Vinicius Del Colle

**Estudos Eletroquímicos e Espectroscópicos da Eletrooxidação de
Etanol, Acetaldeído e Ácido Acético Sobre Pt(110) Modificada
Superficialmente por Ósmio**

Tese apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos, da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em Ciências
(Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

**São Carlos
2006**

DEDICATÓRIA

À Jeová Deus, que me deu disposição e sabedoria para saltar mais esta etapa de minha vida. Aos meus pais Roberto e Vera que desde tenra infância colocaram em minha mente a importância de se ter uma boa formação profissional. À minha irmã Roberta que contribuiu gentilmente com a hospedagem em sua casa durante parte deste trabalho. E em especial, às duas mulheres de minha vida, Lígia e Laura, a quem eu compartilho o meu amor, alegria e afeto, e que faz com que as dificuldades do dia-a-dia se tornem mínimas.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho pela amizade, a confiança, a valiosa orientação durante a realização deste trabalho e principalmente pelos bons momentos alegres que compartilhamos.
- Ao Instituto de Química de São Carlos/USP e ao Grupo de Eletroquímica pelo apoio institucional e as facilidades oferecidas.
- Aos técnicos do Grupo de Eletroquímica: Janete, Jonas, Paulinho e Valdecir.
- Aos colegas de laboratório: Messias, Valderi, Kléber, Fabinho, Robinho, Juninho, Elki, Dayse, Fritz, Renato, Giuseppe, Robertão, Janaina, Malta pela amizade e os bate-papos proveitosos durante os almoços no bandex e os cafezinhos no laboratório.
- A Profa. Dra. Rosana Lázara Sernaglia (DQI-UEM) pela oportunidade de trabalho e pela valiosa troca de conhecimento científico que me propiciou durante a minha graduação.
- Ao CNPq, Capes, FAPESP e FAPEAL pelo suporte financeiro concedido para a conclusão deste trabalho.

“Filho meu, se aceitares as minhas declarações e entesourares contigo os meus próprios mandamentos, de modo a prestares atenção à sabedoria, com o teu ouvido, para inclinares teu coração ao discernimento; se, além disso, clamares pela própria compreensão e emitires a tua voz pelo próprio discernimento, se persistires em procurar isso como a prata e continuares a buscar isso como a tesouros escondidos, neste caso entenderás o temor a Jeová e acharás o próprio conhecimento de Deus. Pois o próprio Jeová dá sabedoria; da sua boca procedem conhecimento e discernimento. E para os retos ele entesourará a sabedoria prática; para os que andam em integridade ele é escudo, observando as veredas do juízo, e ele guardará o próprio caminho dos que lhe são leais. Neste caso entenderás a justiça, e o juízo, e a retidão, o curso inteiro do que é bom.”

Provérbios 2:1-9

RESUMO

Este trabalho descreve estudos eletroquímicos e espectroscópicos da eletrooxidação de etanol, acetaldeído e ácido acético sobre uma superfície de platina monocristalina de baixo índice de Miller 110 modificada por ósmio (Os). O eletrodo monocristalino de Pt(110) foi modificado por Os espontaneamente e pela aplicação de potencial. Os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente, de forma que foram obtidos valores baixos, intermediários e altos de Os sobre a superfície de Pt(110). A eletrooxidação de etanol sobre Pt(110) e Pt(110)/Os, analisada pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, mostrou que as densidades de corrente para essa reação foram maiores nos graus de recobrimento entre 0,51 – 0,61 ML. A partir dos resultados de FTIR *in situ*, verificou-se que a reação de oxidação de etanol difere em seus caminhos de acordo com o grau de recobrimento de Os. O caminho um sugere a quebra da ligação C—C com maior intensidade em graus de recobrimento entre 0,36 – 0,80 ML, formando espécies como CO_{linear}, CH_x e, posteriormente, CO₂. O caminho dois mostra a formação de acetaldeído a partir de 0,4 V sobre os eletrodos Pt(110) e Pt(110)/Os, e que pode haver ainda a produção de CO e ácido acético a partir desse orgânico sobre eletrodos com $\theta_{Os} > 0,80$ ML, a baixos potenciais. O estudo realizado com acetaldeído mostrou que o desempenho na oxidação desse orgânico foi sutilmente maior para os eletrodos modificados por Os. O caminho três apresenta a produção de CO₂ proveniente da oxidação de etanol diretamente a ácido acético sobre eletrodos com alto grau de recobrimento. Durante a oxidação ocorre a formação a baixos potenciais de CO_{linear} em grandes quantidades. Além disso, há produção de ácido acético e posteriormente de CO₂. Ainda nos eletrodos espessos, a produção de CO₂ ocorre sem que se observe a presença de CO_{linear}, indicando a possibilidade da oxidação de ácido acético a CO₂. A eletrooxidação de ácido acético sobre os diversos eletrodos de Pt(110)/Os mostra que ocorre a quebra dessa molécula para formar CO₂, embora de forma menos expressiva que as demais moléculas estudadas. Sendo que parte do CO₂ produzido provavelmente tem sua origem no grupo COO⁻ que está adsorvido sobre a superfície do eletrodo.

ABSTRACT

This work reports the electrochemical and spectroscopic results of ethanol, acetaldehyde and acetic acid electrooxidation onto low index platinum single crystal surface (110) modified by osmium (Os). The Pt(110) electrode was modified by spontaneous and electroless Os deposition and checked electrochemically in order to obtain low, intermediate and high Os coverages on Pt(110). The ethanol electrooxidation on Pt(110) and Pt(110)/Os, which used voltammetric cycle and chronoamperometric techniques, showed higher currents toward this reaction on Os coverage between 0.51-0.61 ML. The FTIR results reveal that ethanol oxidation has different pathways according to Os coverage. The step one suggests that the cleavage of ethanol C—C bond occurs with major intensity forming species such as $\text{CO}_{\text{linear}}$ and CH_x when the reached coverage is 0.36 – 0.80 ML and further producing CO_2 . At the step two, acetaldehyde formation is improved above 0.4 V on Pt(110) and Pt(110)/Os, and at low potentials on $\theta_{\text{Os}} > 0.80$ ML, this molecule can oxidize and form CO and acetic acid. Studies on acetaldehyde showed that the catalytic activity is slightly higher on electrodes modified by Os. The step three presents the CO_2 production through acetic acid onto electrodes with high Os coverage. During the oxidation of this molecule, $\text{CO}_{\text{linear}}$ is produced in large quantities at low potentials; there is formation of acetic acid and thereupon CO_2 . Onto Os thick electrode, CO_2 production occurs without the presence of $\text{CO}_{\text{linear}}$, indicating the possibility of acetic acid oxidation directly to CO_2 . The acetic acid oxidation on various electrodes modified by Os is possible with cleavage of C—C bond to form CO_2 , though this process is less significant than others organic molecules studied. Since the amount of CO_2 produced can arise through the acetate group once this specie is adsorbed onto the electrode surface.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01.	Diagrama da célula unitária de um cristal do sistema CFC da face (111), e o modelo de esferas rígidas [23].....	8
Figura 02.	VC da Pt(111) em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , a 0,05 V s ⁻¹ entre 0,05 e 0,90 V <i>vs.</i> ERH.....	9
Figura 03.	VC da Pt(111) a 0,05 V s ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ entre 0,05 e 0,9 V <i>vs.</i> ERH.....	10
Figura 04.	Diagrama da célula unitária de um cristal do sistema CFC da face (110), e o modelo de esferas rígidas [23].....	11
Figura 05.	VCs da Pt(110) em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , a 0,05 V s ⁻¹ entre 0,05 e 0,9 V <i>vs.</i> ERH.....	12
Figura 06.	VC da Pt(110) em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ a 0,05 V s ⁻¹ entre 0,05 e 0,9 V <i>vs.</i> ERH.....	13
Figura 07.	Diagrama da célula unitária de um cristal do sistema CFC da face (100), e o modelo de esferas rígidas [23].....	14
Figura 08.	VCs da Pt(100) em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , a 0,05 V s ⁻¹ entre 0,05 e 0,8 V <i>vs.</i> ERH.....	15
Figura 09.	VC da Pt(100) em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ a 0,05 V s ⁻¹ entre 0,05 e 0,80 V <i>vs.</i> ERH.....	16
Figura 10.	Esquema das reações paralelas durante a reação de oxidação de etanol.....	19
Figura 11.	Goniômetro: (A) fundo com os quatros ajustes precisos; (B) cabeça goniométrica que fica defronte ao feixe de raios-X, com o monocristal ao meio.....	29

Figura 12.	Fotografia de Laue para a face de baixo índice de Miller (110).....	30
Figura 13.	Células eletroquímicas: (A) caracterização da superfície da Pt; (B) deposição dos metais em regime de subtensão; (C) oxidação do orgânico.....	33
Figura 14.	Sistema montado para realização do tratamento térmico (A) em chama de H ₂ e (B) resfriamento em atmosfera de Ar:H ₂	33
Figura 15.	Célula espectroeletroquímica usada para medidas de infravermelho.....	37
Figura 16.	VCs obtidos em H ₂ SO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) a 0,05 V s ⁻¹ para diferentes graus de recobrimento dos depósitos de Os.....	40
Figura 17.	Graus de recobrimento das espécies de Os sobre Pt(110) obtidos em H ₂ SO ₄ <i>vs.</i> tempo de deposição espontânea.....	42
Figura 18.	Varredura anódica da oxidação de etanol sobre Pt(110)/Os em diferentes tempos de deposição (0,5 mol L ⁻¹ CH ₃ CH ₂ OH + 0,1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ solução v = 0,02 V s ⁻¹).....	44
Figura 19.	Curvas cronoamperométricas de oxidação do etanol sobre Pt(110) e Pt(110)/Os em 0,55 e 0,65 V (0,5 mol L ⁻¹ CH ₃ CH ₂ OH + 0,1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄).....	47
Figura 20.	Histograma das densidades de corrente das curvas cronoamperométricas obtidas sobre Pt(110) e Pt(110)/Os após 1200 s de polarização em 0,55 e 0,65 V (0,1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 0,5 mol L ⁻¹ C ₂ H ₅ OH).....	48

Figura 21.	VCs obtidos em HClO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ para diferentes graus de recobrimento dos depósitos de Os.....	49
Figura 22.	Graus de recobrimento das espécies de Os sobre Pt(110) obtidos em HClO_4 <i>vs.</i> tempo de deposição espontânea.....	51
Figura 23.	Varredura anódica para a oxidação do etanol sobre Pt(110) e Pt(110)/Os ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ solução. $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$).....	52
Figura 24.	Curvas cronoamperométricas de oxidação do etanol sobre Pt(110) e Pt(110)/Os em 0,55 e 0,65 V ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$).....	54
Figura 25.	Histograma das densidades de corrente das curvas cronoamperométricas obtidas sobre Pt(110) e Pt(110)/Os após 1200 s de polarização em 0,55 e 0,65 V ($0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$).....	55
Figura 26.	Séries de espectros de FTIR <i>in situ</i> (256 varreduras, 8 cm^{-1} , CaF_2) obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de etanol sobre: a. Pt(110) e Pt(110)/Os; b. $\theta_{\text{Os}} = 0, 12$; c. $\theta_{\text{Os}} = 0,36$; d. $\theta_{\text{Os}} = 0,51$; e. $\theta_{\text{Os}} = 0,61$; f. $\theta_{\text{Os}} = 0,80$; g. Espesso.....	58
Figura 27.	Curvas de intensidade das bandas de CO linear (-■-) em 2040 cm^{-1} e CO_2 (-●-) em 2340 cm^{-1} em função do potencial, calculadas a partir dos espectros de FTIR obtidos da Figura 25, durante a oxidação do etanol sobre Pt(110) e Pt(110)/Os.....	61

Figura 28.	Séries de espectros de FTIR <i>in situ</i> (256 varreduras, 8 cm ⁻¹ , ZnSe) obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de etanol sobre: a. Pt(110) e Pt(110)/Os; b. $\theta_{Os} = 0, 12$; c. $\theta_{Os} = 0,36$; d. $\theta_{Os} = 0,51$; e. $\theta_{Os} = 0,61$; f. $\theta_{Os} = 0,80$; g. Espesso.....	64
Figura 29.	Curvas de intensidade da banda de acetaldeído em 933 cm ⁻¹ em função do potencial, calculadas a partir dos espectros de FTIR obtidos da Figura 27, durante a oxidação do etanol sobre Pt(110) (-●-) e Pt(110)/Os (-■-).....	65
Figura 30.	Curvas de intensidade da banda de ácido acético em 1290 cm ⁻¹ em função do potencial, calculadas a partir dos espectros de FTIR obtidos da Figura 27, durante a oxidação do etanol sobre Pt(110) (-●-) e Pt(110)/Os (-■-).....	67
Figura 31.	Esquema geral dos diferentes caminhos de reação da eletrooxidação de etanol sobre Pt(110) e Pt(110)/Os.....	71
Figura 32.	Varredura anódica da oxidação de acetaldeído sobre Pt(110)/Os em diferentes tempos de deposição (0,5 mol L ⁻¹ acetaldeído + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ solução. $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$).....	74
Figura 33.	Curvas cronoamperométricas de oxidação do acetaldeído sobre Pt(110) e Pt(110)/Os em 0,55 e 0,65 V (0,5 mol L ⁻¹ CH ₃ CHO + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$).....	75
Figura 34.	Histograma das densidades de corrente das curvas cronoamperométricas obtidas sobre Pt(110) e Pt(110)/Os após 1200 s de polarização em 0,65 V (0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ + 0,5 mol L ⁻¹ CH ₃ CHO).....	76

- Figura 35. Séries de espectros de FTIR *in situ* destacando a banda de CO_{linear} (32 varreduras, 8 cm⁻¹, CaF₂) obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de acetaldeído sobre: a. Pt(110) e Pt(110)/Os: b. $\theta_{Os} = 0, 12$; c. $\theta_{Os} = 0,36$; d. $\theta_{Os} = 0,51$; e. $\theta_{Os} = 0,61$; f. $\theta_{Os} = 0,80$; g. Espesso.....78
- Figura 36. Séries de espectros de FTIR *in situ* destacando a banda de CO₂ e ácido acético (32 varreduras, 8 cm⁻¹, CaF₂) obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de acetaldeído sobre: a. Pt(110) e Pt(110)/Os: b. $\theta_{Os} = 0, 12$; c. $\theta_{Os} = 0,36$; d. $\theta_{Os} = 0,51$; e. $\theta_{Os} = 0,61$; f. $\theta_{Os} = 0,80$; g. Espesso.....79
- Figura 37. Curvas de intensidade de bandas de CO_{linear} (-■-) em 2040 cm⁻¹ e CO₂ (-●-) em 2340 cm⁻¹ em função do potencial, calculadas a partir dos espectros de FTIR obtidos da Figura 33 e 34, durante a oxidação de acetaldeído sobre Pt(110) e Pt(110)/Os.....81
- Figura 38. Curvas de intensidade de banda de ácido acético em 1290 cm⁻¹ em função do potencial, calculadas a partir dos espectros de FTIR obtidos da Figura 34, durante a oxidação de etanol sobre Pt(110) (-●-) e Pt(110)/Os (-■-).....83
- Figura 39. Esquema geral dos diferentes caminhos de reação da eletrooxidação de acetaldeído sobre Pt(110) e Pt(110)/Os.....85
- Figura 40. Séries de espectros de FTIR *in situ* (32 varreduras, 8 cm⁻¹, CaF₂) obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de acetaldeído sobre: a. Pt(110) e b. Pt(110) em 1,1 V.....86

Figura 41.	Primeira varredura anódica da oxidação de ácido acético sobre Pt(110)/Os em diferentes tempos de deposição ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solução $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$).....	87
Figura 42.	Segunda varredura anódica da oxidação de ácido acético sobre Pt(110)/Os em diferentes tempos de deposição ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solução $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$).....	89
Figura 43.	Séries de espectros de FTIR <i>in situ</i> destacando a banda de CO_2 (32 varreduras, 8 cm^{-1} , CaF_2) obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de ácido acético sobre: a. Pt(110) e Pt(110)/Os: b. $\theta_{\text{Os}} = 0, 12$; c. $\theta_{\text{Os}} = 0,36$; d. $\theta_{\text{Os}} = 0,51$; e. $\theta_{\text{Os}} = 0,61$; f. $\theta_{\text{Os}} = 0,80$; g. Espesso.....	91
Figura 44.	Curvas de intensidade de bandas de $\text{CO}_{\text{linear}}$ (-▲-) e CO_2 (-■-) formados sobre Pt(110)/Os e CO_2 (-●-) formado sobre Pt(110) em função do potencial, calculadas a partir dos espectros de FTIR.....	92
Figura 45.	Séries de espectros de FTIR <i>in situ</i> obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de ácido acético sobre: a. Pt(110) e Pt(110)/Os: b. $\theta_{\text{Os}} = 0, 12$; c. $\theta_{\text{Os}} = 0,36$; d. $\theta_{\text{Os}} = 0,51$; e. $\theta_{\text{Os}} = 0,61$; f. $\theta_{\text{Os}} = 0,80$; g. Espesso e h) CO sobre o depósito espesso, com destaque para a banda de CH_3COO^- (32 varreduras, 8 cm^{-1} , CaF_2).....	94
Figura 46.	Curvas de intensidade de bandas de CH_3COO^- formado sobre Pt(110) (-●-) e Pt(110)/Os (-■-) em função do potencial, calculadas a partir dos espectros de FTIR.....	95

Figura 47. Séries de espectros de FTIR *in situ* obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de ácido acético sobre Pt(110), destacando a banda do grupo CH₃ (32 varreduras, 8 cm⁻¹, CaF₂).....97

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Atribuição de bandas para os intermediários e produtos de reação de eletrooxidação etanol.....	59
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UHV	Ultra High Vacuum
STM	Scanning Tunneling Microscopic
AES	Auger Electron Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
CFC	Cúbica de Face Centrada
CCC	Cúbica de Corpo Centrada
EHF	Empacotamento Hexagonal Fechado
VC	Voltamograma Cíclico
FTIRS	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
UPD	Under Potential Deposition
DEMS	Differential Electrochemical Mass Spectroscopy
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
CE	Contra Eletrodo
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
SNFTIRS	Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopy

LISTA DE SÍMBOLOS

i	densidade de corrente elétrica
$E_{o.c.}$	Open circuit potential (Potencial de circuito aberto)
$E_{a.p.}$	Potencial aplicado
Q_H^{Pt}	Carga do pico de adsorção de hidrogênio sobre platina
$Q_H^{Pt/Os}$	Carga do pico de adsorção de hidrogênio sobre platina após deposição de ósmio
θ_{Os}	Grau de recobrimento dos depósitos de Os
θ_{Os}^H	Grau de recobrimento dos depósitos de Os calculados a partir da carga do pico de adsorção de hidrogênio
$t_{dep\ Os}$	tempo de deposição de ósmio
v	Velocidade de varredura
$H_{ads.}$	Hidrogênio adsorvido

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1 Introdução Geral.....	1
1.2 Monocristais de Platina.....	3
1.2.1 Importantes Aspectos das Faces de Baixo Índice de Miller.....	7
1.2.1 -a- Pt(111).....	7
1.2.1 -b- Pt(110).....	10
1.2.1 -c- Pt(100).....	13
1.3 Eletrooxidação de Etanol.....	16
1.4 Eletrooxidação de Acetaldeído.....	20
1.5 Eletrooxidação de Ácido Acético.....	21
1.6 Superfície Bimetálica Empregada em Eletrocatalise.....	23
1.7 Propriedades Química do Ósmio.....	25
1.8 OBJETIVOS.....	26

CAPÍTULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
2.1. Materiais e Reagentes Utilizados.....	27
2.2. Equipamentos.....	28
2.3. Eletrodo de Pt Monocristalino.....	28
2.4. Polimento Mecânico.....	30
2.5 Caracterização Voltamétrica do Monocrsital.....	31
2.6 Experimentos Eletroquímicos.....	32
2.6.1 Estudo da Caracterização Superficial da Pt(110)/Os.....	34
2.7 Estudo da Atividade Catalítica sobre Pt(110) e Pt(110)/Os	

na Eletrooxidação de Etanol, Acetaldeído e Ácido Acético.....	35
2.8 Estudos por FTIR da Eletrooxidação de Etanol, Acetaldeído e Ácido Acético.....	36
2.9 Recuperação da Superfície Monocristalina.....	37

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
3.1 Estudo Eletroquímico da Modificação da Pt(110) por Os e da Atividade Catalítica na Oxidação de Etanol.....	39
3.1.1 Caracterização dos Depósitos de Os sobre Pt(110) em H ₂ SO ₄	39
3.1.2. Eletrooxidação de Etanol sobre Pt(110)/Os em H ₂ SO ₄	43
3.1.3. Caracterização dos Depósitos de Os sobre Pt(110) em HClO ₄	49
3.1.4. Eletrooxidação de Etanol sobre Pt(110)/Os em HClO ₄	51
3.2 Estudo Espectroscópico da Eletrooxidação de Etanol sobre Pt(110)/Os.....	56
3.3 Correlação dos Estudos Espectroscópicos e Eletroquímicos na Oxidação de Etanol sobre Pt(110)/Os.....	69
3.4 Estudo Eletroquímico da Eletrooxidação de Acetaldeído sobre Pt(110)/Os.....	73
3.5 Estudo Espectroscópico da Eletrooxidação de Acetaldeído sobre Pt(110)/Os.....	77
3.6 Estudo Eletroquímico da Eletrooxidação de Ácido Acético sobre Pt(110)/Os.....	87
3.7 Estudo Espectroscópico da Eletrooxidação de Ácido Acético sobre Pt(110)/Os.....	90

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSÃO.....	98
4.1 Estudos Futuros.....	101

CAPÍTULO V

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102
---	------------

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Introdução Geral

O interesse em sistemas que convertam energia química em elétrica de uma forma eficiente e limpa tem se tornado crescente, principalmente, devido à necessidade de buscar fontes alternativas de energia. Essas fontes, por sua vez, estão ligadas à iminência de atenuar problemas ambientais causados, por exemplo, pelos derivados do petróleo, ainda utilizado como principal combustível em motores a explosão.

Assim, dentre as alternativas encontradas, destacam-se as células a combustível [1-3], cujo desenvolvimento de tecnologia e funcionamento vem sendo alvo de estudos desde a década de 50. Essa forma de energia tem-se mostrado promissora por se tratar de um sistema limpo e eficiente se comparado a outros existentes atualmente [1].

Diversos tipos de combustíveis já são utilizados nas células a combustível, mas, dentre esses, um dos considerados mais promissores é o etanol. Isso se deve ao fato de que, no funcionamento da célula, essa molécula orgânica sofre uma reação eletroquímica caracterizada pela oxidação no ânodo e ao mesmo tempo pela redução do O_2 no cátodo; e a sua decomposição catalítica sobre eletrodos de Pt produz uma grande quantidade de elétrons: 12 elétrons/ C_2H_5OH .

Além disso, outra das grandes vantagens em se estudar esse tipo de células a combustível é que no Brasil o etanol é produzido em larga escala, o que poderia aproveitar a oferta desse combustível nos sistemas conversores de energia.

No entanto, apesar das vantagens apresentadas por esse tipo de sistema, alguns problemas devem ser levados em consideração, tais como o baixo desempenho dos eletrocatalisadores utilizados no ânodo; baixa velocidade de oxidação do orgânico; densidades de carga abaixo do desejado e envenenamento da superfície do metal (platina) pela forte adsorção de monóxido de carbono e outros intermediários de reação. Este último fator também faz com que a oxidação do CO e de outros adsorbatos aconteça em potenciais elevados, levando a uma perda gradual da atividade do eletrodo [3-10].

Para a confecção dos eletrocatalisadores, a Pt é o metal mais utilizado, graças a suas propriedades catalíticas. No entanto, pesquisas nessa área têm demonstrado a necessidade de adicionarem-se outros metais associados à Pt, a fim de se obterem densidades de correntes satisfatórias. Além disso, a utilização dessas ligas também facilita a oxidação de etanol a potenciais

mais baixos [11-15]. Dentre os elementos estudados para esse fim, pode-se citar: Ru [9-12]; Os [13-17]; Rh [18-20] e Sn [21-23], os quais modificam as propriedades superficiais do eletrodo.

Assim, a presença desses metais aparece como fundamental para que ocorra o aumento da atividade catalítica de um eletrodo modificado por diversas razões. Primeiro, é conhecido que os metais adicionados à Pt promovem a transferência de espécies oxigenadas para a molécula orgânica adsorvida ao seu redor através de um mecanismo bifuncional [24], o que facilita a oxidação em potenciais mais baixos. Segundo, observa-se que, quando associados à Pt, esses metais modificam a densidade eletrônica desta, fazendo com que diminua a energia de adsorção das espécies orgânicas sobre eles. Isso favorece a quebra da ligação C—C da molécula orgânica.

1.2 - Monocristais de Platina

Estudos realizados com monocristais de Pt geralmente envolvem planos de orientações cristalográficas de baixo índice de Miller. As facetas mais estudadas em catálise são (110), (111) e (100). Nos últimos anos, houve um crescente interesse nos estudos com superfícies monocristalinas, já que estas possuem uma estreita correlação entre a estrutura atômica superficial do cristal e os fenômenos eletroquímicos que ocorrem sobre ele [26-29].

Devido ao empacotamento atômico altamente ordenado em sua estrutura, a periodicidade apresentada pelo monocristal contribui para se estabelecer um modelo em nível macroscópico (interface eletrodo/solução). O mesmo não acontece com um sistema policristalino, em função da discrepância que há entre os planos cristalográficos desordenados.

A importância em se estudar sistemas cristalinos ordenados consiste, principalmente, em observar a correlação destes com eletrodos aplicados em células a combustível, onde a oxidação do orgânico ocorre sobre catalisadores cujo metal está disperso como nanopartículas sobre uma matriz de carbono grafite. Estas estruturas particuladas possuem orientações cristalográficas peculiares, que alteram as propriedades catalíticas nas mais diversas formas.

Com intuito de investigar esses sistemas aplicados, o estudo com monocristais ajuda a criar modelos para explicar esses comportamentos em nível macroscópico. Isto se mostra válido, já que processos catalíticos são sensíveis ao arranjo cristalográfico dessas superfícies eletródicas [28].

Os primeiros estudos envolvendo o efeito da estrutura da superfície e o comportamento da eletrossorção de espécies sobre eletrodos de Pt iniciaram-se em 1965 por F.G. Will [30]. Nesse trabalho, analisou-se a relação de três planos de baixo índice entre a adsorção de hidrogênio e os respectivos potenciais, visando a averiguar a correlação que havia na origem dos múltiplos estados de adsorção de hidrogênio, e que fora observada anteriormente sobre platina policristalina. Notou-se que a ligação fraca ocorria sobre a Pt (110), enquanto a forte ligação predominava sobre a face

(100). No entanto, a principal dificuldade era produzir uma superfície limpa e mantê-la livre de impurezas durante os experimentos.

Apesar do fato de a platina ser utilizada largamente e estudada por vários pesquisadores há muitos anos, a questão da estrutura superficial e a caracterização da composição foi por muito tempo um problema-chave não solucionado.

Os avanços nesses estudos foram possibilitados quando Clavilier e colaboradores [31-37] estudaram a importância de se obter uma superfície química bem definida estruturalmente para o monocristal. Isso se deu com a técnica de tratamento térmico do monocristal após a sua imersão em água ultra pura para mantê-lo livre de poluentes atmosféricos. Até então, nenhum processo de preparação e manuseio dessas superfícies era conhecido de maneira que se obtivesse o material de forma simples e conveniente. O enfoque principal desses estudos foi dado sobre a eletroadsorção de hidrogênio.

Além disso, imagens monoatômicas dessas superfícies monocristalinas vêm sendo obtidas com a evolução de microscópios eletrônicos, sendo empregada, aí, uma poderosa ferramenta: a técnica de microscopia de tunelamento de elétrons (STM) para análise de superfícies eletródicas com resolução atômica em metais nobres. Esta técnica possibilita a investigação de processos eletroquímicos, tais como adsorção de ânions, reconstrução superficial e deposição de outros metais [38-44].

Vários pesquisadores também empregaram a técnica de Ultra High Vacuum (UHV) para desenvolver sistemas de preparação e caracterização de superfícies ordenadas.

Técnicas como espectroscopia de elétron Auger (AES), difração de elétrons de baixa energia (LEED), espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) e microscopia por tunelamento de elétrons (STM) também têm sido amplamente utilizadas para caracterização de superfícies [16,71]. O sistema que contém essas técnicas constitui-se de uma pré-câmara, onde todo experimento eletroquímico é realizado. Em seguida, o eletrodo é transferido para uma câmara principal, com alto vácuo, onde é feita a caracterização superficial da amostra.

Como mencionado anteriormente, o que caracteriza um monocrystal é a periodicidade estrutural e o arranjo espacial bem definido. Alguns termos são usados para nomear as características peculiares desse sistema. O arranjo ordenado é denominado de *rede*, relacionando um conjunto de pontos no espaço. Sistemas de eixos são necessários para dar as coordenadas de um ponto na rede (ou de um átomo na estrutura). No caso de um sistema cúbico, os eixos de um cristal são ortogonais. Esses eixos formam os lados de um paralelepípedo mínimo chamado de *célula unitária* [29].

Os eixos em um sistema cúbico constituem uma célula unitária, podendo ter seus pontos nos vértices e em alguns casos podem estar nos centros de suas faces (sistema cúbico de face centrada) ou no corpo da célula (sistema cúbico de corpo centrado), repetindo, assim, o arranjo de forma periódica e tridimensionalmente [29].

Muitos metais existem em somente uma forma estrutural. As estruturas cristalinas metálicas mais comuns são: 1) cúbica de face

centrada (CFC); 2) cúbica de corpo centrada (CCC) e 3) empacotamento hexagonal fechado (EHF).

A aplicação de uma série de regras conduz ao uso dos *índices de Miller* (h, k, l), que é o sistema utilizado atualmente, no qual uma série de números quantifica os interceptores, podendo assim ser usado para unificar e identificar os planos ou superfície. Para determinar a notação correspondente a uma face cristalográfica, alguns parâmetros devem ser seguidos:

- 1 – Encontram-se as intersecções do plano cristalográfico com os eixos;
- 2 – Tomam-se os valores obtidos equivalentes;
- 3 – Reduzem-se estes números a valores inteiros menores;
- 4 – Esses valores pequenos são escrito na forma entre parênteses, como (h, k, l) .

1.2.1 – Importantes Aspectos das Faces de Baixo Índice de Miller

1.2.1 -a- Pt(111)

A Pt(111) é a face cristalográfica que apresenta maior empacotamento superficial ($1,516 \times 10^{15}$ átomos cm^{-2}), e os átomos estão mais compactados. A Figura 1 apresenta o diagrama da célula unitária.

Figura 1 – Diagrama da célula unitária de um cristal do sistema CFC da face (111), e o modelo de esferas rígidas [45].

Esta face apresenta características que evidenciam a fraca tendência de sofrer reestruturação e diferentes maneiras de interagir com ânions, como sulfato e perclorato.

A Figura 2 mostra o voltamograma cíclico (VC) dessa face, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, após tratamento térmico em chama de hidrogênio e resfriamento em atmosfera de $\text{H}_2:\text{Ar}$ (todos os demais VCs obtidos foram tratados nestas condições). A curva mostra regiões bem distintas:

- 1º Um estado de adsorção de hidrogênio, fracamente adsorvido, de baixo potencial, entre 0,05 e 0,35 V.
- 2º Um estado de adsorção incomum em potencial maior, na região entre 0,35 e 0,5 V.

Figura 2 – VC da Pt(111) em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , a 0,05 V s^{-1} entre 0,05 e 0,9 V vs. ERH.

Observa-se, no VC, um pico intenso (“butterfly”) em 0,5 V, que é devido à forte adsorção de ânions HSO_4^- . Mais à frente será mostrado como a influência de diferentes espécies afeta o perfil voltamétrico dessa face. A carga do pico de adsorção de hidrogênio apresenta valor em torno de 240 $\mu\text{C cm}^{-2}$, o que está de acordo com o valor da carga teórica calculada a partir da densidade de átomos de Pt e apresenta a forte evidência de que há adsorção de um átomo de hidrogênio por átomo de Pt. Devido à forte interação dos ânions sulfatos, a adsorção de oxigênio é dificultada, acontecendo, apenas, em potenciais maiores que 1,2 V.

Fazendo o mesmo procedimento em solução de HClO_4 , nota-se que o VC muda em alguns aspectos. A região de baixo potencial, entre 0,05 e 0,35 V, permanece inalterada, mas um estado de adsorção incomum aparece em potencial mais positivo (0,8 V). Isso implica em uma alta energia de adsorção de hidrogênio, não observado nem mesmo em interface sólido-gás.

A fraca adsorção de ânions perclorato favorece a competitividade com possíveis impurezas na solução, justificando, assim, diferenças na magnitude do pico “butterfly”. De acordo com Markovic e colaboradores [46], a adsorção de ânions Cl^- e NO_3^- não tem influência significativa sobre a região de hidrogênio, mas o mesmo não acontece sobre o pico “butterfly”, que produz mudanças significativas. A Figura 3 mostra o VC em HClO_4 para a Pt(111).

Figura 3 – VC da Pt(111) a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ entre $0,05$ e $0,9 \text{ V vs. ERH}$.

1.2.1-b- Pt(110)

Esta face é a que possui uma estrutura superficial mais aberta, apresentando maiores defeitos regulares e a menor densidade de átomos ($0,928 \times 10^{15} \text{ átomos cm}^{-2}$) entre as faces de baixo índice. A Figura 4 mostra o diagrama de célula unitária e o modelo de esfera atômica.

Figura 4 – Diagrama da célula unitária de um cristal do sistema CFC da face (110), e o modelo de esferas rígidas [45].

No caso da Pt(110), o VC obtido em solução de H_2SO_4 (Figura 5) apresenta uma região de adsorção-dessorção de hidrogênio em 0,125 V, sendo esse pico correspondente ao hidrogênio fracamente adsorvido. A Pt(110), quando colocada em condições de potencial em que a adsorção de espécies oxigenadas é favorecida (entre 0,8 e 1,45 V), sofre reconstrução superficial típica de estrutura (1x1) para (1x2) através da perda de fileiras intercaladas de átomos na direção (110) [47]. Essa transição de estrutura forma microfacetas com orientação (111) sobre o eletrodo.

Portanto, após tratamento térmico, a Pt(110) deve ser resfriada em atmosfera de gás livre de oxigênio, para que ela não sofra alteração em sua estrutura original. Segundo Kolb *et al.* [38], a adsorção de CO ou H_2 sobre o eletrodo ainda quente evita o processo de reestruturação (1x1) $\rightarrow$ (1x2).

Por outro lado, Markovic *et al.* [46] demonstraram que a adsorção de CO sobre Pt(110) (1x2) (resfriada em ultra alto vácuo ou atmosfera de N_2) não recupera a estrutura original (1x1). Esta alteração no perfil voltamétrico da Pt(110) é característica da adsorção de hidrogênio sobre as microfacetas (111) formadas no eletrodo. Se a reconstrução ocorrer de forma mais severa,

gerando estruturas (1x4) ou (1x.n, $n.>.4$), as dimensões das microfaces (111) aumentam, alterando ainda mais o perfil voltamétrico do eletrodo na região do pico de adsorção de hidrogênio.

A carga teórica de adsorção de uma monocamada de hidrogênio sobre a Pt(110) com estrutura (1x1) é igual a $147 \mu\text{C cm}^{-2}$ (valor correspondente à adsorção de um átomo de hidrogênio por átomo de platina, sobre uma superfície com $9,2 \times 10^{14}$ átomo cm^{-2}), levando-se em conta apenas a primeira camada superficial

Existem algumas controvérsias sobre o valor da carga de hidrogênio, sendo que, em alguns casos, atribui-se a ela um valor de $220 \mu\text{C cm}^{-2}$, diferindo do valor de $150 \mu\text{C cm}^{-2}$. Esta diferença pode estar no fato de que há um decréscimo na capacidade de adsorção da superfície devido à presença de impurezas, não causando maiores danos no perfil voltamétrico.

Figura 5 – VCs da Pt(110) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ entre 0,05 e 0,9 V vs. ERH.

A Pt(110) sofre oxidação em potenciais acima de 0,8 V, favorecendo, portanto, o processo de reconstrução superficial e modifica uma estrutura que antes era (1x1), indo para (1x2). A adsorção de CO ou H₂ faz com que a estrutura não seja alterada.

A Figura 6 mostra o VC da Pt(110) em HClO₄, apresentando um pico maior em 0,14 V e um menos intenso em 0,22 V.

Figura 6 – VC da Pt(110) em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ a 0,05 V s⁻¹ entre 0,05 e 0,9 V *vs.* ERH.

1.2.1-c- Pt(100)

Esta os perfis voltamétricos em solução de H₂SO₄, sugerindo uma estrutura superfície é tratada separadamente devido à sua grande capacidade de mudar superficial móvel sob condições eletroquímicas. A Pt(100) possui densidade atômica de $1,313 \times 10^{15}$ átomos cm⁻², e um valor de carga de adsorção-dessorção de hidrogênio de 210 μC cm⁻². Apesar de a estrutura ser bem ordenada (Figura 7), isso não impede que ocorram

processos de reconstrução em função do oxigênio adsorvido sobre a superfície.

Figura 7 - Diagrama da célula unitária de um cristal do sistema CFC da face (100), e o modelo de esferas rígidas [45].

A Figura 8 apresenta um VC da Pt (100) em H_2SO_4 . De acordo com a curva obtida na região de hidrogênio, observam-se duas regiões, em 0,26 e 0,37 V. Os dois picos são atribuídos à adsorção-dessorção de hidrogênio e do ânion bisulfato [49]. Estudos demonstram que a magnitude desses picos pode variar de acordo com o pré-tratamento feito em atmosfera de H_2 , Ar e H_2 :Ar. Por isso, há necessidade de adequar um pré-tratamento em atmosfera de H_2 :Ar em proporções iguais.

Quando há mais oxigênio presente na superfície, a tendência é adsorver hidrogênio em menor energia de adsorção. Esse efeito é explicado pela mudança da estrutura superficial, que está intimamente ligada à redução química do oxigênio adsorvido termicamente.

Figura 8 – VCs da Pt(100) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ entre 0,05 e 0,8 V *vs.* ERH.

Se comparados os VCs em H_2SO_4 e em HClO_4 (Figura 9), nota-se que no segundo caso a região de hidrogênio possui dois picos nas regiões catódica e anódica em aproximadamente 0,31 e 0,36 V. Nos dois voltamogramas, a região de dupla camada apresenta duas ondas anômalas, provavelmente pela presença de impurezas no meio. Em HClO_4 , a não adsorção de ânions perclorato faz com que ocorra mudança no perfil voltamétrico dessa face. Os dois picos característicos da adsorção de hidrogênio e bisulfato presentes na solução de H_2SO_4 desaparecem, restando somente um ombro por volta de 0,37 V.

Figura 9 - VC da Pt(100) em HClO_4 0,1 mol L^{-1} a 0,05 V s^{-1} entre 0,05 e 0,80 V *vs.* ERH.

1.3 – Eletrooxidação de Etanol

Muitos esforços têm sido feitos para explicar a correlação do efeito da estrutura superficial sobre a velocidade de oxidação eletrocatalítica do etanol, uma vez que a oxidação de pequenas moléculas orgânicas é uma reação sensível à estrutura da superfície eletrocatalítica. A superfície de eletrodos monocristalinos provê modelos de diferentes arranjos atômicos, tornando conveniente seu uso para estudar efeitos estruturais em eletrocatalise.

Desta forma, para diferentes planos cristalográficos, há mudanças nas respostas voltamétricas para a oxidação de etanol. Indubitavelmente, o conhecimento adquirido a partir destes estudos pode ser usado para projetar melhores catalisadores empregados em células a combustível.

A eletrooxidação de etanol provê um exemplo de uma simples molécula com dois átomos de carbono, que é suscetível a reações paralelas. O principal problema está na quebra da ligação C—C, que exige uma considerável energia de ativação para atingir a oxidação completa até CO₂, sendo este um dos fatores que limitam o uso desse combustível em dispositivos de conversão de energia.

Dessa forma, alternativas, tais como a modificação da Pt por outros metais (Ru, Os, Rh, Ir e Sn) e a composição superficial desses metais sobre Pt, têm sido exploradas com o intuito de se obter eletrocatalisadores mais eficientes na reação de oxidação de etanol.

Uma busca detalhada na literatura mostra que há poucos trabalhos a respeito de eletrooxidação de etanol sobre eletrodos monocristalinos de Pt modificados com Os [13-16]. Em sua grande maioria, os trabalhos encontrados utilizam eletrodos policristalinos, eletrodos dispersos em carbono com membrana de troca iônica e eletrodos que utilizam Ru como modificador da Pt [9-12].

Como encontrado em muitos estudos, acetaldeído e ácido acético são os principais intermediários solúveis da reação sobre eletrodo de Pt [8,10-11], sendo que o rendimento relativo depende da concentração de etanol [10]. Dióxido de carbono tem sido encontrado em menor quantidade, pois sua formação está ligada a intermediários fortemente adsorvidos que são produzidos pela adsorção dissociativa do etanol a baixos potenciais [5].

Nos últimos 20 anos, um considerável número de métodos envolvendo espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIRS) e espectrometria de massa eletroquímica diferencial (DEMS) tem contribuído

enormemente para determinar intermediários de reação e elucidar como as moléculas orgânicas adsorvem sobre a superfície metálica [50].

Ainda outros estudos realizados com FTIR *in situ* na eletrooxidação de etanol realizados por Weaver *et al* [51] contribuíram para estimar as concentrações de intermediários formados nas reações paralelas. Recentemente, Iwasita *et al* [10-11] analisaram a influência da concentração de etanol nas reações paralelas sobre eletrodos de Pt policristalina, bem como a influência da composição superficial de um eletrodo de PtRu nos rendimentos dos subprodutos formados. No primeiro caso, a quantidade de acetaldeído, ácido acético e CO₂ formada sobre um eletrodo de Pt policristalina depende da concentração de etanol. No segundo, há formação de ácido acético como um dos produtos, tendo acetaldeído como intermediário. Notou-se ainda que ocorre um pequeno acréscimo de CO₂ quando Ru é adicionado sobre Pt.

Chang e colaboradores [52] estimaram quantitativamente quais são as espécies solúveis adsorvidas em monocristais por espectros de IR.

Outros estudos realizados com monocristais [7, 52-53] evidenciaram que menores concentrações de CO são encontrados na Pt(111), e uma maior quantidade de ácido acético se forma sobre esse plano quando comparado aos demais. Contudo, quantidades iguais de ácido acético e acetaldeído formam-se sobre Pt(110) e Pt(110) [40].

De acordo com o conhecimento adquirido na eletrooxidação de etanol, foi proposto o seguinte esquema geral [8]:

Este passo representa a adsorção da molécula orgânica sobre um sítio da Pt, ocupado, inicialmente, por uma de água.

Após a adsorção, o etanol pode dissociar-se, conforme indicado acima, como Pt(res) de outras espécies que não CO.

O etanol pode também sofrer oxidação sem sofrer quebra da ligação C—C, formando acetaldeído:

Entretanto, para oxidar o acetaldeído, é necessária a presença de (OH)-ads, que provém da dissociação da água.

Essas reações não representam precisamente os passos elementares do mecanismo de oxidação, até porque o acetaldeído pode difundir para a solução ao invés de ser oxidado a ácido acético e/ou depois a CO₂. Desta forma, o esquema na Figura 10 apresenta os possíveis caminhos paralelos da reação de oxidação de etanol, com seus intermediários e produtos.

Figura 10 – Esquema das reações paralelas durante a reação de oxidação de etanol.

1.4 – Eletrooxidação de Acetaldeído

O acetaldeído é um composto freqüentemente usado como modelo para se observar o comportamento eletroquímico de um aldeído, principalmente quando o catalisador da reação de oxidação é um eletrodo de Pt. Outro ponto a ser mencionado é que o acetaldeído é um dos intermediários e/ou produto de reação da oxidação de etanol e, a fim de se entender possíveis mecanismos desta reação, é importante levar em consideração estudos que envolvam tal molécula como modelo [54-56].

Concernente à eletrooxidação de acetaldeído, é conhecido que se formam espécies fortemente adsorvidas sobre Pt, mesmo após a troca da solução de acetaldeído por uma contendo apenas o eletrólito [56-57].

Rodriguez *et al* [58] observaram que a adsorção e oxidação de acetaldeído dependem da estrutura superficial do eletrodo. Especificamente sobre eletrodos de Pt(100) e Pt(111), ocorre adsorção molecular e dissociativa em larga extensão das seguintes espécies ligados fortemente a Pt: CO, (CH₃CO)_{ads} e (CH₃COH)_{ads}. Além disso, a oxidação de acetaldeído se dá através de dois caminhos, um levando à formação de CO₂, e um segundo formando ácido acético.

Pastor *et al* [59-60] estudaram a oxidação de acetaldeído sobre eletrodos de Rh, a fim de comparar com estudos realizados sobre Pt. De acordo com os resultados obtidos, o eletrodo de Rh possui maior capacidade de quebrar a ligação C—C do que Pt. E durante o processo de eletroredução

do acetaldeído se produz apenas CH_4 e não CH_3CH_3 , como observado para a Pt.

Tremiliosi-Filho *et al* [61] observaram através de SNFTIRS que acetaldeído é oxidado a CO e CO_2 sucessivamente em potenciais pré ajustados para que ocorresse a adsorção dissociativa do acetaldeído. A análise dos produtos formados durante os saltos de potencial foi realizada usando um cromatógrafo líquido de alta resolução. Observou-se que a presença de Ru faz com que a superfície seja menos tolerante a CO.

Embora na literatura ocorra grande quantidade de trabalhos envolvendo a oxidação de acetaldeído sobre Pt, o número de estudos sobre sistemas metálicos binários é escasso. Portanto, é interessante analisar o comportamento eletroquímico da oxidação desse orgânico sobre um eletrodo de Pt(110) modificado com Os, e assim propor possíveis mecanismos dessa reação.

1.5 – Eletrooxidação de Ácido Acético

Desde a década de 80 [61-65], o comportamento eletroquímico do ácido acético tem sido objeto de estudo por muitos grupos de pesquisa, principalmente pelo fato de haver poucos grupos de compostos orgânicos que se adsorvam reversivelmente sobre eletrodos de Pt. Desta forma, grande parte dos estudos foi devotada aos fenômenos da dupla-camada elétrica bem como a determinação de cálculos termodinâmicos. No caso de sistemas

monocristalinos, procurou-se obter maior entendimento entre o arranjo superficial e as energias de ligação e lateral dos adsorbatos sobre a superfície ao usar essa molécula.

Franaszczuk *et al* [62] analisaram a adsorção de ácido acético sobre Pt, Au e Rh. Os resultados obtidos mostraram que a adsorção reversível de ácido acético é similar para os três metais, sendo que essa molécula não sofria dessociação. Observou-se ainda que na região de hidrogênio ocorre uma lenta redução quimiossortiva do ácido acético.

Wieckowski *et al* [63-65] afirmaram que a adsorção de ácido acético estaria sobre uma monocamada de água adsorvida diretamente sobre a superfície da Pt, e que tal força de interação com o hidrogênio da água dependeria da orientação e polarização das moléculas de água.

Iwasita *et al* [66] estudaram a adsorção de ácido acético sobre monocristais de Pt de baixo índice de Miller, e notaram que a molécula sofria dissociação formando íons acetato. Eles também observaram que a adsorção de ácido acético ocorre em diferentes potenciais, porém a adsorção máxima para os três planos de baixo índice é atingida em cerca de 0,8 V, quando a camada de óxido sobre a Pt começa a se formar. Sobre Pt(111), possivelmente, ocorrem duas espécies de acetato ligadas à superfície, uma em ponte e outra “on top”.

A maioria dos estudos sobre o comportamento eletroquímico do ácido acético sobre metais do grupo da platina se mostra como algo de interesse da pesquisa fundamental [67-68]. Neste trabalho serão identificados os possíveis intermediários da reação de oxidação de tal molécula orgânica

sobre um monocristal de Pt modificado por Os, os quais serão correlacionados a estudos realizados com etanol e acetaldéido.

1.6 – Superfície Bimetálica Empregada em Eletrocatalise

Muitos esforços têm sido feitos com o intuito de se buscar um catalisador que possua alta reatividade na reação de eletroxidação de álcoois. O uso de modificadores formando eletrodos bi ou trimetálicos pode ser uma alternativa para minimizar problemas de “envenenamento” do catalisador, causados por espécies fortemente adsorvidas. Elementos tais como Ru [69,71-76], Sn [23], Os [13-16,70], Rh [18] e Ir [19] têm sido utilizados amplamente para diminuir tal problema, mas as velocidades de oxidação ainda estão abaixo do desejado.

A adição desses elementos sobre Pt pode variar desde o nível de submonocamadas, formando ligas superficiais, até quantidades maiores que formem ligas com proporções definidas. Acredita-se que avanços no discernimento estrutural dos modificadores trarão um maior entendimento no desenvolvimento de eletrodos com alta atividade catalítica.

Estudos relacionados à eletrooxidação de etanol têm sido realizados sobre eletrodos de Pt em diferentes estruturas, inclusive monocristalinas. Os usos dos modificadores citados anteriormente em estudos com etanol são escassos na literatura, principalmente se compararmos esse tipo de eletrodo com os estudos relativos à oxidação de metanol.

Uma característica apresentada pelos metais do grupo da Pt é a formação de ilhas [41] em nível de submonocamadas ao fazer eletrodeposição. Isso ocorre devido à diferença da função-trabalho entre os ad-átomos e a superfície. Wieckowski *et al* [41] observaram através de STM *ex-situ*, que Ru forma ilhas em Pt monocristalina, sendo que Ru não tem preferência para se adsorver em degraus ou defeitos da superfície da Pt.

Certamente, processos que acontecem em nível macroscópico e microscópico como cinética de reações, determinação de subprodutos provenientes da eletrooxidação do combustível e a obtenção de superfícies monocristalinas limpas fazem com que a eletrocatalise torne-se uma área ampla e complexa.

Portanto, um estudo sistemático da modificação de superfícies monocristalinas de Pt por Os na eletroxidação de pequenas moléculas orgânicas, poderão elucidar prováveis mecanismos de reação, e assim criar modelos que viabilizem mais facilmente a oxidação do orgânico em superfícies altamente dispersas com baixa quantidade de metal nobre, reduzindo o custo e aumentando o tempo de vida útil do catalisador.

1.7 – Propriedades Química do Ósmio

O ósmio apresenta propriedades químicas e físicas semelhantes. Em geral, pode-se dizer que o mesmo acontece para os metais platínicos (Ru, Rh, Ir e Au) [87]. Ele apresenta coloração branca azulada, é duro, quebradiço a

altas temperaturas e cristaliza-se em estrutura hexagonal. Além disso, possui o mais alto ponto de fusão e mais baixa pressão de vapor dentre os metais do grupo da Pt, sendo sua extração muito difícil.

O Os não sofre ataque pelo ar atmosférico, mas, se pulverizado, o metal pode produzir lentamente o OsO₄, o qual é um forte agente oxidante, possui um cheiro forte e é bastante tóxico, causando danos à pele e aos olhos.

Em contraste com o Ru, o Os não tem grande tendência para formar complexos. Os estados de oxidação variam de +I a +VIII, sendo que +III e IV são os estados mais comuns. Assim como o Ru, o uso de Os em catalisadores pode aumentar a atividade catalítica. Em regiões por volta de 0,6 V o Os reage eletroquimicamente com oxigênio formando OsO₂ de acordo com a seguinte reação [17]:

Outros estudos têm demonstrado que a mistura Ru/Os, Ru/Os/Ir e outros metais que não pertencem ao grupo da Pt quando adicionados a ela faz com que ocorra um aumento catalítico na oxidação de pequenas moléculas orgânicas [72-76]. Isso ocorre porque esses metais apresentam maior efeito catalítico em potenciais mais baixos que a Pt

1.8 – OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo: i) preparar e caracterizar eletrodos de Pt(110); ii) modificar superficialmente os eletrodos de Pt(110) por Os; iii) observar eletroquimicamente, através de voltametria cíclica e cronoamperometria, a atividade catalítica dos eletrodos Pt(110) e Pt(110)/Os na reação de eletrooxidação de etanol, acetaldeído, ácido acético e monóxido de carbono; e iv) identificar intermediários e produtos formados destas reações através da técnica de FTIR *in situ*.

CAPÍTULO II

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Materiais e Reagentes Utilizados

- Água Ultra Pura (Millipore -MilliQ)
- Etanol (absoluto, Merck)
- Acetaldeído (absoluto, Merck)
- Ácido Acético (absoluto, Merck)
- Ácido Sulfúrico (p.a., Merck)
- Ácido Perclórico (p.a., Merck)
- $\text{H}_2\text{OsCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Alfa, p.a.)
- Alumina (9; 6; 5; 3; e 1 μm)
- Papel esmeril (1200, Buehler)
- Gases N_2 (99,96%, White & Martins), hidrogênio (99,96%, White & Martins) e monóxido de carbono (99,5 %)
- Pt policristalina (99,9%, Degussa)

- Eletrodo de Pt(110) comercial da Metal Crystals and Oxides
- Janela prismática de CaF_2 e plana de ZnSe

2.2 – Equipamentos

- Potenciostato Autolab PGSTAT30
- Nicolet Nexus 670
- Equipamento de raio-X da Philips PW 1830 Generator
- Politriz da BUEHLER modelo Elmet 3
- Células eletroquímicas com três compartimentos
- Eletrodo de referência (ERH)

2.3 – Eletrodo de Pt Monocristalino

O monocristal comercial de Pt(110) (diâmetro = 4,9 mm e altura = 6 mm) precisou ser anteriormente polido para seu uso em experimentos eletroquímicos. Ele foi aderido com uma massa epóxi a um goniômetro dotado de quatro graus de liberdade, com ajustes precisos, conforme é mostrado na Figura 11.

A face do goniômetro que expõe o cristal foi fixada frontalmente a uma fonte de raios-X. Durante o experimento, o feixe de raios-X incide

perpendicularmente sobre a superfície do monocristal por 30 minutos, e sua reflexão é registrada em um filme Polaroid colocado a uma distância de 3 cm do monocristal (“Back-Reflection Laue Photograph”). Baseando-se no padrão de reflexão, ajusta-se a posição do plano cristalino de interesse para posteriormente cortá-lo em polimento mecânico.

Figura 11 – Goniômetro: (A) fundo com os quatros ajustes precisos; (B) cabeça goniométrica que fica defronte ao feixe de raios-X, com o monocristal ao meio.

A simetria do padrão de reflexão dos raios-X deve ajustar-se à simetria interna do cristal. Portanto, devem-se ajustar as posições angulares no goniômetro de modo que o eixo de simetria do cristal seja deslocado para o centro de simetria do filme, alinhando-o com o feixe de raios-X. A Figura 12 mostra uma fotografia de Laue da Pt(110), na qual é possível observar que a face (110) encontra-se disposta de acordo com a literatura [84], uma vez que as quatros séries de pontos que passam pelo centro da foto formam, entre si, ângulos de 45°.

Figura 12 – Fotografia de Laue para a face de baixo índice de Miller (110).

2.4 – Polimento Mecânico

Após o ajuste da face desejada no goniômetro, o eletrodo é fixado por uma cola Epóxi para que não seja removido durante o polimento.

Inicia-se o polimento manual, com papel esmeril (granulação 1000) umedecido em álcool até que atinja a superfície da Pt. Após gastar a quantidade desejada, dá-se prosseguimento ao polimento fino, que é mais cuidadoso e laborioso.

Este foi realizado, mecanicamente, em uma politriz. Nessa etapa, o eletrodo foi polido em feltros embebidos em soluções de alumina de diferentes granulometrias (9; 6; 3; 1; 0,3 μm) até que fosse obtida uma superfície especular.

Entre uma etapa e outra, o sistema (goniômetro e eletrodo) era colocado em ultra-som, e o feltro era substituído para eliminar impurezas deixadas pela solução de alumina da etapa anterior. O acompanhamento da superfície foi observado em um microscópio óptico.

Depois da etapa de polimento, a orientação do cristal deve ser verificada, e são obtidas, novamente, fotografias de Laue. Os danos causados pelo polimento não são significativos, já que a Pt apresenta uma dureza alta e que os padrões de raios-X não são afetados a ponto de perder a orientação realizada.

Para utilizar esse monocristal como eletrodo, torna-se necessário ainda eliminar as impurezas que estão nas camadas externas da rede cristalina. Isso se faz através de um tratamento térmico em chama de hidrogênio puro (temperatura aproximadamente entre 1000 e 1200 °C), até que se obtenha uma coloração alaranjada. As impurezas que estiverem no eletrodo são removidas e, conseqüentemente, ocorre uma organização estrutural das camadas superficiais de acordo com o seio do metal.

2.5 – Caracterização Voltamétrica do Monocristal

Após ter sido orientada no raio-X, a face da Pt(110) é verificada por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) entre 0,05 e 0,9 V a uma velocidade de $0,05 \text{ V s}^{-1}$. Uma vez que os perfis voltamétricos estejam de acordo com a literatura [85], é possível começar as etapas de deposição.

2.6 – Experimentos Eletroquímicos

Para efetuar as medidas eletroquímicas com o monocristal, utilizaram-se três células eletroquímicas, sendo uma para estudar a caracterização eletroquímica das superfícies das diferentes faces a serem trabalhadas, outra para estudo de oxidação do orgânico e a terceira para deposição de Os.

Na Figura 13 são mostradas as três células eletroquímicas. Basicamente, as células contêm dois compartimentos, sendo um para alojar os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo, e o segundo para o eletrodo de referência. O eletrodo de referência usado em todos os experimentos foi o Reversível de Hidrogênio (ERH), e, também, um contra-eletrodo (CE) de platina.

Deve-se salientar a atenção que se teve durante as medidas eletroquímicas para que o reagente fosse de alto grau de pureza, bem como o cuidado no preparo das soluções para que nenhum tipo de contaminante pudesse ser encontrado nelas.

Figura 13 – Células eletroquímicas: (A) caracterização da superfície da Pt; (B) deposição dos metais em regime de subtensão; (C) oxidação do orgânico.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados empregando-se a técnica de menisco, ou seja, a solução ficava em contato apenas com a superfície orientada do eletrodo de trabalho, de forma que a lateral deste não ficasse imersa na solução.

Antes de cada experimento, fez-se o tratamento térmico em chama de hidrogênio por 5 minutos com resfriamento em atmosfera inerte de hidrogênio e argônio (1:1). O sistema de tratamento térmico e o de resfriamento estão ilustrados na Figura 14.

Figura 14 – Sistema montado para realização do tratamento térmico (A) em chama de H_2 e (B) resfriamento em atmosfera de $Ar:H_2$.

2.6.1 – Estudo da Caracterização Superficial da Pt(110)/Os

Os estudos de deposição espontânea de Os sobre Pt(110) foram realizados a partir de uma solução de dihidrogeno hexacloroosmiato (H_2OsCl_6 1,0 mmol L⁻¹) em H_2SO_4 (0,1 mol L⁻¹) e HClO_4 (0,1 mol L⁻¹)

Os depósitos de Os ($E_{o.c} = 0,8$ V) sobre Pt(110) foram obtidos por deposição espontânea em diferentes tempos de deposição, entre 2 e 180s, e também obteve-se um depósito aplicando-se um potencial de 0,05 V por 300s.

Estudos de deposição aplicando-se potencial foram realizados com os objetivos de analisar o comportamento do Os em seu estado metálico sobre o eletrodo e comparar os resultados obtidos quando se faz deposição espontânea, uma vez que podem co-existir óxidos de ósmio com números de oxidação diferentes.

Após cada depósito ter sido obtido, foram realizados quatro ciclos voltamétricos entre 0,05 e 0,8 V em eletrólito suporte a fim de caracterizar os picos de adsorção-dessorção de hidrogênio, sendo registrado o último ciclo. A quantidade de ciclos descrita acima foi necessária para que os picos relacionados à adsorção-dessorção de hidrogênio atingissem estabilidade.

2.7 – Estudo da Atividade Catalítica sobre Pt(110) e Pt(110)/Os na Eletrooxidação de Etanol, Acetaldeído e Ácido Acético

Após a etapa de deposição de Os, realizaram-se os VCs de oxidação em solução de etanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1} / \text{HClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Foi registrado apenas um ciclo voltamétrico de oxidação de etanol, entre 0,05 e 0,8 V, a $0,02 \text{ V s}^{-1}$.

Após a realização dos testes voltamétricos, foi utilizada a técnica de cronoamperometria para que fossem então registradas as correntes de oxidação de etanol sobre cada depósito nos potenciais de 0,55 e 0,65 V, durante um tempo de 1200s.

Os mesmos procedimentos mencionados para o etanol foram adotados para o acetaldeído ($\text{CH}_3\text{CHO } 0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{HClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e o ácido acético ($\text{CH}_3\text{COOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{HClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Apenas no caso da cronoamperometria, usou-se um potencial de 0,65 V.

No caso do monóxido de carbono, a solução contendo eletrólito suporte ($\text{HClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi desaerada com CO durante 10 minutos num potencial de 0,05 V sobre os eletrodos de Pt(110) e Pt(110)/Os. O excesso de CO foi removido da solução por desaerar N_2 por 30 minutos. Logo após, foi registrado um voltamograma cíclico entre 0,05 e 0,8 V a $0,02 \text{ V s}^{-1}$.

2.8 – Estudos por FTIR da Eletrooxidação de Etanol, Acetaldeído e Ácido Acético

Os espectros de FTIR da oxidação de etanol, acetaldeído e ácido acético sobre Pt(110) (Diâmetro=9,7 mm e altura= 2,9 mm) e Pt(110)/Os foram obtidos em modo reflectância externa e em configuração de camada fina. Para isto, utilizou-se uma célula de vidro ou célula espectroeletroquímica acoplada a uma janela ótica de CaF_2 ou ZnSe como mostra a Figura 15. O sistema descrito foi colocado no interior de uma câmara livre de CO_2 e umidade.

Para que as medidas de FTIR fossem realizadas, os eletrodos de Pt(110)/Os foram previamente preparados de acordo com os procedimentos descritos na seção 3.6.1. Ao transferir o eletrodo para a célula de vidro, este foi colocado em contato com soluções de etanol, acetaldeído ou ácido acético ($0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{HClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) saturadas com N_2 e sob potencial de 0,05 V.

Os interferogramas foram obtidos em séries entre um potencial de 0,05 - 1,0 V com saltos de potencial de 0,1 V. Cada espectro num dado potencial foi registrado a partir da média de 256 varreduras com resolução de 8 cm^{-1} , com razão de reflectância (R/R_0) entre um potencial (R) e o potencial de referência (R_0) obtido em 0,05 V.

Figura 15 – Célula espectroeletroquímica usada para medidas de infravermelho.

2.9 – Recuperação da Superfície Monocristalina

Ao fim de cada experimento que envolvia primeiramente a caracterização do depósito e logo após a oxidação do orgânico, a superfície do monocristal de Pt(110) precisava ser recuperada. Para tanto, foram efetuados 60 ciclos em uma faixa de potencial de 0,05 a 1,65 V em HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) a $0,02 \text{ V s}^{-1}$.

Isto se torna necessário porque o metal adsorvido sobre a Pt precisa ser removido. Desse modo, são aplicados vários ciclos de potencial sobre a superfície do eletrodo a potenciais altos, e espécies oxigenadas são formadas

sobre a Pt, favorecendo a dessorção desses depósitos sobre a superfície e dissolvendo-os no eletrólito.

Após a remoção dos metais adicionados, a superfície precisa ser reordenada novamente, já que esta é reconstruída durante o processo citado acima. O procedimento de tratamento térmico em chama de H_2 assegura a limpeza e reordenação das camadas superficiais da Pt.

CAPÍTULO III

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Estudo Eletroquímico da Modificação da Pt(110) por Os e da Atividade Catalítica na Oxidação de Etanol

3.1.1 – Caracterização dos Depósitos de Os sobre Pt(110) em H₂SO₄

A Figura 16 apresenta os VCs da Pt(110)/Os obtidos em eletrólito suporte (0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄) em um potencial de 0,05 a 0,80 V a 0,05 V s⁻¹. Os tempos de deposição espontânea de Os foram: 10, 30, 60, 90 e 180s, e um depósito espesso foi obtido aplicando-se potencial (E_{a,p}= 0,05 V por 300 s). Em todos os casos, apenas o quarto ciclo foi registrado.

Para todos os tempos de deposição nota-se a existência de um decréscimo gradual no principal pico em 0,15 V. Este corresponde à adsorção-dessorção de hidrogênio e do ânion HSO₄⁻ sobre a Pt(110).

Também pode ser visto um aumento nos valores da densidade de corrente entre 0,05 a 0,1 V quando esses são comparados aos da Pt(110). Isso provavelmente ocorre, pois, quando se adiciona maiores quantidades de Os à superfície de Pt(110) parte do hidrogênio adsorvido pode estar “preso” entre as ilhas de Os e átomos situadas entre a primeira e segunda camada da superfície de Pt.

Este fenômeno também é visto sobre as demais faces (100 e 111) [13-14,70], mas com menor intensidade, uma vez que tais superfícies são mais compactas que a 110, e a possibilidade do “trapping” desta espécie (H_{ads}) durante o processo de adsorção entre a Pt e as ilhas de Os ocorreria com menor frequência.

Figura 16 – VCs obtidos em H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ para diferentes graus de recobrimento dos depósitos de Os.

Por meio de uma comparação da carga de adsorção de hidrogênio da Pt(110)/Os com a da Pt(110), determinou-se o grau de recobrimento de hidrogênio através da equação abaixo:

$$\theta_H = \frac{Q_H^{Pt/Os}}{Q_H^{Pt}}, \quad (7)$$

onde $Q_H^{Pt/Os}$ e Q_H^{Pt} são as cargas de dessorção de hidrogênio e do ânion (entre 0,05 e 0,15 V), após e antes da deposição de Os respectivamente. O decréscimo dos picos de adsorção hidrogênio/ânion com o aumento do tempo de deposição sugere que os átomos de hidrogênio não estão fortemente adsorvidos sobre os depósitos de Os. Desta forma, é possível estimar o grau de recobrimento por usar os valores do grau de recobrimento de hidrogênio/ânion através da equação:

$$\theta_{Os} = 1 - \theta_H \quad (8)$$

Esta equação foi usada pelo fato de que as cargas de dessorção-adsorção tanto para o hidrogênio como para o ânion contribuem na mesma extensão com a variação do recobrimento de Os.

Os valores do grau de recobrimento sobre a Pt(110) calculados através das equações 7 e 8 para os depósitos até 180s, são mostrados na Figura 17.

A área ativa do eletrodo Pt(110) utilizado foi calculada através da razão entre a carga de adsorção de hidrogênio sobre esse eletrodo e a carga teórica que é de $148 \mu\text{C cm}^{-2}$. Dessa forma, a carga de adsorção de hidrogênio encontrada sobre Pt(110) foi de $31,6 \mu\text{C}$ e a área ativa em torno de $0,21 \text{ cm}^2$.

Figura 17 – Graus de recobrimento das espécies de Os sobre Pt(110) obtidos em H_2SO_4 vs. tempo de deposição espontânea.

A tendência de saturação da superfície da Pt(110) é claramente observada na curva da Figura 17. O gráfico foi obtido através da média de três determinações experimentais para cada tempo de deposição, e um valor máximo do grau de recobrimento de 0,84 ML (Monolayer) foi obtido após 180s de deposição espontânea. Este comportamento está de acordo com a literatura¹⁶ e corrobora com a afirmação de que ocorre a mesma contribuição da adsorção de hidrogênio e do ânion para todos os tempos de deposição de Os.

Para o depósito obtido pela aplicação do potencial ($E_{a.p.} = 0,05$ V 300 s), não é possível distinguir a contribuição real da adsorção de hidrogênio, tornando-se muito difícil determinar a quantidade de Os. Por isso, parte-se do pressuposto que a superfície de Pt(110) está totalmente recoberta por um filme espesso de espécies de Os, sendo sua maior parte constituída por Os

na forma metálica, visto que o potencial aplicado contribuiu para formação desta última espécie. O fator de rugosidade para esse eletrodo em relação à Pt(110) foi cerca de 4 vezes maior.

3.1.2 – Eletrooxidação de Etanol sobre Pt(110)/Os em H₂SO₄

A eletrooxidação de etanol foi estudada a fim de correlacionar a atividade catalítica dos diversos eletrodos obtidos como uma função do grau de recobrimento de Os.

A Figura 18 mostra o perfil voltamétrico da eletrooxidação de etanol sobre Pt(110) e Pt(110)/Os. Para todas as curvas obtidas, foi levada em consideração apenas a varredura anódica, a fim de verificar a atividade catalítica do eletrodo quanto à tolerância deste ao “envenenamento” catalítico.

O perfil voltamétrico da Pt(110) possui um pico anódico em 0,72 V, sendo este menor quando comparado com os eletrodos modificados. O VC reverso apresenta uma “hysteresis” entre a varredura positiva e negativa (inserido na Figura 18). O pico catódico é maior e aparece deslocado para potenciais menores, tendo um máximo em 0,67 V. Este fato é característico de todas as varreduras inversas e pode ser atribuído à adsorção de etanol sobre uma quantidade maior de sítios ativos de Pt que estão livres. Ademais, neste processo o óxido de Pt formado na superfície durante a varredura não

é reduzido na mesma região de potenciais de sua formação, e uma vez que o etanol volte a se adsorver sobre a superfície de Pt, é rapidamente oxidado.

No processo anódico, tal adsorção sobre os sítios de Pt é dificultada pelo fato de a molécula de etanol competir concomitantemente com a adsorção de água, CO e outras espécies que se formam como intermediários durante o curso da reação. Também outro ponto que contribui para a obtenção de valores de corrente menores é que a formação de óxidos de Pt por parte das moléculas de água, que proveriam o oxigênio para a oxidação do álcool, só ocorre em potenciais acima de 0,8 V.

A maioria dessas espécies é oxidada a CO_2 em potenciais altos ($\approx 0,78$ V), liberando, assim, os sítios ativos e aumentando a eficiência da oxidação de etanol na varredura catódica.

Figura 18 – Varredura anódica da oxidação de etanol sobre Pt(110)/Os em diferentes tempos de deposição ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solução $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$).

Os estudos da atividade catalítica da Pt modificada por Os em diferentes tempos de deposição espontânea mostram um valor de densidade de corrente significativo tanto para o pico anódico ($\approx 0,72$ V) como para potenciais menores, quando comparado com o valor do eletrodo não modificado. Isto mostra que há deslocamento da oxidação de intermediários de reação para potenciais mais negativos, indicando uma maior atividade para essas superfícies modificadas e uma maior tolerância ao “envenenamento” por espécies fortemente adsorvidas formadas em potenciais menores que 0,75 V.

Após alcançar um $\theta_{Os} = 0,84$ ML obtém-se o maior pico de oxidação ($\approx 0,72$ V), e em baixos potenciais ($\approx 0,4$ V) as correntes também aumentam significativamente, evidenciando a formação de intermediários de reação que se formam mais rapidamente do que em outros tempos de deposição.

Curiosamente, as densidades de corrente observadas para o depósito espesso não são baixas quando comparadas com os resultados obtidos para Pt(111)/Os e Pt(100)/Os nas mesmas condições.¹⁶ Este fato, porém, não seria esperado, uma vez que a superfície é completamente recoberta por Os e nestas condições o eletrodo não poderia apresentar atividade significativa. Uma possível explicação para isto pode ser feita em termos do aumento da área superficial.

Como pode ser visto no VC para esse depósito (Figura 16), as densidades de corrente na região de dupla-camada são maiores que as dos demais depósitos.

As curvas cronoamperométricas para oxidação de etanol obtido para Pt(110) e Pt(110)/Os estão apresentadas na Figura 19. Essas curvas

confirmam que o melhor desempenho foi observado para os eletrodos modificados. Quando o eletrodo é polarizado em 0,55 V após 1200s, os depósitos obtidos com graus de recobrimento de Os $\theta_{Os} = 0,45$ ML e $\theta_{Os} = 0,67$ ML mostram as maiores densidades de corrente. Um comportamento similar foi observado quando as curvas cronoamperométricas foram obtidas em 0,65 V. As densidades de corrente após $\theta_{Os} = 0,67$ ML nesse potencial é quase três vezes maior que em 0,55 V para o mesmo depósito.

Estes resultados estão de acordo com o mecanismo bifuncional para a oxidação de etanol sobre eletrodos modificados proposto na literatura [13-14,70]. A atividade máxima alcançada após $\theta_{Os} = 0,67$ ML pode ser associada ao estado químico do Os, já que a distribuição do estado de oxidação das espécies de Os contém Os^{4+} (como OsO_2) e Os^0 (espécie metálica) e o aumento da atividade catalítica é associado à presença de Os metálico.¹⁶⁻¹⁷

Figura 19 – Curvas cronoamperométricas de oxidação do etanol sobre Pt(110) e Pt(110)/Os em 0,55 e 0,65 V ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$).

Semelhantemente, Tremiliosi-Filho *et al.* [13-14] têm observado o mesmo comportamento para Pt(100)/Os obtido por deposição espontânea, quando após 60s de deposição de Os é obtido um eletrodo com melhor atividade catalítica, assim como o relatado neste estudo. Um importante pré-

requisito para alcançar uma maior atividade para oxidação de etanol é alcançar uma superfície que contenha um maior caráter metálico. Desta forma, o mecanismo bifuncional parece esclarecer o aumento da atividade do eletrodo.

Quando o Os metálico está presente sobre a superfície da Pt e alcança o potencial de formação de óxido, a ligação C—C é quebrada mais facilmente sobre os sítios da Pt, formando intermediários de reação tais como CO_{ads} e espécies CH_x , bem como o produto final (CO_2).

Um gráfico contendo as densidades de corrente após 1200s *vs.* os potenciais de polarização (0,55 e 0,65 V) como uma função da deposição de Os é mostrado na Figura 20.

Figura 20 – Histograma das densidades de corrente das curvas cronoamperométricas obtidas sobre Pt(110) e Pt(110)/Os após 1200 s de polarização em 0,55 e 0,65 V ($0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

3.1.3 – Caracterização dos Depósitos de Os sobre Pt(110) em HClO₄

Um estudo da caracterização dos depósitos de Os sobre Pt(110) foi realizado sobre outro eletrólito suporte, no caso o HClO₄ (0,1 mol L⁻¹), para observar possíveis mudanças no grau de recobrimento, quando se muda o eletrólito. Os procedimentos experimentais adotados foram os mesmos descritos na seção 3.1.1.

O cálculo da área ativa do eletrodo Pt(110) em HClO₄ foi realizado a partir da razão entre a carga de adsorção de hidrogênio sobre esse eletrodo e a carga teórica que é de 148 $\mu\text{C cm}^{-2}$. Assim, a carga de adsorção de hidrogênio encontrada sobre Pt(110) foi de 36,0 μC e a área ativa em torno de 0,24 cm². A Figura 21 apresenta os VCs de caracterização da Pt(110) modificada por Os.

Figura 21 – VCs obtidos em HClO₄ (0,5 mol L⁻¹) a 0,05 V s⁻¹ para diferentes graus de recobrimento dos depósitos de Os.

De acordo com a Figura 21, o principal pico de adsorção de hidrogênio e ânions é observado em 0,14 V e um menos intenso em 0,22 V, de onde se obtiveram os graus de recobrimento. Estes, por sua vez decrescem com o aumento de deposição de Os. Em 0,65 V, observa-se que há um aumento da densidade de corrente em função da quantidade de Os sobre a superfície da Pt(110). Tal fato, como foi discutido anteriormente, pode estar associado ao aprisionamento de H_{ads} entre as ilhas de Os e sítios de Pt que estão abaixo da primeira camada da superfície.

Outro fato que merece destaque é que, quando comparado aos demais depósitos, o depósito de Os espesso, obtido aplicando-se potencial ($E_{a.p.} = 0,05$ V) durante 300s, sofre influência da rugosidade ocasionada pela grande quantidade de Os formada sobre a Pt(110), causando aumento significativo da corrente

Na Figura 22 são apresentados os valores dos graus de recobrimento em função do tempo de deposição de Os obtidos em $HClO_4$. Observa-se que esses graus de recobrimento não diferem daqueles em H_2SO_4 quando se variam os tempos de deposição entre 10 e 180s.

Além disso, é possível observar que o grau de recobrimento aumenta gradativamente com o tempo de deposição, atingindo um valor máximo após 180s. No caso do depósito obtido aplicando-se potencial, os altos valores de corrente encontrados dificultaram o processo de integração do pico de adsorção de hidrogênio e ânions. Uma vez que não se identifica claramente onde ocorre tal pico, admite-se que a superfície esteja totalmente recoberta por várias camadas de Os, já que o fator de rugosidade calculado foi da ordem de 40 vezes maior que o da Pt(110) não modificada.

Quando se comparam os valores do fator de rugosidade dos eletrodos espessos em eletrólitos diferentes, observa-se que em HClO_4 o valor é 10 vezes maior que em H_2SO_4 . Uma explicação razoável para isso pode estar no fato de que o ânion HClO_4^- não se adsorve, enquanto a adsorção do ânion HSO_4^- compete com a adsorção de H, de forma que a quantidade de H adsorvida sobre o eletrodo espesso em HClO_4 é muito maior que em H_2SO_4 .

Figure 22 – Graus de recobrimento das espécies de Os sobre Pt(110) obtidos em HClO_4 vs. tempo de deposição espontânea.

3.1.4 – Eletrooxidação de Etanol sobre Pt(110)/Os em HClO_4

Após a caracterização superficial dos depósitos de Os, foram realizados os VCs de oxidação de etanol conforme mostrado na Figura 23.

Figura 23 – Varredura anódica para a oxidação do etanol sobre Pt(110) e Pt(110)/Os (0,5 mol L⁻¹ CH₃CH₂OH + 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ solução. $v = 0,02$ V s⁻¹).

Os VCs de oxidação de etanol sobre os eletrodos modificados por Os mostraram que esses eletrodos apresentaram melhores atividades catalíticas que o eletrodo não modificado. Verificou-se ainda que, em regiões de baixo potencial em torno de 0,4 V, o eletrodo que apresenta um grau de recobrimento de 0,36 ML possui melhor desempenho que os demais. Se comparados os valores de corrente desse eletrodo com aqueles obtidos em H₂SO₄, verifica-se que em HClO₄ as densidades de corrente foram maiores, uma vez que a adsorção de ânions percloratos sobre Pt se dá com menos intensidade que os ânions HSO₄⁻ provenientes do ácido sulfúrico.

Sendo assim, pode-se afirmar que os graus de recobrimento sofrem influência por parte do eletrólito utilizado. Quando se prepara uma solução

de Os em HClO_4 a fim de modificar os eletrodos de Pt(110), observa-se que em tempos menores de deposição já se têm valores de graus de recobrimento superiores a quando se utiliza uma solução de Os em H_2SO_4 .

Quando se obteve um depósito de Os espesso por meio de um potencial aplicado e tal superfície foi caracterizada em HClO_4 , as correntes foram significativamente maiores que aquelas obtidas em H_2SO_4 , em função de a rugosidade ser alta (Figura 21). Entretanto, o VC de oxidação obtido sobre esse depósito apresentou menor atividade catalítica.

Após os estudos voltamétricos de oxidação de etanol, realizaram-se experimentos de cronoamperometria de oxidação em 0,55 e 0,65 V. A Figura 24 mostra as densidades de corrente para vários graus de recobrimento em função do tempo.

Como discutido na seção 3.1.2, era previsível que os valores de densidades de corrente obtidos sobre eletrodos em 0,55 V fossem menores que em 0,65 V, uma vez que na região de 0,65 V se dá o processo de oxidação de espécies de Os no estado metálico para formação de óxidos de Os ($\text{Os} \rightarrow \text{OsO}_2$). Tal fato contribui para a ocorrência do mecanismo bifuncional e, assim, o aumento da atividade nesta faixa de potencial.

Figura 24 – Curvas cronoamperométricas de oxidação do etanol sobre Pt(110) e Pt(110)/Os em 0,55 e 0,65 V ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$).

Na figura 25, apresenta-se um gráfico das densidades de corrente dos potenciais estudados após 1200s em função do grau de recobrimento das espécies de Os. De acordo com o gráfico, as maiores densidades de corrente

foram obtidas em $\theta_{Os} = 0,12$ ML e $\theta_{Os} = 0,36$ ML sobre os eletrodos modificados em 0,55 e 0,65 V respectivamente.

Com relação ao eletrodo espesso, o valor de corrente apresentado é significativo, sendo maior que o da Pt(110). O mesmo aconteceu quando se usou H_2SO_4 . Como argumentado anteriormente, a possível causa para este eletrodo apresentar uma reatividade ainda alta, não estaria possivelmente no fato de haver um alto grau de recobrimento, mas pelo aumento da área superficial e ativa do eletrodo. Este, devido à reconstrução da sua superfície durante o processo de deposição de várias monocamadas de Os.

Figura 25 – Histograma das densidades de corrente das curvas cronoamperométricas obtidas sobre Pt(110) e Pt(110)/Os após 1200 s de polarização em 0,55 e 0,65 V ($0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

3.2 – Estudo Espectroscópico da Eletrooxidação de Etanol sobre Pt(110)/Os

Esta seção enfatiza o estudo espectroscópico (FTIR *in situ*) da reação de oxidação de etanol sobre Pt(110) modificada por Os em diversos graus de recobrimento.

Primeiramente, foram obtidas séries de espectros entre os potenciais 0,05 – 1,0 V, sobre o eletrodo de Pt(110) e o de Pt(110) modificado por Os, utilizando-se uma janela prismática de CaF_2 . Em um segundo momento, usou-se uma janela plana de ZnSe, a fim de se registrarem os espectros numa região de interesse, com números de onda menores que 1000cm^{-1} , os quais não eram alcançados através da primeira janela. Outras bandas também foram monitoradas mediante o uso dessa segunda janela, tais como: i) a banda atribuída à ligação C—C—O de acetaldeído formada sobre o eletrodo em 933 cm^{-1} ; ii) a banda atribuída ao grupo COOH de ácido acético; e iii) a banda correspondente ao grupo C=O correspondente ao acetaldeído e ácido acético.

As bandas dos espectros de FTIR a serem analisadas e discutidas serão aquelas que envolvam os principais intermediários e produtos de reação, conforme pode ser visto na Tabela 1.

Tabela I: Atribuição de bandas para os intermediários e produtos de reação de eletrooxidação etanol [8,10]

Frequência (cm⁻¹)	Espécie	Referência
2340	CO ₂ (estiramento assimétrico)	
2050	CO _{linear} (estiramento C—O)	
1850	CO _{ponte}	
1710	C=O (estiramento do grupo carbonila)	
1100	Perclorato (estiramento Cl-O)	
1290	Ácido acético (grupo —COOH)	
933	Acetaldeído (estiramento assimétrico do grupo C—C—O)	

Ademais, outras bandas que não estão citadas na Tabela I e que foram observadas em estudos anteriores [50,70] demonstram que a molécula de etanol é consumida ao longo do potencial, uma vez que ocorre formação de espécies CH_x com o aparecimento de duas bandas C—H que estão em 2980cm⁻¹ e 2900cm⁻¹. Estas correspondem respectivamente às espécies CH₃ e CH₂ [8,86]. A intensidade da banda de ClO₄⁻ (1100cm⁻¹) aumenta com o potencial devido à entrada dessas espécies na camada fina do eletrólito, a fim de compensar a perda de carga durante o processo de saltos potencioestáticos no sentido anódico.

Os espectros de FTIR obtidos na região das bandas de CO_{ponte}, CO_{linear} e CO₂ estão apresentados na Figura 26.

Figura 26 – Séries de espectros de FTIR *in situ* (256 varreduras, 8 cm^{-1} , CaF_2) obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de etanol sobre: **a.** Pt(110) e Pt(110)/Os; **b.** $\theta_{\text{Os}} = 0$, 12; **c.** $\theta_{\text{Os}} = 0,36$; **d.** $\theta_{\text{Os}} = 0,51$; **e.** $\theta_{\text{Os}} = 0,61$; **f.** $\theta_{\text{Os}} = 0,80$; **g.** Espesso.

A partir dos espectros da Figura 26, é possível acompanhar as variações das intensidades de banda das espécies ($\text{CO}_{\text{linear}}$ e CO_2) formadas durante a oxidação de etanol sobre os diversos eletrodos modificados por Os.

A princípio, a fim de interpretar melhor os espectros obtidos na Figura 26, as intensidades de banda de $\text{CO}_{\text{linear}}$ e CO_2 foram integradas, e as curvas podem ser vistas na Figura 27.

De uma forma geral, conforme pode ser visto na Figura 27, os valores das curvas das intensidades de banda tanto para $\text{CO}_{\text{linear}}$ como CO_2 mostraram-se maiores sobre alguns eletrodos modificados por Os, ocorrendo algumas exceções que serão discutidas mais à frente. Além disso, o decréscimo da banda de $\text{CO}_{\text{linear}}$, que se dá por volta de 0,40-0,45 V, é acompanhado pelo aumento da intensidade de banda de CO_2 na mesma faixa de potencial. Assim, sugere-se que a formação de CO_2 neste estágio inicial provém do $\text{CO}_{\text{linear}}$ formado sobre a superfície.

Mediante uma análise individual para a banda de $\text{CO}_{\text{linear}}$ em função do potencial e dos diversos graus de recobrimento obtidos, é possível observar que a partir de 0,2 V já se tem CO adsorvido sobre a superfície da Pt(110), indicando quebra da ligação C—C da molécula de etanol em baixos potenciais. Quando o eletrodo é modificado por Os entre 0,36 – 0,80 ML, há maior formação de $\text{CO}_{\text{linear}}$, com exceção do eletrodo recoberto totalmente por Os. Neste caso, não há formação de $\text{CO}_{\text{linear}}$, apenas ocorrendo a produção de CO_2 .

A maior quantidade de $\text{CO}_{\text{linear}}$ é encontrada sobre os eletrodos com graus de recobrimento entre 0,36 e 0,80, sendo que, ao longo do potencial, o

perfil das curvas das intensidades de banda não mostram ter o mesmo comportamento.

Para um $\theta_{Os} = 0,36$ e $0,51$ ML, os perfis das curvas são similares. Quando a superfície da Pt(110) atinge um recobrimento de Os entre $0,61$ e $0,80$ ML, as quantidades de CO_{linear} ainda continuam altas. Contudo, em $\theta_{Os} = 0,61$ ML, diferentemente dos demais eletrodos, em vez de as quantidades de CO_{linear} diminuírem drasticamente, essas ainda permanecem constantes e com valores consideráveis. Assim, considera-se que parte do CO_{linear} formado pode ainda estar sendo convertido em CO_2 , o que não se percebe nos demais eletrodos, uma vez que em altos potenciais não há mais ocorrência de CO_{linear} e então o CO_2 formado provém de outras espécies.

De acordo com a Figura 27, as curvas para a formação de CO_2 possuem comportamento semelhante. Essas, porém, começam a aumentar por volta de $0,45$ V, mesmo após os eletrodos de Pt(110) terem sido modificados por Os.

Figura 27 – Curvas de intensidade das bandas de CO linear ($\blacksquare$) em 2040 cm^{-1} e CO_2 ($\bullet$) em 2340 cm^{-1} em função do potencial, calculadas a partir dos espectros de FTIR obtidos da Figura 25, durante a oxidação do etanol sobre Pt(110) e Pt(110)/Os.

Sobre Pt(110), as intensidades de banda de CO₂ mostraram-se menores que as dos eletrodos de Pt(110) modificados por Os, evidenciando que a modificação da Pt por esse metal facilita de certa forma, em baixos potenciais, a quebra da ligação C—C do etanol através de um efeito que difere do bifuncional.

A maior intensidade da banda de CO₂ é obtida sobre a superfície com um $\theta_{Os} = 0,80$ ML. Este fato se mostra um tanto intrigante, já que tais superfícies teriam poucos sítios ativos de Pt para que ocorresse a adsorção da molécula de etanol. Possivelmente, os altos valores dessa banda nesse grau de recobrimento se devem à oxidação de outros intermediários de reação formados durante a oxidação de etanol, tais como: acetaldeído e/ou ácido acético. Isto será confirmado logo mais à frente através dos resultados das intensidades de banda para esses dois intermediários de reação.

Quando se consideram os valores de intensidades de banda para o eletrodo espesso, ainda se observa uma atividade catalítica, mesmo que pequena e sutil, na oxidação de etanol. Não se observa, porém, a formação de CO_{linear} sobre essa superfície ao longo dos saltos potencioestáticos aplicados. Desta forma, a oxidação de etanol direto a CO₂ provém de vias paralelas, de modo que não se passa pela formação de CO_{linear}.

Os resultados de FTIR sobre a formação de CO_{linear} e CO₂ apresentados nesta seção se mostram relevantes, uma vez que é possível monitorar a formação destes em função do potencial aplicado e dos diversos graus de recobrimento. Até então, tem-se visto que o eletrodo apresenta melhor atividade para produção dessas duas espécies quando é modificado por Os. Ademais, a formação de CO₂ muitas vezes não provém apenas de CO_{linear}, o

que torna necessário analisar outros intermediários de reação formados durante a reação de oxidação de etanol.

Assim, aponta-se que, com o intuito de observar bandas de espécies importantes, tais como acetaldeído e ácido acético, faz-se necessário o uso de uma janela de ZnSe. A banda em 1710 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo C=O da carbonila. Entretanto, tal grupo está presente tanto em acetaldeído (933 cm^{-1}) como em ácido acético (1290 cm^{-1}). Uma forma de analisar as bandas desses dois intermediários separadamente é também através da janela de ZnSe, pois esta possui maior extensão do número de onda do espectro analisado, indo de 4000 a 800 cm^{-1} .

Os grupos de espectros obtidos usando a janela de ZnSe são apresentados na Figura 28. A fim de visualizar melhor a formação de acetaldeído e ácido acético são mostradas nas Figuras 29 e 30, respectivamente, as curvas de intensidades de banda dessas espécies obtidas em função do potencial e dos graus de recobrimento de Os.

Figura 28 – Séries de espectros de FTIR *in situ* (256 varreduras, 8 cm⁻¹, ZnSe) obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de etanol sobre: **a.** Pt(110) e Pt(110)/Os; **b.** $\theta_{Os} = 0, 12$; **c.** $\theta_{Os} = 0,36$; **d.** $\theta_{Os} = 0,51$; **e.** $\theta_{Os} = 0,61$; **f.** $\theta_{Os} = 0,80$; **g.** Espesso.

Figura 29 – Curvas de intensidade da banda de acetaldeído em 933 cm⁻¹ em função do potencial, calculadas a partir dos espectros de FTIR obtidos da Figura 27, durante a oxidação do etanol sobre Pt(110) (●) e Pt(110)/Os (■).

Na Figura 29, observa-se que a banda de acetaldeído surge por volta de 0,45 V para graus de recobrimento de Os que variam de 0,10 a 0,51 ML. Acima de 0,81 ML o potencial para formação desse intermediário decresce por cerca de 0,2 V. Quando se atingem potenciais entre 0,5 – 0,75 V há um aumento significativo da intensidade de banda de acetaldeído sobre os eletrodos de Pt(110) modificados por Os. Em baixo grau de recobrimento (0,10 ML) a quantidade de acetaldeído é menor que a da Pt(110) não modificada. Para graus de recobrimento em 0,36 e 0,61 ML, os perfis das curvas são muito similares, não ocorrendo alterações grosseiras dos valores de intensidades de banda quando comparados aos da Pt(110).

Quando se alcança 0,51 ML de Os há um aumento de acetaldeído já em baixos potenciais, atingindo um máximo em 0,8 V. Diferentemente dos resultados apresentados aqui, para os eletrodos com 0,80 e 1,0 ML a formação de acetaldeído surge rapidamente em baixos potenciais com valores maiores que os demais eletrodos. No caso de 0,80 ML, a curva atinge um máximo em 0,55 V e, sobre o eletrodo praticamente recoberto por Os, este valor é deslocado para 0,65 V. Embora ocorra formação antecipada de acetaldeído sobre estes eletrodos, as quantidades geradas foram inferiores às dos demais eletrodos, com exceção do eletrodo obtido com baixo grau de recobrimento (0,12 ML).

Para potenciais entre 0,75 – 0,9 V as intensidades de banda de acetaldeído sobre alguns eletrodos (0,36; 0,51; 0,61; 0,80 ML e espesso) passam a decrescer, enquanto a de ácido acético passa a aumentar, conforme o gráfico mostrado na Figura 30.

Da mesma forma que se analisou o comportamento da banda de acetaldeído, a Figura 30 apresenta as curvas de intensidade da banda de ácido acético (1290 cm^{-1}) em função do potencial.

Figura 30 – Curvas de intensidade da banda de ácido acético em 1290 cm^{-1} em função do potencial, calculadas a partir dos espectros de FTIR obtidos da Figura 27, durante a oxidação do etanol sobre Pt(110) (●) e Pt(110)/Os (■).

Como pode ser visto na Figura 30, a banda relacionada ao ácido acético surge, de uma forma geral, em potenciais em torno de 0,55 V, aumentando significativamente até 1,0 V. Apenas para um $\theta_{Os} = 0,80$ ML, ocorre uma saturação da quantidade de ácido acético por volta de 0,9 V e ela passa a diminuir. De acordo com o que é evidenciado pelas curvas, a formação de ácido acético sempre é favorecida independentemente da quantidade de Os presente sobre o eletrodo, ou seja, quanto mais se adiciona Os sobre a Pt(110) maiores são as quantidades de ácido acético formado.

Outro ponto a ser destacado é que a produção de ácido acético provém da oxidação de acetaldeído, visto que em certos eletrodos ocorre o aumento da banda de ácido acético paralelamente ao decréscimo da banda de acetaldeído em altos potenciais (Figura 29).

Quando se tem um baixo recobrimento, as quantidades de ácido acético formado sobre o eletrodo são menores que a da Pt(110). De acordo com a análise das superfícies com graus de recobrimento de Os entre 0,36 ML a espesso, as intensidades de banda foram maiores que as da Pt(110) não modificada. Para $\theta_{Os} = 0,80$ ML e espesso, a formação de ácido acético surge no espectro a partir de 0,4 V, ou seja, a cerca de 0,2 V a menos que os demais eletrodos. Tal fato demonstra que sobre superfícies com alto grau de recobrimento de Os a oxidação de etanol é favorecida diretamente a ácido acético. Outro aspecto relevante sobre o eletrodo totalmente recoberto por Os é que não se observa formação de CO_{linear} , conforme exposto na Figura 27, mas observa-se formação de CO_2 em potenciais acima de 0,45 V. Logo,

conclui-se que o ácido acético, que também está sendo formado nesta faixa de potencial, está sendo oxidado a CO_2 .

3.3 – Correlação dos Estudos Espectroscópicos e Eletroquímicos na Oxidação de Etanol sobre Pt(110)/Os

Os resultados de análise da banda de $\text{CO}_{\text{linear}}$, CO_2 , acetaldeído e ácido acético obtidos nos espectros de FTIR podem ser utilizados com o objetivo de se estabelecer uma correlação com as densidades de corrente de oxidação de etanol mostradas na Figura 23.

As curvas de intensidade de banda para $\text{CO}_{\text{linear}}$ (Figura 27) surgem nas séries de espectros de FTIR logo em baixos potenciais. Quando o eletrodo é modificado por Os numa faixa de recobrimento de 0,36 a 0,80 ML, há um aumento da produção de $\text{CO}_{\text{linear}}$ em baixos potenciais em relação ao eletrodo de Pt(110) não modificado. Possivelmente, as correntes de oxidação obtidas nos VCs nesta mesma faixa de potencial se devem à formação de $\text{CO}_{\text{linear}}$, evidenciando que o Os adicionado sobre Pt(110) facilita de alguma forma a quebra de ligação C—C. Contudo, sobre um eletrodo totalmente recoberto por Os, a oxidação de etanol não passa pela formação de CO indo diretamente para CO_2 , indicando que a molécula permanece com a ligação C—C intacta.

De acordo com as intensidades de banda de CO_2 (Figura 27), o aparecimento desse produto se inicia por volta de 0,45 V, paralelamente ao

decréscimo do $\text{CO}_{\text{linear}}$. Assim, as densidades de correntes de oxidação numa faixa de potencial entre 0,2 – 0,4 V podem ser atribuídas, em sua maioria, à formação de $\text{CO}_{\text{linear}}$ e, acima deste potencial, o CO_2 formado contribui para o aumento de corrente, concomitantemente com a produção de outras espécies.

Já a análise das curvas de intensidade da banda de acetaldeído mostra que a produção deste intermediário de reação contribui para o aumento das correntes no VC a partir de 0,5 V. Assim, os valores de corrente de oxidação numa faixa de potencial entre 0,5 – 0,65 V, tanto para Pt(110) como para os eletrodos modificados por Os, não diferem muito umas das outras, e isso pode ser visto através das bandas de acetaldeído nos espectros de FTIR. As densidades de corrente sobre os eletrodos com $\theta_{\text{Os}} = 0,81$ ML e espesso em baixos potenciais provêm também da formação de acetaldeído, embora esta espécie atinja quantidades inferiores às dos demais eletrodos.

Quanto às correntes eletroquímicas obtidas acima de 0,55 V, pode-se afirmar que espécies como acetaldeído e CO_2 também estão presentes nesse potencial, mas, certamente, o que torna as curvas para os eletrodos modificados mais ascendentes (Figura 23) do que as da Pt(110) não modificada é a produção de ácido acético. Conforme mostrado pelas curvas de intensidades de banda do ácido acético na Figura 30, há formação dessa espécie em potenciais mais baixo e os valores alcançados sobre os eletrodos modificados por Os são maiores que os obtidos para Pt(110). Para os eletrodos de Pt(110) recobertos totalmente por Os sobre Pt(110), nota-se que acima de 0,7 V as correntes de oxidação são obtidas em função da grande quantidade de ácido acético. Assim, esses eletrodos favorecem a oxidação

direta de etanol a ácido acético, uma vez que a taxa de acetaldeído (Figura 29) passa a decrescer nesse potencial.

De acordo com os resultados de FTIR apresentados na seção 3.2, podem-se destacar três caminhos diferentes que envolvem a oxidação de etanol sobre Pt(110)/Os. A partir do fato de que espécies tais como $\text{CO}_{\text{linear}}$, CO_2 , CH_3CHO e CH_3COOH surgem durante a oxidação de etanol, um mecanismo simples (Figura 31) pode ser proposto, a fim de explicar o que se tem observado.

Figura 31 – Esquema geral dos diferentes caminhos de reação da eletrooxidação de etanol sobre Pt(110) e Pt(110)/Os.

No caminho 1, a molécula de etanol sofre quimiossorção dissociativa pela quebra da ligação C—C para formar $\text{CO}_{\text{linear}}$ e espécies CH_x . A maioria do CO_2 formado provém da oxidação de $\text{CO}_{\text{linear}}$. A outra porção de CO_2 indicado pela fração β surge das espécies CH_x , e essa espécie, por sua vez, pode permanecer como $(1-\beta)\text{CH}_x$ ou ainda ser oxidada a CO e posteriormente

a CO_2 . Assim, a quantidade de CO_2 formado no caminho 1 é dada por $(1 + \beta)$ CO_2 . A quantidade de CH_x que permanece sobre o eletrodo e não convertida a $\text{CO}_{\text{linear}}$ é representada com sendo $(1 - \beta)$ [50,70]. Por sua vez, $\beta \text{CO}_{\text{linear}}$ é a fração qualitativa de CH_x que inicialmente forma CO e depois CO_2 . O uso dessas frações se refere às quantidades qualitativas e não estequiométrica.

Quando se modifica a Pt(110) por Os, observa-se que há maior formação de $\text{CO}_{\text{linear}}$ em baixos potenciais para graus de recobrimento entre 0,36 e 0,80 ML. Levando-se em consideração que em 0,36 - 0,61 ML ocorre maior formação de CO numa faixa de potencial onde não se observa formação de acetaldeído, conclui-se que o CO adsorvido provém da quebra da molécula de etanol. Desse modo, um efeito do tipo ligante poderia agir nesse sentido, uma vez que o mecanismo bifuncional sobre eletrodos modificados por Os age por volta de 0,6 V. Assim, para maiores graus de recobrimento há menos sítios de Pt disponíveis, e uma provável explicação para altas quantidades de $\text{CO}_{\text{linear}}$ adsorvido sobre esses eletrodos estaria na quebra de acetaldeído já formado em baixos potenciais.

No caminho dois ocorre a formação de acetaldeído e ele é oxidado a ácido acético em potenciais mais altos. O aumento da intensidade da banda de acetaldeído para graus de recobrimento em 0,80 ML e espesso em baixos potenciais sugere que grandes quantidades de Os facilitam a oxidação de etanol a acetaldeído por uma provável mudança nas propriedades eletrônicas da Pt, facilitando dessa forma a remoção do hidrogênio ligado ao oxigênio e ao carbono primário.

O caminho três consiste na oxidação direta de etanol em altos graus de recobrimento a ácido acético, sem passar pela formação de acetaldeído. O

aumento de ácido acético em $\theta_{Os} = 0,80$ ML e espesso, numa faixa de potencial de 0,45 a 0,6 V onde também se observa a formação de acetaldeído, indica que de fato ocorre oxidação de etanol a ácido acético. Além disso, a existência de CO_2 nesse potencial sugere que ele pode provir do ácido acético que está sendo gerado concomitantemente ao acetaldeído.

3.4 – Estudo Eletroquímico da Eletrooxidação de Acetaldeído sobre Pt(110)/Os

Um estudo eletroquímico sobre a eletrooxidação de acetaldeído foi realizado sobre eletrodos Pt(110) e Pt(110) modificados por Os nas mesmas condições experimentais mencionadas na seção 3.1.3. Após a caracterização voltamétrica dos depósitos de Os sobre Pt(110) em eletrólito suporte ($HClO_4$), iniciou-se a etapa de oxidação de acetaldeído. Os VCs de oxidação de acetaldeído ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre os diversos eletrodos de Pt(110) modificados por Os estão apresentados na Figura 32.

Figura 32 – Varredura anódica da oxidação de acetaldeído sobre Pt(110)/Os em diferentes tempos de deposição ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ acetaldeído + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 solução. $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$).

Através da Figura 32, observa-se que as densidades de corrente de oxidação obtidas sobre os eletrodos são baixas. Na região de 0,10 V ocorre um pico que normalmente seria atribuído à adsorção de hidrogênio sobre Pt(110), e à medida que ocorre aumento do grau de recobrimento por Os há um decréscimo desse pico. Entretanto, conforme visto nos espectros de FTIR para a oxidação de acetaldéido, as densidades de corrente na faixa de 0,05 – 0,2 V onde está o pico em 0,10 podem vir a ter, além da contribuição da adsorção de hidrogênio, a adsorção de outras espécies que estão fortemente adsorvidas sobre o eletrodo já nessa faixa de potencial.

Pode-se destacar ainda que, acima de 0,3 V, as densidades de corrente sobre os eletrodos Pt(110)/Os passam a aumentar com o potencial até 0,8 V. Embora os valores de corrente não sejam tão altos quanto aqueles

encontrados na oxidação de etanol, observa-se que a modificação da Pt(110) por Os faz com que haja tal aumento em baixo potencial, enquanto para a Pt(110), as densidades de corrente acima de 0,3 V continuam sendo quase constantes.

Portanto, o Os adicionado sobre Pt(110) aumenta a atividade catalítica do eletrodo na reação de oxidação de acetaldeído, principalmente para os graus de recobrimento entre 0,36 – 0,61 ML. Quando se obtém um depósito espesso, o VC de oxidação de acetaldeído atinge valores de densidade de corrente desproporcionais aos demais eletrodos, devido à grande área superficial obtida conforme foi apresentada através dos VCs de caracterização deste depósito na Figura 21.

Após a VC de oxidação, foram realizadas as medidas cronoamperométricas em 0,65 V. As curvas de densidade de corrente em função do tempo podem ser vistas na Figura 33.

Figura 33 – Curvas cronoamperométricas de oxidação do acetaldeído sobre Pt(110) e Pt(110)/Os em 0,55 e 0,65 V (0,5 mol L⁻¹ CH₃CHO + 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ v = 0,02 V s⁻¹).

As curvas cronoamperométricas para oxidação de acetaldeído obtidas em 0,65 V apresentam densidades de corrente baixas se comparadas às do etanol. Para o eletrodo com baixo grau de recobrimento $\theta_{Os} = 0,12$ ML, a atividade catalítica de certa forma é semelhante à da Pt(110). As densidades de corrente obtidas sobre os eletrodos com $\theta_{Os} = 0,51$; 0,61 e 0,80 ML são semelhantes entre si e maiores que as dos demais eletrodos, estas obtidas de forma espontânea. O depósito espesso apresentou maior atividade catalítica na reação de oxidação de acetaldeído. Os valores das correntes após 1200s são visualizados melhor no gráfico apresentado na Figura 34.

Figura 34 - Histograma das densidades de corrente das curvas cronoamperométricas obtidas sobre Pt(110) e Pt(110)/Os após 1200 s de polarização em 0,65 V (0,1 mol L⁻¹ HClO₄ + 0,5 mol L⁻¹ CH₃CHO).

3.5 – Estudo Espectroscópico da Eletrooxidação de Acetaldeído sobre Pt(110)/Os

Da mesma forma que para a eletrooxidação de etanol sobre Pt(110)/Os, foram obtidos os espectros de FTIR para os eletrodos até aqui estudados na eletrooxidação de acetaldeído. As coleções de espectros levando-se em consideração a banda de CO_{linear} e CO₂ podem ser vistos na Figura 35 e 36. A partir das séries de espectros obtidos, foi possível traçar nessas figuras um gráfico das curvas de intensidade de bandas de CO_{linear} (Figura 37) e CO₂.

Figura 35 – Séries de espectros de FTIR *in situ* destacando a banda de $\text{CO}_{\text{linear}}$ (32 varreduras, 8 cm^{-1} , CaF_2) obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de acetaldeído sobre: **a.** Pt(110) e Pt(110)/Os; **b.** $\theta_{\text{Os}} = 0, 12$; **c.** $\theta_{\text{Os}} = 0,36$; **d.** $\theta_{\text{Os}} = 0,51$; **e.** $\theta_{\text{Os}} = 0,61$; **f.** $\theta_{\text{Os}} = 0,80$; **g.** Espesso.

Figura 36 – Séries de espectros de FTIR *in situ* destacando a banda de CO₂ e ácido acético (32 varreduras, 8 cm⁻¹, CaF₂) obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de acetaldeído sobre: **a.** Pt(110) e Pt(110)/Os; **b.** $\theta_{Os} = 0, 12$; **c.** $\theta_{Os} = 0,36$; **d.** $\theta_{Os} = 0,51$; **e.** $\theta_{Os} = 0,61$; **f.** $\theta_{Os} = 0,80$; **g.** Espesso.

Figura 37 – Curvas de intensidade de bandas de CO_{linear} (■) em 2040 cm⁻¹ e CO₂ (●) em 2340 cm⁻¹ em função do potencial, calculadas a partir dos espectros de FTIR obtidos da Figura 33 e 34, durante a oxidação de acetaldeído sobre Pt(110) e Pt(110)/Os.

Para os espectros da banda de $\text{CO}_{\text{linear}}$ apresentados na Figura 35 foi necessário aplicar um tratamento especial, uma vez que em 0,05 V essa banda era bipolar, indicando adsorção de CO no espectro de referência. O tratamento aplicado se deu da seguinte maneira: tomou-se como parâmetro um espectro obtido em 1,1 V, já que nesse potencial não havia indícios de $\text{CO}_{\text{linear}}$, de forma que os demais espectros obtidos em potenciais menores que 1,1 V foram subtraídos dele. Assim, o espectro de referência passou a ser aquele obtido em 1,1 V. Esse processo foi realizado apenas para o $\text{CO}_{\text{linear}}$, visto que apenas essa espécie era formada em baixos potenciais.

Através da Figura 37, nota-se que a formação de $\text{CO}_{\text{linear}}$ ocorre em quantidades significativas a 0,1 V, mantém-se estável até 0,6 V e a partir daí passa a decrescer. No entanto, mesmo a altos potenciais, ainda se observa a existência de baixas quantidades de $\text{CO}_{\text{linear}}$.

Uma análise geral das quantidades de $\text{CO}_{\text{linear}}$ formado sobre os eletrodos modificados por Os mostra que ao longo do potencial estudado os valores de intensidade de banda para essa espécie são semelhantes apenas para o depósito espesso em que as quantias de $\text{CO}_{\text{linear}}$ são muito pequenas.

A análise das curvas para CO_2 mostra que elas passam a surgir por volta de 0,6 V para todos os eletrodos. Assim, os valores de intensidade de banda alcançados sobre os eletrodos Pt(110)/Os foram maiores que os da Pt(110), indicando que atividade catalítica aumenta para a formação de CO_2 quando Os é adicionado. Para o depósito espesso, as quantidades de CO_2 foram pequenas.

De acordo com os resultados apresentados, a formação de CO_2 no intervalo de potencial estudado provém do $\text{CO}_{\text{linear}}$, uma vez que o aumento

da banda de CO_2 ocorre concomitantemente com o decréscimo da banda de $\text{CO}_{\text{linear}}$. Pode-se destacar que parte do CO_2 pode provir do ácido acético e esse argumento será mais bem discutido através da Figura 38, que mostra as intensidades de banda para o ácido acético.

Figura 38 – Curvas de intensidade de banda de ácido acético em 1290 cm⁻¹ em função do potencial, calculadas a partir dos espectros de FTIR obtidos da Figura 34, durante a oxidação de etanol sobre Pt(110) (●) e Pt(110)/Os (■).

Em uma análise específica da banda de ácido acético através das curvas de intensidade de banda em função do grau de recobrimento por Os (Figura 38), é possível observar que a formação dessa espécie ocorre a partir de 0,65 V, com exceção do eletrodo espesso, e os potenciais de formação do ácido acético foram deslocados cerca de 0,1 V.

Pode-se afirmar ainda que os valores de intensidade de banda alcançados sobre os eletrodos com $\theta_{Os} = 0,10$ e 0,36 ML foram similares ao da Pt(110). Para graus de recobrimento maiores ($\theta_{Os} = 0,51$; 0,61 e 0,80 ML), houve um aumento da quantidade de ácido acético formada, enquanto para um depósito espesso as quantidades de ácido acético foram menores que as dos demais eletrodos.

Assim, os resultados obtidos até o momento, levam à conclusão de que grande parte do acetaldeído oxidado sobre Pt(110) ou Pt(110)/Os produz ácido acético, sendo que a adição de Os sobre a superfície promove um aumento sutil na formação de ácido acético. Outro ponto é que as baixas densidades de corrente obtidas no VCs de oxidação mostradas na Figura 32 em potenciais entre 0,65 – 1,0 V podem ser atribuídas principalmente à formação de ácido acético, uma vez que se liberam apenas $2e^-$ por molécula de acetaldeído. Embora o CO_2 formado em altos potenciais provenha do ácido acético e durante esse processo $8e^-$ seriam liberados, tudo leva a crer que a maior parte do ácido acético se difunde pra solução, e uma pequena parte pode gerar CO_2 .

Assim sendo, pode-se estabelecer um esquema a fim de mostrar de forma simplificada os passos envolvidos na oxidação de acetetaldeído (Figura 39).

Figura 39 – Esquema geral dos diferentes caminhos de reação da eletrooxidação de acetaldeído sobre Pt(110) e Pt(110)/Os.

O mecanismo acima sugere que através do caminho 1 ocorre formação de fragmentos CH_x , com aparecimento de bandas em 3000cm^{-1} (estiramento assimétrico CH_3), 2875cm^{-1} (estiramento CH do aldeído) e 2770cm^{-1} (CH_3 estiramento simétrico), as quais podem ser vistas na Figura 40. A banda de $\text{CO}_{\text{linear}}$ surge em baixos potenciais cerca de 0,05 V, e a formação dessas espécies segue o mesmo contexto considerado para a oxidação de etanol até a formação de CO_2 . A presença de CO com uma banda bipolar em 0,05 V sobre Pt(110) demonstra que a quebra da ligação C—C do acetaldeído não demanda muita energia. Isso se torna mais evidente, pois o aumento do grau de recobrimento de Os não causa grandes variâncias na quantidade de CO formado sobre a superfície do eletrodo.

Figura 40 – Séries de espectros de FTIR *in situ* (32 varreduras, 8 cm^{-1} , CaF_2) obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de acetaldeído sobre: **a.** Pt(110) e **b.** Pt(110) em 1,1 V.

O segundo caminho demonstra que acetaldeído é oxidado a ácido acético e posteriormente a CO_2 . O eletrodo que possui uma camada espessa de Os informa sobre tal suposição, uma vez que havendo pouco $\text{CO}_{\text{linear}}$ sobre a superfície do eletrodo, conclui-se que o CO_2 produzido vem da oxidação de ácido acético.

3.6 – Estudo Eletroquímico da Eletrooxidação de Ácido Acético sobre Pt(110)/Os

Depois de realizados estudos com etanol e acetaldeído, a última molécula a ser analisada foi o ácido acético. Os VCs de oxidação de ácido acético sobre Pt(110) e Pt(110)/Os estão apresentados na Figura 41.

Figura 41 – Primeira varredura anódica da oxidação de ácido acético sobre Pt(110)/Os em diferentes tempos de deposição ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solução $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$).

Embora a concentração de íons acetato seja baixa porque o equilíbrio está deslocado para formação de ácido acético em função de a constante de dissociação (pK_a) e o pH do meio serem baixos, o pico que surge em 0,12 V é atribuída à adsorção de acetato.

De acordo com VCs obtidos para a primeira varredura anódica, a adsorção de acetato está numa faixa de potencial entre 0,1 – 0,3 V e à medida que se adiciona Os sobre a superfície da Pt(110) ocorre um decréscimo do principal pico em 0,12 V, indicando que ocorre um comportamento similar ao processo de adsorção-dessorção de hidrogênio visto em eletrólito suporte. Em regiões em torno de 0,05 V há um aumento da corrente, também observado nos VCs de caracterização dos depósitos de Os em meio ácido (Figuras 16 e 21) e que provavelmente pode ser atribuído ao aprisionamento de hidrogênio durante o processo de adsorção entre o Os depositado e os átomos de Pt em camadas abaixo dessas ilhas de Os.

Um estudo para os depósitos espessos pode ser observado nos VCs da primeira varredura anódica para esse depósito, em duas velocidades de varredura diferentes (0,02 e 0,05 V s⁻¹) inseridos na Figura 37. A eletrooxidação de ácido acético sobre esse eletrodo apresenta valores de corrente baixas ao longo do potencial estudado. O pico relacionado ao acetato desaparece, surgindo em seu lugar, um pico alargado.

Quando se faz a segunda varredura dos eletrodos modificados por Os, o aumento das correntes observado na primeira varredura em baixos potenciais deixa de existir, sendo essas iguais às do eletrodo Pt(110) não modificado. A Figura 42 apresenta os VCs para a segunda varredura anódica.

Figura 42 – Segunda varredura anódica da oxidação de ácido acético sobre Pt(110)/Os em diferentes tempos de deposição ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solução $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$).

De acordo com os VCs observado na Figura 41, nota-se que durante a segunda varredura anódica não ocorreu o aumento dos valores das correntes em baixo potencial, e o decréscimo do pico em $0,12 \text{ V}$ cai gradativamente e se torna mais visível quando se aumenta a quantidade de Os sobre o eletrodo. Uma provável explicação para esses fatos é que durante a primeira varredura os diferentes valores de corrente observados podem de alguma forma estar associados a um efeito resistivo ou de queda ôhmica, já que esses valores muitas vezes estão abaixo de zero. Durante o segundo ciclo, o eletrodo possui maior estabilidade e a resistividade causada pela solução na borda do eletrodo já não existe.

Outra explicação plausível residiria no deslocamento de hidrogênio pelos íons acetato já em potenciais baixo. Na primeira varredura anódica a

adsorção de hidrogênio é possivelmente maior que na segunda, uma vez que o eletrodo foi polarizado em 0,05 V antes de iniciar o ciclo voltamétrico. Durante a primeira varredura catódica, porém, a presença dos íons acetato sobre o eletrodo impediria a adsorção de hidrogênio e, como o tamanho do íon acetato é em muito superior ao do hidrogênio e o seu processo de difusão para camadas abaixo dos depósitos de Os é dificultado, tal efeito de aprisionamento não seria observado. Por isso, não seria possível observar o aumento de corrente na presença de íons acetato em baixos potenciais.

3.7 – Estudo Espectroscópico da Eletrooxidação de Ácido Acético sobre Pt(110)/Os

O comportamento eletroquímico da oxidação de ácido acético foi estudado através de FTIR *in situ*. Primeiramente, serão mostradas apenas as coleções de espectros relacionados à banda de CO₂, os quais estão apresentados na Figura 43.

Figura 43 – Séries de espectros de FTIR *in situ* destacando a banda de CO_2 (32 varreduras, 8 cm^{-1} , CaF_2) obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de ácido acético sobre: **a.** Pt(110) e Pt(110)/Os: **b.** $\theta_{\text{Os}} = 0, 12$; **c.** $\theta_{\text{Os}} = 0,36$; **d.** $\theta_{\text{Os}} = 0,51$; **e.** $\theta_{\text{Os}} = 0,61$; **f.** $\theta_{\text{Os}} = 0,80$; **g.** Espesso.

A fim de observar a formação de CO_2 em função do potencial e dos graus de recobrimento, serão mostradas na Figura 44 as curvas de intensidade de banda de CO_2 .

Figura 44 – Curvas de intensidade de bandas de CO_{linear} (-▲-) e CO_2 (-■-) formados sobre Pt(110)/Os e CO_2 (-●-) formado sobre Pt(110) em função do potencial, calculadas a partir dos espectros de FTIR.

De acordo com as curvas de intensidade de bandas de CO_2 obtidas dos espectros de FTIR na Figura 43, observa-se que a quantidade de CO_2 gerada na oxidação do ácido acético é pequena. Embora esses valores sejam baixos, eles não podem ser simplesmente descartados, de forma que a produção de CO_2 proveniente do ácido acético, sendo este último um intermediário da reação de eletrooxidação de etanol, pode ser assumida como uma das vias ou um dos caminhos que levam ao produto final CO_2 . Assim, assume-se que o ácido acético, além de difundir para o seio da solução, permanece em parte na superfície do eletrodo e, posteriormente, é oxidado a CO_2 .

Ao longo do potencial estudado, é possível ver que o CO_2 surge por volta de 0,6 V e aumenta gradativamente até 1,1 V. Para todos os eletrodos modificados por Os houve um aumento de CO_2 em relação ao eletrodo Pt(110) não modificado. Outra característica importante é que não se nota a formação de CO sobre os eletrodos Pt(110) e Pt(110)/Os, com exceção do eletrodo espesso, onde há o aparecimento de pequenas quantidades de $\text{CO}_{\text{linear}}$.

Portanto, os resultados até aqui mostrados apontam para algumas hipóteses sobre a quebra da molécula de ácido acético. Uma vez que houve formação de CO_2 , significa que ocorre a quebra da ligação C—C, mas não se pode afirmar que o CO_2 proveio necessariamente do radical $-\text{COOH}$, ou do radical CH_3 . Diante desse impasse foi preciso analisar a banda em 1420 cm^{-1} , que corresponde ao grupo COOH do acetato adsorvido sobre a superfície do eletrodo. As coleções de espectros referentes a essa banda são mostrados na Figura 45, e as curvas de intensidade de bandas obtidas desses espectros estão na Figura 46.

Figura 45 – Séries de espectros de FTIR *in situ* obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de ácido acético sobre: **a.** Pt(110) e Pt(110)/Os; **b.** $\theta_{\text{Os}} = 0, 12$; **c.** $\theta_{\text{Os}} = 0,36$; **d.** $\theta_{\text{Os}} = 0,51$; **e.** $\theta_{\text{Os}} = 0,61$; **f.** $\theta_{\text{Os}} = 0,80$; **g.** Espesso e **h)** CO sobre o depósito espesso, com destaque para a banda de CH_3COO^- (32 varreduras, 8 cm^{-1} , CaF_2).

Figura 46 – Curvas de intensidade de bandas de CH_3COO^- formado sobre Pt(110) (●) e Pt(110)/Os (■) em função do potencial, calculadas a partir dos espectros de FTIR.

Como pode ser visto na Figura 46, a adsorção de acetato sobre Pt(110) inicia-se por volta de 0,1 V com um rápido aumento sobre a superfície do eletrodo até 0,3 V. Após atingir um valor constante entre 0,3 e 0,5 V a intensidade da banda volta a aumentar até 0,65 V, e em 0,7 V sofre um pequeno decréscimo, passando logo em seguida a crescer de forma não muito expressiva.

De acordo com Rodes *et al* [66] a adsorção de acetato inicia antes do potencial de carga zero e acima desse potencial os valores de adsorção são excedidos. Em baixos potenciais ($\approx 0,10$ V), o início da adsorção de acetato coincide com o pico em 0,12 V conforme visto nos VCs da Figura 37 e 38. Desse modo, os valores de corrente desse pico poderiam ser atribuídos ao hidrogênio adsorvido, porém, é certo que o acetato se adsorve sobre a Pt(110) causando um deslocamento do hidrogênio adsorvido.

Outro ponto a ser destacado é que em potenciais até 0,3 V a presença de acetato é menor quando comparada a potenciais acima desse. Embora as correntes sejam menores quando se têm maiores quantidades de acetato, uma explicação para isso sugere que a adsorção de acetato é acompanhada de uma baixa transferência de carga sobre o eletrodo, mesmo em altos potenciais.

Quando se analisam as curvas de intensidade de banda para os eletrodos modificados, observa-se que à medida que se adiciona Os sobre a Pt(110) há um decréscimo na quantidade de acetato, indicando que os sítios ocupados pelas espécies de Os sobre a Pt limitam a posterior adsorção de íons acetato. Para o eletrodo espesso praticamente não há adsorção de acetato sobre Pt(110) uma vez que nenhum dos sítios de Pt se acha livre.

Diante dos resultados sobre a adsorção de acetato sobre Pt(110), nota-se que o CO_2 formado sobre altos graus de recobrimento é um indicio de que, apesar de a quantidade de acetato ser pequena e significativa a quantidade de CO_2 gerada, uma das vias para formação de CO_2 pode estar associada ao radical $-\text{CH}_3$, uma vez que o grupo $-\text{COOH}$ não se acha presente em quantidades significativas para justificar o aumento do produto final, CO_2 . O espectro na Figura 47 mostra as bandas atribuídas ao estiramento do grupo metil.

Figura 47 – Séries de espectros de FTIR *in situ* obtidos em uma série de saltos de potenciais para oxidação de ácido acético sobre Pt(110), destacando a banda do grupo CH_3 (32 varreduras, 8 cm^{-1} , CaF_2).

t

CAPÍTULO IV

4 – CONCLUSÃO

De acordo com os resultados eletroquímicos e espectroscópicos da eletrooxidação de etanol, acetaldeído e ácido acético sobre Pt(110)/Os apresentados no Capítulo III, pode-se concluir:

Etanol

Os resultados eletroquímicos em HClO_4 mostram que a eletrooxidação de etanol sobre os eletrodos modificados por Os apresentam densidades de corrente maiores que a Pt(110) para graus de recobrimento em torno de 0,51-0,61 ML. Quando se muda o eletrólito, nesse caso H_2SO_4 , para $\theta_{\text{Os}} = 0,67$ ML, observa-se um melhor desempenho na oxidação de etanol.

A partir dos resultados de FTIR *in situ*, depreende-se que a reação de oxidação de etanol difere em seus caminhos de acordo com o grau de

recobrimento de Os, de forma que três caminhos são propostos para essa reação. O caminho um sugere que ocorre quebra da ligação C—C com maior intensidade formando espécies como $\text{CO}_{\text{linear}}$ e CH_x em graus de recobrimento entre 0,36 a 0,80 ML, podendo posteriormente formar CO_2 . O caminho dois mostra que ocorre formação de acetaldeído a partir de 0,4 V sobre os eletrodos Pt(110) e Pt(110)/Os, e a baixos potenciais sobre eletrodos com $\theta_{\text{Os}} > 0,80$ ML. Pode haver ainda a produção de CO e ácido acético a partir dessa via. O caminho três apresenta a produção de CO_2 proveniente da oxidação de etanol diretamente a ácido acético sobre eletrodos com alto grau de recobrimento.

Acetaldeído

O estudo realizado com acetaldeído mostrou que o desempenho na oxidação desse orgânico foi maior para os eletrodos modificados por Os, embora as densidades de corrente sejam muito baixas em função da menor quantidade de elétrons envolvidos no processo de oxidação dessa molécula em outros intermediários e no produto final CO_2 . Assim, foi proposto um esquema mostrando os caminhos com seus intermediários formados. O caminho um mostra a formação de $\text{CO}_{\text{linear}}$, espécie que surge em grandes quantidades a potenciais baixos e permanece sobre o eletrodo em quantidades pequenas a potenciais mais elevados. O caminho dois indica a formação de ácido acético e posteriormente de CO_2 , e as quantidades

formadas são sutilmente maiores para os eletrodos Pt(110)/Os que para a Pt(110). Ainda sobre eletrodos espessos, neles ocorre formação de CO_2 sem formação de $\text{CO}_{\text{linear}}$, indicando através do caminho 2 a possibilidade da oxidação de ácido acético a CO_2 .

Ácido Acético

O comportamento eletroquímico do ácido acético é bem definido quanto aos picos relacionados ao processo de dessorção-adsorção de acetato por volta de 0,12 V. A quebra dessa molécula para formar CO_2 sobre os eletrodos obtidos ocorreu de forma menos expressiva se comparada às demais moléculas estudadas. Curiosamente, a maior parte de CO_2 produzido provavelmente é oriunda do grupo COO^- , sem que o carbono do grupo metila esteja adsorvido sobre sítios de Pt, uma vez que não se observa formação de $\text{CO}_{\text{linear}}$. A formação de tal espécie é observada apenas para o eletrodo espesso, indicando que sobre essa superfície ocorre quebra da ligação por meio da adsorção efetiva da molécula de ácido acético, uma vez que a banda de acetato não é observada sobre o eletrodo.

4.1 – Estudos Futuros

- Estudar possíveis mudanças das propriedades catalíticas na eletrooxidação de etanol sobre ligas superficiais ternárias e quaternárias usando outros modificadores como: Ru, Rh, Ir e Sn.
- Enfatizar nos estudos procedimentos envolvendo técnicas de superfície como X-ray Photoelectron Spectroscopic (XPS), a fim de conhecer os estados de oxidação dos metais adicionados sobre a Pt.
- Obter imagens de STM *in situ* de eletrodos de Pt modificados superficialmente por metais do grupo da Pt com o objetivo de entender o arranjo estrutural e superficial desses depósitos sobre a Pt.
- Estudar oxidação de moléculas orgânicas marcadas isotopicamente como etanol, acetaldeído e ácido acético usando FTIR *in situ*, a fim de esclarecer possíveis formas de adsorção dessas moléculas sobre Pt monocristalina.

CAPÍTULO V

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wendt, H.; Gotz, M.; Linardi, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v.23, n.4, p.538-46, 2000.
2. Bacon, F. T. Fuel cells, past, present and future. **Electrochimica Acta**, v.14, n.7, p.569-85, 1969.
3. Vielstich, W. Fuel Cells: Modern processes for the electrochemical production of energy. New York, Wiley, 1970. 501p.
4. Iwasita, T.; Dalbeck, R.; Pastor, E.; Xia, X. Progress in the study of electrocatalytic reactions of organic species. **Electrochimica Acta**, v. 39, n.11-12, p.1817-1823, 1994.
5. Iwasita, T.; Pastor, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v.39, n.4, p.531-537, 1994,
6. Hitmi, H; Belgsir, E. M.; Léger, J. -M.; Lamy, C.; Lenza, R. O. A. Kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. **Electrochimica Acta**, v.39, n.3, p.407-415, 1994.
7. Shin, J.; Tornquist, W. J.; Korzeniewski, C.; Hoaglund, C. S. Elementary steps in the oxidation and dissociative chemisorption of ethanol on smooth and stepped surface planes of platinum electrodes. **Surface Science**, v. 364, p.122-130, 1996.

8. Xia, X. H.; Liess, H. D.; Iwasita, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.437, p.233-240, 1997.
9. Fujiwara, N.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential mass spectrometry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 472, p.120-125, 1999.
10. Camara, G. A.; Iwasita, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.578, p.315-321, 2005.
11. Camara, G. A.; de Lima, R. B.; Iwasita, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, v.6, p.812-815, 2004.
12. Souza, J. P. I.; Rabelo, F. J. B.; Moraes, I. R.; Nart, F. C. Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.420, p.17-20, 1997.
13. Pacheco Santos, V.; Tremiliosi-Filho, G. Effect of osmium coverage on platinum single crystals in the ethanol electrooxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.554-555, p.395-405, 2003.
14. Pacheco Santos, V.; Del Colle, V.; Bezerra, R. M.; Tremiliosi-Filho, G. Studies of the morphology, composition and reactivity of osmium nanodeposits on platinum single crystal electrodes. **Electrochimica Acta**, v.49, p.1221-1231, 2004.
15. Petrii, O. A.; Kalinin, V. D. Electrocatalytic properties of electrodeposited osmium. **Russian Journal of Electrochemistry**, v.35, n.6, p.627-634, 1999.
16. Rhee, C. K.; Wakisaka, M.; Tolmachev, Y. V; Johnston, C. M.; Haasch, R.; Attenkofer, K.; Lu, G. Q.; You, H.; Wieckowski, A. Osmium nanoislands spontaneously deposited on a Pt(111) electrode: an XPS, STM and GIF-XAS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.554-555, p.367-378, 2003.

17. Orozco, G.; Gutiérrez, C. Adsorption and electro-oxidation of carbon monoxide, methanol, ethanol and formic acid on osmium electrodeposited on glassy carbon. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.484, p.64-72, 2000.
18. Souza, J. P. I.; Queiroz, S. L.; Bergamaski, K.; Gonzalez, E. R.; Nart, F. C. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in situ FTIR techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, p.9825-9830, 2002.
19. Tacconi, N. R. de; Lezna, R. O.; Beden, B.; Hahn, F.; Lamy, C. In situ FTIR study of the electrocatalytic oxidation of ethanol at iridium and rhodium electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.379, p.329-337, 1994.
20. Leung, L. W. H.; Weaver, M. J. Adsorption and electrooxidation of some simple organic molecules on rhodium (111) as probed by real-time FTIR spectroscopic-Comparisons with platinum (111). **Journal of Physical Chemistry – US**, v.93, p.7218-7226, 1989.
21. Frelink, T.; Visscher, W.; Van Veen, J. A. R. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. **Surface Science**, v.335, p.353-360, 1995.
22. Morimoto, Y.; Yeager, E. B. Comparison of methanol oxidations on Pt, Pt/Ru and Pt/Sn electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, p.95-100, 1998.
23. Vigier, F.; Coutanceau, C.; Hahn, F. Belgsir, E. M.; Lamy, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and Pt-Sn catalyst: electrochemical and in situ reflectance spectroscopic studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.563, p.81-89, 2004.
24. Jansen, M. M. P.; Moolhuysen, J. Binary systems of platinum and a second metal as oxidation catalyst for methanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v.21, p.869-878, 1976.
25. Watanabe, M.; Motoo, S. Elctrocatalysis by ad-atoms part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.60, n.3, p.267-273, 1975.

26. Feliu, J. M.; Rodes, A.; Orts, J. M.; Clavilier, J. The problem of surface of Pt single crystals in electrochemistry. **Polish Journal Chemistry**, v.68, p.1575-95, 1994.
27. D'Agostinho, A. T.; Ross Junior, P. N. On the importance of surface structure in electrochemistry: the well-defined Au(111) single crystal electrode surface. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.189, p.371-7, 1985.
28. Kolb, D. M. Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces. **Progress in Surface Science**, v.51, p.109-173, 1996.
29. Hamelin, A. Double-layer properties at *sp* and *sd* metal single crystal electrodes. In: Bockris, J. O' M.; Conway, B. E.; White, R. E., eds. **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York, Plenum Press, 1985. v.16, p.1-43.
30. Will, F. G. Hydrogen adsorption on platinum single crystal electrodes. I. Isotherms and heats of adsorption. **Journal of Electrochemical Society**, v.112, n.4, p.451, 1965.
31. Clavilier, J. Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.107, p.205, 1980.
32. 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. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.107, p.211-16, 1980.
33. Clavilier, J.; Armand, D.; Wu, B. L. Electrochemical study of the initial surface condition of platinum surfaces with (100) and (111) orientations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.135, p.159-66, 1982.
34. Clavilier, J.; Armand, D.; Electrochemical induction of charges in the distribution of the hydrogen adsorption states on Pt(100) and Pt(111) surfaces in contact with sulphuric acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.199, p.187-200, 1986.

35. Clavilier, J.; Armand, D.; Sun, S. G.; Petit, M. Electrochemical adsorption behavior of platinum stepped surfaces in sulphuric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.205, p.267-77, 1986.
36. Rodes, A.; Clavilier, J. Electrochemical behaviour of Pt(100) in various acidic media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.338, p.317-338, 1992.
37. Gomes, R.; Clavilier, J. Electrochemical behaviour of platinum surfaces containing (110) sites and the problem of the third oxidation peak. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.354, p.189-208, 1993.
38. Kolb, D. M. Structure studies of metal electrodes by in-situ scanning tunneling microscopy. **Electrochimica Acta**, v.45, p.2387-402, 2000.
39. 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. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.484, p.73-82, 2000.
40. Kolb, D. M.; Ullmann, R.; Ziegler, J. C. Electrochemical nanostructuring. **Electrochimica Acta**, v.43, n.19-20, p.2751-60, 1998.
41. Herrero, E.; Feliu, J. M.; Wieckowski, A. Scanning tunneling microscopy images of ruthenium submonolayers spontaneously deposited on a Pt(111) electrode. **Langmuir**, v.15, p.4944-48, 1999.
42. Hoster, H.; Iwasita, T.; Baumgartner, H.; Vielstich, W. Pt-Ru model catalyst for anodic methanol oxidation: Influence of structure and composition on the reactivity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.3, p.337-46, 2001.
43. Hebenstreit, E. L. D.; Hebenstreit, W.; Schmid, M.; Varga, P. Pt₂₅Rh₇₅(111), (110), (100) studied by scanning tunneling microscopy with chemical contrast. **Surface Science**, v.441, p.441-53, 1999.
44. Orts, J. M.; Gómez, R.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Clavilier, J. Voltammetry, charge displacement experiments, and scanning tunneling microscopy of the Pt(100)-Br system. **Langmuir**, v.13, n.11, p.3016-23, 1997.

45. Pacheco Santos, Valderi. **Efeito da estrutura superficial na eletroxidação de etanol sobre eletrodos monocristalinos Pt-Os**. São Carlos, 2001. 93p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
46. Markovic, N.; Grgur, B. N.; Lucas, C. A.; Ross, P. N. Electrooxidation of CO and H₂/CO mixtures on Pt(111) in acid solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v.103, p.487-495, 1999.
47. Pacheco Santos, V. Tremiliosi-Filho, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos de Pt(111), Pt(100) e Pt(110). **Química Nova**, v.24, n.6, p.856-863, 2001.
48. Feddrix, F. H.; Yeager, E. B.; Cahan, B. D. Low energy electron diffraction and cyclic voltammetry studies of flame-annealed platinum single crystals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.330, p.419-31, 1992.
49. Zolfaghari, A.; Jerkiewicz, G. The temperature dependence of hydrogen and anion adsorption at a Pt(100) electrode in aqueous H₂SO₄ solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.420, p.11-5, 1997.
50. Pacheco Santos, V.; Del Colle, V. de Lima, RB.; Tremiliosi-Filho, G. FTIR study of the ethanol electrooxidation on Pt(110) modified by osmium nanodeposits. **Langmuir**, v.20, p.11064-11072, 2004.
51. 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 spectroscopic. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.272, p.161-178, 1989.
52. Chang, S. -C.; Wing, L.; Leung, L. -W. H.; Weaver, M. J. Metal Crystallinity Effects in Electrocatalysis As Probed by Real-Time FTIR Spectroscopy: Electrooxidation of Formic Acid, Methanol, and Ethanol on Ordered Low-Index Platinum Surfaces. **Journal of Physical Chemistry**, v.94, n.15, p.6013-21, 1990.

53. Leung, L. -W. H.; Chang, S.; Weaver, M. J. Real-time FTIR spectroscopy as an electrochemical mechanistic probe. Electrooxidation of ethanol and related species on well-defined Pt(111) surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.266, p. 317-36, 1989.
54. Raicheva, S. N.; Kalcheva, S. V.; Christov, M. V.; Sokolova, E. I. Mechanism of the electrooxidation of ethyl alcohol and acetaldehyde on a smooth platinum electrode 1. Contribution of the chemical and electrochemical reactions to the overall anodic process. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.55, p.213-222, 1974.
55. Raicheva, S. N.; Kalcheva, S. V.; Christov, M. V.; Sokolova, E. I. Mechanism of the electrooxidation of ethyl alcohol and acetaldehyde on a smooth platinum electrode II. The effect of acetaldehyde on the processes of formation and removal of the surface oxide. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.55, p.223-230, 1974.
56. Kalcheva, S. V.; Christov, M. V.; Sokolova, E. I.; Raicheva, S. N. Mechanism of the electrooxidation of ethyl alcohol and acetaldehyde on a smooth platinum electrode III. Potential sweep investigation with varying reversal potential. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.55, p.231-238, 1974.
57. Cases, F.; Morales, E.; Vazquez, J. L.; Perez, J. M.; Aldaz, A. Voltammetric study of the nature of adsorbed residues arising from irreversible adsorption of acetaldehyde and ethanol on Pt(111) in acid media: first oxidation peak **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.350, p.267-277, 1993.
58. Rodríguez, J. L.; Pastor, E.; Xia, X. H.; Iwasita, T. Reaction intermediates of acetaldehyde oxidation on Pt(111) and Pt(100). An in situ FTIR study. **Langmuir**, v.16, p.5479-5486, 2000.
59. Méndez, E.; Rodríguez, J. L.; Arévalo, M. C.; Pastor, E. Comparative study of ethanol and acetaldehyde reactivities on rhodium electrodes in acidic media. **Langmuir**, v.18, p.763-772, 2002.

60. –Chong, J. S.; Méndez, E.; Rodríguez, J. L.; Arévalo, M. C.; Pastor, E. Reactivity of acetaldehyde at platinum and rhodium in acidic media. A DEMS study. **Electrochimica Acta**, v.47, p.1441–1449, 2002.
61. Kokoh, K. B.; Hahn, F.; Belgsir, E. M.; Lamy, C.; Andrade, A. R.; Olivi, P.; Motheo, A. J.; Tremiliosi-Filho, G. Electrocatalytic oxidation of acetaldehyde on Pt alloy electrodes. **Electrochimica Acta**, v.49, p.2077-2083, 2004.
62. Wieckowski, A. Sobkowski, J.; Zelenay, P.; Franaszczuk, K. Acetic acid on platinum, gold and rhodium electrodes. **Electrochimica Acta**, v.26, p.1111-1119, 1981.
63. Krauskopf, E. K.; Wieckowski, A. Acetic acid adsorption on smooth Pt electrodes. Measuring the rate of double-layer organization and rearrangement. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.271, p.295-304, 1989.
64. Rice, L. M.; Krauskopf, E. K.; Wieckowski, A. Single Crystal Surface radio-electrochemistry: Adsorption of acetic acid on well-defined Pt(111) surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.230, p.413-418, 1988.
65. Wieckowski, A. Comments on the paper entitled: In situ studies of adsorption of organic compounds on platinum electrodes, by J. O'M. Bockris and K.T. Jeng. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.352, p.313-320, 1993.
66. Rodes, A.; Pastor, E.; Iwasita, T. An FTIR study on the adsorption of acetate at the basal planes of platinum single-crystal electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.376, p.109-118, 1994.
67. Root, D. P.; Priyantha, N. Acetate adsorption and metal overlayers on electrode surfaces. **Electrochimica Acta**, v.36, n.14, p.2109-2112, 1991.
68. Fukuda, T.; Aramata, A. The study of the adsorption/desorption of acetate anions on a Pt(111) electrode and the effect of counter cations in acidic media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.467, p.112-120, 1999.

69. Del Colle, V. Janete Giz, M.; Tremiliosi-Filho, G. Spontaneous Deposition of Ru on Pt (100): Morphological and Electrochemical Studies. Preliminary Results of Ethanol Oxidation at Pt(100)/Ru. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.14, p.601-609, 2003.
70. Pacheco Santos, V.; Del Colle, V.; de Lima, R. B.; Tremiliosi-Filho, G. In-situ FTIR studies of the catalytic oxidation of the ethanol on Pt(111) modified by bi-dimensional osmium nano-islands. **Electrochimica Acta**, artigo no prelo.
71. Kim, H.; Rabelo de Moraes, I.; Tremiliosi-Filho, G.; Wieckowski, A. Chemical state of ruthenium submonolayers on Pt(111) electrode. **Surface Science**, v.474, p.L203-L212, 2001.
72. Crown, A.; Moraes, I. R.; Wieckowski, A. Examination of Pt(111)/Ru and Pt(111)/Os surfaces STM imaging and methanol oxidation activity. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.500, p.333-43, 2000.
73. Chrzanowski, W.; Wieckowski, A. Ultrathin films of ruthenium on low index platinum single crystal surfaces: An electrochemical study. **Langmuir**, v.13, p.5974-8, 1997.
74. Chrzanowski, W.; Kim, H.; Wieckowski, A. Enhancement in methanol oxidation by spontaneously deposited ruthenium on low index platinum electrodes. **Catalysis Letters**, v.50, p.69-75, 1998.
75. Chrzanowski, W.; Wieckowski, A. Surface structure effects in platinum/ruthenium methanol oxidation electrocatalysis. **Langmuir**, v.14, p.1967-70, 1998.
76. Chrzanowski, W.; Kim, H.; Tremiliosi-Filho, G.; Wieckowski, A.; Grzybowska, B.; Kulesza, P. Ruthenium deposits on single crystal electrodes for oxidative catalysis of methanol. **Journal of New Materials Electrochemical Systems**, v.1, n.31-38, p.31-8, 1998.
77. Ley, K. L.; Liu, R.; Pu, C.; Fan, Q.; Leyarowska, N.; Segre, C.; Smotkin, E. S. Methanol oxidation on single-phase Pt-Ru-Os ternary alloys. **Journal of Electrochemical Society**, v.144, n. 5, p.1543-8, 1997.

78. Reddington, E.; Sapienza, A.; Gurau, B.; Viswanathan, R.; Sarangapani, S.; Smotkin, E. S.; Mallouk, T. E. Combinatorial electrochemistry: A highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts. **Science**, v.280, n.5370, p.1735-7, 1998.
79. Gurau, B.; Viswanathan, R.; Liu, R.; Lafrenz, T. J.; Ley, K. L.; Smotkin, E. S.; Reddington, E.; Sapienza, A.; Chan, B. C.; Mallouk, T. E.; Sarangapani, S. Structural and electrochemical characterization of binary, ternary, and quaternary platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v.102, n.49, p.9997-10003, 1998.
80. Gorer, A. **Catalyst composition especially for fuel cell electrodes includes specified proportions of platinum, ruthenium, palladium and osmium formed on an electrically conductive support.** Int. Cl⁷H01M 4/92, H01M 4/92, H01M 8/10. WO200069009. November 16, 2000.
81. Smotkin, E. S.; Ley, K. L.; Pu, C.; Liu, R. **Platinum-based catalyst used in electrochemical reactors and direct oxidation fuel cells - comprises platinum, ruthenium and osmium and has a single phase crystal structure comprising a face-centred cubic unit cell.** Int. Cl⁶B01J 23/42, B01J 23/46, H01M 4/92, H01M 8/10. US 5,856,036. September 17, 1998.
82. Bugga, R. V.; Halpert, G.; Fultz, B.; Witham, C. K.; Bowman, R. C. Hightower, A. **Fuel cell - comprises ternary metal alloy based on rare earth and having high structural integrity after multiple hydrogen sorption cycles.** Int. Cl⁶ H01M 4/02. US 5,656,388. August 12, 1997.
83. Shigeaki, I. M. M. **Electrode catalyst for fuel cells consist of platinum and one among ruthenium, osmium and iridium and at least one metallic element chosen from molybdenum, niobium, tungsten, rhenium, chromium, tantalum and rhodium.** Int. Cl⁷B01J 23/656, B01J 23/648, B01J 23/652, H01M 4/90, H01M 4/92. JP 2,001,062,296. March 13, 2001.

84. Dall'Antonia, L. H.; Perez, J.; Tremiliosi-Filho, G.; Gonzalez, E. R. Metodologia para o crescimento de esferas monocristalinas de metais nobres. **Química Nova**, v.22, p.760-4, 1999.
85. Gómez, R.; Clavilier, J. Electrochemical behaviour of platinum surfaces containing (110) sites and the problem of the third oxidation peak. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.354, p.189-208, 1993.
86. Iwasita, T.; Rasch, B.; Catanneo, E.; Vielstich, W. A sniftirs study of ethanol oxidation on platinum. **Electrochimica Acta**, v.34, p.1073-79, 1989.
87. Ohlweiler, O. A. **Química Inorgânica**. São Paulo, Edgar Blücher, 1971, v.2, p.665-704.