21. SUN, S.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Electrooxidation of ethanol on Pt-based and Pd-based catalysts in alkaline electrolyte under fuel cell relevant reaction and transport conditions. **Journal of Power Sources**. v. 231, p. 122 – 133, 2013.
22. JIANG, J.; AULICH, T. High activity and durability of Pt catalyst toward methanol electrooxidation in intermediate temperature alkaline media. **Journal of Power Sources**. v. 209, p. 189 – 194, 2012.
23. MODESTOV, A. D.; TARASEVICH, M. R.; LEYKIN, A. Y. CO electrooxidation study on Pt and Pt-Ru in H₃PO₄ using MEA with PBI-H₃PO₄ membrane. **Journal of Power Sources**. v. 196, p. 2994 – 3002, 2011.
24. CAMARA, G. A.; GOMES, J. F.; BERGAMASKI, K.; TEIXEIRA-NETO, E.; NART, F. CO electrooxidation on Pt nanoparticles in acidic solution: A FTIRS and DEMS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 617, p. 171 – 178, 2008.
25. FANG, L.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; HUXTER, S. E.; ATTARD, G. A. A study of the growth and CO electrooxidation behaviour of PtRh alloys on Pt{1 0 0} single crystals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 622, p. 73 – 78, 2008.
26. JUSYS, Z.; KAISER, J.; BEHM, R. J. Composition and activity of high surface area PtRu catalysts towards adsorbed CO and methanol electrooxidation - A DEMS study. **Electrochimica Acta**. v. 47, p. 3693 – 3706, 2002.
27. NEPEL, T. C. M.; LOPES, P. P.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance of proton exchange membrane fuel cells with Pt/C and PtMo/C anodes operating at high

temperatures: A mass spectrometry investigation. **Electrochimica Acta**. v. 88, p. 217 – 224, 2013.

28. HERRANZ, T.; GARCÍA, S.; MARTÍNEZ-HUERTA, M. V.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; SOMODI, F.; BORBÁTH, I.; MAJRIK, K.; TOMPOS, A.; ROJAS, S. Electrooxidation of CO and methanol on well-characterized carbon supported Pt_xSn electrodes. Effect of crystal structure. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 37, p. 7109 – 7118, 2012.

29. WASMUS, S.; KUVER, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 461, p. 14 – 31, 1999.

30. LIN, J.; REN, J.; TIAN, N.; ZHOU, Z.; SUN, S. In situ FTIR spectroscopic studies of ethylene glycol electrooxidation on Pd electrode in alkaline solution: The effects of concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 688, p. 165 – 171, 2013.

31. SUN, S.; HALSEID, M. C.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. **Journal of Power Sources**. v. 190, p. 2 – 13, 2009.

32. PEREIRA, M. G.; JIMÉNEZ, M. D.; ELIZALDE, M. P.; MANZO-ROBLEDO, A.; ALONSO-VANTE, N. Study of the electrooxidation of ethanol on hydrophobic electrodes by DEMS and HPLC. **Electrochimica Acta**. v. 49, p. 3917 – 3925, 2004.

33. VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**. v. 40, Nos. 1 – 4, p. 111 – 121, 2006.

34. YÁÑEZ, C.; GUTIÉRREZ, C.; URETA-ZAÑARTU, M. S. Electrooxidation of primary alcohols on smooth and electrodeposited platinum in acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 541, p. 39 – 49, 2003.

35. WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**. v. 23, No. 4, p. 538 – 546, 2000.
36. VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**. No. 15, 2002.
37. HU, W.; LOWRY, B.; VARMA, A. Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt-Bi/C catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 106, p. 123 – 132, 2011.
38. CARRETTIN, S.; McMOM, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; KIELY, J.; HUTCHINGS, G. J. Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 5, p. 1329 – 1336, 2003.
39. VILLA, A.; CAMPIONE, C.; PRATI, L. Bimetallic gold/palladium catalysts for the selective liquid phase oxidation of glycerol. **Catalysis Letters**, v. 115, p. 133 – 136, 2007.
40. WANG, Z. X.; ZHUGE, J.; FANG, H.; PRIOR, B. A. Glycerol production by microbial fermentation: A review. **Biotechnology Advances**. v. 19, p. 201 – 223, 2001.
41. LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**. v. 87, p. 1083 – 1095, 2010.
42. VENANCIO, E. C.; NAPPOM, W. T.; MOTHEO, A. J. Electro-oxidation of glycerol on platinum dispersed in polyaniline matrices. **Electrochimica Acta**. v. 47, p. 1495 – 1501, 2002.
43. ISHIYAMA, K.; KOSAKA, F.; SHIMADA, I.; OSHIMA, Y.; OTOMO, J. Glycerol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures. **Journal of Power Sources**. v. 225, p. 141 – 149, 2013.
44. FERREIRA Jr., R. S.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. Influence of the local pH on the electrooxidation of glycerol on Palladium-Rhodium electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 697, p. 15 – 20, 2013.

45. GOMES, J. F.; DE PAULA, F. B. C.; GASPAROTTO, L. H. S.; TREMILIOSI-FILHO, G. The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media. **Electrochimica Acta**. v. 76, p. 88 – 93, 2012.
46. JEFFERY, D. Z.; CAMARA, G. A. The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences. **Electrochemistry Communications**. v. 12, p. 1129 – 1132, 2010.
47. MARTINS, C. A.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**. v. 56, p. 4549 – 4553, 2011.
48. FERNÁNDEZ, P. S.; MARTINS, M. E.; MARTINS, C. A.; CAMARA, G. A. The electro-oxidation of isotopically labeled glycerol on platinum: New information on C-C bond cleavage and CO₂ production. **Electrochemistry Communications**. v. 15, p. 14 – 17, 2012.
49. FERNÁNDEZ, P. S.; MARTINS, M. E.; CAMARA, G. A. New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**. v. 66, p. 180 – 187, 2012.
50. GOMES, J. F.; MARTINS, C. A.; GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA, G. A. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. **Journal of Catalysis**. v. 301, p. 154 – 161, 2013.
51. GOMES, J. F.; TREMILIOSI-FILHO, G. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. **Electrocatalysis**. v. 2, p. 96 – 105, 2011.
52. GARCÍA-RODRIGUEZ, S.; ROJAS, S.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; BARANTON, S.; LÉGER, J. M. An FTIR study of Rh-PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation: Effect of surface composition. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 106, p. 520 – 528, 2011.

53. LEÃO, E. P.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A.; MAIA, G. Rhodium in presence of platinum as a facilitator of carbon-carbon bond break: A composition study. **Electrochimica Acta**. v. 56, p. 1337 – 1343, 2011.
54. MELLO, G. A. B.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A.; CRISCI, A.; CHATENET, M. Search for multi-functional catalysts: The electrooxidation of acetaldehyde on Platinum–Ruthenium–Rhodium electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 660, p. 85 – 90, 2011.
55. LIMA, F. H. B.; PROFETI, D.; LIZCANO-VALBUENA, W. H.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Carbon-dispersed Pt–Rh nanoparticles for ethanol electro-oxidation. Effect of the crystallite size and of temperature. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 617, p. 121 – 129, 2008.
56. LIMA, F. H. B.; GONZÁLEZ, E. R. Electrocatalysis of ethanol oxidation on Pt monolayers deposited on carbon-supported Ru and Rh nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 79, p. 341 – 346, 2008.
57. TOKARZ, W.; SIWEK, H.; PIELA, P.; CZERWISKI, A. Electro-oxidation of methanol on Pt–Rh alloys. **Electrochimica Acta**. v. 52, p. 5565 – 5573, 2007.
58. LI, M.; KOWAL, A.; SASAKI, K.; MARINKOVIC, N.; SU D.; KORACH, E.; LIU, P. ADZIC, R. R. Ethanol oxidation on the ternary Pt–Rh–SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. **Electrochimica Acta**. v. 55, p. 4331 – 4338, 2010.
59. RODRIGUES, I. A.; NART, F. C. 2-Propanol oxidation on platinum and platinum-rhodium electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 590, p. 145 – 151, 2006.
60. SUO, Y.; HSING, I. Highly active rhodium/carbon nanocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**. v. 196, p. 7945 – 7950, 2011.
61. RODRIGUES, E. G.; CARABINEIRO, S. A. C.; CHEN, X.; DELGADO, J. J.; FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; ÓRFÃO, J. J. M. Selective Oxidation of Glycerol

Catalyzed by Rh/Activated Carbon: Importance of Support Surface Chemistry. **Catalysis Letters**. v. 141, p. 420 – 431, 2011.

62. CAMARGO, A. P. M.; PREVIDELLO, B. A. F.; VARELA, H.; GONZALEZ, E. R. Effect of temperature on the electro-oxidation of ethanol on platinum. **Química Nova**, v. 33, No. 10, p. 2143 – 2147, 2010.

63. CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 578. p. 315 – 321, 2005.

64. IWASITA, T.; PASTOR, E. A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**. v. 39, p. 531 – 537, 1994.

65. KARDASH, D.; HUANG, J.; KORZENIEWSKI, C. Surface Electrochemistry of CO and Methanol at 25 - 75 °C - Probed in Situ by Infrared Spectroscopy. **Langmuir**. v. 16, p. 2019 – 2023, 2000.

66. CAMARA, G. A.; LIMA, R. B. de; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**. v. 6, p. 812 – 815, 2004.

67. IWASITA, T.; NART, F. C. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. **Progress in Surface Science**. v. 55, p. 271 – 340, 1997.

68. PASTOR, E.; RODRIGUEZ, J. L.; IWASITA, T. A spectroscopic proof of a surface equilibrium between on top and bridge bonded CO at Pt (110) in acid solution. **Electrochemistry Communications**. v. 4, p. 959 – 962, 2002.

69. SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies – Tables and charts**. 3. ed. Baffins Lane: John Wiley & Sons Ltda, 2001.

70. BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 571, p. 273 – 282, 2004.

71. KWON, Y.; BIRDJA, Y.; SPANOS, I.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Highly Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone on Platinum in the Presence of Bismuth. **Catalysis**. v. 2, p. 759 – 764, 2012.
72. HIRASAWA, S.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over a Pd–Ag catalyst. **Catalysis Science and Technology**. v. 2, p. 1150 – 1152, 2012.
73. MALLEN, M. P. Z.; SCHMIDT, L. D. Oxidation of Methanol over Polycrystalline Rh and Pt: Rates, OH Desorption, and Model. **Journal of Catalysis**. v. 161, p. 230 – 246, 1996.
74. CAMPBELL, C. T.; ERTL, G.; KUIPERS, H.; SEGNER, J. A molecular beam study of the adsorption and desorption of oxygen from a Pt (111) surface. **Surface Science**. v. 107, p. 220 – 236, 1981.
75. ROOT, T. W.; SCHMIDT, L. D. Adsorption and reaction of nitric oxide and oxygen on Rh (111). **Surface Science**. v. 134, p. 30 – 45, 1983.
76. GUPTA, S.; DATTA, J. A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 594, p. 65 – 72, 2006.
77. REIS, R. G. C. S.; MARTINS, C. A.; CAMARA, G. A. The Electrooxidation of 2-Propanol: An Example of an Alternative Way to Look at In Situ FTIR Data. **Electrocatalysis**. v. 1, p. 116 – 121, 2010.