

A Electrocatalise: um domínio científico-tecnológico

Inês Fonseca ^a

Introdução

À *Electrocatalise* tem sido dado, na última década, lugar de relevo em muitos congressos e reuniões científicas, tendo mesmo sido dedicadas exclusivamente ao tema duas grandes conferências [1,2]. Alguns artigos de revisão têm sido publicados [3-5], mas é sobretudo o número de publicações, resultantes de projectos em curso nesta área, que justificam o interesse e a actualidade do tema.

O que é a Electro(catalise)?

Para os processos electroquímicos tal como para os processos químicos, catalisar significa aumentar a velocidade do processo sem consumir «mais energia», ou mesmo reduzindo o valor da energia consumida. Para os processos químicos a velocidade é uma função exponencial da energia livre de activação segundo a equação de Arrhenius,

$$v_c = c \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta^* G^\circ / RT} \quad (1)$$

em que $\Delta^* G^\circ$ representa a energia livre de activação, T a temperatura absoluta, k_B a constante de Boltzman, h a constante de Planck e c a concentração da espécie reactiva.

Porém, para os processos electroquímicos a velocidade, além de ser função da energia livre de activação é também, função do potencial, pois que:

$$v_c = \frac{i}{nF} \left(\frac{k_B T}{h} e^{-\Delta^* G^\circ / RT} \right) e^{-\alpha n F \Delta \Phi / RT} \quad (2)$$

em que α representa o coeficiente de transferência de carga ($\alpha < 1$); i a densidade de corrente devida ao processo de transferência de carga e $\Delta \Phi$ a diferença de potencial na interface eléctrodo/solução. Assim, a catalise de um processo electroquímico pode ser conseguida, quer através de uma diminuição de $\Delta^* G^\circ$, quer através de uma redução do sobrepotencial η ($\eta = \Delta \Phi - \Delta \Phi_e$), ou ainda, através de ambos. Como para um processo electroquímico se tem, de acordo com Tafel,

$$|\eta| = \frac{2,303 RT}{\alpha n F} \log(i/i_0) \quad (3)$$

então, um bom catalisador é o que conduz a um valor de i_0 elevado e/ou a um valor de α pequeno.

Em *Electrocatalise*, a actividade de dois catalisadores, para um determinado processo, deve ser comparada para o mesmo valor de sobrepotencial, que pode ser o sobrepotencial $\eta = 0$ ($\Delta \Phi = \Delta \Phi_e$), o que significa comparar valores das densidades das correntes de troca, i_0 .

A *Electrocatalise* por tratar, em geral, dos processos que ocorrem na interface eléctrodo/solução, processos heterogêneos de transferência de carga, apresenta certas analogias com a catalise enzimática e também com a catalise heterogênea sólido/gás.

Há, contudo, diferenças importantes entre a *Electrocatalise* e a catalise química heterogênea. Assim, em *Electrocatalise* trabalha-se com temperaturas relativamente baixas ($t < 150^\circ\text{C}$), em comparação com temperaturas utilizadas em catalise química ($150-500^\circ\text{C}$). Também as energias de activação associadas aos processos de *Electrocatalise* são muito menores do que as associadas aos processos de catalise química ($5-35 \text{ kcal mol}^{-1}$ em comparação com os valores de $10-100 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Em *Electrocatalise* o calor de activação $\Delta^* H$ para um dado processo pode ser diminuído, usando para o efeito o sobrepotencial η , pois que,

$$\Delta^* H_\eta = \Delta^* H_0 - \alpha n F \quad (4)$$

sendo $\Delta^* H_0$ o calor de activação na ausência de sobrepotencial aplicado ao sistema.

O termo *Electrocatalise* é, em geral, aplicado no seu significado mais restrito, ou seja, processos de eléctrodo que envolvem ligações ou pelo menos interações fortes dos reagentes, produtos ou intermediários com a superfície do eléctrodo. O catalisador é assim, o próprio eléctrodo ou o eléctrodo modificado.

As Origens da Electrocatalise

A *Electrocatalise* nasceu para dar resposta a um certo número de problemas de índole tecnológica, em particular, problemas associados ao desenvolvimento das células de combustível, à produção do O_2 e do H_2 por electrólise da água, à extracção do Al e à produção do Cl_2 , de entre outros.

Em qualquer processo de electrólise a energia consumida é proporcional à diferença do potencial V , apresentada pelos terminais da célula electrolítica e relacionado com os sobrepotenciais dos processos anódico e catódico pela igualdade,

$$V = \Delta E_e - \eta_a - \eta_c - IR \quad (5)$$

em que, ΔE_e representa a diferença entre os potenciais de equilíbrio dos dois processos, η_a e η_c os sobrepotenciais associados respectivamente aos processos anódico e catódico e IR a queda óhmica.

Tornar a célula mais eficiente implica reduzir η_a , η_c bem como IR .

^a Departamento de Química da Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa

Para as células de combustível os alcoóis (sob-produtos da biomassa) são combustíveis anódicos de grande interesse, assim como o são os hidrocarbonetos. Como combustíveis catódicos tem-se o O_2 que pode ser reduzido e o ião H^+ , que por redução dá H_2 .

Cada um dos processos de eléctrodo mencionado, justifica per si um estudo exaustivo, com o objectivo de para eles serem encontrados bons catalisadores. Contudo, mesmo quando um bom catalisador já foi encontrado para um dos processos, o funcionamento da célula de combustível pode ainda ser pouco eficiente, em particular, quando para o mesmo valor de sobrepotencial os dois processos têm velocidades muito diferentes. Este é um dos problemas que está associado à baixa eficiência das células de O_2/H_2 em meio ácido, com eléctrodos de platina e a temperaturas não muito elevadas. A velocidade é limitada pela velocidade específica da reacção de redução do O_2 . Assim, para o mesmo sobrepotencial há uma grande diferença na velocidade dos dois processos, a oxidação do H_2 é muito mais rápida que a redução do O_2 , pelo que há perda de energia no processo global.

A oxidação do $HCOOH$ e do CH_3OH tem sido também objecto de numerosos estudos, no domínio da *Electrocatalise*. Compreender o mecanismo da oxidação catalítica do $HCOOH$ e do CH_3OH é fundamental para a concepção de novos catalisadores mais económicos e estáveis.

Objectivos da Electrocatalise

A *Electrocatalise* pretende encontrar respostas para questões como:

— O que determina a actividade catalítica de um catalisador?

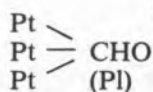
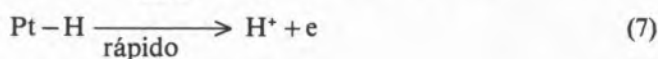
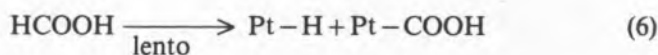
— Como controlar essa actividade?

Quando a estas grandes questões for dada uma resposta em termos das propriedades físico-químicas e estruturais dos materiais, então, será possível conceber e produzir, de um modo racional, bons catalisadores. Acontece, porém, que as questões que se colocam são talvez demasiado ambiciosas e o interesse tecnológico dos processos que motivaram o nascimento da *Electrocatalise* não pode esperar o tempo necessário para que as teorias sejam formuladas e testadas. Assim, a concepção de novos catalisadores é ainda feita, senão de um modo empírico, pelo menos, numa base semi empírica, ou seja, experimentam-se para os diferentes processos materiais que verifiquem alguns dos requisitos que a experiência tem demonstrado serem decisivos para a actividade catalítica.

Acresce ainda, que um bom catalisador de um processo não o é, necessariamente de outro — a actividade catalítica tem que ver com o mecanismo da reacção — a *Electrocatalise* apresenta especificidade.

Que respostas têm sido encontradas?

Os estudos de *Electrocatalise* têm concluído que os processos susceptíveis de serem catalisados de um modo mais significativo são os processos heterogéneos que envolvam a formação de ligações ou interacções fortes entre o eléctrodo e os reagentes ou as espécies intermediárias. É o que se verifica na oxidação do $HCOOH$, cujo processo é descrito, segundo Capon e Parsons [6], pelas equações:



A etapa (6), que controla a cinética do processo, é um processo dissociativo que envolve ligações ao eléctrodo de Pt. Também a espécie (Pl) envolve a formação de ligações ao eléctrodo, só que esta é uma espécie não desejável para o bom rendimento do processo.

Para os processos referidos e em particular, para a oxidação do $HCOOH$ tem-se verificado que:

Os metais de transição e, em especial, os metais nobres são os melhores catalisadores variando contudo, a actividade de metal para metal, como o demonstram os resultados da Tabela 1

TABELA 1

Densidade das correntes de pico para a oxidação do $HCOOH$ nos metais nobres [6]

Metal	2ip/mA cm ⁻²
Pt	140
Pd	6.4
Rh	24.6
Ir	0.8
Au	0.1

As diferenças de actividade encontradas para os metais nobres (Tabela 1) têm sido atribuídas ao n.º de electrões d não emparelhados e às diferenças dos níveis energéticos dos referidos electrões, factores esses que por sua vez se reflectem nos valores do calor de sublimação do metal e no valor do calor de formação das espécies adsorvidas. As curvas como as da Figura 1 designadas por curvas "vulcano", mostram também que a Pt é o metal nobre com maior actividade catalítica para a oxidação do $HCOOH$, como aliás o é para um grande número de processos susceptíveis de serem catalisados.

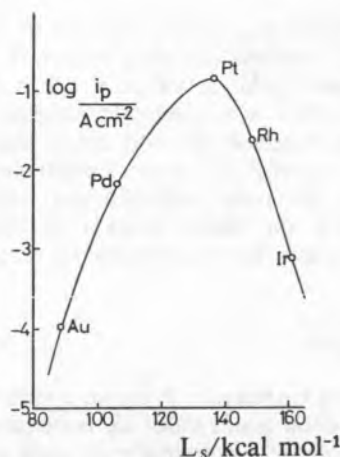


FIGURA 1

Densidade da corrente de pico para a oxidação do $HCOOH$ (0.265 M) em função do calor latente de sublimação do metal [7]

A actividade catalítica depende da estrutura cristalográfica do metal

Neste domínio os monocristais são uma ferramenta preciosa para demonstrar os efeitos da estrutura. Clavilier e col. [8] forma pioneiros nestes estudos. Os resultados apresentados na Figura 2 são bem ilustrativos das diferenças devidas à orientação estrutural da superfície do eléctrodo.

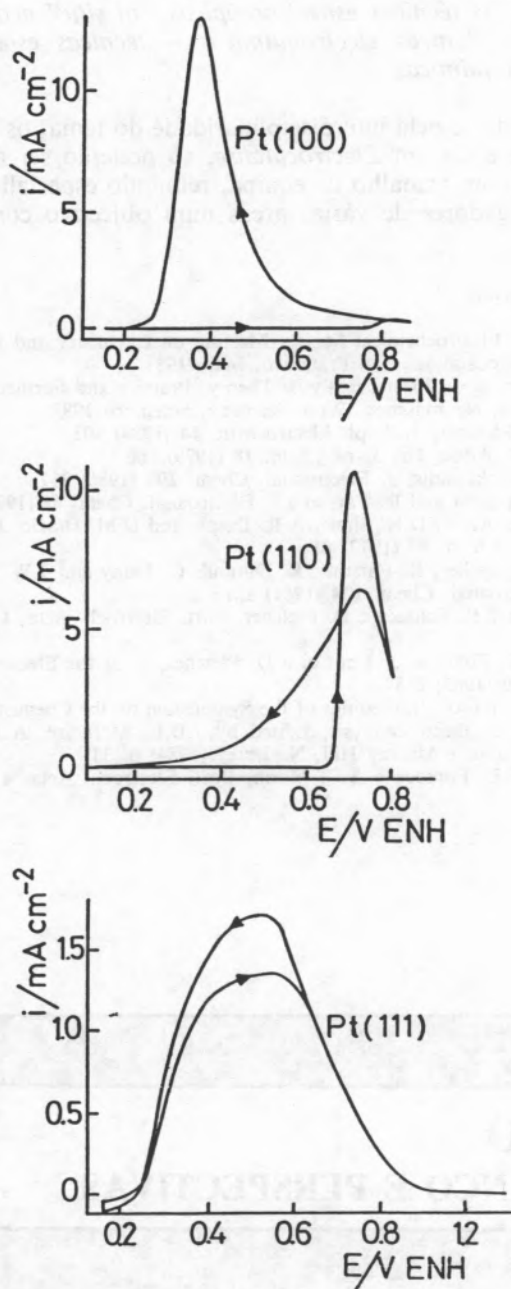


FIGURA 2

Voltamogramas cíclicos da oxidação do HCOOH (0.1 mol dm^{-3}) em $\text{Pt}/0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, nas faces cristalinas indicadas (Resultados de Clavilier et al. [8])

A deposição de monocamadas ou sub-monocamadas de adatomos de metais pesados modificam a actividade catalítica dos metais nobres — electrocatálise por adatomos

O efeito dos adatomos tem sido estudado por diferentes escolas. A Figura 3 exemplifica o referido efeito.

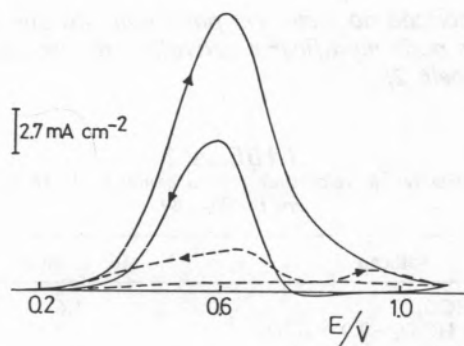


FIGURA 3

Voltamogramas cíclicos da oxidação do HCOOH (0.1M) em Pt , na ausência (---) e na presença (—) de Pb . $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ [9]

Observa-se assim, que a presença do Pb na platina faz aumentar a densidade de corrente de pico para a oxidação do HCOOH de um factor de cerca de 30. Contudo, verifica-se também que a actividade induzida depende do adatoms escolhido, como o demonstram as curvas da Figura 4.

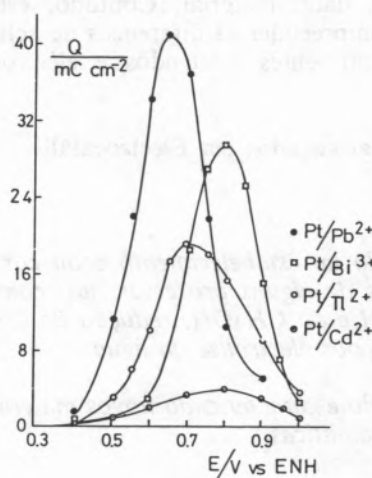


FIGURA 4

Curvas da carga (1s) para a oxidação do HCOOH em função do potencial para vários metais — adatomos — ([10])

A actividade induzida pelos adatomos é função do grau de recobrimento do eléctrodo (vejam-se os resultados da Figura 5)

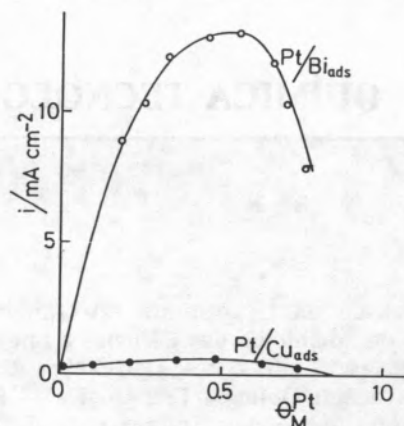


FIGURA 5

Densidade de corrente para a oxidação do HCOOH 1M em H_2SO_4 0.5M , para $E = 0.25 \text{ V}$ e $t = 40^\circ \text{C}$ em função do grau de recobrimento da Pt por adatoms (Resultados de Motoo et al [11])

A composição do meio, em particular, no que se refere a anões pode modificar a actividade de um catalisador (ver Tabela 2)

TABELA 2

Constantes de velocidade para a oxidação do HCOOH em Pt/Pb_{ads}[9]

Solução	10 ² k/cm s ⁻¹
1M HClO ₄	1.6
0.1M HClO ₄ + 0.9 NaClO ₄	3.2
1M HClO ₄ + 10 ⁻⁵ M Cl ⁻	0.7

Verifica-se, da análise da Tabela 2, que o ião Cl⁻ diminui significativamente a velocidade de oxidação do HCOOH. O efeito foi atribuído à adsorção do ião Cl⁻ pela Pt [9,12].

De um modo geral, pode dizer-se que os estudos exaustivos que vêm sendo realizados no domínio da *Electrocatalise*, têm permitido chegar a algumas conclusões sobre os factores que determinam a actividade catalítica de um dado material. Contudo, estamos ainda longe de compreender as diferenças de actividade reveladas por diferentes eléctrodos e eléctrodos modificados.

Objectivos alcançados em Electrocatalise

Tem-se:

— *Avançado no estabelecimento e/ou confirmação de mecanismos de alguns processos, tais como, oxidação do HCOOH e do CH₃OH, redução do O₂ e produção de O₂ e H₂ por electrólise da água*

— *Produzido e caracterizado novos materiais com propriedades catalíticas*

— *Progredido na "performance" e eficiência das células de combustível, bem como nos processos de electrólise da água*

Os objectivos alcançados em *Electrocatalise*, como em tantas outras áreas, dependem da teoria de que se dispõe e das técnicas capazes de dar informação. Neste sentido, surgem como meios promissores:

— (i) *Os monocristais de diferentes materiais*
— (ii) *As técnicas espectroscópicas "in situ" acopladas às técnicas electroquímicas — técnicas espectro-electroquímicas*

Contudo, e pela interdisciplinaridade do tema, os grandes sucessos em *Electrocatalise*, só poderão ser alcançados com trabalho de equipa, reunindo especialistas e investigadores de várias áreas num objectivo comum.

Referências

- [1] The Electrochemical Society Meeting on Chemistry and Physics of Electrocatalysis, San Francisco, Maio 1983
- [2] Meeting on Electrocatalysis: Theory, Practice and Further Developments, Neunkirchen, West Germany, Setembro 1983
- [3] D. Pletcher, J. Appl. Electrochem. **14** (1984) 403
- [4] R.R. Adzic, Isr. J. of Chem. **18** (1979) 166
- [5] G. Kokkinidis, J. Electroanal. Chem. **201** (1986) 217
- [6] A. Capon and R. Parsons, J. Electroanal. Chem. **45** (1973) 205
- [7] R.R. Adzic, D.N. Simic, A.R. Despic and D.M. Drazic, J. Electroanal. Chem. **80** (1977) 81
- [8] L. Clavilier, R. Parsons, R. Durand, C. Lamy and J.W. Leger, J. Electroanal. Chem. **124** (1981) 321
- [9] Inês T.E. Fonseca e D. Pletcher, Port. Electroch. Acta, **1** (1983) 219
- [10] Inês Fonseca, J. Lin-Cai e D. Pletcher, J. of the Electrochem. Soc. **130** (1983) 2187
- [11] S. Motoo, Proceedings of the Symposium on the Chemistry and Physics of Electrocatalysis, Edited by J.D.E. McIntyre, A.T. Bell Laboratories e Murray Hill, N. Jersey (1984) p. 331
- [12] I.T.E. Fonseca e A.C. Marin, Port. Electroch. Acta, **4** (1986) 131

COLÓQUIO

QUÍMICA TECNOLÓGICA — BALANÇO E PERSPECTIVAS

Os Finalistas da Licenciatura em Química Tecnológica da Faculdade de Ciências de Lisboa, no âmbito da cadeira de Sociologia das Ciências e integrado nas actividades de fim de curso, realizam no próximo dia 4 de Maio, pelas 15 horas, no Salão Nobre da Reitoria da Universidade Clássica de Lisboa, um Colóquio subordinado ao tema: Química Tecnológica — Balanço e Perspectivas. Pretendem com esta iniciativa, divulgar esta licenciatura junto das Empresas do Sector Químico ou com ele relacionado, Instituições Universitárias e Público em Geral, avaliar das necessidades e especificidades das Empresas e Institutos de Investigação em termos da formação de recursos humanos na área da Química Tecnológica.