

Universidade de São Paulo  
Instituto de Química de São Carlos

Monografia

ESTUDO DA VARIAÇÃO DO pH INTERFACIAL DURANTE A ELETRO-  
OXIDAÇÃO DE ETANOL UTILIZANDO UM ELETRODO ROTATÓRIO DE  
DISCO-ANEL DE PLATINA

Aluno: Pedro Lobo Hermes Lima

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

São Carlos

2024

Pedro Lobo Hermes Lima

ESTUDO DA VARIAÇÃO DO pH INTERFACIAL DURANTE A ELETRO-  
OXIDAÇÃO DE ETANOL UTILIZANDO UM ELETRODO ROTATÓRIO DE  
DISCO-ANEL DE PLATINA

Trabalho apresentado ao Instituto de Química de São  
Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos  
requisitos para a disciplina de Monografia

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

São Carlos

2024



*Ao meu Senhor, Jesus Cristo, aos meus pais, Marcelo e Keila, a minha namorada, Emille e as instituições de ensino e pesquisa, IQSC/USP e UFSCar*

## Agradecimentos

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. Primeiramente, agradeço a Deus, por me conceder saúde, força e perseverança para enfrentar os desafios ao longo deste caminho.

Aos meus pais, Keila e Marcelo, por todo o apoio incondicional e por acreditarem em mim mesmo nos momentos mais difíceis. Sua dedicação e amor foram fundamentais para que eu pudesse chegar até aqui.

À minha namorada, Emille, pelo suporte e por estar ao meu lado em cada etapa desta jornada, oferecendo carinho, paciência e motivação nos momentos em que mais precisei. Sua presença foi um dos alicerces essenciais para que eu pudesse superar os desafios e manter o foco em meus objetivos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Hamilton Varela, pela oportunidade do estágio no laboratório a qual me concedeu experiência profissional e crescimento pessoal. A sua paciência, sabedoria e rigor científico, sempre disposto a compartilhar seus conhecimentos e a oferecer orientação valiosa em cada etapa do projeto.

Ao coorientador, Prof. Dr. Elton Sitta, pelo profissionalismo nos momentos de discussão e no total apoio para que o projeto em parceria com o IQSC fosse possível de acontecer.

Aos colegas e amigos de laboratório, Seiti, Geraldo, Naiza, Rodrigo, Bruno e Leandro, que estiveram ao meu lado, oferecendo colaboração na pesquisa e experimentação e incentivo nessa jornada, tornando-a mais leve e prazerosa.

Em tom especial, ao doutorando Thiago Barros, pelos momentos de foco em resultados, a disposição de tempo para mostrar sempre o caminho científico sério, a confiança a todo momento no meu potencial e aos momentos de descontração.

À equipe da vidraria do IQSC pelo suporte e auxílio na confecção dos objetos de trabalho base do projeto.

Por fim, agradeço a todas as instituições (IQSC-USP e UFSCar) que me proporcionaram recursos para participação de eventos científicos e oportunidades para a realização desse estágio.

A todos, meu sincero muito obrigado.



## RESUMO

Este trabalho investigou o comportamento eletroquímico da oxidação de etanol em meio alcalino utilizando eletrodos de platina, com foco na análise do potencial de deslocamento ( $\Delta E$ ) e na variação do pH interfacial ( $\Delta \text{pH}$ ). Os experimentos foram realizados em um sistema de disco e anel de Pt, sob diferentes velocidades de varredura e rotação do eletrodo, a fim de compreender a influência da cinética e do transporte de massa nos processos interfaciais. Os resultados mostraram que velocidades de varredura maiores ( $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) amplificaram o  $\Delta E$  resultando em uma maior acidificação da interface analisada, enquanto varreduras menores ( $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) promoveram, naturalmente, um maior equilíbrio entre transporte de  $\text{OH}^-$ . Os voltamogramas cíclicos também destacaram a formação de intermediários adsorvidos, como CO, que competem pelos sítios ativos da superfície de platina, impactando a eficiência catalítica. As medições no anel confirmaram a detecção de produtos de advindos do disco, especialmente prótons da eletro-oxidação do etanol, enquanto a calibração com a desprendimento de hidrogênio forneceu um parâmetro confiável para avaliar alterações no pH interfacial. Esses resultados contribuem para uma melhor compreensão dos desafios na utilização de platina como catalisador em sistemas de oxidação de álcoois, sendo relevantes para o aprimoramento de dispositivos eletroquímicos, como células a combustível, e para o desenvolvimento de novas estratégias que maximizem a eficiência e a seletividade do processo.

## ABSTRACT

This study investigated the electrochemical behavior of ethanol oxidation in an alkaline medium using platinum electrodes, with a focus on analyzing the potential shift ( $\Delta E$ ) and the interfacial pH variation ( $\Delta \text{pH}$ ). The experiments were conducted in a rotating disk and ring system of Pt under different scan rates and electrode rotation speeds to elucidate the influence of kinetics and mass transport on interfacial processes. The results revealed that higher scan rates ( $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) amplified  $\Delta E$ , leading to greater acidification of the analyzed interface, whereas lower scan rates ( $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) naturally favored a more balanced transport of  $\text{OH}^-$ . The cyclic voltammograms also highlighted the formation of adsorbed intermediates, such as CO, which compete for active sites on the platinum surface, thereby affecting catalytic efficiency. Measurements at the ring electrode confirmed the detection of products originating from the disk, particularly protons generated during ethanol electro-oxidation, while calibration with hydrogen evolution provided a reliable parameter for assessing interfacial pH changes. These findings enhance the understanding of the challenges associated with platinum as a catalyst in alcohol oxidation systems, offering valuable insights for improving electrochemical devices such as fuel cells and developing strategies to optimize process efficiency and selectivity.

## Lista de Figuras

Figura 1: Mecanismo de eletro-oxidação de etanol sobre platina <sup>(26)</sup> .....	14
Figura 2: Esquema de um eletrodo rotatório de disco-anel.....	17
Figura 3: Voltamograma cíclico de um eletrodo rotatório de disco-anel de platina a 30 $\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$ em 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH sendo a linha em preto o disco e a linha em vermelho o anel.....	23
Figura 4: Voltamograma cíclico realizado sobre o disco de GCE/Pt em 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EtOH em pH 13 a 50 $\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$ .....	24
Figura 5: Voltamograma cíclico a 30 $\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$ de um eletrodo de disco-anel de Pt em eletrólito suporte a 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH; a) Disco de GCE com suspensão de Pt; b) Anel de Pt. ....	26
Figura 6: Influência da velocidade de varredura na resposta eletroquímica de dois sistemas em eletrólito suporte a 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH a 2000 rpm; a) disco de GCE/Pt; b) anel de Pt.....	27
Figura 7: Influência da rotação do eletrodo rotatório de disco-anel (rpm) na oxidação de etanol a 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sobre superfície de platina em eletrólito suporte a 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH ; a) disco de GCE/Pt; b) anel de Pt .....	29
Figura 8: A) Voltamograma cíclico obtida no disco de Pt realizada em um meio contendo 0,1 M de etanol e 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH a 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , sob velocidade de rotação de 1800 rpm. ....	30
Figura 9: a) Voltamograma cíclico obtido no disco de GCE/Pt para a oxidação de etanol em meio alcalino (0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH + 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Etanol) com velocidade de varredura realizada a 30 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e uma velocidade de rotação de 2000 rpm; b) Corrente registrada no anel de Pt em função do potencial aplicado no disco, com potencial fixo do anel em 0 V vs. ERH.....	31
Figura 10: Voltamograma cíclico do anel (linha sólida); corrente no anel medida a um potencial fixo de 0,1 V durante a reação de oxidação de etanol sobre o disco (linha tracejada vermelha); voltamograma cíclico do anel deslocada por $\Delta E$ (linha pontilhada vermelha), igualando a corrente máxima do anel na oxidação de etanol.....	33
Figura 11: Voltamogramas cíclicos obtidos no anel de Pt durante a reação de desprendimento de hidrogênio (curva de calibração, linha preta) e durante a reação de oxidação de etanol no disco (linha vermelha). Realizada a uma taxa	

de varredura de  $30 \text{ mV s}^{-1}$  em NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e etanol  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  no intervalo de potencial de  $-0,3$  a  $0,3\text{V}$  vs. ERH. .... 33

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	13
2.1. Mecanismo de oxidação do etanol sobre platina .....	13
2.2. Influências do transporte de massa .....	15
2.3. Eletrodo rotatório de disco-anel e variação de pH local .....	16
3. OBJETIVOS.....	18
3.1. Objetivo Geral .....	18
3.2. Objetivos Específicos .....	18
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	19
4.1. Materiais e equipamentos .....	19
4.2. Eletrólito de suporte .....	19
4.3. Procedimento de limpeza.....	19
4.3.1. Química e mecânica.....	19
4.5. Medidas eletroquímicas .....	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
5.1. Fundamentação e descrição do sistema estático de disco-anel .....	22
5.2. Sistema de trabalho e parâmetros de influência no eletrodo rotatório de disco-anel GCE/Pt .....	26
5.2.1. Influência da velocidade de varredura .....	27
5.2.2. Influência da convecção .....	28
5.3. Verificação do pH interfacial.....	30
6. CONCLUSÕES.....	35
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	36

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a crise climática é de longe o principal desafio ambiental enfrentado pela humanidade como um todo. Sua causa, é a dependência crônica da sociedade dos combustíveis fósseis para a geração de energia. A eficiência energética, a conservação e a descarbonização das fontes de energia são essenciais pra reduzir as emissões de carbono<sup>(1)</sup>. A solução requer o desenvolvimento de processos alternativos capazes de produzir e armazenar energia limpa em grande escala de maneira eficiente. O campo da eletrocatalise tem sido essencial no estudo de reações de conversão de energia, especialmente aquelas que ocorrem em dispositivos como células a combustível e eletrólises<sup>(2)</sup>. Nesse contexto, a molécula de hidrogênio tem um destaque singular como portador energético, por uma energia contida na ligação covalente entre os dois átomos de hidrogênio. Além disso, a espécie pode ser produzida por um leque amplo de matérias-primas - gás natural, carvão, biomassa – com alto potencial de descarbonização. Por vias não fosseis, o processo eletroquímico ocorre, por exemplo, pela eletrólise da água para a produção de H<sub>2</sub> que possibilitam um sistema em célula eletrolítica sem emissões de poluentes atmosféricos - com respectiva ocorrência da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) e a reação de desprendimento de oxigênio (RDO)<sup>(3,4,2)</sup>. A investigação chave dessas reações está fundamentada nos processos de transferência de elétrons. A investigação dessas reações eletroquímicas está fundamentada nos processos de transferência de elétrons, que são essenciais para entender os mecanismos subjacentes às reações eletrocatalíticas. Por envolver reagentes e produtos quimicamente simples, como íons hidrogênio (H<sup>+</sup>), água (H<sub>2</sub>O) e moléculas diatômicas como H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, o estudo do sistema eletrocatalítico é relativamente simplificado. Isso permite maior aprofundamento teórico e facilita a modelagem mecanística das reações envolvidas. No contexto de um sistema eletrolítico operando em meio ácido, destacam-se as seguintes reações principais:

Reação de desprendimento de hidrogênio (RDH)  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  (cátodo) (reação 1)

Reação de desprendimento de oxigênio (RDO)  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  (ânodo) (reação 2)

No cátodo (reação 1), onde íons hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) presentes no meio são reduzidos para formar gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ). Esta reação é crucial para a produção de hidrogênio em processos como a eletrólise da água. Na contrarreação, o ânodo (reação 2), as moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) são oxidadas para formar oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ), íons hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) e elétrons.

Nesse modelo, a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) se destaca como uma alternativa promissora para fontes de energia renovável, devido à sua capacidade de produzir hidrogênio de forma limpa e eficiente, o chamado hidrogênio verde. Esse pode ser utilizado diretamente em células a combustível, dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química do hidrogênio em energia elétrica, com alta eficiência e emissão praticamente nula de poluente<sup>(5,6)</sup> e:

Tabela 1: Equações químicas referente ao desprendimento de hidrogênio<sup>(7)</sup>

1	RDH	$4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_{2(\text{g})}$	$E^{\circ}_{\text{ânodo}} = 0,00 \text{ V}$
2	RDO	$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^-$	$E^{\circ}_{\text{cátodo}} = 1,23 \text{ V}$
3	Global	$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_{2(\text{g})}$	$E^{\circ}_{\text{global}} = 1,23 \text{ V}$

O processo de eletrólise da água é fundamental para a produção de hidrogênio verde, mas apresenta limitações significativas relacionadas ao potencial teórico e às barreiras cinéticas. A reação global de eletrólise, observada na Tabela 1, requer uma voltagem mínima de 1,23 V para ocorrer, representando um valor teórico elevado. A reação de desprendimento de oxigênio (RDO) no ânodo é o principal gargalo do processo. Envolvendo a transferência de quatro elétrons e a formação de ligações O-O, a RDO é intrinsecamente lenta e requer catalisadores de alta eficiência<sup>(8)</sup>.

Uma alternativa promissora para superar essas limitações é a substituição da RDO por reações de oxidação de álcoois (ROA), como a oxidação do etanol. O processo ocorre com menor energia de ativação, exigindo potenciais muito

mais baixos do que a RDO. Isso reduz o consumo energético do processo e melhora a eficiência global. Além disso, as ROAs podem produzir compostos químicos úteis, como ácido acético e acetaldeído, que possuem aplicação em indústrias químicas, tornando o processo economicamente atrativo<sup>(8)</sup>. Em particular, o etanol se destaca nesse contexto, por ser uma substância não tóxica, renovável e possuir alta densidade energética<sup>(7,9,10,11)</sup>. Numa relação das propriedades físico-químicas do etanol em comparação com o hidrogênio molecular, os parâmetros demonstram vantagens relevantes para o álcool:

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do Hidrogênio/Etanol <sup>(7)</sup>

Propriedades	Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
-ΔG <sub>o</sub> (kJ/mol)	237	1325
Densidade energética (kW h/L)	2.96 x 10 <sup>-3</sup>	6,32

A avaliação de parâmetros termodinâmicos que influenciam eficiência, viabilidade e impacto geral do processo é essencial para vislumbrar o etanol enquanto combustível em processos eletroquímicos. Ao se realizar um comparativo do gás hidrogênio com o etanol por meio dos parâmetros de propriedades físico-químicas apresentados na Tabela 2, é observado que em estabilidade por parte do álcool por conta de sua maior energia livre (ΔG<sub>o</sub>), em valores absolutos. Além disso, o transporte e o armazenamento do etanol são relativamente simples em comparação a outros combustíveis. Por conta de sua alta densidade energética, em base volumétrica, sua estabilidade em condições ambientais reduzem os desafios logísticos, tornando-o uma alternativa prática e eficiente.

Outra vantagem significativa do etanol é sua capacidade de ser produzido a partir de uma ampla gama de fontes de biomassa, incluindo culturas amplamente disponíveis, como cana-de-açúcar, trigo e milho, além de biomassas de baixa qualidade ou resíduos agrícolas. Essa versatilidade na produção torna o etanol não apenas financeiramente competitivo, mas também ambientalmente atraente, contribuindo para a economia circular e a redução de emissões de carbono<sup>(9,11)</sup>.

No Brasil, a produção de etanol, sobretudo o de segunda geração (bagaço e palha de cana-de-açúcar), demonstra um alto nível de competitividade e demanda crescente - entre 37,4 e 70,7 bilhões de litros até 2030 - e favorável com a produção de bioeletricidade<sup>(12,13)</sup>. A produção desse álcool no país a partir da cana-de-açúcar é economicamente mais viável do que a partir do milho nos Estados Unidos <sup>(14)</sup> – nação a qual disputa com o Brasil pela posição de destaque quanto a produtividade. Ademais, o retorno energético sobre o investimento (REI) brasileiro é maior em comparação com o americano, produzindo mais etanol por unidade de energia fóssil gasta<sup>(15,16)</sup>. O impacto dessa contribuição é significativo nos esforços para a redução de gases de efeito estufa (GEE) emitidos – principalmente o CO<sub>2</sub><sup>(14,17,16)</sup>.

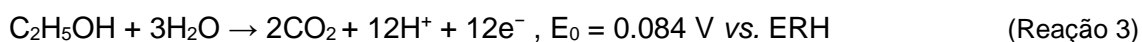
O avanço tecnológico no campo das células a combustível é motivado pela análise criteriosa das vantagens que esses sistemas oferecem para superar desafios termodinâmicos e cinéticos intrínsecos. Entre os tipos de células investigados, destacam-se as que operam em meio ácido e em meio alcalino. Especificamente, as células a combustível que funcionam em ambiente alcalino têm demonstrado uma melhora notável na cinética da reação de redução de oxigênio (RRO) na região catódica<sup>(18)</sup>, um processo que, em células com eletrólitos ácidos, frequentemente se mostra como um fator limitante da eficiência desses dispositivos de conversão de energia. Nessas condições alcalinas, o etanol surge como um combustível promissor, não apenas em função da melhora cinética mencionada, mas também pela alta disponibilidade de íons hidroxila (OH<sup>-</sup>), essenciais para a viabilização da oxidação do álcool no meio reacional. Todavia, diante desse alto consumo de OH<sup>-</sup> do eletrodo a acidificação da solução, modificando o pH local próxima à superfície do eletrodo, já que a difusão dos íons é limitado por transporte de massa, gerando uma queda na eficiência das células a combustível<sup>(19)</sup>.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1. Mecanismo de oxidação do etanol sobre platina**

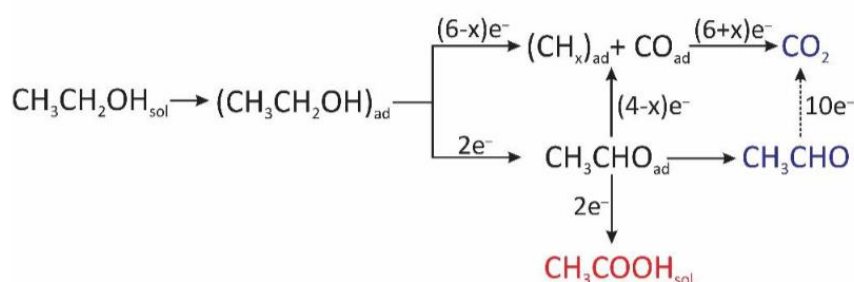
De modo geral, a eletro-oxidação do etanol em platina é uma reação fundamental para o desenvolvimento e avanço tecnológico de células a

combustível devido a alta atividade catalítica desse metal – no qual a reação oxidativa do álcool, nesse caso, gera uma corrente elétrica. Esse processo, sobre uma superfície policristalina, segue um mecanismo complexo com variados intermediários formados, os quais dependem de fatores específicos experimentais – como pH, temperatura, molaridade/constituição do eletrólito – até de fato, na ocorrência da oxidação completa, providenciar um saldo de 12 elétrons, como visualizado na reação 3<sup>(20)</sup>.



A eletro-oxidação do etanol ocorre por meio da quebra da ligação C–C, com a formação de intermediários como o CO adsorvido sobre a superfície do eletrodo, culminando na produção de CO<sub>2</sub><sup>(21,22)</sup>, visualizado na reação 3. Em potenciais mais baixos, a oxidação parcial do etanol leva à formação de vários produtos solúveis, como acetaldeído (CH<sub>3</sub>CHO) e ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH), além de pequenas quantidades de CO<sub>2</sub><sup>(23,24)</sup>. Esses intermediários solúveis podem ser oxidados ainda mais na superfície do catalisador, formando CO<sub>2</sub>, ou dissolver-se no meio eletrolítico. O mecanismo de formação das espécies CO, frequentemente relacionados a um ligante que envenena fortemente a superfície do catalisador, foi observado primeiramente por Lai *et al.*<sup>(25)</sup>. Esses se originam a partir de espécies CH<sub>x</sub> (como o CH) – um produto de decomposição de etanol/acetaldeído. A Figura 1 demonstra uma esquematização simplificada da eletro-oxidação do etanol sobre um eletrodo de platina.

Figura 1: Mecanismo de eletro-oxidação de etanol sobre platina <sup>(26)</sup>.



Fonte: Adaptado de Delmonde *et al.* (2016)

Na Figura 1, o termo "x" representa o número de átomos de hidrogênio no intermediário adsorvido (CH<sub>x</sub>)<sub>ad</sub>, enquanto a linha tracejada indica a possibilidade do acetaldeído ser posteriormente oxidado a CO<sub>2</sub>.

## 2.2. Influências do transporte de massa

Conforme descrito por Bard e Faulkner (2001)<sup>(27)</sup>, em uma cinética reacional ágil para um sistema eletroquímico é visualizada por meio de transferências de cargas heterogêneas e reações homogêneas reversíveis, podemos considerar que há um equilíbrio químico entre as espécies que reduzem e que oxidam, ademais as concentrações superficiais das espécies envolvidas no processo faradaico estão relacionadas ao potencial do eletrodo por uma equação na forma de Nernst. Isso implica que taxa líquida da reação no eletrodo é então governada totalmente pela taxa com que a espécie eletroativa é trazida à superfície por transferência de massa.

Ainda segundo os autores, em sistemas eletroquímicos ligados a esses processos, podemos chamá-los de reversíveis, também chamadas de nernstianas, os quais, seguem relações termodinâmicas na superfície do eletrodo. Devido a existência dessa forte influência do movimento das espécies e cargas, gerando uma dinâmica interfacial entre eletrodo e o seio da solução, naturalmente, o entendimento dessa transferência de massa é requerido. Os três modos principais: migração, o movimento de íons sob um campo elétrico; difusão, onde as espécies se movem em resposta a gradientes de concentração; e convecção, ou transporte hidrodinâmico, que pode resultar de agitação natural ou forçada e apresenta fluxos estagnados, laminares ou turbulentos.

Ao ponto que o transporte de massa é um fundamento básico para o a descrição de sistemas eletroquímicos, ferramentas matemáticas foram desenvolvidas para a utilização em previsões na resposta de corrente de uma célula eletroquímica, especialmente útil em caráter de estudo dos coeficientes de difusão de íons. Diante disso, a equação de Cottrell para difusão pura e a equação de Koutecký-Levich para sistemas em que convecção e difusão coexistem, nos fornecem uma base para isso.

Em experimentos de potencial controlado (cronopotenciometria ou voltametria), a equação de Cottrell modela a corrente transiente limitada por difusão quando um potencial é rapidamente aplicado e a reação ocorre na

interface eletrodo/eletrólito. A corrente de difusão  $i(t)$  em um sistema controlado pode ser descrita pela equação:

$$i(t) = nFA\left(\frac{D^{0,5}.C}{\pi^{0,5}.t^{0,5}}\right) \quad (\text{Equação 1})$$

Onde  $n$  é o número de elétrons transferidos,  $F$  é a constante de Faraday,  $A$  é a área do eletrodo,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $C$  é a concentração inicial da espécie no eletrólito e  $t$  é o tempo após a aplicação do potencial. A equação demonstra que a corrente decai com o inverso da raiz quadrada do tempo ( $t^{0,5}$ ) refletindo a redução do gradiente de concentração na interface ao longo do tempo.

Por outro lado, em sistemas com convecção forçada, como em experimentos com eletrodos rotatórios, o transporte de massa é dominado por fluxos hidrodinâmicos, e a corrente estacionária é descrita pela equação de Koutecký-Levich. A corrente de limite de transporte ( $i_L$ ) é modelada por:

$$i_L = 0,62nFAD^{\frac{2}{3}}\nu^{\frac{-1}{6}}\omega^{0,5}C \quad (\text{Equação 2})$$

Essa equação demonstra que a corrente aumenta proporcionalmente à raiz quadrada da velocidade de rotação  $\omega^{0,5}$ , indicando que a convecção melhora a renovação de espécies na superfície do eletrodo.

A fundamentação matemática das duas equações base para transporte de massa permitirão com que a visualização dos perfis obtidos mais a frente nesse trabalho apresentem uma coerência com as dadas condições aplicadas

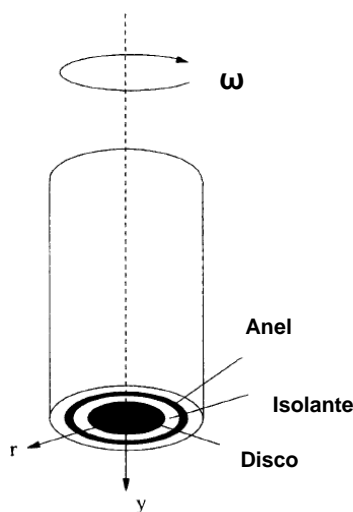
### 2.3. Eletrodo rotatório de disco-anel e variação de pH local

O sistema de eletrodo rotatório de disco-anel (RRDE) foi uma técnica introduzida e fundamentada por Albery e Calvo <sup>(28)</sup> como um sensor de pH sob condições de transporte de massa em regime por convectivo-difusivo. Basicamente, o eletrodo de disco-anel é conectado em uma haste com uma seção transversal que permite com que dois eletrodos de trabalho, um eletrodo de disco, circundado por um anel fino, sejam acoplados de maneira

independente. Nessa modelagem, o anel feito de platina (Pt), por conta da sensibilidade desse metal, é empregado em sistema convectivo para monitorar fluxo de espécies originadas no disco – o perfil visualizado é regrado a partir da equação 2 (equação de Koutecký-Levich). Já para Monteiro e Koper<sup>(29)</sup>, que mencionaram a utilização de um anel feito de oxido de irídio (IrO<sub>2</sub>) como técnica com maior leque de empregabilidade em sistemas, devido a uma maior seletividade a H<sup>+</sup> frente a platina. Obtiveram a conclusão que maior vantagem da técnica de eletrodo rotatório de disco-anel é sua capacidade de medir o pH em determinadas condições de transporte de massa.

A Figura 2 é a representação do modelo de eletrodo utilizado por Hessami e Tobias<sup>(30)</sup>, os quais reportaram o uso dessa técnica para a medição do pH local durante a eletrodeposição de níquel, ferro e liga níquel-ferro, com desprendimento simultâneo de hidrogênio.

Figura 2: Esquema de um eletrodo rotatório de disco-anel



Fonte: Adaptado de Hessami e Tobias<sup>(30)</sup>

O equipamento ilustrado (eletrodo rotatório de disco-anel) é uma ferramenta de análise eletroquímica, pois permite a separação espacial entre as reações que ocorrem no disco e no anel, facilitando a coleta de dados detalhados sobre os processos interfaciais. No procedimento sugerido, a configuração do sistema possibilitou a medição da eficiência de corrente de maneira rápida, não intrusiva e in situ devido à capacidade do anel de detectar, em tempo real, produtos ou intermediários gerados no disco.

Nesta configuração de sensor eletroquímico, ao extrapolar o deslocamento observado, obteve-se um valor de  $\Delta E$  entre as duas reações. Esse parâmetro permite a estimativa da variação do pH local ( $\Delta pH$ ) entre os eletrodos, com base na equação de Nernst para reações envolvendo  $H^+$ , segundo a qual um aumento de 1 unidade de pH implica em uma variação negativa de 59 mV no  $\Delta E$ .

$$\Delta E = -0,0591 \cdot \Delta pH \quad (\text{Equação 3})$$

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo Geral

O objetivo principal deste estudo é monitorar, em tempo real, as variações do pH local durante a reação de eletro-oxidação de etanol em meio alcalino, utilizando um eletrodo de disco-anel rotatório de platina, com a finalidade de uma compreensão inicial dos processos interfaciais para identificar os fatores que influenciam a eletro-oxidação do etanol.

#### 3.2. Objetivos Específicos

- Compreender o comportamento da molécula de etanol em sistemas eletroquímicos em soluções alcalinas, empregando um eletrodo de disco-anel rotatório de platina policristalina;
- Avaliar como as condições de convecção impactam o transporte de massa no sistema em estudo;
- Realizar uma análise quantitativa das variações de pH local ao longo dos ciclos voltamétricos.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiais e equipamentos

Para realizar as medições eletroquímicas, foi utilizado um típico sistema de célula eletroquímica de aproximadamente 85 mL em atmosfera controlada com gás argônio. Uma bobina de platina foi usada como contra-eletródo (CE) e um eletródo reversível de hidrogênio (ERH) como referência. O eletródo de trabalho foi um eletródo de disco-anel da Pine Instruments® - anel de Pt e disco de GCE (do inglês, glass carbon electrode) com área geométrica de 0,192 cm<sup>2</sup>. Para as medições, o conjunto foi conectado a um bipotenciostato/bigalvanostato Pine Instruments® (modelo AFCBP1) - equipado com a interface Labview. A realização da rotação do eletródo de disco-anel foi feita acoplado-o em um equipamento de rotatório Pine Instruments® (modelo AFMSRCE)

### 4.2. Eletrólito de suporte

Todas as soluções eletrolíticas utilizadas nos ensaios foram preparadas com água ultrapura. O eletrólito suporte foi produzido a partir de uma solução de NaOH (Sigma-Aldrich®, 99,9%) na concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> para garantir que tivéssemos um pH 13. A solução de trabalho, composta por etanol (Merck, 99,8%), foi preparada pela adição direta do etanol na célula contendo o eletrólito suporte, mantendo uma concentração final de 1 mol.L<sup>-1</sup>.

### 4.3. Procedimento de limpeza

#### 4.3.1. Química e mecânica

Antes da execução dos procedimentos, as vidrarias - incluindo béqueres, balões e célula - foram imersos em KMnO<sub>4</sub> (por pelo menos 24 horas), foram lavadas com água Milli-Q para remover o excesso da solução de permanganato

de potássio, em seguida uma solução de piranha diluída foi despejada sobre as vidrarias para que não houvesse quaisquer resquícios da solução anterior. Para finalizar o devido procedimento, o conjunto foi levado para fervura em água ultrapura em ao menos três momentos consecutivos por 1 hora, com troca dessa entre tais situações.

A bobina de platina utilizado como contra-eletrodo (CE) foi submetido por uma chama de maçarico abastecido de gás butano por ao menos 30 segundos, ou até adquirir uma coloração avermelhada, como garantia da isenção da Pt de possíveis contaminantes.

#### 4.4. Preparo do eletrodo de trabalho

Para que houvesse uma uniformidade da superficial dos eletrodos, o eletrodo rotatório de disco-anel (RRDE) foi polido com uma flanela de feltro com alumina de diferentes granulometrias (1, 0,3 e 0,05  $\mu\text{m}$  – nessa ordem) seguido de ultra-sonificação em água.

##### 4.4.1. Protocolo deposição de platina black sobre o disco de carbono vítreo

A suspensão foi preparada utilizando total de 10 mL de solução, composta por 9,850 mL de água ultrapura e 150  $\mu\text{L}$  de solução de Nafion (5% p/p), um método similar a Garbe *et al.*<sup>(31)</sup>. Em seguida, 36 mg de platina preta (Pt black) foram adicionados à mistura, garantindo uma dispersão homogênea. A mistura foi sonorizada por 30 minutos. A solução foi então preparada para aplicação, com 9  $\mu\text{L}$  sendo depositados sobre um disco de GCE com área de 0,192  $\text{cm}^2$ .

Esse procedimento resultou em uma carga metálica total de  $3,24 \times 10^{-2}$   $\mu\text{g}$  de Pt e uma densidade de platina de 165  $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ , garantindo a cobertura adequada do eletrodo para os experimentos eletroquímicos.

#### 4.4.2. Cálculo da área de superfície eletroativa do eletrodo

A realização do cálculo área de superfície eletroativa do eletrodo é demonstrada por Fatibello-Filho *et al.*(2022)<sup>(32)</sup>. Em primeiro momento, medidas de voltametria cíclica foram realizadas a fim de ambientar e ativar a área catalítica dos eletrodos de trabalho (disco e anel) em uma solução de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaOH de 0,05 a 1,4 V (vs. ERH) e com taxa de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. Dessa maneira, um perfil estacionário e característico da platina em 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaOH foi extraído para a obtenção do cálculo da área eletroquímica do ET em cada experimento,

O tratamento dos dados foi realizado a partir da importação dos dados brutos da voltametria cíclica (CV) para um software de análise, organizando-os em colunas que correspondem ao potencial (Volts) e à corrente (Amps). Em seguida, foi gerado um gráfico XY com esses dados, permitindo a visualização da curva voltamétrica.

A identificação das regiões de interesse foi baseada nos picos de oxidação e redução, que indicam reações eletroquímicas significativas. As regiões de base, próximas aos picos de oxidação e redução, foram selecionadas e corrigidas para eliminar contribuições de corrente não relacionadas à reação de interesse, como a formação da dupla camada elétrica.

O próximo passo foi a integração dos picos de oxidação ou redução, obtendo-se, assim, um valor de área. Por fim, a área eletroativa foi calculada utilizando a seguinte fórmula:

$$A_{EA} = \frac{Q}{210 \times 10^{-6} \times V_{var}}$$

A área de superfície eletroativa (ECSA) do eletrodo de platina foi determinada integrando a carga na região de potencial correspondente ao processo de dessorção de hidrogênio - permitindo a normalização das respostas do sistema em termos de densidade de corrente

#### 4.5. Medidas eletroquímicas

Inicialmente, o sistema de eletrodo rotatório de disco-anel (RRDE) foi condicionado em solução de NaOH  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , aplicando varreduras cíclicas em diferentes velocidades (50, 100 e  $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) e mantendo a rotação constante do eletrodo em 2000 rpm. Essa etapa teve como objetivo obter um perfil eletroquímico estável e garantir a limpeza da superfície ativa dos eletrodos. A partir desses dados, a área eletroativa dos eletrodos foi calculada com base na integração das correntes medidas.

Em seguida, foi adicionada uma concentração de etanol ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ao eletrólito suporte para avaliar o processo de eletro-oxidação do álcool. Inicialmente, as medições voltamétricas foram realizadas sob diferentes velocidades de rotação do eletrodo (300, 1000 e 2000 rpm), permitindo observar o impacto do transporte de massa nos processos interfaciais.

O método seguiu com experimentos para a verificação do pH interfacial. O primeiro passo varredura cíclica para observar os processos de oxidação e redução no disco e para monitorar a corrente gerada no anel. O anel de platina foi polarizado a 0 V vs. ERH para detectar prótons ou intermediários gerados no disco.

A metodologia também incluiu a avaliação da variação de pH interfacial com base na diferença de potencial ( $\Delta E$ ) entre as condições com e sem o orgânico, utilizando a equação de Nernst para a atividade do hidrogênio.

Esse parâmetro foi calculado para diferentes velocidades de varredura (30 e  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), permitindo correlacionar o impacto do etanol na interface eletrodo/solução com alterações no transporte de massa e na reatividade interfacial.

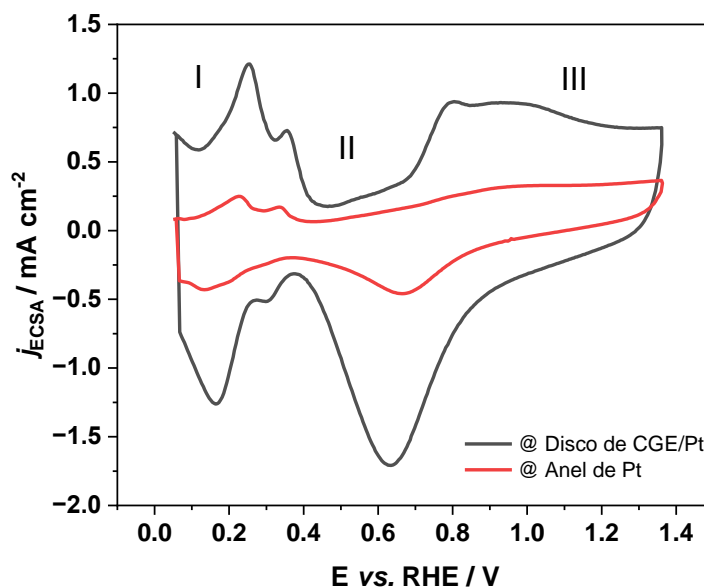
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Fundamentação e descrição do sistema estático de disco-anel

A etapa inicial do estudo consistiu na caracterização do sistema de disco-anel em meio alcalino. A [Figura 3](#) representa as medidas realizadas análises por

voltametria cíclica em solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos permitiram verificar a limpeza do sistema e obter a área eletroativas dos eletrodos.

Figura 3: Voltamograma cíclico de um eletrodo rotatório de disco-anel de platina a 30 mv.s<sup>-1</sup> em 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaOH sendo a linha em preto o disco e a linha em vermelho o anel



Fonte: Autoral

Nesse contexto, Fatibello-Filho et al. (2022)<sup>(32)</sup> destacam o comportamento da platina em meio alcalino, onde durante experimentos de voltametria cíclica (VC), diferentes processos de oxidação e redução são observados, os quais têm impacto direto em suas aplicações. Os processos eletroquímicos envolvendo a platina em meios alcalinos podem ser classificados em três regiões principais.

Na Região I, correspondente aos potenciais iniciais, observa-se a oxidação de Pt-H em diferentes orientações cristalográficas, bem como a formação de Pt-OH (Reação 5) e sua subsequente conversão em PtO (Reação 6):



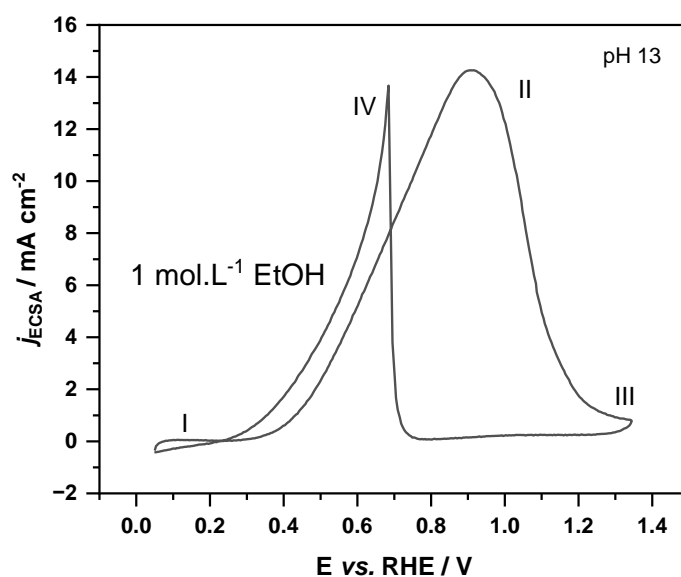
Na Região II, compreendida entre 0,45 e 0,70 V, predominam os processos de adsorção de íons OH<sup>-</sup> e de outras espécies do eletrólito suporte. Embora haja uma transferência parcial de carga, esta região é conhecida como a zona da dupla camada elétrica, sendo caracterizada por correntes capacitivas que dependem das interações entre os ânions do eletrólito e a superfície do eletrodo. A reação predominante pode ser descrita pela Reação 7:



Na Região III (Reação 7), em potenciais mais elevados, ocorre a formação de PtO, o que limita a capacidade catalítica da superfície. Na varredura reversa, os (hidro)óxidos formados são reduzidos em uma única etapa irreversível, seguida pela formação de Pt-H devido à interação da platina com moléculas de água. Em potenciais mais baixos, também ocorre a liberação de H<sub>2</sub>.

Ao adicionar a molécula orgânica no meio, é visualizado uma clara mudança no perfil voltamétrico. A eletro-oxidação do etanol em meio alcalino sobre platina policristalina apresenta uma série de características típicas de reações envolvendo moléculas orgânicas pequenas, incluindo a formação de intermediários limitantes e a modificação da atividade catalítica da superfície ao longo do ciclo<sup>(33)</sup>. No voltamograma apresentado (Figura 4), essas características estão bem evidenciadas nas quatro regiões principais.

Figura 4: Voltamograma cíclico realizado sobre o disco de GCE/Pt em 1 mol.L<sup>-1</sup> EtOH em pH 13 a 50 mv.s<sup>-1</sup>



Fonte: Autoral

Visto as condições voltamétricas como um reflexo razoável para o sistema utilizado, já que houve reprodutibilidade nas medidas, podemos descrever as regiões presentes. Na Região I, a corrente faradáica é praticamente inexistente, reflexo do bloqueio da superfície da platina por intermediários adsorvidos, como o monóxido de carbono (CO), formado nas etapas iniciais da oxidação do etanol. Esses intermediários ocupam os sítios catalíticos e dificultam a interação de novas moléculas, reduzindo a eficiência do processo. Na Região II, observa-se um aumento acentuado da corrente devido à oxidação dos intermediários pela ação de espécies oxigenadas, como Pt-OH. Apesar disso, o pico de corrente apresenta uma leve assimetria na varredura ascendente, possivelmente causada por uma queda ôhmica no sistema, atribuída à resistência do eletrólito ou da interface eletrodo/eletrólito, o que pode impactar a resposta cinética.

Na Região III, após o pico máximo, a corrente diminui gradualmente devido à saturação da superfície da platina com óxidos (PtO), que inibem sua atividade catalítica e impedem a adsorção de novas moléculas de etanol. Por fim, na Região IV, durante a varredura reversa, ocorre a redução dos óxidos, restaurando a superfície ativa da platina. Esse processo gera um segundo pico de corrente, marcado por um comportamento mais abrupto, que pode ser

associado à dinâmica acelerada da redução ou a limitações no transporte de massa na interface do sistema.

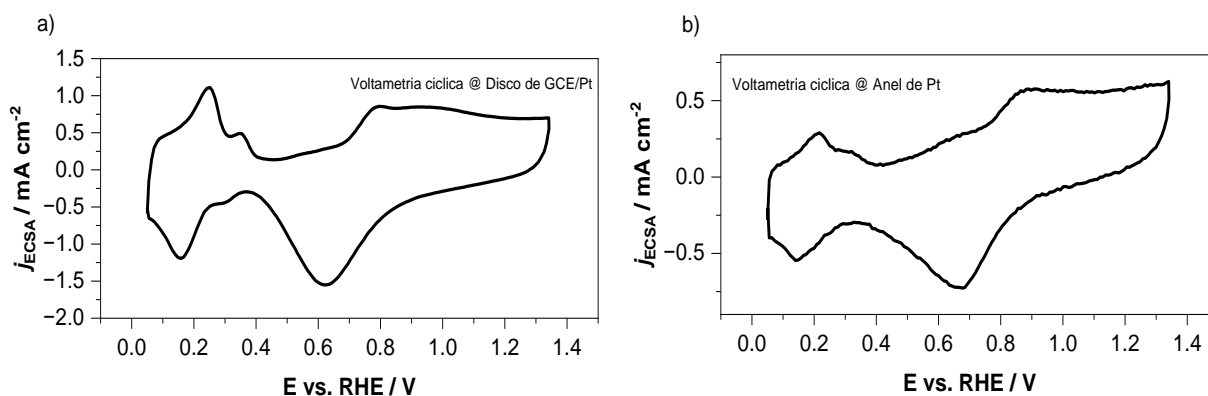
É possível observar também alguns problemas associados ao sistema experimental, como a assimetria no pico da varredura ascendente e o comportamento abrupto no pico de reativação na varredura descendente, os quais podem ser atribuídos a fatores como quedas ôhmicas e a dinâmica do transporte de massa no eletrodo.

Um ponto interessante, que será desenvolvido mais a frente, é o processo que ocorre na Região I, pois reflete um domínio realizado por transporte de carga na interface eletrodo/eletrólito, com mínima influência do transporte de massa, onde mecanismo de difusão ou a convecção não desempenham um papel relevante.

## 5.2. Sistema de trabalho e parâmetros de influência no eletrodo rotatório de disco-anel GCE/Pt

No voltamograma cíclico apresentado (Figura 5), foi utilizado um sistema contendo eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com uma suspensão de platina bulk dispersa sobre o disco.

Figura 5: Voltamograma cíclico a  $30 \text{ mv.s}^{-1}$  de um eletrodo de disco-anel de Pt em eletrólito suporte a  $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$ ; a) Disco de GCE com suspensão de Pt; b) Anel de Pt.



Fonte: Autoral

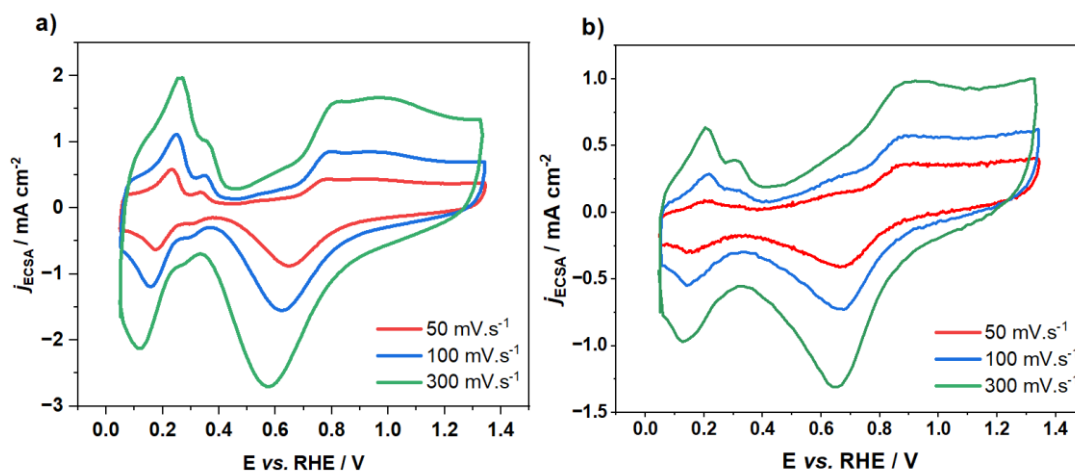
Na medida realizada na [Figura 5b](#), a direita, mostra correntes significativamente mais baixas em comparação ao disco. No caso de uma solução de NaOH, as espécies detectadas no anel podem incluir intermediários gerados na oxidação de  $\text{OH}^-$  ou produtos da formação e redução de óxidos de platina no disco. A forma da curva do anel sugere que as correntes medidas são predominantemente capacitivas, relacionadas à interação de ânions do eletrólito (como  $\text{OH}^-$ ) com a superfície do anel. Não há picos evidentes associados a processos redox, o que é esperado em um meio sem a presença de moléculas orgânicas ou outras espécies reativas adicionais, como o etanol. A capacidade do anel de detectar espécies citada anteriormente será um dos pontos chave para investigações presente mais a frente nesse trabalho

#### 5.2.1. Influência da velocidade de varredura

Adiante aos experimentos, foi realizado um condicionamento do sistema, partir de velocidades de varredura altas até mais baixas. Ademais, é visualizado padrões interessantes em tal procedimento. Os voltamogramas apresentados abaixo ([Figura 6](#)), foram obtidos em diferentes velocidades de varredura (50, 100 e  $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), ilustram como a resposta eletroquímica de dois sistemas distintos varia com as condições experimentais.

Após esse experimento, foi possível obter um perfil livre de interferentes, garantindo que a superfície eletroativa dos dois eletrodos fosse calculada de forma precisa, por meio da integração dos picos da região de hidrogênio – região I do perfil, como já apresentado anteriormente na [Figura 3](#).

Figura 6: Influência da velocidade de varredura na resposta eletroquímica de dois sistemas em eletrólito suporte a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de NaOH a 2000 rpm; a) disco de GCE/Pt; b) anel de Pt



Fonte: Autoral

No gráfico (a), as correntes de pico são significativamente mais altas em comparação ao gráfico (b), sugerindo maior reatividade ou maior densidade de sítios catalíticos disponíveis no sistema (a). Fato já esperado, devido a maior área real e eletroativa do eletrodo de trabalho disco. Já no gráfico (b), o anel, as correntes são menores, indicando menor atividade eletroquímica ou uma área ativa reduzida.

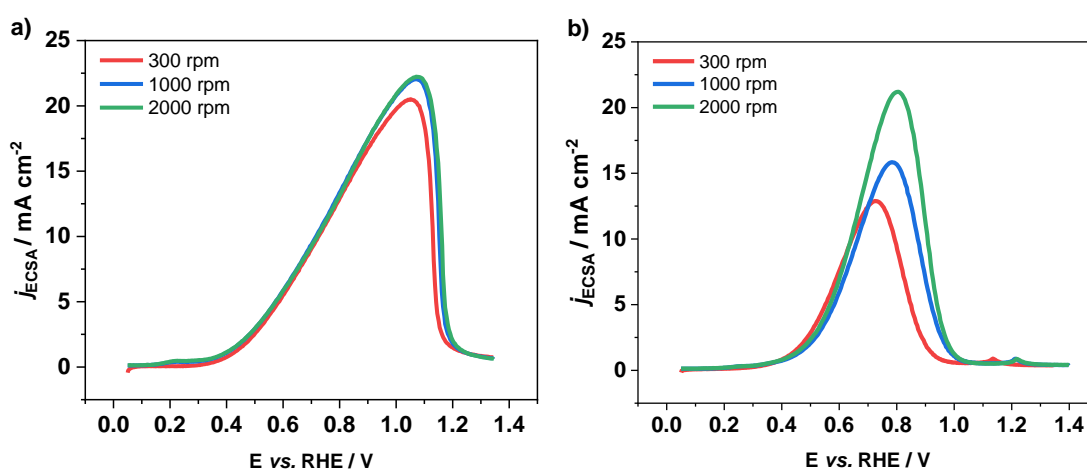
Nos dois processos, os quais ocorreram simultaneamente, o aumento da velocidade de varredura resulta em um crescimento pronunciado das correntes de pico e em um deslocamento dos potenciais de oxidação e redução. Esse comportamento reflete uma cinética de transferência de carga parcialmente limitada, com formação de intermediários que influenciam a separação dos picos. Em altas velocidades, a resposta é dominada por processos interfaciais, ou seja, picos de processos mais delicados são suprimidos, uma vez que o transporte de massa é menos significativo devido ao menor tempo de interação.

### 5.2.2. Influência da convecção

Após o sistema condicionado em meio alcalino livre de orgânicos adicionou-se uma concentração de etanol ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) para a visualização do processo de eletro-oxidação do álcool, inicialmente, e trabalhando em um sistema de

convecção com o eletrodo rotatório. Os voltamogramas apresentados (Figura 7) ilustram a resposta eletroquímica desse sistema, avaliados em diferentes velocidades de rotação do eletrodo rotatório de disco-anel (RRDE): 300, 1000 e 2000 rpm em padrão de 50 mV.s<sup>-1</sup>. Por meio da Figura 7, é possível observar como o transporte de massa, que é governado pela convecção, influencia os processos eletroquímicos, particularmente a oxidação do etanol:

Figura 7: Influência da rotação do eletrodo rotatório de disco-anel (rpm) na oxidação de etanol a 1 mol.L<sup>-1</sup> sobre superfície de platina em eletrólito suporte a 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH ; a) disco de GCE/Pt; b) anel de Pt



Fonte: Autoral

No voltamograma (a), observa-se que o aumento das correntes de oxidação com a elevação da velocidade de rotação (1000 e 2000 rpm) reflete a influência do transporte de massa na disponibilidade de etanol na interface eletrodo/eletrólito. Em maiores velocidades de rotação, o fluxo convectivo intensifica o transporte de etanol até a superfície catalítica, favorecendo a reação de oxidação e resultando em correntes mais elevadas. No entanto, nota-se que, a partir de 1000 rpm, o aumento da corrente tende a um platô, indicando uma possível limitação no transporte de massa, provavelmente atribuída às propriedades do material do disco. Tal comportamento sugere que, mesmo com o aumento da rotação, outros fatores, como a resistência difusiva ou a saturação de sítios ativos, podem estar restringindo a máxima eficiência do processo.

No voltamograma (b), que representa o comportamento no anel, padrões semelhantes são observados. Contudo, os picos de oxidação são mais definidos

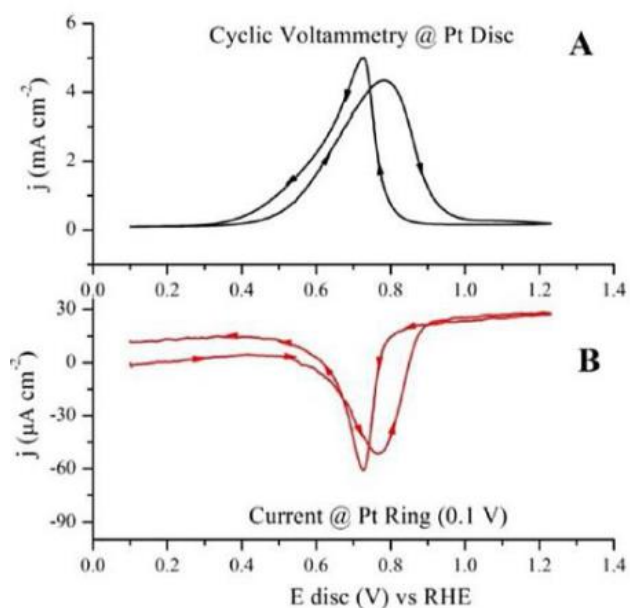
e deslocados em potencial, sugerindo que a composição do anel ou a interação com os produtos oriundos do disco possam gerar intermediários mais reativos ou facilitar a remoção de espécies bloqueadoras da superfície.

Os resultados apresentados corroboram a equação de Koutecký-Levich (Equação 2), que fundamenta o transporte de massa por convecção, mostrando que a velocidade de rotação governa as taxas de reação. No entanto, o comportamento observado na [Figura 7](#) evidencia que, no disco, a partir de 1000 rpm, a limitação no transporte de massa se torna aparente, mesmo sob condições que deveriam teoricamente eliminar a influência difusiva. Esse comportamento reforça a hipótese de que o material do disco ou a saturação dos sítios ativos limita a eficiência do sistema em altas rotações.

### 5.3. Verificação do pH interfacial

Desse ponto em diante, a partir da visualização parcial da influência do transporte de massa por convecção nesse sistema. A partir da metodologia de Figueiredo et al.(2015)<sup>(34)</sup>, com a utilização do eletrodo de disco-anel, pode-se verificar a reprodutibilidade da verificação do pH interfacial durante a oxidação do etanol em meio alcalino. A [Figura 8](#) é o experimento conduzido pelos autores, o qual permite correlacionar os processos no disco com a detecção de espécies no anel. A corrente no anel sugere a liberação de  $H^+$  durante a oxidação do etanol no disco:

Figura 8: A) Voltamograma cíclico obtida no disco de Pt realizada em um meio contendo 0,1 M de etanol e 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH a 10 mV.s<sup>-1</sup>, sob velocidade de rotação de 1800 rpm.

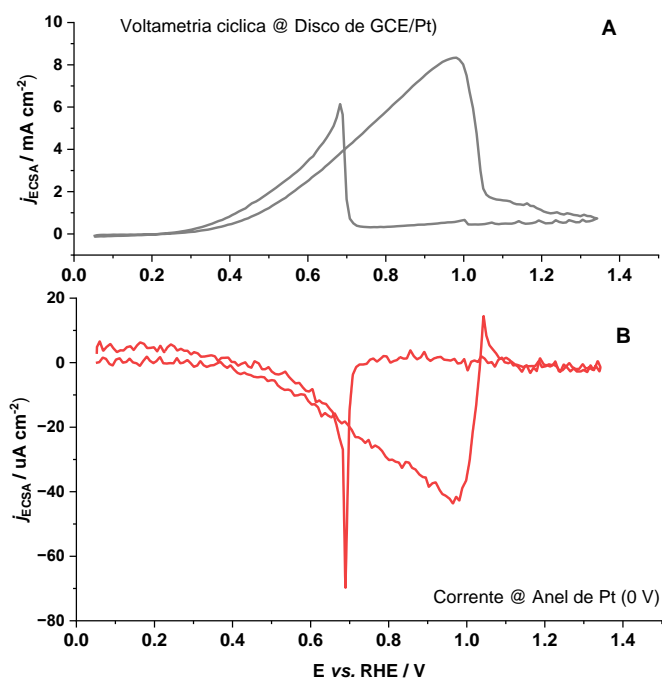


Fonte: Adaptado de Figueiredo *et al.*(2015) <sup>(34)</sup>

Nessa medida, o procedimento foi replicado segundo mostrado pela [Figura 9](#) sob condições próprias, ou seja, com uma velocidade de varredura de  $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , já que, por limitações operacionais do bipotenciostato, a medida não pôde ser realizar a  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . A rotação do eletrodo foi mantida em 2000 rpm, pois visualizou-se ser a melhor condição para manter uma estabilidade da barra conectada. Empregou-se uma solução contendo  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de etanol (EtOH) em meio alcalino. Além disso, diferentemente da literatura, o anel foi polarizado a 0 V, afim de se obter um perfil melhor definido para as condições trabalhadas, todavia ainda desse modo, garantindo que apenas os prótons fossem direcionados ao anel durante a rotação – ou seja, sem intermediários. Essas condições foram escolhidas devido as limitações de corrente do bipotenciostato.

A velocidade de varredura mais baixa favorece a observação detalhada dos processos eletroquímicos ao minimizar efeitos capacitivos, enquanto a alta concentração de etanol garante um fornecimento constante do reagente na interface eletrodo/solução.

Figura 9: a) Voltamograma cíclico obtido no disco de GCE/Pt para a oxidação de etanol em meio alcalino ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Etanol}$ ) com velocidade de varredura realizada a  $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e uma velocidade de rotação de 2000 rpm; b) Corrente registrada no anel de Pt em função do potencial aplicado no disco, com potencial fixo do anel em 0 V vs. ERH.

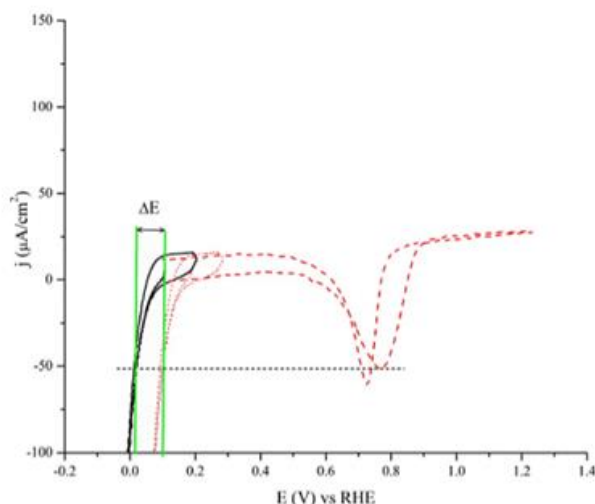


Fonte: Autoral

É observado uma similaridade reprodutível do experimento realizado em comparação com a base da literatura. Um ponto interessante, é o comportamento do pico de retorno da corrente do anel em comparação com o pico de ida da voltametria cíclica do disco – onde esse primeiro obteve uma densidade de corrente maior comparativamente com seu pico de ida, o que diferente do comportamento disco. Isso indica um alto grau de espécies oxidadas pelo anel durante o processo.

Retomando a literatura, o procedimento de verificação do pH interfacial (Figura 10) destacam o monitoramento da corrente de desprendimento de hidrogênio no sistema, tanto na ausência quanto na presença do composto orgânico. Essa abordagem permite identificar alterações no perfil eletroquímico, como o deslocamento no sentido positivo do potencial, indicando a modificação das condições interfaciais devido à presença de excesso de prótons local devido a rotação do eletrodo. O deslocamento observado está associado as mudanças na concentração de íons  $\text{OH}^-$  e na dinâmica de transporte de massa, elementos para avaliar a cinética das reações e os impactos sobre o pH local.

Figura 10: Voltamograma cíclico do anel (linha sólida); corrente no anel medida a um potencial fixo de 0,1 V durante a reação de oxidação de etanol sobre o disco (linha tracejada vermelha); voltamograma cíclico do anel deslocada por  $\Delta E$  (linha pontilhada vermelha), igualando a corrente máxima do anel na oxidação de etanol.

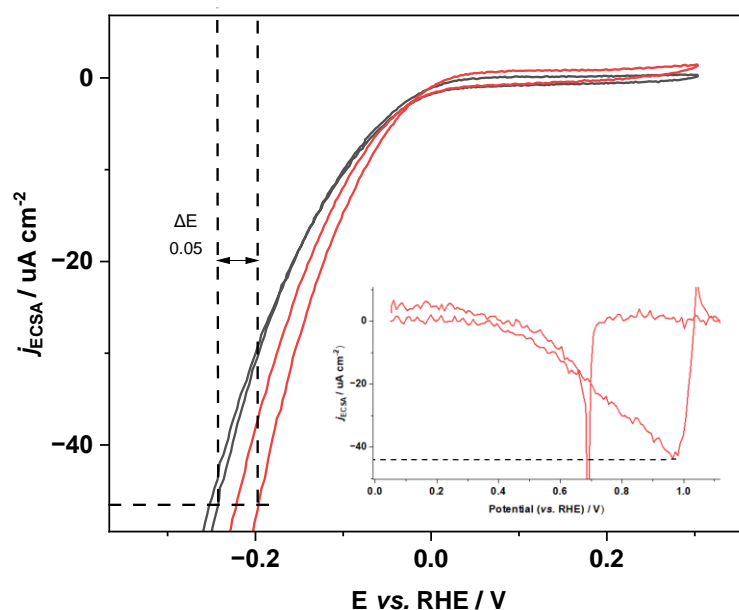


Fonte: Adaptado de Figueiredo *et al.*(2015) <sup>(34)</sup>

É observado que o ponto de análise da variação de potencial é realizado com base no pico de redução da corrente obtida no anel, uma vez que esse pico reflete diretamente a detecção de espécies reduzidas provenientes do disco, como intermediários reativos ou produtos da reação principal. Essa abordagem permite correlacionar o deslocamento do potencial com alterações no microambiente interfacial, incluindo variações de pH, transporte de massa, e a dinâmica de adsorção/dessorção na superfície do eletrodo.

Desse modo, o experimento abaixo ilustra (Figura 11) o comportamento eletroquímico do sistema durante o desprendimento de hidrogênio, destacando o impacto da presença de etanol em meio alcalino. A curva mostra um deslocamento no potencial de início da reação de desprendimento de hidrogênio ( $\Delta E=0,05V$ ), indicando a influência do etanol na interface eletrodo/solução.

Figura 11: Voltamogramas cíclicos obtidos no anel de Pt durante a reação de desprendimento de hidrogênio (curva de calibração, linha preta) e durante a reação de oxidação de etanol no disco (linha vermelha). Realizada a uma taxa de varredura de  $30 \text{ mV s}^{-1}$  em NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e etanol  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  no intervalo de potencial de  $-0,3$  a  $0,3V$  vs. ERH.



Fonte: Autoral

O gráfico evidencia que, na presença de etanol, ocorre uma competição por  $\text{OH}^-$ , essencial tanto para a reação de desprendimento de hidrogênio quanto para a oxidação do etanol. Esse deslocamento resulta em um início mais positivo da reação, refletindo mudanças no pH interfacial ( $\Delta\text{pH} \approx 0,846$ ), conforme pode ser calculado pela equação de Nernst (equação 3).

A [Tabela 3](#) apresenta os dados obtidos para a oxidação de etanol sob diferentes velocidades de varredura, destacando a influência desse parâmetro no comportamento interfacial do sistema eletroquímico.

Tabela 3: Dados experimentais da reação de oxidação de etanol para diferentes velocidades de varredura ( $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) realizada em  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH, com velocidade de rotação constante de 2000 rpm. São apresentados os valores de final obtidos para cada condição.

Orgânico utilizado	$\omega$ (rpm)	Velocidade de Varredura ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\Delta E$ (V)	$\Delta\text{pH}$	pH final
Etanol	2000	30	0,049	-0,829	12,171
Etanol	2000	50	0,066	-1,116	11,884

Observa-se que, ao aumentar a velocidade de varredura de  $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , o deslocamento de potencial ( $\Delta E$ ) aumenta de 0,049 V para

0,066 V, indicando uma intensificação da dinâmica reacional na interface. Essa alteração está associada ao maior consumo de  $\text{OH}^-$ , que é essencial tanto para a oxidação do etanol quanto para a reação de desprendimento de hidrogênio, resultando em uma acidificação mais pronunciada do microambiente, com  $\Delta\text{pH}$  passando de -0,829 para -1,116. Conseqüentemente, o pH final também diminuiu, de 12,171 para 11,884, refletindo o impacto do aumento da velocidade de varredura no equilíbrio químico local. A rotação constante do eletrodo a 2000 rpm garante um transporte de massa eficiente. Esse parâmetro pode ser estudado futuramente para a verificação da intensidade da variação ocasionada no sistema.

Esses dados demonstram como a competição por  $\text{OH}^-$  influencia diretamente a dinâmica das reações e o comportamento eletroquímico do sistema. Apesar de ser um método não tão simples de ser aplicado, devido a sensibilidade da região em estudo, essa se apresenta como modo de avaliar um parâmetro crucial no desenvolvimento das tecnologias enérgicas descritas já aqui.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados mostram de forma clara como o etanol influencia as reações eletroquímicas em meio alcalino, destacando alterações no potencial ( $\Delta E$ ) e no pH interfacial ( $\Delta\text{pH}$ ). A competição pelo consumo de  $\text{OH}^-$  entre a oxidação do etanol e o desprendimento de hidrogênio, evidenciam a importância desse parâmetro no controle das condições experimentais.

A variação na velocidade de varredura demonstrou ser um fator chave. A  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , o deslocamento positivo de  $\Delta E$ , indicando uma acidificação local, enquanto velocidades menores, como  $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , permitiram observar um comportamento mais equilibrado.

Os dados obtidos no anel de Pt complementaram a análise ao detectar dos prótons produtos gerados pelo disco, confirmando alterações significativas no sistema eletroquímico local. A calibração com a evolução de hidrogênio foi essencial para compreender os deslocamentos de potencial, reforçando a utilidade desse procedimento na análise do pH interfacial.

Há, dessa forma, uma contribuição clara para um entendimento mais profundo das limitações catalíticas em sistemas baseados em platina para a oxidação de álcoois, como o etanol devido tal local dos processos de eletrocatalise. Eles também destacam a importância de controlar o pH interfacial e o  $\Delta E$  para otimizar a eficiência e a seletividade de dispositivos eletroquímicos, como células a combustível.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHU, S.; MAJUMDAR, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future, **Nature**, Berlin, v. 488, p. 294–303, 2012.
- [2] SEH, Z. W.; KIBSGAARD, J.; DICKENS, C. F.; CHORKENDORFF, I.; NØRSKOV, J. K.; JARAMILLO, T. F. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. **Science**, Washington v. 355, n. 6321, 2017.
- [3] JIAO, Y.; ZHENG, Y.; JARONIEC, M.; QIAO, S. Z. Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions. **Chemical Society Reviews**, Cambridge v. 44, p. 2060-2086, 2015.
- [4] OGDEN, J. M. Prospects for building a hydrogen energy infrastructure. **Annual Review of Environment and Resources**, Palo Alto, v. 24, p. 227-279, 1999.
- [5] IM, J. S.; KIM, B.; KIM, H.; KANG, K. Recent progress on multimetal oxide catalysts for the oxygen evolution reaction. **Advanced Energy Materials**, WeinHeim, v. 8, n. 11, p. 1702774, 2018.
- [6] LASIA, A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 44, n. 36, p. 19484-19518, 2019.
- [7] XU, Y.; ZHANG, B. Recent advances in electrochemical hydrogen production from water assisted by alternative oxidation reactions. **ChemElectroChem**, WeinHeim, v. 6, n. 13, p. 3214-3226, 2019.
- [8] KAMARUDIN, M. Z. F.; KAMARUDIN, S. K.; MASDAR, M. S.; DAUD, W. R. W. Direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 38, n. 22, p. 9438-9453, 2013.
- [9] BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A.; GOEL, J.; BASU, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. **Applied Energy**, Londres, v. 145, p. 80-103, 2015.
- [10] BIANCHINI, C.; SHEN, P. K. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells. **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, n. 9, 2009.
- [11] XU, C. W.; WANG, H.; SHEN, P. K.; JIANG, S. P. Highly ordered Pd nanowire arrays as effective electrocatalysts for ethanol oxidation in direct alcohol fuel cells. **Advanced Materials**, WeinHeim, v. 19, n. 23, p. 4256-4259, 2007.
- [12] DIAS, M. O. S.; CUNHA, M. P.; JESUS, C. D. F.; ROCHA, G. J. M.; PRADELLA, J. G. C.; ROSSELL, C. E. V.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Second generation ethanol in Brazil:

- Can it compete with electricity production? **Bioresource Technology**, Londres, v. 102, n. 19, p. 8964-8971, 2011.
- [13] ANDRADE JUNIOR, M. A. U.; VALIN, H.; SOTERRONI, A. C.; RAMOS, F. M.; HALOG, A. Exploring future scenarios of ethanol demand in Brazil and their land-use implications. **Energy Policy**, Londres, v. 134, p. 110958, 2019.
- [14] CRAGO, C. L.; KHANNA, M.; BARTON, J.; GIULIANI, E.; AMARAL, W. A. N. Competitiveness of Brazilian sugarcane ethanol compared to US corn ethanol. **Energy Policy**, Londres, v. 38, n. 11, p. 7404-7415, 2010.
- [15] PIMENTEL, D.; PATZEK, T. W. Ethanol production: energy and economic issues related to U.S. and Brazilian sugarcane. **Natural Resources Research**, Dordrecht, v. 16, n. 3, p. 357-371, 2008.
- [16] CHUM, H.; WARNER, E.; SEABRA, J. E. A.; MACEDO, I. A comparison of commercial ethanol production systems from Brazilian sugarcane and US corn. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, Hoboken, v. 8, n. 2, 2014.
- [17] GOLDEMBERG, J. The Brazilian biofuels industry. **Biotechnology for Biofuels**, Londres, v. 1, art. 6, 2008.
- [18] DAMJANOVIC, A.; BRUCE, A.; BOWEN, J. O'M. Kinetics of oxygen evolution and dissolution on platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 11, p. 791-814, 1966.
- [19] WANG, Y. et al. A feasibility analysis for alkaline membrane direct methanol fuel cell: Thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages. **Electrochemistry Communications**, Nova Iorque, v. 5, n. 8, p. 662-666, 2003.
- [20] LAMY, C.; COUTANCEAU, C.; BARANTON, S. Production of hydrogen by the electrocatalytic oxidation of low-weight compounds (HCOOH, MeOH, EtOH). In: *Production of Clean Hydrogen by Electrochemical Reforming of Oxygenated Organic Compounds*. Cambridge: Academic Press, p. 37-79, 2020.
- [21] GAO, P.; CHANG, S.-C.; ZHOU, Z.; WEAVER, M. J. Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Lausanne, v. 272, n. 1-2, p. 161-178, 1989.
- [22] KUTZ, R. B.; BRAUNSCHWEIG, B.; MUKHERJEE, P.; WIECKOWSKI, A. Reaction pathways of ethanol electrooxidation on polycrystalline platinum catalysts in acidic electrolytes. **Journal of Catalysis**, São Diego, v. 278, n. 2, p. 181-188, 2011.
- [23] IWASITA, T.; CAMARA, G. A. Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 578, n. 2, p. 315-321, 2005.
- [24] IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 39, n. 4, p. 531-537, 1994.
- [25] LAI, S. C. S.; KLEIJN, S. E. F.; ÖZTÜRK, F. T. Z.; KOPER, M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 154, n. 1-2, p. 92-104, 2010.
- [26] DELMONDE, M. V. F.; VARELA, H. *Eletro-Oxidação Oscilatória De Moléculas Orgânicas Pequenas: Produção De Espécies Voláteis E Desempenho*. 2016.

- [27] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [28] ALBERY, W. J.; CALVO, E. J. Ring-disc electrodes. Part 21. - pH measurement with the ring. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, Cambridge, v. 79, n. 11, p. 2583–2596, 1983.
- [29] MONTEIRO, M. C. O.; KOPER, M. T. M. Measuring local pH in electrochemistry. **Current Opinion in Electrochemistry**, Amsterdam, v. 25, p. 100649, 2021.
- [30] HESSAMI, S.; TOBIAS, C. W. In-situ measurement of interfacial pH using a rotating ring-disk electrode. **AIChE Journal**, Hoboken, v. 39, n. 1, p. 149-162, 1993.
- [31] FIGUEIREDO, M. C.; ARÁN-AIS, R. M.; CLIMENT, V.; KALLIO, T.; FELIU, J. M. Evidence of local pH changes during ethanol oxidation at Pt electrodes in alkaline media. **ChemElectroChem**, WeinHeim, v. 2, n. 9, p. 1254-1258, 2015
- [32] GARBE, S.; SAMULESSON, E.; SCHMIDT, T. J.; GUBLER, L. Comparison of Pt-doped membranes for gas crossover suppression in polymer electrolyte water electrolysis. **Journal of The Electrochemical Society**, Lausanne, v. 168, n. 10, p. 104502, 2021.
- [33] FATIBELLO-FILHO, O.; SILVA, T. A.; MORAES, F. C.; SITTA, E. *Eletroanálises: aspectos teóricos e práticos*, EdUFSCar, São Carlos, 2022.
- [34] GOMES, J. F.; TREMILIOSI-FILHO, G. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. **Electrocatalysis**, Nova Iorque, v. 2, n. 2, p. 96–105, jun. 2011.