

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**INSTABILIDADES EM ELETROCATÁLISE: CINÉTICA
COMPLEXA CATALISADA POR SUPERFÍCIES MODELO**

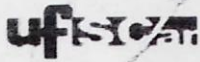
Kaline Nascimento da Silva*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRA EM QUÍMICA, área de
concentração: FÍSICO- QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta

*** bolsista FAPESP**

São Carlos - SP
2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

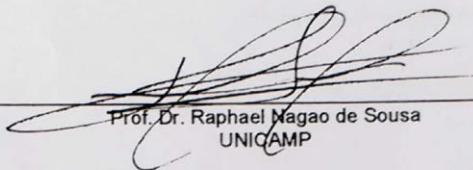
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

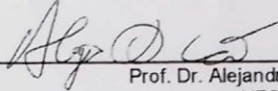
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Kaline Nascimento da Silva, realizada em 28/02/2018:



Prof. Dr. Edton Fabiano Sitta
UFSCar



Prof. Dr. Raphael Magao de Sousa
UNICAMP



Prof. Dr. Alejandro Lopez Castillo
UFSCar

True laws of nature cannot be linear.

Albert Einstein

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade e saúde ao longo desse trabalho.

Agradeço a minha querida mãe que sempre esteve ao meu lado e acreditou nos meus sonhos.

Agradeço infinitamente ao meu orientador professor Dr. Elton Sitta que mantém profissionalismo e bom humor diariamente até mesmo em tempos difíceis, nos motivando a amar o nosso objeto de pesquisa. Permitindo-nos discussões científicas e aprendizado interpessoal durante essa jornada.

Agradeço ainda pela inspiração através de trabalhos e conversas aos professores: Dr^a Lucia Mascaro, Dr. Ernesto Pereira, Dr. Raphael Nagao e Dr. Roberto B. de Lima.

Obrigada aos queridos físico-químicos que contribuíram para o meu crescimento através de palavras e, principalmente, ações, em especial: Professor Dr. Wirley, Dr. Dyovani, Dr. Murilo, Dr. Amaury e mais recentemente Dr. Eduardo Machado e a Dr^a Patrícia.

Agradeço ainda a todos meus colegas que compartilham o dia-a-dia do Laboratório de Materiais Nanoestruturados Fabricados Eletroquimicamente, em especial: Helena, Josi e Edu Fagiani. E também aos que me ensinam um pouco de física e de vida: Aloadir e Lázaro.

Agradeço aos meus queridos amigos que desde a graduação se mantiveram ao meu lado, colaborando com meu crescimento pessoal e científico: Dri, Tuanny, Lais, Rha, Suy, Mari Cali, Mari Cristina, Ivan, Lucas e Gabi. E ainda ao Eli e Dona Alice pelo apoio e carinho.

Obrigada ao técnico Sr Ademir Sertori pelo seu trabalho de altíssima qualidade, sem o qual não seria possível a realização desse projeto e as secretárias do programa de pós-graduação em química que sempre se mostraram dispostas a ajudar e esclarecer dúvidas.

Agradeço as agências de fomento CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Agradeço ainda a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa concedida (processo FAPESP # 2016/14758-0).

Lista de Tabelas

- Tabela 1.1: Área da célula unitária, densidade atômica e carga correspondente a um elétron por átomo superficial para os três planos basais da platina. 16
- Tabela 4.1: Frequências médias de oscilação para distintas concentrações de etileno glicol em mmol L^{-1} em várias temperaturas. 52
- Tabela 4.2: Coeficiente de temperatura para distintas concentrações de etileno glicol em mmol L^{-1} em diversos intervalos de temperatura. 54
- Tabela 4.3: Coeficientes de temperatura para Pt(111), $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ LiOH e 50 mmol L^{-1} de etileno glicol em diversos intervalos de temperatura. 59

Lista de figuras

Capítulo 1 - Introdução

| | |
|---|----|
| FIGURA 1.1: Padrões de Liesegang em a) Tubos de ensaio e b) Placa de Petri. 2 | |
| FIGURA 1.2: Formação de padrões ao longo do tempo na reação de Belousov-Zhabotinsky. Fonte: Retirado da referência | 3 |
| FIGURA 1.3: Nas colunas a esquerda, fotos de peixes-zebra (jovem e adulto) e a direita respectivas simulações dessas estruturas de Turing. Fonte: Extraído da referência | 3 |
| FIGURA 1.4: Ciclos de retroalimentação para um sistema eletroquímico. Fonte: Adaptado da referência 30..... | 9 |
| FIGURA 1.5: Ilustração da definição dos índices de Miller da superfície. Fonte: Retirado da referência 78 | 14 |
| FIGURA 1.6: Representação do modelo dos planos de base com esferas maciças de um cristal cúbico de face centrada e imagens de STM para os planos a) {111}; b) {100} e c) {110}. Legenda: Esquerda: Células unitárias para uma estrutura cfc; Centro: distâncias interatômicas (d) e as áreas associadas a cada um dos planos de base (S); Direita: imagens de STM de alta resolução para monocristais de Au, 64 nm ² . Fontes: Extraído das referências 67 e 78..... | 15 |
| FIGURA 1.7: Representação de uma superfície escalonada. Retirado da referência | 17 |
| FIGURA 1.8: Voltamogramas cíclicos para os três planos basais de platina: (a) Pt(111), (b) Pt(100) e (c) Pt(110). Legenda: Linha em azul 0,5 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ e em vermelho 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ . A 50 mV s ⁻¹ . Fonte: Retirado da referência 78..... | 19 |

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

| | |
|--|----|
| FIGURA 3.1: Representação (a) do sistema experimental utilizado; (b) do eletrodo de referência e (c) da configuração utilizada para o eletrodo de trabalho. Legenda: (a) 1- Contra-eletrodo; 2- Eletrodo de trabalho e 3- Eletrodo de referência. Fonte: Adaptado da referência 74 | 26 |
|--|----|

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

| | |
|--|----|
| FIGURA 4.1: Voltamogramas cíclicos com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH a 50 mV s^{-1} para (a) Pt(110), (b) Pt(111) e (c) Pt(poli) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ | 29 |
| FIGURA 4.2 Representação da configuração atômica superficial da estrutura (1x1) e (1x2) para a Pt(110). Fonte: Retirado da referência 68 | 30 |
| FIGURA 4.3: Representação da configuração atômica superficial da estrutura Pt(111) (1x1), vista frontal e lateral. Fonte: Adaptado da referência 68 | 31 |
| FIGURA 4.4: Voltamogramas cíclicos com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + 50 mmol L^{-1} de etileno glicol a 50 mV s^{-1} para (a) Pt(110), (b) Pt(111) e (c) Pt(poli) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. .. | 33 |
| FIGURA 4.5: Perfis de E versus j com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + 50 mmol L^{-1} de etileno glicol para (a) Pt(poli), (b) Pt(110) e (c) Pt(111), à 20°C | 37 |
| FIGURA 4.6: Séries temporais $j = 4,4 \text{ mA cm}^2$ para Pt(111) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + 50 mmol L^{-1} de etileno glicol a 20°C . (a) Série completa, (b) 47-49 s. e (c) 60-62 s. | 38 |
| FIGURA 4.7: Séries temporais para Pt(poli) a $j = 0,98 \text{ mA cm}^2$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + 50 mmol L^{-1} de etileno glicol a 20°C . (a) Série completa, (b) 380-382 s, (c) 480-482 s e (d) 580-582 s. | 40 |
| FIGURA 4.8: Perfil E versus j com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH e distintas concentrações de etileno glicol para (a) Pt(110), (b) Pt(111) e (c) Pt(poli), à 20°C . Legenda: Diferentes concentrações de Etileno Glicol em mmol L^{-1} | 41 |
| FIGURA 4.9: Recorte das séries temporais para Pt(110) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + (a) 25, (b) 50, (c) 75 e (d) 150 mmol L^{-1} de etileno glicol a 20°C a $j = 1,35; 1,44; 1,70$ e $1,53 \text{ mA cm}^{-2}$ | 42 |
| FIGURA 4.10: Recorte das séries temporais para Pt(111) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + (a) 25, (b) 50 e (c) 75 mmol L^{-1} de etileno glicol a 20°C a $j = 3,33; 4,44$ e $4,84 \text{ mA cm}^{-2}$ | 43 |
| FIGURA 4.11: Recorte das séries temporais para Pt(poli) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + (a) 25, (b), 50 e (c) 75 mmol L^{-1} de etileno glicol a 20°C a $j = 0,45; 0,98$ e $1,05 \text{ mA cm}^{-2}$ | 44 |
| FIGURA 4.12: Perfil E vs j para Pt(110) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + (a) 25, (b) 50, (c) 75 e (d) 150 mmol L^{-1} de etileno glicol. Legenda: Preto: 5°C ; Azul: 10°C ; Verde: 15°C ; Vermelho: 20°C | 46 |
| FIGURA 4.13: Distribuição de j máximo para diferentes temperaturas, para Pt(110) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + (a) 25, (b) 50, (c) 75 e (d) 150 mmol L^{-1} de etileno glicol. | 47 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 4.14: Séries temporais para Pt(111) em 0,1 mol L ⁻¹ NaOH + 50 mmol L ⁻¹ de etileno glicol em T = (a) 5 °C, (b) 10 °C, (c) 15 °C e (d) 20 °C a j= 3,11; 3,78; 4,36 e 4,44 mA cm ⁻² | 48 |
| FIGURA 4.15: Séries temporais para Pt(poli) em 0,1 mol L ⁻¹ NaOH + 50 mmol L ⁻¹ de etileno glicol em T = (a) 5 °C, (b) 10 °C, (c) 15 °C e (d) 20 °C a j= 0,75; 0,90; 1,13 e 0,98 mA cm ⁻² | 49 |
| FIGURA 4.16: Recorte da série temporal a j = 1,05 mA cm ⁻² para Pt(poli) em 0,1 mol L ⁻¹ de NaOH + 75 mmol L ⁻¹ de etileno glicol a 15 °C | 50 |
| FIGURA 4.17: Frequência das oscilações de período 1 <i>versus</i> tempo normalizado, em 0,1 mol L ⁻¹ NaOH + 50 mmol L ⁻¹ de etileno glicol em (a) Pt(111) e (b) Pt(poli). Legenda: Preto: 5 °C; azul: 10 °C; verde: 15 °C e vermelho: 20 °C | 51 |
| FIGURA 4.18: Gráfico de Arrhenius para (a) Pt(111) e 25 mmol L ⁻¹ de EG; (b) Pt(111) e 50 mmol L ⁻¹ ; e (c) Pt(poli) e 50 mmol L ⁻¹ de EG | 53 |
| FIGURA 4.19: Voltamogramas cíclicos para a Pt(111) a 50 mV s ⁻¹ em 0,1 mol L ⁻¹ de MOH, com M = Li, Na e K a 25 °C. | 56 |
| FIGURA 4.20: Perfil E <i>versus</i> j para a Pt(111) com 0,1 mol L ⁻¹ de (a) LiOH, (b) NaOH e (c) KOH + 50 mmol L ⁻¹ de etileno glicol em diferentes temperaturas. Legenda: Preto: 5°C; Azul: 10°C; Verde: 15°C; Vermelho: 20°C..... | 58 |
| FIGURA 4.21: Recorte de 1 s das séries temporais para Pt(111) 0,1 mol L ⁻¹ LiOH + 50 mmol L ⁻¹ de etileno glicol, em diferentes temperaturas. Legenda: Preto: 5°C; Azul: 10°C; Verde: 15°C; Vermelho: 20°C a j= 3,56; 4,00; 4,44 e 4,89 mA cm ⁻² | 59 |
| FIGURA 4.22: Recorte de 1 s das séries temporais para Pt(111) 0,1 mol L ⁻¹ de NaOH + 50 mmol L ⁻¹ de etileno glicol, em diferentes temperaturas. Legenda: Preto: 5°C; Azul: 10°C; Verde: 15°C; Vermelho: 20°C a j= 3,11; 3,78; 4,36 e 4,44 mA cm ⁻² | 60 |
| FIGURA 4.23: Recorte do final das séries temporais para Pt(111) 0,1 mol L ⁻¹ KOH + 50 mmol L ⁻¹ de etileno glicol em diferentes temperaturas. Legenda: Preto: 5°C; Azul: 10°C; Verde: 15°C; Vermelho: 20°C a j= 3,33; 4,00; 3,56 e 3,56 mA cm ⁻² | 61 |

Resumo

INSTABILIDADES EM ELETROCATÁLISE: CINÉTICA COMPLEXA CATALISADA POR SUPERFÍCIES MODELO. A eletro-oxidação de moléculas pequenas é uma área de grande interesse devido a sua aplicação em sistemas conversores de energia, como, por exemplo, as células a combustível. As reações presentes nesses sistemas envolvem diversos caminhos reacionais - que são dependentes de fatores como o potencial aplicado e as condições da superfície, com a possibilidade de desenvolverem instabilidades. Além de um excelente exemplo de auto-organização dinâmica, recentemente as instabilidades, principalmente na forma de oscilações de potencial ou corrente, foram utilizadas para calcular parâmetros como a energia de ativação aparente. O presente trabalho tem como objetivo o estudo comparativo de instabilidades dinâmicas durante a eletro-oxidação de etileno glicol (EG) em superfícies modelo de Pt(111) e Pt(110), bem como Pt policristalina em meio alcalino. Para tanto, a concentração de EG foi variada entre 25 e 75 mmol L⁻¹ e a temperatura entre 5 e 20 °C para estudos cinéticos. Os experimentos revelaram que a atividade catalítica segue a seguinte sequência: Pt(111) >> Pt(110) > Pt(poli). Quando catalisada por Pt(110), a reação não apresenta instabilidades dinâmicas nas condições estudadas, porém tais oscilações são observadas quando Pt(110) é substituída por Pt(111) ou Pt(poli), sendo que na primeira observam-se apenas oscilações de período 1, e na segunda, oscilações mais complexas, partindo das de período 1 e evoluindo para o período misto. Em ambos os sistemas foi observado o efeito de compensação de temperatura para as oscilações, que é a invariância da frequência em um dado intervalo de temperatura. Por fim, os cátions do eletrólito apresentam um papel crucial na reação catalisada por Pt(111), onde a sequência Li⁺, Na⁺ e K⁺ causa diminuição da região oscilatória até sua total extinção no último caso.

Palavras Chave: Eletrocatalise; Instabilidades Dinâmicas; Eletro-oxidação; Pt(*hkl*); Etileno Glicol

Abstract

INSTABILITIES IN ELECTROCATALYSIS: COMPLEX KINETICS CATALYZED BY MODEL PT SURFACES. The electro-oxidation of small molecules is an area of great interest due to its application in energy converting systems, such as fuel cells. The reactions present in these systems involve several reaction pathways - which are dependent on factors such as applied potential and surface conditions, with the possibility of developing instabilities. These systems represent an excellent example of dynamic self-organization and recently, the instabilities, particularly in the form of potential or current oscillations, were used to calculate parameters such as the apparent activation energy. The present work deals with the comparative study of dynamic instabilities during the electro-oxidation of ethylene glycol (EG) in Pt(111) and Pt(110) model surfaces, as well as polycrystalline Pt in alkaline medium. For that, the EG concentration were varied between 25 and 75 mmol L⁻¹ and the temperature between 5 and 20 °C for kinetic studies. The experiments revealed that catalytic activity follows the sequence: Pt(111) >> Pt(110) > Pt(poly). When the reaction is catalyzed by Pt(110), it does not present dynamic instabilities in the studied conditions, however such oscillations are observed when Pt(110) is replaced by Pt(111) or Pt(poly). While in the first one it was observed only period 1 oscillations, the second, more complex oscillations, starting from period 1 and evolving to the mixed mode oscillations. Regardless the system, the temperature compensation phenomenon for oscillations was observed, this is, frequency invariance in the studied temperature range. Finally, the cations of the electrolyte have an important role in the reaction catalyzed by Pt (111), where the Li⁺, Na⁺ and K⁺ sequence causes a decrease of the oscillatory region until its total extinction in the latter case.

Keywords: Electrocatalysis; Dynamic instabilities; Electrooxidation; Pt (*hkl*); Ethylene Glycol

Sumário

| | |
|--|----|
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1 Instabilidades dinâmicas | 1 |
| 1.1.1 Breve histórico..... | 1 |
| 1.1.2 Não-linearidade: Regra ou exceção? | 5 |
| 1.1.3 Instabilidades em sistemas eletroquímicos..... | 6 |
| 1.2 Oxidação do Etileno Glicol..... | 9 |
| 1.3 Efeito da estrutura superficial | 12 |
| 1.3.1 Monocristais de Pt..... | 13 |
| 1.3.2 Histórico dos monocristais de Pt | 17 |
| 1.3.3 Instabilidades dinâmicas em monocristais de Pt | 21 |
| 2. Objetivos | 23 |
| 3. Materiais e métodos | 24 |
| 3.1 Confeção de monocristais | 24 |
| 3.2 Procedimento pré-experimental | 25 |
| 3.3 Procedimento experimental | 25 |
| 4. Resultados e Discussão | 28 |
| 4.1 Perfis voltamétricos..... | 28 |
| 4.1.1 Perfis voltamétricos com adição de Etileno Glicol | 32 |
| 4.2 Instabilidades dinâmicas | 36 |
| 4.3 Efeito da concentração de etileno glicol | 40 |
| 4.4 Efeito da temperatura..... | 45 |
| 4.5 Discussão sobre o efeito da temperatura e concentração nas distintas superfícies | 50 |
| 4.6 Efeito dos cátions alcalinos em Pt(111)..... | 55 |
| 5. Conclusões | 63 |
| 6. Referências bibliográficas | 64 |
| Apêndice: Lista de publicações | |

1. Introdução

1.1 Instabilidades dinâmicas

1.1.1 Breve histórico

A descrição matemática e física de sistemas que apresentam instabilidades dinâmicas foi um marco na ciência sob o ponto de vista da quebra da simetria temporal, retomando a importância do conceito de entropia e irreversibilidade. Segundo Prigogine, esses processos são governados ao mesmo tempo por determinismo e probabilidade.¹

Relatos de oscilações em sistemas químicos datam do século XIX, destacando-se os trabalhos de: A. T. Fechner² (1828) e W. Ostwald³ (1899) sobre oscilações na taxa de reação durante a eletrodissolução de metais em meio ácido; Rosenschold (1832) sobre a emissão periódica de luz (quimiluminescência) durante a oxidação de fósforo amarelo na interface sólido-gás;⁴ C. A. Paalzow (1858) sobre o movimento de gotas de mercúrio, que devido a sua oxidação e posterior redução induz heterogeneidades na tensão superficial, fenômeno conhecido atualmente como coração de mercúrio;⁵ J. Liesegang⁶ (1896) sobre a formação de padrões na precipitação de dicromato de prata em gelatina contendo nitrato de prata e dicromato de potássio, como mostra a figura 1.1. Uma vez que os sistemas supracitados envolvem gradientes de concentração, acreditou-se por muito tempo que osciladores em sistemas homogêneos e fechados não poderiam existir.⁷

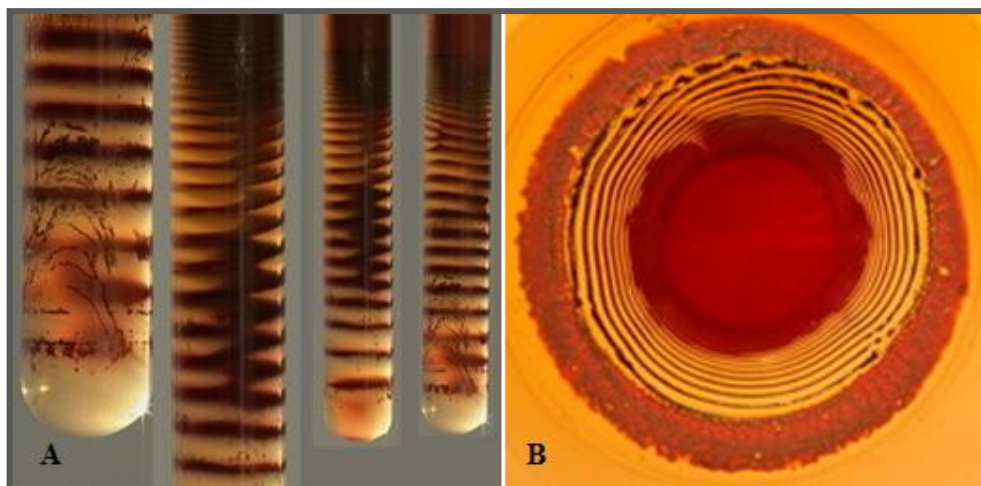


FIGURA 1.1: Padrões de Liesegang em a) Tubos de ensaio e b) Placa de Petri.
Fonte: Retirado da referência 8

Entretanto, no século XX, a hipótese anterior foi derrubada com a descoberta de sistemas com baixo gradiente de concentração que também apresentavam comportamento oscilatório. Neste cenário, destacam-se três sistemas: 1) A investigação do efeito do iodato na decomposição de peróxido de hidrogênio feita por W. C. Bray em 1921, onde relatou-se oscilações na concentração de iodo e na formação de oxigênio^{7,9}; 2) oscilações dos intermediários da via glicolítica na presença de NADH reduzida em células de levedura, relatados por Ghosh em 1964, com implicações importantes na regulação dos produtos da glicólise;¹⁰ e 3) mudanças periódicas na coloração de soluções contendo Ce (III e IV), ácido cítrico, bromato de potássio e ácido sulfúrico relatados por Belousov, em 1958, e estudadas extensivamente por Zhabotinsky nos anos seguintes. Em relação ao último exemplo, descobriu-se que a mudança de cor estava ligada à variação da razão entre as concentrações dos íons Ce (catalisador para a reação), e, que sob controle difusional, o sistema ainda era capaz de apresentar padrões espaciais, como exemplificado na figura 1.2. Hoje, a conhecida reação de Belousov-Zhabotinsky abrange uma série de sistemas onde o ácido cítrico pode ser substituído por outras moléculas orgânicas e os íons Ce substituídos por Mn, Fe, Ru e Co.^{7,11}

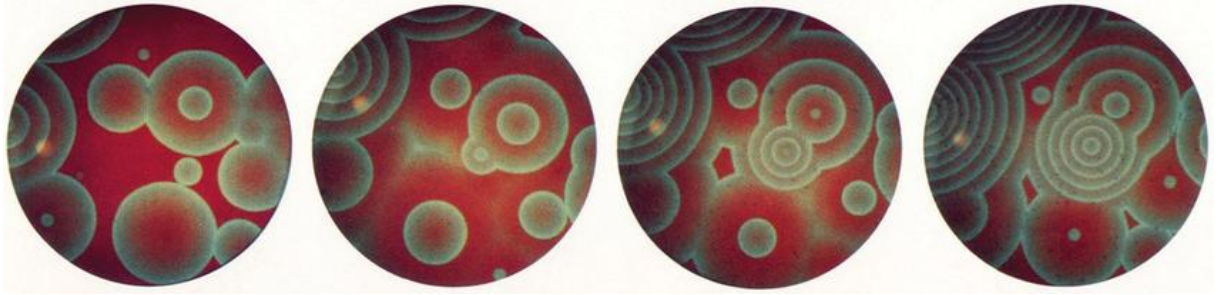


FIGURA 1.2: Formação de padrões ao longo do tempo na reação de Belousov-Zhabotinsky. Fonte: Retirado da referência 12.

Em 1952, A. M. Turing propôs uma descrição químico-matemática para a formação de padrões na pele de animais, a chamada morfogênese (desenvolvimento celular seletivo), na qual afirma que os diversos padrões encontrados na natureza poderiam ser descritos através de leis simples, resultantes do acoplamento entre parâmetros cinéticos e fenômenos de transporte de massa.^{13,14} Turing previu matematicamente padrões que hoje são denominados como estruturas de Turing e podem ser comparadas a várias formações encontradas na natureza, tais como a pele da zebra, leopardo e peixes, como mostra a figura 1.3.

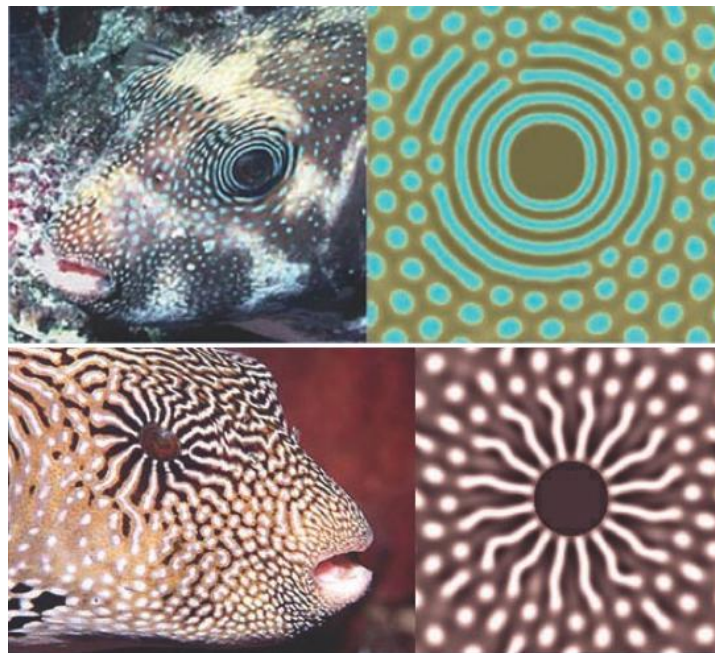


FIGURA 1.3: Nas colunas a esquerda, fotos de peixes-zebra (jovem e adulto) e a direita respectivas simulações dessas estruturas de Turing. Fonte: Extraído da referência 15

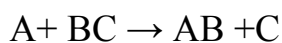
Contudo, esses registros não foram suficientes para que a academia modificasse sua visão no início do século XX de que a evolução de um sistema químico leva invariavelmente para um estado com máxima desordem (equilíbrio) – conclusão errônea uma vez que a segunda lei da termodinâmica estabelece tal comportamento apenas para sistemas isolados.¹⁶ Na segunda metade do século XX, Bertalanffy¹⁷, Schrodinger¹⁸ e Prigogine¹⁹ insistiram na necessidade do tratamento de sistemas químicos e biológicos como sistemas abertos e assim, percebeu-se, a princípio, que essa era a chave para compreensão de formação de organização espontânea, incluindo as oscilações. Investigações de periodicidade biológica, tais como atividade rítmica²⁰ do sistema nervoso central, mostraram que o fenômeno de oscilação é uma regra e não exceção para esses sistemas. Inspirados nos trabalhos de Lotka²¹ e Volterra²² sobre comportamento oscilatório de populações de espécies devido à competição biológica, alguns cientistas começaram a desenvolver modelos matemáticos para explicar periodicidades na natureza e muitos desses modelos foram baseados em equações diferenciais não lineares, bastante estudadas por Poincaré e Andronov.²³

Destaca-se ainda um trecho da descrição feita por Prigogine da importância dos estudos voltados a entropia e física do não-equilíbrio:

“[...] A irreversibilidade torna-se um elemento essencial para a nossa descrição do universo, portanto devemos encontrar a sua expressão nas leis fundamentais da dinâmica. A condição essencial é que a descrição microscópica do universo seja feita por meio de sistemas dinâmicos instáveis. [...] [Do contrário] não teríamos entropia, mas tampouco coerência devida ao não-equilíbrio, nem nenhuma possibilidade de falar de estruturas biológicas e, portanto, [estudaríamos] um universo do qual o homem estaria excluído.”
PRIGOGINE, 2002, 79-80

1.1.2 Não-linearidade: Regra ou exceção?

Considerando um sistema composto da seguinte etapa elementar:



Tem comportamento temporal dado pelas relações:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[BC]}{dt} = \frac{d[AB]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k [A][BC]$$

Uma estratégia comumente empregada para o estudo de tal processo consiste em manter alta concentração de uma das espécies, por exemplo BC, de forma que esta se torne constante ao longo da reação, obtendo-se assim, uma reação de pseudo-primeira ordem. Ressalta-se que este é o único exemplo em que a velocidade da reação possui uma descrição linear, pois todo processo que não seja de (pseudo) primeira ordem contém termos não lineares, tornando assim a não linearidade uma regra e não uma exceção. Essa relação pode ser visualizada facilmente ao construir um gráfico da variação da velocidade da reação *versus* a extensão reacional, ξ (relação entre as concentrações instantâneas dos reagentes), que possui coeficiente angular linear somente para reações de (pseudo) primeira ordem.²⁴

Da mesma forma, a dependência da constante de velocidade (k) com a temperatura, ou da corrente que flui por um sistema eletroquímico com o potencial aplicado, é descrita por equações não lineares. Porém, quando isolados, tais sistemas apresentam comportamento monotônico. As instabilidades dinâmicas, bem como a formação de padrões, originam-se do acoplamento entre esses processos não lineares, quando conectados por espécies em comum, com taxas reacionais muito distintas e mantidas longe do equilíbrio termodinâmico.²⁵

1.1.3 Instabilidades em sistemas eletroquímicos

Assim como muitos sistemas químicos operando afastados do estado de equilíbrio, sistemas eletroquímicos são propícios a apresentarem instabilidades dinâmicas. Tal fenômeno pode apresentar-se na forma de multiestabilidade, formação de padrões espaço-temporais e oscilações no potencial (ou na corrente) ao longo do tempo.^{26,27} Tais comportamentos são resultados do acoplamento entre a dinâmica temporal não-linear e propriedades de transporte de massa (difusão ou migração) previstas por Turing.^{13,14} A estabilidade do sistema é determinada não somente pelas características da interface eletrodo/solução, mas por todos os elementos do circuito elétrico, que inclui a resistividade do eletrólito e o controle de parâmetros.²⁸

Em reações eletrocatalisadas, a competição por sítios ativos, seja por envenenamento (intermediários e/ou produtos) ou por adsorção específica de ânions, promove a ocorrência de instabilidades. Uma das formas de ocorrência dessas instabilidades é baseada em regiões de resistência diferencial negativa (NDR – do inglês *Negative Differential Resistance*), que são regiões do sistema onde o aumento do sobrepotencial da reação, ϕ , resulta em uma diminuição da taxa reacional, I_F . Por apresentarem a forma de “N”, em diagramas de corrente *versus* potencial, esses sistemas são classificados como N-NDR. Contudo, em algumas situações, essas regiões de NDR, apesar de presentes no sistema, não são observáveis nos diagramas de corrente *versus* potencial devido ao acoplamento de outros processos que as mascaram, neste caso, o sistema recebe a denominação HN-NDR, onde o termo H vem do inglês *hidden*.²⁹ Cabe ressaltar que a diferença mais notável entre os dois sistemas é que o N-NDR está restrito ao controle potencioestático, onde há necessidade de aumentar a resistência total do sistema, enquanto o sistema HN-NDR oscila sob controle de potencial e corrente (que equivale a região com resistência infinita). Portanto, a região na qual ocorre oscilação no sistema N-NDR é bastante restrita aos parâmetros de potencial aplicado e resistência total quando comparada com a

região de parâmetros experimentais que podem ser utilizados para o sistema HN-NDR.³⁰ A origem de cada um dos processos que podem resultar em uma NDR é mostrada na sequência.

1.1.3.1 Origens da NDR

As possíveis origens da região NDR foram resumidas por M. T. M. Koper.³¹ Partindo de uma expressão geral, que define a corrente faradaica na forma de:

$$I_F(\varphi) = nFA(\varphi)k(\varphi)c(\varphi)$$

E sendo a impedância faradaica dada pela derivada da corrente em função do potencial do eletrodo, tem-se:

$$Z_F^{-1} = \frac{dI_F}{d\varphi} = nF \left(ck \frac{dA}{d\varphi} + Ac \frac{dk}{d\varphi} + Ak \frac{dc}{d\varphi} \right)$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos no processo de transferência de carga, F a constante de Faraday, A a área ativa do eletrodo, k a constante de velocidade e c a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo. Existem três situações em que a impedância faradaica pode assumir valores negativos:

- (a) $\frac{dA}{d\varphi} < 0$. Diminuição da área eletroativa do eletrodo com o aumento da polarização – causada pela co-adsorção de espécies que bloqueiem sítios ativos.
- (b) $\frac{dk}{d\varphi} < 0$. Diminuição da taxa de transferência de elétrons com o aumento da polarização – tem origem em processos secundários, onde espécies podem ocupar fisicamente sítios ativos e interferir na transferência eletrônica da reação global, havendo aumento da energia de ativação ou dificultando o processo de dessorção de produtos.

- (c) $\frac{dc}{d\phi} < 0$. Diminuição da concentração da espécie eletroativa com o aumento da polarização – é devido ao alto consumo da espécie eletroativa na interface ou, no caso de soluções com baixa força iônica, onde os cátions são oxidados e ânions são reduzidos.

1.1.3.2 Oscilações

Sistemas que contenham um ciclo de retroalimentação positivo, acoplado a um ou mais ciclos de retroalimentação negativo podem apresentar comportamento oscilatório, desde que a escala temporal deste último seja inferior ao ciclo de retroalimentação positivo.³⁰ Em geral, o ciclo de retroalimentação negativo está ligado às etapas de adsorção de espécies a baixos sobrepotenciais, bloqueando os sítios de adsorção e inibindo a reação principal. Um exemplo clássico na eletro-oxidação de moléculas orgânicas simples é a adsorção de CO, proveniente da desidrogenação dessas moléculas em superfícies de metais nobres, resultando no envenenamento superficial.

A corrente total do sistema (I), é constituída pela corrente faradaica (devido a processos onde há transferência de elétrons) e pela corrente capacitiva (devido à organização das cargas e dipolos das espécies que formam a dupla camada elétrica). Considerando um sistema envolvendo a eletro-oxidação de uma molécula orgânica, tal como o etileno glicol,³² sob controle galvanostático, para o ciclo de retroalimentação positivo, ilustrado na figura 1.4, quando o sobrepotencial, ϕ , sofre uma pequena flutuação para valores mais positivos, devido à região de NDR, a corrente faradaica irá diminuir. Contudo, o sistema de controle (galvanostato), para manter o valor da corrente total constante, provoca um aumento abrupto do potencial aplicado, E, e conseqüentemente, o sobrepotencial atinge valores ainda mais positivos, portanto trata-se de um processo auto-catalítico. Além disso, sobrepotenciais elevados favorecem a adsorção de espécies oxigenadas, que reagem via o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood com espécies carbonáceas adsorvidas, (representadas por θ_C na

figura 1.4), promovendo o processo de reativação superficial, desocupando uma fração dos sítios ativos e aumentando a corrente faradaica. Nesta situação, o sistema controlador da corrente atua para diminuir o valor do potencial aplicado, bem como o valor de ϕ , reestabelecendo a condição inicial (onde há a adsorção de espécies que envenenam a superfície do eletrodo).³³ Notavelmente estes dois processos estão acoplados com um intervalo de tempo, uma vez que o recobrimento da superfície por espécies oxigenadas é mais rápido que a reação de L-H.

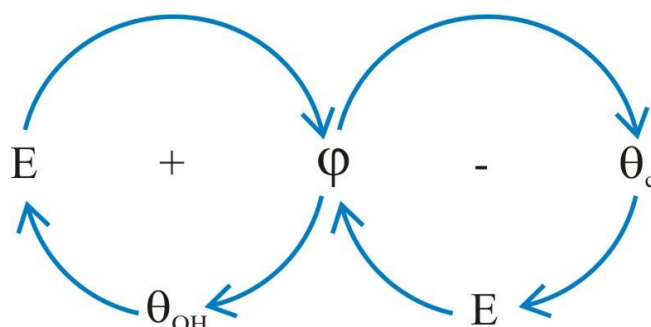


FIGURA 1.4: Ciclos de retroalimentação para um sistema eletroquímico. Fonte: Adaptado da referência 30

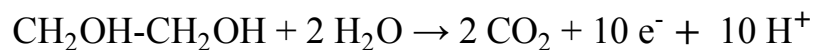
Alguns sistemas eletroquímicos apresentam as características descritas acima, tais como a eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas em diferentes eletrocatalisadores e pHs, que permitem o estudo cinético e mecanístico através das instabilidades dinâmicas. Sob este ponto de vista, um sistema interessante e ainda pouco explorado é a eletro-oxidação de etileno glicol cujas características serão descritas na sequência.

1.2 Oxidação do Etileno Glicol

O estudo da oxidação do etano-1,2-diol ou etileno glicol (EG) é muito interessante para a compreensão da competição entre as quebras das ligações C-H, O-H, C-C e C-O em poliálcoois.³⁴ Experimentos realizados em ultra alto vácuo, modelos matemáticos (DFT) e modelagem cinética^{35,36} indicam que o mecanismo da oxidação de EG sobre Pt(111) procede primeiramente através de desidrogenação e só posteriormente ocorre a quebra da ligação C-C

dos intermediários desidrogenados. Entretanto, a seletividade para a quebra C-O é baixa.³⁴

Além disso, o baixo grau de toxicidade, baixa inflamabilidade, alto ponto de fusão, alta reatividade e alta eficiência energética teórica, tornam o EG um candidato interessante para as células combustíveis.^{37,38,39} A oxidação completa do EG a CO₂ em meio ácido envolve 10 elétrons por molécula,⁴⁰ de acordo com a equação:



Por outro lado, em meio alcalino, o principal produto reportado é o oxalato⁴¹ envolvendo 8 elétrons, tal como a equação abaixo. Devido as etapas de desidrogenação, vários produtos são observados por espectroscopia *in situ* na região infravermelho por transformada de Fourier (FTIR *in situ*),⁴² sendo os principais o glicolato, o CO₃²⁻ e o CO como produto fortemente adsorvido.³⁹



A eletro-oxidação do EG tem sido investigada em vários materiais, compostos de Pt^{43,44,45,46,47}, Pd^{48,49} e Au^{44,50}, ligas de Pt-Au^{51,52}, Pt-Ru⁵³, Pt-Pd⁵⁴ e Pt-Sn⁵⁵ e em monocristais de Pt^{56,57,58,59} e Au⁶⁰. Nesses trabalhos investigou-se a atividade catalítica (potencial de início da oxidação e correntes máximas) e também o mecanismo reacional através de determinação de intermediários e produtos da eletro-oxidação de EG.

Diversos estudos utilizando as instabilidades dinâmicas na eletro-oxidação de EG em Pt policristalina (Pt(poli)) foram relatados por Sitta *et al.* nos últimos anos, nos quais destacam-se alguns resultados:

- 1) O sistema foi estudado por espectroscopia de impedância eletroquímica, e classificado como um oscilador HN-NDR.⁶¹ O mapeamento das regiões de oscilação em função da concentração de

EG mostrou padrões oscilatórios complexos, envolvendo períodos 1, 2, 3 e caos, aumentando sua complexidade com o aumento da concentração de EG. As curvas dinâmicas não apresentaram saturação com a concentração de EG até valores de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e o mapeamento em função do pH mostrou que o sistema apresenta oscilações em pH inferiores a 3 e superiores a 13;

- 2) A energia de ativação aparente calculada em regime voltamétrico é da ordem de $30 \text{ a } 50 \text{ kJ mol}^{-1}$.³² Utilizando a frequência das oscilações no início das séries temporais como parâmetro cinético, observou-se que o sistema apresenta valores próximos ao do regime voltamétrico, quando a reação é realizada em meio ácido, porém há compensação de temperatura em meio alcalino,^{61,62} isto é, a frequência das oscilações se mostram invariáveis com o aumento da temperatura, similar ao sistema com ácido fórmico,⁶³ sendo esta característica comum a alguns ciclos biológicos;
- 3) O efeito dos cátions presentes no eletrólito de suporte em meio alcalino também foi investigado,⁶⁴ sendo que íons lítio inibem a reação de oxidação em termos de correntes observadas quando comparado com K^+ . Medidas de FTIR *in situ* revelaram que essa diferença de reatividade pode estar conectada aos diferentes intermediários formados durante a reação, sendo que a presença de Li^+ dificulta a clivagem da ligação C-C, o que fica expresso através da razão oxalato/carbonato observada. Em condições oscilatórias,⁶⁵ o sistema contendo íons lítio apresentou frequência de oscilação e a constante de velocidade de envenenamento menor que no sistema contendo íons potássio.

Em contraste aos avanços sobre os processos que levam ao comportamento oscilatório durante a eletro-oxidação de etileno glicol, pouco se sabe acerca do papel do sítio ativo do catalisador na dinâmica oscilatória. Cabe

ressaltar que a eletrocatalise depende da interação entre os reagentes, intermediários e produtos com a superfície do catalisador, sabe-se ainda que a velocidade em que uma etapa reacional ocorre depende da força dessas interações, que é resultado do efeito eletrônico e também do arranjo atômico (agrupamento específico que oferece o número de átomos necessários para a adsorção).⁶⁶ Para investigar o último caso, deve-se necessariamente utilizar superfícies monocristalinas, como as superfícies de platina, que serão descritas a seguir.

1.3 Efeito da estrutura superficial

Um dos grandes desafios da eletroquímica moderna, principalmente no campo de ciência da superfície, é estabelecer relações entre a estrutura superficial de um eletrodo e seu efeito em uma dada reação ou processo de adsorção de átomos, íons e moléculas. Esses processos de adsorção são importantes em eletrocatalise, especialmente para o desenvolvimento de catalisadores para células a combustível.

O motivo de se utilizar esses materiais cristalinos é estudar uma reação sob uma superfície menos complexa (quando comparado com a superfície policristalina) e reproduzível.⁶⁷ Por exemplo, monocristais de platina são utilizados como superfície modelo em diversos estudos de adsorção/dessorção de interesse na eletrocatalise, como a reação de redução de oxigênio e oxidação de hidrogênio.⁶⁸ Sabe-se que a adsorção dissociativa de moléculas orgânicas em um catalisador é uma das etapas chave para as reações anódicas em células combustível, onde se observa o fenômeno de auto-envenenamento.⁶⁹ Uma vez que a adsorção dissociativa é um processo que inclui adsorção da molécula na superfície, clivagem de ligações químicas e conversão dos adsorbatos em diferentes fragmentos e CO.⁷⁰ Utilizando superfícies com orientação definida, uma vez determinada a estrutura com maior reatividade é possível produzir catalisadores com tamanho nanométrico e formas distintas

para privilegiar a exposição da estrutura superficial com maior atividade para a reação de interesse.^{71,72}

1.3.1 Monocristais de Pt

Cristais são sólidos caracterizados por um arranjo constante de átomos e essa regularidade é estendida por todos os átomos sem interrupção. Em contraste, um sólido policristalino tem várias dessas regiões regulares, mas com fronteiras onde a orientação repentinamente muda.⁷³ Cristais de platina possuem o arranjo cristalográfico descrito pelo empacotamento cúbico de face centrada (cfc), isto é, a estrutura que se repete ao longo do cristal é formada por átomos de Pt dispostos a formar um cubo e cada face do cubo contém um átomo em seu centro.⁷⁴ Nesta estrutura é possível designar planos com disposições atômicas distintas, comumente descritos pelos índices de Miller, que na estrutura cfc é constituído por 3 números dispostos da seguinte forma: $\{hkl\}$.^{75,76,77,78} Para cristais cúbicos, os índices definem um vetor que é perpendicular ao plano cristalográfico⁷³ como ilustrado na figura 1.5.

Os vetores de menores índices de Miller para a estrutura cfc são: $\{111\}$, $\{100\}$ e $\{110\}$, que representam planos atômicos hexagonal, quadrado e retangular, respectivamente. Estes últimos são denominados planos basais, nos quais a ordenação atômica possui apenas um tipo de simetria e uma célula unitária característica. É possível expor determinado plano através do corte do cristal (polimento) em um dado ângulo, criando-se assim uma superfície em que os átomos estejam dispostos segundo uma única orientação cristalográfica, dando origem à uma superfície monocristalina.⁷⁸

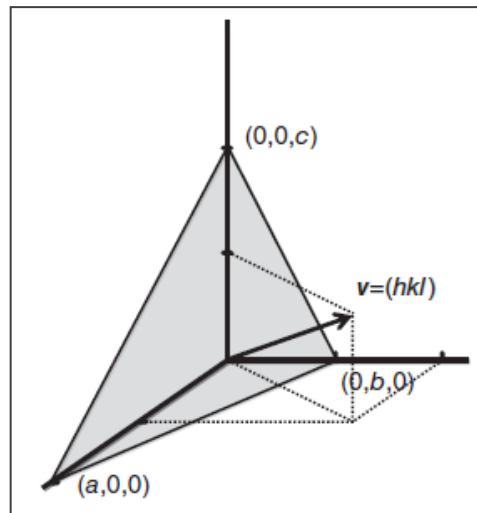


FIGURA 1.5: Ilustração da definição dos índices de Miller da superfície. Fonte: Retirado da referência 78

A figura 1.6 mostra na coluna da esquerda a localização dos planos basais dentro do retículo cristalino do tipo cfc, na coluna central são mostrados as projeções das superfícies originais dos planos e a localização das células unitárias (S) bem como suas relações com o diâmetro do átomo (d), e, na coluna da direita, imagens obtidas por microscopia de varredura por tunelamento (STM) dos planos em uma área de 64 nm^2 para monocristais cfc. Interessante ressaltar que todas as demais orientações cristalográficas desse grupo serão combinações desses três planos basais.

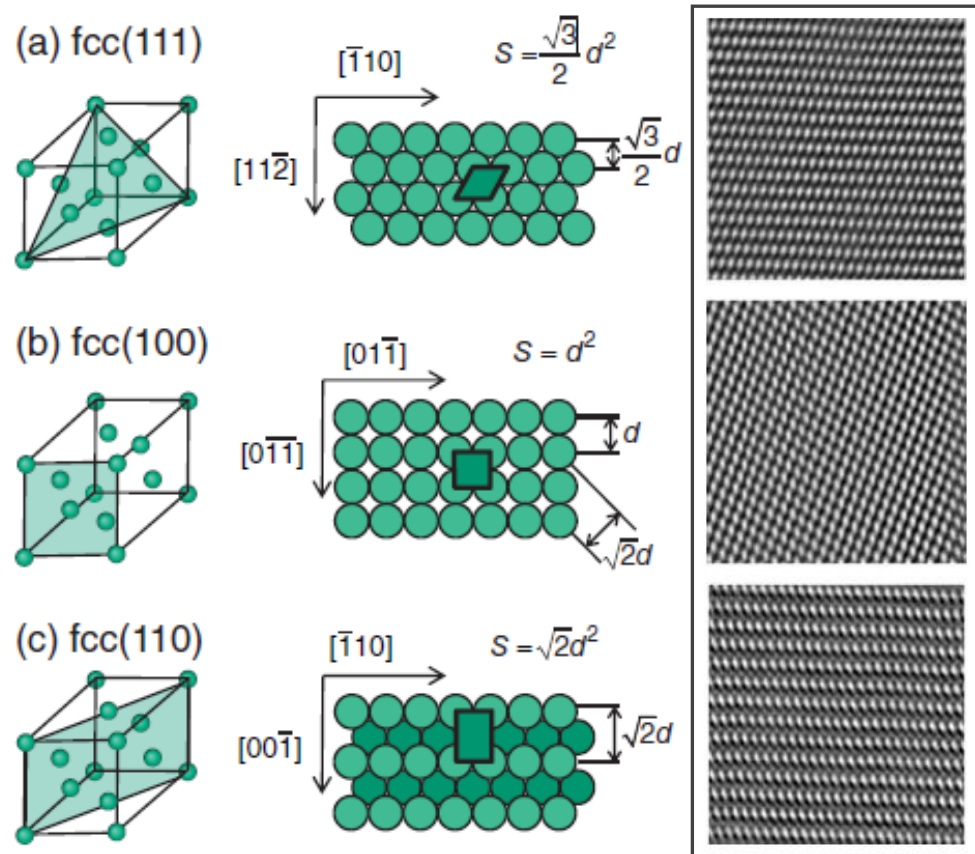


FIGURA 1.6: Representação do modelo dos planos de base com esferas maciças de um cristal cúbico de face centrada e imagens de STM para os planos a) {111}; b) {100} e c) {110}. Legenda: Esquerda: Células unitárias para uma estrutura cfc; Centro: distâncias interatômicas (d) e as áreas associadas a cada um dos planos de base (S); Direita: imagens de STM de alta resolução para monocristais de Au, 64 nm^2 . Fontes: Extraído das referências 67 e 78

Com base na disposição atômica superficial é possível calcular, por exemplo, a quantidade de átomos por unidade de área e correlacioná-los com a atividade da superfície por sítio ativo para uma dada reação. A Tabela 1.1 sumariza alguns parâmetros para os três planos basais de platina, tal como a carga teórica de adsorção de uma monocamada de hidrogênio (dado que essa adsorção envolve a transferência de um elétron por átomo de Pt).^{73,78}

Tabela 1.1: Área da célula unitária, densidade atômica e carga correspondente a um elétron por átomo superficial para os três planos basais da platina.

| Plano basal | Área x 10 ¹⁶ (cm ²) | Densidade x 10 ⁻¹⁵ (cm ⁻²) | Carga (μC cm ⁻²) |
|-------------|--|---|------------------------------|
| Pt(111) | 6,67 | 1,50 | 240,3 |
| Pt(100) | 7,70 | 1,30 | 208,1 |
| Pt(110) | 10,89 | 0,92 | 147,2 |

Fonte: Retirado da referência 78

Devido a tais características atômicas, os planos basais exibem distinta capacidade de adsorção e, conseqüentemente, diferentes atividades para uma mesma espécie eletroativa. Um exemplo notável é a reação de redução de oxigênio (RRO), que tem menor atividade para a Pt(111) que para a Pt(110) em ácido sulfúrico abaixo de 0,3 V (*versus* ERH), região de potencial que coincide com a adsorção de hidrogênio.^{79,80} Conseqüentemente, devido a diminuição de sítios ativos para adsorção da molécula de O₂ em ponte, para este plano basal, o produto principal é o H₂O₂,⁷⁹ que difunde para a solução antes de completar a redução da molécula de O₂ para formar H₂O. Utilizando superfícies em que os planos {111}, terraças, são alternados por domínios de outra orientação, degraus, denominadas superfícies escalonadas, como mostra a figura 1.7, observa-se que o efeito de inibição pela adsorção de hidrogênio se torna cada vez menos pronunciado à medida que se aumenta os domínios com orientação diferente do {111}. Portanto, a atividade catalítica é altamente dependente da co-adsorção de outras espécies e da energia de adsorção da espécie eletroativa nos diferentes sítios ativos.

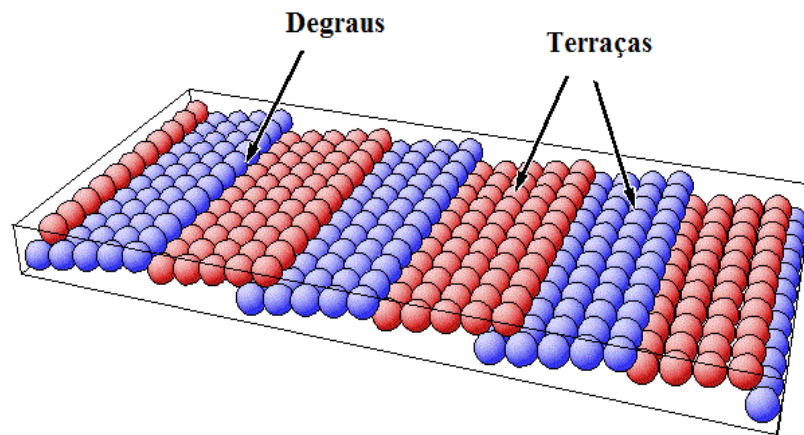


FIGURA 1.7: Representação de uma superfície escalonada. Retirado da referência 81

1.3.2 Histórico dos monocristais de Pt

O desenvolvimento de estudos eletroquímicos com monocristais de platina somente foi possível após Clavilier *et al.* desenvolverem um método para tornar os experimentos reprodutíveis em meados da década de 1980. A hipótese utilizada foi a de que os monocristais uma vez formados, mantêm sua estrutura cristalina, porém sofrem contaminação superficial. Para eliminar essas impurezas, utilizou-se da propriedade da platina de oxidar compostos orgânicos em altas temperaturas. Desta forma, o método, que ficou conhecido como *flame annealing*, consiste no aquecimento ao rubro em chama comum (maçarico butano/ar) ou em fornos de indução das superfícies antes dos experimentos.

Ademais, para evitar uma possível contaminação da superfície durante sua transferência para a célula eletroquímica, a superfície era protegida por uma camada de água.^{82,83,84,85,86} Uma contribuição relevante foi dada por Reilley^{87,88,89} ao utilizar hidrogênio tanto como combustível na queima, como na atmosfera para resfriar a superfície, o que repercutiu em diversas mudanças no perfil voltamétrico, pois a oxidação da superfície causa desordenamento atômico devido a repulsão entre os átomos de oxigênio adsorvidos, processo denominado *place exchange*.⁹⁰ Por esta razão, atualmente o resfriamento é feito em uma atmosfera de H₂ e Ar na proporção 1:3 e a transferência para célula

eletroquímica em solução saturada com esses gases, garantindo a ausência de óxidos após o tratamento térmico.

Após o consenso em utilizar essa metodologia, os experimentos reportados passaram a mostrar as características intrínsecas de cada superfície e a notável diferença na adsorção de algumas espécies dependendo do eletrólito utilizado. Além disso, os voltamogramas tornaram-se estáveis e possibilitaram a utilização de um intervalo de potencial desde o início da reação de produção de hidrogênio até potenciais equivalentes ao início da formação de óxidos em superfícies policristalinas. Contudo, caso ocorra a formação de óxidos nas superfícies ordenadas, os voltamogramas tornam-se, ao longo dos ciclos, semelhantes aos observados em platina policristalina.^{67, 91}

Como exemplo, a figura 1.8 traz os voltamogramas cíclicos dos três planos basais da platina em dois eletrólitos diferentes: $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ onde a adsorção específica de ânions é desprezível no caso do HClO_4 e acentuada para H_2SO_4 . Para o caso mais simples, onde não há adsorção específica de ânions, observa-se na Pt(111) ausência de picos na região de adsorção/ dessorção de hidrogênio, sendo o processo semelhante ao descrito pela isoterma de Frumkin até a quantidade de $2/3$ de uma monocamada,⁹² seguido de uma região de adsorção/dessorção de OH^- entre os potenciais de 0,60 e 0,80 V e culminando um par de picos muito agudos em 0,80 V com origem na mudança da capacidade superficial devido a reestruturação das espécies adsorvidas.⁹³ Tais características não são observadas nas superfícies {100} e {110}, onde a adsorção/dessorção de hidrogênio e OH^- ocorrem em potenciais muito próximos e os processos se tornam interpostos.

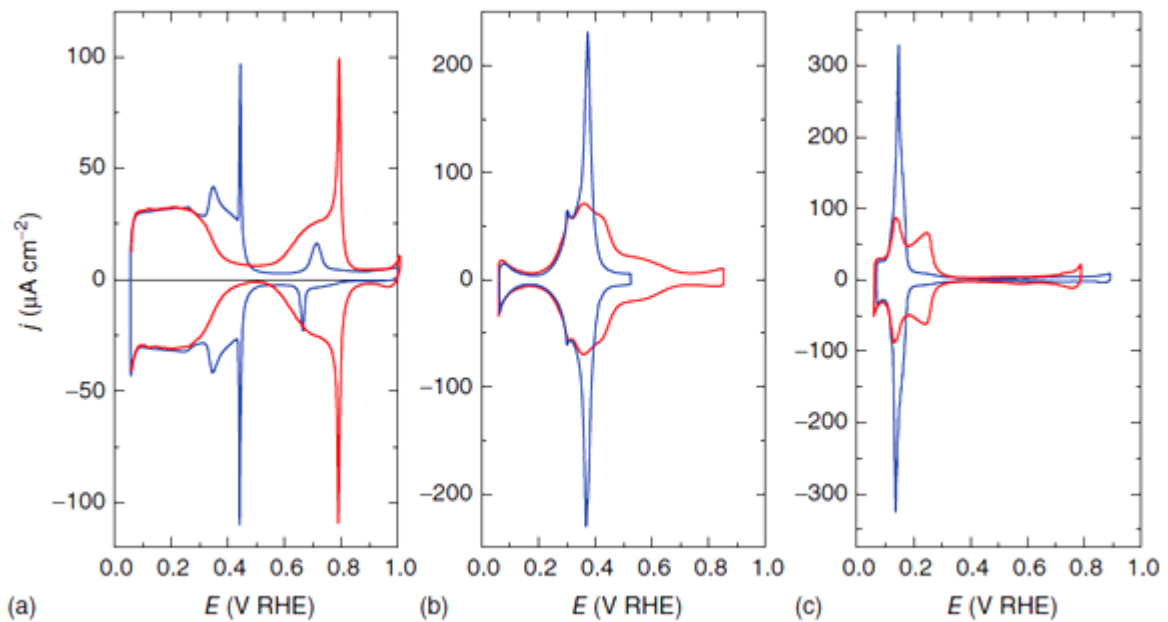


FIGURA 1.8: Voltamogramas cíclicos para os três planos basais de platina: (a) Pt(111), (b) Pt(100) e (c) Pt(110). Legenda: Linha em azul $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 e em vermelho $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 . A 50 mV s^{-1} . Fonte: Retirado da referência 78

Por outro lado, quando íons (bi)sulfato estão presentes no meio, observa-se a adsorção/dessorção de SO_4^{2-} em condições de baixo recobrimento de hidrogênio, o que é visto na Pt(111) como um par de picos em *ca.* $0,3 \text{ V}$ seguido de um segundo processo envolvendo um pico mais agudo com origens capacitivas, semelhantes ao visto para adsorção de OH^- nesta superfície. Nos planos $\{100\}$ e $\{110\}$ a presença de (bi)sulfato desloca os picos para potenciais mais baixos, porém como tais picos são resultados de mais de um processo, não é possível afirmar que a adsorção/dessorção de hidrogênio ou OH^- são deslocadas na presença de sulfato ou que a adsorção de sulfato inibe parcialmente esses processos.

Importante dizer que os picos simétricos observados nas varreduras no sentido crescente e decrescente de potencial indicam que os processos são reversíveis, sendo que a variação da velocidade de varredura revela a dependência linear da corrente com esse parâmetro, característico de processos de adsorção. Diferentes picos não necessariamente significam a adsorção de espécies diferentes, mas podem se tratar da mesma espécie em diferentes sítios

de adsorção da superfície, resultando em diferentes energias de adsorção e diferentes interações laterais.⁷⁸ Além disso, essas superfícies possuem estabilidade distinta com a mudança de eletrólito, como pode ser observado na figura 1.8 (b), para a face {100} o uso de H₂SO₄ como eletrólito de suporte limita o valor do potencial máximo em 0,5 V em contraste com o potencial máximo de 0,9 V quando se utiliza HClO₄.

Como dito anteriormente, o uso dessas superfícies tem se mostrado de grande importância para a eletrocatalise, além dos estudos com a reação de redução de oxigênio,⁷⁹ gerando H₂O₂ devido a inibição causada pelos sítios {111}, é importante mencionar o trabalho de N. P. Lebedeva e colaboradores⁹⁴ sobre os efeitos dos defeitos na estrutura cristalina na eletro-oxidação de CO em meio ácido. Utilizando superfícies escalonadas, eles observaram que quanto maior a densidade de degraus (equivalente a defeitos) maior o efeito catalítico, uma vez que estes degraus atuam como catalisadores para a adsorção de espécies oxigenadas que reagem com CO. T. Iwasita⁹⁵ e A. Cuesta⁹⁶ mostraram que a presença de espécies adsorvidas no plano {111} da Pt alteram a adsorção da espécie eletroativa e podem inibir algumas rotas reacionais, como no caso da eletro-oxidação de metanol em Pt(111) na presença de sulfato ou cianeto, espécies que impedem a rota CH₃OH → CO → CO₂, diminuindo drasticamente a atividade catalítica dessa superfície nestas condições.

Da mesma forma, F. Colmati *et al.*⁹⁷ relataram que o {111} de Pt é o plano basal que possui maior atividade catalítica para eletro-oxidação de etanol, entretanto, com a formação de acetato (que se adsorve fortemente) a superfície perde atividade rapidamente. Assim, em um estudo com superfícies escalonadas, mostrou-se que a adição de degraus com orientação {100} em terraças {111} não tem efeito catalítico, porém a adição de degraus com orientação {110} tem efeito significativo na oxidação de etanol, com aumento na densidade de corrente e diminuição do sobrepotencial em condição voltamétrica. Além disso, essas superfícies catalisam a quebra da ligação C-C (para potenciais menores

que 0,7 V) e a posterior oxidação dessas espécies adsorvidas contendo um átomo de carbono.

1.3.3 Instabilidades dinâmicas em monocristais de Pt

Utilizar-se da alta reprodutibilidade e singularidade (com respeito a adsorção de espécies) das estruturas monocristalinas para o estudo de processos não lineares é de grande interesse em eletroquímica. Os trabalhos de Strasser *et al.* reportando as instabilidades dinâmicas para eletro-oxidação de ácido fórmico sob controle potencioestático nos três planos basais da Pt⁹⁸ aliados com simulação numérica⁹⁹ foram de grande importância para estabelecer a forma como compreende-se atualmente as regiões de NDR e os ciclos de retroalimentação positivo e negativo. Além de propor um mecanismo de reação condizente com os resultados experimentais, a hipótese adotada é que haja inibição assimétrica entre CO e OH adsorvidos, assim altas coberturas de CO bloqueiam completamente a adsorção de OH, porém a alta cobertura superficial de OH, a altos potenciais, não impede que ocorra a adsorção de CO e sua oxidação. Ademais, os resultados concordaram com os estudos prévios¹⁰⁰ sugerindo a dependência da constante de envenenamento com a estrutura superficial, sendo muito menor para Pt(111) comparada a Pt(100).

O sistema Pt - meio ácido para a redução de H₂O₂ exibe oito tipos de oscilações^{101,102} estudadas extensivamente ao longo desses últimos anos. Contudo, o estudo da redução de H₂O₂ em meio ácido utilizando os três planos basais de Pt¹⁰³ com adição de iodeto revelou mais dois tipos de oscilação, no qual através de simulação numérica os autores propõem que o iodeto tem efeito catalítico na etapa de adsorção dissociativa (semelhante ao efeito autocatalítico de OH⁻ adsorvido¹⁰⁴) que segue a ordem: {111} > {100} > {110}, que pode ser justificado pelo número de sítios ativos e interações laterais para cada superfície cristalina.

Recentemente¹⁰⁵ a eletro-oxidação de metanol, com ênfase nas oscilações foi estudada em ácido sulfúrico para os planos basais de platina e suas superfícies com inserção de defeitos. A velocidade de reação aumenta na seguinte ordem Pt(111) < Pt(110) < Pt(100), como anteriormente relatado^{106,107,108} que pode estar relacionado a distinta formação de CO devido a co-adsorção de (bi)sulfato.^{109,110} Os resultados indicam que o plano {111} é mais sensível a inserção de defeitos e como consequência tem sua atividade catalítica triplicada, enquanto a superfície {100} não exhibe variação significativa. As oscilações são observadas somente no plano {100} e para as superfícies desordenadas dos planos {100} e {111}, sendo que para o último, nota-se oscilações semelhantes as observadas para um eletrodo policristalino.^{111,112,113,114} Através desses resultados fica claro que o surgimento das oscilações na eletro-oxidação de pequenas moléculas em diferentes superfícies é conectado com as espécies adsorvidas sob o eletrodo e diferentes caminhos reacionais.

2. Objetivos

Essa dissertação visa o estudo da reação da eletro-oxidação de etileno glicol com ênfase nas oscilações de potencial apresentadas quando a reação é catalisada por eletrodos monocristalinos de Pt – planos $\{111\}$ e $\{110\}$ - e sua comparação com uma superfície sem orientação definida (policristal).

Especificamente, o papel da orientação superficial na frequência, forma e estabilidade das oscilações será estudado por meio de experimentos sob controle galvanostático para distintas concentrações de etileno glicol e temperaturas do meio, sendo que o último permitirá o cálculo da energia ativação aparente. Utilizando ainda a alta dependência das oscilações com as condições de contorno do sistema, o efeito dos cátions alcalinos Li^+ , Na^+ e K^+ (provenientes do eletrólito de suporte) na eletro-oxidação de etileno glicol será analisado para a superfície com orientação $\{111\}$.

3. Materiais e métodos

Esse trabalho foi realizado com o uso de duas superfícies monocristalinas (Pt(111) e Pt(110)) e uma superfície sem orientação definida (policristal). As superfícies monocristalinas foram produzidas pelo *Grupo de Pesquisa Eletroquímica de Superfícies* do Instituto de Eletroquímica da Universidade de Alicante (Espanha) e doadas para a realização do projeto, a superfície policristalina, com a mesma geometria dos monocristais, foi confeccionada no grupo.

3.1 Confeção de monocristais

A primeira etapa de fabricação de um monocristal de um metal nobre é a fundição de um fio deste material utilizando uma chama de H₂ (ou butano)/O₂, para obter um monocristal de alta qualidade é necessário controlar a velocidade de resfriamento da gota do metal fundido. Em seguida, o cristal obtido é posicionado no centro de um goniômetro e um laser visível (ou um equipamento de raio-x) é utilizado para identificar as faces presentes.^{74,78} Identificado a direção da face desejada, o cristal é imobilizado em resina epóxi e cortado com lixa para expor uma superfície circular (disco), normalmente, o processo termina quando o diâmetro máximo é atingido. Depois, a superfície é polida utilizando pasta de diamante ou alumina até 0,25 µm e uma superfície espelhada é obtida.^{74,78} Embora a superfície pareça perfeitamente lisa a olho nu, em nível atômico, o material ainda apresenta muitas irregularidades. Portanto, após o polimento a etapa seguinte é o *flame annealing* da superfície a altas temperaturas, que leva a reorganização superficial da orientação selecionada. Finalmente, a área da superfície do monocristal é determinada utilizando um microscópio ou a carga de dessorção de hidrogênio.^{74,78}

A fim de utilizar a mesma configuração experimental, fez-se um eletrodo semiesférico de platina policristalino. O procedimento adotado é mais simples que o supracitado uma vez que se trata de uma superfície sem orientação definida. Resumidamente, imobilizou-se o fio fundido em resina epóxi, lixou-se a superfície sem a escolha de uma direção preferencial e após o polimento até $0,25\ \mu\text{m}$ a resina restante foi solubilizada em dimetilformamida e o eletrodo foi tratado em chama de butano/ar.

3.2 Procedimento pré-experimental

Todos os componentes internos de vidro e teflon, incluindo célula eletroquímica e o resfriador, foram limpos em solução alcalina $2,0\ \text{g L}^{-1}$ de permanganato de potássio por pelo menos 12 horas. Para a retirada de resíduos de permanganato, as peças foram imersas em solução ácida 1% de peróxido de hidrogênio por 15 minutos, seguido de banho em água em ebulição cinco vezes.

3.3 Procedimento experimental

Foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro, tal como mostra a figura 3.1, na configuração de três eletrodos: Contra-eletrodo (1), eletrodo de trabalho (2); e o eletrodo de referência (3). O contra-eletrodo foi um fio de platina com área superior ao eletrodo de trabalho e os potenciais foram medidos em relação a um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) composto por um fio de platina platinizado em equilíbrio com gás hidrogênio em solução idêntica à utilizada no eletrólito de suporte para evitar contaminação por outras espécies. Um esquema do eletrodo de referência é mostrado na parte (b) da figura 3.1.

O volume da célula é de cerca de 100 mL, sendo 25 mL preenchidos com solução de eletrólito de suporte e o restante com argônio 5,0 N por meio de fluxo contínuo (na parte superior da célula) para manter a atmosfera inerte.

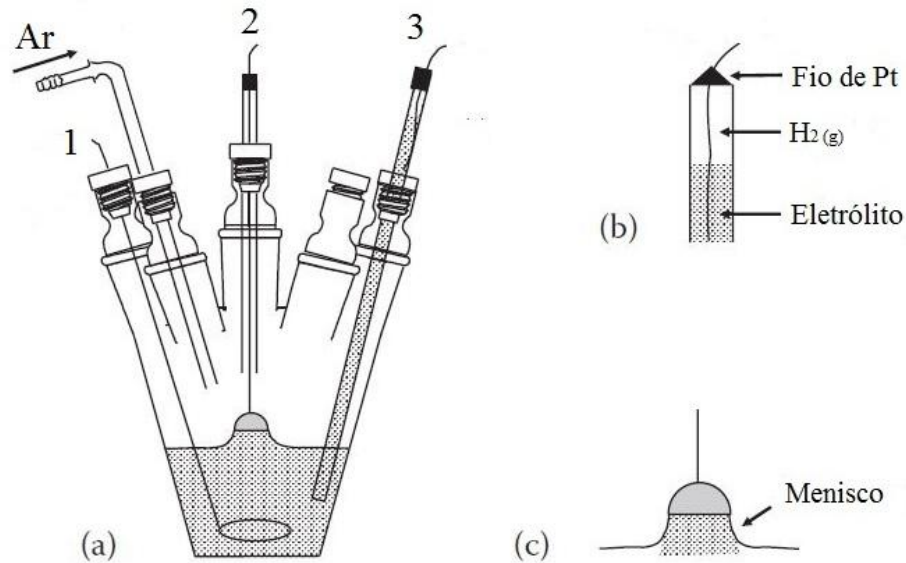


FIGURA 3.1: Representação (a) do sistema experimental utilizado; (b) do eletrodo de referência e (c) da configuração utilizada para o eletrodo de trabalho. Legenda: (a) 1- Contra-eletrodo; 2- Eletrodo de trabalho e 3- Eletrodo de referência. Fonte: Adaptado da referência 74

Como eletrólito de suporte foram utilizadas soluções aquosas ultra puras (sistema de purificação Milli-Q, $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de MOH ($M = \text{Li, Na, K}$), sendo todos reagentes da Sigma-Aldrich, com pureza 99,0 % para o LiOH e 99,99 % para os outros reagentes. Esses eletrólitos foram purgados com argônio para a remoção de oxigênio dissolvido e posteriormente foi adicionado etileno glicol da Sigma-Aldrich, 99,8% para concentração final desejada.

O recipiente utilizado para resfriar as superfícies após o tratamento em chama (resfriador), consiste em um balão de fundo redondo de 50 mL com três bocas, o qual foi preenchido com aproximadamente 20 mL de água ultra pura saturada com a mistura Ar/H₂ na proporção 3:1, contendo um saturador para a permanência do fluxo positivo dos gases e uma terceira boca para inserção/remoção do eletrodo de trabalho.

Antes de todos os experimentos, o eletrodo de trabalho foi ativado em chama de butano/ar (sendo a temperatura da chama adequada para promover a limpeza e mobilidade atômica dos átomos na superfície sem o risco de fundir o monocristal) e, após ser resfriado em atmosfera redutora, foi transferido para a célula com uma gota de água saturada com Ar/H₂ para evitar contaminação e oxidação da superfície. A superfície então foi inserida no eletrólito a potencial fixo de 0,10 V formando um menisco como mostra a figura 3.1(c). Tal configuração é necessária para que somente a orientação de interesse esteja em contato com a solução.

Os experimentos foram realizados em um potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT-128N contendo o módulo de varredura analógico (Scan250).

Comparando o perfil das voltametrias cíclicas, a 0,05 V s⁻¹, com os resultados da literatura^{115,116,117} constatou-se a limpeza e a qualidade dos monocristais antes de cada experimento. Após a adição da espécie eletroativa, utilizou-se 5 ciclos de voltametria cíclica como pré-tratamento na região de potencial entre 0,05 e 1,00 V, iniciando, na sequência, varreduras galvanodinâmicas com degraus de 1,5 μA e velocidade de 2 μA s⁻¹ para mapear a região onde as oscilações ocorrem. De posse dessas regiões, fixou-se a corrente e mediu-se o potencial (cronopotenciometria) para a obtenção das séries temporais, com adição de uma programação que termina a medida ao alcançar 1,0 V para evitar a formação de óxidos superficiais. Importante salientar que o processo de ativação do eletrodo seguido dos 5 ciclos voltamétricos é executado antes de todos os experimentos (galvanodinâmica e cronopotenciometria) para garantir que as condições iniciais sejam mantidas.

Além disso, com o objetivo de calcular/comparar parâmetros, como a energia de ativação, esses experimentos foram realizados em diferentes temperaturas (5, 10, 15 e 20 °C) com auxílio de um banho ultratermostático Solab SL 152.

4. Resultados e Discussão

4.1 Perfis voltamétricos

Os perfis voltamétricos obtidos para os eletrodos de trabalho somente na presença do eletrólito de suporte podem ser observados na figura 4.1, os valores de correntes foram normalizados com as áreas: $0,0557 \text{ cm}^2$ (Pt(110)); $0,0450 \text{ cm}^2$ (Pt(111)); e $0,0665 \text{ cm}^2$ (Pt(poli)) e as densidades de corrente obtidas estão de acordo com os resultados anteriormente relatados.^{116,117} Da mesma forma que foi discutido na introdução, os perfis voltamétricos das superfícies Pt(*hkl*) em meio alcalino podem ser considerados como a “impressão digital” da estrutura cristalina devido à alta sensibilidade à adsorção/dessorção de íons⁸⁷ sendo os perfis aqui obtidos de pleno acordo com os reportados para tais estruturas. De modo geral, é possível observar diferentes perfis de adsorção para o hidrogênio e espécies oxigenadas, sugerindo que a atividade catalítica para oxidação de etileno glicol (EG) também será distinta. A seguir, cada uma das superfícies utilizadas será descrita com mais detalhes.

A superfície de Pt(110) possui duas fases estáveis, (1x1) e (1x2), como mostrado na figura 4.2, sendo que a densidade atômica superficial da fase (1x2) é 50% menor que a da fase (1x1),¹¹⁸ tornando-a a menos densa entre os planos basais. Experimentos *ex situ* de STM e difração de elétrons de baixa energia sugerem que a fase obtida pelo tratamento de ativação empregado (aquecimento e resfriamento em Ar/H₂) seja predominantemente (1x2).¹¹⁹ Além disso, experimentos de oxidação de uma monocamada de CO,¹²⁰ sugerem que tal fase seja estável em ambiente eletroquímico em um intervalo de potencial de 0 a 1,0 V, tanto em meio ácido quanto em alcalino.⁶⁸ Entretanto, para potenciais maiores, a fase (1x2) é perdida devido a mobilidade superficial atômica para

acomodar o óxido formado. Outra evidência da estabilidade dessa fase é que a adsorção de CO não induz transição de fase em experimentos em solução.^{121,122}

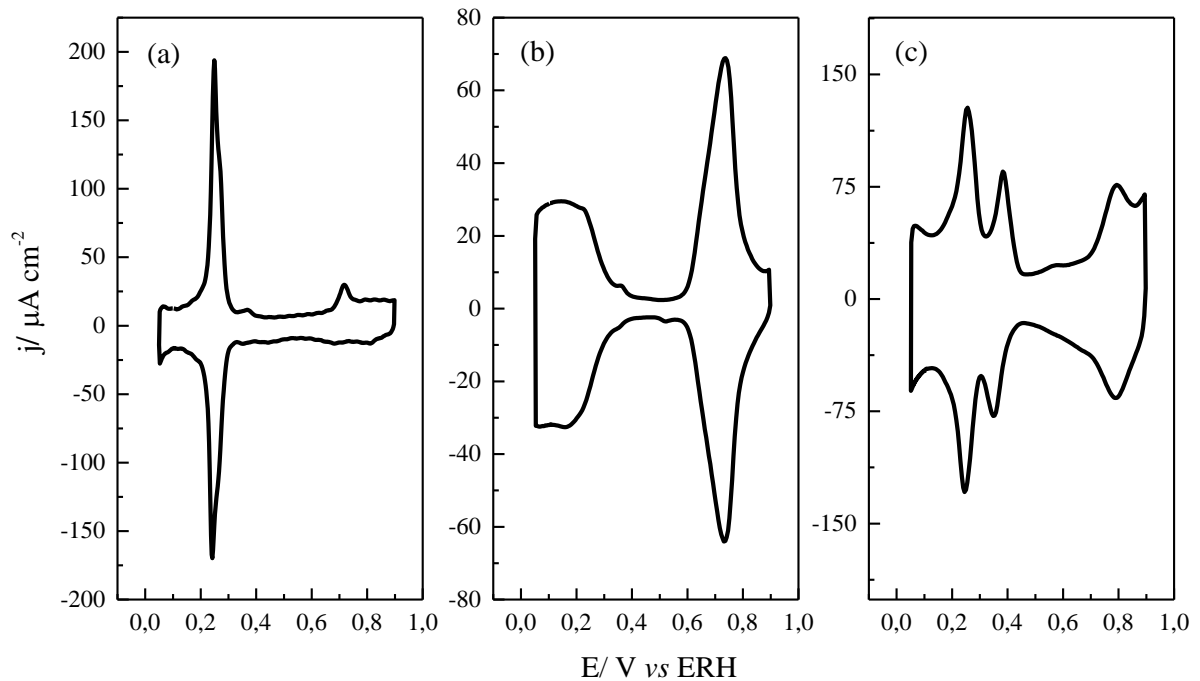


FIGURA 4.1: Voltamogramas cíclicos com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH a 50 mV s^{-1} para (a) Pt(110), (b) Pt(111) e (c) Pt(poli) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Deste modo, considerando que a fase (1x2) é predominante, o único pico anódico seguido por um ombro entre 0,05 e 0,32 V que pode ser observado no voltamograma contido na figura 4.1(a) é devido a adsorção/dessorção simultânea de hidrogênio e de OH nos degraus atômicos formados sob a superfície. Após esse processo, uma região de baixas correntes e independentes do potencial sugere processos puramente capacitivos na superfície.¹²³ Para potenciais entre 0,70 V e 1,00 V existe um processo de oxidação pouco descrito na literatura, mas, em geral, atribuído a uma segunda adsorção de OH⁻ uma vez que tal pico depende do pH da solução.¹²⁴ O limite superior de potencial foi restrito a 1,00 V para evitar os já citados processos de formação de óxidos irreversíveis que induzem à modificação estrutural. A adsorção/dessorção de hidrogênio ou hidroxila, bem como a formação de óxidos e a reconstrução de fase, são temas ainda em discussão na literatura para a Pt(110).

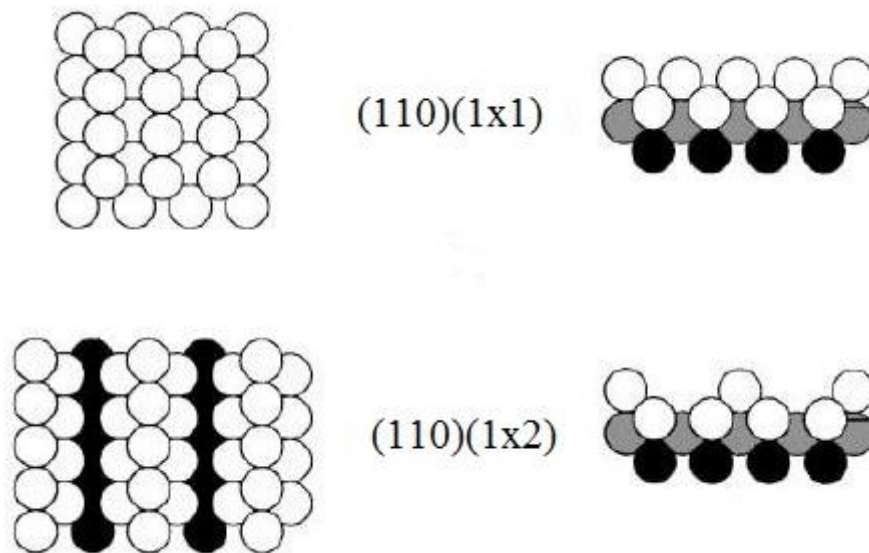
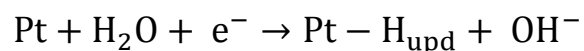
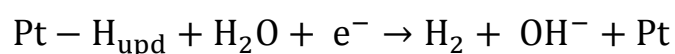
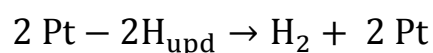


FIGURA 4.2 Representação da configuração atômica superficial da estrutura (1x1) e (1x2) para a Pt(110). Fonte: Retirado da referência 68

A estabilidade da fase Pt(111)(1x1), bem como os processos de transferência de carga, são os mais bem descritos na literatura^{125,126,127,128,129,130}, sendo esta orientação a mais estável entre os planos basais, sendo sua geometria é mantida após diversos tratamentos térmicos e atmosferas de resfriamento. O voltamograma cíclico mostra picos de dessorção/adsorção de hidrogênio (H_{upd}) entre 0,05 e 0,375 V (*versus* ERH) tanto em ácido sulfúrico quanto em NaOH, sugerindo que a adsorção de hidrogênio não é acompanhada pela adsorção de ânions.⁶⁸ Em meio alcalino a reação é a que segue:



Para potencias mais baixos, onde o recobrimento de $\text{Pt}-\text{H}_{\text{upd}}$ excede 2/3 de uma monocamada, ocorre o desprendimento de gás hidrogênio, que, em meio alcalino, ocorre por duas vias, partindo do estado intermediário $\text{Pt}-\text{H}_{\text{upd}}$:



Em potenciais mais positivos, os picos denominados como anômalos são observados entre 0,60 V e 0,90 V. Esses picos reversíveis são

atribuídos à pseudo capacitância da adsorção/ dessorção de ânions, neste caso, espécies hidroxilas, denotadas como OH_{ad} , cujo o processo é descrito pela equação abaixo:



Mantendo o intervalo de potencial entre 0,05 e 1,00 V, a fase (1x1) é estável, porém quando o potencial atinge valores mais positivos, ocorre a formação de óxidos através de uma série de intermediários com composição estequiométrica fracionária que culminam em um pico centrado em 1,10 V, atribuído a PtO . Desde que o potencial não ultrapasse 1,20 V, a estrutura da superfície é restaurada após a redução desses óxidos. Em potenciais superiores a 1,20 V o *place exchange* modifica a superfície de tal forma que é possível observar nos ciclos seguintes os picos de adsorção/dessorção de hidrogênio referentes aos demais planos, originados pela inserção de defeitos.^{131,132}

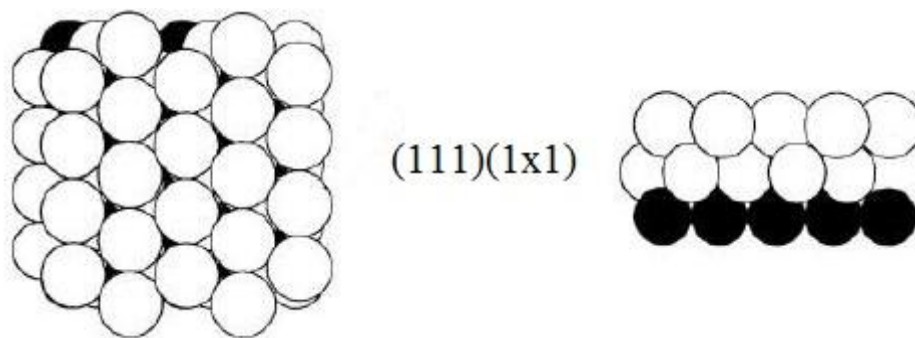


FIGURA 4.3: Representação da configuração atômica superficial da estrutura $\text{Pt}(111)$ (1x1), vista frontal e lateral. Fonte: Adaptado da referência 68

Em contraste com os monocristais, a superfície policristalina permite utilizar intervalos de potencial de 0,05 a 1,55 V vs ERH (para potenciais menores ou maiores ocorre desprendimento de H_2 e O_2 , respectivamente), onde possui alta estabilidade e reprodutibilidade. De maneira similar ao descrito para a face {111} ocorre a adsorção/dessorção de hidrogênio entre 0,05 e 0,45 V, sendo este processo reversível, a partir de 0,55 V ocorre adsorção de OH^- e, posteriormente, com o aumento do potencial, ocorre a formação de um filme de óxido de platina.¹³³ PtO é formado através da oxidação de PtOH , por meio de

inserção de átomos de oxigênio na rede metálica que mudam de posição com os átomos de platina. Devido a esse fenômeno denominado *place exchange* esse processo é irreversível, pois é necessário baixos potenciais para que o PtO seja reduzido, comparado com o potencial necessário para a sua formação na superfície pura de platina.^{91,134}

4.1.1 Perfis voltamétricos com adição de Etileno Glicol

A figura 4.4 mostra os perfis voltamétricos nas mesmas condições da figura 4.1 após a adição de 50 mmol L⁻¹ de EG. Observa-se que o processo de oxidação é iniciado em torno de 0,60 V para a Pt(110) e Pt(111) e 0,40 V para Pt(poli), porém a diferença mais marcante nos voltamogramas está nos níveis de corrente obtidos: enquanto a Pt(110) e Pt(poli) apresentam picos de 6,0 e 2,8 mA cm⁻², respectivamente, a Pt(111) possui atividade catalítica muito superior, produzindo correntes maiores que 25 mA cm⁻², sem apresentar o pico máximo na janela de potencial utilizada. Os valores de corrente possuem baixa estabilidade nos primeiros ciclos, como já relatado por Sun *et al.*¹³⁵, e de forma geral, observa-se a diminuição de seus valores durante os primeiros 5 ciclos voltamétricos, podendo tal variação estar ligada à formação do estado estacionário entre o transporte de EG e a difusão dos produtos de oxidação ou, o mais provável, envenenamento superficial através de adsorção de subprodutos da oxidação de EG. De qualquer forma, esses estados transientes não foram considerados, adotando-se o protocolo de 5 ciclos voltamétricos antes de qualquer experimento para manter as condições iniciais.

A reação de eletro-oxidação de EG é inibida em baixos potenciais para as três superfícies utilizadas. Dados de FTIR *in situ* mostram a presença de CO adsorvido na superfície policristalina,³⁹ indicando que, por um lado, é possível a quebra da ligação entre os átomos de carbono, porém há a necessidade de espécies oxigenadas para retirada desse intermediário da superfície. No caso da Pt(111), o início da eletro-oxidação de EG pode ser *a*

priori explicado pela adsorção de espécies oxigenadas do tipo OH_{ad} no potencial correspondente aos picos anômalos. Como anteriormente relatado¹³⁶ o pico de corrente é atingido no potencial em que ocorre a conversão de OH_{ad} em óxidos, porém no presente trabalho evitou-se a formação desses óxidos e portanto não foi observado o pico de oxidação. Importante salientar que os deslocamentos de potencial devido à queda-ôhmica dada pelo produto iR , onde R é a resistividade da solução (e acentuada pela configuração de menisco) e i a corrente, faz com que o potencial na superfície do eletrodo seja menor que o aplicado. Este efeito é mais pronunciado na Pt(111) devido às maiores correntes.

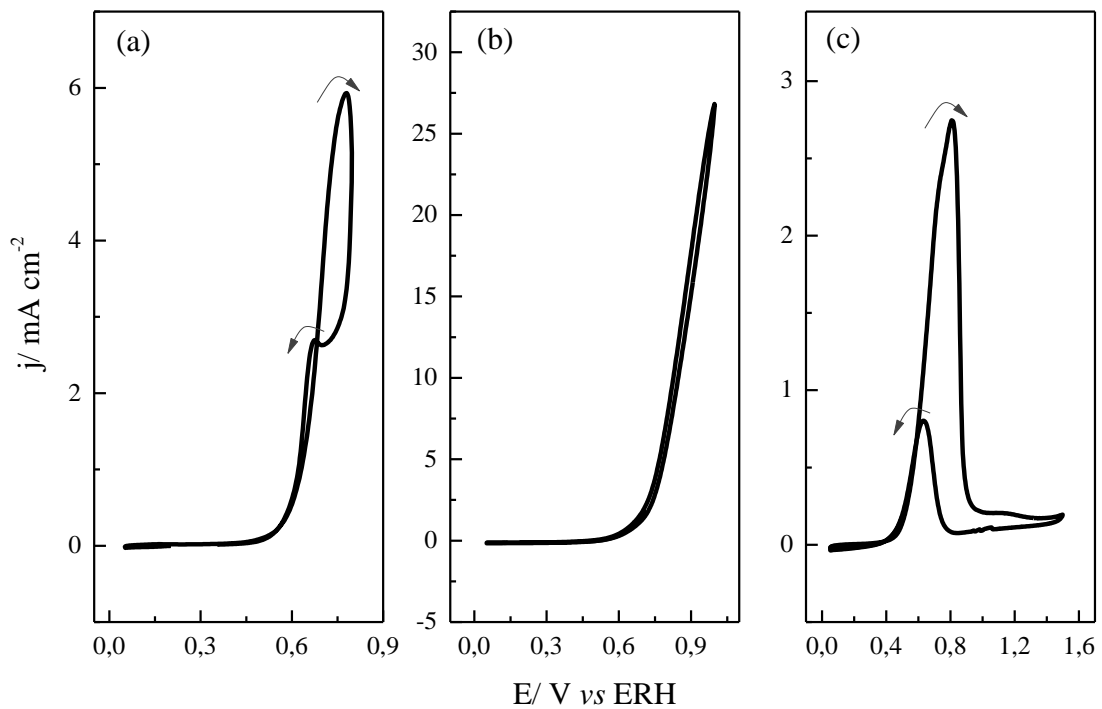


FIGURA 4.4: Voltamogramas cíclicos com $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 50 \text{ mmol L}^{-1}$ de etileno glicol a 50 mV s^{-1} para (a) Pt(110), (b) Pt(111) e (c) Pt(poli) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O efeito da orientação cristalográfica fica mais evidente quando a face $\{111\}$ é comparada com superfícies escalonadas com terraças $\{111\}$ separados por degraus que contenham as orientações $\{110\}$ ou $\{100\}$. Isso pode ser obtido de forma controlada durante o polimento dos cristais¹³⁷ ou por meio da formação dos óxidos.^{138,139} Independentemente da forma que são criados, a presença de domínios $\{100\}$ e $\{110\}$ causa diminuição da atividade catalítica para a eletro-oxidação de EG,¹³⁶ corroborando com a hipótese dos

intermediários estarem fortemente adsorvidos nesses domínios, uma vez que tais defeitos são sítios catalíticos para adsorção de OH e, portanto, deveriam deixar a superfície mais ativa para oxidação do álcool. Com isso, chega-se também a uma explicação para a baixa atividade da Pt(poli), que pode ser entendida como uma estrutura composta por domínios de várias orientações cristalográficas.

Analisando o outro monocristal (Pt(110)), observa-se que a corrente de oxidação diminui pelo menos uma ordem de grandeza, como já observado na literatura¹³⁶. Como a Pt(110) também adsorve espécies oxigenadas nesta região de potencial, a hipótese é que a face {111} privilegie a formação de intermediários fracamente adsorvidos, resultando em uma maior atividade catalítica, enquanto que a face {110}, após interagir com EG, tenha pouco sítios livres para a reação. Esses planos cristalinos possuem maior atividade catalítica para esta reação em meio alcalino que em meio ácido,¹⁴⁰ como observado para a eletro-oxidação de metanol¹⁴¹ e glicose¹⁴².

Como já descrito, cálculos teóricos com DFT propõe que o etileno glicol se liga a superfície da Pt(111) via um átomo de oxigênio com energia de ligação estimada em -0,37 eV.³⁴ Entretanto, outros estudos³⁵ apontam que o EG pode se ligar via dois átomos de oxigênio em átomos adjacentes na superfície da platina, o que é um indicativo da diferença na reatividade das diferentes faces de Pt, uma vez que a face {111} é privilegiada em todas as direções devido a sua estrutura mais compacta (maior densidade atômica entre os planos basais) que a face {110}.

Interessante citar o trabalho⁵⁹ que relata que em ácido perclórico, a formação de oxalato e/ou ácido glicólico é observada somente para a superfície de Pt(111). Utilizando superfícies escalonadas a clivagem da ligação C-C ocorre sob os degraus de orientação {110}, uma vez que há maior formação de CO enquanto os degraus {100} favorecem a rota de formação de ácido glicólico. Além disso, a formação de CO₂ é maior ao utilizar degraus com orientação

{110} quando comparado à superfície com o mesmo comprimento de terraça e degraus {100}. Devido à complexidade e número de ligações contidas na molécula de EG, é esperado que houvesse uma gama de intermediários e etapas reacionais, tal como relatado por Gu e colaboradores,³⁴ que propõem uma média de 20 intermediários e mais de 100 etapas reacionais, sendo uma hipótese razoável que haja formação de intermediários reacionais distintos para a face {110}, o que determina a sua baixa atividade em comparação com a face {111}, isto é, a alta densidade de corrente observada para a face {111} não é necessariamente devido ao maior número de quebra de ligações C-C, mas pode ser resultado da formação de produtos que difundem mais facilmente para a solução e, ao desocuparem sítios ativos, permitem que outras moléculas de etileno glicol sejam oxidadas.

A oxidação de EG e seus possíveis produtos de oxidação em meio alcalino foi pouco investigada em termos de intermediários reativos e mecanismo reacional. Contudo, os íons OH^- em solução parecem ter papel determinante para promover a oxidação de EG e podem participar do processo ativamente. Em soluções diluídas de OH^- a ordem aparente de reação foi determinada como 0,83.¹³⁵ Além disso, para a oxidação de metanol em Pt(110),¹²⁴ que possui pico máximo de densidade de corrente no mesmo potencial que EG (aproximadamente 0,8 V), utilizando $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH como eletrólitos de suporte, observa-se que as densidades de corrente de pico aumentam consideravelmente com a concentração de íons OH^- , com valores de 1, 5 e 12 mA cm^{-2} , respectivamente para os diferentes eletrólitos de suporte, o que evidencia a importância desses íons no mecanismo de oxidação das moléculas orgânicas sob Pt.

4.2 Instabilidades dinâmicas

Nesta seção foi mantida as mesmas condições experimentais utilizadas na seção anterior, porém ao invés de varreduras de potencial e leitura da corrente, aqui controlou-se a corrente, em experimentos dinâmicos, juntamente com o monitoramento do potencial. Desta forma, é possível mapear as possíveis regiões com comportamento oscilatório nos três sistemas e, uma vez de posse dessas regiões, estudá-las ao longo do tempo.

A figura 4.5 mostra as curvas galvanodinâmicas a $2 \mu\text{A s}^{-1}$ para os três eletrodos de trabalho. Para a Pt(110) a curva não apresenta descontinuidades, sendo o potencial mantido na maior parte do tempo entre 0,50 e 0,75 V, região na qual ocorre a eletro-oxidação de EG nos voltamogramas cíclicos. Ao atingir 0,75 V, o potencial rapidamente aumenta para valores superiores a 1,10 V. Assim, para esta condição experimental, não foi observado oscilações na eletro-oxidação de EG em Pt(110). Analisando o perfil da curva galvanodinâmica com a Pt(111), nota-se a mesma tendência de aumento de potencial, entretanto alcançando maiores correntes antes do aumento para 1,10 V. Na região que antecede esse aumento é possível observar algumas oscilações no valor do potencial, que serão exploradas mais adiante. Por fim, com a Pt(poli) se obtém os menores valores de densidades de correntes, porém esta superfície permite a maior região (em termos de densidade de corrente) com comportamento oscilatório.

Como base nos perfis observados na figura 4.5, fixou-se distintas correntes nas regiões de oscilações e o comportamento do potencial foi estudado ao longo do tempo. Mesmo no caso da Pt(110), onde não foi possível observar oscilações, a corrente foi fixada na região próxima ao salto para 1,10 V, onde geralmente as oscilações estão presentes, porém nenhum comportamento oscilatório foi observado nesta superfície.

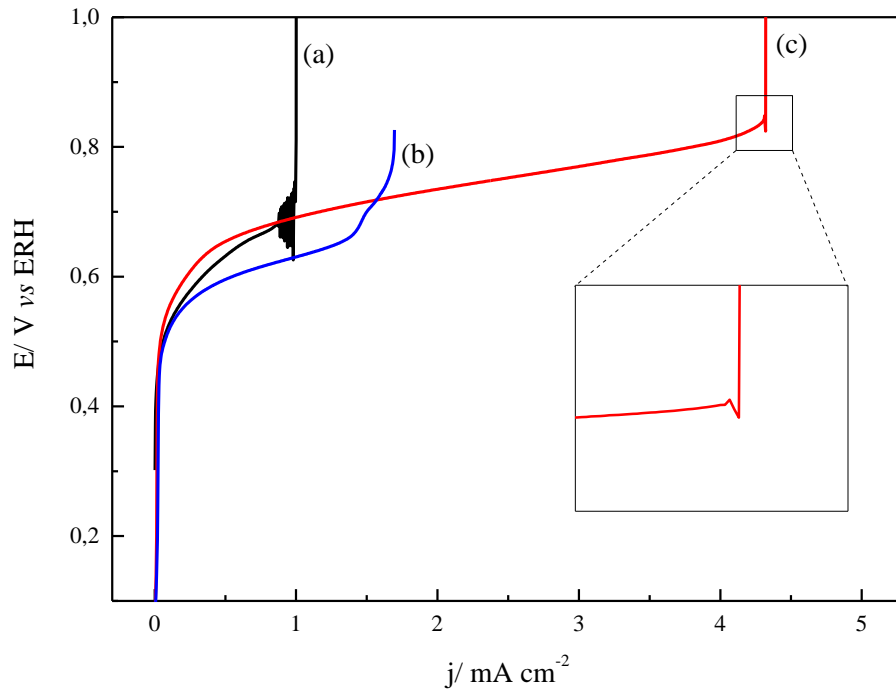


FIGURA 4.5: Perfis de E versus j com $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 50 \text{ mmol L}^{-1}$ de etileno glicol para (a) Pt(poli), (b) Pt(110) e (c) Pt(111), à 20°C .

Fixando a densidade de corrente em $4,4 \text{ mA cm}^{-2}$ para a Pt(111), observa-se o comportamento mostrado na figura 4.6, onde um período de indução, com aumento sutil de potencial entre 0,65 até 0,85 V, antecede as oscilações e, assim como a varredura de corrente, em determinado momento há um salto de potencial para valores acima de 1,00 V. O aumento abrupto de potencial ocorre devido a inabilidade do sistema em manter essa corrente por meio da eletro-oxidação do EG, sendo necessário alcançar potenciais em que a água é oxidada a O_2 . Para não danificar a estrutura da superfície os experimentos são interrompidos em 1,10 V.

As oscilações observadas nessas condições possuem período simples, chamado de período 1, e têm aumento de amplitude ao longo da série temporal (característica intrínseca de ciclos próximos da bifurcação de Hopf, em uma condição supercrítica)¹⁴³, como pode ser observado nos planos (b) e (c) da figura 4.6 onde encontram-se recortes do início e do final da série, cujo o tempo de duração é de aproximadamente 20 s. Ao contrário das modificações observadas em experimentos dinâmicos, onde a corrente é um parâmetro que

exibe diversos valores, neste experimento as condições de controle são mantidas constantes, entretanto há fatores, como a população de intermediários que recobrem a superfície ou a concentração de produtos na interface, que podem variar ao longo do tempo, sendo estes os responsáveis pela transição do período de indução para a região de oscilação ou mesmo para o final da série. A evolução dessas variáveis no tempo dita as características da série temporal, inclusive a presença ou ausência de oscilações.¹⁴⁴

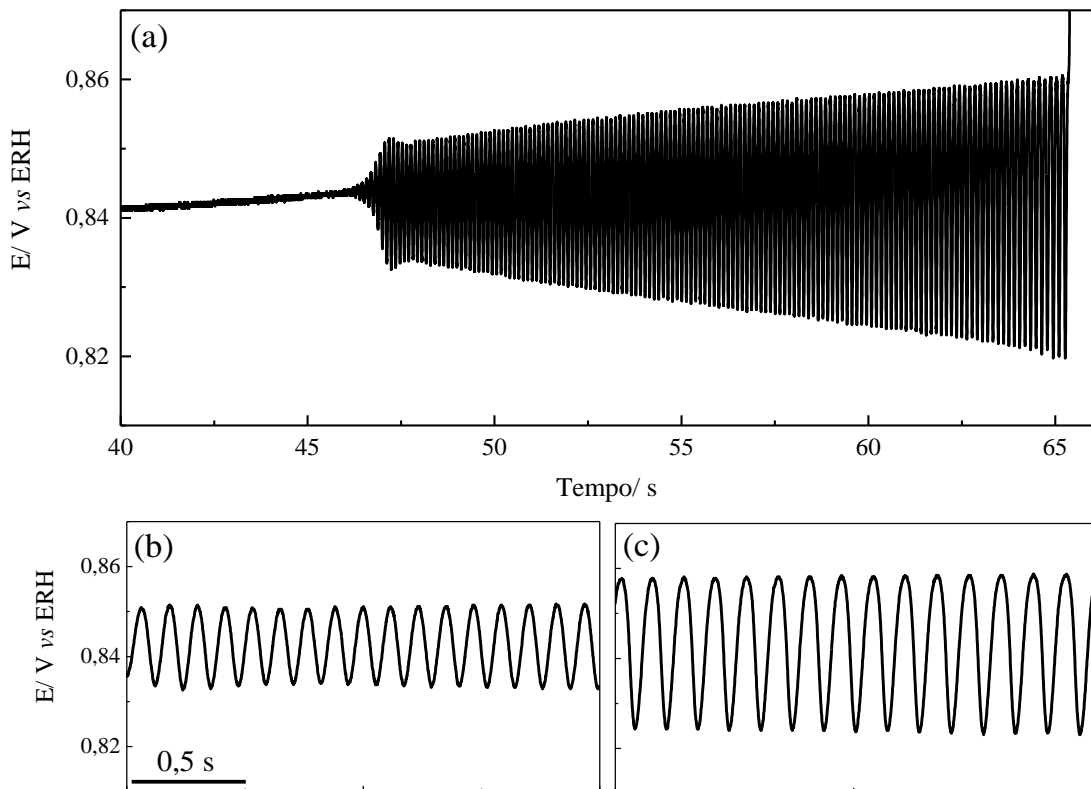


FIGURA 4.6: Séries temporais $j = 4,4 \text{ mA cm}^2$ para Pt(111) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 50 \text{ mmol L}^{-1}$ de etileno glicol a 20°C . (a) Série completa, (b) 47-49 s. e (c) 60-62 s.

A frequência média (inverso do tempo entre dois máximos de potencial) é de 8 Hz para as oscilações mostradas na figura 4.6, sendo este um valor característico das oscilações encontradas na eletro-oxidação de EG em meio alcalino⁶¹ e cerca de 10 vezes superior ao valores comumente encontrado em sistemas contendo moléculas similares como metanol,^{112,145,146} ácido fórmico,^{147,148} etanol¹⁴⁹ e glicerol.¹⁵⁰

Em oposição ao que se observa para a Pt(111), a superfície policristalina apresenta comportamento mais complexo nas séries temporais, como pode ser observado na figura 4.7 e relatado na literatura.⁶¹ Após o período de indução, esse sistema apresenta oscilações de período simples, que sofrem modificações morfológicas com a evolução temporal obtendo um perfil composto por um pico seguido de um ombro, como pode ser visto nos planos (b)-(d) da figura 4.7. Esse deslocamento espontâneo pode ser compreendido como oscilações não compensadas,¹⁵¹ que tem como principal característica a acumulação e/ou diminuição de alguns adsorbatos em uma escala de tempo menor que o tempo de cada ciclo. Como consequência, esse deslocamento causa a continua mudança na dinâmica oscilatória, similar aquela observada quando o parâmetro é variado.³² Outros padrões são observados com o aumento da concentração da espécie eletroativa, que serão tratados nas próximas seções. Ademais, as séries temporais em Pt(poli) são mantidas por tempo maior em regime oscilatório (média de 200 s) e ocorrem em região de potencial menor quando comparado a face {111}, isto é, aproximadamente 0,68 V e 0,84 V respectivamente, em concordância com as regiões de eletro-oxidação de EG nos voltamogramas da figura 4.4. Além disso, ocorre aumento na amplitude das oscilações e diminuição da frequência ao longo da série, que possui valor médio de 3,5 Hz.

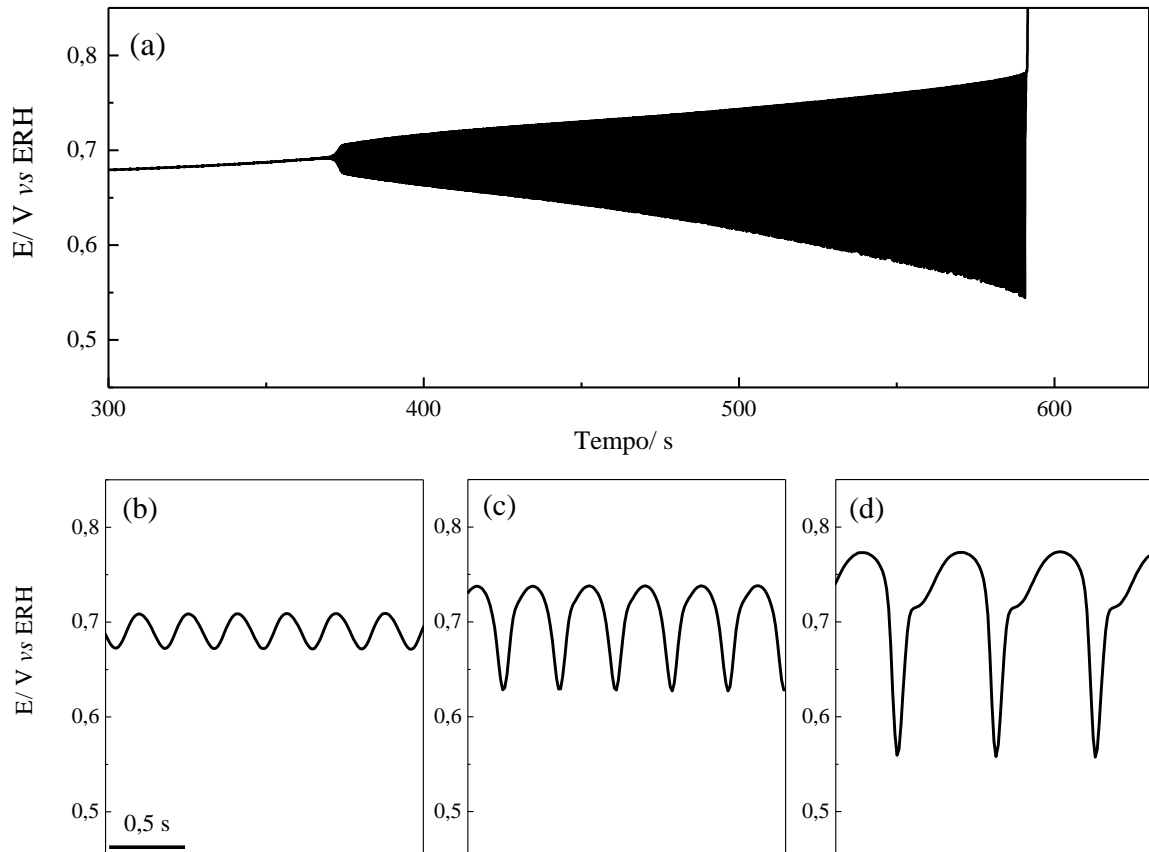


FIGURA 4.7: Séries temporais para Pt(poli) a $j = 0,98 \text{ mA cm}^2$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + 50 mmol L^{-1} de etileno glicol a 20°C . (a) Série completa, (b) 380-382 s, (c) 480-482 s e (d) 580-582 s.

4.3 Efeito da concentração de etileno glicol

Utilizando o protocolo de experimentos galvanodinâmicos descritos na seção anterior, o efeito da concentração de EG nas oscilações foi testado para as concentrações de 25 e 75 mmol L^{-1} e comparado com os resultados para 50 mmol L^{-1} descrito anteriormente. Para a Pt(110) ainda foi testada uma quarta concentração de 150 mmol L^{-1} . Os resultados são mostrados na figura 4.8, onde a diferença entre as atividades catalíticas para as diferentes estruturas se manteve independentemente da concentração utilizada, isto é: $\text{Pt}(111) \gg \text{Pt}(110) \approx \text{Pt}(\text{poli})$.

As curvas galvanodinâmicas para Pt(110) não apresentam variação nos valores de densidade de corrente máxima (antes do potencial aumentar de maneira autocatalítica) com o aumento da concentração a partir de 50 mmol L^{-1}

de EG, por isso neste sistema foi utilizado uma maior concentração de EG (150 mmol L^{-1}) para certificar-se do efeito. Tal comportamento sugere que a cinética da reação está limitada pelos intermediários adsorvidos e, com o aumento da concentração de EG, a quantidade desses intermediários alcança seu valor máximo em *ca.* 50 mmol L^{-1} . Tal efeito pode estar diretamente ligado à ausência de oscilações quando essa estrutura é utilizada como catalisador, uma vez que, para ocorrer oscilações, é necessário que haja competição entre pelo menos duas populações de espécies na interface, sendo uma ativadora e outra inibidora do potencial nos ciclos de retroalimentação, como descrito na introdução.

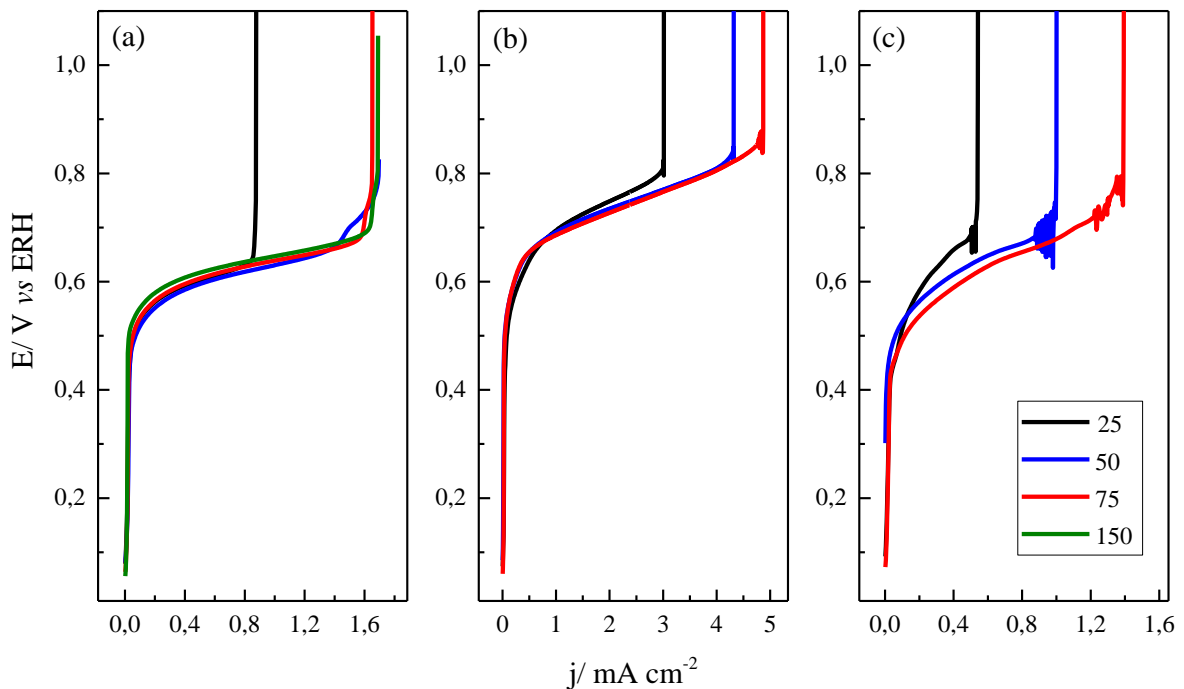


FIGURA 4.8: Perfil E versus j com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH e distintas concentrações de etileno glicol para (a) Pt(110), (b) Pt(111) e (c) Pt(poli), à 20°C . Legenda: Diferentes concentrações de Etileno Glicol em mmol L^{-1} .

Para a Pt(111) observa-se que a corrente aumenta com a concentração de EG, mas não de forma linear, sugerindo que, para maiores concentrações, a taxa reacional pode atingir um valor máximo em um processo de saturação da superfície, como ocorre para Pt(110) nesta faixa de concentração. Além disso, é possível observar oscilações de potencial em todas

as curvas e a região na qual estas instabilidades dinâmicas emergem está sempre próxima ao aumento abrupto de potencial que determina o final do experimento.

A superfície policristalina torna a reação mais sensível a concentração de EG, produzindo curvas com correntes máximas mais espaçadas e com oscilações sempre antes do aumento abrupto de potencial. O comportamento dessas oscilações com a concentração de EG foi descrito na literatura⁶¹ e os limites de corrente são similares aos observados neste trabalho, sendo eventuais desvios causados pela distinta velocidade de varredura empregada.

O comportamento das oscilações ao longo do tempo também foi estudado seguindo a normalização de corrente baseada nas curvas da figura 4.8 e, a figura 4.9 mostra as séries temporais para a eletro-oxidação de EG catalisada por Pt(110), onde se observa que o aumento da concentração também aumenta o tempo para que ocorra salto de potencial, contudo em nenhum dos casos foi observado oscilações.

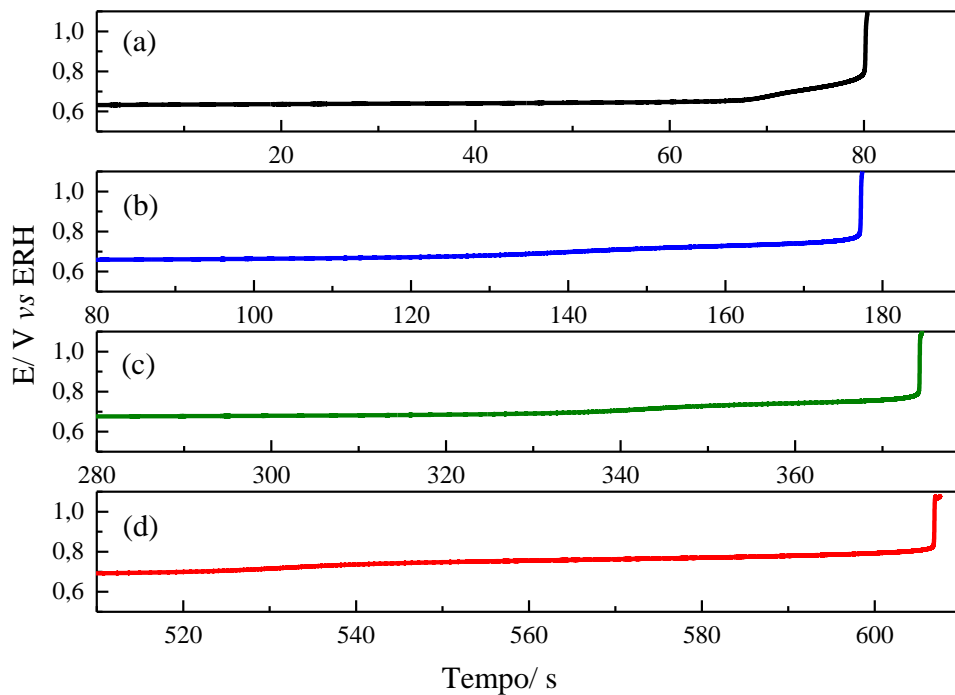


FIGURA 4.9: Recorte das séries temporais para Pt(110) em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} +$ (a) 25, (b) 50, (c) 75 e (d) 150 mmol L^{-1} de etileno glicol a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $j = 1,35; 1,44; 1,70$ e $1,53 \text{ mA cm}^{-2}$

A diminuição da concentração de EG diminui a duração das séries temporais quando Pt(111) é utilizada, tanto no tempo de indução, (391 para 91 s) quanto no tempo em que as oscilações ocorrem (20 para 10 s) nos sistemas com 50 e 25 mmol L⁻¹, respectivamente. Por outro lado, o padrão de oscilação se mantém como o descrito na figura 4.6, inclusive com as mesmas frequências (8 Hz). Curiosamente, apesar da concentração de EG de 75 mmol L⁻¹ permitir oscilações nos experimentos galvanodinâmicos, quando a densidade de corrente foi mantida constante (valores de 4,0 a 4,9 mA cm⁻²), não foi observado tal comportamento. A origem de tal disparidade não é fácil de ser estudada experimentalmente, uma vez que exige técnicas de análise de intermediários que tenham resolução temporal e que não interfiram nas condições de tratamento da superfície ou transporte de massa. As séries temporais obtidas nas três concentrações de EG estão mostradas na figura 4.10, sendo que a parte dos períodos de indução (início das séries temporais) foi omitida para dar destaque às oscilações.

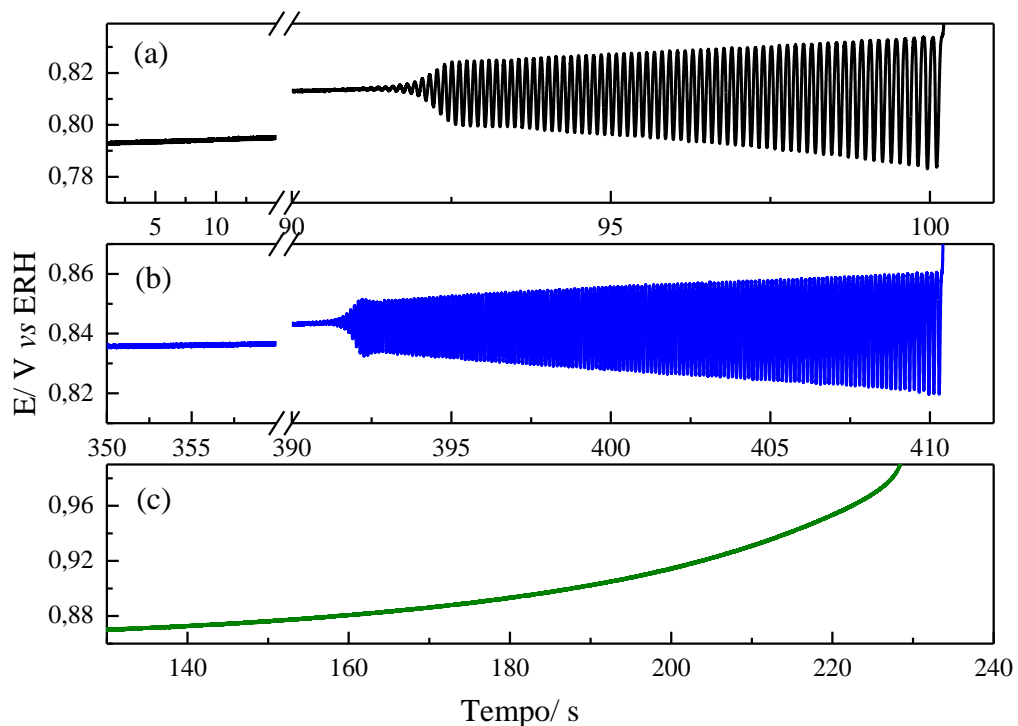


FIGURA 4.10: Recorte das séries temporais para Pt(111) em 0,1 mol L⁻¹ NaOH + (a) 25, (b) 50 e (c) 75 mmol L⁻¹ de etileno glicol a 20 °C a $j = 3,33; 4,44$ e $4,84$ mA cm⁻²

Finalmente, a figura 4.11 mostra as séries temporais para a superfície policristalina, para qual se observa que o período de indução se mantém constante nessa faixa de concentração de EG, e o tempo em que a série passa oscilando aumenta, isto é, *ca.* 110 s para 25 mmol L⁻¹, 215 s para 50 mmol L⁻¹ e 275 s para 75 mmol L⁻¹. Os padrões de oscilação iniciam com período 1, havendo modificação do padrão ao longo da série, porém com frequências de 1 Hz em 25 mmol L⁻¹ e valores constantes de aproximadamente 3 Hz nas demais concentrações.

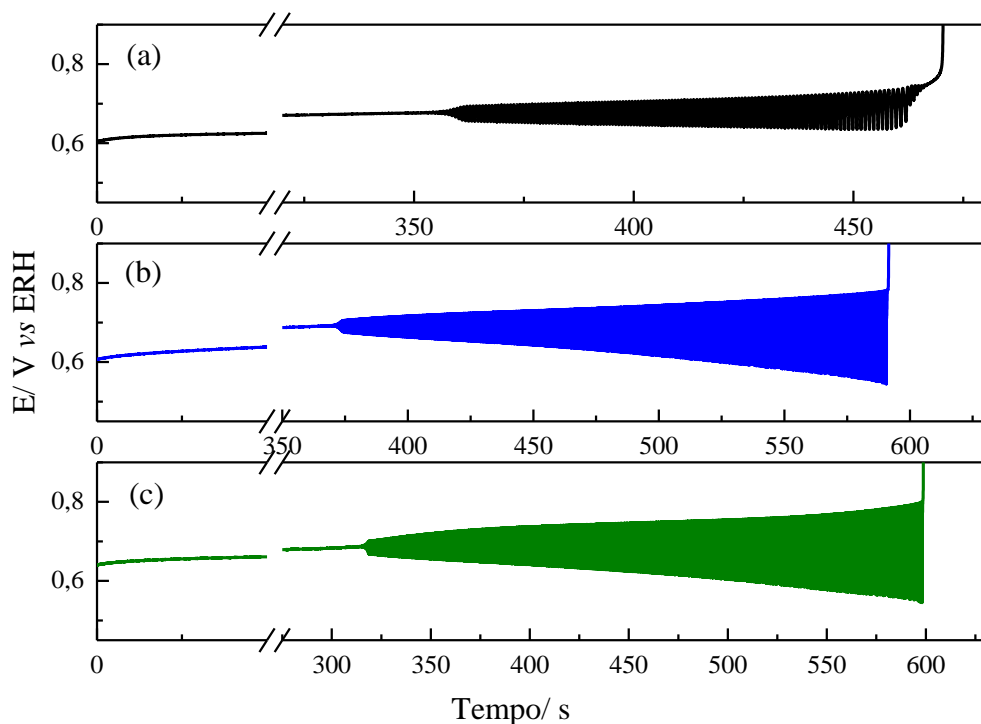


FIGURA 4.11: Recorte das séries temporais para Pt(poli) em 0,1 mol L⁻¹ NaOH + (a) 25, (b), 50 e (c) 75 mmol L⁻¹ de etileno glicol a 20 °C a $j = 0,45; 0,98$ e $1,05 \text{ mA cm}^{-2}$

Os efeitos observados até o presente momento mostram que o processo de eletro-oxidação de EG está fortemente conectado aos intermediários adsorvidos nas superfícies dos catalisadores, sendo este efeito mais pronunciado nos monocristais. A variação de concentração indicou que os sistemas estão saturados com tais intermediários, assim para tentar modificar estas populações, a temperatura no meio reacional foi alterada, diminuindo até 5 °C. A próxima seção trata deste efeito.

4.4 Efeito da temperatura

Segundo Schmidt *et al.*^{152,153} o perfil do voltamograma cíclico da Pt(111) somente em eletrólito de suporte é dependente da temperatura do meio reacional. Considerando o intervalo de temperatura de 275 a 333 K, a adsorção/dessorção de hidrogênio se torna menos acentuada (redução de 12 %) com o aumento da temperatura e o desprendimento de H₂ é deslocado para potenciais mais positivos. Apesar da adsorção de OH (até potencial de 0,9 V) não ser consideravelmente afetada, o pico de óxido em *ca.* 1,1 V é deslocado para potenciais mais negativos, com o aumento de temperatura. Concomitantemente o pico de redução do óxido é deslocado para potenciais mais positivos, o que implica em um processo de oxidação mais reversível com o aumento da temperatura

Para a face {110} observa-se que a formação inicial de OH adsorvido, *ca.* 0,7 V, é acompanhada da formação mais irreversível de óxidos com o aumento da temperatura.^{152,153} Neste sentido, existe uma tendência entre os planos basais de Pt de se tornar (irreversivelmente) oxidados com o aumento da temperatura, que segue a seguinte ordem: {111} < {100} < {110}. Contudo, para a superfície policristalina em meio alcalino, no intervalo de temperatura de 273 a 353 K, a região de adsorção de H é independente da temperatura,¹⁵⁴ bem como a formação de óxidos, onde a variação de temperatura não afeta a irreversibilidade e histerese do processo.¹⁵⁵

Iniciando as discussões sobre o efeito da temperatura na reação de eletro-oxidação de EG com a Pt(110), a figura 4.12 mostra curvas galvanodinâmicas para este sistema nas temperaturas de 5, 10, 15 e 20 °C e para as concentrações de 25, 50, 75 e 150 mmol L⁻¹, comprovando a inexistência de oscilações para a reação nesta superfície.

Interessante notar que, fixando a concentração e variando a temperatura, há uma descontinuidade das densidades de corrente máxima. Para todas as concentrações, parece haver duas regiões: (1) a densidade de corrente aumenta com o aumento da temperatura e (2) a densidade de corrente diminui com o aumento da temperatura. Tal comportamento fica claro quando os dados são representados na forma de diagramas como os da figura 4.13, onde para a menor concentração de EG, a corrente aumenta com a variação de temperatura de 5 para 10 °C, porém, diminui no intervalo de 10 para 20 °C, o mesmo comportamento é observado para as concentrações de 75 e 150 mmol L⁻¹. Para a concentração de 50 mmol L⁻¹ a densidade de corrente aumenta com a temperatura, possuindo baixa variação de 10 para 15 °C e aumentando novamente na região de 15 para 20 °C.

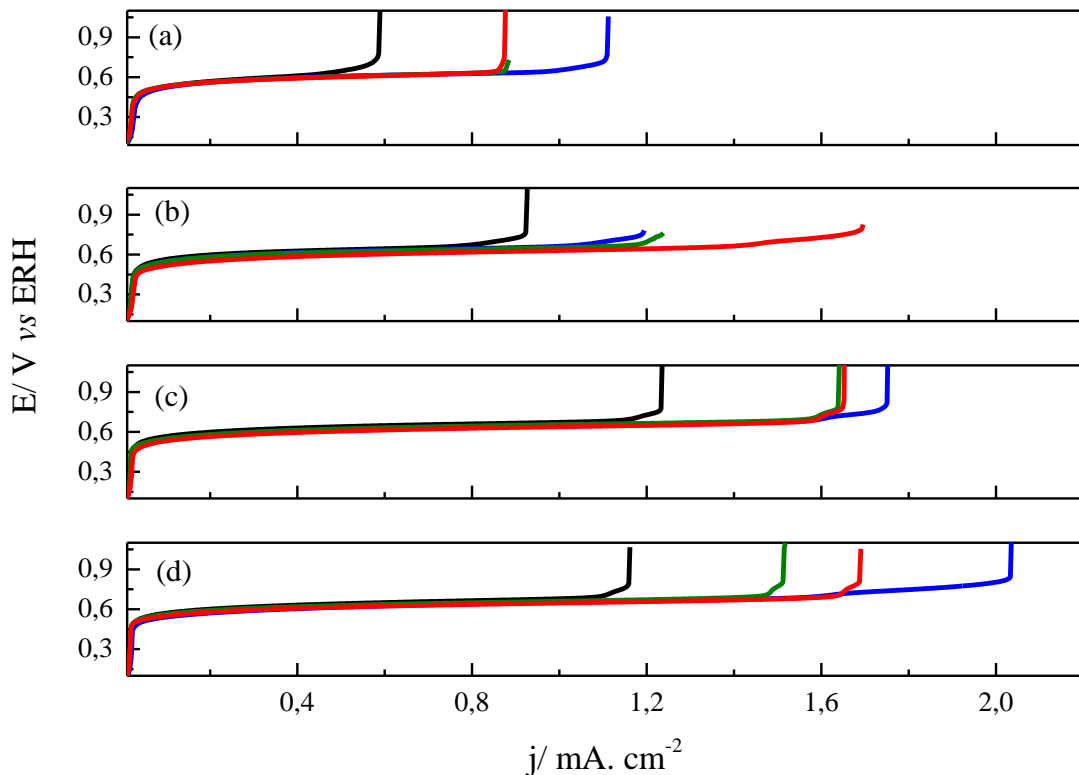


FIGURA 4.12: Perfil E vs j para Pt(110) em 0,1 mol L⁻¹ NaOH + (a) 25, (b) 50, (c) 75 e (d) 150 mmol L⁻¹ de etileno glicol. Legenda: Preto: 5°C; Azul: 10°C; Verde: 15°C; Vermelho: 20°C

Essa descontinuidade observada pode ser resultado da competição entre dois processos, os quais têm diferentes dependências com a temperatura. Zulke e Varela¹⁴⁷ durante a investigação da oxidação de ácido fórmico em Pt(poli), observaram que ocorre comportamento semelhante sob condição oscilatória, relacionado ao acoplamento entre dois processos, de natureza química diferente, que provocam, a partir de uma certa temperatura, mudança do comportamento global do sistema. Trata-se de duas regiões para a dependência da temperatura na cinética global do sistema, provavelmente devido a competição entre duas etapas de reação. Cabe ainda ressaltar que pode ser que a tendência observada na figura 4.13 esteja dentro da faixa de imprecisões experimentais e que essa variação nas densidades de corrente seja insignificante e, portanto, não tenha significado físico-químico.

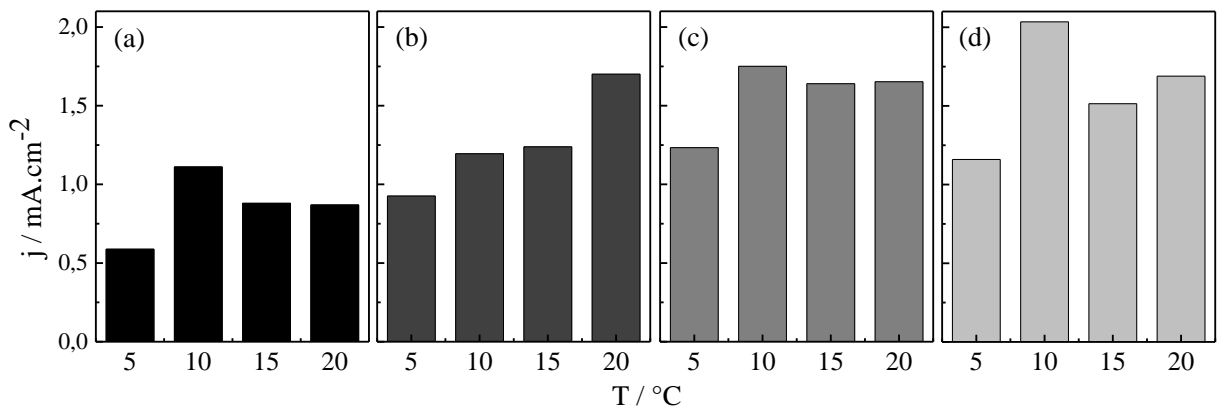


FIGURA 4.13: Distribuição de j máximo para diferentes temperaturas, para Pt(110) em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} +$ (a) 25, (b) 50, (c) 75 e (d) 150 mmol L^{-1} de etileno glicol.

A figura 4.14 mostra as séries temporais obtidas com a Pt(111) para a concentração de 50 mmol L^{-1} . Aparentemente, não há tendência clara para o comportamento do período de indução nem do tempo em que o sistema passa oscilando. Em contrapartida, o padrão das oscilações não foi alterado e a frequência média apresenta um pequeno aumento de 6,2 para 8,0 Hz entre os limites de temperatura. A variação da concentração de EG, como mostra a seção anterior, resultou em oscilações de período 1 com frequências menores para a

concentração de 25 mmol L^{-1} , porém ao aumentar a concentração para 75 mmol L^{-1} não foi possível observar comportamento oscilatório nas temperaturas de $5, 15$ e $20 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando que a região de oscilações apresenta um limite superior em função da concentração.

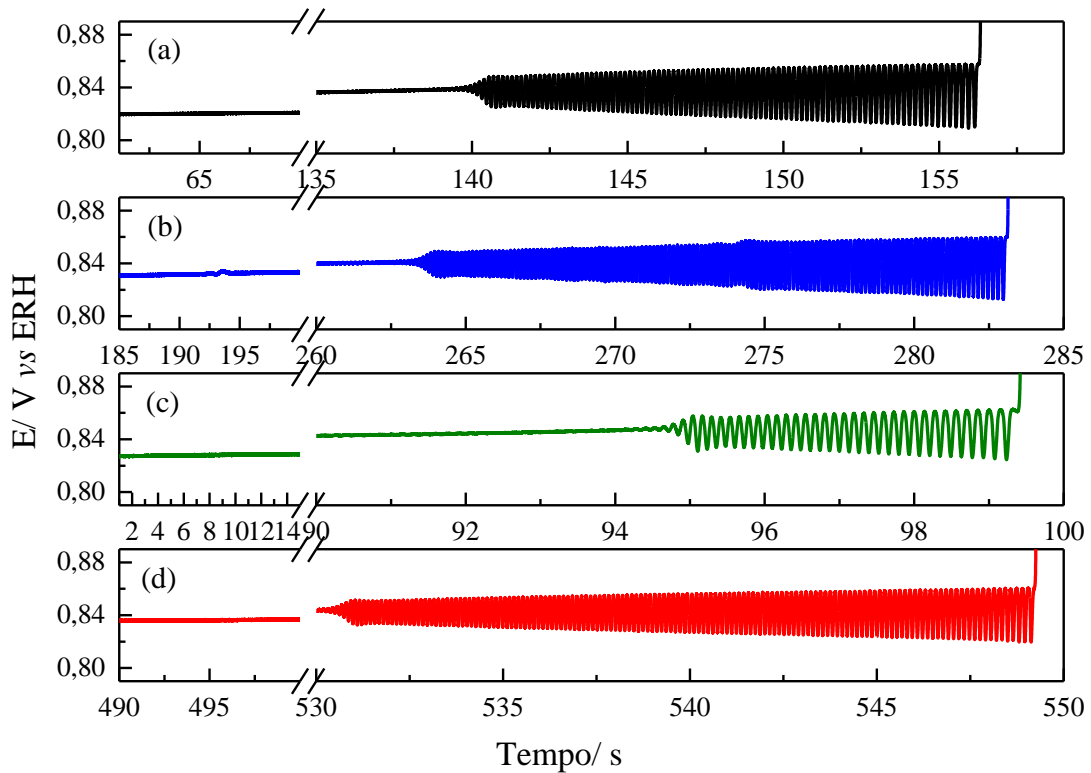


FIGURA 4.14: Séries temporais para Pt(111) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + 50 mmol L^{-1} de etileno glicol em $T =$ (a) $5 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $10 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $15 \text{ }^\circ\text{C}$ e (d) $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $j = 3,11; 3,78; 4,36$ e $4,44 \text{ mA cm}^{-2}$

Em contraste, a figura 4.15 mostra as séries obtidas sob as mesmas condições para a superfície policristalina na qual é possível observar que o potencial em que as oscilações iniciam fica em torno de $0,70 \text{ V}$ (enquanto para a superfície $\{111\}$ esse valor é $0,84 \text{ V}$) e a amplitude das oscilações (pico a pico) em torno de $0,30 \text{ V}$, para temperaturas superiores a $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, a frequência média de oscilação para a concentração de 50 mmol L^{-1} varia de $2,5$ a $3,1 \text{ Hz}$ com o aumento da temperatura e as séries possuem duração de 175 a 375 s .

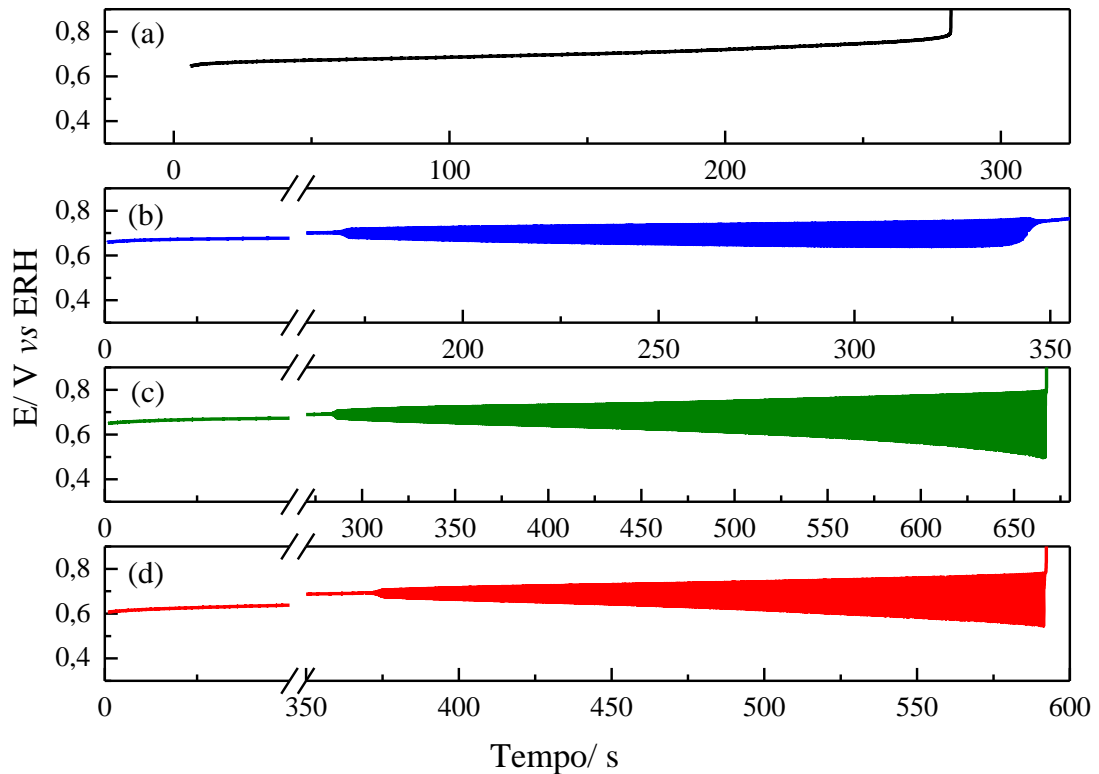


FIGURA 4.15: Séries temporais para Pt(poli) em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 50 \text{ mmol L}^{-1}$ de etileno glicol em $T =$ (a) $5 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $10 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $15 \text{ }^\circ\text{C}$ e (d) $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $j = 0,75; 0,90; 1,13$ e $0,98 \text{ mA cm}^{-2}$

Para a temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ não há comportamento oscilatório em nenhuma das concentrações de EG estudadas. Por outro lado, para a concentração de 75 mmol L^{-1} , observa-se padrões mais complexos, como o modo misto, exemplificado na figura 4.16, que é caracterizado por intercalar ciclos com alta e baixa amplitude, em consonância com os estudos previamente relatados na literatura.⁶¹ Para que o sistema exiba tal comportamento temporal é necessário que haja o acoplamento de pelo menos mais um ciclo de retroalimentação aos dois ciclos de retroalimentação pré-existent (exemplificado na introdução), uma vez que é necessária três variáveis dinâmicas.

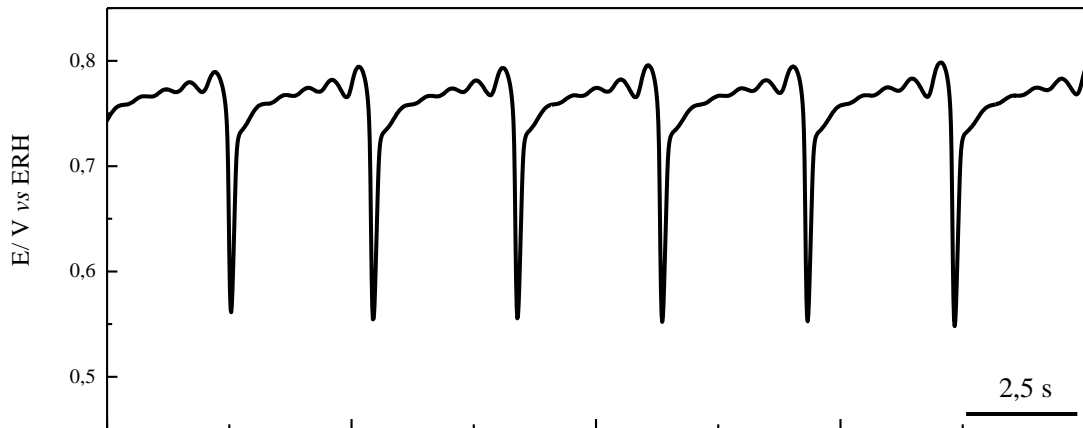


FIGURA 4.16: Recorte da série temporal a $j = 1,05 \text{ mA cm}^{-2}$ para Pt(poli) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH + 75 mmol L^{-1} de etileno glicol a $15 \text{ }^\circ\text{C}$

4.5 Discussão sobre o efeito da temperatura e concentração nas distintas superfícies

Até esta seção foi descrito o comportamento de três distintas superfícies de Pt para a eletro-oxidação de EG com o objetivo de explorar a cinética oscilatória variando a temperatura e concentração do álcool. Nesta seção compara-se as distintas superfícies em cada uma das condições descritas acima. Claramente, o comportamento oscilatório apresenta-se na maior parte das condições como oscilações de período 1, focando neste tipo de oscilação, a figura 4.17 foi construída de tal forma que cada ponto representa a frequência de um ciclo de oscilação (de período 1) considerando o inverso do tempo entre dois máximos de potencial. A escala de tempo foi normalizada, criando uma distribuição das oscilações ao longo do tempo, onde os pontos zero e um representam o início e o fim das oscilações nas séries temporais, respectivamente. Dado que a série para a superfície policristalina possui maior tempo de duração, é esperado maior número de pontos na distribuição temporal.

No caso da Pt(111), as frequências diminuem com o tempo em todos os casos, sendo tal variação mais acentuada no final das séries, isto é, próximo ao aumento abrupto do potencial. Na faixa de temperatura de 10 a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, os pontos se sobrepõem, indicando que a temperatura não influencia a

frequência de oscilação. Em 5 °C as frequências são menores, e o conjunto de dados não se sobrepõe com os outros, porém a forma como a frequência varia com o tempo se mantém. Para a Pt(poli) é notável a diminuição das frequências em comparação com a Pt(111), além disso, o comportamento da frequência ao longo das séries apresenta-se com um aumento inicial seguido de uma diminuição mais acentuada. Observa-se ainda que a diminuição da temperatura causa a diminuição da frequência, sendo que para as temperaturas mais altas os valores são coincidentes no final da série.

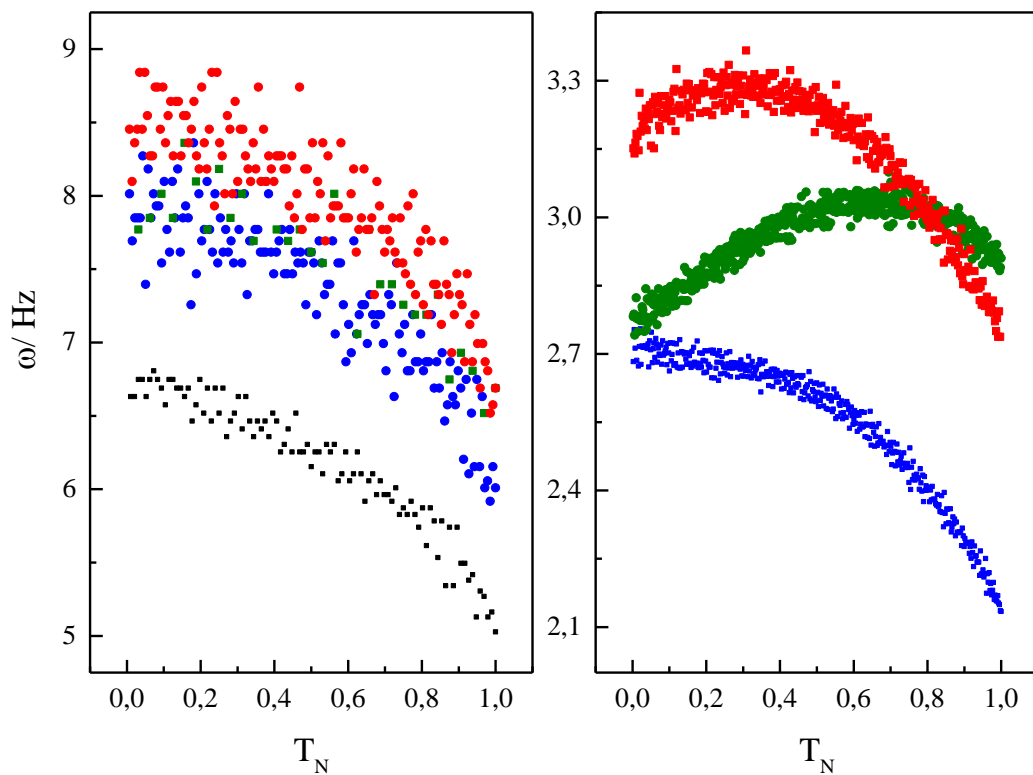


FIGURA 4.17: Frequência das oscilações de período 1 *versus* tempo normalizado, em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 50 \text{ mmol L}^{-1}$ de etileno glicol em (a) Pt(111) e (b) Pt(poli). Legenda: Preto: 5 °C; azul: 10 °C; verde: 15 °C e vermelho: 20 °C

Por fim, comum a todas as séries, para uma mesma superfície, a forma de distribuição temporal da frequência é a mesma, tornando seu valor médio um parâmetro de fácil comparação entre os sistemas. A tabela 4.1 resume os valores médios das frequências obtidas em várias temperaturas e concentrações de EG, sendo *A* utilizado na ausência de oscilações e *B* utilizado

quando as oscilações apresentam comportamento complexo (modo misto), o que não permite comparação direta com as séries de período 1 utilizadas.

Tabela 4.1: Frequências médias de oscilação para distintas concentrações de etileno glicol em mmol L^{-1} em várias temperaturas.

| | Pt(111) | | | Pt(poli) | | |
|------|---------|---------|----------|----------|---------|---------|
| | 25 | 50 | 75 | 25 | 50 | 75 |
| 5°C | 4,4±0,3 | 6,2±0,5 | A | A | A | A |
| 10°C | 5,0±0,4 | 7,3±0,5 | 14,5±0,9 | A | 2,5±0,2 | A |
| 15°C | 5,6±0,4 | 7,6±0,5 | A | 1,5±0,3 | 2,9±0,1 | B |
| 20°C | 8,1±0,5 | 8,0±0,5 | A | 1,3±0,1 | 3,1±0,2 | 3,3±0,3 |

Legenda: A= ausência de oscilações; B= oscilações de modo misto

Um parâmetro interessante para quantificar o efeito da temperatura em sistemas químicos e eletroquímicos é a energia de ativação aparente (E_a), obtida pelo método de Arrhenius, que consiste em um gráfico de $\ln(k)$ versus $1/RT$, onde T é a temperatura absoluta, R a constante dos gases e k é a constante de velocidade da reação. O coeficiente angular desse gráfico pode ser igualado a $-E_a$. Em trabalhos anteriores,^{156,157,158} fez-se uso das frequências das oscilações como parâmetro para o cálculo da E_a , uma vez que ao final de um ciclo, espera-se que o sistema tenha voltado às condições iniciais e que a temperatura modifique tanto as etapas contidas nos ciclos de retroalimentação positivo quanto no negativo.¹⁵⁹

Aplicando essa metodologia para os dados mostrados na tabela 4.1 obtém-se as curvas mostradas na figura 4.18, cujos coeficientes R^2 são de (a) 0,89, (b) 0,87 e (c) 0,96 com E_a de 26, 11 e 15 kJ mol^{-1} , respectivamente. Esses valores de E_a obtidos são relativamente baixos (comparados ao valor médio relatado de 41 kJ mol^{-1} obtidos para Pt(poli) por meio das correntes dos voltamogramas cíclicos,^{32,61} consequência da baixa sensibilidade do período das oscilações com o aumento da temperatura.

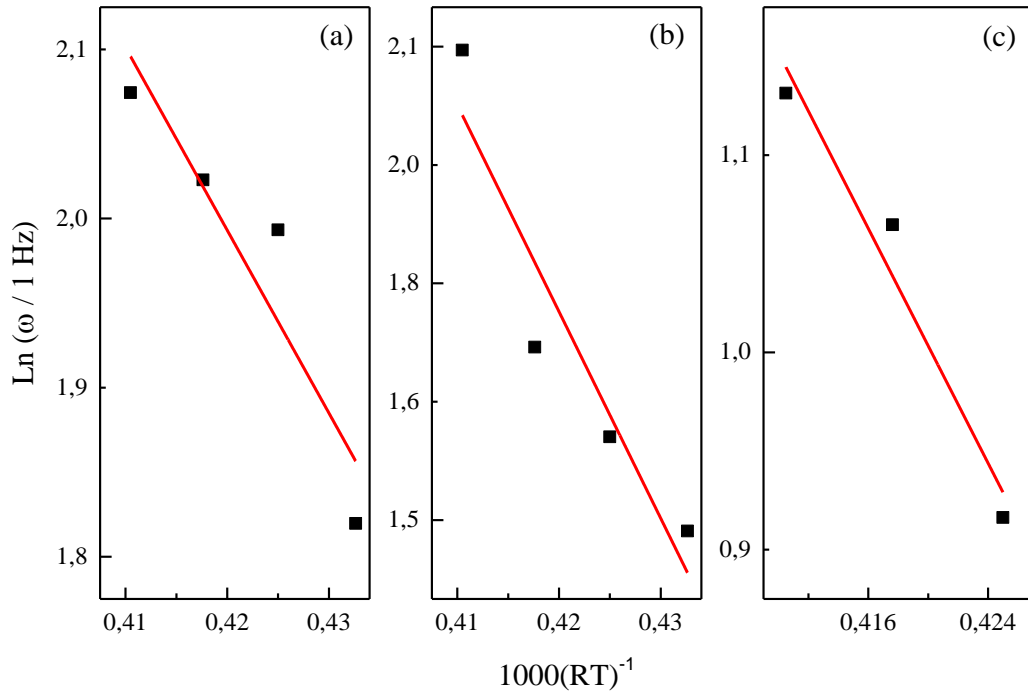


FIGURA 4.18: Gráfico de Arrhenius para (a) Pt(111) e 25 mmol L⁻¹ de EG; (b) Pt(111) e 50 mmol L⁻¹; e (c) Pt(poli) e 50 mmol L⁻¹ de EG

Em vários sistemas eletroquímicos a utilização da frequência das oscilações na equação de Arrhenius resultou em valores de E_a próximos aos calculados pela corrente que flui pelo sistema, como por exemplo, a eletro-oxidação de metanol¹⁵⁸ e etileno glicol³² em meio ácido. Por outro lado, em alguns casos, a E_a (calculada em condição oscilatória) pode assumir valor negativo, nulo ou positivo. Em uma análise mais detalhada do sistema conclui-se que, quando as oscilações são utilizadas, há uma combinação de contribuições individuais de diversas etapas elementares que compõe o comportamento do sistema. Neste sentido, a E_a calculada em regime oscilatório é dada pela combinação de energias de ativação de algumas etapas elementares que provocam aumento no período (diminuição da frequência) e por etapas que são responsáveis pela diminuição do período das oscilações. Se há maior dependência com a temperatura das etapas que diminuem o período das oscilações em relação às que aumentam, o resultado final são valores negativos de E_a , quando o comportamento é inverso, os valores se tornam positivos.^{160,161,162} Em contraste com o que é observado sob regime voltamétrico,

onde a energia de ativação aparente reflete a dependência da temperatura da(s) etapa(s) determinante(s) do mecanismo reacional a um dado potencial.¹⁴⁷

Outra maneira de expressar a dependência da velocidade de reação com a temperatura é utilizar o coeficiente de temperatura, q_{10} , definido como segue:

$$q_{10} = \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right)^{\frac{10}{(T_2 - T_1)}}$$

Onde k_{T_1} e k_{T_2} são parâmetros cinéticos na temperatura T_1 e T_2 , respectivamente. Um valor de q_{10} igual a 2 significa que a velocidade da reação dobra com o aumento em 10 °C da temperatura do sistema, tipicamente esse coeficiente exibe valores entre 2 e 4 para reações homogêneas e reações biológicas.¹⁶³ Utilizando as frequências médias contidas na tabela 4.1 como constantes de primeira ordem, procedimento anteriormente utilizado,⁶¹ é possível estimar os valores de q_{10} para o intervalo de temperatura investigado.

Tabela 4.2: Coeficiente de temperatura para distintas concentrações de etileno glicol em mmol L^{-1} em diversos intervalos de temperatura.

| ΔT | Pt(111) | Pt(111) | Pt(poli) |
|--------------|-----------|-----------|-----------|
| | 25 | 50 | 50 |
| 20-15 | 2,1 | 1,1 | 1,1 |
| 15-10 | 1,2 | 1,1 | 1,3 |
| 10-5 | 1,3 | 1,4 | - |

Sumarizando os resultados contidos na tabela 4.2, com exceção da variação de 15 °C para 20 °C para Pt(111) a 25 mmol L^{-1} de etileno glicol que q_{10} apresenta valor de 2,1, todos os outros coeficientes calculados tem valores próximos de 1. Desta forma, é possível classificar o sistema como operante em regime de compensação de temperatura, onde as etapas responsáveis pelo aumento do período têm dependência com a temperatura próxima às das etapas que o diminuem, resultando em uma cinética oscilatória que não é afetada por

variações neste parâmetro. Tal comportamento em sistemas eletroquímicos foi encontrado somente para a eletro-oxidação de ácido fórmico⁶³ e para eletro-oxidação de etileno glicol em Pt(poli).^{61,62}

Notavelmente, reações oscilatórias são a base da atividade em todos os processos biológicos.^{164,165,166} Esta insensibilidade do comportamento do sistema com a temperatura observada para condições oscilatórias é uma característica chave de sistemas biológicos, a chamada homeostase, permitindo que o metabolismo se mantenha (quase) inalterado com a variação da temperatura. Portanto, esse sistema estudado pode ser considerado um análogo químico para a investigação de processos emergentes longe do equilíbrio.^{61,167}

4.6 Efeito dos cátions alcalinos em Pt(111)

O efeito da adsorção de ânions na eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas foi extensivamente estudado nas últimas décadas¹⁶⁸, sendo que a interação dessas espécies com sítios do catalisador leva, além da trivial inibição de sítios ativos, à mudança das vias da reação. Em meio alcalino, OH⁻ é a espécie mais propícia a interagir com a superfície, e seu efeito para os electrocatalisadores utilizados foi discutido na seção anterior. Em 2009, Markovic e colaboradores,¹⁶⁹ propuseram um modelo no qual os cátions do eletrólito de suporte exercem forte efeito na dinâmica de adsorção e reatividade de OH adsorvido. Desde então, vários grupos têm se dedicado a explorar essas interações entre cátions do eletrólito e espécies oxigenadas na interface eletrodo/solução.^{170,171,172,173,174,175,176} A seguir, o modelo proposto por Markovic *et al.* será descrito utilizando os voltamogramas obtidos nesta dissertação e, na sequência, será testado a influência dos cátions na eletro-oxidação de 50 mmol L⁻¹ de EG catalisada por Pt(111).

A figura 4.19 mostra os perfis voltamétricos obtidos para os distintos eletrólitos contendo Li^+ , Na^+ e K^+ na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se que não há mudança na região de adsorção/dessorção de hidrogênio (de 0,05 a 0,40 V), uma vez que essas espécies são de natureza positiva e repelem os cátions contidos no eletrólito, tal resultado também corrobora com o fato da Pt(111) possuir regiões distintas para a adsorção de hidrogênio e espécies oxigenadas. A região de 0,40 até 0,60 V, usualmente chamada de dupla camada, também não é afetada pela natureza do cátion presente em solução, o que sugere que os cátions não se adsorvem especificamente sob os sítios ativos de Pt(111).¹⁶⁹ Contudo, na região entre 0,65 e 0,85 V, observa-se uma diminuição acentuada do potencial de adsorção de OH para a solução que contém Li^+ , em comparação com Na^+ e K^+ , cuja variação é menor, mas segue a mesma tendência. Além disso, no eletrólito contendo K^+ é possível observar o início da formação de óxidos já em 0,90 V, comportamento suprimido nos outros eletrólitos.

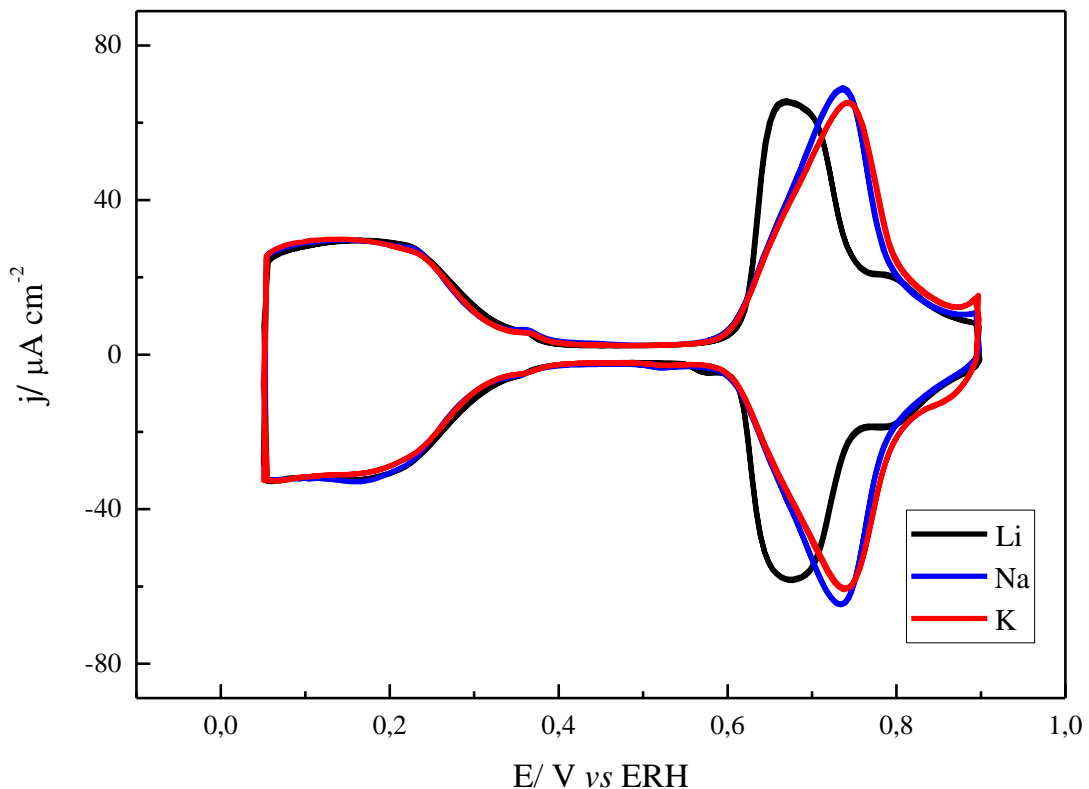


FIGURA 4.19: Voltamogramas cíclicos para a Pt(111) a 50 mV s^{-1} em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de MOH, com $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ e K a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Cátions alcalinos em soluções aquosas encontram-se fortemente hidratados devido ao baixo raio iônico quando comparados com os ânions como cloreto e sulfato. Considerando os eletrólitos aqui utilizados, todos os cátions possuem a mesma carga, mas o raio iônico cresce na sequência $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$, dessa forma, espera-se que Li^+ possua maior interação com as moléculas de água que o hidratam em comparação com K^+ . Na prática, nenhuma dessas espécies interage diretamente com a superfície de Pt nas condições experimentais utilizadas, porém, uma vez que ocorra a formação de OH_{ad} na superfície, *clusters* de $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_x$ irão interagir fortemente com essas espécies, estabilizando-as e favorecendo sua permanência na superfície. Como resultado a isoterma de adsorção de OH é deslocada para menores potenciais na presença de Li^+ quando comparado com os outros cátions. No extremo oposto está o K^+ , com maior raio iônico e pouca capacidade de interação com OH_{ad} , que se por um lado não influencia a adsorção de OH, por outro, não impede que essas espécies sejam oxidadas para PtO ($\text{PtOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{PtO} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$), resultando no início da formação de óxidos em 0,90 V. Uma vez que a reatividade dos íons OH_{ad} é modificada, espera-se que haja uma variação significativa para reações que dependam dessas espécies em meios com distintos cátions.

Após a adição de 50 mmol L^{-1} de EG ao sistema, figura 4.20, as oscilações foram observadas na presença de Li^+ e Na^+ , sendo este último o padrão utilizado nas seções anteriores, na faixa de temperatura de 5-20 °C. Entretanto, para as mesmas condições, a presença de K^+ suprimiu as oscilações. Ademais, com o aumento do raio iônico do cátion, a densidade de corrente máxima antes do aumento abrupto de potencial torna-se menos dependente da temperatura.

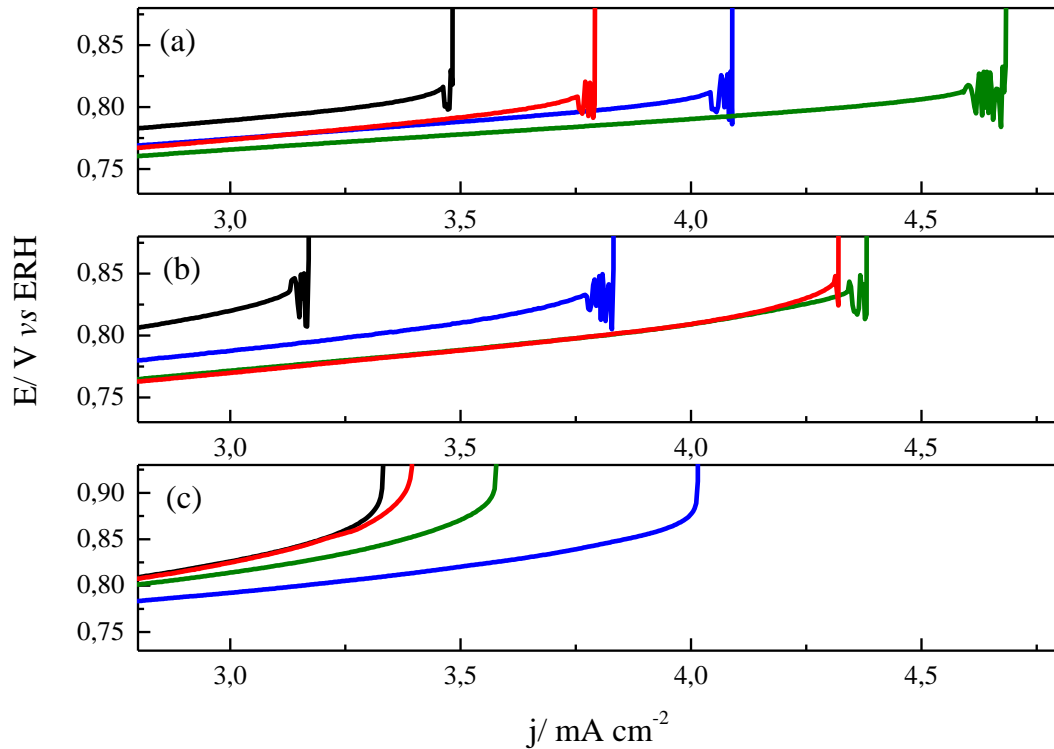


FIGURA 4.20: Perfil E versus j para a Pt(111) com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de (a) LiOH, (b) NaOH e (c) KOH + 50 mmol L^{-1} de etileno glicol em diferentes temperaturas. Legenda: Preto: 5°C ; Azul: 10°C ; Verde: 15°C ; Vermelho: 20°C

Para analisar o comportamento temporal das oscilações, a figura 4.21 traz recortes de duração de 1 s das séries temporais para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiOH. O aumento de temperatura causa aumento considerável na frequência das oscilações, isto é, contrariamente ao relatado no capítulo anterior, a presença de íons Li^+ na eletro-oxidação de EG sob regime oscilatório torna a reação dependente da temperatura. Foram observadas frequências médias $5,7 \pm 0,2$; $6,1 \pm 0,2$; $10,7 \pm 0,6$ e $13 \pm 1 \text{ Hz}$ para as temperaturas de 5, 10, 15 e 20°C , respectivamente. Tais valores resultam em uma E_a de 41 kJ mol^{-1} , valor correspondente ao observado na literatura para a reação em regime voltamétrico e quase 4 vezes maior que o obtido na presença de NaOH na seção anterior (11 kJ mol^{-1}). Devido à alta frequência das oscilações, a série obtida em maior temperatura não apresenta boa definição dos ciclos de oscilação, uma vez que há restrição quanto à coleta de pontos no equipamento. Além disso, as oscilações ainda modificam o padrão ao longo da série, sendo possível observar o período 2 (padrão se repete a cada dois mínimos de potencial).

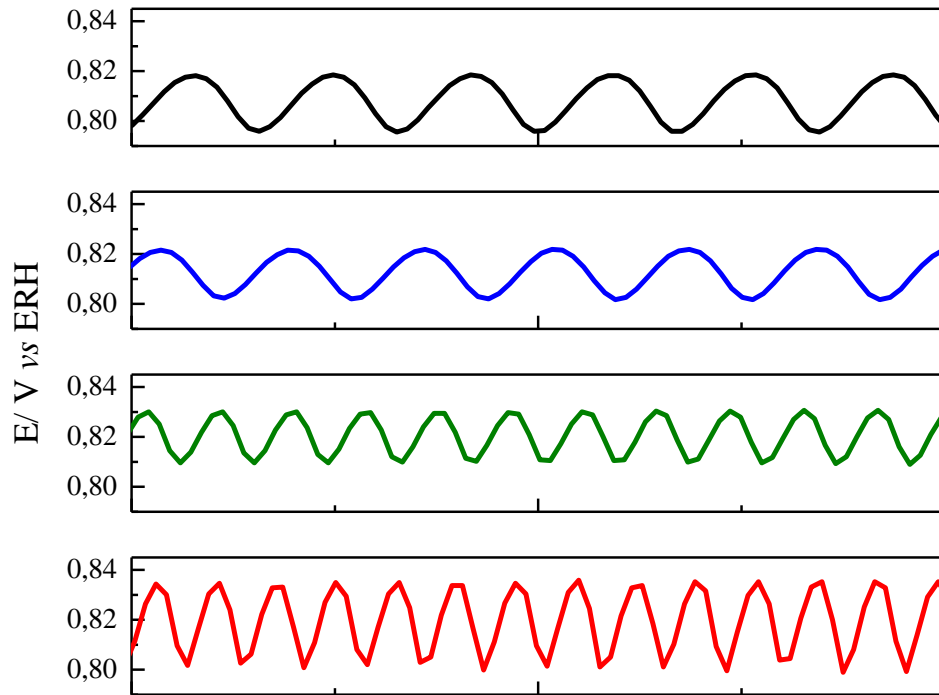


FIGURA 4.21: Recorte de 1 s das séries temporais para Pt(111) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ LiOH + 50 mmol L^{-1} de etileno glicol, em diferentes temperaturas. Legenda: Preto: 5°C ; Azul: 10°C ; Verde: 15°C ; Vermelho: 20°C a $j = 3,56; 4,00; 4,44$ e $4,89 \text{ mA cm}^{-2}$

A fim de ressaltar a dependência que a frequência de oscilação possui com a temperatura, têm-se na tabela 4.3 os valores de q_{10} obtidos quando se utiliza LiOH como eletrólito. É possível observar que ao passar de 10 para 15°C o sistema apresenta o maior valor de q_{10} (3,1), enquanto para o intervalo de 15 a 20°C o valor de q_{10} diminui para um valor de 1,5 e, finalmente, para a mudança de temperatura de 5 para 10°C o coeficiente de temperatura possui valor típico de um regime de compensação de temperatura, $q_{10} \approx 1,0$.

Tabela 4.3: Coeficientes de temperatura para Pt(111), $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ LiOH e 50 mmol L^{-1} de etileno glicol em diversos intervalos de temperatura.

| ΔT | q_{10} |
|------------|----------|
| 20-15 | 1,5 |
| 15-10 | 3,1 |
| 10-5 | 1,1 |

Como reportado na seção anterior, o aumento de temperatura não provoca mudanças consideráveis para as oscilações quando o eletrólito utilizado é o NaOH, isto é, o sistema está sob condição de compensação de temperatura. Para fins de comparação, a figura 4.22 mostra os recortes das séries temporais, com duração de 1 s, com frequências médias de $6,2 \pm 0,5$; $7,3 \pm 0,5$; $7,6 \pm 0,5$ e $8,0 \pm 0,5$ Hz para as temperaturas de 5, 10, 15 e 20 °C, respectivamente.

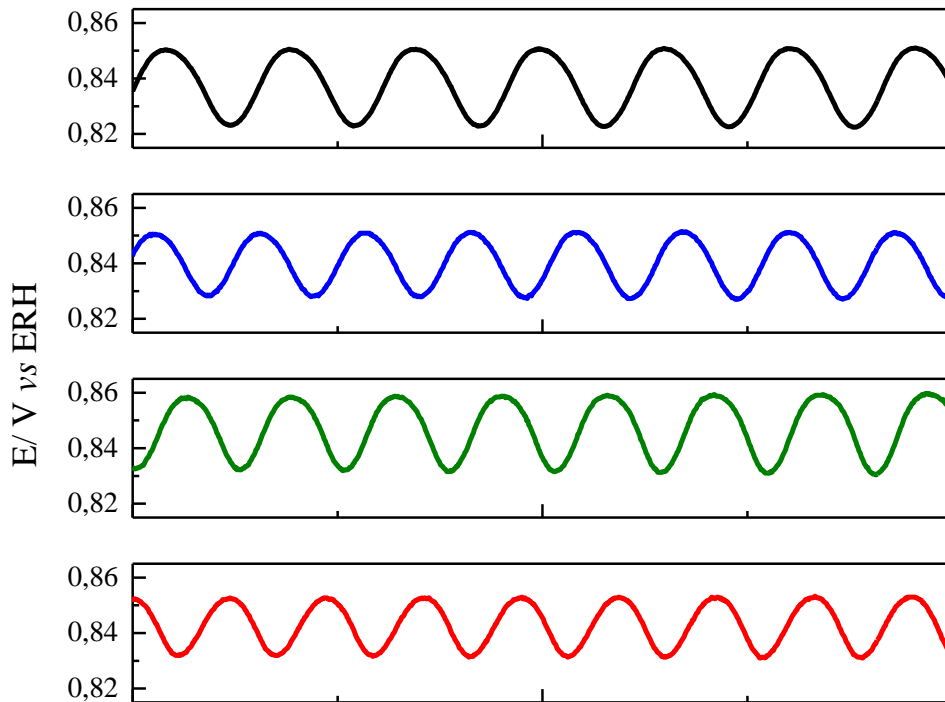


FIGURA 4.22: Recorte de 1 s das séries temporais para Pt(111) 0,1 mol L⁻¹ de NaOH + 50 mmol L⁻¹ de etileno glicol, em diferentes temperaturas. Legenda: Preto: 5°C; Azul: 10°C; Verde: 15°C; Vermelho: 20°C a $j = 3,11$; $3,78$; $4,36$ e $4,44$ mA cm⁻²

Mesmo não apresentando comportamento oscilatório nas curvas galvanodinâmicas (figura 4.20), foram realizados experimentos a corrente fixa e coletadas as séries temporais para a eletro-oxidação de EG em eletrólito constituído por KOH. Os resultados, mostrados na figura 4.23, não indicaram oscilações neste sistema.

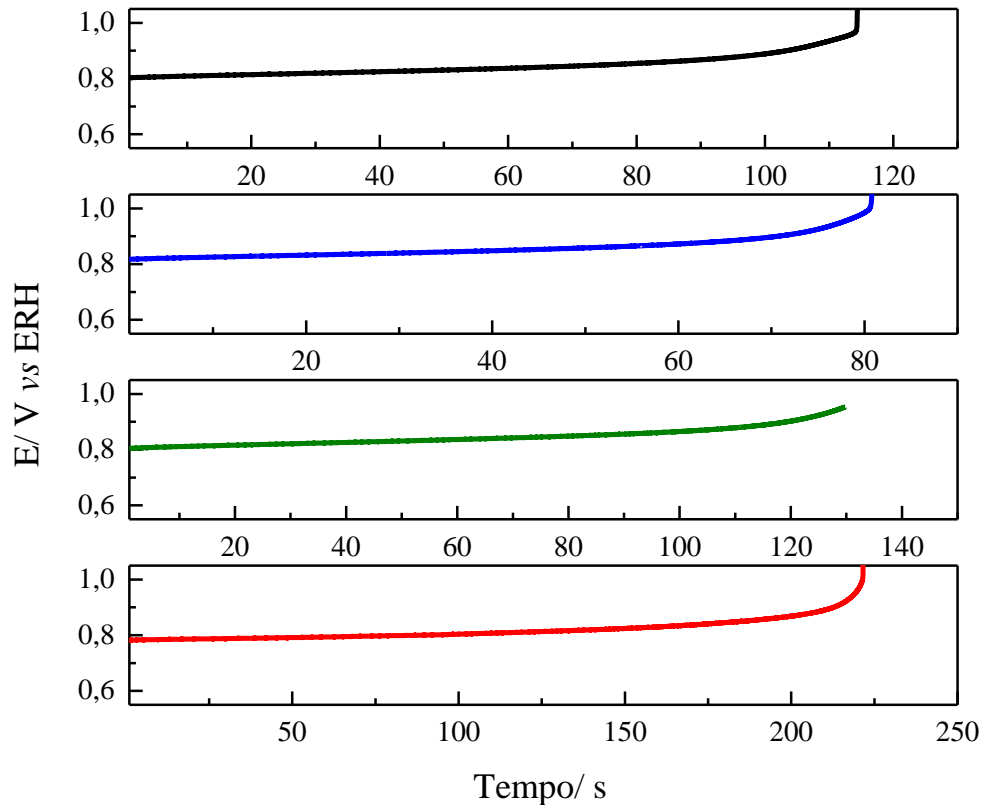


FIGURA 4.23: Recorte do final das séries temporais para Pt(111) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH + 50 mmol L^{-1} de etileno glicol em diferentes temperaturas. Legenda: Preto: 5°C ; Azul: 10°C ; Verde: 15°C ; Vermelho: 20°C a $j = 3,33; 4,00; 3,56$ e $3,56 \text{ mA cm}^{-2}$

Modificando a estabilidade/reactividade de espécies OH_{ad} é possível modificar a eletrocatalise de uma série de reações de interesse prático, como a eletro-redução de oxigênio^{169,174} ou eletro-oxidação de hidrogênio,¹⁶⁹ metanol,¹⁶⁹ monóxido de carbono,¹⁷¹ glicerol¹⁷² e formiato.¹⁷³ A forte interação de Li^+ com OH_{ad} promove, em geral, a diminuição das taxas de reação devido a inibição de sítios para adsorção da espécie eletroativa, porém no caso da oxidação de monocamadas de CO, a antecipação da adsorção de OH, faz com o processo seja deslocado para menores sobrepotenciais.¹⁷¹ No caso da eletro-oxidação de EG em Pt(poli), observa-se a seguinte tendência das correntes de pico nos voltamogramas cíclicos: $j_{\text{K}^+} > j_{\text{Na}^+} > j_{\text{Li}^+}$.⁶⁴ Acredita-se que os complexos $\text{OH}_{\text{ads}}\text{-M}^+(\text{H}_2\text{O})_x$, formados em grande quantidade na superfície, bloqueiam os sítios ativos, impedindo que a espécie eletroativa adsorva-se. Além disso, resultados de FTIR *in situ* mostraram que Li^+ desfavorece a rota reacional que

leva formação de carbonato (produto observado para K^+), através de ruptura da ligação entre os átomos de carbono, sendo ácido oxálico o principal produto observado pela técnica na presença de Li^+ .

Em sistemas eletrocatalíticos há uma grande variedade de espécies que podem dar origem às regiões de resistência diferencial negativa, tais como óxidos e hidróxidos do metal catalisador, hidretos, intermediários da reação de fundo, ânions etc. No presente caso, as oscilações ocorrem em região de potencial onde predomina a eletro-oxidação de EG, com a formação de intermediários carbonáceos, baixo recobrimento por CO e adsorção de espécies oxigenadas que podem, *a priori*, interagir com os cátions do eletrólito de suporte, em maior ou menor grau. Desta forma, a estabilização de alguma dessas espécies pelos cátions, permite as condições necessárias para o surgimento das oscilações. À medida que as interações diminuem (troca de Li^+ ou Na^+ por K^+) as oscilações tornam-se mais simples até serem extintas. Neste sentido, fica evidente que os cátions não atuam apenas como espectadores ou inibidores da reação, mas, podem contribuir para modificação dos mecanismos de processos eletrocatalíticos.

5. Conclusões

Os experimentos revelaram que atividade catalítica para a eletro-oxidação de etileno glicol segue a seguinte sequência: Pt(111) \gg Pt(110) > Pt (poli). Esse efeito foi atribuído a baixa adsorção de intermediário sob a superfície {111} em comparação com a {110}. Ademais, uma vez que a superfície policristalina é composta por várias orientações, esse fator explica sua baixa atividade catalítica para a reação.

Quando catalisada por Pt(110), a eletro-oxidação de etileno glicol não apresenta instabilidades dinâmicas na forma de oscilações de potencial, porém tais oscilações são observadas quando Pt(110) é substituída por Pt(111) ou Pt(poli), sendo que na primeira observam apenas oscilações de período 1, (com tempo médio de 20 s) e, na segunda, oscilações mais complexas, partindo das de período 1 e evoluindo para período misto, aumentando os tempos de oscilação para 100 – 200 s.

Em ambos os sistemas foi observado o efeito de compensação de temperatura para as oscilações, isto é, quase invariância da frequência na faixa de temperatura de 5 a 20 °C. Por fim, observou-se que o aumento da concentração de etileno glicol causa efeitos de saturação das superfícies monocristalinas por intermediários adsorvidos, resultando na extinção das oscilações, comportamento que não é observado na superfície policristalina.

O efeito dos cátions alcalinos sob o mecanismo reacional na face {111} é evidente: Na presença de Li^+ o sistema apresenta frequência de oscilação superior a frequência observada para Na^+ , havendo extinção do comportamento oscilatório ao utilizar K^+ . Além disso, o sistema contendo Li^+ não apresenta efeito de compensação de temperatura, contrário ao observado para o sistema contendo Na^+ .

6. Referências bibliográficas

1. PRIGOGINE, I. As leis do caos. Trad. Roberto Leal Ferreira – São Paulo: Editora UNESP, 2002
2. FECHNER, A. T. *Scweigg.*, 53: 141, 1828 *apud* DEGN, H. “Oscillating chemical reactions in homogeneous phase”. *J. Chem. Educ.*, 49(5): 302, 1972
3. OSTWALD, W. *Phys. Zeitsch.*, 8: 87, 1899 *apud* DEGN, H. “Oscillating chemical reactions in homogeneous phase”. *J. Chem. Educ.*, 49(5): 302, 1972
4. MUNCK AF ROSENSCHOLD, P. S. *Pogg. Ann. Phys. Chem.*, 32: 216, 1834 *apud* DEGN, H. “Oscillating chemical reactions in homogeneous phase”. *J. Chem. Educ.*, 49(5): 302, 1972
5. PAALZOW, C. A. *Ann. Phys.*, 104:413, 1858 *apud* AVNIR, D. “Chemically induced pulsations of interfaces: The mercury beating heart”. *J. Chem. Educ.*, 66(3): 211, 1989
6. LIESEGANG, J. *Naturw. Wochschr.*, 11, 353, 1896 *apud* DEGN, H. “Oscillating chemical reactions in homogeneous phase”. *J. Chem. Educ.*, 49(5): 302, 1972
7. DEGN, H. “Oscillating chemical reactions in homogeneous phase”. *J. Chem. Educ.*, 49(5): 302, 1972
8. Disponível em
<<http://www.insilico.hu/liesegang/experiment/experiment.html>> Acesso em: 05 de outubro de 2017
9. BRAY, W. C. “A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis”. *J. Am. Chem. Soc.*, 43(6): 1262, 1921
10. GHOSH, A.; CHANCE, B. “Oscillations of glycolytic intermediates in yeast cells”. *Biochem. and biophys. Res. Commun.*, 16(2): 174, 1964
11. FARIA, R. B. “Introdução aos sistemas químicos oscilantes”. *Quím. Nova*, 18(3): 281, 1995
12. VANAG, V. K.; EPSTEIN, I. R. “Pattern formation mechanisms in reaction-diffusion systems”. *Int. J. Dev. Biol.*, **53**: 673, 2009
13. TURING, A. M. “The chemical basis of morphogenesis”. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. B-Biol. Sci.*, **237**: 37, 1952

14. NAGAO, R. VARELA, H. "Padrões de Turing em sistemas químicos". *Quim. Nova*, 39(4): 474, 2016
15. SANDERSON, A. R.; KIRBY, R. M.; JOHNSON, C. R.; YANG, L. "Advanced reaction-diffusion models for texture synthesis". Center for Complex Systems, Brandeis University, Scientific Computing and Imaging Institute, University of Utah. Disponível em <http://www.sci.utah.edu/publications/allen06/Sanderson_JGT_2006.pdf> Acesso em: 07 de outubro de 2017
16. NICOLIS, G.; PORTNOW, J. "Chemical oscillations" *Chem. Rev.*, 73(4): 365, 1973
17. BERTALANFFY, L. Von General system theory, Braziliier, New York, 1968 *apud* PRIGOGINE, I. As leis do caos. Trad. Roberto Leal Ferreira – São Paulo: Editora UNESP, 2002
18. SCHRODINGER, E. What is life? Cambridge University Press, London, 1945 *apud* PRIGOGINE, I. As leis do caos. Trad. Roberto Leal Ferreira – São Paulo: Editora UNESP, 2002
19. PRIGOGINE, I. Introduction to thermodynamics of irreversible processes. Interscience, New York, 1961
20. MORREL, F.; LANDAU, W. M. The neuro sciences. Rockefeller University Press, New York, 452, 1967
21. LOTKA, A. J. *Phys. Chem.*, 14: 271, 1910 *apud* FARIA, R. B. Introdução aos sistemas químicos oscilantes. *Quím. Nova*, 18(3): 281, 1995
22. VOLTERRA, V. "Leçons sur La théorie mathématique de la lutte pour la vie" Gauthier-Villars, Paris, 1931 *apud* FARIA, R. B. "Introdução aos sistemas químicos oscilantes". *Quím. Nova*, 18(3): 281, 1995
23. ANDRONOV, A. A.; VITT, A. A.; KHAIKIN, S. E. Theory of oscillators. Pergamon Press, Oxford, 1966
24. SCOTT, S. K. Oscillations, waves and chaos in chemical kinetics. USA Oxford University Press Inc., New York, 1994
25. KOPER, M. T. M. "Non linear phenomena in electrochemistry systems". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94(10): 1369, 1998
26. KOPER, M. T. M. Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems. *Advances in Chemical Physics*. I. Prigogine, S. A. Rice, Wiley, 92: 161, 1996

27. KRISCHER, K. "Principles of spatial and temporal pattern formation in electrochemical systems". Modern aspects of electrochemistry. CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J.; WHITE, R. E. n 32, USA, Springer, 1999. p. 1
28. HUDSON, J. L.; TSOTSIS, T. T. "Electrochemical reaction dynamics: A review". Chem. Eng. Sci., 49(10): 1493, 1994
29. KOPER, M. T. M.; SLUYTERS, J. H. "Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions". J. Electroanal. Chem., **371**: 149, 1994
30. KRISCHER, K.; VARELA, H. "Oscillations and other dynamic instabilities." Handbook of fuel cells: Fundamentals, Technology and Applications. VIESLTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, A.; YOKOKAWA, H. Vol. 2. John Wiley e Sons, 2010. p. 1-23
31. KOPER, M. T. M. "The theory of electrochemical instabilities". Electrochim. Acta, **37**: 1771, 1992
32. SITTA, E.; NAGAO, R.; VARELA, H. "The electro-oxidation of ethylene glycol on platinum over a wide pH range: Oscillations and temperature effects". Plos One, 8(9): 1e75086, 2013
33. STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; KOPER, M. T. M. "Mechanistic classification of electrochemical oscillators - Operational experimental strategy". J. Electroanal. Chem., 478(1): 50, 1999
34. GU, X.; LIU, B.; GREELEY, J. "First principles study of structure sensitivity of ethylene glycol conversion on platinum". ACS Catal., **5**: 2623, 2015
35. SALCICCIOLI, M.; YU, W. T.; BARTEAU, M. A.; CHEN, J. G. G.; VLACHOS, D. G. J. "Differentiation of O-H and C-H bond scission mechanisms of ethylene glycol on Pt and Ni/Pt using theory and isotopic labeling experiments". J. Am. Chem. Soc., 133(20): 7996, 2011
36. KANDOI, S.; GREELEY, J.; SIMONETTI, D.; SHABAKER, J.; DUMESIC, J. A.; MAVRIKAKIS, M. "Reaction kinetics of ethylene glycol reforming over platinum in the vapor versus aqueous phases". J. Phys. Chem. C, **115**: 961, 2011
37. MATSUOKA, K.; INABA, M.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; OGUMI, Z.; MATSUOKA, M.; "Anodic oxidation of polyhydric alcohols on a Pt electrode in alkaline solution". Fuel Cells, **2**: 35, 2002

38. LIVSHITS, V.; PELED, E. "Progress in the development of a high-power direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC)". *J. Power Sources*, **161**: 1187, 2006
39. HAHN, F.; BEDEN, B.; KADIRGAN, F.; LAMY, C. "Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol: Part III. In-situ infrared reflectance spectroscopic study of the strongly bound species resulting from its chemisorption at a platinum electrode in aqueous medium". *J. Electroanal. Chem.*, **216**: 169, 1987
40. MELLO, G. A. B.; FERNANDES, P. H. B.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. "Ethylene glycol electro-oxidation on platinum-free surfaces: How the composition of PdRuRh surfaces influences the catalysis". *J. Braz. Chem. Soc.*, **28**(6): 1123, 2017
41. HAUFFE, W.; HEITBAUM, J. "The electrooxidation of ethylene glycol at platinum in potassium hydroxide". *Electrochim. Acta*, **23**: 299, 1978
42. CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A. "The oxidation of ethylene glycol at a platinum electrode in acid and base: An in situ FTIR study". *J. Electroanal. Chem.*, **260**: 347, 1989.
43. WIELAND, B.; LANCASTER, J. P.; HOAGLUND, C. S.; HOLOTA, P.; TORNQUIST, W. J. "Electrochemical and infrared spectroscopic quantitative determination of the platinum-catalyzed ethylene glycol oxidation mechanism at CO adsorption potentials". *Langmuir*, **12**: 2594, 1996
44. BELTOWSKA-BRZEZINSKA, M.; LUCZAK, T.; HOLZE, R. "Electrocatalytic oxidation of mono- and polyhydric alcohols on gold and platinum". *J. Appl. Electrochem.*, **27**: 999, 1997
45. CHERSTIOUK, O. V.; SAVINOVA, E. R.; KOZHANOVA, L. A.; PARMON, V. N. "Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol on dispersed Pt: Determination of the reaction products". *React. Kinet. Catal. Lett.*, **69**: 331, 2000
46. LEBEDEVA, N. P.; KRYUKOVA, G. N.; TSYBULYA, S. V.; SALANOV, A. N.; SAVINOVA, E. R. "Effects of microstructure in ethylene glycol oxidation on graphite supported platinum electrodes." *Electrochim. Acta*, **44**: 1431, 1998
47. HORANYI, G.; KAZARINOV, V. E.; VASSILIEV, Y. B.; ANDREEV, V.N. "Electrochemical and adsorption behaviour of ethylene glycol and its oxidative derivatives at platinum electrodes: Part II. Electrocatalytic transformations under steady-state experimental conditions at a platinized platinum electrode in acid medium". *J. Electroanal. Chem.*, **147**: 263, 1983

48. DALBAY, N.; KADIRGAN, F. "The properties of palladium electrodes for electrooxidation of ethylene glycol". *J. Electroanal. Chem.*, **296**: 559, 1990
49. PATTABIRAMAN, R. "Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts". *Appl. Catal. A: Gen.*, **153**: 9, 1997
50. KADIRGAN, F.; BOUHIER-CHARBONNIER, E.; LAMY, C.; LEGER, J. M.; BEDEN, B. J. "Mechanistic study of the electrooxidation of ethylene-glycol on gold and adatom-modified gold electrodes in alkaline-medium". *Electroanal. Chem.*, **286**: 41, 1990
51. EL-SHAFEI, A. A.; ABD EL-MAKSOU, S. A.; FOU, A. S. "Noble-metal-modified glassy carbon electrodes for ethylene glycol oxidation in alkaline medium". *J. Electroanal. Chem.*, **395**: 181, 1995
52. ROY, C. B.; NANDI, D. K.; RAO, K. V. "Electrocatalytic oxidation of methanol, ethanol, isopropanol, glycol and glycerol on Pt-Au electrodes". *Indian J. Chem. A*, **24**: 742, 1985
53. WANG, H.; ZHAO, Y.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. "Ethylene glycol electrooxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts—A comparative DEMS study". *J. Power Sources*, **155**: 33, 2006
54. DALBAY, N.; KADIRGAN, F. "Electrolytically co-deposited platinum—palladium electrodes and their electrocatalytic activity for ethylene glycol oxidation: A synergistic effect". *Electrochim. Acta*, **36**: 353, 1991
55. GONZALEZ, M. J.; HABLE, C. T.; WRIGHTON, M. S. "Electrocatalytic oxidation of small carbohydrate fuels at Pt–Sn modified electrodes". *J. Phys. Chem. B*, **102**: 9881, 1998
56. SUN, S. G.; CHEN, A. C.; HUANG, T. S.; LI, J. B.; TIAN, Z. W. "Electrocatalytic properties of Pt(111), Pt(332), Pt(331) and Pt(110) single crystal electrodes towards ethylene glycol oxidation in sulphuric acid solutions". *J. Electroanal. Chem.*, **340**: 213, 1992
57. ORTS, J. M.; FERNANDEZ-VEJA, A.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. J. CLAVILIER, J. "Electrochemical oxidation of ethylene glycol on Pt single crystal electrodes with basal orientations in acidic medium". *J. Electroanal. Chem.*, **290**: 119, 1990
58. MARKOVIC, N. M.; AVRAMOVIC, M. L.; MARINKOVIC, N. S.; ADZIC, R. R. "Structural effects in electrocatalysis: Ethylene glycol oxidation on platinum single-crystal surfaces". *J. Electroanal. Chem.*, **312**: 115, 1991

59. ARAN-AIS, R. M.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. "The breaking of the C-C bond in ethylene glycol oxidation at the Pt(111) electrode and its vicinal surfaces". *Electrochem. Comm.*, **45**: 40, 2014
60. ADZIC, R. R.; AVRAMOVIVIC, M. "Structural effects in electrocatalysis: Oxidation of ethylene glycol on single crystal gold electrodes in alkaline solutions". *J. Catal.*, **101**: 532, 1986
61. SITTA, E.; NASCIMENTO, M. A.; VARELA, H. "Complex kinetics, high frequency oscillations and temperature compensation in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: 15195, 2010
62. SITTA, E.; VARELA, H. "Beta oscillations in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum". *Electrocatal.*, **1**: 19, 2010
63. NAGAO, R.; EPSTEIN, I. R. GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. "Temperature (over)compensation in an oscillatory surface reaction". *J. Phys. Chem. A*, **112**: 4617, 2008
64. SITTA, E.; BATISTA, B. C.; VARELA, H. "The impact of the alkali cation on the mechanism of the electro-oxidation of ethylene glycol on Pt". *Chem. Commun.*, **47**: 3775, 2011
65. SITTA, E.; NAGAO, R.; KISS, I. Z.; VARELA, H. "Impact of the alkali cation on the oscillatory electro-oxidation of ethylene glycol on platinum". *J. Phys. Chem. C*, **119**(3): 1464, 2015
66. CUESTA, A. "Atomic ensemble effects in electrocatalysis: The site-knockout strategy". *ChemPhysChem*, **12**: 2375, 2011
67. KIBLER, L. A. Preparation and characterization of Nobel metal single crystal electrode surfaces. Department of Electrochemistry at the University of Ulm. International Society of Electrochemistry. 2003
68. MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. "Surface science studies of model fuel cell electrocatalysis". *Surf. Sci. Rep.*, **45**: 117, 2002
69. SUN, S. G.; CLAVILIER, J.; BEWICK, A. "The mechanism of electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt (100) and Pt (111) in sulphuric acid solution: An emirs study". *J. Electroanal. Chem.*, **240**: 147, 1988
70. FAN, Y.; ZHOU, Z.; ZHEN, C.; FAN, C.; SUN, S. "Kinetics of dissociative adsorption of ethylene glycol on Pt(100) electrode surface in sulfuric acid solutions". *Electrochim. Acta*, **49**: 4659, 2004

71. SOLLA-GULLON, J.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; FELIU, J. M. "Shape dependent electrocatalysis". *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C*, **107**: 263, 2011
72. KOPER, M. T. M. "Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis". *Nanoscale*, **3**: 2054, 2011
73. CLIMENT, V. Nueva aproximación al estudio de los potenciales de carga de electrodos monocristalinos del grupo del platino. aplicación al estudio de adsorción iónica y molecular. Alicante, 1999
74. KORZENIEWSKI, C. CLIMENT, V. FELIU, J. M. "Electrochemistry at platinum single crystal electrodes". *Electroanalytical chemistry: A series of advances*. BARD, A. J.; ZOSKI, C. G. Vol. 24, Ed CRC Press, 2012
75. MASEL, R. I. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, John Wiley & Sons, Inc., New York. 1996
76. SOMORJAI, G.; LI, Y. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, 2^o ed, Willey. 2010
77. BARRETT, C. S; MASSALSKI, T. B. Structure of metals: Crystallographic methods, principles and data. 3^a ed. New York, Pergamon, 1980
78. CLIMENT, V.; FELIU, J. M. "Surface Electrochemistry with Pt single-crystal electrodes". *Advances in Electrochemical Science and Engineering: Nanopatterned and Nanoparticle-Modified Electrode*, ALKIRE, R. C.; BARTLETT, P. N.; LIPKOWSKI, J. Wiley, 1-57, 2017
79. MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N. "Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in sulfuric-acid-solution – rotating ring-Pt(hkl) disk studies". *J. Phys. Chem.*, **99**: 3411, 1995
80. KUZUME, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. "Oxygen reduction on stepped platinum surfaces in acidic media". *J. Electroanal. Chem.*, **599**: 333, 2007
81. HERMANN, K. Gallery of build and analyze lattices, surfaces and clusters. Dept. of Inorg. Chemistry, Fritz-Haber-Institut. Disponível em: <<https://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/Balsac/BalsacPictures/fcc811.gif>> Acesso em: 10/02/2018
82. CLAVILIER, J.; FAURE, R.; GUINET, G.; DURANT, R. "Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes". *J. Electroanal. Chem.*, **107**: 205, 1980

83. CLAVILIER, J. "The role of anion on the electrochemical behaviour of a {111} platinum surface: An unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region". *J. Electroanal. Chem.*, **107**: 211, 1980
84. CLAVILIER, J.; DURANT, R.; GUINET, G.; FAURE, R. "Electrochemical adsorption behaviour of Pt(100) in sulphuric acid solution". *J. Electroanal. Chem.*, **127**: 281, 1981
85. CLAVILIER, J.; ARMAND, D.; WU, B. L. "Electrochemical study of the initial surface condition of platinum surfaces with (100) and (111) orientations". *J. Electroanal. Chem.*, **135**: 159, 1982
86. ARMAND, D.; CLAVILIER, J. "Electrochemical behaviour of the (110) orientation of a platinum surface in acid medium: The role of anions". *J. Electroanal. Chem.*, **263**: 109, 1989
87. SCORTICHINI, C. L.; REILLEY, C. N. "Surface characterization of Pt electrodes using underpotential deposition of H and Cu: Part I. Pt(100)". *J. Electroanal. Chem.*, **139**: 233, 1982
88. SCORTICHINI, C. L.; REILLEY, C. N. "Surface characterization of Pt electrodes using underpotential deposition of H and Cu: Part II. Pt(110) and Pt(111)". *J. Electroanal. Chem.*, **139**: 247, 1982
89. SCORTICHINI, C. L.; WOODWARD, F. E.; REILLEY, C. N. "Surface characterization of Pt electrodes using underpotential deposition of H and Cu: Part III. Surface improvement of the flame-annealed Pt(100) and Pt(111) electrodes via potential cycling". *J. Electroanal. Chem.*, **139**: 265, 1982
90. ANGESTEIN-KOZLOWSKA, H., CONWAY, B. E.; SHARP, W. B. A. "The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes". *J. Electroanal. Chem.*, **43**: 9, 1973
91. CLIMENT, V.; FELIU, J. M. "Thirty years of platinum single crystal electrochemistry". *J. Solid State Electrochem.*, **15**: 1297, 2011
92. STRMCNIK, D.; TRIPKOVIC, D.; VAN DER VLIET, D.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, M. N. "Adsorption of hydrogen on Pt(111) and Pt(100) surfaces and its role in the HOR" *Electrochem. Comm.*, **10**: 1602, 2008
93. KOPER, M. T. M.; LUKKIEN J. J. "Modeling the butterfly: the voltammetry of $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ and $p(2 \times 2)$ overlayers on (111) electrodes" *J. Electroanal. Chem.*, **485**: 161, 2000

94. LEBEDEVA, N. P.; KOPER, M. T. M.; FELIU, J. M.; van SANTEN, R. A. "Role of crystalline defects in electrocatalysis: Mechanism and kinetics of CO adlayer oxidation on stepped platinum electrodes". *J. Phys. Chem. B*, 106(50): 12938, 2002
95. BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA T. "New mechanistic aspects of methanol oxidation" *J. Electroanal. Chem.*, **571**: 273, 2004
96. CUESTA, A. "At least three contiguous atoms are necessary for CO formation during methanol electrooxidation on platinum" *J. Am. Chem. Soc.*, **128**: 13332, 2006
97. COLMATI, F.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; BERNA, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. "The role of the steps in the cleavage of the C–C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**: 9114, 2009
98. STRASSER, P.; LUBKE, M.; RASPEL, F.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. "Oscillatory instabilities during formic acid oxidation on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) under potentiostatic control. I. Experimental". *J. Chem. Phys.*, **107**: 979, 1997
99. STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. "Oscillatory instabilities during formic acid oxidation on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) under potentiostatic control. II. Model calculations". *J. Chem. Phys.*, 107(3): 15, 1997
100. MOTOO, S.; FURUYA, N. "Electrochemistry of platinum single crystal surfaces part II. Structural effect on formic acid oxidation and poison formation on Pt (111), (100) and (110)". *J. Electroanal. Chem.*, **184**: 303, 1985
101. MUKOUYAMA, Y.; NAKANISHI, S.; NAKATO, Y. "Positive feedback mechanism, autocatalysis mechanism, and dependence on atomic-level surface structures in electrochemical oscillations for H₂O₂ reduction on Pt electrodes". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**: 2573, 1999
102. MUKOUYAMA, Y.; KAWASAKI, H.; HARA, D.; YAMADA, Y.; NAKANISHI, S. "Appearance of new oscillation (named oscillation H) induced by Na₂SO₄ and K₂SO₄ in electroreduction of H₂O₂ on platinum". *J. Electrochem. Soc.*, 164(2): H1, 2017
103. NAKANISHI, S.; MUKOUYAMA, Y.; NAKATO, Y. "Catalytic effect of adsorbed iodine atoms on hydrogen peroxide reduction at single-crystal Pt electrodes, causing enhanced current oscillations". *J. Phys. Chem. B*, **105**: 5751, 2001

104. NAKANISHI, S.; MUKOUYAMA, Y.; KARASUMI, K.; IMANISHI, A.; FURUYA, N.; NAKATO, Y. "Appearance of an oscillation through the autocatalytic mechanism by control of the atomic-level structure of electrode surfaces in electrochemical H₂O₂ reduction at Pt electrodes". *J. Phys. Chem. B*, **104**: 4181, 2000
105. PREVIDELLO, B. A. F.; FERNANDEZ, P. S.; TREMILIOSI-FILHO, G.; VARELA, H. "Oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum single crystal electrodes". *Electrocatal.*, **7**: 276, 2016
106. HOUSMANS, T. H. M.; WONDERS, A. H.; KOPER, M. T. M. "Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: An on-line electrochemical mass spectrometry study". *J. Phys. Chem. B*, **110**: 10021, 2006
107. LAI, S. C. S.; LEBEDEVA, N. P.; HOUSMANS, T. H. M.; KOPER, M. T. M. "Mechanisms of carbon monoxide and methanol oxidation at single-crystal electrodes". *Top. Catal.*, **46**: 320, 2007
108. SOLLA-GULLON, J.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; LOPEZ-CUDERO, A.; GARNIER, E.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. "Shape-dependent electrocatalysis: methanol and formic acid electrooxidation on preferentially oriented Pt nanoparticles". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**: 3689, 2008
109. KITA, H.; GAO, Y.; NAKATO, T.; HATTORI, H. "Effect of hydrogen sulphate ion on the hydrogen ionization and methanol oxidation reactions on platinum single-crystal electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **373**: 177, 1994
110. SANTASALO, A.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; SOLLA-GULLÓN, J.; BERNÁ, A.; KALLIO, T.; FELIU, J. M. "Electrooxidation of methanol and 2-propanol mixtures at platinum single crystal electrodes". *Electrochim. Acta*, **54**: 6576, 2009
111. BOSCHETO, E.; BATISTA, B. C.; LIMA, R. B.; VARELA, H. "A surface-enhanced infrared absorption spectroscopic (SEIRAS) study of the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum". *J. Electroanal. Chem.*, **642**: 17, 2010
112. MARTINS, A. L.; BATISTA, B. C.; SITTA, E.; VARELA, H. "Oscillatory instabilities during the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum". *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**: 679, 2008

113. NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. "The dual pathway in action: decoupling parallel routes for CO₂ production during the oscillatory electro-oxidation of methanol". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**: 8294, 2012
114. NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. "Influence of anion adsorption on the parallel reaction pathways in the oscillatory electro-oxidation of methanol". *J. Phys. Chem. C*, 117(29): 15098, 2013
115. GARCIA, G.; KOPER, M. T. M. "Stripping voltammetry of carbon monoxide oxidation on stepped platinum single-crystal electrodes in alkaline solution". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**: 3802, 2008
116. BUSÓ-ROGERO, C.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. "Ethanol oxidation on Pt single-crystal electrodes: Surface-structure effects in alkaline medium". *ChemPhysChem*, 15(10): 2019, 2014
117. GOMES, J. F.; TREMILIOSI-FILHO, G. "Spectroscopic studies of the glycerol electro-oxidation on polycrystalline Au and Pt surfaces in acidic and alkaline media". *Electrocatal.*, **2**: 96, 2011
118. THIEL, P. A.; ESTRUP, P. J. *The handbook of surface imaging and visualization*, HUBBARD, A. T. Ed. CRC Press, Boca Raton, 1995
119. KINOMOTO, Y.; WATANABE, S.; TAKAHASHI, M.; ITO, M. "Infrared spectra of CO adsorbed on Pt(100), Pt(111), and Pt(110) electrode surfaces". *Surf. Sci.*, **242**: 538, 1991
120. RODRÍGUEZ, P.; GARCÍA, G.; HERRERO, E.; FELIU, J. M.; KOPER, M. T. M. "Effect of the surface structure of Pt(100) and Pt(110) on the oxidation of carbon monoxide in alkaline solution: an FTIR and electrochemical study". *Electrocatal.*, **2**: 242, 2011
121. LUCAS, C.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. "Surface structure and relaxation at the Pt(110)/electrolyte interface". *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 4922, 1996
122. MARKOVIC, N. M.; GRGUR, B. N.; LUCAS, C. A.; ROSS, P. N. "Surface electrochemistry of CO on Pt(110)-(1×2) and Pt(110)-(1×1) surfaces". *Surf. Sci.*, **384**: L805, 1997
123. MARKOVIC, N. M.; ROSS JR, P. N. "Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts". *Surf. Sci. Rep.*, **45**: 117, 2002
124. TRIPKOVIC, A. V.; POPOVIC, J. D.; MOMCILOVIC, J. D.; DRAZIC, D. M. "Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(110) surface in alkaline media". *Electrochim. Acta*, **44**: 1135, 1998

125. KIBLER, L. A.; CUESTA, A.; KLEINERT, M.; KOLB, D. M. "In-situ STM characterization of the surface morphology of platinum single crystal electrodes as a function of their preparation". *J. Electroanal. Chem.*, **484**: 73, 2000
126. ITAYA, K. "In situ scanning tunneling microscopy in electrolyte solutions". *Prog. Surf. Sci.*, **58**: 121, 1998
127. ISHIKAWA, R. M.; HUBBARD, A. T. J. "Study of platinum electrodes by means of thin layer electrochemistry and low-energy electron diffraction: Part I. Electrode surface structure after exposure to water and aqueous electrolytes". *Electroanal. Chem.*, **69**: 317, 1976
128. YEAGER, E.; O'GRADY, W. E.; WOO, M. Y. C.; HAGANS, P. "Hydrogen adsorption on single crystal platinum". *J. Electrochem. Soc.*, **125**: 348, 1978
129. TANAKA, S.; YUA, S. L.; ITAYA, K. "In-situ scanning tunneling microscopy of bromine adlayers on Pt(111)". *J. Electroanal. Chem.*, **396**:125, 1995
130. TIDSWELL, I. M.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. "Potential dependent surface structure of the Pt(111) electrolyte interface". *J. Electroanal. Chem.*, **376**: 119, 1994
131. CONWAY, B. E. Ed: *Progress in surface science*, DAVISON, S. (Eds.) New York, Pergamon Press, 1984, p. 1
132. WAGNER, F. T.; ROSS Jr, P. N. "Long-range structural effects in the anomalous voltammetry on ultra-high vacuum prepared Pt(111)". *J. Electroanal. Chem.*, **250**: 301, 1988
133. BAGOTSKY, V. S. *Fundamentals of electrochemistry – 2 ed*, Ed. John Wiley and Sons, 2006. p. 160
134. CONWAY, B. E. "Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process". *Prog Surf Sci.*, 49(4): 331, 1995
135. SUN, S.; CHEN, A. "Effects of ethylene glycol (EG) concentration and pH of solutions on electrocatalytic properties of Pt(111) electrodes on EG oxidation – A comparison study with adjacent planes of platinum single crystal situated in $[1\bar{1}0]$ and $[01\bar{1}]$ crystallographic zones". *Electrochim. Acta.*, 39(7): 969, 1994
136. MARKOVIC, N. M.; AVRAMOV-IVIC, M. L.; MARINKOVIC, N. S.; ADZIC, R. R. "Structural effects in electrocatalysis: Ethylene glycol oxidation on platinum single-crystal surfaces". *J. Electroanal. Chem.*, **312**: 115, 1991

137. CLAVILIER, J.; ARMAND, D.; SUN, S. C.; PETIT, M. "Electrochemical adsorption behaviour of platinum stepped surfaces in sulphuric acid solutions". *J. Electroanal. Chem.*, **205**: 267, 1986
138. BJÖRLING, A.; FELIU, J. M. "Electrochemical surface reordering of Pt(111): A quantification of the place-exchange process". *J. Electroanal. Chem.*, **662**: 17, 2011
139. FERNANDEZ, P. S.; GOMES, J. F.; ANGELUCCI, C. A.; TERESHCHUK, P.; MARTINS, C. A.; CAMARA, G. A.; MARTINS, M. E.; DA SILVA, J. L. F.; TREMILOSI-FILHO, G. "Establishing a link between well-ordered Pt(100) surfaces and real systems: How do random superficial defects influence the electrooxidation of glycerol?". *ACS Catal.*, **5**: 4227, 2015
140. ORTS, J. M.; FEMANDEZ-VEGA, A.; ALDAZ, A.; CLAVILIER, J. "Electrochemical oxidation of ethylene glycol on Pt single crystal electrodes with basal orientations in acidic medium". *J. Electroanal. Chem.*, **290**: 119, 1990
141. LAMY, C; LEGER, J. M. "Structural effects in the electrooxidation of methanol in alkaline medium". *J. Electroanal. Chem.*, **135**: 321, 1982
142. POPOVIC, K.; MARKOVIC, N.; TRIPKOVIC, A.; ADZIC, R. R. "Structural effects in electrocatalysis: Oxidation of glucose on single-crystal platinum electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **295**: 79, 1990
143. STROGATZ, S. H. *Nonlinear dynamics and chaos: With applications to physics, biology, chemistry, and engineering*. USA, Westview Press. p. 48, 1994
144. NAGAO, R.; SITTA, E.; VARELA, H. "Stabilizing nonstationary electrochemical time series". *J. Phys. Chem. C*, **114**: 22262, 2010
145. KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. "Potential oscillations during methanol oxidation at Pt-electrodes. Part 1: Experimental conditions". *J. Electroanal. Chem.*, **399**: 7, 1995
146. LEE, J.; EICKES, C.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. "Electrochemical oscillations in the methanol oxidation on Pt". *Electrochim. Acta*, **47**: 2297, 2002
147. ZULKE, A. A.; VARELA, H. "The effect of temperature on the coupled slow and fast dynamics of an electrochemical oscillator". *Sci. Rep.*, **6**: 24553, 2016
148. HARTL, F. W.; VARELA, H. "The effect of solution pH and temperature on the oscillatory electro-oxidation of formic acid on platinum". *ChemistrySelect*, **2**: 8679, 2017

149. SALLUM, L. F.; GONZALEZ, E. R.; FELIU, J. M. "Potential oscillations during electro-oxidation of ethanol on platinum in alkaline media: The role of surface sites". *Electrochem. Comm.*, **72**: 83, 2016
150. OLIVEIRA, C. P.; LUSSARI, N.; SITTA, E.; VARELA, H. "Oscillatory electro-oxidation of glycerol on platinum". *Electrochim. Acta*, **85**: 674, 2012
151. URVOLGYI, M.; GASPAR, V.; NAGY, T.; KISS, I. Z. "Quantitative dynamical relationships for the effect of rotation rate on frequency and waveform of electrochemical oscillations". *Chem. Eng. Sci.*, **83**: 56, 2012
152. SCHMIDT, T. J.; MARKOVIC, N. M.; ROSS JR, P. N. "Temperature-dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolyte: Part 1: CO oxidation". *J. Phys. Chem. B*, 105(48): 12082, 2001
153. SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIC, V.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. "Temperature dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolyte. Part 3. The oxygen reduction reaction". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**: 400, 2003
154. CONWAY, B. E.; ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; SHARP, W. B. A. "Temperature and pressure effects on surface processes at noble metal electrodes. Part 1. Entropy of chemisorption of H at Pt surfaces". *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74**: 1373, 1978
155. CONWAY, B. E.; GOTTESFELD, S. "Real condition of oxidized platinum electrodes. Part II. Resolution of reversible and irreversible processes by optical and impedance studies". *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **69**: 1090, 1973
156. KOROS, E. "Monomolecular treatment of chemical oscillation". *Nature*, **251**: 703, 1974
157. KISS, I. Z.; SITTA, E.; VARELA, H. "On the limit of frequency of electrochemical oscillators and its relationship to kinetic parameters". *J. Phys. Chem. C*, **116**: 9561, 2012
158. CARBONIO, E. A.; NAGAO, R.; GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. "Temperature effects on the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**: 665, 2009

159. COHEN, J. L.; VOLPE, D. J.; ABRUÑA, H. D. "Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**: 49, 2007
160. HASTINGS, J. W.; SWEENEY, B. M. "On the mechanism of temperature independence in a biological clock". *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **43**: 804, 1957
161. RUOFF, P. "Introducing temperature-compensation in any reaction kinetic oscillator model". *J. Interdiscipl. Cycle Res.*, **23**: 92, 1992
162. RUOFF, P. "General homeostasis in period- and temperature- compensated chemical clock mutants formed by random selection conditions". *Naturwissenschaften*, **81**: 456, 1994
163. GLASSTONE, S. *Textbook of Physical Chemistry*, Macmillan and Co. Limited, London, 1962 *apud* SITTA, E.; NASCIMENTO, M. A.; VARELA, H. "Complex kinetics, high frequency oscillations and temperature compensation in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: 15195, 2010
164. WINFREE, A. T. *The geometry of biological time*. 2^a ed. New York, Springer, 2001
165. BUZSAKI, G. *Rhythms of the brain*. USA, Oxford University Press, 2006
166. PENTTONEN, M.; BUZSAKI, G. "Natural logarithmic relationship between brain oscillators". *Thalamus Relat. Syst.*, **2**: 145, 2003
167. WHITESIDES, G. M.; ISMAGILOV, R. F. "Complexity in Chemistry". *Science*, **284**: 89, 1999
168. SOUZA-GARCIA, J.; ANGELUCCI, C. A. "O papel dos ânions no comportamento voltamétrico de superfícies monocristalinas de platina". *Quim. Nova*, **38**(5): 669, 2015
169. STRMCNIK, D.; KODAMA, K.; van der VLIET, D.; GREELEY, J.; STAMENKOVIC, V. R.; MARKOVIC, N. M. "The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum". *Nat. Chem.*, **1**(6): 466, 2009
170. KATSOUNAROS, I.; MAYRHOFER, K. J. J. "The influence of non-covalent interactions on the hydrogen peroxide electrochemistry on platinum in alkaline electrolytes". *Chem. Comm.*, **48**(53): 6660, 2012

171. STOFFELSMA, C.; RODRIGUEZ, P. ; GARCIA, G.; GARCIA-ARAEZ, N.; STRMCNIK, D.; MARKOVIC, N. M.; KOPER, M. T. M. "Promotion of the oxidation of carbon monoxide at stepped platinum single-crystal electrodes in alkaline media by lithium and beryllium cations". *J. Am. Chem. Soc.*, **132**: 16127, 2010
172. ANGELUCCI, C. A.; GOMES, J.; VARELA, H.; TREMILIOSI-FILHO, G. "The significance of non-covalent interactions on the electro-oxidation of alcohols on Pt na Au in alkaline media". *Electrochem. Comm.*, **33**: 10, 2013
173. PREVIDELLO, B. A. F.; MACHADO, E. G.; VARELA, H. "The effect of the alkali metal cation on the electrocatalytic oxidation of formate on platinum". *RSC Adv.*, **4**: 15271, 2014
174. STRMCNIK, D.; VAN DER VLIET, D. F.; CHANG, K. C.; KOMANICKY, V.; KODAMA, K.; YOU, H.; STAMENKOVIC, V. R.; MARKOVIC, N. M. "Effects of Li^+ , K^+ and Ba^{2+} cations on the ORR at model and high surface area Pt and Au surfaces in alkaline solutions". *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(21): 2733, 2011
175. SILVA, K. N.; NAGAO, R.; SITTA, E. "Alkali cation effect during the oscillatory electroreduction of H_2O_2 on Pt". *ChemistrySelect*, **2**: 11713, 2017
176. SILVA, K. N.; MARUYAMA, S. T.; SITTA, E. "High order cyclic voltammograms during electrooxidation of ethanol catalyzed by gold". *J. Braz. Chem. Soc.*, 28(9): 1725, 2017

Apêndice: Lista de publicações

- [1] SILVA, K. N.; MARUYAMA, S. T.; SITTA, E. “High order cyclic voltammograms during electrooxidation of ethanol catalyzed by gold”. J. Braz. Chem. Soc., 28(9): 1725, 2017
- [2] SILVA, K. N.; NAGAO, R.; SITTA, E. “Alkali cation effect during the oscillatory electroreduction of H₂O₂ on Pt”. ChemistrySelect, **2**: 11713, 2017
- [3] SITTA, E.; SILVA, K. N.; FELIU, J. M. Hydrogen Peroxide Oxidation / Reduction Reaction on Platinum Surfaces. Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry, 1^a edição, Ed. Elsevier, 2018. ISBN: 9780128097397