UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

Preparação, caracterização e estudo da reatividade de ligas binárias e ternárias do tipo Pt-M1-M2-(M1 e M2 = Ru, Os, Ir e Mo) obtidas em forno a arco-voltáico.

ROBERTO MESSIAS BEZERRA

Tese de Doutorado apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

**São Carlos
2005**

DEDICATÓRIA

Aos meus familiares, que estiveram ao meu lado em todos os momentos:

José Messias Bezerra

Maria dos Santos Bezerra

Josefa dos Santos

Iza Bezerra

Sérgio Messias Bezerra

Jaqueline Bezerra

DEDICATÓRIA

Às minhas queridas Filhas Raveniê e Hannah,
sem as quais eu seria um elo perdido.

Sueli de Oliveira Matos

Hannah de Oliveira Lacerda

Raveniê Oliveira Messias

**“É tão longa a noite
A noite eterna do tempo,
Se comparada ao curto sonho da vida”**

R. Seixas

AGRADECIMENTOS

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho, pela importante orientação no decorrer dos trabalhos e pela confiança depositada.

Aos professores que colaboraram na execução deste trabalho;

Prof. Dr. Luis Casteletti, pelo apoio técnico e científico nos processos metalúrgicos.

Prof. Dr. Edson Antônio Ticianelli e Profa. Dra. Teresa Iwasita.

Que colaboraram com a minha formação no cotidiano dos estudos.

Aos amigos que dividiram todos os importantes momentos:

Janete, Malta, Fritz, Giuseppe, Renato, Roberto, Silvio, Érica, Daniela, Marcia, Kleber, Janaína, Gustavo, Fabio, "Birigui", Rosa Mel, "Tico" Fernando, Érico, Jonas, Valdecir, Janildo, Elki, Hilton, Míriam, Glauco, Luciano, Eduardo, Camilo, Frank, Flávio, Maristela, Valderi, Vinicius, Carlos H. Bocanegra, Carlos Bento, Moises, Elisete, Amanda, Edson Cope Flávio Nikkuni .

SUMÁRIO

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE SÍMBOLOS.....	Xi
RESUMO.....	Xii
ABSTRACT.....	xiv
1.0 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Catalisadores.....	2
1.2 – Mecanismo de Oxidação do Metanol.....	4
1.3 – Catalisadores a Base de Platina.....	7
1.4 – Preparo de Catalisadores Fundido em Forno a Arco Elétrico.....	11
1.5 – Aplicações Tecnológicas dos Catalisadores.....	14
2.0 – OBJETIVOS.....	17
3.0 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 – Preparação das Amostras.....	19
3.2 – Processo de Fundição.....	20
3.3 – Preparo das Amostras.....	24
3.4 – Microscopia Ótica, M.O.....	25
3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura, M.E.V.....	25

SUMÁRIO

3.6 – Difração de Raios-X.....	26
3.7 – Preparação dos Eletrodos.....	27
3.8 – Experimentos Eletroquímicos.....	28
3.9 – Ensaios Voltamétricos.....	30
3.10 – Cronoamperometria.....	31
3.11 – Espectroscopia de Infravermelho <i>in situ</i> com Transformada de Fourier – FTIRS.....	32
 4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	 34
4.1 – Caracterização Física.....	34
4.1.1 – Liga PtIr (90:10).....	36
4.1.2 – Liga PtMo (90:10).....	41
4.1.3 – Liga PtIrMo (60:20:20).....	45
4.1.4 – Liga PtRu (80:20).....	50
4.1.5 – Liga PtOs (80:20).....	54
4.1.6 – Liga PtRuOs (90:10).....	58
 4.2 – Caracterização Eletroquímica.....	 62
4.2.1 – Liga PtIr (90:10).....	67
4.2.2 – Liga PtMo (90:10).....	75
4.2.3 – Liga PtIrMo (60:20:20).....	82
4.2.4 – Liga PtRu (80:20).....	90
4.2.5 – Liga PtOs (80:20).....	98
4.2.6 – Liga PtRuOs (90:10).....	105

SUMÁRIO

5.0 – CONCLUSÕES.....	113
6.0 – PERSPECTIVAS.....	116
7.0 – ANEXO - Fundamentos das Técnicas.....	117
7.1 – Fundição.....	117
7.2 – Análise Metalográfica.....	118
7.3 – Microscopia Ótica, M.O.....	119
7.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV.....	120
7.5 – Difratometria de Raios-X.....	122
7.6 – Voltametria Cíclica.....	124
7.7 – Polarização por Salto de Potencial.....	127
7.8 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, (FTIRS).....	129
8.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	132

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Micrografia Ótica da liga PtIrMo 100X – Microestrutura de formação dendritas.	13
Figura 2 -	Conjunto completo do forno a arco elétrico.	19
Figura 3 -	Dispositivo de fundição; a) sistema de refrigeração; b) eletrodo de ignição do arco; c) câmara de fundição; d) anéis de borracha para isolamento da câmara.	20
Figura 4 -	Cadinho de fundição : A, B - Anel de proteção, C,D - Cadinhos na base de cobre.	21
Figura 5 -	Esquema do conjunto do suporte do Eletrodo de trabalho no erlrmayer de 125 ml com água milli-Q.	26
Figura 6 -	Células eletroquímicas: (A) caracterização da superfície do eletrodo de trabalho; (B) oxidação do metanol.	28
Figura 7 -	Esquema da célula espectroeletroquímica	31
Figura 8 -	Equipamento de FTIR com a célula eletroquímica	32
Figura 9 -	Espectros de Raios-X , (A) liga PtIr 93:7, (B) Platina policristalina.	35
Figura10 -	Micrografia ótica, da liga PtIr (90:10)	36
Figura 11 -	Liga PtIr (90:10), (A) Micrografia da região de análise da linha, (B) Mapeamento da concentração da Pt, (C) mapeamento da concentração do Ir.	37
Figura 12 -	(A) micrografia da liga PtIr (93:7,0), (B) Proporção da concentração da Pt, (C) Proporção da concentração do Ir.	38
Figura 13 -	Espectro de difração de raio x, da liga PtMo (90:10)	39
Figura 14 -	Micrografia ótica da liga PtMo (90:10)	40
Figura 15 -	Micrografias do mapeamento da liga PtMo (90:10), (A) região de análise, (B) Concentração de Platina, (C) concentração de Molibdênio.	41

Figura 16 - Micrografia da análise em linha (A) região de análise, (B) concentração de platina, (C) concentração de molibdênio.	42
Figura 17 - Espectro de difração de raios X, da liga PtIrMo (60:20:20)	43
Figura 18 - Micrografia por M.O. da liga	44
Figura 19 - Micrografias do Mapeamento elementar da liga PtIrMo (70:20:10), (A) Região de análise, (B) Concentração de Platina, (C) Concentração de Ir, (D) Concentração de Molibdênio.	46
Figura 20 - Micrografia de análise química em linha. (A) Micrografia da região de análise; (B) Micrografia da concentração de platina; (C) Micrografia do molibdênio; (D) Micrografia da concentração de irídio.	47
Figura 21 - Espectro de Raio X, liga PtRu (80:20)	48
Figura 22 - Micrografia por Microscopia Ótica da liga PtRu (80:20)	49
Figura 23 - Micrografia do mapeamento. da liga PtRu 50:50, A – Micrografia da região de análise, B – mapeamento da concentração de platina, C – mapeamento do rutênio.	50
Figura 24 - Micrografia da análise em linha da liga PtRu (80:20), (A) – região de análise, (B) –micrografia da concentração de platina na linha, (C) – micrografia da concentração de rutênio na região da linha.	51
Figura 25 - Espectro de raio x – liga PtOs (80:20).(azul) espectro da platina (vermelha) e do ósmio (preta)	52
Figura 26 - Micrografia por microscopia ótica da liga PtOs (80:20)	53
Figura 27 - Micrografia do mapeamento elementar da platina, A – Micrografia da região de análise, B – Concentração de Platina, C –Concentração de Ósmio	54
Figura 28 - Análise química da liga PtOs.(80:20),A Micrografia da região de análise, B Micrografia da concentração de Platina, C – Micrografia da concentração de Ósmio.	55
Figura 29 - Espectro de difração de raio X, da liga PtRuOs (80:10:10)	56

-
- Figura 30 - Micrografia ótica da liga PtRuOs (80:10:10) 57
- Figura 31 - Micrografia do Mapeamento Elementar, A, morfologia da 58
região, B, Concentração de Pt, C, concentração de Ru e
D concentração de Os
- Figura 32 - Micrografia da análise em linha da liga PtRuOs, (A) 59
Microestrutura da região de análise, (B) Concentração de
Pt, (C) concentração de Ru, (D) Concentração de Os.
- Figura 33 - Voltamograma cíclico da platina policristalina em solução, 63
 H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .
- Figura 34 - Voltamograma cíclico para a oxidação de metanol sobre 65
platina policristalina em solução de CH_3OH 0,1 mol L^{-1} +
 H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .
- Figura 35 - Curvas cronoamperométricas ($i \times t$) para a oxidação do 65
metanol sobre platina policristalina, nos potenciais de 0,5,
0,6, 0,7 e 0,8 V e tempos de polarização de até 1800 s.
Solução: CH_3OH 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .
- Figura 36 - Curva $i \times E$ para a oxidação de metanol sobre Pt 66
policristalina. As correntes graficadas foram tomadas no
tempo de 1800 s. Solução: CH_3OH 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4
0,5 mol L^{-1} .
- Figura 37 - Voltamogramas cíclicos da platina policristalina e da liga 67
PtIr em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Velocidade de
varredura: 10 mV s^{-1} .
- Figura 38 - Voltamograma cíclico para a oxidação de metanol sobre a 69
liga PtIr, em solução CH_3OH 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol
 L^{-1} . Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .
- Figura 39 - Varreduras anódicas comparativas para a oxidação de 69
metanol sobre a liga PtIr (A) e platina policristalina (B),
em solução CH_3OH 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .
Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .
- Figura 40 - Curvas cronoamperométricas para a oxidação do metanol 70
sobre a liga PtIr, em diferentes potenciais entre 0,4 e 0,8
V. Solução: CH_3OH 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}
-

-
- Figura 41 - Diagramas de blocos comparativos entre as correntes de 71
oxidação de metanol sobre Pt e PtIr sob condições
pseudo-estacionárias medidas em diferentes potenciais
depois de 30 minutos de polarização. Solução: CH_3OH
 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- Figura 42 - Coleção de espectros de FTIR *in situ* para a oxidação de 74
metanol sobre PtIr, levantados no intervalo de número de
ondas entre 1100 e 2500 cm^{-1} e coletados após
sucessivos saltos de potenciais positivos de 100 mV . O
espectro de referência foi coletado em $0,05 \text{ V}$. Todos os
espectros foram obtidos com resolução de 8 cm^{-1} .
- Figura 43 - Voltamogramas cíclicos da platina policristalina e da liga 75
PtMo em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de
varredura: 10 mV s^{-1} .
- Figura 44 - Voltamograma cíclico para a oxidação de metanol sobre a 77
liga PtMo em solução de $\text{CH}_3\text{OH } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5$
 mol L^{-1} . Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .
- Figura 45 - Varreduras anódicas comparativas para a oxidação de 77
metanol sobre platina policristalina (A) e a liga PtMo (B),
em solução $\text{CH}_3\text{OH } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- Figura 46 - Curvas cronoamperométricas para a oxidação do metanol 78
sobre a liga PtMo, em diferentes potenciais de
polarização, entre $0,4$ e $0,8 \text{ V}$. Solução: $\text{CH}_3\text{OH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$
 $+ \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- Figura 47 - Diagramas de blocos comparativos entre as correntes de 79
oxidação de metanol sobre Pt e PtMo sob condições
pseudo-estacionárias medidas em diferentes potenciais
depois de 30 minutos de polarização. Solução: CH_3OH
 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- Figura 48 - Coleção de espectros de FTIR para a oxidação de 81
metanol sobre PtMo, no intervalo espectral de número de
ondas entre 1100 e 2500 cm^{-1} coletados após sucessivos
saltos de potenciais positivos de 100 mV . O espectro de
referência foi coletado em $0,05 \text{ V}$. Todos os espectros
foram obtidos com resolução de 8 cm^{-1} .
- Figura 49 - Voltamogramas cíclicos da platina policristalina e da liga 82
PtIrMo em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de
varredura: 10 mV s^{-1} .
-

-
- Figura50 Voltametria cíclica para a oxidação de metanol sobre a 84
liga PtIrMo, em solução CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .
- Figura51 Varreduras anódicas comparativas para a oxidação de 85
metanol sobre platina policristalina (A) e sobre a liga
PtIrMo (B) (A), em solução CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4
 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .
- Figura 52 Curvas cronoamperométricas para a oxidação de 86
metanol sobre a liga PtIrMo, em diferentes potenciais de
polarização, entre 0,4 e 0,8V. Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
+ H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- Figura 53 Diagramas de blocos comparativos entre as correntes de 87
oxidação de metanol sobre Pt e PtIrMo, sob condições
pseudo-estacionárias, medidas em diferentes potenciais
depois de 30 minutos de polarização. Solução: CH_3OH
 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- Figura 54 Coleção de espectros de FTIR *in situ* para a oxidação de 89
metanol sobre PtIrMo, obtidos no intervalo espectral de
número de ondas entre 1100 e 2500 cm^{-1} , coletados
após sucessivos saltos de potenciais positivos de 100 mV . O espectro de referência foi coletado em $0,05 \text{ V}$.
Todos os espectros foram obtidos com resolução de 8 cm^{-1} .
- Figura 55 Voltamogramas cíclicos da platina (A) e da liga PtRu (B), 91
em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de
varredura, 10 mV s^{-1} .
- Figura 56 Voltametria da Oxidação do Metanol, Varredura anódica, 92
Pt poli (A), liga PtRu () (B), solução CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
+ H_2SO_4 mol L^{-1} – 10 mV / seg .
- Figura 57 Voltametria de oxidação do metanol, Varredura anódica, 93
Pt (A), Liga (B), solução de CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4
 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- Figura 58 Curvas cronoamperométricas da oxidação do metanol 94
sobre a liga PtRu, em diferentes potenciais entre 0,4 e
0,8 V. Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
-

-
- Figura 59 Diagramas de blocos comparativos entre as correntes de 94
oxidação de metanol sobre Pt e PtRu, sob condições
pseudo-estacionárias, medidas em diferentes potenciais
depois de 30 minutos de polarização. Solução: CH_3OH
 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- Figura 60 Coleção de espectros de FTIR *in situ* para a oxidação de 97
metanol sobre PtRu, obtidos no intervalo espectral de
número de ondas entre 1100 e 2500 cm^{-1} , coletados
após sucessivos saltos de potenciais positivos de 100
 mV . O espectro de referência foi coletado em $0,05 \text{ V}$,
com resolução de 8 cm^{-1} .
- Figura 61 Voltamogramas cíclicos da Pt (–) e da liga PtOs (---) 98
em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de
varredura: 10 mV s^{-1} .
- Figura 62 Voltamograma cíclico da oxidação de metanol sobre a 99
liga PtOs (80:20). Solução: $\text{CH}_3\text{OH } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4$
 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .
- Figura 63 Varreduras anódicas dos voltamogramas cíclicos da 100
oxidação do metanol sobre Pt e PtOs (80:20). Solução:
 $\text{CH}_3\text{OH } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de
varredura: 10 mV s^{-1} .
- Figura 64 Cronoamperogramas para a oxidação de metanol sobre 101
PtOs levantados em diferentes potenciais de polarização
por 30 minutos. Solução: $\text{CH}_3\text{OH } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5$
 mol L^{-1} .
- Figura 65 Diagramas de blocos comparativos entre as correntes de 102
oxidação de metanol sobre Pt e PtOs sob condições
pseudo-estacionárias medidas em diferentes potenciais
depois de 30 minutos de polarização. Solução: CH_3OH
 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- Figura 66 Coleção de espectros de FTIR *in situ* para a oxidação de 104
metanol sobre PtOs, levantados no intervalo espectral de
número de ondas entre 1100 e 2500 cm^{-1} e coletados
após sucessivos saltos de potenciais positivos de 100
 mV . O espectro de referência foi coletado em $0,05 \text{ V}$.
Todos os espectros foram obtidos com resolução de 8
 cm^{-1} .
-

Figura 67	Voltamogramas cíclicos da Pt (–) e da liga PtRuOs (---) em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .	105
Figura 68	Voltamograma cíclico da oxidação de metanol sobre a liga PtRuOs. Solução: CH_3OH 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .	107
Figura 69	Varreduras anódicas dos voltamogramas cíclicos da oxidação do metanol sobre Pt e PtRuOs. Solução: CH_3OH 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .	107
Figura 70	Cronoamperogramas para a oxidação de metanol sobre PtRuOs levantados em diferentes potenciais de polarização por 30 minutos. Solução: CH_3OH 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .	108
Figura 71	Diagramas de blocos comparativos entre as correntes de oxidação de metanol sobre Pt e PtRuOs sob condições pseudo-estacionárias medidas em diferentes potenciais depois de 30 minutos de polarização. Solução: CH_3OH 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .	109
Figura 72	Coleção de espectros de FTIR <i>in situ</i> , para a oxidação de metanol sobre PtRuOs, no intervalo espectral de número de onda entre 1100 e 2500 cm^{-1} , coletados após sucessivos saltos de potenciais positivos de 100 mV. O espectro de referência foi coletado em 0,05 V. Todos os espectros foram obtidos com resolução de 8 cm^{-1} .	110
Figura 73	Diagrama de blocos comparativos entre as correntes de oxidação de metanol sobre (Pt e PtIrMo), (Pt e PtIr) e (Pt e PtIrMo)	111
Figura 74	Diagrama de blocos comparativos entre as correntes de oxidação de metanol sobre (Pt e PtOs), (Pt e PtRu) e (Pt e PtRuOs)	112
Figura 75	Diagrama de blocos comparativos entre as correntes de oxidação de metanol sobre (Pt e PtIrMo) e (Pt e PtRuOs)	112
Figura 76	Esquema do forno a arco	118

Figura 77	Comportamento da luz sobre superfície (a) plana, (b) irregular.	120
Figura 78	Esquema da fonte de produção de elétrons secundários e primários.	121
Figura 79	Programação de potencial imposto ao eletrodo de trabalho na voltametria cíclica. Curva $E = f(t)$.	124
Figura 80	Representação do arranjo experimental utilizado na técnica de voltametria cíclica. (ER) Eletrodo de referência, (CE) Contra eletrodo, (ET) Eletrodo de Trabalho.	125
Figura 81	Voltamograma Cíclico típico (I versus E), obtido de valores teóricos para uma reação ($R \rightarrow O + ne^-$). (I_{pa}) Corrente de pico catódico, (E_{pa}) Potencial de pico anódico, (E_{pc}) Potencial de pico catódico.	126
Figura 82	Programação de potencial em função do tempo, na técnica de cronoamperometria: (E_0) Potencial inicial e final, (E_1) Potencial de salto, (dt) Tempo de aplicação do salto de potencial.	127
Figura 83	Contribuição das correntes faradáicas (I_f) e capacitiva (I_c) na curva registrada através da técnica de cronoamperometria.	128
Figura 84	Diagrama esquemático do instrumento de FTIRS <i>in situ</i> , em modo de reflectância externa e configuração de camada fina.	129

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Dados dos elementos constituinte das ligas	18
Tabela II - composições químicas nominais das ligas	33
Tabela III - Dados dos elementos constituintes das ligas	117

LISTA DE ABREVEATURAS

CE	Contra Eletrodo
DEMS	Differential Electrochemical Mass Spectrometry
ER	Eletrodo de Referência
ERH	Eletrodo de Referência de Hidrogênio
ET	Eletrodo de Trabalho
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
CCDM	Célula a Combustível de Metanol Direto
MW	Mega Watts
°C	Graus Celsius
Pt Poli	Platina policristalina
EDX	Energia Dispersiva de Raios X

RESUMO

Esta tese foi desenvolvida reunindo duas áreas do conhecimento, a saber, ciência dos materiais e eletroquímica. No campo da ciência dos materiais desenvolveu-se a fase de produção de catalisadores metálicos mistos, que foram obtidos por fundição em forno a arco elétrico. Optou-se por este processo, uma vez que o arco elétrico pode alcançar temperaturas acima de três mil graus centígrados, que foi necessária para fundir metais como, Pt, Ir, Ru, Os e Mo, que apresentam elevados pontos de fusão. As amostras preparadas constituíram-se de ligas binárias e ternárias a base de platina, nas seguintes proporções, em porcentagem em massa: Pt/Ru (70:30), Pt/Ir (90:10), Pt/Os (80:20), Pt/Mo (90:10), Pt/Ir/Mo (60:20:20) e Pt/Ru/Os (80:10:10). Esta amostras não mostraram defeitos de fundição, apesar da baixa solubilidade que estes materiais apresentam entre si.

Posteriormente ao processo de fundição, as amostras foram caracterizadas por Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X e Voltametria Cíclica. O estudo de reatividade destas ligas, frente a oxidação do metanol, foi realizado por Voltametria Cíclica, Cronoamperometria e Espectroscopia de Infra-Vermecho *in situ* com transformada de Fourier (FTIR).

Os estudos de caracterização mostraram que as ligas alcançaram um grau aceitável de homogeneidade, mantendo suas características em toda a amostra. Adicionalmente, as amostras preparadas neste trabalho

apresentaram-se muito eficientes no processo de catálise frente a oxidação de metanol

As etapas elementares do mecanismo de oxidação de metanol até dióxido de carbono, sobre as diferentes ligas preparadas, foram determinados e as atividades catalíticas de cada liga foram comparadas, concluindo-se que as ligas ternárias apresentam o melhor desempenho catalítico. Ou seja, os catalisadores ternários, PtIrMo e PtRuOs, apresentaram melhores resultados catalíticos do que os binários, PtIr, PtMo, PtRu e PtOs. Finalmente, encontrou-se que o catalisador PtRuOs apresentou o melhor desempenho entre todos os sistemas testados.

ABSTRACT

This work was intended to be in the interface among electrocatalysis and materials science.

The catalysts investigated in this work consist of binary and ternary platinum alloy, where the second and the third metals are from platinum group. The alloys were prepared by fusion in a voltaic arc furnace. This procedure was chosen because the system can reach temperatures up to 3000 °C, necessary to perform the fusion of Pt, Ir, Ru, Os and Mo metals. The catalysts investigated in this work were binary and ternary Pt-based alloys, namely as, in mass % PtRu (70:30), Pt (90:10), PtOs (80:20), PtMo (90:10), PtIrMo (60:20:20) and PtRuOs (80:10:10).

After the fusion process, the materials were physically characterized by optic microscopy, scanning electronic microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD). The catalytic activity for methanol electrooxidation was studied by cyclic voltammetry, chronoamperometry and *in situ* infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR).

The investigation performed in this work has provided data that improves the knowledge about the preparation and applicability of intermetallic alloys in electrocatalysis process. The reaction mechanism for methanol oxidation on the alloys was determined and the catalytic activity were compared. In conclusion, the ternary alloys showed highest activity for methanol oxidation.

1 – INTRODUÇÃO

A crescente demanda de energia direciona as pesquisas na busca de novas fontes, principalmente as renováveis e pouco poluentes.

Uma das principais fontes de energia, os combustíveis fósseis são geralmente utilizados em máquinas térmicas, em veículos e caldeiras industriais, entre outros. Esses combustíveis não renováveis produzem quantidades consideráveis de poluentes como o CO₂, CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos e materiais particulados, extremamente prejudiciais a saúde e responsáveis por fenômenos indesejáveis como por exemplo, o efeito estufa e a chuva ácida [1].

Neste sentido as pesquisas almejam obter resultados que garantam alternativas satisfatórias e eficientes para que novas fontes de energia menos nocivas se estabeleçam. Algumas substâncias orgânicas são consideradas como combustíveis promissores para alimentar conversores eletroquímicos. Das alternativas que estão sendo estudadas por vários pesquisadores, o metanol e o etanol são os mais explorados por serem fontes renováveis e pouco poluentes [2,3]. Estas substâncias são oxidadas no ânodo, enquanto oxigênio puro ou proveniente do ar é reduzido no cátodo sem produção de poluentes, gerando eletricidade de forma limpa e eficiente.

1.1 - CATALISADORES

Além das pesquisas voltadas para encontrar os melhores combustíveis, muitos trabalhos vem sendo feitos para encontrar catalisadores eficientes. A ciência dos materiais busca desenvolver novos materiais para suprir as necessidades de várias atividades. Os catalisadores são muito importantes na aplicação tecnológica, como: os conversores de energia e em processo de despoluição de resíduos orgânicos e gases oriundo de combustão [4].

Os eletrocatalisadores são dispositivos que trocam cargas com o combustível e seu substrato, geralmente em reações tipicamente heterogêneas e, para que isto ocorra, se faz necessário que a energia do elétron no reagente seja igual à energia do nível de Fermi no substrato. Este fenômeno não ocorre, em princípio, espontaneamente, se considerarmos a oxidação de um combustível ou a redução de outra molécula pequena, como por exemplo, o oxigênio. No entanto, esta situação é possível no caso de um metal imerso na solução que contenha um sistema redox em equilíbrio.

A platina é considerada um bom catalisador por ser um dos metais que tem a capacidade de adsorver o reagente e atingir uma situação energética favorável a transferência de carga, em temperatura não muito acima da temperatura ambiente, fazendo com que este processo de adsorção possa ocorrer espontaneamente [4]. Entretanto, a platina rapidamente perde atividade

catalítica no decorrer do processo de oxidação devido a adsorção de espécies intermediárias, como o CO e outras, que bloqueiam os seus sítios ativos.

Espera-se que as ligas de platina mantenham as mesmas propriedades catalíticas que a platina pura para a oxidação do metanol e que adicionalmente apresente uma capacidade de oxidação prolongada, o que a platina pura não mostra. Então, este desempenho superior das ligas é atribuído a sua habilidade de remover oxidativamente CO da superfície do eletrodo [5].

Comparando as ligas de platina com platina pura, a razão da oxidação de álcoois é significativamente maior sobre as ligas. Porém, entre as ligas se observam diferenças de comportamento frente a oxidação de álcoois tanto pelo efeito catalítico em si como pelas diferenças nas áreas específicas do material. Assim, para se fazer uma comparação entre a cinética da oxidação do metanol sobre várias ligas, a priori deve ser avaliado a verdadeira área superficial dessas ligas. Por exemplo, a área superficial do eletrodo de platina e ródio polido pode ser determinada usando-se a carga voltamétrica de adsorção/desorção de hidrogênio comparativamente a carga teórica, mas, este procedimento não pode ser usado para ligas e metais contendo Rutênio e Paládio [4].

1.2 - Mecanismo de Oxidação do Metanol

Devido ter se optado por estudar a reatividade da oxidação de metanol na caracterização eletroquímica dos eletrodos confeccionados neste trabalho, será visto alguns dos mecanismos que envolvem estes catalisadores frente a oxidação deste álcool.

O processo de oxidação do metanol sobre os mais diferentes materiais eletródicos ainda são muito investigados. Diferentes mecanismos e etapas de reação são conhecidos e apresentam significativa dependência com o catalisador empregado.

A reação completa de oxidação do metanol envolve 6 elétrons (equação 1) e sua cinética é especificamente lenta. Adicionalmente, sobre a platina, ocorre a formação de intermediários reacionais fortemente adsorvidos que bloqueiam os sítios reacionais provocando um “envenenam” superficial do eletrodo que causa uma perda significativa na eficiência do processo de oxidação. Os principais agentes bloqueadores adsorvidos são o CO, CHO, e outras espécies orgânicas. A adição de promotores superficiais como Ru, Rh, Os, Sn, Mo, etc, que tenham a capacidade de formar espécies adsorvidas oxigenadas, como OH, O, H₂O, em potenciais anódicos mais baixo que a platina, podem transferir oxigênio para os intermediários metanólicos adsorvidos sobre a platina, promovendo a sua oxidação e conseqüentemente liberando os sítios da platina para reutilização e continuidade do processo oxidativo. Por exemplo, o CO adsorvido sobre a platina pode abstrair um

oxigênio do OH adsorvido sobre o promotor e se oxidar a CO₂, liberando o sítio de platina, que é na seqüência usado para re-iniciar o processo oxidativo. Este processo é conhecido como efeito bifuncional. Outro tipo de efeito que os promotores superficiais podem causar é o de modificar as propriedades eletrônicas da platina o que pode levar a um aumento de sua atividade frente a processos oxidativos. Neste caso o processo denomina-se de efeito eletrônico

Muitos pesquisadores direcionam seus trabalhos para a elucidação dos mecanismos de oxidação dos combustíveis mais promissores, dentro aqueles mais estudados se destaca o metanol. O mecanismo da oxidação de metanol foi revisto por Parsons e Vandernoot em 1988 [5] e por Hamnett [6] em 1997, e apresenta dois aspectos fundamentais: a) a eletrossorção de metanol e b) a adição de oxigênio ao intermediário contendo carbono para gerar CO₂.

Poucos são os materiais sobre os quais o metanol se adsorve. Em solução ácida só a platina [7, 8] e ligas de platina [9, 10] apresentam atividades sensíveis a oxidação do metanol e estabilidade da superfície em condições operacionais. Esta é a razão principal para que quase todos os estudos mecanísticos estejam concentrados sobre estes materiais.

A existência de vários possíveis materiais para a oxidação do metanol é de consenso de diversos pesquisadores, entretanto, cada material leva a uma

específica rota mecanística. A seguir, apresentam-se as possíveis etapas aceitas para a oxidação de metanol sobre platina [6-11].

ou

Observa-se que as reações 2-6 são processos de eletroadsorção enquanto as reações seguintes envolvem transferência de oxigênio para a oxidação dos intermediários ligados à superfície [6].

Alguns itens que também são relevantes a respeito do mecanismo da oxidação de metanol são: a) a adsorção do metanol sobre os sítios favorecidos energeticamente na superfície, b) a perda seqüencial dos prótons para dar origem a uma seqüência de intermediários hidrogenados (de tempos de vida curta) multiplamente ligados que se convertem em CO adsorvido linearmente. Esta evidência provêm dos resultados obtidos por FTIR [12,13], DEMS [14,15] e estudos dos produtos da reação [16] e; c) a análise cinética sugere que o mecanismo para a oxidação de metanol sobre a platina envolve o ataque da H_2O sobre a molécula de CO. Acima de 0,6 V/ERH o CO é oxidado rapidamente na superfície da platina e dados de FTIR sugerem que intermediários como Pt_3COH podem oxidar-se diretamente a CO_2 em altos potenciais [15].

1.3 - Catalisadores à base de platina

A platina e suas ligas são utilizadas na catálise de moléculas orgânicas como: degradações de substâncias tóxicas e principalmente nos sistemas conversores de energia, como as células à combustíveis. Estas características fazem destes catalisadores alvo de inúmeras investigações envolvendo vários métodos de preparações [8,11]. Neste capítulo faremos uma breve revisão de alguns resultados da literatura quanto aos estudos feitos com catalisadores similares aos aplicados neste trabalho para a oxidação de metanol.

O uso da platina combinada com óxidos metálicos como o WO_3 [17,18] é uma das alternativas de catalisadores bifuncionais onde o segundo metal

(menos nobre que a Pt) como Ru [19,20], Mo [21,22], Sn [25] fornece o oxigênio de forma ativa, facilitando a oxidação dos intermediários.

Muitos trabalhos são feitos com o sistema platina/rutênio, devido a capacidade do rutênio formar espécies superficiais oxigenadas (RuOH_{ads}) que favorecem a oxidação do CO_{ads} sobre platina a CO_2 , em potenciais tão baixos como da ordem de 0,2 V/ERH [19]. A liga platina-rutênio é uma das mais investigadas, mostrando-se ser um dos melhores eletrocatalisadores para a oxidação de metanol em células a combustível [19,20].

Trabalho realizado por Morimoto e Yeager, comparando a oxidação da liga PtRu com Pt pura, observou que na oxidação do metanol em ensaios usando cronoamperometria num período de 0 a 30 Seg em solução de H_2SO_4 3 M com 1M CH_3OH a 500 mV, a liga de PtRu estabilizou-se com uma densidade de corrente aproximadamente dez vezes maior que a apresentada para a Pt, neste mesmo intervalo de tempo. Assim, demonstrando que nestas condições a liga PtRu apresenta-se mais eficiente [24].

Estudos comparativos, empregando-se sistemas metálicos nanoparticulados dispersos em carbono de alta área superficial, de diversas composições da liga de PtRu para a oxidação de metanol, em solução de 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 , na presença de 0,1 mol L^{-1} de CH_3OH , nas proporções atômicas, (60:40, 70:30, 80:20 e 90:10) preparadas pelo método do ácido fórmico, foram efetuados por Oliveira Neto, Linardi, Gonzalez. Os resultados mostraram que a composição PtRu (80:20) apresentaram melhor desempenho catalítico na oxidação do metanol [25].

O desempenho de catalisador do tipo Pt-Ru preparado por sputtering, foi comparado com Pt para a oxidação de metanol, em solução de 1M CH₃OH + 0,1 M HClO₄ [26]. Ficou demonstrado que a liga PtRu inicia a oxidação do metanol a partir de 400 mV enquanto que a oxidação sobre Pt pura inicia-se em 600 mV.

O molibdênio é incorporado a platina formando ligas binária através de técnicas de deposição e dispersão em inúmeros substratos como o carbono. A adição do molibdênio a platina causa um aumento na corrente de oxidação, mas, não produz um efeito catalítico no início da oxidação do metanol. O desempenho deste material na primeira etapa do processo catalítico, mostra a formação de CO₂, ácido fórmico e formiato de metila, para potenciais que coincidem com o aumento da corrente de oxidação do metanol [27].

Comparado com a platina pura, o eletrodo Pt/MoOx promove a redução do potencial de oxidação e aumenta a densidade de corrente. Acredita-se que a adsorção de metanol e a subsequente desidrogenação ocorre nos átomos da platina, durante a ocorrência da nucleação do OH_{ads} nos sítios de Mo. A presença de grupos –OH sobre os sítios do Mo pode catalisar a oxidação de CO para CO₂ [28].

Atribui-se à ação cocatalítica do óxido de Mo o efeito mediador ou transferidor de oxigênio para o CO_{ads}, ocorrendo o mecanismo semelhante ao efeito do Ru. Estas interpretações são baseadas nos potencial redox das reações iniciais da oxidação do CO [29].

Ósmio e rutênio pertencem a um mesmo subgrupo por apresentarem algumas propriedades químicas e físicas semelhantes, além das outras comuns a todos os metais do grupo da platina. Entre elas pode-se citar: alta dureza (ambos são os únicos do grupo da platina que apresentam estrutura hexagonal compacta no estado elementar); capacidade de assumir um grande número de estados de oxidação (de +II ao +VIII para o rutênio e +I ao +VIII para o ósmio); estreitas semelhanças entre as propriedades químicas de seus compostos com mesmo estado de oxidação; forte tendência a formar tetróxidos voláteis (RuO_4 e OsO_4); e maior facilidade que os outros metais platinicos de combinar-se com o oxigênio [30].

O ósmio apresenta em seu perfil voltamétrico em meio ácido, duas ondas anódicas consecutivas que ocorrem aproximadamente entre 0,6-0,9 e 0,90 e 1,3 V. Segundo a literatura [31], estas ondas anódicas correspondem respectivamente aos processos de oxidação $\text{Os} \rightarrow \text{Os}^{\text{IV}}$ e $\text{Os}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Os}^{\text{VIII}}$, de acordo com as equações abaixo.

A formação de espécies oxigenadas sobre o ósmio e rutênio em potenciais mais baixos que sobre platina é uma das razões da ampla utilização destes metais, principalmente do rutênio, na preparação de superfícies eletrocatalíticas para a oxidação de pequenas moléculas orgânicas [32]. Entretanto, levando-se em consideração apenas esta propriedade, outros

metais mais reativos, tais como Ag, Pb e Bi, deveriam apresentar atividades catalíticas comparáveis a daqueles metais, o que não é observado [32]. Smotkin et al. [33] demonstraram que os metais com propriedades catalíticas semelhantes ao rutênio e ao ósmio na oxidação de metanol (Mo, Ge, Re e Sn) apresentam energia relativamente pequena de rompimento de ligação M–O. Segundo estes autores, os metais com melhores atividades catalíticas são aqueles que combinam a maior formação de espécies oxigenadas em sua superfície com a facilidade para romper essa ligação com o oxigênio.

1.4 - Preparação de catalisadores fundidos em forno a arco elétrico.

Poucos trabalhos têm sido realizados na preparação e caracterização de ligas à base de platina através do processo de fundição. Este desafio requer a aproximação de duas áreas do conhecimento, que é a metalurgia e a eletroquímica.

Para inserir no universo eletroquímico alguns aspectos do processo de fundição e caracterização das ligas, deve-se rever conceitos básicos a respeito das ligas.

As ligas metálicas são soluções sólidas cristalinas, formadas pelo arranjo atômico no interior do cristal, que se repete regularmente sobre uma unidade padrão, (célula unitária), crescendo tridimensionalmente no interior do cristal. Um cristal consiste de células unitárias compactas, ideal em tamanho, forma e orientação, formando diferentes empacotamentos, tais como: monocíclico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal, romboedral, cúbico, cúbico de face centrada e cúbico de corpo centrado [34]. A escolha do limite de uma célula unitária tem uma forma um pouco arbitrária, naturalmente condicionada pela consideração simétrica [35].

A combinação de diferentes elementos em um mesmo conjunto pode formar as soluções sólidas, o que ocorre mais facilmente quando os átomos do solvente e do soluto apresentam dimensões e estruturas eletrônicas semelhantes. A presença do soluto pode ser substitucional, quando o átomo do soluto toma o lugar de um átomo do solvente na estrutura cristalina, sendo que o processo de substituição pode ocorrer entre uma combinação de cem por cento do solvente até cem por cento do soluto, *exemplo*, zinco/cobre. Em geral, quando as dimensões dos elementos do soluto forem menores que os do solvente, ocorre uma incorporação do soluto nos interstícios da rede cristalina do solvente, formando uma solução sólida intersticial, *exemplo ferro/carbono*.

Um material metálico policristalino é formado por cristais que crescem com diferentes orientações cristalográficas, formando estruturas granulares que são denominadas de grãos. A estrutura granular se forma durante o processo de solidificação em molde e é determinada pela distribuição de pontos de

nucleação na matriz fundida, que crescem com distintas orientações cristalográficas até se colidirem definindo os grãos. Se a nucleação ocorrer no seio do metal, então este poderá ter sido superesfriado, por esta razão, o crescimento é do tipo dendritico. As dendritas formadas a partir do crescimento de um núcleo quando colidem com as dendritas em crescimento dos núcleos adjacentes definem o contorno e a forma dos grãos.

Estes fatores microestruturais auxiliam na caracterização de uma liga e, entre eles, as dendritas estão presentes em grande parte destes. O processo de fundição foi utilizado na preparação das ligas deste trabalho, o que favoreceu que esta característica dendrítica predominasse, por este fato daremos uma atenção especial para as características das dendritas, exemplificada na figura 1 [36].

Figura 1 – Micrografia Ótica da liga PtIrMo 100X – Microestrutura de formação dendríticas

Fatores que influenciam as características das estruturas dendríticas são: composição da liga, agitação durante a solidificação e a velocidade de

resfriamento. O tempo de solidificação é geralmente muito utilizado para controlar a formação de estruturas dendríticas, a velocidade de resfriamento será menor para metais puros ou aproximadamente puro, quanto maior a velocidade de resfriamento, mais dendritas secundárias e finas serão produzidas, e para a maioria dos sistemas o aumento da concentração do soluto também produz estruturas finas [37].

O preparo de ligas de metais do grupo da platina não é tarefa fácil, se for considerado que apresentam alto ponto de fusão e adicionalmente apresentam baixa solubilidade. O emprego de forno a arco voltaico é recomendado por permitir que se atinja altas temperaturas e garantirem uma boa homogeneidade nas ligas, mesmo em sistemas de baixa solubilidade, uma vez que as etapas de fusão, homogeneização da massa fundida e resfriamento da liga formada, procedem em uma alta velocidade.

1.5 - Aplicação tecnológica dos catalisadores

Como este trabalho está voltado ao desenvolvimento e caracterização de catalisadores, faremos uma breve explanação sobre um tipo de conversor de energia denominado de célula a combustível, onde se pode utilizar as ligas preparadas para promover reações catalíticas de óxido-redução. Esta

apresentação tem como objetivo descrever sucintamente algumas características que são interessantes ao entendimento básico deste conversor.

Na área da eletrocatalise, a célula a combustível recebe grande parte da atenção, por apresentar características promissoras na geração de energia.

Nas células a combustíveis, a energia elétrica é resultado de reações espontâneas que ocorrem em seus eletrodos. Na célula, a combustível alimentada por hidrogênio e oxigênio puros, apenas água é produzida.

Já foram construídas células a combustível com eficiência elétrica de 45% e eficiência total superior a 80%, aproveitando o calor gerado pela própria célula. A avaliação do desempenho de uma célula a combustível se faz geralmente pelo estudo da sua curva de polarização que relaciona o potencial da célula com a densidade de corrente. O elevado custo comercial é um fator que, atualmente dificulta a comercialização em larga escala. Os principais tipos de células a combustível são classificados de acordo com o eletrólito utilizado e a temperatura de operação [38, 39].

A célula de ácido fosfórico opera com ácido ortofosfórico concentrado como eletrólito, à temperatura de 150 e 220 °C, existem plantas operando com até 11 MW. A célula alcalina opera com solução aquosa de hidróxido de potássio 30% como eletrólito, a temperatura de 70 °C. Na célula a combustível de eletrólito polimérico sólido, o eletrólito consiste numa membrana condutora iônica umedecida com água e opera com temperatura de 80 °C. A célula de carbonato fundido utiliza uma mistura de carbonatos de sódio, lítio e potássio como eletrólito, e opera em temperaturas entre 600 e 760 °C. A célula de óxidos

sólidos utilizam como eletrólito os óxidos refratário que exibam uma considerável condutividade iônica em temperatura acima de 900 °C. A célula a combustível de metanol direto (CCMD) é composta por dois eletrodos porosos em contato com uma membrana trocadora de prótons e o metanol usado na forma de vapor ou líquido como combustível e operam em baixas temperatura (<100 °C) [41].

Um dos maiores problemas das células a combustível de metanol direto, que utilizam Nafion como eletrólito, é que a mistura líquida (metanol + água) atravessa a membrana, devido a alta permeabilidade do metanol na membrana, causando uma perda de atividade no cátodo, diminuindo significativamente o desempenho da célula. Hoje as pesquisas buscam membranas que sejam menos permeáveis ao metanol e catalisadores específicos para o cátodo, que promovam apenas a redução de oxigênio.

Portanto, o futuro da geração de energia dependerá do sucesso dos trabalhos que estão sendo desenvolvidos e, da conscientização do uso racional das fontes energéticas, onde a utilização indiscriminada pode gerar demanda desnecessária e falência do fornecimento.

Motivação

No presente trabalho, buscou-se preparar, caracterizar e testar frente a oxidação de metanol, ligas binárias e ternárias do tipo Pt-M1-M2 ($M1 + M2 = Ir, Mo, Os$ e Ru) como catalisadores modelos para possível aplicação em células à combustível de oxidação direta de metanol. Os sistemas metálicos aqui estudados ainda não foram considerados até o presente.

O emprego de forno a arco voltaico é fundamental no preparo das ligas aqui propostas tendo em vista que atingem altas temperaturas e mantém a massa fundida em vigorosa agitação. Isto garante uma grande homogeneidade da liga, o que é vital em sistemas de baixa miscibilidade.

Os sistemas Pt-Ru, Pt-Os, Pt-Mo e Pt-Ir apresentam uma miscibilidade limitada de no máximo 5%, e como no presente trabalho foram preparados ligas com composição bem superior a este limite. Assim, o preparo em forno a arco voltaico é muito importante para garantir a homogeneidade das ligas preparadas e evitar segregação de fases indesejáveis.

2.0 - OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo desenvolver materiais na forma de ligas metálicas, fundidas em forno a arco elétrico, para serem utilizados como catalisadores na oxidação de moléculas orgânicas. Estes materiais catalíticos têm como perspectivas a aplicação em conversores de energia e em aplicações de controle de poluentes. As ligas a base de platina, foram preparadas nas seguintes composições: PtIr (90:10), PtMo (90:10), PtRu (70:30), PtOs (80:20), PtRuOs (80:10:10) e PtIrMo (60:20:20).

As ligas foram caracterizadas por Microscopia Ótica (M.O.), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por difração de Raios-X. Adicionalmente, estas ligas foram caracterizações por técnicas eletroquímicas, como, a voltametria cíclica. Finalmente, testes da reatividade eletroquímica destas ligas serão realizados por voltametria cíclica, cronoamperometria e espectroscopia de FTIR *in situ*.

Estes aspectos objetivam aproximar o processo de melhoramento dos materiais pela combinação da técnica de fundição com os estudos de reatividade, para a aplicação dos mesmos na eletrocatalise.

3.0 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Amostras preparadas

As ligas utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir dos seguintes elementos metálicos: Platina, Ósmio, Irídio, Molibdênio, Rutênio e as massas dos metais foram de aproximadamente 1,0g por amostra, medidas em balança analítica com precisão de 0,0001 gramas. As composições nominais das ligas empregadas estão apresentadas na tabela I.

Tabela I, composições nominais das ligas.

	Composição das ligas, % em massa				
Ligas	Pt	Os	Ru	Ir	Mo
PtRu	70	#	30	#	#
PtOs	80	20	#	#	#
PtRuOs	80	10	10	#	#
PtIrMo	60	#	#	20	20
PtMo	90	#	#	#	10
PtIr	90	#	#	10	#

As ligas foram produzidas pelo processo de fundição em forno a arco elétrico.

3.2 – Processo de fundição das ligas

O forno a arco elétrico utilizado consiste de: câmara de fundição, dispositivo de vácuo, fonte de alta tensão, sistema de refrigeração a água e cilindro de gás argônio, figura 2.

Figura 2 – Conjunto completo do forno a arco elétrico.

A câmara de fusão, constitui-se de um cilindro de vidro intercalado por duas bases de cobre (inferior e superior), refrigeradas por água da rede convencional do prédio. Na sua base inferior de cobre encontram-se esculpidos os cadinhos, e na base superior está acoplado o eletrodo de ignição. O cilindro de vidro transparente contém em suas extremidades anéis de borracha de vedação, para o isolamento do ambiente interno da câmara de vácuo do meio ambiente, figura 3.

Figura 3 – Dispositivo de fundição; a) sistema de refrigeração; b) eletrodo de ignição do arco; c) câmara de fundição; d) anéis de borracha para isolamento da câmara.

A figura 4 apresenta a base de cobre inferior da câmara, com os respectivos cadinhos de fundição esculpidos na mesma. As linhas pontilhadas, referem-se a algumas das dimensões dos cadinhos e do correspondente cilindro de proteção, confeccionado em cobre. O cadinho D tem 8,0 cm de comprimento e 1,5 cm de largura. O diâmetro do cadinho C é de 1,5 cm, e este tem uma geometria semi-esférica.

O dispositivo para produzir o vácuo foi uma bomba mecânica EDWARDS, modelo 18, com capacidade de $18 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. A alta tensão produzida entre o eletrodo de ignição e a base de cobre que contém o cadinho, foi um

equipamento de solda elétrica BAMBOZZI, modelo BAMBINA 300AC/AD, que opera com 220 V de entrada e 300 A de saída.

Figura 4 – detalhe da câmara de fundição mostrando o cilindro de proteção e os cadinhos esculpidos na base de cobre.

Previamente ao processo de fundição, executou-se a limpeza na câmara para retirar os resíduos de materiais remanescentes de fundição anterior, passando inicialmente uma lã de aço nas peças de cobre até deixá-las na cor original e, em seguida, retirou-se os resíduos da lã passando-se papel absorvente embebido em acetona.

Em um dos cadinhos coloca-se um metal de sacrifício (lantânio), que por apresentar grande reatividade com oxigênio, é empregado como absorvedor do mesmo. Nos outros cadinhos são adicionadas as amostras das ligas. Na sequência fecha-se a câmara de vácuo e inicia-se a sua evacuação, até a pressão atingir 600 mbar. Neste ponto abre-se a válvula de gás argônio para o

preenchimento da câmara com um gás inerte. Repete-se o procedimento de evacuação e preenchimento da câmara com argônio por mais três vezes. Depois, a cada trinta minutos, cada etapa do procedimento acima descrito, é novamente repetido por mais três vezes. Isto garante um desaeramento do sistema. Completada esta fase de desaeramento, libera-se a circulação de água de refrigeração, deixando, assim, o sistema pronto para iniciar o processo de fusão, uma vez que todas as variáveis foram preparadas para a produção do arco voltaico.

O eletrodo de ignição é composto por uma ponta de zircônio e uma chave de controle manual da corrente elétrica; desta forma o operador pode controlar o tempo de aplicação do arco sobre o material a ser fundido.

Inicialmente, fundiu-se o metal de sacrifício para eliminar os traços de oxigênio remanescentes no sistema. Posteriormente, realizou-se o processo de fundição das amostras, direcionando o arco sobre as mesmas. Após fusão, o arco foi mantido sobre a amostra por até 2 minutos para permitir sua homogeneização. O procedimento de fusão foi repetido por mais 3-4 vezes, para proporcionar uma completa homogeneização. Nos intervalos entre as fundições de uma mesma amostra, foi repetido o processo de fundição da metal de sacrifício. Completado estes ciclos de ações, obteve-se, finalmente, as amostras para caracterização.

3.3 – Preparo das amostras para caracterização

Após o processo de fundição, as amostras foram embutidas em resina apropriada. Uma parte importante do preparo das amostras foi o polimento, que garante uma superfície plana regular. O polimento seguiu uma seqüência operacional, assim, iniciou-se o mesmo com uma lixa de granulação 200 até chegar na lixa de 2000 mesh. Na seqüência empregou-se um polimento com suspensão de alumina até a granulação de 0,9 μm . Entre as etapas de polimento com lixas ou suspensões de alumina de diferentes granulometrias, as amostras foram lavadas em água corrente para retirar os resíduos soltos do polimento. Na seqüência, foi efetuada uma limpeza em banho de ultra-som pelo tempo de 30 minutos. Após o procedimento de polimento as amostras foram submetidas ao ataque químico. O agente de ataque foi a água-régia à quente (ebulição). O tempo de exposição foi acompanhado periodicamente para evitar agressões profundas nas amostras. Este controle foi acompanhado pela observação da superfície polida ao microscópio ótico. Uma vez reveladas as estruturas características de cada liga, o processo de ataque químico foi interrompido. A seguir, foi efetuadas as análise microscópicas (ótica e eletrônica) das ligas.

3.4. – Análise das ligas por microscopia ótica

O estudo por microscopia ótica permite uma análise preliminar na qual são observados detalhes como: trincas, contornos de grãos e segregações, e permite direcionar a pesquisa para análises mais aprofundadas.

Para as observações por microscópio ótico foi utilizado o equipamento ZEISS AXIOTECH, que permite aumento de até 1.000X e a imagem é coletada por uma câmera digital acoplada a um computador, onde as imagens foram arquivadas. As micrografias foram digitalizadas e arquivadas diretamente em disquetes, para posterior estudo e interpretação da morfologia das amostras.

3.5 – Análise das ligas por microscopia eletrônica de varredura - MEV

Para executar as análises no MEV, as amostras necessitaram de ataque químico mais rigoroso do que aquele realizado para as análises por microscopia ótica.

Inicialmente analisou-se toda a superfície da amostra com uma ampliação pequena para verificar se havia homogeneidade superficial. Em seguida, selecionou-se com uma ampliação maior uma região onde foram executadas as análises químicas, análises em linha e mapeamento elementar.

Estas análises permitiram avaliar as concentrações dos elementos em cada região selecionada, e identificar e compreender os fenômenos de segregação que possam ocorrer durante o processo de fundição.

As análises da composição química foram realizadas por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), que permitem determinar a composição aproximada das ligas, ou seja, obter as composições atômicas e elementar dos elementos constituintes das ligas em diferentes pontos das amostras.

No presente trabalho foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura, Leica-Zeiss LEO, modelo 440, acoplado a um analisador de energia dispersiva Oxford modelo 7060. A energia do feixe de elétrons foi de 20 kV.

3.6 – Difração de raios-X para caracterização das amostras

Os difratogramas de raios-X foram obtidos incidindo-se o feixe de raios-X sobre a face polida das amostras. Foi empregado um difratômetro de raios-X SIEMENS D5000 com varredura angular entre 4 e 120°, na montagem de Bragg-Brentano, utilizando-se radiação de Cu ($K\alpha_1$) com passo de 0,03° (2 θ).

A identificação das fases presentes nas amostras usando a difração de raios-X pode ser realizada por métodos-padrões de identificação que fazem parte da base de dados mantida pelo JCPDS-International Centre for Diffraction Data.

3.7 – Preparação dos eletrodos

Amostras polidas foram soldadas a um fio de platina por solda ponto. O fio de platina foi selado em um tubo de vidro de chumbo de 15 cm de comprimento. Esta haste de vidro estava presa a um adaptador de teflon que era encaixada na tampa da célula eletroquímica. Este conjunto, eletrodo/suporte de teflon, quando não usado, era acoplado na tampa em um erlenmeyer de 125 ml, figura 5. Cada liga aqui estudada eram armazenadas nos erlenmeyer preenchidos com água (milli-Q), para evitar contaminação atmosférica.

Figura 5 – Esquema do conjunto: suporte de teflon, eletrodo de trabalho e erlenmeyer de 125 ml preenchido com água.

3.8 - Experimentos Eletroquímicos

Materiais Utilizados

- Água purificada em um sistema Millipore -Milli-Q
- Metanol (absoluto, Merck)
- Ácido Sulfúrico (p.a., Merck)
- Gases N₂ (99,96%, White & Martins) e Hidrogênio (99,96%, White & Martins)
- Pt policristalina (99,9%, Degussa)
 - Elementos de ligas: Ru, Os, Ir e Mo (Aldrich)

Equipamentos empregados nos experimentos eletroquímicos

- Potenciostato EG&G /PAR Modelo 273 A
- Espectrômetro de FTIR Nicolet modelo Nexus 670

Acessórios;

- Células eletroquímicas de três eletrodos
 - Eletrodo de trabalho ligas de Platina e Pt
 - Contra-eletrodo (fio de Pt)
 - Eletrodo de referência (ERH).
-

Para efetuar as medidas eletroquímicas com as ligas utilizou-se duas células eletroquímicas, sendo uma para estudar a caracterização eletroquímica das superfícies dos eletrodos de trabalho e outra para estudo da oxidação do metanol. As células eletroquímicas foram confeccionadas em vidro pyrex com torneira de teflon, divididas em dois compartimentos, um que continha uma entrada de gás e alojava os eletrodos de trabalho e auxiliar. O outro compartimento alojava o eletrodo de referência. O sistema de referência utilizado foi o Eletrodo Reversível de Hidrogênio, ERH. O contra eletrodo, foi uma placa de platina fixada em uma haste de vidro de chumbo. As células eletroquímicas estão ilustradas na figura 6.

Figura 6– Células eletroquímicas: (A) empregada na oxidação do metanol; (B) empregada na caracterização da superfície do eletrodo de trabalho.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados empregando-se a técnica de menisco, ou seja, a solução ficava em contato apenas com a superfície polida do eletrodo de trabalho, de forma que as laterais deste não ficava imersa na solução. Antes de cada experimento fez-se uma série de ciclagem voltamétricas em eletrólito H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ até a determinação do perfil voltamétrico característico.

Todas as vidrarias laboratoriais utilizadas neste trabalho foram limpas em solução ácida de permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio e água purificada (Mili-Q) a 100°C , após esta etapa, as vidrarias foram montadas e protegidas com filme protetor de PVC até o instante do uso.

3.9 - Voltametria Cíclica

A célula eletroquímica preenchida com a solução eletrolítica, a seguir acoplou-se mangueiras de silicone para a entrada de gás nitrogênio, empregado para desoxigenar a solução. Depois, os eletrodos foram fixados na mesma. O eletrodo de referência de hidrogênio era recém-preparado empregando-se solução ácida e o hidrogênio foi gerado por uma fonte de corrente contínua.

Após a montagem completa do sistema, o conjunto permaneceu 20 min em fluxo de gás nitrogênio na solução e em seguida, iniciaram-se os ensaios

voltamétricos. O potencial foi ciclado até exibir um perfil voltamétrico estabilizado, em solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} a 50 mV s^{-1} entre 50 e 1500 mV

Os ensaios de caracterização das ligas por voltametria cíclica foram realizados em solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} a 10 mV s^{-1} entre 50 e 1200 mV. Foram realizados os ensaios de oxidação do metanol em solução de CH_3OH 0,1 mol L^{-1} / H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , em 10 mV s^{-1} , entre 50 e 1200 mV.

Foram registrados além do ciclo voltamétrico estabilizado os três primeiros ciclos durante a caracterização das ligas.

3.10 – Cronoamperometria

As curvas cronoamperométricas de oxidação de metanol foram obtidas em intervalo de 0 a 1800 segundos, em diferentes potenciais, escolhidos em acordo com as curvas voltamétricas de cada liga. Os ensaios cronoamperométricos ocorreram somente após obter perfis voltamétricos estabilizados. Foram repetidos os ensaios de cronoamperometria para atestar a reprodutividade do sistema.

3.11 – Caracterização do processo de oxidação do metanol por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, *in situ* - FTIR

Os estudos da identificação dos intermediários e produtos da eletrooxidação de metanol sobre as ligas catalíticas a base de platina, foram realizados por meio da técnica de FTIRS *in situ* em um espectrômetro Nicolet Nexus 679.

A figura 7 mostra o esquema da célula espectroeletroquímica e a posição do eletrodo de trabalho, que foi posicionado sobre o prisma de CaF_2 , mantendo-se apenas uma camada fina de solução do eletrólito suporte, HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, entre ambos. Nos estudos espectroquímicos o ácido sulfúrico foi substituído pelo ácido perclórico para evitar o aparecimento das fortes bandas de absorção do sulfato que podem mascarar as bandas de interesse.

Figura 7: Esquema da célula espectroeletroquímica

O metanol é acrescentado na quantidade necessária para compor uma solução de CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e a solução foi homogeneizada e desoxigenada por borbulhamento de gás N_2 .

Na sequência, o eletrodo era posicionado em contato com a janela prismática de CaF_2 e as medidas foram iniciadas após o devido ajuste da janela com o eletrodo, que não mais sofreram alterações.

O espectro obtido em 0,05 V foi usado como espectro de referência para os demais experimentos realizados, e os saltos de potencial para observar a formação de intermediários e produtos em função do potencial foi de 0,05 V, a partir de 0,1 V até 1,0 V, sendo que foi obtido um espectro em cada potencial; as condições aplicadas foram: resolução = 8 cm^{-1} e nº de varreduras do interferômetro = 100. A figura 8 mostra a câmara do espectrofotômetro com a célula espectroeletroquímica acoplada.

Figura 8: Equipamento de FTIR com a célula eletroquímica .

4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Este capítulo é dedicado à apresentação e discussão dos resultados dos estudos de caracterização física e eletroquímica dos eletrodos confeccionados pela técnica de fundição em forno de arco voltaico.

Serão apresentados, inicialmente, os resultado da caracterização física, onde consta a caracterização microscópica: (a) ótica e (b) eletrônica de varredura, caracterização por difratometria de raios-X e micro-análise por EDX. Na seqüência, serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização eletroquímica, englobando as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Finalmente, serão apresentados os resultados do estudos do processo oxidativo por FTIR *in situ*.

4.1 - Caracterização física, morfológica e por EDX das ligas empregadas

Análise elementar das ligas por EDX

Os resultados das análises elementares por EDX das ligas estão apresentados na tabela II, e para comparação foram incluídos os valores nominais.

As variações de composição observadas em relação a composição elementar nominal devem-se principalmente ao erro associado a técnica de análise. O EDX é uma técnica semi-quantitativa tendo um erro estimado da

ordem de 5 %. Entretanto, algumas das diferenças entre valor experimental e nominal, também podem ser atribuídas às perdas durante o processo de fundição, uma vez que a temperatura atingida no forno a arco é estimada em torno de 4.000 °C, e o ponto de ebulição de alguns dos metais empregados, também é da ordem desta temperatura. Assim, pode ter ocorrido perda de massa de alguns dos elementos de mais baixo pontos de ebulição (Pt, Ir e Ru).

Algumas constantes características dos metais usados neste estudo, como: raio atômico, volume atômico e ponto de fusão, estão descritas na tabela III, Cap. VII.

Tabela II - Composições elementar das ligas obtidas por EDX

	Composição das ligas, % em massa				
Ligas	Pt	Os	Ru	Ir	Mo
PtRu	70,0 (70)	#	30,0 (30)	#	#
PtOs	79,00 (80)	21,00 (20)	#	#	#
PtRuOs	79,2 (80)	10,2 (10)	10,3 (10)	#	#
PtIrMo	58,3 (60)	#	#	19,0 (20)	22,9 (20)
PtMo	89,2 (90)	#	#	#	10,8 (10)
PtIr	93,1 (90)	#	#	6,9 (10)	#

Obs: Os valores nominais estão entre parêntesis

4.1.1 - Liga PtIr, composição nominal 90:10 (cfc - cfc)

A figura 9 apresenta o difratograma de raios-X da liga PtIr, de onde se observa um pequeno deslocamento angular, para maiores ângulos, quando comparado com o difratograma da platina. Isto indica a ocorrência de uma solução sólida, onde o irídio ocupa um átomo na célula unitária da platina. Como o irídio apresenta empacotamento cfc, semelhante ao da platina, os números de picos da platina correspondem aos apresentados na liga. O raio atômico da platina e do irídio são, 1,38 Å e 1,36 Å, respectivamente. Esta proximidade de valores confirmam a possibilidade do irídio entrar na matriz da platina por simples substituição.

Figura 9 - Difratogramas de Raios-X , (A) liga PtIr 90:10, (B) Platina policristalina

A micrografia apresentada na figura 10 destaca uma microestrutura granular grosseira, com contornos de grão bem definidos. Estruturas dendríticas

seguem orientações preferenciais dentro dos grãos e estes apresentam diferentes orientações cristalográficas, destacados pelos vários tons de cores.

Figura 10 – Micrografia ótica da liga PtIr (90:10)

A figura 11 apresenta o mapeamento por pontos da liga PtIr. Na figura 11A (correspondente micrografia) observa-se que a região entre os grânulos dendríticos deve ser mais rica no elemento de maior peso atômico (Pt), região esbranquiçada. Do mapeamento por pontos (figuras 11B e 11C), tanto para o elemento irídio quanto para a platina, observa-se que a liga apresenta uma boa homogeneidade. Entretanto, o mapeamento para o irídio, mostra um pequeno indício de regiões com concentrações diferenciadas, definindo pobremente contornos de grãos.

Sendo o irídio, o elemento de maior ponto de fusão, este solidifica-se a partir de 2350 °C, e a platina em temperatura abaixo de 1780 °C. Assim, durante as fases iniciais do resfriamento da liga, enquanto o irídio já se

encontra em processo de solidificação a platina ainda se apresenta na forma líquida. Estas condições levam a formação de dendritas com regiões de maiores e menores concentrações de irídio. Isto pode levar a um enriquecimento por irídio nas bordas das dendritas. Esta possibilidade é reforçada pelo mapeamento por ponto apresentado na figura 11 C.

Figura 11 – (A) Micrografia da liga PtIr (90:10), (B) Mapeamento por pontos para a Pt, (C) mapeamento por pontos para o Ir.

Uma análise qualitativa por EDX seguindo uma linha pré-estabelecida na superfície da liga, permite o acompanhamento qualitativo dos perfis de quantidade dos elementos na respectiva linha. A figura 12 A mostra a micrografia da liga PtIr e a linha escolhida para estudar aspectos qualitativos da quantidade de cada elemento sobre a mesma. Pode-se observar que a linha escolhida cruza contornos dos grãos dendríticos. As figuras 12 B e C mostram que os elementos componentes da liga estão homogeneamente distribuídos. Uma pequena redução no teor de Pt com o conseqüente aumento no teor de Ir pode ser observado na região destacada da figura, o que não é representativo diante largo perfil homogêneo associado a distribuição dos elementos platina e irídio na linha.

Figura 12 - (A) micrografia da liga PtIr (90:10), (B) variação da composição elemental de Pt sobre a linha demarcada, (C) variação da composição elemental de Ir sobre a linha demarcada.

4.1.2 - Liga PtMo, composição nominal 90:10 (cfc - ccc)

O raio atômico da platina e do molibdênio são próximos, 1,38 Å e 1,36 Å respectivamente , assim como os valores dos ângulos 2θ do difratograma de raios-X tabelados para o molibdênio, de maior para menor intensidade são: (40,515; 58,608; 132,640; 58,608; 101,409 e 115,964). Estas características permitem que se forme uma liga por substituição do átomo da platina por átomo do molibdênio na cela unitária da platina. Isto, provocaria um deslocamento dos picos de difração. Entretanto, a figura 13 mostra que os picos correspondentes a liga, não estão deslocados com relação aos picos da platina, indicando que não ocorreu alterações nos parâmetros de rede. Isto indica que houve a formação de uma solução sólida com regiões ricas em molibdênio ou platina. Uma vez que os picos de difração do molibdênio são próximos aos da platina, fica difícil identificá-los no difratograma.

Figura 13 - Difratogramas de raios-X da liga PtMo (90:10) e Pt.

A figura 14 apresenta a micrografia ótica da liga PtMo (90:10), destacando a microestrutura dendritica homogênea, com tamanho de grão grande e não apresentam fases distintas.

Figura 14 – Micrografia ótica da liga PtMo (90:10)

Os ensaios apresentados a seguir foram realizados por microscopia eletrônica de varredura. A micrografia apresentada na figura 15 A, revela a microestrutura da liga PtMo, de onde se destaca as formações dendriticas, marcada pelos vales das regiões entre as dendritas.

Nesta região foram realizados mapeamentos elementares por ponto, tanto para a platina, figura 15 B, quanto para o molibdênio, figura 15 C. Observa-se que os elementos constituintes das ligas encontram-se homogeneamente distribuídos por toda a amostra.

Figura 15 – (A) Micrografia da liga PtMo (90:10), (B) mapeamento elementar para a platina, (C) mapeamento elementar para o molibdênio.

A esta completa distribuição homogênea dos elementos na amostra, pode-se atribuir que a liga apresenta uma característica de solução sólida homogênea.

A figura 16 A apresenta uma micrografia da liga PtMo com a linha de análise elementar destacada. As figura 16 B e 16 C, apresentam os perfis de distribuição dos elementos platina e molibdênio, respectivamente, sobre a linha. Observa-se que os perfis ilustram que os elementos estão homogeneamente distribuídos, destacando-se apenas um pequeno acréscimo de molibdênio na região demarcada na figura 16 C, o que não descaracteriza o perfil de homogeneidade da liga, principalmente por existir nesta região da amostra um vale profundo que pode induzir a valores errôneos no perfil elementar.

Figura 16 – (A) Micrografia da liga PtMo destacando linha de análise, (B) perfil da variação de concentração de platina, (C) perfil da variação da concentração de molibdênio.

4.1.3 - Liga PtIrMo, composição nominal 60:20:20 (cfc - cfc - ccc)

O espectro de difração de raio X, apresentado na figura 17, descreve os picos da liga próximos a 47 84 graus, nestas posições os picos da liga coincidem com os picos da Pt e do Ir que (46,25 - 47,31) no pico de maior intensidade e (84,44 - 83,44) para o segundo pico. O pico da platina em 40 graus perdeu intensidade e potencializou o pico em 47 graus, portanto, não ocorrendo deslocamento, apenas alteração de intensidade, que pode ter formado solução sólida com poucas fases.

Figura 17, Espectro de difração de raios X, da liga PtIrMo (60:20:20)

A análise por Microscopia Ótica, Figura 18, da liga PtIrMo,(60:20:20), observa-se uma microestrutura dendrítica homogênea com contornos de grãos bem definidos, evidenciando uma variação de cores decorrente dos diferentes

direções de crescimento cristalográficas.

Figura 18 - Micrografia por Microscopia Ótica da liga PtIrMo (60:20:20)

As análises a seguir foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV. A figura 19 A apresenta micrografia da região de análise do mapeamento elementar. Observa-se as dendritas refinadas e bem distribuídas em toda a amostra, nesta ampliação não foi possível observar os contornos de grãos, pois, as dimensões dos grãos são maiores que a área de varredura. Durante o processo de resfriamento, inicia a formação dos primeiros sólidos a partir dos elementos com maior ponto de fusão, e é iniciada formação das dendritas pelos elementos em solidificação. Portanto, as dendritas são ricas quimicamente em Ir e Mo, pois estes elementos apresentam ponto de fusão

2350 e 2620 °C respectivamente, enquanto a platina solidifica a partir dos 1780 °C. A distribuição da platina, figura 19 B, destaca um aumento nas regiões entre dendritas. As regiões de dendritas foram mais atacadas ao agente químico, isto revela que estas regiões ricas em irídio e molibdênio são mais susceptíveis à ação da água régia.

A distribuição de irídio, figura 19 C, mostra um pequeno empobrecimento nas áreas entre as dendritas, isto porque o irídio, no processo de solidificação enriqueceu as dendritas, o que ocorre mais acentuadamente com a distribuição do molibdênio, figura 19 D.

Figura 19 - Micrografias do Mapeamento elemental da liga PtIrMo (60:20:20), (A) região de análise, (B) Distribuição de Platina, (C) Distribuição de Irídio, (D) Distribuição de Molibdênio.

Os pontos correspondentes, em toda a extensão da linha de análise, estão marcados na micrografia da figura 20 A, onde se a região de análise.

A figura 20 B mostra a distribuição da platina na extensão da linha, onde ocorre reduções nas regiões entre as dendritas, como pode ser observado no mapeamento elemental, figura 20 B. A distribuição de Molibdênio, figura 20 C, encontra-se com pequenos acrescemos nas regiões de dendritas, e a figura 20 D, distribuição do irídio, no qual possui um maior acréscimo na região entre as dendritas.

Figura 20, Micrografia de análise química em linha. (A) Micrografia da região de análise; (B) Micrografia da distribuição de platina; (C) Micrografia do molibdênio; (D) Micrografia da distribuição de irídio.

4.1.4 - iga de PtRu (70:30) (cfc - hc)

Análise por Raio x, figura 21, pode-se observar os picos da liga deslocados, isto indica que pode ter ocorrido mudanças nos parâmetros de rede, e formação de solução sólida.

Figura 21, Espectro de Raio X, liga PtRu (70:30)

A Figura22, mostra a Micrografia ótica da liga PtRu, onde obseva-se os contornos de grãos que foram atacados preferencialmente, por apresentarem maior sensibilidade ao agente químico. A região do interior dos grãos possuem composição química homogênea, e por esta razão não revela diferentes fases.

Figura 22, Micrografia por Microscopia Ótica da liga PtRu (70:30)

A Figura 23 apresenta as análises por meio de mapeamento elementar da liga PtRu (70:30). A microestrutura da região de análise, figura 23 A, não revela detalhes da morfologia. A distribuição da platina, figura 23 B, está distribuída homogeneamente em toda a amostra, assim como a composição de rutênio, figura 23 C, que mostra o elemento distribuído homogeneamente na amostra.

Figura 23, Micrografia do mapeamento. da liga PtRu 70:30, **A** –Micrografia da região de análise, **B** – mapeamento da distribuição de platina, **C** – mapeamento da distribuição de rutênio.

A figura 24 A apresenta a linha de análise química da liga PtRu, 70:30, e a região de análise. As micrografias vista nas figuras 24 B e 24 C mostram a distribuição da platina e rutênio respectivamente, onde a pequena variação na distribuição dos elementos visto no detalhe, não muda característica de homogeneidade da amostra. A distribuição dos elementos correspondem aos resultados descritos no mapeamento elemental, em que mentem-se uma distribuição homogênea.

Figura 24, Micrografia da análise em linha da liga PtRu (70:30), (A) – região de análise, (B) –micrografia da concentração de platina na linha, (C) – micrografia da concentração de rutênio na região da linha.

4.1.5 - Liga de PtOs (80:20) (cfc - hc)

A figura 25 mostra o conjunto de espectros de raio X da liga PtOs, em azul, da platina (em vermelho), do Ósmio (em preto). Podemos observar o deslocamento dos picos da liga com relação aos picos dos elementos da liga. Como não ocorreu sobreposição de picos da liga. Como não ocorreu sobreposição de picos da linha com os picos da platina nem com os do ósmio, indica a formação de solução sólida com alteração nos parâmetros de rede.

Figura 25, Espectro de raio x – liga PtOs (80:20). (azul) espectro da platina (vermelho) e do ósmio (preto)

A figura 26, apresenta a micrografia obtida por microscopia ótica, da liga PtOs (80:20) na qual observa-se que as microestruturas dendriticas apresentam-se bem definidas e homogêneas

Figura 26 – Micrografia por microscopia ótica da liga PtOs (80:20)

As análises que se seguem foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura. As análises por meio do mapeamento elementar são apresentadas na figura 27, sendo que a região de análise é vista na figura 27 A. A distribuição dos elementos na liga, é observada através das figuras 27 B. e 27 C, platina e ósmio, respectivamente. A concentração de platina é maior nas regiões entre dendritas (figura 27 B), e nas regiões de dendritas ocorre maior presença de ósmio, o que podemos melhor observar na análise em linha.

Figura 27, Micrografia do mapeamento elemental da platina,. **A** – Micrografia da região de análise, **B** – Distribuição de Platina, **C** – Distribuição de Ósmio.

As figuras 28 e 28 A apresentam, respectivamente, a análise em linha da liga PtOs (80:20), e a característica da região de análise destacando as variações topográficas.

Comparando as distribuições de ósmio e platina, figuras 28 B e 28 C, observa-se que na região na qual é maior a distribuição de platina é menor a distribuição de ósmio, e vice-versa. Isto indica que durante o processo de resfriamento as dendritas formaram regiões ricas em ósmio, possivelmente devido ao seu maior ponto de fusão.

Figura 28, Análise química da liga PtOs.(80:20), **A** Micrografia da região de análise, **B** Micrografia da distribuição de Platina, **C** – Micrografia da distribuição de Ósmio

4.1.6 - Liga de PtRuOs (80:10:10) (cfc - hc - hc)

A figura 29, apresenta o espectro de difração de raio x, na qual ocorreu um pequeno deslocamento dos picos da liga com relação ao da platina. Esta variação nos parâmetros de rede da platina indica que os átomos de rutênio e do ósmio substituíram alguns átomos de platina na rede cristalina. Este fato é favorecido, dado que, os raios atômicos de Pt, Ru e Os são: 1,38 ; 1,34 e 1,35Å, respectivamente.

Figura 29: Espectro de difração de raio X, da liga PtRuOs (80:10:10)

A figura 30, mostra a micrografia óptica da liga PtRuOs (80:10:10), na qual pode-se observar uma microestrutura homogênea dendrítica, não destacando a ocorrência das linhas dos contornos de grãos,

Figura 30: Micrografia óptica da liga PtRuOs (80:10:10)

Por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, foram realizados as análises a seguir.

A figura 31 A mostra a micrografia do mapeamento elementar da região da análise química. Na figura 31 B mostra o perfil da distribuição da platina, que apresenta uma menor distribuição entre as dendritas. A figura 31 C mostra a micrografia do mapeamento elementar da distribuição do rutênio. Esta distribuição é intensificada nos contornos das dendritas. O mesmo ocorre com a distribuição de ósmio, como representado na figura 31 D.

Figura 31 - Micrografia do Mapeamento Elemental, A, morfologia da região, B, Distribuição de Pt, C, Distribuição de Ru e D Distribuição de Os.

A figura 32 A mostra a análise em linha da liga PtRuOs (80:10:10), destacando a região, onde foi realizada a análise química em linha. A figura 32 B destaca a distribuição da platina nos pontos indicados na linha, a concentração do elemento apresenta variações harmônicas em intervalos semelhantes, onde os picos de maior intensidades intercalam-se em um intervalo aproximado de 16,8 μ m, esta regularidade indica as regiões de entredendritas. A distribuição de rutênio vista na figura 32 C, apresenta quedas menores nas regiões nas quais foram observados uma aumento na distribuição de platina. Como visto na micrografia do mapeamento elementar, figura 31 D, o ósmio apresenta uma variação na distribuição semelhante a do rutênio.

Linha 55,78 μm

Figura 32 - Micrografia da análise em linha da liga PtRuOs, A Microestrutura da região de análise, B distribuição de Pt, C distribuição de Ru, D distribuição de Os

4.2 - Caracterização Eletroquímica

Nesta seção serão descritos os estudos eletroquímicos realizados para os catalisadores desenvolvido neste trabalho. Assim, serão enfocados os estudos de caracterização voltamétrica das ligas desenvolvidas em solução de ácido sulfúrico. A seguir, serão enfocados os estudos voltamétricos e cronoamperométricos para a oxidação de metanol. Finalmente, serão abordados os estudos espectroscópicos “in situ” por FTIR da oxidação do álcool para determinar os intermediários e produtos reacionais. Estudos eletroquímicos básicos da platina policristalina, na ausência e presença de metanol, foram incluídos para servir de base de comparação. Os resultados eletroquímicos sobre as ligas foram divididos em dois sistemas de ligas Pt-Ir-Mo (ligas: PtIr, PtMo e PtIrMo) e ligas Pt-Ru-Os (ligas: PtRu, PtOs e PtRuOs).

Platina policristalina

Catalisadores policristalinos são constituídos de várias faces cristalográficas, expostas aleatoriamente a solução e, por esta razão as cargas eletrônicas da superfície policristalina promovem efeitos catalíticos diferenciados das faces puramente monocristalinas. No caso da platina, isto é observado na região de oxi-redução de hidrogênio, entre 0,0 e 0,4 V vs ERH,

onde os picos voltamétricos observados destacam-se de acordo com as faces predominantes na superfície. A carga total associada a esta região é da ordem de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$. A figura 33 apresenta o voltamograma da platina policristalina em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, na velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e entre 0,05 e 1,2 V. Observa-se que na região de potenciais entre 0,05 e 0,4 V ocorre os processos de adsorção e dessorção de hidrogênio monoatômico, sendo que na varredura catódica ocorre a adsorção do hidrogênio atômico, devido a redução do cátion H^+ , e na varredura anódica ocorre a oxidação desta espécie adsorvida, e a quantidade de carga envolvida na oxidação e na redução são iguais, indicando desta forma a reversibilidade do processo.

Figura 33 - Voltamograma cíclico da platina policristalina em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

Os fenômenos decorrentes do carregamento da dupla camada elétrica estão associados a processos não faradáicos; para a platina isto ocorre no intervalo de potencial entre 0,4 e 0,8 V vs ERH. Em potenciais da ordem de 0,8 V inicia-se a oxidação superficial do eletrodo (varredura anódica) devido a adsorção de OH, ($\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{PtOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$). E em potenciais de até 1,2 V a platina sofre nova oxidação, formando o óxido PtO ($\text{PtOH} \Rightarrow \text{PtO} + \text{e}^- + \text{H}^+$). A região de redução da platina oxidada (varredura catódica), ocorre em aproximadamente 0,85 V. Uma vez que o potencial de redução não é igual ao de oxidação, indica uma irreversibilidade associada ao processo de oxi-redução da superfície da platina.

O estudo da oxidação voltamétrica de metanol sobre platina policristalina está ilustrado na figura 34. Em geral, em potenciais da ordem de 0,8 V, há um pico associado a oxidação do metanol (varredura anódica), e na varredura catódica, em 0,7 V, destaca-se um pico pronunciado devido a reativação da oxidação de metanol[12].

As curvas cronoamperométricas para a oxidação de metanol em diferentes potenciais, sobre platina, estão apresentadas na figura 35. Observa-se desta figura uma queda pronunciada da corrente, indicando o forte efeito de envenenamento superficial pelos intermediários reacionais.

Figura 34 - Voltamograma cíclico para a oxidação de metanol sobre platina policristalina em solução de CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e na velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Figura 35 - Curvas cronoamperométricas ($i \times t$) da oxidação do metanol sobre platina policristalina, nos potenciais de 0,5, 0,6, 0,7 e 0,8 V e tempos de até 1800 s. Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

Um gráfico das correntes no tempo de 1800 s versus os potenciais cronoamperométricos ilustra o aumento da corrente com o potencial por um fator de 16x, sendo que nas curvas voltamétricas, na mesma faixa de potenciais o aumento é da ordem de 80x. O que ilustra o forte efeito de envenenamento da superfície no intervalo de 0,00 á 1800 s. Este tipo de representação servirá para que se possa comparar o efeito catalítico das ligas em estudo frente á oxidação de metanol, figura 36.

Figura 36 - Curva $i \times E$ para a oxidação de metanol sobre Pt policristalina. As correntes graficadas foram tomadas no tempo de 1800 s. Solução: CH_3OH 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}

A normalização da área catalítica foi feita por oxidação de CO, pois, pela região de hidrogênio, não foi possível, devido a deformação nesta região.

4.2.1 - Liga PtIr (90:10)

O voltamograma cíclico da liga PtIr em solução ácida e na ausência de metanol, está apresentado na figura 37. Observa-se que a região de oxi-redução do hidrogênio adsorvido, entre os potenciais 0,0 e 0,4 V,

mostra uma intensidade de corrente menor que aquela observada para a platina policristalina, porém as contribuições das faces características de orientação (100) e (111), aparecem como uma contribuição bem menos significativa que a da orientação (110), sendo esta última destacada como uma onda intensa em 0,1 V[24,32]

Figura 37 - Voltamogramas cíclicos da platina policristalina e da liga PtIr em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

A região da dupla camada, entre 0,4 e 0,8 V, apresenta uma densidade de corrente menor que a observada para a platina policristalina.

O efeito na dupla camada poderia estar associado com uma maior rugosidade superficial da PtIr, influenciada pela presença do irídio na liga o que provocaria um aumento na densidade de corrente, no entanto, ocorre praticamente uma manutenção da densidade de corrente se comparado com a platina pura.

Na região de oxidação da liga, entre 0,80 e 1,2 V, observa-se que o início da onda anódica de formação das espécies oxigenadas foi deslocado em aproximadamente 100 mV, na direção de potenciais positivos. Adicionalmente, as correntes de oxidação são significativamente maior que as da platina devido ao efeito de rugosidade associado com a sobreposição do início do processo oxidação do irídio em 1,1 V.

A figura 38 ilustra as curvas voltamétricas para a eletrooxidação do metanol. Observa-se, durante a varredura anódica, um pico que se inicia em 0,4 V e apresenta seu máximo em torno de 0,9 V. Este pico pode ser associado a oxidação de metanol. Na varredura reversa, surge um pico anódico em 0,7 V, bem mais intenso que o anterior que também é atribuído a oxidação de metanol, que só ocorre depois de reativação superficial. Esta grande corrente de oxidação na varredura catódica indica que ocorreu uma expressiva oxidação de metanol e suas espécies derivadas e adsorvidas nos sítios ativos da platina.

A figura 39 mostra um detalhe comparativo entre os ramos positivos dos voltamogramas da platina e da liga PtIr. Observa-se desta figura que o eletrodo de platina policristalina apresenta correntes de oxidação de metanol bem maiores que as da liga. Aparentemente, a platina sem o Ir como elemento de liga, parece ser mais catalítica para a oxidação de metanol.

Figura 38, Voltamograma cíclico da oxidação de metanol sobre a liga PtIr, em solução CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

Figura 39 – Varreduras anódicas comparativas para a oxidação de metanol sobre a liga PtIr (A) e platina policristalina (B), em solução CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

As curvas cronoamperométricas, no intervalo de tempo de 1800 s, nos potenciais de 0,4 - 0,8V, descrevem o comportamento da oxidação do metanol sobre a liga PtIr, figura 40. Os valores de potenciais escolhidos, representam a região de potenciais voltamétricos associados a oxidação do metanol, abrangendo do início do processo até um potencial próximo ao máximo do pico voltamétrico, vide figura 39. Comparando-se os comportamentos cronoamperométricos da liga e da platina, mais uma vez observa-se um melhor desempenho para o eletrodo de Pt.

Figura 40 - Curvas cronoamperométricas para a oxidação do metanol sobre a liga PtIr, em diferentes potenciais entre 0,4 e 0,8 V. Solução: CH_3OH 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}

A figura 41 apresenta um diagrama de blocos comparativo entre as correntes cronoamperométricas obtidas após 20 minutos de polarização dos eletrodos de platina e da liga, em diferentes potenciais. Apesar das curvas voltamétricas e cronoamperométricas indicarem uma maior atividade catalítica frente a oxidação de metanol em altos potenciais, a situação se inverte em potenciais entre 0,4 e 0,5 V, indicando um melhor desempenho catalítico para a liga em potenciais de até 0,45 V. Em 0,5 V, a platina apresenta-se melhor que a liga. Como a região de potenciais de interesse prático é abaixo de 0,45 V, a liga PtIr se destaca como um material um pouco melhor que a platina frente a reação de oxidação de metanol.

Figura 41 - Diagramas de blocos comparativos entre as correntes de oxidação de metanol sobre Pt e PtIr sob condições pseudo-estacionárias

medidas em diferentes potenciais depois de 20 minutos de polarização. Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Os espectros de reflectância, FTIR, obtidos *in situ* para a liga PtIr estão apresentados na figura 42. Uma análise desta figura ilustra que a banda em 2340 cm^{-1} , associada com a formação de CO_2 , inicia-se em torno de 750 mV e sua intensidade aumenta em potenciais mais positivos. Entretanto, as bandas em 1270 cm^{-1} , começa a aparecer em potenciais tão baixos como 100 mV. Esta banda é atribuída ao ácido fórmico. Por sua vez, a banda do grupo carbonila, em 1710 cm^{-1} não apareceu nos espectros experimentais. Adicionalmente, a coleção de espectros não mostra bandas associadas ao CO, tanto ligado a superfície numa configuração do tipo ponte, em 1850 cm^{-1} , como do tipo linear, em 2040 cm^{-1} [26].

Assim, uma vez que observou-se nos espectros, apenas a presença das banda do CO_2 , e do ácido fórmico, mas não a de CO e do grupo carbonila, infere-se que a formação do CO_2 ocorreu pelo caminho da oxidação direta do metanol a ácido fórmico e estes por sua vez formaram o CO_2 . Enquanto que o caminho da adsorção dissociativa do metanol via a formação de CO, e este produzindo o CO_2 , não mostrou indícios de evidências nesta liga. A ausência de banda associada ao formaldeído deve indicar que este intermediário deve estar sendo formado e rapidamente convertido ao ácido fórmico, sem se acumular na camada fina de solução entre a superfície eletródica e o cristal de fluoreto cálcio, o que levou a sua não detecção. Outra possibilidade, seria a formação do CO^2 , via o formaldeído, se for considerado que uma vez que o aldeído é

formado este se oxida rapidamente ao dióxido de carbono, sem se observar seu acúmulo na camada fina.

Assim não é possível determinar claramente se a formação do CO₂ se dá pela oxidação do formaldeído ou ácido fórmico, uma vez que há apenas evidências da presença da banda associada ao ácido fórmico em 1270 cm⁻¹, que pode, em princípio, indicar que apenas esta espécie está sendo formada e posteriormente poderia ter sido oxidado o CO₂. Adicionalmente, esta evidência direta de formação do ácido fórmico em 1270 cm⁻¹, e este ter sido oxidado a CO₂, parece pouco provável, pois, sabe-se que este último processo é difícil de ocorrer, mas não impossível. Assim, a dúvida fica em aberto. Infelizmente, a banda atribuída ao formaldeído, surge em 930 cm⁻¹, não pôde ser detectada, uma vez que localiza-se fora da faixa espectral estudada.

Um possível rota simplificado para a oxidação de metanol sobre eletrodo de PtIr está mostrado abaixo:

Figura 42 – Coleção de espectros de FTIR *in situ* para a oxidação de metanol sobre PtIr, no intervalo de número de ondas entre 1100 e 2500 cm^{-1} e coletados após sucessivos saltos de potenciais positivos de 100 mV. O espectro de referência foi coletado em 0,05 V. todos os espectros foram obtidos com resolução de 8 cm^{-1} .

4.2.2 - Liga PtMo (90:10)

A figura 43 apresenta o voltamograma cíclico da liga PtMo, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Apesar da densidade de corrente nesta região apresentar apenas como 25 % do valor observado para a platina policristalina, o perfil voltamétrico mostra características semelhantes a platina policristalina na região de adsorção e dessorção de hidrogênio, 0,05 a 0,4 V, onde destacam-se os picos associados as três faces monocristalinas de baixo índice de Miller, (100), (110) e (111).

Figura 43 - Voltamogramas cíclicos da platina policristalina e da liga PtMo em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

Na região da dupla camada, entre 0,4 e ~0,8 V, observa-se uma onda atípica, em 0,45 V, que deve estar associada com a oxidação do molibdênio. Na varredura catódica, uma onda similar é observada a partir de 0,55 V, que está

associada com a redução do molibdênio superficial oxidado. Então, as características apresentadas na região da dupla camada quando o eletrodo é apenas constituído de platina, foram no caso da liga PtMo, levemente alterada pelo processo de oxi-redução do molibdênio superficial presente na liga.

A varredura anódica da liga PtMo a partir de 0,8 V apresenta as mesmas características que a platina policristalina, envolvendo a oxidação superficial da Pt para formar espécies oxigenadas. Na varredura catódica observa-se a redução eletroquímica das espécies oxigenadas previamente formadas sobre a platina.

O desempenho catalítico da liga PtMo frente a reação de oxidação de metanol pode ser preliminarmente verificado através do voltamograma cíclico ilustrado na figura 44. Observa-se, na varredura anódica, uma pequena onda em 0,9 V, devida à oxidação do metanol. A reativação da oxidação do metanol, na varredura catódica, surge em 0,7 V, como um pequeno pico. Neste caso o processo de oxidação voltamétrica de metanol difere enormemente daquele observado sobre platina, exibindo correntes significativamente menores, por um fator de até 10x, indicando que a liga PtMo, aparentemente, apresenta uma atividade muito inferior que a da platina pura.

Os valores da corrente para a oxidação do metanol, na região de baixos potenciais, entre 0,1 e 0,4 V, podem ser comparativamente observados para a liga PtMo e a Pt policristalina, em detalhes na Figura 45. Em geral, a liga PtMo apresenta uma maior densidade de corrente na região entre 0,1 e 0,4 V,

indicando que pode ter ocorrido um pequeno favorecimento na dessorção de hidrogênio ou metanol, nestes potenciais.

Figura 44 - Voltamograma cíclico para a oxidação de metanol sobre a liga PtMo em solução de CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

Figura 45 - Varreduras anódicas comparativas para a oxidação de metanol sobre platina policristalina (A) e a liga PtMo (B), em solução CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

A figura 46 mostra os resultados cronoamperométricos para a oxidação do metanol sobre a liga PtMo em diferentes potenciais, entre 0,4 e 0,8 V. Estes potenciais foram escolhidos dentro da região de oxidação voltamétrica do metanol. Os tempos dos experimentos cronoamperométricos foram fixados em 1800 s, o suficiente para se atingir um estado aproximadamente estacionário para o processo de oxidação.

A densidade de corrente ao fim dos 1800 s alcançou valores máximos, de até $8,0 \mu\text{A cm}^{-2}$, valor bem inferior aqueles observados na voltametria cíclica.

Figura 46 - Curvas cronoamperométricas para a oxidação do metanol sobre a liga PtMo, em diferentes potenciais de polarização, entre 0,4 e 0,8 V. Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

O comportamento cronoamperométrico da liga PtMo frente à oxidação de metanol após 1800 s de polarização do eletrodo, se mostrou bem inferior ao

observado para a platina pura, mesmo na região de baixos potenciais, como pode ser observado na figura 47.

Figura 47 - Diagramas de blocos comparativos entre as correntes de oxidação de metanol sobre Pt e PtMo sob condições pseudo-estacionárias medidas em diferentes potenciais depois de 30 minutos de polarização. Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Comparando-se as curvas cronoamperométricas da platina policristalina com a da liga PtMo verifica-se que o comportamento da liga frente a oxidação de metanol é bem inferior ao da platina em qualquer potencial de polarização, ou seja, a liga apresenta uma atividade catalítica para a decomposição de metanol muito inferior a da platina pura, chegando a exibir diferenças de aproximadamente duas vezes, especialmente em 0,8 V.

A figura 48 mostra o comportamento espectral (FTIR) para a oxidação de metanol em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sobre a liga PtMo,

na região de 1100 a 2500 cm^{-1} . Em 2050 cm^{-1} observa-se uma pequena banda atribuída ao $\text{CO}_{\text{linear}}$, que inicia-se em 0,3 V e estende-se até 1,0 V. Em 2340 cm^{-1} observa-se a banda devido a formação do CO_2 , em potenciais entre 0,5 e 1,0 V. A intensidade desta banda aumenta com o aumento do potencial e parece não afetar a banda do CO. Estas observações inferem que o processo de oxidação do metanol pode ocorrer via uma etapa de adsorção dissociativa com a formação de $\text{CO}_{\text{linear}}$ que se oxida a CO_2 . No entanto outros intermediários possivelmente se formam, como observado na figura 48, de onde vê-se que em aproximadamente 1620 cm^{-1} surge uma banda significativa associada a água, sendo que desta forma não é possível observar a banda correspondente ao grupo carbonila, que pode estar presente tanto no formaldeído como no ácido fórmico. Entretanto, em 1240 cm^{-1} não aparece bandas específicas do ácido fórmico, indicando que a banda do grupo carbonila (em 1620 cm^{-1}) que é atribuída apenas a formação de formaldeído esta comprometida pela banda de água. Acreditando que a banda da carbonila esta desfavorecida, indica que o CO_2 formado pode estar primordialmente sendo formado a partir do formaldeído, especialmente nos mais altos potenciais, enquanto que em baixos potenciais o dióxido de carbono pode formar-se em pequenas quantidades a partir do CO.

Figura 48 - Coleção de espectros de FTIR *in situ*, para a oxidação de metanol sobre PtMo, no intervalo espectral de número de ondas entre 1100 e 2500 cm⁻¹ coletados após sucessivos saltos de potenciais positivos de 100 mV. O espectro de referência foi coletado em 0,05 V. Todos os espectros foram obtidos com resolução de 8 cm⁻¹.

4.2.3 - Liga de PtIrMo (60:20:20)

Os efeitos catalíticos na adição de elementos a platina, promove diferentes alterações voltamétricas nas diversas regiões do voltamograma. No caso da liga ternária PtIrMo as regiões mais afetadas incluem a região de adsorção/desorção de hidrogênio e a região da dupla camada elétrica. As densidades de corrente na região de adsorção/dessorção do hidrogênio, entre 0,05 e 0,4 V, foi suprimida para a metade do valor observado para a platina pura, figura 49.

Figura 49 - Voltamogramas cíclicos da platina policristalina e liga PtIrMo em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

Na região da dupla camada, entre 0,4 e 0,8 V, ocorreu um aumento na densidade de corrente e o surgimento de um pico em 0,5 V. O pico deve estar associado com a oxidação do molibdênio na superfície, como também

observado para a liga PtMo; enquanto que observa-se o aumento geral da corrente capacitiva pode indicar que ocorreu um efeito eletrônico superficial ou um aumento significativo de área superficial[29].

O comportamento voltamétrico da liga ternária em potenciais acima de 0,8 V não difere da Pt policristalina, este fato indica que os elementos irídio e molibidênio não afetam o processo de oxidação da platina.

O voltamograma cíclico para a oxidação de metanol sobre a liga PtIrMo em solução CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ está ilustrado na figura 50. Observa-se, na varredura anódica, um pico significativo de oxidação de metanol em 0,9 V, exibindo uma corrente de oxidação da ordem de $0,92 \text{ mA cm}^{-2}$. Na varredura reversa, o pico de ativação da oxidação do metanol surge em 0,75 V com uma corrente de pico da ordem de $0,85 \text{ mA cm}^{-2}$. A corrente de pico observada na varredura positiva é aproximadamente da mesma ordem daquela notada na varredura negativa sendo que este comportamento que indica que o processo de oxidação, que ocorre em ambas direções da varredura voltamétrica, envolve um número similar de sítios ativos da platina para promover a oxidação do metanol. Este efeito não é observado em nenhuma das ligas binárias do mesmo sistema, PtIr ou PtMo. Adicionalmente, a introdução de um terceiro metal na liga oxida bem mais eficientemente o metanol que os sistemas binários e a platina pura. Isto ilustra que, a combinação dos três metais gera uma liga altamente catalítica para oxidar o metanol.

Figura 50- Voltamograma cíclico para a oxidação de metanol sobre a liga PtIrMo, em solução CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

Uma comparação entre os ramos anódicos dos voltamogramas cíclicos para a oxidação de metanol sobre platina e sobre a liga PtIrMo está mostrada na figura 51. Observa-se que na liga ternária o processo de adsorção/dessorção de hidrogênio foi totalmente suprimido na presença de metanol e acima de $0,5 \text{ V}$ a oxidação do álcool se torna muito mais significativa sobre a liga que sobre Pt. O início da oxidação do metanol sobre a liga coincide com o processo de oxidação do molibdênio. Isto ilustra que o efeito combinado dos elementos de liga, Ir e Mo, na liga ternária exerce um papel importante na catálise para a oxidação do metanol sobre a liga ternária. A presença dos elementos de liga, irídio e molibdênio, não influenciam a oxidação do álcool nos potencial inicial de, em $0,4 \text{ V}$, e acima de $0,5 \text{ V}$, no entanto a densidade de corrente é três vezes maior que a platina policristalina em potenciais de $0,9 \text{ V}$.

A total supressão da adsorção/dessorção de hidrogênio mostra a redução da corrente deste processo, indicando que a molécula de metanol deve deslocar o hidrogênio adsorvido em potenciais bem abaixo de 0,4 V, assim, o metanol deve estar adsorvido e saturando a superfície em potenciais tão baixos como 0,15 V.

Figura 51 - Varreduras anódicas comparativas para a oxidação de metanol sobre platina policristalina (A) e a liga PtIrMo (B) e, em solução CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

As curvas cronoamperométricas para a oxidação de metanol sobre a liga ternária PtIrMo em diferentes potenciais, entre 0,4 e 0,8 V, estão apresentadas na Figura 20. Os potenciais foram escolhidos a partir do comportamento da varredura anódica da voltametria cíclica, figura 51, onde a oxidação do álcool ocorreu no intervalo de potenciais entre 0,4 e 0,9 V. Os cronoamperogramas

mostram um crescimento da densidade de corrente proporcionalmente ao aumento do potencial.

Figura 52 - Curvas cronoamperométricas para a oxidação do metanol sobre a liga PtIrMo, em diferentes potenciais entre 0,4 e 0,9 V. Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

O comportamento cronoamperométrico da liga PtIrMo, em baixos potenciais, frente a oxidação de metanol após 1800 s de polarização do eletrodo, se mostrou bem superior ao observado para a platina pura, como pode ser observado na figura 53. Isto ilustra a excelente atividade catalítica da liga ternária quando comparada com a platina pura. Adicionalmente, a liga ternária também apresenta um desempenho melhor que as binárias, como pode ser visto através de uma comparação entre as figuras 41, 47 e 53.

Figura 53 - Diagramas de blocos comparativos entre as correntes de oxidação de metanol sobre Pt e PtIrMo sob condições pseudo-estacionárias medidas em diferentes potenciais depois de 30 minutos de polarização. Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Os espectros de FTIR obtidos *in situ* durante a oxidação do metanol sobre a liga PtIrMo estão apresentados na figura 54. Observa-se desta que em 2075 cm^{-1} aparece a banda do CO em potenciais de apenas 100 mV. Esta banda cresce em toda a faixa de potenciais estudados, 1,0 V. Por outro lado, a formação de CO_2 , inicia-se em 400 mV, e se estende até 1,0 V, exibindo um crescimento significativo da banda (2340 cm^{-1}) com o aumento do potencial.

Bandas associadas ao grupo carbonila (1710 cm^{-1}) e ao ácido fórmico (1240 cm^{-1}) não estão evidentes nos espectros da figura 22, indicando que estas espécies podem estar sendo formadas em quantidades muito pequenas.

Os dados espectroscópicos acima inferem que a oxidação do metanol sobre a liga ternária PtIrMo deve ocorrer via a formação do $\text{CO}_{\text{linear}}$, que

posteriormente se oxida a CO₂, de acordo com o via simplificado e abaixo proposto:

Neste caso, a formação de formaldeído e ácido fórmico não está evidente e por isto não contribui com o processo de oxidação do metanol [31].

Figura 54 - Coleção de espectros de FTIR para a oxidação de metanol sobre PtIrMo, obtidos *in situ*, no intervalo de número de ondas entre 1100 e 2500 cm^{-1} , coletados após sucessivos saltos de potenciais positivos de 100 mV. O espectro de referência foi coletado em 0,05 V. Todos os espectros foram obtidos com resolução de 8 cm^{-1} .

4.2.4 - Liga PtRu (70:30)

O voltamograma cíclico da liga PtRu em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, figura 55, apresenta o comportamento eletroquímico deste material nas três regiões voltamétricas mais características. No intervalo de potenciais entre 0,05 e 0,4 V, ocorrem os processos de adsorção/dessorção de hidrogênio, sendo que há uma deformação do perfil voltamétrico quando comparado com aquele observado para a platina policristalina. As cargas associadas aos processos de redução e oxidação, que por sua vez estão atreladas a adsorção e dessorção de hidrogênio, apresentam valores similares, indicando que as reações envolvidas encontram-se em equilíbrio, porém se forem comparadas com as observadas na platina policristalina, nota-se que ocorreu um aumento da ordem de três vezes.

A região da dupla camada, entre 0,4 e 0,8 V, apresenta no intervalo de potenciais de 0,4 a 0,6 um patamar de corrente característico da dupla camada, enquanto que entre 0,6 e 0,8 a corrente aumenta quase que linearmente, descaracterizando processos de carregamento de dupla camada. A corrente associada ao patamar característico da dupla camada apresenta uma intensidade 10x maior que a observada para a platina pura. Isto indica que deve estar havendo ali uma sobreposição de efeitos, ou seja, a liga deve ter uma área específica maior que a da platina, o que causa o aumento considerável da corrente, adicionado com o início do processo de oxidação do rutênio superficial na liga, como sugerido pelo aumento da corrente nos potenciais acima de 0,6 V.

O processo de oxidação superficial, que no caso da platina inicia-se em aproximadamente 0,8 V, no caso da liga parece ter início um pouco abaixo de 0,6V, indicando que o rutênio é o responsável por este deslocamento do processo oxidativo na direção de potenciais menos positivos. Nos potenciais acima de 0,6 V a intensidade de corrente associada a oxidação da platina e do rutênio mantêm-se proporcionalmente elevada quando comparada com a da platina pura.

Figura 55- Voltamogramas cíclicos da platina (A) e da liga PtRu (B), em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Velocidade de varredura, 10 mV s^{-1} .

A eletrooxidação do metanol pela liga PtRu 50:50, figura 56, inicia-se em torno de 0,35 V, e alcança a intensidade de corrente máxima em 0,9 V, atingindo um valor de $25 \mu\text{A cm}^{-2}$. Na varredura catódica, a densidade de corrente máxima de oxidação do metanol apresenta um valor de $15 \mu\text{A cm}^{-2}$ em potenciais da ordem de 0,70 V.

Figura 56 - Voltametria Cíclica da oxidação do metanol pela PtRu (70:30), em solução de $\text{CH}_3\text{OH } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4$ mV / s

A oxidação do metanol sobre a liga PtRu, figura 24, quando comparada com a platina, figura 34, mostra que no intervalo de potenciais de 0,2 a 0,4 V os valores da corrente são da mesma ordem de grandeza. Entretanto, em potenciais acima de 0,4 V, a intensidade de corrente observada no primeiro ciclo voltamétrico da platina, é muito maior que aquele apresentado pela liga, como estão comparados na figura 57.

Figura 57 - Voltametria da Oxidação do Metanol, Varredura anódica, Pt (A), liga PtRu (70:30) (B), em solução de CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 mol L^{-1} , 10 mV/s .

A eletrooxidação do metanol ao fim de 1800 s de polarização do eletrodo em um dado potencial fixo serve para estudar a eficiência da reação. As curvas cronoamperométricas, figura 58, mostram os valores da densidade de corrente em potenciais de polarização entre 0,4 e 0,8 V. Neste intervalo de tempo de polarização, observa-se que os valores da densidade de corrente aumentam com o aumento do potencial, mas, estabilizam-se depois de um longo tempo de reação, atingindo estado quase-estacionário.

Os valores comparativos da densidade de corrente quase-estacionária, nos diferentes potenciais de polarização, entre 0,4 e 0,5 V, estão mostrados na figura 59, ilustrando que a densidade de corrente da liga é maior que os valores observados para a platina, nestes potenciais, indicando que a oxidação de metanol pela adição do rutênio à platina foi favorecida.

Figura 58 - Curvas cronoamperométricas para a oxidação do metanol sobre a liga PtRu, em diferentes potenciais entre 0,4 e 0,8 V. Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

Figura 59 - Diagramas de blocos comparativos entre as correntes de oxidação de metanol sobre Pt e PtRu, sob condições pseudo-estacionárias, medidas em diferentes potenciais depois de 30 minutos de polarização. Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

O processo de oxidação do metanol sobre a liga PtRu foi monitorado *in situ* por espectroscopia de infra-vermelho com Transformada de Fourier, na região espectral entre 1100 e 2500 cm^{-1} e a presença dos principais intermediários e produtos da reação estão apresentados na figura 60. Os espectros foram coletados em uma série de potenciais, durante a oxidação do álcool, sobre PtRu (70:30). Observa-se a bandas em 2013 cm^{-1} correspondente a formação de CO linear, desde o potencial de 100 mV e que estende-se até 900 mV. A formação desta espécie foi proporcionalmente pequena se comparado com a intensidade da banda de CO₂, em 2340 cm^{-1} , que inicia-se em potenciais a partir de 400 mV, prosseguindo e ampliando-se até 1000 mV. Ao iniciar a formação do CO₂, que supostamente estaria sendo a partir da oxidação do CO adsorvido, seria de se espera que em potenciais elevados, todo o CO se transformaria em CO₂. Uma vez que isto não foi observado, mesmo em alto potenciais, há uma indicação indireta que a formação de CO₂ deve estar sendo promovida por outras espécies intermediárias. Destaca-se a formação do intermediário em 1720 cm^{-1} , que corresponde ao grupo carbonila do formaldeído ou do ácido fórmico ou ambos. Uma vez que a banda associada ao ácido fórmico é bem menor que aquela do grupo carbonila, conclui-se que o formaldeído está sendo formado em maior quantidade que o correspondente ácido. A presença de quantidades significativas de formaldeído, sugere que a formação do CO₂, se dá principalmente a partir do aldeído. No entanto, os espectros mostram que há formação de CO e ácido fórmico, em pequenas

quantidades, o que possivelmente colabora com a formação simultânea de CO_2 , mas em pequena escala. Então, a oxidação do metanol pode seguir até três possíveis vias:

Número de ondas - cm⁻¹

Figura 60 – Coleção de espectros de FTIR *in situ* para a oxidação de metanol sobre PtRu, obtidos no intervalo espectral de número de ondas entre 1100 e 2500 cm⁻¹, coletados após sucessivos saltos de potenciais positivos de 100 mV. O espectro de referência foi coletado em 0,05 V, com resolução de 8 cm⁻¹.

4.2.5 - Liga PtOs (80:20)

A figura 61 ilustra o voltamograma cíclico da liga PtOs em meio ácido. Observa-se que há um aumento significativo da corrente sobre a liga quando comparado com a platina. Isto deve estar associado a um possível efeito de aumento de área real, induzido pelo ósmio. Adicionalmente, pode estar ocorrendo a sobreposição de processos diferenciados, como a oxidação do ósmio superficial [30, 31], que acontece em potenciais ainda dentro da região da dupla camada, como pode ser observado na pequena onda que ocorre em 0,5 V.

Figura 61 - Voltamogramas cíclicos da Pt (—) e da liga PtOs (- - -) em solução de H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹. Velocidade de varredura: 10 mV s⁻¹.

O voltamograma cíclico do processo de oxidação do metanol pela liga PtOs, figura 62, caracteriza-se pelo início da oxidação, na varredura anódica, em 0,35 V. A intensidade de corrente máxima de 1 mA cm^{-2} ocorre em 0,9 V. Na varredura catódica, o pico de reativação da oxidação do metanol se dá em 0,75 V com uma corrente da ordem de $1,2 \text{ mA cm}^{-2}$. Estes altos valores de corrente de pico mostram evidências de que a liga tem um bom desempenho frente a oxidação de metanol. Isto deve estar associado com a facilidade de oxidação do ósmio, quando comparada com a platina, fornecendo espécies oxigenadas necessárias para oxidar o substrato orgânico e conseqüentemente liberar os sítios ativos da platina.

Figura 62 - Voltamograma cíclico da oxidação de metanol sobre a liga

PtOs (80:20). Solução: $\text{CH}_3\text{OH } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

A figura 63 apresenta uma comparação entre os ramos anódicos para a oxidação do álcool sobre platina e sobre PtOs. Observa-se que as correntes sobre a liga são bem mais pronunciadas que sobre platina na região de altos potenciais. O pico de corrente sobre a liga, que ocorre em 0,85 V, é da ordem de 1 mA cm^{-2} , e corresponde a um valor 2,4x maior que a corrente de pico observada sobre platina. O suplemento da figura 63, mostra que na região de

baixos potenciais o processo de desorção de hidrogênio foi totalmente suprimido pela adsorção preferencial de metanol nesta condição de baixos potenciais, enquanto que sobre platina ainda se observa uma pequena corrente devida a desorção de hidrogênio adsorvido.

Figura 63 – Varreduras anódicas dos voltamogramas cíclicos da oxidação do metanol sobre Pt e PtOs (80:20). Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

As curvas cronoamperométricas para a oxidação de metanol sobre a liga PtOs polarizada em diferentes potenciais durante 1800 s estão apresentadas na figura 64. A máxima densidade de corrente observada, após 1800 s, ocorre no potencial de polarização de 0,7 V.

Figura 64 – Cronoamperogramas para a oxidação de metanol sobre PtOs levantados em diferentes potenciais de polarização por 30 minutos. Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Comparando-se as densidades de corrente para a oxidação de metanol, após polarização por 30 minutos, em baixos potenciais anódicos, observa-se que a liga é mais efetiva que a platina, figura 65.

Figura 65 – Diagramas de blocos comparativos entre as correntes de oxidação de metanol sobre Pt e PtOs sob condições pseudo-estacionárias

medidas em diferentes potenciais depois de 30 minutos de polarização.
Solução: CH₃OH 0,1 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

A figura 66 mostra os espectros de FTIR *in situ* obtido durante a oxidação de metanol, em diferentes potenciais, sobre a liga, na região espectral entre 1100 e 2500 cm⁻¹. Observa-se uma pequena banda característica do CO linear em 2050 cm⁻¹ que se inicia em potenciais de 100 mV e aumenta de intensidade com o aumento do potencial. A banda atribuída ao CO₂, em 2340 cm⁻¹, surge em 300 mV e sua intensidade aumenta significativamente com o aumento do potencial até 1000 mV. A presença de outros intermediários, como o ácido fórmico e o grupo carbonila (1240 e 1710 cm⁻¹, respectivamente) não foi observado, como mostram os espectros nas correspondentes regiões. A informação espectroscópica de que apenas CO e CO₂ estão presentes na oxidação de metanol, enquanto que o formaldeído e o ácido fórmico não estão sendo formados, induz a supor que o rota simplificado se dá pela oxidação do metanol a CO e posteriormente a CO₂, como abaixo ilustrado.

A oxidação do CO à CO₂, considerando esta reta, deve esta sendo consumido rapidamente, por esta razão que a intensidade das bandas de CO apresentam-se pequena, comparando-as com as banda do CO₂.

Figura 66 - Coleção de espectros de FTIR *in situ* para a oxidação de metanol sobre PtOs, levantados no intervalo espectral de número de ondas entre 1100 e 2500 cm^{-1} e coletados após sucessivos saltos de potenciais positivos de 100 mV. O espectro de referência foi coletado

4.2.6 - Liga PtRuOs (80:10:10)

A figura 67 apresenta os voltamogramas cíclicos da platina e da liga PtRuOs. Na região de potenciais entre 0,05 e 0,4 V (varredura anódica) ocorre uma significativa redução no processo de oxidação de hidrogênio adsorvido sobre a liga, devido as desfavoráveis condições de adsorção de hidrogênio sobre PtRuOs. Na varredura catódica, a densidade de corrente envolvida no processo de adsorção de hidrogênio é maior que a observada para a dessorção, indicando que deve estar ocorrendo paralelamente ao fenômeno de adsorção, a redução de óxidos formados na varredura anódica.

Figura 67 – Voltamogramas cíclicos da Pt (–) e da liga PtRuOs (- - -) em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Velocidade de varredura: 10 $mV s^{-1}$.

Na região de potenciais entre 0,4 e 0,6 V, observa-se a ocorrência de processos paralelos sobrepostos ao carregamento da dupla camada, o que ocasionam um aumento da corrente nesta região. Este aumento de corrente está relacionado com a oxidação/redução tanto do rutênio como do ósmio, que se oxidam/reduzem em potenciais bem inferiores aos da platina. As ondas anódica e catódica em 0,6 e 0,5 V, respectivamente, estão associadas com a formação/redução de espécies oxigenadas sobre rutênio e/ou ósmio. Uma vez que as cargas anódica e catódica são praticamente iguais, isto indica que as reações envolvidas são reversíveis.

A oxidação da platina na liga ocorre em potenciais acima de 0,8 V e aparentemente não foi afetada pela presença do rutênio e ósmio. Entretanto, a sua redução está sobreposta aos processos de redução dos óxidos de rutênio e ósmio.

O processo de oxidação do metanol sobre a liga PtRuOs, está apresentado na figura 68, que ilustra o voltamograma cíclico correspondente. Observa-se do mesmo correntes bem inferiores aquelas notadas na liga binária PtOs. Por outro lado, as correntes no caso da liga terciária é superior aquelas da liga PtRu. O processo de reativação, na varredura catódica, também é mais pronunciado na liga ternária que em PtRu, onde ele aparece timidamente.

A figura 69 mostra comparativamente apenas os ramos anódicos do voltamograma cíclico para a oxidação de metanol sobre Pt e sobre PtRuOs. Observa-se uma menor eficiência voltamétrica para a oxidação do metanol sobre a liga ternária.

Figura 68 – Voltamograma cíclico da oxidação de metanol sobre a liga PtRuOs. Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

Figura 69 - Varreduras anódicas dos voltamogramas cíclicos da oxidação do metanol sobre Pt e PtRuOs. Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

Quando se aplicar um potencial estacionário por um período significativo de tempo, pode-se avaliar o comportamento da liga frente a oxidação de metanol, em estado quase-estacionário. A figura 70 apresenta as curvas cronoamperométricas para a oxidação de metanol sobre a liga PtRuOs, em potenciais de polarização entre 0,4 e 0,9 V, durante 1800 segundos.

Figura 70 – Cronoamperogramas para a oxidação de metanol sobre PtRuOs levantados em diferentes potenciais de polarização por 30 minutos. Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

O aumento na densidade de corrente é diretamente proporcional ao aumento do potencial. Os valores da corrente após 30 minutos de polarização em baixos potenciais anódicos estão apresentados na figura 71, como diagramas de blocos, onde faz-se uma comparação entre a Pt e a liga PtRuOs. Nos potenciais entre 0,4 e 0,5 V, a liga apresenta densidades de correntes significativamente maior que a platina policristalina, isto indica que a adição dos elementos rutênio e ósmio favoreceram o processo oxidativo do metanol nos baixos potenciais.

Figura 71 - Diagramas de blocos comparativos entre as correntes de oxidação de metanol sobre Pt e PtRuOs sob condições pseudo-estacionárias medidas em diferentes potenciais depois de 30 minutos de polarização. Solução: CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

A figura 72 apresenta os espectros de FTIR *in situ*, para a oxidação do metanol sobre PtRuOs, na região espectral entre 1100 e 2500 cm^{-1} . Uma banda pouco intensa referente a formação de CO aparece em 2050 cm^{-1} no potencial de apenas 100 mV , que aumenta levemente com o aumento do potencial e em seguida diminui até desaparecer 850 mV . Em 500 mV inicia-se a formação de CO_2 (2340 cm^{-1}), cuja intensidade aumenta continuamente com o aumento do potencial de polarização da liga. Todo CO continuamente produzido é quase que completamente consumido para a formação do CO_2 . Esta reação de oxidação de CO a CO_2 se constitui no processo predominante, uma vez que bandas associadas ao grupo carbonila (devido o formaldeído e ao ácido

fórmico) e ao ácido fórmico em si, não estão presentes nas correspondentes regiões espectrais, em 1750 e 1240 cm^{-1} , correspondemente.

Figura 72 – Coleção de espectros de FTIR *in situ*, para a oxidação de metanol sobre PtRuOs, no intervalo espectral de número de onda entre 1100 e 2500 cm^{-1} , coletados após sucessivos saltos de potenciais positivos de 100 mV. O espectro de referência foi coletado em 0,05 V. Todos os espectros foram obtidos com resolução de 8 cm^{-1} .

RESUMOS DOS RESULTADOS

Efetuada-se uma avaliação preliminar nos resultados eletroquímicos, onde reuniu-se os diagramas de blocos das correntes cronoamperométricas quase estacionária, após 30 min de polarização em baixas potenciais anódicos (entre 0,4 e 0,5 V), que são representativos das atividades catalíticas desejáveis das ligas frente à oxidação de metanol, pode-se avaliar qualitativamente o desempenho de cada catalisador desenvolvido, na região crítica de potencial de interesse na célula à combustível

Figura 73 - Diagrama de blocos comparativos entre as correntes de oxidação de metanol, no intervalo de 30 minutos de polarização. Solução : CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 mol L^{-1} .

Assim, da figura 73, pode-se prever que a liga ternária PtIrMo (60:20:20), possui o melhor desempenho quando comparada com as binárias. Em seguida, a liga PtIr, se apresenta pouco melhor que platina pura, para a oxidação de metanol finalmente a liga de PtMo, não demonstra vantagens sobre a Pt. Para o grupo Pt-Ru-Os observa-se um desempenho ligeiramente melhor da liga ternária (PtRuOs), quando comparada com as binárias, especialmente nos potenciais mais baixos (0,4 e 0,5V). Na sequência, a liga binária PtRu é um pouco melhor que a PtOs, também nos mais baixos potenciais. Entretanto ,

diferenças significativas podem ser observadas quando se compara os sistemas Pt-Ir-Mo e Pt-Ru-Os. Prevê-se um desempenho significativamente melhor das ligas binárias (PtRu e PtOs) quando comparadas ao sistema binário do grupo Pt-Ir-Mo (PtIrMo).

Figura 74 - Diagrama de blocos comparativos entre as correntes de oxidação de metanol, no intervalo de 30 minutos de polarização. Solução : CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 mol L^{-1} .

Finalizando, Finalizando, quando se confronta o desempenho das ligas ternárias observa-se que o sistema PtRuOs (80:10:10) é superior ao PtIrMo (60:20:20), especialmente em $0,4 \text{ V}$, para a oxidação de metanol, figura 75.

Figura 75 - Diagrama de blocos comparativos entre as correntes de oxidação de metanol, no intervalo de 30 minutos de polarização. Solução : CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 mol L^{-1} .

Este conjunto de dados resume o perfil catalítico das ligas estudadas, onde predominou o melhor desempenho das ligas ternárias frente as binárias.

5.0 - COMCLUSÕES

O estudo do processo de fundição em forno a arco elétrico foi estudado e aplicado com sucesso, todas as amostras apresentadas neste trabalho foram processadas por esta técnica. Os resultados do processo de fundição decorreram com algumas perdas iniciais, onde algumas amostras apresentaram defeitos de fundição e trincas, esta perdas estão dentro do processo de aprendizagem e domínio da técnica.

Esta técnica de preparação de ligas mostrou-se eficiente para os objetivos que almejam o preparo deste tipo de catalisador, isto porque, as massas fundidas são muito pequenas, cerca de um grama. Este processo em forno a arco permitiu inserir todos os cuidados para não ocorrer contaminações das amostras, como o controle da atmosfera com aplicação de vácuo e injeção de gás argônio.

Os estudos de caracterizações física foram de grande importância e mostraram eficiente no processo de avaliação da qualidade morfológica dos catalisadores, nos seus aspectos estruturais e químico.

Estes estudos mostraram que as ligas alcançaram alto grau de homogeneidade, mantendo suas características em toda a amostra, sendo portanto eficientes para o estudo de processos catalíticos.

As amostras processadas são todas a base de platina, e foram divididas em dois grupos, as ligas com irídio e molibdênio, binária e ternária e as ligas com rutênio e ósmio, binária e ternária.

As ligas do grupo da platina, irídio e molibdênio apresentaram empacotamento cúbico, sendo a platina de face centrada e o irídio e molibdênio de corpo centrado, esta característica, pode ter determinado uma maior acomodação nos parâmetros de rede, sendo estas ligas as que menos apresentaram deslocamentos angulares. O que indica uma formação de uma solução sólida, sem grande segregações de fases.

O grupo da platina rutênio e ósmio, que são cfc, hc, hc, respectivamente, apresentaram um efeito nos parâmetros de rede, onde ocorreu deslocamento angular, demonstrados pelas análises por raios x. Estas características, indicam que os elementos adicionados, rutênio e ósmio, foram incorporados na estrutura cristalina da platina, e possibilitando a formação de solução sólida.

Os processos de caracterizações eletroquímicas, foram também estudados nestes mesmos grupos, sendo que o grupo da Pt, Ir, Mo, destacaram no processo de oxidação do metanol a liga ternária, como já foi mostrados, seguindo a liga PtIr como a liga binária com maior desempenho catalítico e a liga PtMo apresentou uma menor capacidade catalítica.

O grupo da platina rutênio e ósmio, na avaliação do processo catalítico do metanol, também apresentou a liga ternária, PtRuOs como a de melhor desempenho, seguida da liga binária PtRu, sendo a liga PtOs, a que apresentou o menor desempenho no processo de oxidação do metanol.

É importante destacar que o desempenho das ligas processadas neste trabalho apresentaram características catalíticas semelhante aos resultados dos catalisadores processados com outras técnicas frente a oxidação do metanol

Também se observou que as diferentes composições das ligas, influencia nas vias de oxidação, descritas pelo técnica de FTIR.

6.0 - PERSPECTIVAS

O melhoramento dos materiais desafiam constantemente a ciência, nos mais diferentes seguimentos tecnológicos. As ligas catalíticas ainda necessitam de muitas investigações para que suas características catalíticas sejam potencializadas, sendo no campo da metalurgia, onde deve-se desenvolver estudos que fortaleçam os conhecimentos para o domínio da formação das ligas. E nas investigações de eletrocatalise onde deve-se encontrar uma correlação entre as características das ligas e os efeitos catalíticos.

Por estes aspectos, que vejo neste trabalho perspectivas de inúmeros projetos investigativos que aproxime estas duas áreas da ciência, química e metalurgia.

7.0 – FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS

Os elementos utilizados no preparo das amostras são: Pt, Ru Os, Ir e Mo.

a tabela III, apresenta as características destes elementos;

Tabela III - Dados dos elementos constituintes das ligas.(Re. - The elements, 3rd ed. J. Ensley. Oxford University Press, United State - Now York, 2000)

	ELEMENTOS CONSTITUINTES				
Características	Pt	Ru	Os	Ir	Mo
Ponto. Fusão °C	1950	2450	2700	2350	2620
Raio Atômico Å	1,96	1,35	1,37	1,92	1,58
Volume Atômico	8;10	8;30	8;43	8;54	9;40

As características destas ligas dependem fundamentalmente das características dos elementos que as compõem e das condições físicas decorrentes do processo de fundição.

7.1 - Processo de Fundição.

O processo de fundição por arco elétrico é uma adaptação da solda TIG, como esta apresentado no esquema da figura 76. A vantagem deste processo é poder fundir elementos com alto ponto de fusão, como os constituinte deste trabalho. O forno a arco elétrico alcança temperaturas próximas aos cinco mil graus, é muito prático para trabalhar com pequenas quantidades de amostras, facilita o controle da atmosfera com adição de gás inerte (Ar) e sistema de vácuo.

Figura 76 - Esquema do forno a arco elétrico.

7.2 - ANÁLISE METALGRÁFICA

A metalografia, um dos principais ramos da metalurgia física, estuda a constituição, a estrutura dos metais, suas ligas e produtos metálicos, seu relacionamento com as propriedades físicas e químicas. As análises metalográficas qualitativa e quantitativa são efetuadas na superfície da amostra, produzindo alterações que caracterizam o ataque químico, tais como: formação de relevo, perda de contraste ou refletividade.

A ação do ataque deve ser controlada a fim de produzir uma correta observação das fases e morfologias presentes na microestrutura, no caso das ligas de platina uma exposição curta pode não produzir alterações na superfície, porém uma exposição muito prolongada pode provocar um grande desgaste superficial impossibilitando uma imagem de qualidade[43].

7.3 – MICROSCOPIA ÓTICA (M.O)

A microscopia ótica é de utilização simples, rápida, pouca dispendiosa e permite a análise de grandes áreas. Além disso, permite basicamente direcionar a pesquisa para análises mais específicas. Para amostras metálicas emprega-se microscópio ótico de luz refletida através do qual pode-se observar contornos de grãos e de sub grãos, assim como contornos de macla e constituintes microestruturais maiores que 0,5 μm . Em alguns casos, é usado luz polarizada com a finalidade de observar a anisotropia dos grãos de uma amostra policristalina. Cada grão da amostra aparece com uma determinada cor, para uma dada orientação. Este comportamento está diretamente relacionado com as propriedades óticas da superfície anisotrópica que varia em relação às orientações cristalográficas de cada grão.

As superfícies dos corpos de provas são polidos para que os fenômenos observados sejam apenas as características da morfologia da formação estrutural granular. Os fenômenos de reflexões, figura 77, mostram o

comportamento da luz na formação da imagem refletida, de acordo com as características da superfície.

Figura 77, comportamento da luz sobre superfície (a) plana, (b) irregular.

7.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MEV

O Microscópio Eletrônico de Varredura–MEV produz um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra, permitindo estudar a morfologia desta superfície, e por apresentar excelente profundidade de campo a MEV permite a análise de superfícies irregulares, como superfície de fratura [44].

Quando o feixe de elétrons atinge a amostra, ele interage e penetra até certa profundidade nesta. Essa profundidade é diretamente dependente da magnitude de sua energia (tensão aceleradora) e inversamente dependente do número atômico dos átomos da amostra. A penetração do feixe de elétrons produz uma excitação dos elétrons dos átomos da amostra em uma porção denominada zona de excitação primária, que apresenta um diâmetro em torno de $0,5\mu\text{m}$. Para a visualização da amostra são usualmente utilizados os elétrons secundários e retroespalhados, figura 78.

Figura 78, Esquema da fonte de produção de elétrons secundários e primários.

A microscopia eletrônica de varredura permite a realização de análises químicas de microregiões. A microanálise por raios X faz uso do fato de que átomos, na interação com o feixe de elétrons, originam raios X característicos dos elementos contidos na região da amostra em que o feixe incide.

Estes raios x são normalmente analisados por suas energias, análise espectroscópica por energia dispersiva-EDX, ou por seus comprimentos de onda, análise por comprimento de onda-WDX [44].

Os sistemas EDX e WDX podem ser considerados basicamente complementares, possibilitando a análise de elementos com número atômico superior a 5.

O EDX possibilita a observação do espectro inteiro de raios X de modo simultâneo, o que permite a análise qualitativa dos constituintes principais.

Permite, também, a análise semiquantitativa ao se utilizar um padrão de referência para corrigir os sinais de raios X provenientes da amostra. Este tipo de análise apresenta dificuldades na detecção de pequenas diferenças de composição quando os elementos presentes estão em concentração inferior a 5% em volume.

O WDX realiza a varredura na faixa de comprimento de onda de forma mais demorada do que o EDX, pois utiliza amostras padrões com concentrações conhecidas dos elementos a serem analisados, para corrigir os sinais de raios X de fatores como intensidade de raios X, número atômico, absorção e fluorescência. Este tipo de microanálise apresenta a desvantagem de somente analisar, sem interferência da matriz adjacente, regiões maiores do que 0,5 μm , mas por outro lado fornece resultados próximos da composição real, com um limite de detecção, dependendo de como é realizada a análise, de 0,1 % em porcentagem atômica[44].

7.5 - Difratometria de raios X

As técnicas de difração de raios X são muito utilizadas na caracterização de materiais cristalinos, tais como metais, compostos intermetálicos, cerâmicas, minerais, polímeros, plásticos ou outros. As técnicas de difração podem ser usadas para identificar as fases presentes nas amostras de materiais

inicialmente não-refinados a produtos acabados e fornecer informações sobre o estado físico das amostras, tais como o tamanho de grão, textura e perfeição cristalina. Muitas das técnicas de difração de raios X são rápidas e não destrutivas e alguns instrumentos são portáteis.

Quanto à natureza e geração dos raios X, pode-se dizer que os raios X são uma porção do espectro eletromagnético com comprimento de onda de 1 a 100 Å, embora somente o intervalo de 0,3 a 2,5 Å seja utilizado para a difração de raios X. Como uma radiação eletromagnética, os raios X têm propriedades de ondas e de partículas. Todavia, detectores eletrônicos medem as propriedades dos fótons, cujas medidas das intensidades são registradas como contagem por segundo.

A posição angular θ , do feixe difratado de raios X depende dos espaçamentos, d , entre planos de átomos em uma fase cristalina e no comprimento de onda λ dos raios X:[45].

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (17)$$

A identificação das fases presentes na amostra usando a difração de raios X pode ser realizada por métodos-padrões de identificação que fazem parte da base de dados mantida pelo JCPDS-International Centre for Diffraction Data.[47]

7.6. – Voltametria Cíclica.

A técnica de polarização potenciodinâmica cíclica, mais conhecida como Voltametria cíclica, consiste em variar o potencial do eletrodo a partir de um potencial inicial (E_i) até um potencial final (E_f) com velocidade de varredura (v) constante e então retornar ao potencial inicial à mesma velocidade[46]. Esta programação de variação linear de potencial em função do tempo, visto na figura 79, é imposta ao eletrodo de trabalho através de um equipamento chamado potenciostato.

A partir do coeficiente angular da curva obtida, pode-se calcular a velocidade de varredura (v) por meio da equação:

$$E_f - E_i = v \cdot (t - 0) \quad (18)$$

$$E_f = v \cdot t + E_i \quad (19)$$

Figura 79 – Programação de potencial imposto ao eletrodo de trabalho na voltametria cíclica. Curva $E = f(t)$

O potenciostato desempenha o papel de controlar o potencial entre o eletrodo de trabalho e o referência, ajustando a magnitude do potencial entre E_T e E_A entre os eletrodos de trabalho e referência segundo uma programação definida. O diagrama esquemático de arranjo experimental utilizado na técnica de voltametria cíclica pode ser visto na figura 80.

Figura 80 – Representação do arranjo experimental utilizado na técnica de voltametria cíclica. (ER) Eletrodo de referência, (CE) Contra eletrodo, (ET) Eletrodo de Trabalho.

A medida experimental de uma voltametria cíclica resulta em curvas de variação de corrente em função do potencial aplicado, de acordo com o exemplo da figura 81.

Figura 81 – Voltamograma Cíclico típico (I versus E), obtido de valores teóricos para uma reação ($R \rightarrow O + ne^-$). (I_{pa}). Corrente de pico catódico, (E_{pa}) Potencial de pico anódico, (E_{pc}) Potencial de pico catódico.

A voltametria cíclica é uma técnica comum entre eletroquímicos e profissionais de outras áreas que a utilizam como diagnóstico qualitativo em estudos de reações de transferência de carga.

Utilizando-se variáveis como velocidade de varredura e potenciais inicial e final e relacionando-se parâmetros obtidos nos voltamogramas, tais como deslocamento dos picos de corrente anódica e catódica em função da velocidade de varredura e comparação entre as cargas destes picos, é possível obter informações relevantes a respeito dos processos eletródicos, como por exemplo, reversibilidade do processo de oxi-redução, observação do número de etapas e ainda determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Estas informações, entre outras, são obtidas por meio de ferramentas matemáticas muito e estabelecidas, desenvolvidas para o método [46, 47].

7.7 – Polarização por Salto de Potencial.

Esta técnica também conhecida como cronoamperometria, consiste em medir a corrente do processo eletródico em função do tempo, sob condições de potencial constante. Nesta, executa-se um salto de potencial no eletrodo, partindo-se de um potencial inicial (E_0) no qual não haja circulação de carga no sistema ou que a corrente seja desprezível, e passando-se instantaneamente a um potencial (E_1) em que a corrente do processo de transferência de carga já esteja localizada no limite difusional, ou seja, limitada pelo transporte de massa[49].

Um exemplo de programação de potencial em função do tempo, utilizado na técnica de cronoamperometria para um processo de deposição, pode ser observado na figura 82.

Figura 82 – Programação de potencial em função do tempo, na técnica de cronoamperometria: (E_0) Potencial inicial e final, (E_1) Potencial de salto, (dt) Tempo de aplicação do salto de potencial.

O resultado desta técnica é obtido na forma de curva de calibração da corrente (neste caso, catódica) em função do tempo, a qual apresenta contribuição das correntes faradáica e capacitiva, conforme mostra a figura 83.

Figura 83 – Contribuição das correntes faradáicas (I_f) e capacitiva (I_c) na curva registrada através da técnica de cronoamperometria[47].

Inicialmente, a corrente observada apresenta ambas as contribuições. Entretanto, dependendo das dimensões do eletrodo, a corrente capacitiva (correspondente à acomodação dos íons e/ ou dipolos na superfície do eletrodo) pode cair rapidamente a valores negligenciáveis e a corrente passa a ter apenas contribuição faradáica (transferência de elétrons entre as espécies) [47].

7.8 - Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIRS)

O princípio da técnica baseia-se na utilização de um padrão de interferência resultante da passagem de radiação policromática de uma fonte de infravermelho através de um interferômetro de Michelson. Após passar pelo interferômetro, o feixe atinge a amostra e, como resultado da adsorção da radiação, tem seu padrão de interferência alterado. A partir do sinal resultante, gera-se um espectro “singlebeam” por meio de cálculos de Transformada de Fourier. Este é então registrado na forma de um interferograma.

Na Figura 84, é mostrado o diagrama esquemático de um instrumento de FTIRS em modo de reflectância externa e configuração de camada fina, utilizado no estudo *in situ* de processos eletroquímicos.

Figura 84 – Diagrama esquemático do instrumento de FTIRS *in situ*, em modo de reflectância externa e configuração de camada fina.

Neste, um sistema de espelho direciona o feixe de infravermelho até a superfície do eletrodo e em seguida até o detector. No caminho, antes e depois de atingir o eletrodo, o feixe passa através de uma janela ótica (um prisma ou uma janela plana de CaF_2) e depois por uma camada fina de solução de 10 μm de espessura.

Um dos principais problemas na obtenção de espectro de FTIRS de interfaces eletroquímicas está na forte absorção de luz infravermelha pelo solvente (em geral água) e pelo eletrólito, ainda que com a configuração de camada fina, o feixe atravesse apenas uma quantidade muito pequena de solução eletrolítica entre a janela ótica e o eletrodo.

Porém, o efeito da solução eletrolítica é geralmente eliminado por meio da remoção dos espectros do solvente e do eletrólito em forma de linha base. Este procedimento é realizado através da obtenção de um espectro de referência em um potencial em que não ocorra processo eletródico (E_0) e de outro espectro em um potencial qualquer em que ocorra algum tipo de processo eletródico (E), de forma que este salto de potencial gere uma variação nos valores de reflectância de R_0 para R . Os espectros finais coletados em cada potencial, são então registrados a partir de reflectâncias diferenciais $(R-R_0/R_0)$ e correspondem somente a variação dos valores de reflectância em função dos saltos de potencial.

A forma mais comum de aplicação desta variação da técnica de FTIRS *in situ* é conhecida como SNIFTIRS (Sunttractively Normalizes Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ou Espectroscopia de Infravermelho Interfacial

Normalizada Subtrativa com Transformada de Fourier, a qual consiste no acompanhamento da variação que ocorrem em interfaces eletroquímica [49-50]. Na técnica de SNIFTIRS, os espectros de FTIR podem apresentar bandas negativas, atribuídas a absorção de luz por espécies formadas na reação; ou bandas positivas, que indicam o consumo de determinadas espécies durante a reação ou a difusão/migração destas para fora da camada fina.

8.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Du Melle, F. Tho global and urban environment: the need for clean power systems. *J.Power Sources*,v.71, p 7-11, 1998
- 2- Aricó, A. S., Creti, P., Analysis of the Electrochemical Characteristics of a Direct Methanol Fuel Cell Based on a Pt-Ru/C Anode *Catal.J.Eletochem.Soc.*,v.143, n*12, 1996
- 3- Wendt, H., Götz, M., Tecnologia de células a combustível., , *Quimica Nova*,v.23, p.17-22, 2000.
- 4- Dubau, L.et al. On the structure effects of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation. *J.Electroanal. Chem.*,v.. 554-555 p.. 407 - 415, 2003.
- 5- PARSINS, R., VANDERNOOT, T. The oxidation of small organic molecules a survey of recent fuel cell related research. *J. Eletroanal. Chem.*, v. 257, p. 9-45., ano2002
- 6- HAMNETT, A. Mechanism and electrocatalysis en the direct methanol fuel cell. *Catal. Today*, v. 38, p. 445-57, 1997.
- 7- ZERHUM, T., GRUNDLER, P. Oxidation of formaldehyde, methanol, formic acid and glucose at ac heated cylindrical Pt microelectrodes. *J. Electroanal.. Chem.*, v. 441, p. 57, 1995.
- 8- LIU, L., PU,C. Carbon supported and unsupported Pt-Ru anodes for liquid feed direct methanol fuel cells. *Electrochim. Acta*, v. 43, p.3657-63, 1998.
- 9- HABLE, C. T., WRIGHTON, M. S.Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol: a comparison of platinum-ruthenium catalyst in a conduction polyaniline matrix. *Langmuir*, v. 9, p. 3284-90, 1993.
- 10- ARICO, A. S., KIM, H. Metanol oxidation on carbon-suportted Pt-Sn electrodes in silicotungstic acid. *Electrochim.Acta*,v.. 39, p. 691-1994.
- 11- HAMNETT, A., KENNEDY, J. Bimetallic carbon supported anodes for organic the direct methanol-air- fuel cell. *Electrochim.Acta*, v. 33, p. 1613-8, 1988.
- 12- IWASITA, T., NART, F. C., VIELSTICH, W. An FTIR study of the catalytic activity of a 85:15 Pt-Ru alloy for methanol oxidation. *Bun. Fur Phys. Chem.*, v. 94, p. 1030-4, 1990.

-
- 13- FRELINK, T., VISSVHER, W., COX, A. P. Ellipsometry and DEMS study of the electrooxidation of methanol at. Pt and Ru-promoted and Sn-promoted Pt. *Electrochim. Acta*, v 40, p. 1537-43, 1995.
- 14- IWASUTA, T. ; Vielstich, W.; Progress in the of the methanol oxidation by *In-situ*, *Ex-situ* and On-line methanol, *Adv. Electrochem. Sci.Eng.*,v.1, p.. 125-170. 1990
- 15- MUNK, J.;et al. The electrochemical oxidation of methanol on platinum plus ruthenium particulate electrodes studied by *in-situ* FTIR spectroscopy and electrochemical mass spectrometry. *J. Electroanal. Chem.*; v. 401, p. 215-22, 1996.
- 16- KINOSHITA, K.; Particles size effects for oxygen redution on highly dusoersed platinum in acid eletrolytes. *J. Electrochem. Soc.* v. 137, n* 3, p. 845-48, 1990.
- 17- SHUKLA, A. K.et al; Methanol electrooxidation on carbo-supported PtWO3-X electrodes in sulfuric-acid eletrolyte. *J. Appl. Electrochem.* v. 25, p. 528-32, 1995.
- 18- SHIBATA, M.; FURUYA, N. Catalysys by ad-atoms 2. Enhancement of oxidation on catalysts modified by Sn ad-atoms in the gaseous phase. *J. Electroanal. Chem.*, v. 229, p 217-21, 1989.
- 19- IWASITA, T., HOSTER, H., JOHN-ANACKER, A. Methanol oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface struture and Pt-Ru atom distribution. *Langmuir*, v. 16 p. 522-29, 2000.
- 20- FRELINK T., VISSCHER, W. On the role of ru and Sn as promoter of methanol electrooxidation over Pt. *Surf. Sci*, v. 335, p. 353-60, 1995.
- 21- GOTZ, M.; WENDT, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. *Electrochim Acta*, v. 43, p. 3637-44, 1998.
- 22- OLIVEIRA-NETO, A.et al, Electrooxidation of methanol on binary platinum –based catalysts. In: WORKSHOP ELETROCALYSIS IN INDITECT AND DIRECT METHANOL PEM FUEL CELL. INTERNATIONAL SYMPOSIUM IN ELECTROCATALYSIS, 3,.POTOROZ, SLOVENIA, 1999. p.83-5.
- 23- ACRES, G. J. K.et al, Electrocatalysts for fuel cells. *Catal. Today*, v. 38, p393-400, 1997.
-

-
- 24- MORIMOTO, Y.; YEAGER, E. B. Comparison of methanol oxidations on Pt, Pt./Ru and Pt/Sn eletrodes. *J. Electroanal. Chem.* v.. 444, p. 95-100, 1998.
- 25- NETO, A O.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. *Ecletica*, v.28, p. 55-62. 2003.
- 26- YAJIMA, T.; UCHIDA, H. WATANABE, M. *in-situ* STR-FTIR Spectroscopic of electro-oxidation of methanol and adsorbed CO at Pt-Ru alloy. *J. phys. Chem.* v. 108 p. 2654-2658. 2004.
- 27- NET, A. O.et al, Electrocatalytic oxidation of methanol: study with Pt-Mo dispersed Catalysts. *J. Braz. Chem. Séc.* v. 11, p. 39-43. 2000.
- 28- BOLIVAR, H.et al; Metanol oxidation at Pt/MoOx/MoSe₂ thin film electrodes prepared with exfoliated MoSe₂ *J. Appl.Electrochem.* v.33 ,p. 1191-1193, 2003.
- 29- SAMJESKÉ, G.et al, CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo. *Electrochim.Acta*, v. 47, p. 3681-3692, 2002.
- 30- OHLWEILER, O.A. *Química Inorgânica*, v. 2 p. 665-70, 1971.
- 31- KOLPAKOVA, N.A.; SHVETS, L.A.; STROMBER, A. G.; Electrochemical bachavior of Osmium tetroxide in acidic solution Qual ,é o titulo do periódico?v. 2, p. 736-745, 1992
- 32- JANSSEN, M.M.P.; MOOLHUYSEN, J.; Binary systems of platinum and a second metal as oxidation catalysts for methand fuel cells. *Electrochim.Acta*, v. 21, p. 869-879, 1976.
- 33- LEY, K.L et al, Methanol oidação on single0phase Pt-Ru- os ternary alloy. *J. Electrochim. Sicuty*, v. 144, p. 1543-1548, 1997.
- 34- AMERICAN SOCIETY FOR METALS, *Crystal structure of metals.* In:*Metals handbook.* 9.ed. Ohio,ASM,1983., v.6, p. 706-710. .
- 35- AMERICAN SOCIETY FOR METALS, Solidication strutures of pure metal.In:*Metals handbook.* 9.ed. Ohio, ASM,1983. v.6., p. 607-610
- 36- AMERICAN SOCIETY FOR METALS Structures resulting from precipitation from solid solution. In: *Metals handbook.* 9.ed..Ohio,ASM,1983. p. 646-651
- 37- AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Solidification structures of dendrites alloys.In:*Metals handbook.* 9ed. Ohio, ASM,1983. v.6 ,p. 681-
-

683 .

- 38- KORDESCH, K. The advancement of fuel cell systems and spin-off battery technology. *Bun. Fur Phys.. Chem.* v. 94, p. 902-12, 1990.
- 39- DU MELLE, F. The global and urban environment: the need for clean power systems, *J. Power Sources* v.. 71, p. 7-11, 1998
- 40- HOGARTH, M. P. et al; The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 1 Liquid-feed systems. *J Power Sources*, v. 69, p. 113-24, 1997.
- 41- HOGARTH, M. P. et al, The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 2 vapour-feed systems. *J. Power Sources*, v. 69, p. 125036, 1997.
- 42 RIBEIRO, R. B., CAÇADOR, F. F., HEIN, L. R. O., Influência das componentes do ataque químico em ligas Ti,. In: CONGRESSO.
- 43 **RAMOS, E. C. T., HEIN, L. R. °, Influência das condições de solubilização e precipitação na microestrutura de ligas Ti-Al-V. In: CONGRESSO., Anais do 13* CBCIMAT, Curitiba, 1998.**
- 44 PADILHA, A. L., AMBRÓSIO F. *Técnica de análise microestrutural..* São Paulo, Ed. Hemus, 1985.
- 45 CULLITY, B. D., *Elements of X-ray diffraction* 2.ed. London, Addison-Wesley, . 1978.
- 46 BRETT, A. M. O./ BRETT, T. C./ *Electroquímica: princípios, métodos e aplicações.* Oxford, Oxford University Press, , 1993.p.47.
- 47 SRINIVASAN, S., GILEDI, E. The potential-sweep method: A theoretical analysis. *Electrochim. Acta* v. 11, p. 32-35, 1966.
- 48 IWASITA, T., VIELSTISH, W., The Electrochemical oxidation of ethanol on platinum, A SNFTIRS study .*J. Electroanal Chem*, v 257, p. 319-324, 1988.
- 49 IWASITA, T. et al, Study of ethanol oxidation on platinum. *Electrochem. Acta.* v. 34, p 1073-1079, 1989.
- 50 RASCH, B., IWASITA, T., The Electrochemical adsorption and oxidation of acetaldehyde on polycrystalline platinum in acidic solution - A SNFTIRS study. *Electrochim Acta*, v. 35, n° 6, p. 989-993, 1990.
-