

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

RENAN LOPES MUNHOS

**Estudo da Cinética e Mecanismos da Reação de
Oxidação de Dióxido de Enxofre sobre Eletrodos
de Au e Pt**

Versão corrigida da Dissertação defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

19/06/2020

RENAN LOPES MUNHOS

**Estudo da Cinética e Mecanismos da Reação de
Oxidação de Dióxido de Enxofre sobre Eletrodos
de Au e Pt**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Química*

Orientadora: Profa. Dra. Susana Inés Córdoba de Torresi

São Paulo

2020

Dedicatória

Ao André (Conan), por nunca desistir de mim

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Prof^a Susana Inés Córdoba de Torresi por me dar a oportunidade e me ajudar nessa caminhada pelo início da carreira científica e por ter sugerido uma linha de pesquisa tão maravilhosa.

Agradeço ao Dr. André Henrique Baraldi Dourado por me ajudar em todos momentos a lidar com questões experimentais, teóricas e pessoais, por ser amigo, professor e carrasco quando necessário.

À todos os trabalhadores incansáveis do Laboratório de Materiais Eletroativos (LME), Prof. Roberto Manoel Torresi, Thiago Obana (só Obana mesmo) por sempre ter uma palavra de luz e incentivo (em português, latim ou grego arcaico), ao Dex por nunca ter uma palavra mas estar sempre ali, à Susanita por ter sido importada e uma amiga fiel e que me entende intimamente. Àqueles que seguiram caminho antes mim, mas deixaram marca: Thiago Cipriano, Cíntia, Nédher, Fábio. Aos que chegaram depois de mim: Breno Souza que deixou tudo mais colorido, Lucas Germano, Vitor Martins, Marina Leite. Aos que sempre estiveram ali, junto e compartilhando momentos: Gabrielle Cerqueira (Shoyu) e Rubens.

Aos IC's maravilhosos: Pokémon (Rafael) pelas mensagens e momentos compartilhados; ao inesquecível Bonde dos Héteros, que mesmo héteros, vieram fazer a alegria felicidade do laboratório e minhas também principalmente: Maju (Maria Júlia), Diff (Norberto Jr.), Dom (Leonardo Domênico), Hauy (Pedro Hauy), Primo (Primaggio), Subs (Samuel), Ignatti (Gabriel Ignatti), Marcelinho (Marcelo).

Às agência financiadora Capes, CNPq e, principalmente, FAPESP pelos projetos: temático 2013/25592-8, Bolsas de estudos 2017/09346-8 e 2018/24105-0.

Agradeço todo o apoio emocional: da minha família Valdir, Márcia e Carolinne, madrinha, tias, tios e primos; dos meus amigos Bianca, Gabi, Angela, Iane, Nath, Alê e Wes.

Aos Orixás por sempre concederem o Axé indispensável à continuar.

À todos aqueles que or evento de momento esqueci de citá-los, mas que sabem o quão importante foram e estão no meu coração de qualquer jeito.

“Em nossa origem, há passagens do contínuo ao descontínuo ou do descontínuo ao contínuo. Somos seres descontínuos, indivíduos que morrem isoladamente numa aventura ininteligível, mas temos a nostalgia da continuidade perdida”

Bataille, G. *apud* Sodré, M.

RESUMO

Munhos, R. L. **Estudo da Cinética e Mecanismos da Reação de Oxidação de Dióxido de Enxofre sobre Eletrodos de Au e Pt.** 2020. p.90. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A demanda energética mundial cresce continuamente, atualmente suprida por combustíveis fósseis que, além de emitirem CO_2 , também emitem os poluentes SO_2 e NO_x . Portanto, a busca por fontes de energia mais limpas e renováveis, tal a qual a eólica e fotovoltaica, é requisito fundamental. Podendo ser inconstantes e produzir além da demanda instantânea, essas fontes energéticas requerem formas de armazenamento para sua utilização posterior: através da geração de combustíveis solares, como o H_2 , que tem uma densidade energética superior à de combustíveis fósseis e produz apenas água. Porém, fabricá-lo a partir da água demanda um alto potencial termodinâmico e apresenta limitação cinética pela reação de desprendimento de oxigênio (RDO), podendo ser substituída pela reação de oxidação de SO_2 (ROSO_2), mitigando-se ambos os problemas e transformando um poluente em três importantes insumos industriais: H_2SO_4 , H_2 , e energia solar armazenada. A ROSO_2 há muito tempo está presente na literatura, porém com diversos conflitos no que concerne a mecanismo e catalisadores. Estudou-se a ROSO_2 sobre Au e Pt através de técnicas de eletroquímica clássica e espectroeletroquímica na região do infravermelho (IV). Observando-se, para o eletrodo de Pt, que o SO_2 adsorve preferencialmente sobre Pt metálica e é oxidado por PtO e PtOH, tendo como intermediários, observados por IV, SO_3 e $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$. Para o eletrodo de Au, o comportamento eletroquímico mostrou-se totalmente distinto, com o aparecimento de uma região de biestabilidade nos perfis j/E , além de oscilações galvanostáticas e potenciostáticas. Observou-se os mesmo intermediários da Pt mais o $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ na superfície do eletrodo e $\text{Au}(\text{SO}_3)$ em solução, espécie produto da corrosão da superfície. Seu aparecimento é influenciado pela caotropicidade que seleciona conformações de adsorção do SO_2 e a estrutura interfacial da água.

Palavras-chave: SO_2 ; Eletro-oxidação; Eletrocatalise; Dinâmica não-linear

ABSTRACT

Munhos, R. L. **Kinetic and Mechanistic Study of Sulfur Dioxide Oxidation Reaction on Au and Pt Electrodes.** 2020. 90p. Masters Thesis–Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The world energetic demand grows continuously, which is supplied by fossil fuels, besides CO₂, contributes to the pollutants SO₂ and NO_x. Therefore, the search for cleaner and renewable energy sources, like eolic and photovoltaic, it is fundamental. These sources could be inconstant and produce ahead of the instantaneous demand, requiring new storage forms to subsequent uses: over the generation of solar fuels, like H₂, that has a superior energetic density than fossil fuels and produces only water. But, make it from water, demands high thermodynamic potential and it is kinetically limited by oxygen evolution reaction (OER), that could be replaced by SO₂ oxidation reaction (SO₂OR), mitigating both problems and transforming a pollutant in three important industrial raws: H₂, H₂SO₄ and storing the excedent energy in solar fuel form. The SO₂OR has been present a long time ago in literature, but it has some conflicts in what concerns to mechanisms and catalysts. SO₂OR was studied on Au and Pt through classical electrochemical techniques and infrared spectroelectrochemistry. For Pt electrode was observed that SO₂ adsorbs preferentially on metallic Pt and it is oxidized by PtO and PtOH. The intermediates observed by Infrared were SO₃ and S₂O₆²⁻. To the Au electrode, the electrochemical behavior showed itself totally distinct; it was appearing a bistability region in the j/E profile, and the appearance of galvanostatic and potentiostatic oscillations. It was observed the same intermediates than on Pt plus S₂O₅²⁻ on surface and Au(SO₃) in solution, the last species is a characteristic product of electrode corrosion. The manifestation of all these species is influenced by chaotropicity of the system, which selects the adsorption conformations of SO₂ and the water interfacial structure.

Keywords: SO₂; Electro-oxidation; Electrocatalysis; Non-linear Dynamics

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1 ROSO ₂	13
2. OBJETIVOS.....	30
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	31
3.1 Eletroquímica	31
3.2 Espectroeletroquímica.....	32
3.3 Corrosão do eletrodo de Au	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
4.1 Comparação entre a atividade de eletrodos de Au e Pt para a ROSO ₂ 34	
4.2 ROSO ₂ em Au: caracterização eletroquímica da dinâmica complexa.	48
4.3 Mecanismos da Eletroxidação do SO ₂	54
5. CONCLUSÕES.....	75
6. BIBLIOGRAFIA.....	77

1. INTRODUÇÃO

O consumo mundial de energia em 2017 foi de 1.58×10^{14} kWh, sendo 87% advindos de combustíveis fósseis.¹ Essas fontes, compostas majoritariamente por hidrocarbonetos, possuem impurezas de espécies contendo Nitrogênio e Enxofre. Fontes de energia geram diversos impactos ambientais, desde a extração até seu consumo, sendo a última etapa a liberação direta para atmosfera de espécies oxidadas, como CO₂, CO, NO_x e SO₂. Os óxidos de N e S são capazes de gerar poluentes troposféricos secundários tal qual O₃ e SO₃,² contribuindo para efeitos deletéricos à saúde e ao ambiente.

Dentre os poluentes sulfurados, destaca-se o SO₂, produzido numa taxa de 120 Mt ao ano.^{3,4} A presença desse óxido na atmosfera é prejudicial à saúde humana em concentrações a partir de 20 µg m⁻³ por um período de 24 h,⁵ sendo 500 µg m⁻³ suficientes para causar a morte.² Esse gás causa irritação do trato e das vias respiratórias, principalmente, as superiores, promovendo infecção tecidual e aumento da produção de muco.⁶

Com esse cenário, mudanças nas fontes e veículos de energia, para algo mais ambientalmente favorável, é altamente desejável. Para tanto, alternativas renováveis de energia de baixo impacto ambiental, principalmente com relação à menor ou nenhuma emissão de poluentes, e que sejam abundantes, são o objetivo. Nesses aspectos encaixam-se eólica, fotovoltaica, geotérmica e maremotriz, entre outras.⁷ Dessa forma, o uso da energia solar, fotovoltaica e eólica, tornam-se muito atrativas, por serem renováveis,

amplamente disponíveis e limpas, por não emitirem gases do efeito estufa e resíduos durante a produção de energia elétrica.

Portanto, é esperado o aumento da participação de fontes solares de energia em matrizes energéticas regionais. No Brasil, opera-se com 1,4% da capacidade total advinda de fontes eólicas, cuja participação se iniciou em 2010 e cresce exponencialmente desde então. A energia fotovoltaica apresentou-se em 2018, ano de início de sua operação, com 0,1% do total nacional.⁸ O avanço de pesquisas nessas áreas facilita sua aplicação em escalas cada vez maiores, diversificando as matrizes energéticas e diminuindo a dependência de combustíveis fósseis.⁸ Porém, as fontes solares são capazes de produzir mais energia do que o imediatamente necessário ou incapazes de produzir continuamente (períodos sem sol ou durante calmarias), tornando-se importante a utilização de meios de armazenamento, que garantam o abastecimento, seja de modo elétrico, como em capacitores; eletroquímico, como em baterias; ou químico, como nos chamados combustíveis solares.^{9,10} Dentre esses combustíveis, o gás hidrogênio destaca-se por ser uma molécula de alta densidade energética quando comparada a combustíveis de fontes fósseis. Além disso, o H₂ apresenta uma oxidação livre de produtos laterais poluentes.^{10,11} Por esse motivo, desde 1969, vêm-se desenvolvendo os conceitos para seu uso como vetor de energia, sendo comparável à energia elétrica.¹²

As formas de obtenção do H₂ atualmente dependem de transformações químicas que usam como fonte de Hidrogênio compostos orgânicos (reforma de hidrocarbonetos, por exemplo),¹³ ou eletrólise da água. Ou seja, acoplar as fontes renováveis de energia (eólica, fotovoltaica e outras) a uma

transformação química que armazene a energia na ligação da molécula de H_2 é a atual necessidade mundial por veículos de energia que não afetem negativamente o meio ambiente.

A eletrólise da água é um processo que no cátodo ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) e no ânodo a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e. O processo limitante para a produção de H_2 por esse método, tanto em meio alcalino quanto em ácido, é a RDO, cujos eletrodos atingem o limite de densidade de corrente muito rapidamente.¹⁴

Como a limitação é a atividade do catalisador, sua otimização para a oxidação da água é foco de grande parte das pesquisas nessa área.^{7,15-17} A liga de NiV foi demonstrada como o catalisador mais ativo utilizado industrialmente para a oxidação da água, atingindo uma densidade de corrente de $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$.¹⁵

Para a quebra da H_2O existe a demanda de um potencial termodinâmico elevado, $E^\circ = 1,23V$ e é limitada cineticamente pela RDO. Portanto, um método capaz de armazenar mais eficientemente a energia deve abarcar a redução da água utilizando uma reação de oxidação cineticamente mais favorecida que a RDO.

Nos anos 1970 a Westinghouse Electric Corporation desenvolveu um método termoquímico que acopla a produção de gás hidrogênio com a oxidação de SO_2 .¹⁸ Esse método conhecido como ciclo híbrido do enxofre foi inovador ao ser uma alternativa à obtenção de hidrogênio a partir de compostos orgânicos, no entanto ainda depende de grande demanda energética para elevar a temperatura de operação acima dos $800 \text{ }^\circ\text{C}$.^{9,10,18,19}

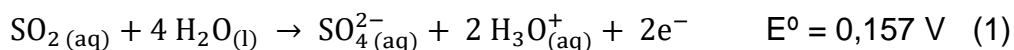
Em síntese, a produção de H₂ a partir da eletrólise da água é limitada cineticamente pela RDO, portanto, a substituição dessa reação de oxidação por outra é interessante. A possibilidade da utilização de um poluente, como o SO₂, para esse tipo de procedimento torna essa ideia ainda mais atrativa. Assim, a eletroxidação de SO₂ à temperatura ambiente, acoplada à eletrólise da água é promissora para o armazenamento do excedente energético em moléculas de H₂. Além de requerer, teoricamente, 24% menos energia elétrica do que a eletrólise convencional da água.²⁰

A reação de oxidação do SO₂ (ROSO₂) possui potencial termodinâmico $E^{\circ} = 0,16 \text{ V}$, produzindo H₂SO₄, um importante insumo industrial e a contrarreação de redução é síntese de H₂, portanto armazenando energia quimicamente e utilizando um poluente como reagente.

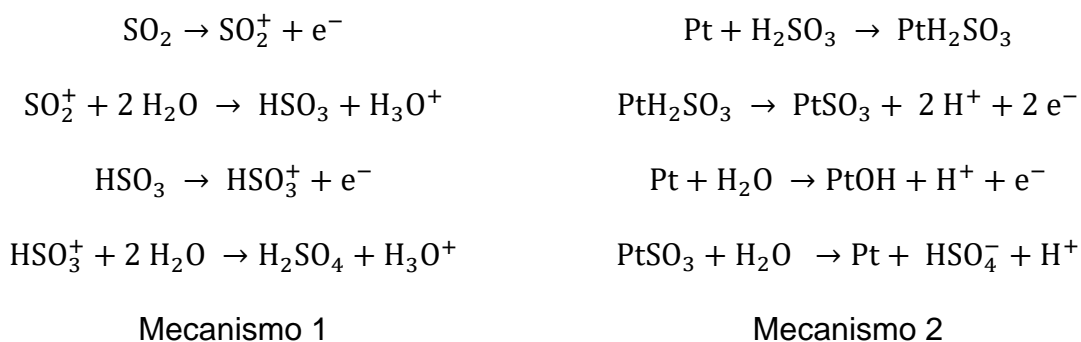
1.1 ROSO₂

O SO₂ é um composto oxidante presente como contaminante em muitos gases industriais, em especial nos derivados de petróleo.^{2,21} A presença desse composto acelera a degradação dos dutos de transporte, causando prejuízos à indústria.²¹ Por conta disso, diversos estudos²²⁻²⁴ visaram a remoção desse composto da fase gasosa através de seu processo de adsorção e posterior oxidação sobre um catalisador. Dessa maneira, o estudo das reações envolvendo SO₂ são importantes tanto por ser contaminante em gases industriais, quando por causar processos corrosivos nas vias e equipamentos que utilizam os gases contaminados na dimensão de $\mu\text{g m}^{-3}$.²¹ Além de ser tóxico à saúde humana na mesma ordem de grandeza de concentração.

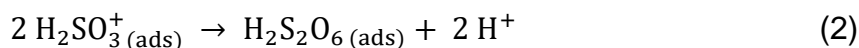
A equação química global da ROSO₂ é descrita pela Equação 1, onde ocorre a total passagem de S(IV) a S(VI):



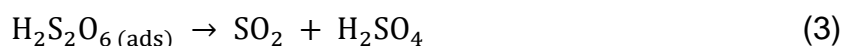
Zhdanov²⁵ em seu trabalho de revisão, compilou as principais informações sobre a ROSO₂, mostrando que essa reação, quando processada em meio alcalino, formava dois íons SO₄²⁻ e S₂O₆²⁻, sendo que a formação do S₂O₆²⁻ não seria afetada pela concentração de SO₂. Identificaram²⁵ também, que para reações em meio ácido, o H₂SO₄ era produzido com rendimento entre 80% e 90%.²⁵ Quando a ROSO₂ ocorria sobre o eletrodo de Pt, ela iniciava-se num potencial mais negativo (0,70 V_{RHE}) que os processos de adsorção de oxigênio (1,30 V_{RHE}) e em potenciais mais positivos ocorria uma inibição da ROSO₂ pela passivação do eletrodo por ação dos óxidos gerados na superfície.²⁵ Foram propostos dois mecanismos reacionais (Mecanismos 1 e 2).



Appleby e Pichon²⁶ descreveram como complexa a ROSO₂ em soluções com diferentes concentrações do eletrólito suporte, H₂SO₄. Classificaram-na como irreversível e com cinética de segunda ordem, além de dependente do pH. Identificaram que a etapa determinante da velocidade da reação é a formação do ditionato (equação 2) e obedecia à isoterma de Temkin,^{26,27} como também sugerido por Zhdanov.²⁵



Da equação 2, o ditionato protonado sofreria desproporcionamento gerando o produto final e o reagente (equação 3).



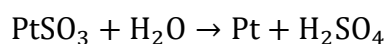
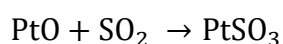
Appleby e Pichon²⁶ concluíram que a atividade da água somente afeta a cinética reacional quando a concentração de ácido é maior que 50%_{V/V}.²⁶ Quando forçaram a convecção do meio reacional, perceberam que a corrente era limitada pelo transporte de massa tanto da H₂O como do SO₂, mostrando também uma etapa independente do potencial (Equação 4), que foi sugerida como de natureza química.



Também observaram uma diminuição da ordem de reação em relação ao SO₂ com a elevação da pressão parcial desse gás a valores maiores que 1 atm. Fato que estaria relacionado com a adsorção do intermediário reacional ditionato segundo a isoterma de Temkin (Equação 2), que, sob altas pressões de SO₂, formaria um recobrimento superficial completo, levando à diminuição do ΔG_{ads} linearmente com o aumento do recobrimento anódico do eletrodo, alterando a etapa de transferência eletrônica de irreversível para pseudorreversível.

O perfil j/E encontrado por Appleby e Pichon²⁶ apresentou dois picos de oxidação, um em 0,70 V_{ERH} , proporcional à concentração de SO₂ e à raiz quadrada da velocidade de varredura, atribuído à adsorção do SO₂ que seria limitada pelo transporte de massa. O segundo, observado em 1,20 V_{ERH} ,

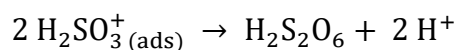
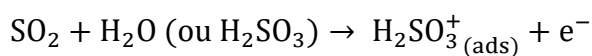
mesmo potencial de formação dos óxidos de Pt, cuja intensidade foi observada como linearmente dependente da velocidade de varredura e o potencial no qual ocorre, como constante. Classificaram, portanto, como um pico pseudocapacitivo relacionado à concentração superficial de reagente adsorvido. Dessa maneira, após a formação de PtO a etapa posterior seria química (equação 4).²⁶ Para tanto a Pt seria primeiramente oxidada segundo o mecanismo 3 e o oxigênio adsorvido, se comportaria segundo modelo de adsorção de Langmuir, indicação experimental para esse mecanismo.²⁶



Mecanismo 3

Caso a adsorção seguisse o modelo de Temkin, logo a espécie adsorvida seria H_2SO_3^+ , como proposto por Zhdanov²⁵, Samec e Weber²⁸, e não o oxigênio que formaria PtO como o proposto pelo mecanismo 3, teria-se, portanto, o Mecanismo 4 para ROSO_2 .²⁶ As diferenças observadas pelos autores com relação à isoterma de adsorção, se justificam pelas condições experimentais utilizadas, que Samec e Weber²⁸ utilizaram soluções de H_2SO_4 diluídas, na ordem de 10^{-3} mol L⁻¹ e identificaram a adsorção seguindo o modelo de Temkin; Appleby e Picchon²⁶ utilizaram soluções de 0,5 mol.L⁻¹, identificando o sistema com a isoterma de Lagmuir. As diferentes concentrações do eletrólito suporte foram capazes de influenciar sobre o

mecanismo reacional, já que havia distinções entre a força iônica, viscosidade e caotropicidade dos sistemas estudados por ambos grupos.



Mecanismo 4

A última etapa do mecanismo 4 foi proposta pelo reaparecimento do odor de SO_2 após algum tempo depois da finalização do experimento, etapa também identificada por Zhdanov²⁵ (equação 3). O ditionato foi sugerido como um produto estável da reação a altos valores de pH, pois em meios mais básicos o $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ apresentaria uma menor taxa de desproporcionamento, logo o cheiro de SO_2 resultante dessa reação era menos intenso.

Appleby e Pichon²⁶ identificaram o mecanismo predominante para cada situação experimental analisando o modelo de adsorção, caso seguisse o modelo de Langmuir o mecanismo 3 ocorreria, caso fosse a isoterma de Temkin, ocorreria o mecanismo 4.

Lu e Ammon²⁹ também estudaram a ROSO_2 e identificaram o Pd e seu óxido como melhores catalisadores que a Pt. Identificaram também que a corrente anódica seria inversamente proporcional ao aumento da temperatura, porém, sem alterar o mecanismo. Além disso, verificaram que o início da reação seria dependente da adsorção de oxigênio. Perceberam que a concentração do eletrólito suporte, H_2SO_4 , era crucial para a eficiência da reação e, conseqüentemente, do rendimento da RDH.

A diminuição da corrente anódica com o aumento da temperatura ocorria devido ao decréscimo da solubilidade do SO_2 .²⁹ O aparecimento de um pico anódico ($0,98 V_{\text{ERH}}$) foi atribuído à adsorção de oxigênio para geração de óxidos. O aparecimento dessas espécies seria o responsável pelo decaimento da corrente a zero a potenciais mais positivos que $1,40 V_{\text{ERH}}$, devido ao bloqueio dos sítios de adsorção. A atividade para ROSO_2 é recuperada após a eletroredução de parte do PtO e readsorção de outras espécies contendo oxigênio, como o SO_2 , essencial para o processo.

Esse equilíbrio entre a oxidação e redução de Pt promove, segundo os autores, o início da ROSO_2 em $0,55 V_{\text{ERH}}$ pela adsorção de água na superfície do eletrodo promovendo a formação do filme de PtO em $0,98 V_{\text{ERH}}$, que recobriria parcialmente a superfície inibindo a ROSO_2 .²⁹ Ou que a inibição da reação ocorreria pela adsorção de SO_2 que dificultaria a formação do intermediário reacional PtO, por competição de sítio ativo.²⁹

Ao estudarem o eletrodo de Pd,²⁹ verificaram que a dinâmica seria semelhante ao eletrodo Pt, porém, o agente oxidante, PdO não envenenaria a superfície.

Lu e Ammon²⁰ também estudaram ROSO_2 em eletrolisador, utilizando o eletrodo de Pd como padrão e comparando com a atividade de outros eletrodos metálicos. Comprovaram a superioridade do Pd frente aos outros metais e concluíram que Pt, Au e Ru apresentaram atividades próximas e Ir, Re e Rh seriam relativamente inativos para ROSO_2 . Medindo a densidade de corrente para potenciais entre $0,50 V_{\text{ERH}}$ e $1,00 V_{\text{ERH}}$ e fazendo um gráfico de Tafel (E vs. $\log j$), propuseram, baseados na inclinação da reta obtida, que os metais estudados, com exceção do Rh dependeriam da etapa preliminar de adsorção

de espécies oxigenadas (H_2O ou SO_2) e que a etapa determinante da reação era a própria oxidação do SO_2 (última etapa do mecanismo 5, onde M representa o sítio ativo na superfície do eletrodo), em uma solução de H_2SO_4 40% $_{V/V}$ e saturada com SO_2 .



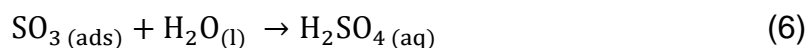
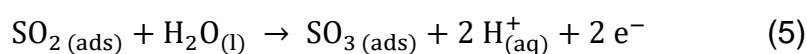
Mecanismo 5

Como as inclinações de Tafel mostraram-se constantes no intervalo de temperaturas entre 25 °C e 90 °C para o eletrodo de Pd, os autores concluíram que o mecanismo da ROSO_2 é independente da temperatura.²⁰ Com esses dados também calcularam a energia de ativação da ROSO_2 em eletrodo de Pd, 25 kcal.mol⁻¹, que ao compararem com a energia de ativação da reação de desprendimento de oxigênio, 18 kcal.mol⁻¹, concluíram que a ROSO_2 é altamente irreversível por apresentar um sobrepotencial mais positivo que a RDO.²⁰

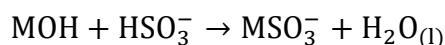
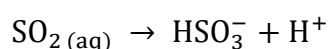
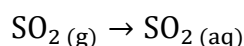
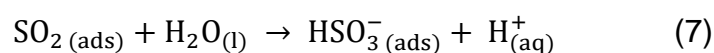
Ao variar a concentração do eletrólito suporte, H_2SO_4 , verificaram que para baixas concentrações a atividade do catalisador era menor. Para explicar esse dado, assumiram como etapa determinante da reação a formação do ácido ditiônico ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, mecanismo 4), baseando-se no previsto por outros trabalhos.^{25,30} Concluíram, portanto, que o ditionato formava-se apenas em concentrações relativamente baixas de eletrólito, para altas concentrações o mecanismo reacional deveria ser tal qual descrito pelo mecanismo 5.

Por análise de espectrometria de massa, analisaram a pureza do gás H₂ produzido na contrarreação, encontrando uma pureza de 98,7%. Como impureza identificaram a presença de H₂S e SO₂.²⁰

Persson e Leygraf³¹ estudaram a corrosão de Cu pelo SO₂ e propuseram que a equação (1) ocorreria em duas etapas, sendo a primeira uma transferência eletrônica oxidando SO₂ a SO₃ (Equação 5) e posteriormente uma etapa de hidratação (Equação 6), gerando o produto final, H₂SO₄.



Os mesmos autores publicaram³² um estudo mais aprofundado sobre a ROSO₂ e a importância da interação entre H₂O, SO₂ e a respectiva superfície do catalisador. A coordenação do SO₂ com a superfície metálica poderia acontecer através do átomo de S, do O ou de ambos simultaneamente, dependendo do catalisador utilizado. A ROSO₂ dependeria da adsorção simultânea do SO₂ e da H₂O conforme proposto na Equação 7, com a formação do ânion bisulfito coordenado ao metal interfacial, que precipitaria da superfície oxidada, formando produtos de corrosão, como proposto pela última etapa do mecanismo 6.

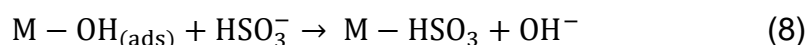




Mecanismo 6

A reação apresentada na Equação 7 também seria a etapa prévia à oxidação a sulfato pelos óxidos metálicos. Segundo os autores,³² a adsorção de oxigênio, para a oxidação do metal, e a de bisulfito competem, sendo que o último seria favorecido com o aumento do tempo de exposição da superfície ao SO₂. A formação de uma camada de produtos de corrosão também diminuiria a taxa de adsorção de SO₂ na superfície do catalisador.³²

Os autores também investigaram a atividade de outros metais Ni e Zn, além do Cu.^{31,32} Esses três mostraram um equilíbrio entre SO_{2(aq)} presente no seio da solução e o bisulfito adsorvido na superfície. A formação de uma monocamada da espécie eletroativa na superfície seria explicada pela substituição da hidroxila pelo bisulfito (Equação 8). Propôs-se que a formação de um complexo *trans* entre o metal e o bisulfito, Figura 1, ocorreria simultaneamente ao destacamento do metal da superfície. A orientação *trans* é quimicamente mais estável, pois mantém o mais distante possível as cargas negativas dos ligantes, fato que ajuda a explicar a estabilidade adquirida pelo complexo resultante, induzindo a saída do átomo metálico da superfície do eletrodo. A diminuição do processo corrosivo com o passar do tempo estaria ligada à formação de uma camada de produtos de corrosão que passivariam a superfície.



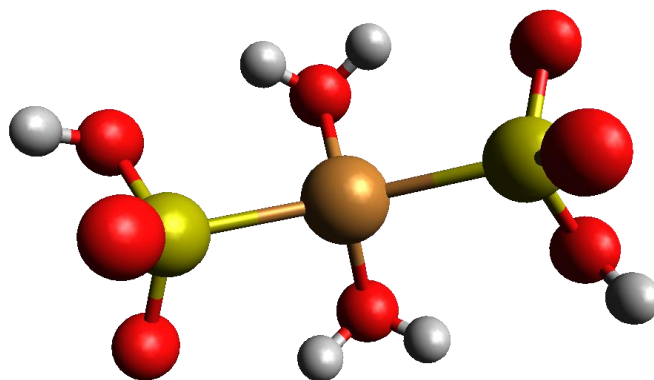


Figura 1 - $\text{Trans-[Cu(HSO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{1+}$, onde a esfera laranja representa o Cu(II), as amarelas o S, as vermelhas O e cinzas H. A coordenação entre Cu e S podem ser de esfera interna, ligações covalentes tal qual representado ou de de esfera externa, atração eletrostática.

Os autores também verificaram que a adsorção é dependente do catalizador utilizado. Para o Cu, a ligação ocorreria através do átomo de S prioritariamente, com os cátions monovalentes, já que Cu(I) é um ácido de Lewis mais “mole” que Cu(II); e para o Zn e Ni, mais “duros”, complexaria apenas pelo átomo de O e formaria núcleos com cátions bivalentes.

Aastrup *et al.*³³, observaram a exposição dos eletrodos de Pt e Pd primeiramente à um fluxo de ar seco, humidade relativa do ar (HR) < 2%, posteriormente ao ar úmido, com HR = 80%, e ao ar úmido com concentrações de SO₂ entre 210 e 220 ppb. Utilizando espectroscopia no infravermelho (IV) *in situ*, os autores observaram que ambos os metais adquiriram uma camada de água adsorvida e as bandas relativas ao H₂SO₄ indicavam uma reação com o metal. Na Pt, a velocidade de formação do H₂SO₄ diminuía com o aumento do tempo de exposição. Com isso, concluíram que a reação deve seguir o mecanismo 6, proposto eletroquimicamente.

Quijada *et al.*³⁴ estudaram o comportamento eletroquímico com auxílio da espectroscopia para ROSO₂ em eletrodos de Pt observando que a oxidação

dependia da adsorção de SO_2 e oxigênio, formado HSO_4^- como produto, que se originava tanto na direção positiva quanto negativa da voltametria cíclica.

Quijada *et al.*³⁴ basearam-se no trabalho de Lee e Langer³⁵ que previra que a ROSO_2 acontecia em ao menos duas etapas, sendo que primeira dependia da uma superfície de Pt metálica e a segunda de oxigênio adsorvido. Assim como levaram em conta o descrito por Appleby e Picchon²⁶ que identificaram a formação do $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ no lugar de HSO_4^- . Também esperavam observar influências de diferentes modos de adsorção do SO_2 em Pt que foram descritas por Contractor e Lal^{36,37} anteriormente.

Quijada *et al.*³⁴ identificou, através de estudos eletroquímicos da ROSO_2 em H_2SO_4 , que o potencial de oxidação do SO_2 dependia da direção da varredura. A direção anódica apresenta um pico 1,20 V_{ERH} , que após ele a densidade corrente caía, indicando que havia uma inibição da ROSO_2 . Na direção negativa, surgia um pico de oxidação em 0,85 V_{ERH} . Perceberam também que, com o aumento do número de ciclos, a densidade de corrente diminuía progressivamente, justificaram esse fato afirmando que ou espécies contendo a ligação S-O tinham um efeito de envenenamento da superfície ou desenvolvia-se a depleção do SO_2 na interface.

Para testar a última hipótese, transferiram o eletrodo, após vários ciclos, para outra célula que não continha SO_2 , observaram uma grande quantidade de adsorbatos. O borbulhamento de SO_2 , promovia a recuperação do perfil j/E original, mostrando que a velocidade de reação dependia do transporte de massa do SO_2 .

Quijada *et al.*³⁴ identificaram por IV uma banda em 1271 cm^{-1} que se referiria ao estiramento $\nu(\text{S-O})$ de espécies adsorvidas, que atribuíram ao SO_2

adsorvido em Pt baseados em Korzeniewski *et al.*³⁸ Basearam-se também na interpretação de Marcus *et al.*,³⁹ e concluíram que nos estágios iniciais de oxidação da Pt, as espécies PtOH e PtO atuam como catalisadores, porém em potenciais mais positivos, forma-se uma monocamada desses óxidos que evitaria que a reação continuasse. Os produtos da reação eram espécies de S(VI), em ambas as direções, foram identificados HSO₄⁻ (bandas em 1200 e 1050 cm⁻¹) e SO₄²⁻ (em 1105 cm⁻¹).

Os autores³⁴ também identificaram uma banda em 1000 cm⁻¹ que indicaram como característica de HSO₃⁻ ou S₂O₅²⁻, espécies que estariam em equilíbrio com o SO₂. Essa banda diminui sua intensidade com o aumento do potencial, o que indicaria a oxidação do íons HSO₃⁻ ou S₂O₅²⁻ a espécies de S(VI), ou apenas teria relação com o deslocamento ácido-base causado pelo consumo do SO₂ interfacial.

Quijada *et al.*³⁴ concluíram que a ROSO₂ iniciava-se com a formação de uma camada de SO₂ adsorvido, que seria oxidado e o produto desorveria-se, disponibilizando os sítios ativos. Porém, esses sítios ativos reconstituídos seriam disputados entre Oxigênio e SO₂ e, em potenciais mais positivos que 1,20 V_{ERH}, a adsorção de oxigênio seria predominante, inibindo gradativamente a ROSO₂. Na varredura negativa a velocidade de reação mantém-se baixa e aumenta assim que óxidos são removidos da superfície pela redução à Pt. Diante disso, concluíram que a velocidade máxima da ROSO₂ na direção catódica devia-se à histerese da adsorção-desorção de oxigênio na Pt. O mecanismo descrito por Quijada *et al.*³⁴ estaria em consonância com os mecanismos 2, 3 e 5 descritos anteriormente pela literatura,^{25,26,29} onde a

ROSO₂ depende da adsorção da espécie de S(IV) precursora e sua oxidação catalisada por espécies oxidadas de Pt, PtOH ou PtO.

Quijada *et al.*³⁴ identificaram que a ROSO₂ iniciava-se em 0,6 V_{ERH} e formava um ombro em 0,85 V_{ERH}, que precedia o pico anódico em 1,20 V_{ERH}, e baseados na literatura,^{28,40} atribuíram o pico a um processo de oxidação limitado pela difusão. Concluíram também que o aumento da densidade de corrente do ombro, entre os primeiro e segundo ciclos, associava-se às camadas formadas pela adsorção de maneiras distintas do SO₂. Num trabalho posterior, Quijada *et al.*⁴¹ estudaram a ROSO₂ em eletrodos de Au, observando que, assim como para Pt, a oxidação era um processo irreversível, com um pico anódico em 1,20 V_{ERH} limitado por difusão e que o SO₂ seria fracamente adsorvido. O processo produziria uma mistura de espécies de S(VI) e seria inibido pela formação de AuO_x na superfície.

A densidade de corrente diminuía drasticamente em 1,40 V_{ERH}, mesmo potencial de formação dos óxidos superficiais, os quais inibiriam a reação. A sobreposição das correntes da ROSO₂ e de oxidação da superfície corresponderiam à habilidade do SO₂ de se oxidar sobre a camada de oxigênio adsorvido.

A ROSO₂ em Au,⁴¹ assim como na Pt,³⁴ apresentou corrente oxidativa na direção catódica da varredura, com um pico na mesma região de redução dos óxidos de Au, que também indicaria a inibição reacional pelo oxigênio adsorvido. Justificaram as diferenças entre Au e Pt através da intensidade da adsorção, dizendo que a adsorção do SO₂ em Au não ocorreria, ou se ocorresse seria muito fracamente, explicando também as diferenças entre os picos de oxidação nas direções positiva e negativa.

Por espectroeletróquímica realizada no eletrólito HClO_4 , identificaram o consumo do SO_2 em solução pela banda em 1332 cm^{-1} e a produção de HSO_4^- (em 1200 e 1050 cm^{-1}) e SO_4^{2-} (em 1110 cm^{-1}). O sulfato e hidrogenossulfato são os produtos de S(VI) mais estáveis, os autores esperavam observar intermediários de S(V), como $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, que formaria um complexo estável com a superfície, porém nenhum de seus experimentos apresentou banda relativa ao ditionato.

Estudaram⁴¹ a adsorção de SO_2 em fase gasosa. Quando a superfície era exposta ao gás uma banda 1130 cm^{-1} era claramente observável, porém desaparecia assim que o gás era bombeado para fora. Esse comportamento reversível evidenciaria que a interação seria apenas de natureza eletrostática entre o substrato e o adsorbato, não formando, portanto, uma ligação química com a superfície.

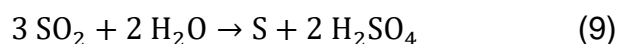
Quijada *et al.*⁴¹ concluíram, dessa maneira, que ROSO_2 formava um pico através de um processo irreversível, limitado pela difusão. A reação era inibida pela formação de óxidos superficiais, pois o SO_2 se adsorveria fracamente, permitindo que todos os sítios ativos fossem ocupados por oxigênio.

Para o estudo da ROSO_2 em carbono vítreo, Quijada *et al.*⁴² partiram do postulado pela literatura⁴³ de que a reação acontecia por meio de uma etapa de adsorção seguida por duas transferências de carga monoelétrônicas. Identificaram,⁴² de fato, dois picos, o primeiro em $1,45 V_{\text{ERH}}$ que associaram^{42,43} com a oxidação eletroquímica do SO_2 e a segunda na região de desprendimento de O_2 e oxidação superficial em $1,90 V_{\text{ERH}}$ relacionada à reação química envolvendo o produto da primeira reação e o oxigênio ou hidroxil adsorvido.

Concluíram⁴² que o eletrodo de carbono vítreo não era inerte para ROSO₂, e também contribuía significativamente para o total de densidade de corrente anódica observada no processo.

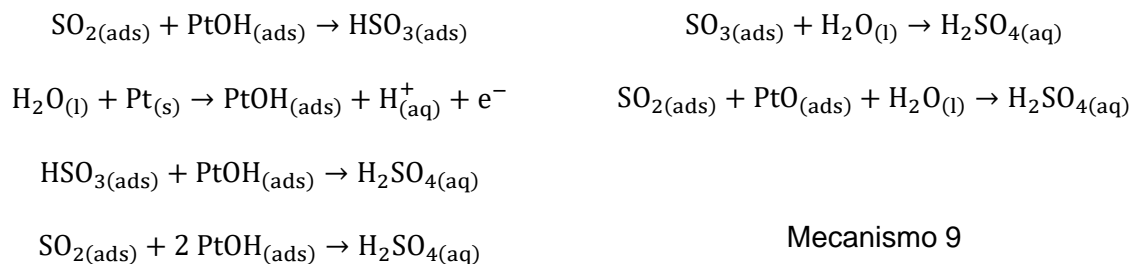
Kriek *et al.*³ empregaram a Teoria Funcional de Densidade para estudar a ROSO₂ em monocristais planos de metais de transição 4d (Nb, Mo, Ru, Rh, Pd e Ag) e 5d (Ta, W, Os, Ir, Pt e Au) em meio aquoso. Propuseram dois mecanismos (Mecanismos 8 e 9), cuja diferença era o intermediário reacional, HSO₃ ou SO₃. A energia de ligação de todos os intermediários foram calculadas com base na reatividade da superfície (medida através da energia de adsorção de OH).⁴⁴

Kriek *et al.*³ partiram da ideia de que o catalisador ideal deveria prevenir o envenenamento do eletrodo pela formação de S elementar através do desproporcionamento do SO₂ (equação 9),^{3,45} assim como ser capaz de ativar a água, ou seja, promover a adsorção de OH.

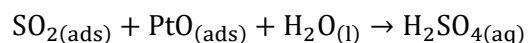
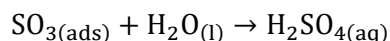
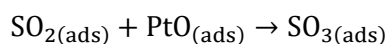


Calcularam³ a ROSO₂ sobre Pt(111), que é a face mais estável do material mais eficiente segundo a literatura por eles consultada, ao longo de dois mecanismos (8 e 9). Destacaram os modos de adsorção das espécies envolvidas, mostrando que S e O adsorvem nos sítios C₃ da face (111) de uma estrutura cúbica de face centrada (CFC).³ OH adsorve na parte mais proeminente dos planos cristalinos, sobre qualquer um dos átomos na primeira camada atômica. SO₂ é uma molécula planar e centrada sobre a CFC, ou seja, na mesma direção do átomo central da estrutura CFC, que pode coordenar por cada um dos três átomos da molécula. SO₃ adsorve em ponte coordenando o

S sobre um átomo de Pt e um dos O num átomo de Pt vizinho e os dois outros oxigênios ficam longe da superfície. HSO₃ adsorve nos mesmos sítios que OH, coordenando pelo átomo de S na Pt e os demais átomos distantes da superfície. Os modos de adsorção podem diferir, porém a energia não será a menor possível.



Mecanismo 8



Mecanismo 9

Calcularam³ que a energia de adsorção das espécies é linearmente proporcional à reatividade da superfície e a energia ligação decresce da esquerda para a direita ao longo dos períodos da tabela periódica. Os cálculos previram que para os metais nobres, os dois mecanismos competem já que as moléculas de água da interface estabilizam preferencialmente o OH adsorvido em lugar do oxigênio.³

Para os metais nobres, Au e Pt, mais inertes, a etapa limitante da reação é a ativação da água, ou seja, a adsorção de OH, o que resulta em maiores sobrepotenciais necessários para reação ocorrer, sendo a densidade máxima de corrente alcançada por volta de 1,35 V_{ERH}, bem como os potenciais mais positivos não demonstram ganhos significativos na velocidade da reação. No entanto, as demais etapas são favorecidas em potenciais mais negativos. Levando em conta a estabilização extra proporcionada pela água para o OH

adsorvido em metais nobres, o potencial de máxima densidade de corrente decai para aproximadamente $0,35 V_{ERH}$.

2. OBJETIVOS

Estudar eletroquímica e espectroscopicamente a ROSO₂ a fim de elucidar as etapas e os intermediários da reação quando são usados eletrodos dos metais nobres Au e Pt, sendo a Pt escolhida pois a literatura trata extensivamente desse metal como catalisador para ROSO₂, e o Au como o outro metal nobre que teria atividade reacional semelhante à Pt, segundo estudos teóricos da literatura.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Eletroquímica

Utilizou-se como eletrólitos suporte soluções $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 (96%, Synth), HClO_4 (70%, Merck), em água deionizada, além de mistura 1:1 entre os dois. As células foram desairadas por borbulhamento de N_2 , seguido por borbulhamento de SO_2 (White Martins). Todos os reagentes foram empregados sem purificação prévia.

O uso do H_2SO_4 se justifica por ser comum ao produto final da reação, dessa maneira a concentração dele na interface não seria afetada drasticamente, mesmo tendo influência sobre a reação é o eletrólito suporte não adsorvente que menos sofre influência da acumulação do produto final na interface.

Os eletrodos de trabalho foram Au e Pt ($d = 0,5 \text{ cm}$), malha de Pt e eletrodo reversível de H_2 (ERH) como eletrodos auxiliar e de referência, respectivamente.

Os eletrodos de trabalho foram polidos mecanicamente com suspensões de alumina com diferentes granulaturas 1, 0,30 e 0,05 μm , utilizadas nessa ordem. Em seguida, os eletrodos foram lavados com água Milli-Q em banho ultrassônico. Finalmente, os eletrodos foram eletroquimicamente polidos por perturbação triangular do potencial em meio ácido. O procedimento foi repetido até que o eletrodo apresentasse o perfil i/E característico de cada material.

A área eletroquimicamente ativa do eletrodo de Pt foi mensurada utilizando a região de adsorção/dessorção de H em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ desairada com N_2 . Para o eletrodode Au empregou-se a técnica de deposição em sob-potencial de Cu a partir de solução de CuSO_4 $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

(CuSO₄.5H₂O, Synth) em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹, conforme proposto pela literatura.⁴⁶⁻⁴⁸

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de vidro de dois compartimentos, em H, separados por uma fritada de vidro, para o isolamento do contra eletrodo, evitando redução do SO₂ a espécies de S elementar.

Todos os testes foram operados à temperatura ambiente e controlados por um potenciostato/galvanostato Autolab (AUT85732). Os programas de perturbação estão descritos em cada uma das figuras.

3.2 Espectroeletroquímica

Utilizou-se os mesmos eletrólitos descritos no item 3.1, desairados por borbulhamento de Ar e utilizou-se Na₂SO₃ (Sigma-Aldrich) em solução 1,0 mol.L⁻¹ como fonte de S(IV), SO₂. A substituição do SO₂ gasoso pelo Na₂SO₃ se justifica pelo controle da concentração da espécie oxidante que é capaz de corroer os equipamentos espectroscópicos. Porém a espécie em solução continua sendo o SO₂ pois é a espécie de S(IV) mais estável em meio ácido.⁴⁹

Os eletrodos de trabalho foram Au e Pt (*d* = 1,0 cm) malha de Pt e eletrodo reversível de H₂ (ERH) como eletrodos auxiliar e de referência. Inseridos em uma célula de vidro de camada fina de compartimento único e janela de ZnSe, escolhida por suas propriedades de não ser higroscópica e quimicamente estável nos meios utilizados.

Com a técnica *In situ* de Infra-vermelho com Transformada de Fourier (IVTF) no modo de Espectroscopia de Infra-vermelho por Reflexão-Absorção (EIVRA), acumulou-se os espectros com um espectrômetro VERTEX 70v Bruker, sem polarização, equipado com detector LN-MCT Mid. O eletrodo foi

mantido sob o potencial de obtenção dos espectros de referência de $0,40 V_{ERH}$ para evitar reações indesejadas.^{34,41,50} O potencial foi perturbado em degraus sucessivos de 50 mV na direção positiva respeitando o intervalo de $0,40 V_{ERH}$ a $1,60 V_{ERH}$ para Pt e de $0,40 V_{ERH}$ a $2,00 V_{ERH}$ para Au. A cada degrau, acumulou-se 128 interferogramas, a uma resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros finais foram calculados pela razão (R/R_0) a partir da refletância (R) da amostra pelo referencial (R_0). As bandas positivas e negativas representam o consumo e a formação das espécies em uma amostra, respectivamente.

3.3 Corrosão do eletrodo de Au

Submeteu-se o eletrodo a degraus de potencial a partir do circuito aberto até $0,70$, $1,30$, $1,60$ ou $1,70 V_{ERH}$ por 5 h. Em seguida, retirou-se amostras de 2 mL, diluídas quatro vezes em água Milli-Q antes da quantificação de espécies de Au na solução. A verificação *ex situ* da presença de íons de Au foi realizada por Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (EM-PAI). O equipamento utilizado foi um Modelo 7900 Agilent Technologies (Hachioji) equipado com cones de Níquel, um gerador RF 27 MHz de estado-sólido e um sistema de reação octopolo de quarta geração. As condições de operação para a determinação do isótopo ^{197}Au , único isótopo encontrado na natureza, foram definidas de acordo com a literatura⁵¹ usando ^{103}Rh como padrão interno.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Comparação entre a atividade de eletrodos de Au e Pt para a ROSO₂

Os estudos teóricos de Kriek *et al.*³ sobre a ROSO₂ em diferentes superfícies materiais, concluíram que a constante de velocidade da reação com valores mais elevados pertenceria à Pt e ao Au, sendo que o primeiro apresentaria o menor sobrepotencial ótimo para a ocorrência da reação, ou seja, no qual a corrente do sistema seria máxima. Os autores propuseram que para esses metais o pico de máxima corrente anódica deveria coincidir com a adsorção de OH, já que essa espécie catalisaria a ROSO₂, como descrito pelos mecanismos 8 e 9 da introdução. Essa etapa poderia ser observada experimentalmente através da técnica de voltametria cíclica. Dessa maneira, a Figura 2 mostra o perfil j/E para a ROSO₂ sobre eletrodo de Pt.

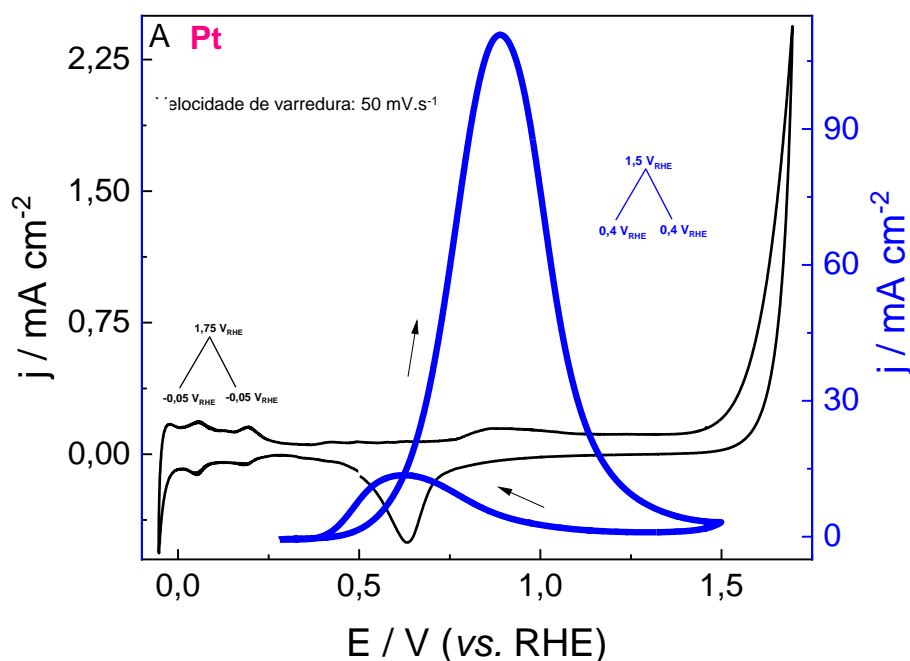


Figura 2 - Perfis j/E , eletrodo de Pt em H₂SO₄ 0.5mol.L⁻¹ (linha preta) e na presença de SO₂ saturado (linha azul). Atmosfera de N₂, velocidade de varredura 50 mV.s⁻¹. Direções indicadas pelas flechas pretas.⁴⁸Perturbação triangular do potencial a partir do OCP = 0,4 V_{ERH} até 1,6 V_{ERH}.

O perfil j/E da Figura 2 mostra dois picos de oxidação: o primeiro surge na direção positiva, em torno de $0,95 V_{ERH}$ que ocorre na mesma região da formação dos óxidos de Pt, sugerindo que essas espécies sejam as responsáveis pela oxidação do SO_2 , como proposto por Kriek *et al.* (Mecanismos 8 e 9).³ O segundo, no sentido negativo, ao redor de $0,60 V_{ERH}$, no mesmo potencial que ocorre a redução dos óxidos de Pt, indicando que adsorção do SO_2 é preferencial sobre a Pt metálica, enquanto sua oxidação depende das formas oxidadas de Pt.

Ou seja, durante a direção negativa da voltametria cíclica, quando os óxidos de Pt superficiais são reduzidos e a Pt metálica volta a ficar exposta, a $ROSO_2$ recomeça. Essa relação indica que os óxidos de Pt formados na direção positiva foram responsáveis por: oxidar o SO_2 e passivar a superfície, impedindo que a reação continuasse. Portanto, quando eles são reduzidos, o SO_2 consegue se adsorver na Pt metálica e ser oxidado pelos PtO restantes, fazendo com que densidade de corrente aumentasse.

Comparando os perfis j/E da Pt na ausência e presença de SO_2 , conclui-se que o processo ocorre pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood,⁴⁸ onde a transformação do SO_2 em produtos depende de sua adsorção na superfície da Pt metálica assim como das moléculas de águas que formarão os óxidos e hidróxidos de Pt (Figura 3).

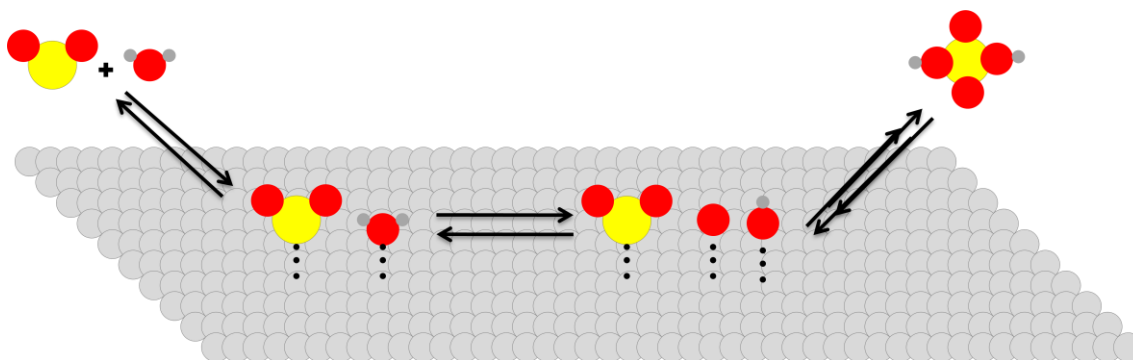


Figura 3 - Proposição do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para a $ROSO_2$. S em amarelo, O em vermelho, H pequeno em cinza escuro, Pt em cinza claro.⁵²

O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood consiste num possível caminho para reações em catálise heterogênea. Inicialmente os reagentes adsorvem-se em sítios ativos do eletrodo; as moléculas podem então se desorver ou se transformar em produtos. Por sua vez, os produtos podem desorver-se, abandonando a superfície ou converter-se nos reagentes adsorvidos. Sendo, portanto, que a característica inata do mecanismo é que os reagentes devem se adsorver para que a reação ocorra.⁵² Com isso a $ROSO_2$ em Pt dependeria da adsorção simultânea de SO_2 e H_2O para ocorrer, o que a literatura já havia destacado no mecanismo 5 da introdução.

A Figura 4 apresenta os perfis j/E obtidos sobre Au, dos quais esperava-se que na presença de SO_2 apresentasse comportamento semelhante ao observado para a Pt (Figura 2).³

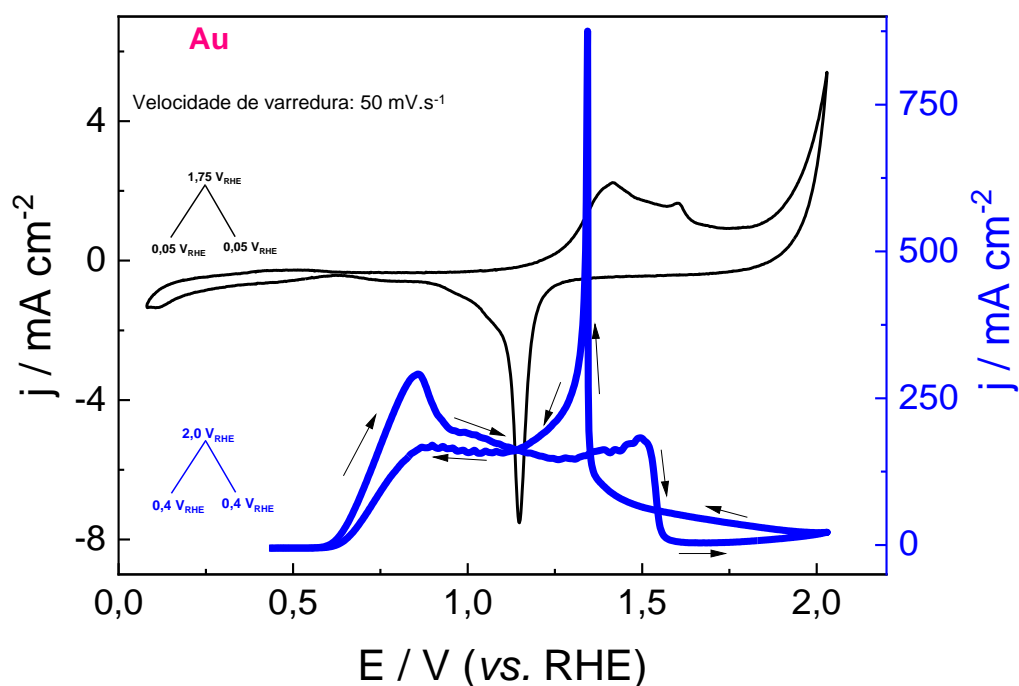


Figura 4 - Perfis j/E , eletrodo de Au em H_2SO_4 0.5 mol.L^{-1} (linha preta) e na presença de SO_2 saturado (linha azul). Atmosfera de N_2 , velocidade de varredura 50 mV.s^{-1} . Direções indicadas pelas flechas pretas⁴⁸. Perturbação triangular do potencial a partir do OCP = $0,4 \text{ V}_{\text{ERH}}$ até $2,0 \text{ V}_{\text{ERH}}$.

A ROSO₂ sobre Au (Figura 4) apresenta um comportamento diferente do observado sobre Pt (Figura 2), com processos oxidativos a partir de $0,60 \text{ V}_{\text{ERH}}$, $0,10 \text{ V}$ mais positivo que a Pt. Mostra também três picos anódicos, dois na direção positiva em aproximadamente $0,80 \text{ V}_{\text{ERH}}$ e $1,50 \text{ V}_{\text{ERH}}$ e um na direção negativa em $1,35 \text{ V}_{\text{ERH}}$. Após o primeiro pico, em $0,80 \text{ V}_{\text{ERH}}$, a corrente cai lentamente, até atingir um platô. Em seguida, por volta de $1,55 \text{ V}_{\text{ERH}}$, a corrente cai bruscamente a zero devido a um processo de envenenamento da superfície, depositando material eletroquimicamente inativo na superfície durante a direção positiva da varredura. Ao longo da varredura negativa, a corrente aumenta a partir de $2,00 \text{ V}_{\text{ERH}}$ até um pico intenso em $1,35 \text{ V}_{\text{ERH}}$. A

corrente então diminui até atingir o platô e, em seguida, cair a zero novamente, ao redor de $0,60 V_{ERH}$.

Na Figura 4, a densidade de corrente cai a praticamente zero em $1,55 V_{ERH}$, mesma região de formação dos óxidos de Au, indicando um bloqueio da superfície, seja pelos óxidos de Au ou por espécies de S eletroquimicamente inativas, como a formação da espécie $S_2O_6^{2-}$ (Mecanismo 4).^{25,26,28} Durante a varredura negativa, o pico observado em $1,30 V_{ERH}$ não está na região de redução de óxidos de Au, que ocorre em $1,15 V_{ERH}$ no branco, indicando que o bloqueio da superfície não deva ser exclusivamente devido a esses óxidos, sugerindo participação relevante de espécies sulfuradas. Consoante está o fato de o envenenamento da superfície do eletrodo de Au ocorrer em $1,55 V_{ERH}$, 30 mV maior que o potencial de início da reação (E_{on-set}) de oxidação do Au no branco, mostrando que a diminuição da corrente sobre Au não é dependente da oxidação da superfície metálica, diferente do observado sobre Pt.

As intersecções entre as correntes das direções positiva e negativa, indica possível região de biestabilidade,⁵³⁻⁵⁵ ou seja, condições nas quais o sistema pode acessar duas dinâmicas distintas e oscilar entre elas. Essa região situa-se entre $1,10 V_{ERH}$ e $2,00 V_{ERH}$, com possíveis separações nos potenciais $1,30 V_{ERH}$ e $1,60 V_{ERH}$ (Figura 4). Essa discussão será retomada posteriormente.

Comparando os perfis observados nas Figura 2 e Figura 4, a cinética de oxidação sobre Au e Pt são diferentes. Dentre as diferenças ressalta-se as densidades de corrente observadas, uma ordem de grandeza superiores para o eletrodo de Au e a dependência clara dos óxidos para a $ROSO_2$ sobre Pt, o que não foi confirmado sobre Au. Em contrapartida, os E_{on-set} apresentaram

valores muito próximos para ambas as reações, sendo $0,45 V_{ERH}$ para Pt e $0,60V_{ERH}$ para Au. Isso mostra que, as dinâmicas de Au e Pt começam por um mesmo ponto, provavelmente a adsorção do SO_2 , e seguem por vias oxidativas distintas.⁵⁶

Outro ponto discordante ocorre quando o potencial de pico observado para Pt, $0,90 V_{ERH}$, é consideravelmente menor que o previsto por Kriek *et al.*³ de $1,30 V_{ERH}$. A previsão também incluiu o Au cujo potencial seria de $1,70 V_{ERH}$, entretanto os perfis j/E para Au (Figura 4) e Pt (Figura 2) mostram que o eletrodo não apresenta um potencial ótimo para a $ROSO_2$, e também que nesse potencial a corrente é praticamente zero na direção positiva e, na negativa, é apenas pouco acima desse valor, mostrando uma baixíssima atividade quando comparado a outras regiões do perfil j/E , estando longe de ser o potencial de mais intensa atividade para a reação.

Como o bloqueio da superfície influencia na dinâmica reacional em ambos os eletrodos, propôs-se que o eletrólito até então utilizado, o H_2SO_4 , substância que quando ionizada fornece ânions sulfato, conhecidos por se adsorverem fortemente, fosse substituído por $HClO_4$, eletrólito com propriedades inversas de acordo com a série de Hofmeister.^{57,58} A diferenciação desses ânions vai para além da composição química, sendo necessário entender o comportamento dessas espécies na água líquida.

O primeiro ácido, H_2SO_4 , ao se ionizar, gera ânions cosmotrópicos,⁵⁹ HSO_4^- e SO_4^{2-} , situando-se, portanto, à direita na série de Hofmeister,^{57,58,60,61} ou seja, os ânions atraem eletrostaticamente uma esfera de hidratação fixa, de baixa labilidade, o que lhe confere um favorecimento do processo de adsorção através do fator entrópico intrínseco às moléculas de água, que ganharão

graus de liberdade ao deixar a esfera de hidratação do ânion e voltar ao bulk da solução. O ânion ClO_4^- , por sua vez, é situado à extrema esquerda da série de Hofmeister, pois seu comportamento químico é inverso, sendo classificado como caotrópico, uma espécie química que perturba minimamente a estrutura da água líquida, portanto, sua esfera de hidratação é praticamente inexistente, desfavorecendo sua adsorção em superfícies não-polarizadas, quando comparado aos ânions ionizados do H_2SO_4 .

Como a dinâmica que demonstrou maiores mudanças diante do bloqueio da superfície foi na preseça do eletrodo de Au, decidiu-se utilizar esse material como base para o estudo do impacto da mudança de eletrólito na ROSO_2 , aplicando-se eletrólitos de localização oposta na série de Hofmeister (Figura 5).

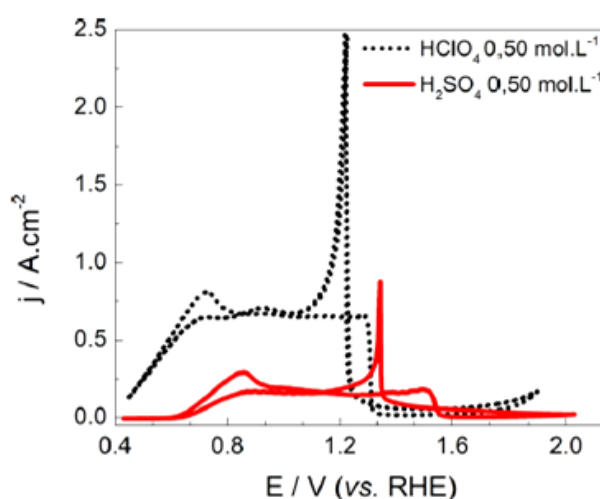


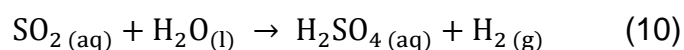
Figura 5 - Perfis j/E do eletrodo de Au em H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ (linha vermelha) e em HClO_4 0,5 mol.L⁻¹ (pontilhado preto). Referência RHE, velocidade de varredura 50 mV.s⁻¹.

A Figura 5 mostra que a mudança do eletrólito tem grandes efeitos sobre a atividade do eletrodo. Na presença de ânions ClO_4^- , todo o voltamograma foi deslocado para potenciais mais negativos, sendo que em 0,40 V_{ERH} , no início do experimento, já existe corrente anódica, que só aparecerá em meio sulfúrico no potencial de 0,60 V_{ERH} . Além disso, a densidade de corrente de todo o

voltograma ficou cerca de 2,5 vezes maior. Destaca-se também que a existência das regiões de biestabilidade permanece, sugerindo que a cinética reacional em todo intervalo de potenciais estudados é afetada. No que tange ao favorecimento da ocorrência da ROSO₂, o aumento da densidade de corrente e diminuição do potencial indicam uma possível mudança mecanística com a troca do eletrólito suporte.

Portanto, infere-se que o bloqueio da superfície por adsorção aniônica influencia diretamente na velocidade da reação, visível pela brusca mudança nas densidades de corrente comparando-se os eletrólitos suporte, e também influenciando na dinâmica reacional pelo descolamento do voltamograma para potenciais mais negativos.

Como espécies aniônicas influenciam diretamente a estruturação da água líquida, dessa maneira, as mudanças na dinâmica reacional são diretamente ligadas aos ânions pelo seu comportamento no meio reacional (Figura 5) e indiretamente por ter a aptidão de modificar o comportamento das moléculas de água que participarão da reação, já que no processo de oxidação ocorre através da transferência do oxigênio da molécula de água para o átomo de S (Equação 10), mas até aqui não é clara distinção se é uma transferência direta ou dependente de um intermediário, tal qual óxidos ou hidróxidos do metal da superfície.



Sabendo-se que a caotropicidade do eletrólito pode influenciar a ROSO₂ (Figura 5), fez-se experimentos mais minuciosos a esse respeito para clarificar como e qual é essa influência. Para isso, novamente utilizou-se varreduras

triangulares de potencial com misturas entre os dois eletrólitos em diferentes proporções (Figura 6).

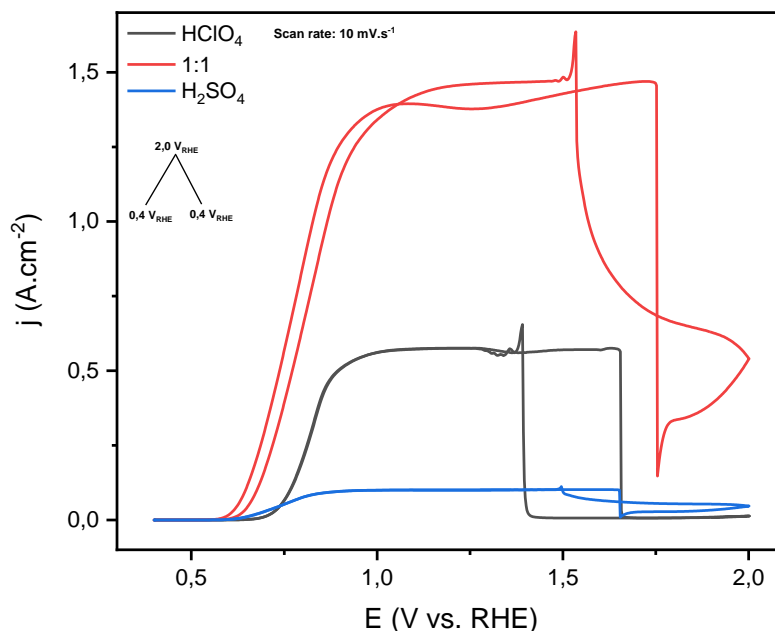


Figura 6 - Transientes j/E do eletrodo de Au em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (linha azul) e em HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (linha preta) e na mistura 1:1 (v/v) de ambos os ácidos. Referência ERH, velocidade de varredura 10 mV.s^{-1} , perturbação triangular de $0,4 \text{ V}_{\text{ERH}}$ até $2,0 \text{ V}_{\text{ERH}}$ e volta à $0,4 \text{ V}_{\text{ERH}}$.

A ideia de biestabilidade observada na Figura 2, ganha consistência com a observação da Figura 6, onde a histerese⁶² que ocorre entre $1,30 \text{ V}_{\text{ERH}}$ e $1,75 \text{ V}_{\text{ERH}}$ persiste diante de um regime mais próximo do estado estacionário. Esse fenômeno ocorre em todos os eletrólitos estudados, ou seja, a caotropicidade do meio influencia na morfologia da histerese mas não a faz desaparecer. Conclui-se também por meio dos perfis j/E da Figura 6 que as diferentes dinâmicas acessíveis pelo sistema continuam ocorrendo porém com diferentes velocidades de reação, de acordo com a densidade de corrente produzida por cada um dos diferentes eletrólitos suporte utilizados.

As densidades de corrente da ROSO₂ apresentaram um aumento significativo de acordo com o eletrólito suporte na seguinte ordem: H₂SO₄, HClO₄ e mistura 1:1 (v/v) de ambos. Os dois primeiros já foram descritos como opostos no que se refere à caotropicidade, portanto, o resultado mais intuitivo, desde que esse fenômeno fosse único atuante na reação, esperava-se, portanto, que a mistura 1:1 ocupasse um lugar intermediário entre os eletrólitos suporte puros, no entanto é esse meio que apresenta a maior atividade eletroquímica, observada pela maior densidade de corrente.

O intervalo de potencial no qual aparece a biestabilidade também se altera de acordo com a série de Hofmeister, em meio caotrópico (HClO₄), fica entre 1,30 V_{ERH} e 1,70 V_{ERH}, em menores potenciais e uma janela maior que o cosmotrópico (H₂SO₄) que fica entre 1,50 V_{ERH} e 1,70 V_{ERH}, e para mistura a janela potencial é entre 1,50 V_{ERH} e 1,75 V_{ERH}. O E_{on-set} também é peculiar, sendo que ocorre em 0,57 V_{ERH} para em H₂SO₄ e na mistura 1:1, e em HClO₄ ocorre no potencial de 0,68 V_{RHE}.

Nos eletrólitos H₂SO₄ e HClO₄ a superfície do eletrodo perde a atividade eletroquímica no potencial de 1,65 V_{ERH} e a corrente cai para valores muito próximos a zero. Em HClO₄, a corrente mantém-se zero até que, na direção negativa, a densidade de corrente aumenta bruscamente em 1,40 V_{ERH} e a atividade do eletrodo é recuperada. Em H₂SO₄, depois da queda de corrente à zero, a corrente volta subir e mantém uma atividade modesta, porém a mais alta entre os três eletrólitos nessa faixa de potenciais, por volta 50 mA cm⁻² que volta a aumentar em 1,50 V_{ERH} e recupera a atividade de antes do bloqueio. Para a mistura 1:1, a corrente sofre uma queda brusca em 1,75 V_{ERH}, porém

não zero, e continua aumentando até o potencial 1,50 V_{ERH} onde sofre um aumento abrupto que também recupera a atividade do eletrodo.

Destaca-se também as oscilações atenuadas que ocorrem na direção positiva de todos os eletrólitos, aparecendo timidamente no H_2SO_4 , após o pico em 1,50 V_{ERH} , praticamente imperceptível. Apresenta-se bastante mais pronunciada nos demais eletrólitos, após o pico de 1,40 V_{ERH} em $HClO_4$ e o de 1,50 V_{ERH} da mistura 1:1.

A diferença de dinâmicas observadas sobre Au entre as direções positiva e negativa, deve-se às diferentes condições de início para se acessar a região de biestabilidade, logo favorecendo processos distintos.⁶³⁻⁶⁵

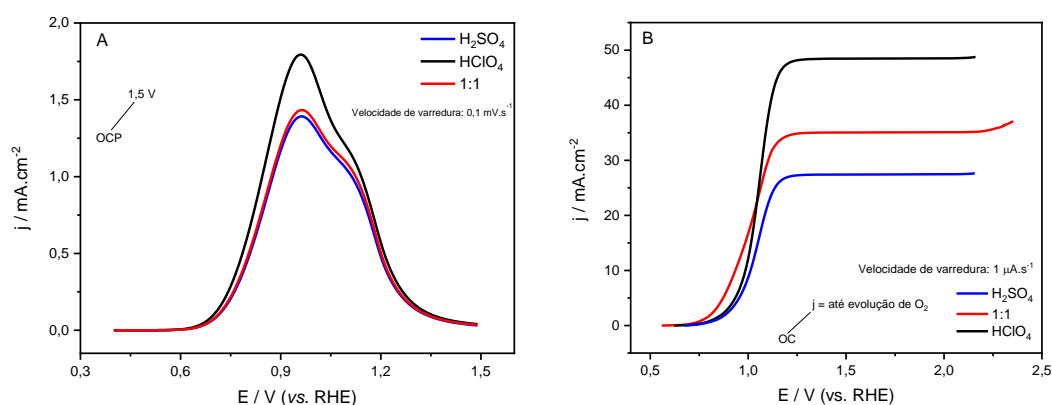


Figura 7 – Pt em SO_2 saturado nos eletrólitos H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ (linha azul), $HClO_4$ $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (linha preta) e mistura 1:1 de ambos (linha vermelha). A: varredura lenta potenciodinâmica com velocidade de $0,1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ do OCP até $1,5 \text{ V}$. B: varredura lenta galvanodinâmica com velocidade de $1 \mu A \cdot s^{-1}$ de OC até a desprendimentode O_2 .

A voltametria linear à $0,1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ sobre Pt, Figura 7A, mostra que além do pico em $0,95 \text{ V}_{ERH}$ que também aparece na Figura 2, apresenta um ombro de oxidação em $1,10 \text{ V}_{ERH}$, mostrando que existem ao menos dois processos de transferência eletrônica ocorrendo no eletrodo de Pt. Conjectura-se, então, sobre esses dois processos, que um deles é a transferência eletrônica relativa

aos processos de oxidação da superfície, como largamente descrito pela literatura como processo essencial,^{3,25,26,29,33,34} para a outra transferência, supor-se-á a formação de uma espécie derivada de S, possivelmente com a transferência de um elétron, a mais simples possível, então, até aqui apenas como suporte da literatura, liga-se esse processo à formação do $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$.^{25,26,28}

Para a varredura galvanodinâmica (Figura 7B), entretanto, o potencial se eleva até atingir $1,00 \text{ V}_{\text{ERH}}$ e se mantém estável, mesmo com o aumento da densidade de corrente e se altera apenas com a reação de degradação do solvente, quando o potencial se eleva bruscamente, porém isso acontece para densidades de corrente diferentes dependendo do eletrólito suporte utilizado.

Ao comparar os eletrólitos, ambos os experimentos revelam que a mistura 1:1 não se comporta como média entre os dados obtidos para os eletrólitos puros. A corrente da mistura na varredura potenciodinâmica é apenas um pouco maior que a observada em H_2SO_4 . Para a varredura de corrente, a mistura revela um aumento mais gradual do potencial e o solvente não se degrada exatamente numa densidade de corrente intermediária entre os dois eletrólitos puros.

Portanto, observa-se que a caotropicidade do eletrólito suporte tem influência na atividade do catalisador, não apenas na disponibilidade dos sítios ativos, já que, a mistura 1:1 não se comporta como intermediário perfeito entre as soluções dos dois ácidos puros.

Para o eletrodo de Au (Figura 8) realizou-se os mesmos procedimentos experimentais da Figura 7. Como já era conhecido (Figura 5), para esse metal, a influência da caotropicidade do meio, fez-se o experimento detalhado para

buscar mais particularidades envolvendo a caotropicidade, o eletrodo de Au e a possível dinâmica complexa existente nesse sistema.

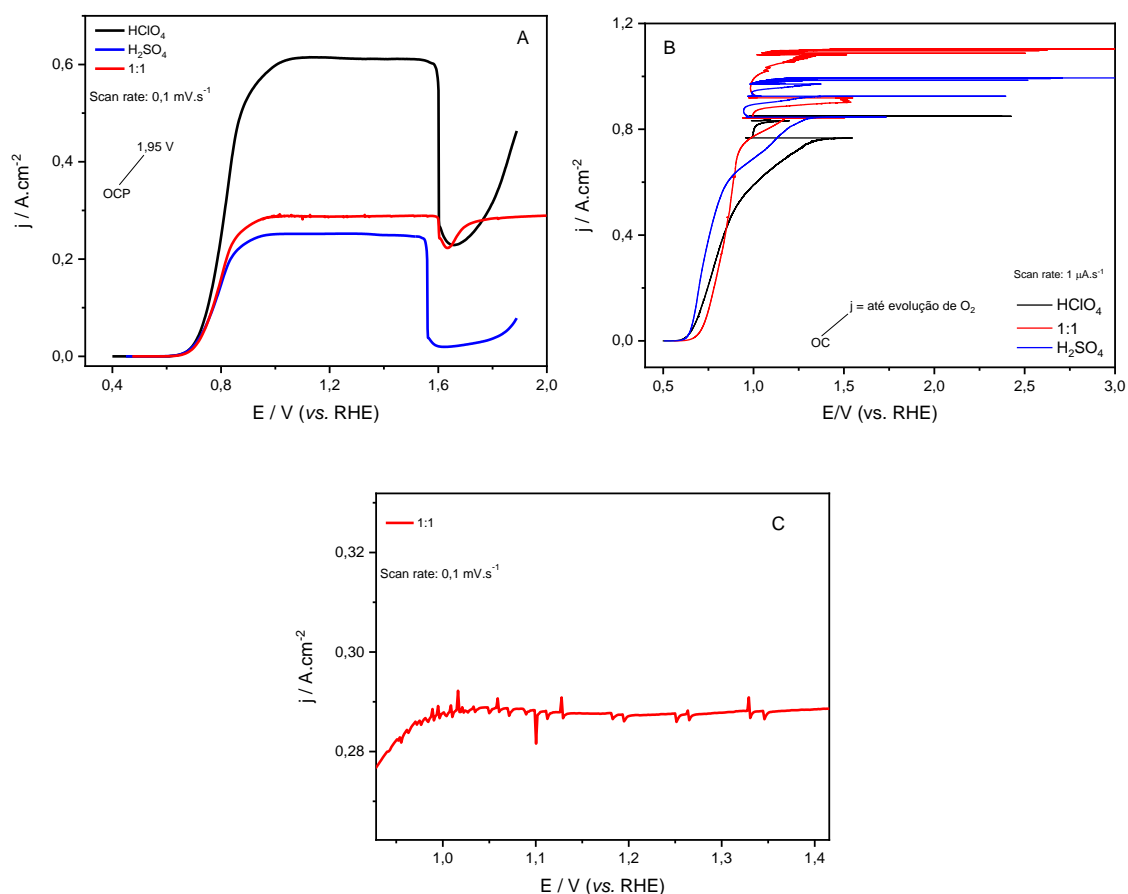


Figura 8 - Au em SO_2 saturado nos eletrólitos H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (linha azul), HClO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (linha preta) e mistura 1:1 de ambos (linha vermelha). A: acima varredura lenta potenciodinâmica com velocidade de $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ do OCP até $1,95 \text{ V}$. B: acima varredura lenta galvanodinâmica com velocidade de $1 \mu\text{A}\cdot\text{s}^{-1}$ de OC até a evolução de O_2 . C: zoom da mistura 1:1 na varredura potenciodinâmica, destacando flutuações da corrente.

A varredura lenta potenciodinâmica (Figura 8A) mostra que, para todos os eletrólitos, o $E_{\text{on-set}}$ é $0,60V_{\text{ERH}}$, que difere do observado para a Figura 5, que indicou que o meio perclórico teria um potencial de on-set menor que $0,40V_{\text{ERH}}$. A diferença entre os dois experimentos é a velocidade de varredura, que na Figura 8 é 500 vezes menor, estando, portando, mais próxima do estado estacionário.

Assim como acontece com o eletrodo de Pt (Figura 7), a mistura de eletrólitos 1:1 não só não funciona como um intermediário entre os meios de eletrólitos puros (a corrente dos platos observada para a mistura 1:1 está muito mais próxima ao H_2SO_4), como também tem comportamento distinto dos demais eletrólitos: tendo um pico descendente em $1,63 V_{\text{ERH}}$ que se eleva novamente até se estabilizar, praticamente, na mesma corrente do platô anterior. Em H_2SO_4 , a corrente cai para valores próximos a zero em $1,55 V_{\text{ERH}}$, se mantém em valores bem baixos e volta a crescer gradualmente apenas em $1,65 V_{\text{ERH}}$. Em HClO_4 , a corrente cai bruscamente em $1,60 V_{\text{ERH}}$, porém a apenas metade da corrente do platô anterior, formando um vale em $1,66 V_{\text{ERH}}$ e voltando a crescer intensamente, tal qual num processo de restabelecimento da corrente de platô, como observado para a mistura 1:1. É relevante destacar que as quedas bruscas de corrente ocorrem em torno de $1,6 V_{\text{ERH}}$, as pequenas variações que as diferenciam poderiam então ser outro efeito derivado da caotropicidade do meio, ou seja, do comportamento dos ânions dos eletrólitos suporte.

Na mistura de 1:1, é possível observar, entre os potenciais $1,00 V_{\text{ERH}}$ e $1,30 V_{\text{ERH}}$, pequenas flutuações da corrente (Figura 8C), mais um indicativo da dinâmica complexa envolvendo ROSO_2 , que nesses experimentos não aparecem para os eletrólitos puros. Como a corrente de platô é muito diferente entre os eletrólitos, não se pode atribuir apenas o efeito de disponibilidade dos sítios ativos do eletrodo (caso o fosse a mistura 1:1 teria valor exatamente ao meio dos demais eletrólitos) como determinante da mudança, desse modo, os ânions participam direta ou indiretamente das reações de oxidação, evitando o efeito de intermediário que a mistura poderia apresentar.

A varredura lenta galvanodinâmica (Figura 8B) revela que o controle da corrente também promove a formação de platôs de potencial que se mantêm aumentando de maneira bastante singela até que o potencial ficasse entre $0,90 V_{ERH}$ e $1,00 V_{ERH}$, onde o potencial aumenta bruscamente formando picos finos e volta a cair para potenciais em torno de $1,00 V_{ERH}$, gerando oscilações do potencial, característica comum à todos os eletrólitos, porém com particularidades para cada um deles, no que se refere ao potencial atingido pelos picos e à densidade corrente na qual as oscilações podem ser visualizadas.

Por conseguinte, o potencial de $1,00 V_{ERH}$ passa a ser o possível ponto de bifurcação que separaria dinâmicas diferentes envolvendo $ROSO_2$, onde é possível observar um estado de diminuição da atividade eletroquímica do eletrodo de trabalho concluída por meio da dificuldade da passagem de corrente, promovendo um aumento brusco e repentino do potencial. Conjectura-se, portanto, por uma espécie eletroquimicamente inativa que apenas libera os sítios ativos quando há aumento da potencial, induzindo a ideia de que a dinâmica complexa é um efeito reacional dependente do potencial.⁵⁵

4.2 $ROSO_2$ em Au: caracterização eletroquímica da dinâmica complexa

A existência da região de biestabilidade e oscilações atenuadas da $ROSO_2$ sobre Au em diferentes eletrólitos (Figura 6) em conjunto com a observação de oscilações de potencial durante a varredura galvanostática (Figura 8), sustentam a ideia da existência de dinâmica complexa para $ROSO_2$ em Au.

Dessa maneira, seguiu-se o proposto por Koper *et al.*⁵⁵ a fim de classificar a oscilação por sua natureza. O primeiro passo, portanto, é verificar a dependência da reação ao potencial, o que diferencia oscilações químicas das eletroquímicas, as últimas dependem do potencial e as outras não. A Figura 9 mostra o transiente j/t para a ROSO₂ em eletrólitos com diferente caotropicidade para o eletrodo de Au.

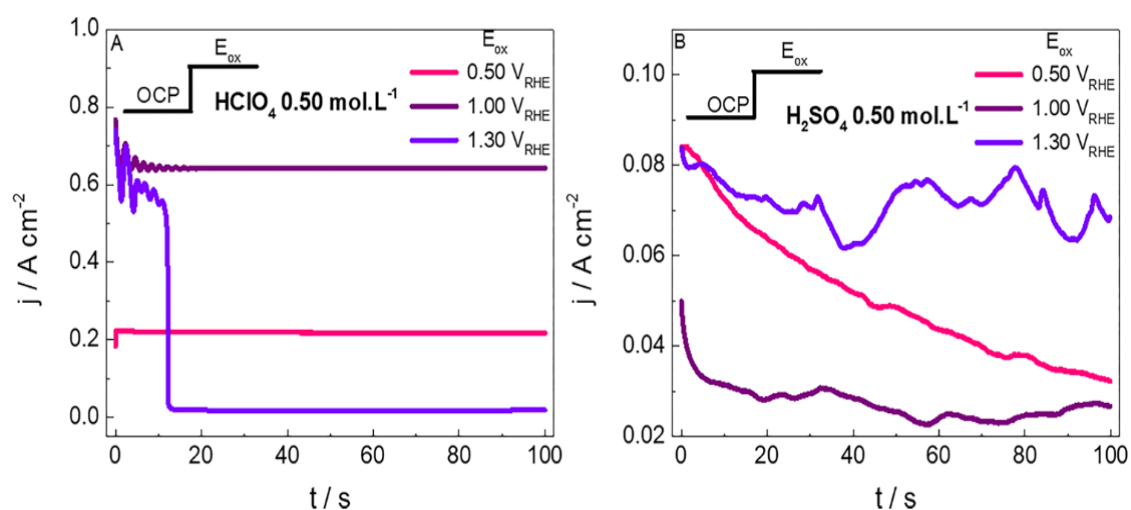


Figura 9 – Transientes de corrente da ROSO₂ sobre eletrodo de Au em (A) HClO₄ 0,5 mol.L⁻¹ e (B) H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹. O potencial do eletrodo foi aplicado a partir do OCP até os potenciais indicados na figura.

Na Figura 9 os potenciais aplicados exemplificam diferentes momentos da dinâmica reacional. Em 0,50 V_{ERH}, a densidade de corrente é praticamente zero, e um potencial maior que o OCP e antes do início da corrente faradaica (Figura 6). Em 1,00 V_{ERH} a reação está no patamar de oxidação, com estabilidade e em 1,30V_{ERH} é o potencial onde ocorre o pico intenso de oxidação na direção negativa da varredura. Sendo que os dois últimos estão na região de biestabilidade.⁴⁸

A Figura 9A mostra o comportamento da densidade de corrente no eletrólito mais caotrópico, HClO₄, que apresenta diferenças entre os três potenciais aplicados. Em 0,50 V_{ERH}, a densidade de corrente fica estabilizada

por todo o período. Em 1,00 V_{ERH} ocorrem oscilações atenuadas até a estabilização da densidade de corrente cerca de 20 s após o início do experimento. Em 1,30 V_{ERH} as oscilações atenuadas iniciam-se na mesma densidade de corrente que o potencial anterior, só que, após 11 s a densidade de corrente cai à zero, mostrando o envenenamento do eletrodo, e mantém-se assim.

O eletrólito mais cosmotrópico, H_2SO_4 , apresenta um comportamento totalmente distinto, nenhum dos potenciais apresenta uma estabilização da densidade de corrente, porém para todos decai com o decorrer do experimento. As densidades de corrente nesse eletrólito sofrem pequenas variações ao longo do tempo, porém sem periodicidade, logo, não caracterizando oscilações, em 1,30 V_{ERH} esse fenômeno é mais evidente.

Portanto, é perceptível que as oscilações e seu comportamento, ao menos em $HClO_4$, são dependentes do potencial aplicado. Em H_2SO_4 , não se pode afirmar o mesmo, já que as variações de corrente observadas não foram periódicas.

Dando continuidade à investigação da dinâmica das oscilações, o próximo passo é verificar o comportamento do potencial em regime galvanostático, para H_2SO_4 (Figura 10) e $HClO_4$ (Figura 11), com o ajuste das densidades de corrente aplicadas de acordo com o eletrólito.

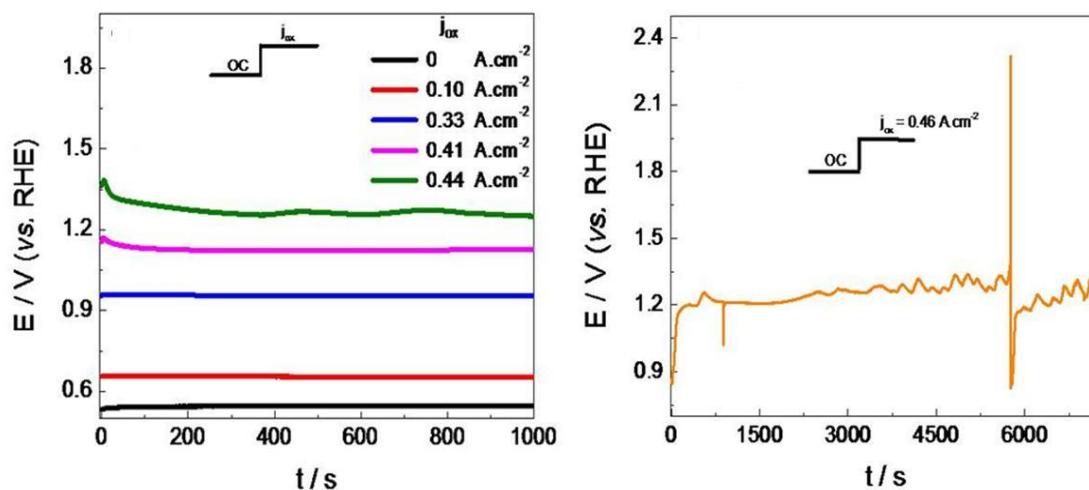


Figura 10 –Transientes de potencial para densidades de corrente selecionadas (mostradas na figura) para ROSO₂ em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹.

Os transientes E/t mostrados na Figura 10 para ROSO₂ em H₂SO₄, mostram, para diferentes densidade de corrente, que o potencial atingido mantém-se estável ao longo tempo, mesmo para valores maiores 1,15 V_{ERH}, janela de potenciais onde ocorre a região de biestabilidade (Figura 4). Apenas quando a densidade de corrente é 0,46 A cm⁻² observa-se flutuações do potencial, que se estabiliza em torno de 1,2 V_{ERH}, sendo, porém mais negativo, que o observado para densidade de corrente anterior igual 0,44 A.cm⁻², ambos sofrem flutuações que são aperiódicas, portanto, não caracterizam a dinâmica oscilatória.

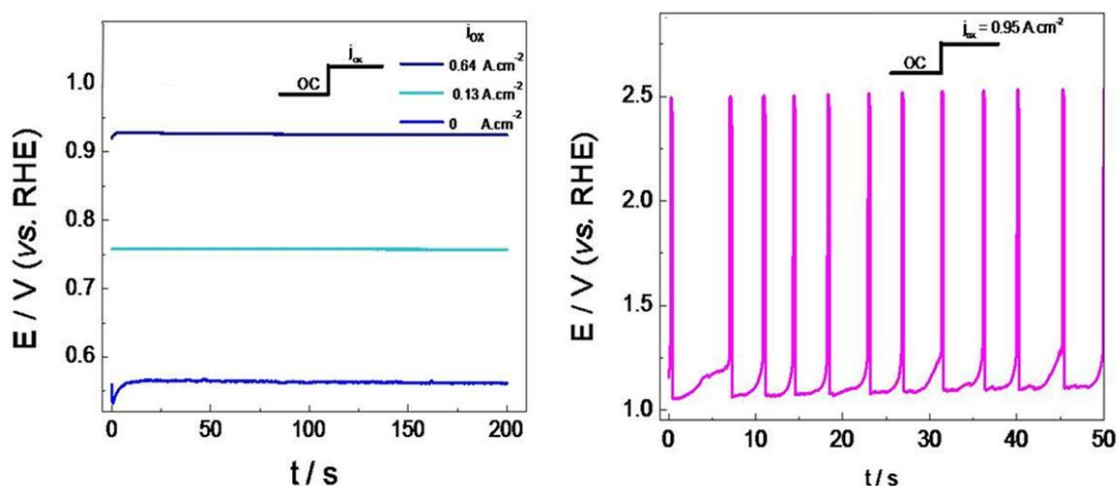


Figura 11 -Transientes de potencial para densidades de corrente selecionadas (mostradas na figura) para ROSO_2 em HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

A Figura 11 também apresenta transientes E/t , só que em HClO_4 , mais caotrópico, diferenciando-se da dinâmica observada para o sistema que utiliza H_2SO_4 como eletrólito suporte. De início, as densidades de corrente aplicadas apresentaram potencial estabilizado, até $0,64 \text{ A cm}^{-2}$; quando a densidade de corrente foi suficiente para o potencial atingir $1,0 \text{ V}_{\text{ERH}}$, iniciando-se um comportamento oscilatório. O potencial elevava-se abruptamente de $1,0 \text{ V}_{\text{ERH}}$ até $2,5 \text{ V}_{\text{ERH}}$, caindo de volta até $1,0 \text{ V}_{\text{ERH}}$ e o ciclo reiniciava-se, mostrando-se um comportamento periódico e oscilatório.

Destaca-se que $1,0 \text{ V}_{\text{ERH}}$ é um potencial menos positivo que o potencial de início da formação dos óxidos de Au, porém coexiste na janela de potencial onde ocorrem as regiões de biestabilidades (Figura 4 e Figura 6). Pelo perfil j/E da Figura 4, observa-se que em $1,9 \text{ V}_{\text{ERH}}$ inicia-se a evolução de O_2 no sistema, portanto, a janela de potencial da oscilação ocorre entre o potencial de formação de um veneno superficial e da evolução de O_2 .

Sugerindo que o comportamento oscilatório é causado pelo ciclo de bloqueio-limpeza da superfície. Onde o “veneno” superficial bloqueia a

superfície com uma espécie eletroquimicamente inativa, que diminui a atividade do eletrodo, como está sob regime galvanostático, promove elevação repentina do potencial; quando o eletrodo atinge o potencial de evolução do O_2 o “veneno” é removido, deixando a superfície limpa, aumentando conseqüentemente a atividade do eletrodo, derrubando o potencial até $1,0 V_{ERH}$ onde o ciclo recomeça (Figura 12).

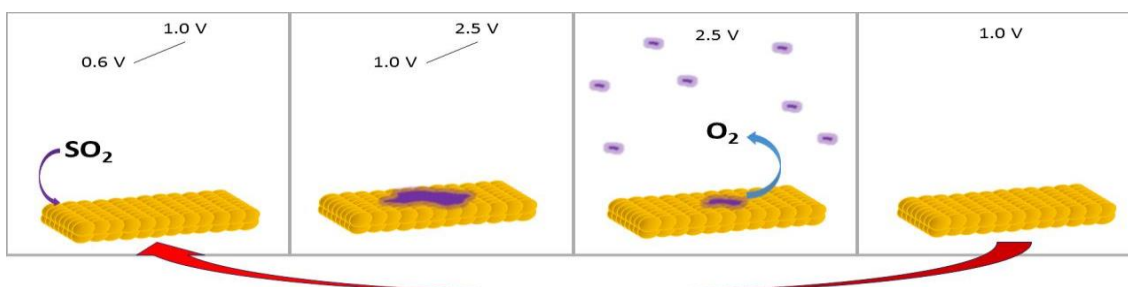


Figura 12 – Esquema representando a superfície do eletrodo de Au (esferas amarelas) que adsorve SO_2 e promove $ROSO_2$ no intervalo entre $0,6 V_{ERH}$ e $1,0V_{ERH}$. A partir desse potencial, o eletrodo começa a envenenar-se e elevando rapidamente o potencial até $2,5V_{ERH}$, quando o desprendimento de O_2 promove a limpeza da superfície e o potencial cai até $1,0V_{ERH}$ novamente, reiniciando o ciclo.

A presença de oscilações de corrente (Figura 9) comprovam a existência de um oscilador eletroquímico e permitem classificá-lo como uma resistência diferencial negativa (RDN).⁵⁵ A presença de oscilações de potencial sugerem ainda que o sistema apresente uma Resistência Diferencial Negativa Escondida (RDN-E), sugerindo, por sua vez, que não exista apenas uma, mas ao menos duas espécies capazes de bloquear a superfície do eletrodo, diminuindo sua atividade. Dessa maneira, infere-se que há competição entre as espécies que bloqueiam a superfície pelos sítios de adsorção da superfície do eletrodo.

4.3 Mecanismos da Eletroxidação do SO₂

A espectroeletroquímica revela que a caotropicidade do eletrólito suporte influencia fortemente a adsorção do SO₂ em Au, sendo que a ligação Au-O se estabelecerá em meio fortemente cosmotrópico e Au-S em sistemas caotrópicos. Quando a ligação Au-S forma-se, observa-se conjuntamente a existência das espécies S₂O₆²⁻ e S₂O₅²⁻, que são acompanhadas por oscilações de potencial e de Resistência Diferencial Negativa Escondida (RDN-E) na superfície e do complexo Au(SO₃) em solução. Propondo-se diferentes mecanismos para eletrólitos suporte distintos.

Comparando as Figura 2 e Figura 4 é perceptível as diferenças da ROSO₂ em superfícies de Au e Pt, sugerindo que a reação segue caminhos diferentes dependentes do material do eletrodo e do eletrólito suporte (Figura 5 e Figura 6). A mistura de eletrólitos mostrada na Figura 6 pretende simular um meio de caotropicidade neutra, sem o uso de íons que se adsorvem quimicamente, tal qual o Cl⁻.

Para compreender o que significa a mudança da natureza do eletrólito suporte e o motivo de misturar HClO₄ e H₂SO₄ numa proporção 1:1, é necessário retomar os conceitos que envolvem a formulação e interpretação do que se conhece por série de Hofmeister (Figura 13). Franz Hofmeister estudou⁵⁷ sistematicamente os efeitos de cátions e ânions na precipitação de diferentes tipos de proteínas em solução aquosa; partindo do NaCl como referência, logo os íons Na⁺ e Cl⁻, classificando-os separadamente nos íons que promoviam precipitação das proteínas em concentrações maiores e menores em comparação ao NaCl. Os que promoviam a precipitação em concentrações

menores que o NaCl foram chamados cosmotrópicos e em concentrações maiores de caotrópicos.^{57,60,61}

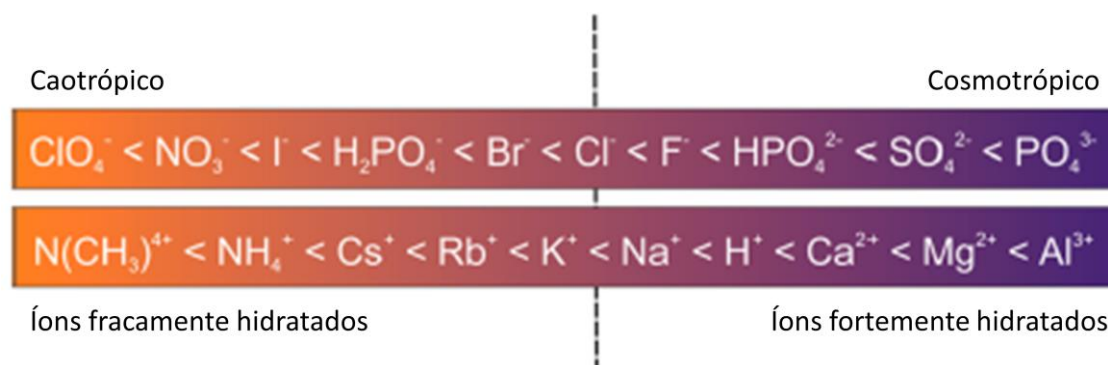


Figura 13 – Série de Hofmeister que classifica o efeito de cátions e ânions sobre a precipitação de proteínas em solução. Adaptado de Gonçalves *et al.*⁵⁹

As interpretações mais recentes da série de Hofmeister delineiam sobre a hidratação dos íons e das superfícies, buscando entender a origem da especificidade observada para cada íon presente e, portanto, a habilidade desses íons em induzir efeitos específicos,⁵⁸ tal qual influenciar nos mecanismos e privilegiar intermediários reacionais.^{48,56,66}

A interação íon-superfície é também dependente da natureza do eletrólito, afetada pelas forças de hidratação, quando a superfície é hidrofílica, como a interface de Au com água,⁶⁷ de maneira análoga tanto a solvatação do íon quanto a da superfície influenciam no processo de especificidade observada pela série de Hofmeister.⁵⁸

A especificidade dos íons deve-se à sua energia livre, entropia de hidratação, coeficiente de viscosidade, forma e polarizabilidade iônicos, grau e raio de hidratação e afinidade dos íons com o solvente e a interface.^{58,61} Assim como a temperatura, a concentração do eletrólito suporte, pH, polarizabilidade e carga superficiais podem modificar a posição do íons na série de Hofmeister,

mostrando que os processos de hidratação podem variar de acordo com potencial da superfície.^{58,61}

Sabe-se que os ânions são capazes de afetar em maior proporção a estruturação da água líquida do que os cátions,⁵⁸ de maneira que, por normalmente serem maiores e mais polarizáveis, se adsorvem mais facilmente por apresentarem uma hidratação não simétrica quando comparados aos cátions com carga de mesmo módulo. Com isso espera-se que a presença do cátion Na^+ na espectroeletroquímica não afete, ou minimamente afete, o sistema em estudo; esperando-se também que, tratando-se de superfícies hidrofílicas tal quais Au e Pt metálicas e seus óxidos, o ânion cosmotrópico HSO_4^- se adsorva em uma proporção muito superior ao ClO_4^- .⁵⁸ A especificidade do ânion é também dependente da acumulação ou depleção dele da interface, logo alterações na constituição superficial, tal qual grupos expostos, afeta a atração e repelimento do ânion, que vai se regulando pelo equilíbrio de forças da interação ânion-superfície e ânion-solvente.^{60,61} Os ânions interagem com os centros de alta densidade de carga superficial que são os hidrogênios do grupos hidroxilas superficiais, interagindo com vários átomos de hidrogênio ao mesmo tempo; dessa maneira há contrabalanceamento para a perda de parte das moléculas de hidratação.⁶¹

Com isso em mente, possibilita-se olhar para a Figura 14, que mostra os espectros que comparam o comportamento dos três eletrólitos em eletrodo de Pt, pensando nos efeitos da especificidade aniônica no curso da ROSO₂, sendo explícita a diferença entre os três eletrólitos, realçando que a cosmotropicidade do eletrólito suporte é capaz de influenciar sobre o curso reacional.

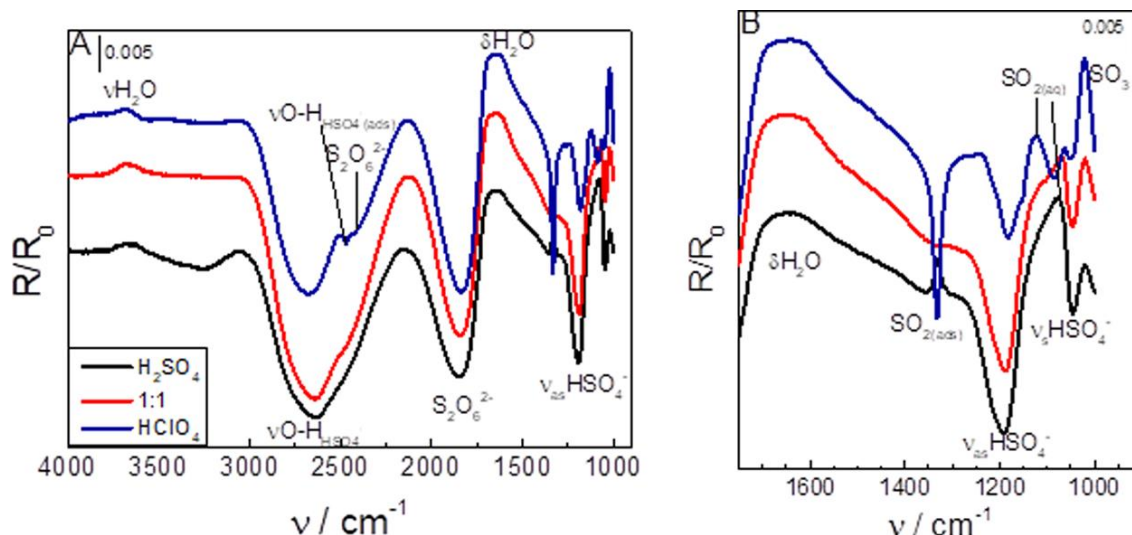


Figura 14- Espectro EIVRA obtido para ROSO_2 em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_3 em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de HClO_4 (linhas azuis), H_2SO_4 (linhas pretas) e a mistura 1:1 de ambos (linhas vermelhas). Aplicando-se potencial de $1,60 \text{ V}_{\text{ERH}}$ no eletrodo de Pt. Sendo A o espectro todo e B o detalhe.

A Figura 14A apresenta bandas relativas ao δ_{SO_2} adsorvido em aproximadamente 1330 cm^{-1} ; em 1017 cm^{-1} ocorre o ν_{SO_3} e a espécie HSO_4^- é caracterizada pelos estiramentos em 1045 cm^{-1} ($\nu_{\text{simétrico}}$), 1185 cm^{-1} ($\nu_{\text{assimétrico}}$) e em 2635 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$). A banda em 1840 cm^{-1} e o ombro em 2460 cm^{-1} são relativos ao ânion ditionato, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, espécie que não fora proposta pelo mecanismo teórico (Mecanismos 8 e 9),³ mas apareciam na literatura como um intermediário possível à reação (Mecanismo 4).^{25,26,41,50,68}

As espécies observadas para ROSO_2 sobre Pt advém das interações químicas da molécula de partida com PtO e PtOH, como o sugerido pelos cálculos DFT (Mecanismos 8 e 9),³ sendo que a maior variação de geração e consumo das espécies observadas ocorreu quando o potencial era mais positivo que $0,70 \text{ V}_{\text{ERH}}$, região onde ocorre a oxidação da Pt, como observa-se na Figura 15.

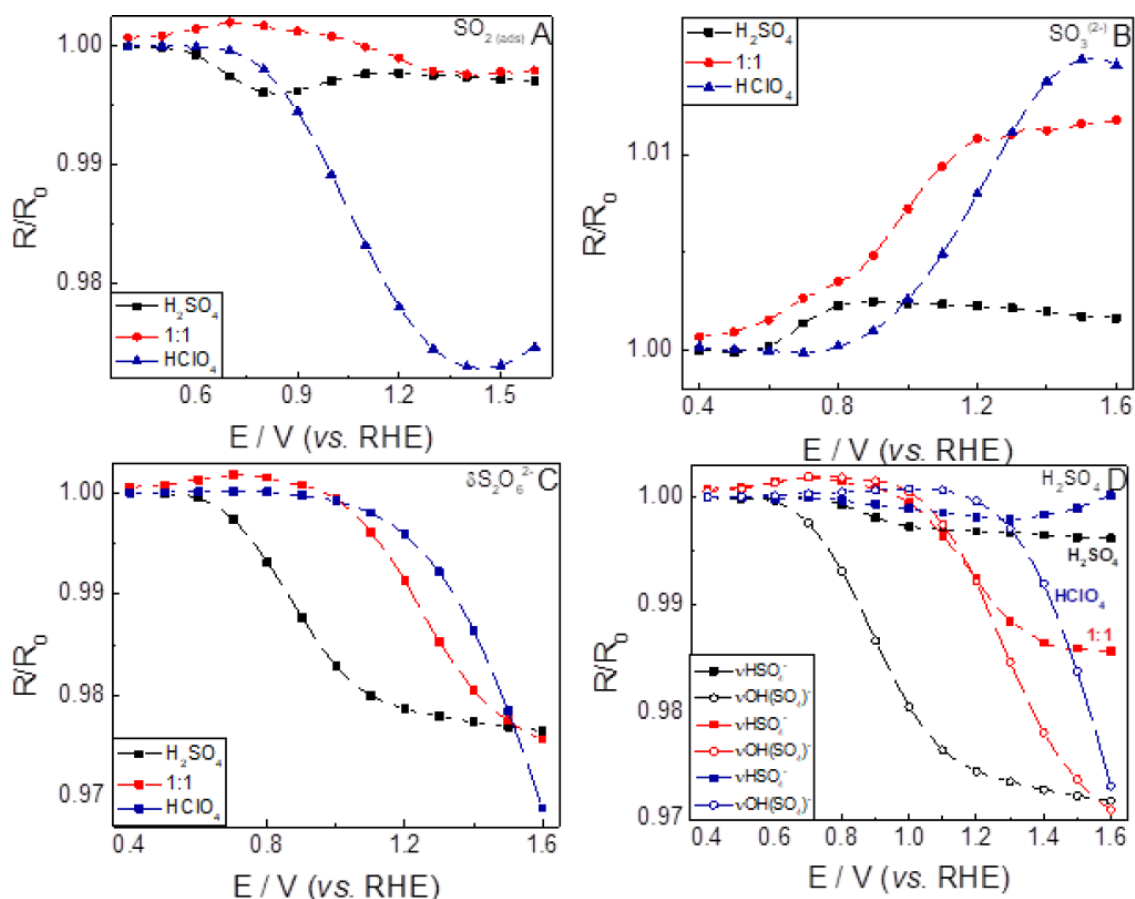


Figura 15 – Perfis $(R/R_0)/E$ obtidos para o eletrodo de Pt e relativos às bandas: (A) 1330 cm^{-1} , referente ao SO_2 adsorvido pelo átomo de O; (B) 1020 cm^{-1} , relativo às espécies SO_3 e SO_3^{2-} ; (C) 1840 cm^{-1} relativo ao $S_2O_6^{2-}$ e (D) 1180 cm^{-1} relativo ao estiramento do HSO_4^- e em 2635 cm^{-1} ao estiramento O-H do HSO_4^- .

Na Figura 15A, o fato de a banda de adsorção do SO_2 aparecer em 1330 cm^{-1} e não ser observada em aproximadamente 1270 cm^{-1} , relativa ao SO_2 adsorvido pelo átomo de S,³⁸ enfatiza que as diferenças entre as observações experimentais e as previsões teóricas³ são relativas à geometria do SO_2 adsorvido, mostrado na Figura 16.

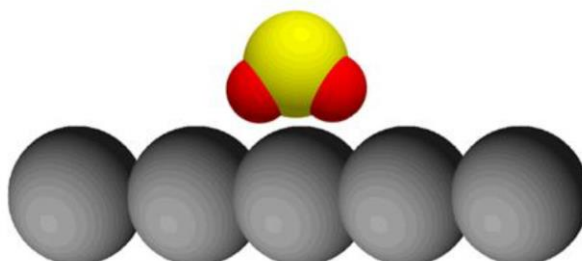


Figura 16 – Geometria observada para o SO_2 adsorvido na Pt, onde apenas uma banda relativa a essa espécie é observada.

Variações expressivas nos perfis apresentados na Figura 15 começam em aproximadamente $0,70 V_{\text{ERH}}$, mesmo que algumas pequenas mudanças sejam observadas em potenciais mais negativos. Esse fenômeno refere-se à natureza química da adsorção do SO_2 . A presença do ânion $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ não-eletoativo poderia ser indicativo de um comportamento oscilatório como descrito pela literatura.⁶⁹ O processo de oxidação química através de PtO e PtOH é a razão para atenuação do efeito do $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ sobre a Pt, espécie cuja a adsorção só foi observada para o meio mais caotrópico, como interpretado através do ajuste de Stark na Figura 17.^{70,71}

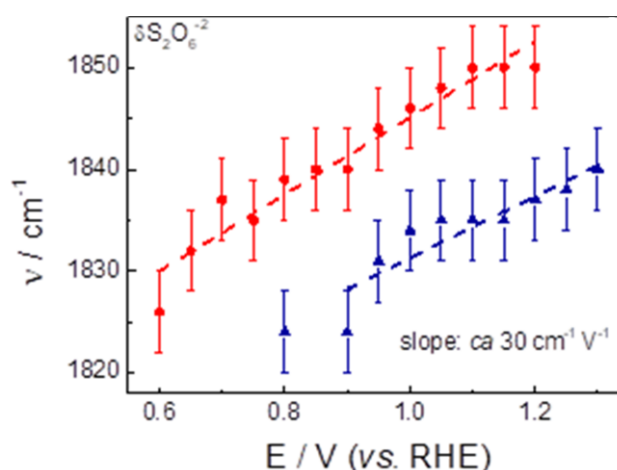


Figura 17 – Ajuste de Stark para a banda em aproximadamente 1840 cm^{-1} relativa ao ânion $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ nos eletrólitos HClO_4 (em azul) e mistura 1:1 de HClO_4 e H_2SO_4 (em vermelho). As linhas são usadas para a verificação visual da inclinação indicada.

O efeito Stark é a indução de um dipolo elétrico em um átomo ou molécula por ação de campo elétrico externo. A formação desses dipolos em uma espécie molecular afeta os estiramentos de ligações interatômicas, que são observados pelas técnicas espectroscópicas na região do infravermelho.^{70,71} Dessa maneira, avalia-se a interação da molécula com a superfície do eletrodo pelo efeito indutivo do campo elétrico sobre as ligações químicas da molécula.

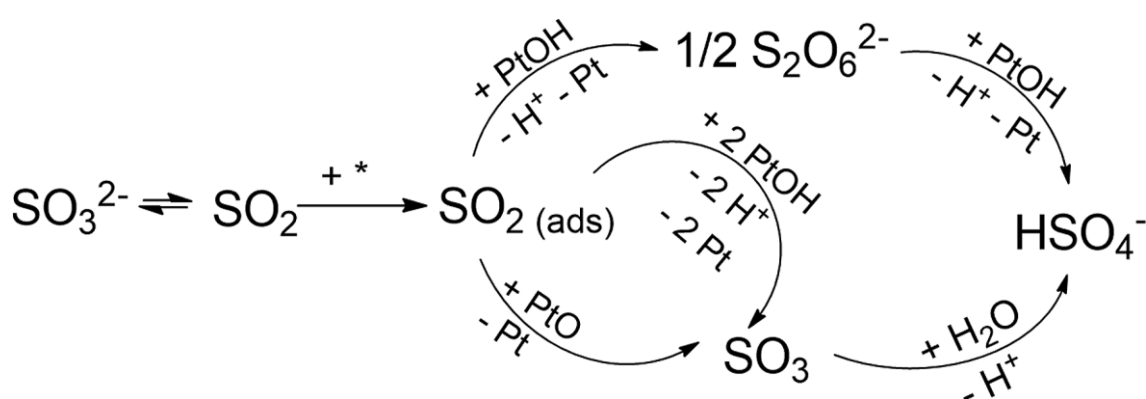
A diferença de ambos os eletrólitos explicitados na Figura 17 refere-se, não à inclinação dos ajustes referentes ao HClO_4 é à mistura 1:1, já que são iguais, mas sim ao número de onda da ligação, propriedade que depende da caotropicidade dos meios, sugerindo que adsorção é mais forte para o meio mais caotrópico e não é observada para o meio mais cosmotrópico de H_2SO_4 . Isso é entendido também como um efeito derivado do comportamento da água que, para meios caotrópicos, que não forçam a saída das espécies adsorvidas na superfície, como $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, promovendo sua acumulação na superfície.^{58,61}

Comparando-se a Figura 15B com a Figura 15C, observa-se que em H_2SO_4 , o SO_3 é consumido logo no início, apresentando um pico em aproximadamente $0,70 V_{\text{ERH}}$, mostrando que a superfície carregada do eletrodo adsorve preferencialmente SO_2 e o equilíbrio entre as espécies de S(IV) (equação 4), SO_3^{2-} e SO_2 , é deslocado para a geração de SO_2 . O decaimento em $0,90 V_{\text{ERH}}$ indica que esse grupo vibracional começa a ser gerado, que interpreta-se como a oxidação de S(IV) a S(VI), equação 5. Essa reação ocorre na região de formação de PtO , sugerindo que essa espécie seja o agente oxidante dessa etapa. A literatura⁷²⁻⁷⁴ sugere que o SO_3 está adsorvido na

superfície, entretanto, a ausência de deslocamento no ajuste Stark, sugere que essa espécie está livre em solução.

Quando o eletrólito é HClO₄ puro, não se observa o equilíbrio entre as espécies de S(IV), assim como também não gera-se SO₃, mostrando que essa etapa reacional é dependente da natureza do eletrólito suporte, devido à baixa adsorção aniônica. Quanto mais SO₂ está adsorvido na superfície do catalisador, mais S₂O₆²⁻ é gerado.

A Figura 15D mostra que a banda de HSO₄⁻ varia proporcionalmente com a de S₂O₆²⁻, evidenciando que o SO_{2(ads)} é oxidado pelo PtOH duas vezes, primeiramente a S₂O₆²⁻ e depois a HSO₄⁻ (Mecanismo 10).



Mecanismo 10

O Mecanismo 10 ilustra que o SO₂ é adsorvido na Pt pelo átomo de O (Figura 16), que na presença do catalisador PtOH, a oxidação ocorre via S₂O₆²⁻ ou SO₃, isso explica o fato de as bandas relativas aos dois intermediários começarem a ficar negativas após o potencial de 1,0 V_{ERH}, o mesmo reportado como relacionado à formação de PtOH (Figura 2).⁷⁵ Então, o S₂O₆²⁻ é oxidado pelo PtOH e o SO₃ é hidrolizado ambos resultando no produto final HSO₄⁻. O SO₃ também pode ser gerado tendo como catalisador o PtO.

As bandas relativas às espécies SO_3 e $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ foram analisadas através do ajuste de Stark, que para o SO_3 não se obteve ajuste e para o $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ a Figura 17 mostra os ajustes obtidos nos eletrólitos HClO_4 e mistura 1:1. Ressalta-se que, para a espectroeletroquímica, utilizou-se como fonte de SO_2 o Na_2SO_3 cujo não ajuste de Stark indicaria que a espécie SO_3^{2-} estaria em solução e mascarando o SO_3 , impedindo a confirmação desse intermediário estar adsorvido ou não. Porém medidas realizadas em microbalança de quartzo⁷² sugerem que o intermediário SO_3 estaria adsorvido, mas esse estudo não considerava a etapa envolvendo o $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, podendo gerar uma confusão com relação à natureza da espécie adsorvida.

A inclinação de $30 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ obtida através do ajuste de Stark referente à espécie $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ em HClO_4 é muito similar ao observado para o CO adsorvido,^{70,71} indicando que o $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ é um intermediário adsorvido. Esse gráfico também revela que na janela de potenciais entre $1,00 V_{\text{ERH}}$ e $1,15 V_{\text{ERH}}$ para o eletrólito suporte HClO_4 , deveria-se observar um platô, porém, levando em conta a largura da banda e o meio líquido adjacente, isso não poderia ser corroborado. Entretanto, um comportamento similar deveria aparecer nos perfis R/R_0 vs. E , o que também não aconteceu.

A Figura 15B mostra mudanças na banda de SO_3 , por influência do eletrólito e do potencial. Quando o eletrólito suporte é apenas H_2SO_4 , que ioniza-se gerando um ânion cosmotrópico, a adsorção desse intermediário é intensa, mostrando que essa etapa é a favorecida nesse ambiente químico. Em meio caotrópico, quando o eletrólito é HClO_4 , essa etapa não é observada, sugerindo que, com adsorção de SO_2 proporcionalmente maior já que não há competição com o ânion do eletrólito suporte pelos sítios ativos, a formação do

$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ como intermediário reacional é mais provável, como mostra a Figura 15A.

Os espectros obtidos para os eletrodos de Pt e Au são bastante diferentes (Figura 15 e Figura 18, respectivamente); a banda em 1650 cm^{-1} relativa à dessorção da água é mais nítida e deslocada para maiores números de onda no Au (Figura 18). A banda em 1700 cm^{-1} observada no Au para os três eletrólitos, sendo mais evidente em HClO_4 , foi previamente atribuída ao cátion H_3O^+ .⁷⁶⁻⁷⁹ Essa banda, por apresentar-se positiva em todos os potenciais aplicados, revela que o cátion hidrônio é repellido da superfície do eletrodo proporcionalmente ao potencial aplicado, assim como o observado por Koper *et al.*^{76,77} e Osawa *et al.*⁷⁸ Esses mesmos autores também reportaram uma banda em aproximadamente 3200 cm^{-1} atribuída à estrutura superficial da água semelhante a sua fase sólida, que não foi detectada nesse trabalho. Identificou-se apenas bandas em 3600 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , sendo a primeira positiva e a segunda negativa, atribuindo-as como indicativo da mudança na conformação da interação da molécula de água com a superfície do eletrodo, passando da conformação com maior grau de liberdade para a fração $\nu_{\text{O-H}}$, onde o par de elétrons livres do oxigênio interage com a superfície (H *up*), para a conformação onde os átomos de H estão próximos à superfície (H *down*).⁷⁶⁻⁷⁹ De acordo com a literatura, esse comportamento não era esperado para uma superfície carregada positivamente e sim negativamente, indicando fortemente que a ROSO_2 gera ânions superficiais que forçam a água adquirir a conformação H *down*.

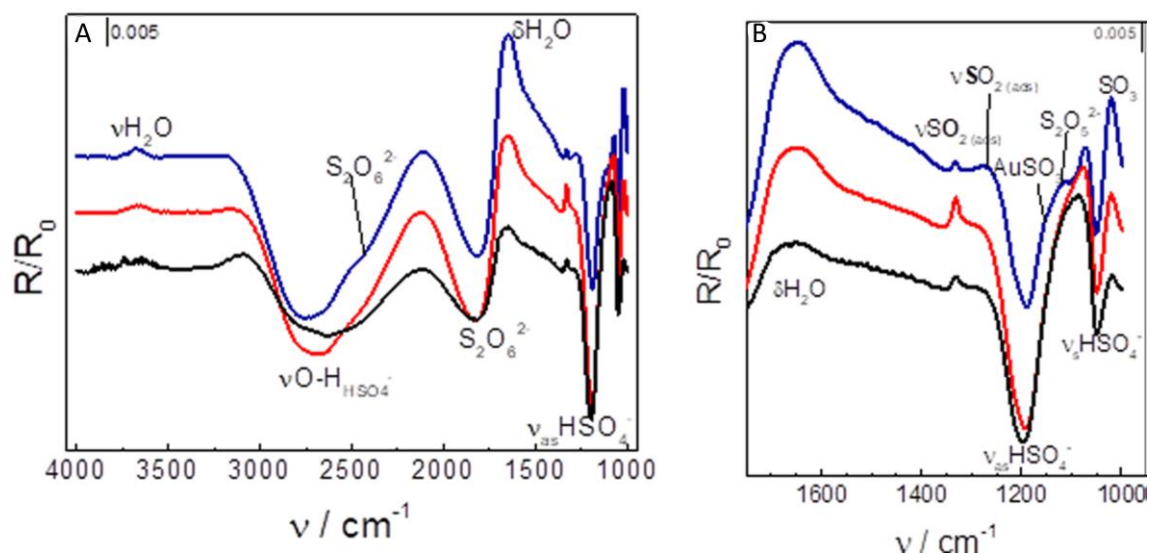


Figura 18 - Espectro EIVRA obtido para ROSO₂ em 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₃ em 0,5 mol.L⁻¹ de HClO₄ (linhas azuis), H₂SO₄ (linhas pretas) e a mistura 1:1 de ambos (linhas vermelhas). Aplicando-se potencial de 2,00 V_{ERH} no eletrodo de Au. Sendo A o espectro todo e B o detalhe.

Para o eletrólito HClO₄ e mistura 1:1, em todos os potenciais, a banda em 1060-1070 cm⁻¹ relativa ao ânion ClO₄⁻ é observada como positiva, o que significa que esse ânion é repellido da superfície,^{77,78,80} suportando a hipótese que, mesmo em potenciais mais positivos, as espécies negativamente carregadas são geradas na superfície do eletrodo. Espécies que com certeza podem ser os produtos finais SO₄²⁻ ou HSO₄⁻, mas outras espécies, como o S₂O₅²⁻, também precisam ser consideradas.

Em ambos os eletrodos, apenas as bandas relativas ao SO₄²⁻ e HSO₄⁻ são observadas como bandas negativas em potenciais mais positivos, porém isso dificulta a discriminação entre o que é influenciado pela adsorção aniônica e o que é relativo à ROSO₂. Em nenhuma situação observou-se a estrutura da água na presença de adsorbato proposta por Koper *et al.*^{76,77}

Outra diferença observada entre os eletrodo de Au e Pt é a coordenação do SO₂ adsorvido. Na Pt apenas a banda relacionada com a adsorção

molecular através do átomo de O é observada em 1330 cm^{-1} , essa banda também é observada para o Au porém com um ombro em 1277 cm^{-1} nos meios mais caotrópicos, o que sugere a adsorção também pelo átomo de S.³⁸ A banda Au-SO₂ exibiu um ajuste de Stark com inclinação de $50\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ em HClO₄ e aproximadamente de $22\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ na mistura 1:1 (Figura 19A), a mudança bastante pronunciada observada para o meio de HClO₄ é o dobro do observado para CO em Pt,^{70,71} indicando uma adsorção muito forte que se enfraquece com o aumento da cosmotropicidade do meio.

A coordenação do SO₂ através do S com o metal da superfície é preferencialmente esperada que ocorra com o eletrodo de Au, já que a ligação Au-S é conhecidamente mais forte que a Au-Au.⁸¹⁻⁸³ No entanto, como o previsto pro cálculos de DFT,³ a coordenação através do S deve ocorrer com a Pt também.^{38,81,84,85}

O que diferencia as soluções eletrolíticas diferentes é a presença do ombro em 1150 cm^{-1} na presença de ânions ClO₄⁻, que aparece sempre conjunto com o ombro em 1277 cm^{-1} , sugerindo uma correlação entre essas bandas e a coordenação com a superfície de espécies capazes de formar a ligação Au-S, já que são próximas ao observado para os complexos de Pd-SO₃.⁸⁶ Tendo isso em mente, sugeriu-se a formação de complexos contendo a ligação Au-S como solutos, derivados de processos corrosivos na superfície do eletrodo, que foram avaliados por meio da determinação da concentração de íons de Au livres pela técnica de EM-PAI (Tabela 1).

Tabela 1 – Concebtração de Au livre indicando a corrosão do eletrodo de Au nos três eletrólitos suporte (HClO₄ e H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ e mistura 1:1) na presença e auseência de SO₂.

Au (ng.L⁻¹)

Potencial (V)	Ausência de SO ₂			Presença de SO ₂		
	HClO ₄	1:1	H ₂ SO ₄	HClO ₄	1:1	H ₂ SO ₄
0,7	252	5*	5*	368	5*	5*
1,3	532	5*	40	420	192	5*
1,6	812	44	76	43.408	30.440	17.480
1,7	880	144	52	44.164	20.236	13.680

*limite de detecção da EM-PAI

A Tabela 1 revela que corrosão aumenta com a caotropicidade do meio, mesmo no sistema sem o SO₂. A literatura revela que o processo de corrosão do eletrodo está relacionado com o comportamento oscilatório, logo esses dados evidenciam que, durante a oxidação do SO₂, essa dinâmica oscilatória pode ocorrer.⁸⁷⁻⁹⁰

Os potenciais da Tabela 1 foram selecionados a partir do perfil j/E (Figura 6) obtido para cada eletrólito suporte: 0,70 V_{ERH} próximo ao E_{on-set}, 1,30V_{ERH} no platô da densidade de corrente e 1,60V_{ERH} e 1,70V_{ERH} na região de biestabilidade. Em H₂SO₄ puro, a intensificação da corrosão na presença do SO₂ foi muito mais pronunciada, sendo 263 vezes maior que na ausência de SO₂. O comportamento oscilatório promovido pela corrosão da superfície indicaria o bloqueio dessa pelos produtos da corrosão, no entanto, oscilações não foram observadas para o meio H₂SO₄ (Figura 9), sugerindo, então, que as oscilações da ROSO₂ não estão relacionadas ao processo corrosivo.

Sabe-se que a corrosão do Au origina preferencialmente cátions bivalentes, com uma pequena quantidade de trivalentes,⁹¹ então a banda em aproximadamente 1150 cm^{-1} , que não apresenta ajuste de Stark, pode ser atribuída à formação do complexo $\text{Au}(\text{SO}_3)$.

A Figura 18A apresenta também um ombro positivo na região de 1140 cm^{-1} , atribuído ao ânion $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, outra espécie pouco citada pela literatura. Seus átomos de S apresentam estado de oxidação S(III) e S(V), sugerindo inatividade eletroquímica, assim como outras espécies com dois átomos de S.^{41,49,50,74,92} Essa banda é observada somente em conjunto com a banda em 1277 cm^{-1} relativa ao SO_2 adsorvido pelo átomo de S, semelhante à formação do $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ que também depende da coordenação do precursor pelo átomo de S.

Ajustes de Stark para o $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ apresentaram inclinações de 30 e $18\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ respectivamente para os eletrólitos suporte HClO_4 e mistura 1:1, sugerindo que essa espécie é fortemente adsorvida no eletrodo.

As diferentes espécies químicas observadas na Figura 18 A, para cada eletrólito suporte, modifica a resposta eletroquímica, especialmente na região de não linearidade; tanto espécies que envenenam a superfície como as que promovem corrosão, são dependentes da caotropicidade do meio.

Retomando e aprofundando a Figura 6, onde ClO_4^- é ânion caotrópico e HSO_4^- o cosmotrópico, a mistura 1:1 é a proposta para um centro na série de Hofmeister, em substituição ao original Cl^- . A mistura 1:1, em oposição à tendência esperada pela análise da Figura 5, mostra uma quebra na tendência linear que dependeria da caotropicidade do meio, sendo, portanto, o meio que mostrou as mais altas densidades de corrente para a ROSO_2 , sugerindo que a caotropicidade “neutra” é a principal responsável por esse comportamento, com

a conformação da água próxima ao descrito por Osawa *et al.*⁷⁸ e Koper *et al.*^{76,77} para o eletrodo de Au em potenciais mais positivos que 0,50 V_{ERH}.

Além disso, durante o início da varredura na direção negativa, os valores de densidade de corrente para o meio mais caotrópico em HClO₄, chegam a zero, diferentemente dos outros eletrólitos suporte, esse fato é explicado pela formação dos venenos catalíticos no eletrodo, S₂O₅²⁻ e S₂O₆²⁻. Para os meios mais cosmotrópicos, a densidade de corrente da região de biestabilidade não cai a zero, sugerindo que o envenenamento da superfície pelas espécies supracitadas não recobre completamente o eletrodo, pois os ânions e os óxidos ocupam seu lugar. A geração das formas oxidadas superficiais de Au afetam também a energia superficial, sendo mais um fator que altera a dimensão do recobrimento pelas espécies isolantes. A inclinação dos ajustes de Stark para o SO₂ contribuem para essa ideia, pois mostram uma forte adsorção por meio do átomo de S em HClO₄, o mesmo eletrólito suporte que apresenta o resobrimento completo pelas espécies de dois S, já que densidade corrente cai a zero.

As espécies responsáveis pelo envenenamento catalítico são S₂O₅²⁻ e S₂O₆²⁻ e foram analisadas através do ajuste de Stark (Figura 19). Para a banda em 1840 cm⁻¹ relativa ao S₂O₆²⁻ (Figura 19B), a inclinação calculada foi de 15, 30 e 60 cm⁻¹ V⁻¹ para os eletrólitos suporte HClO₄, mistura 1:1 e H₂SO₄, respectivamente. Nota-se, portanto, que a inclinação aumenta com o aumento da cosmotropicidade do meio, sendo a menor para o meio mais caotrópico e quatro vezes maior para o mais cosmotrópico. Se compararmos esse comportamento com o perfil R/R₀ vs. E (Figura 20C), nota-se que quanto maior a inclinação, menor será a geração dessa espécie, mas não na mesma

proporção, uma vez que a geração em HClO_4 é próxima ao observado para a mistura 1:1.

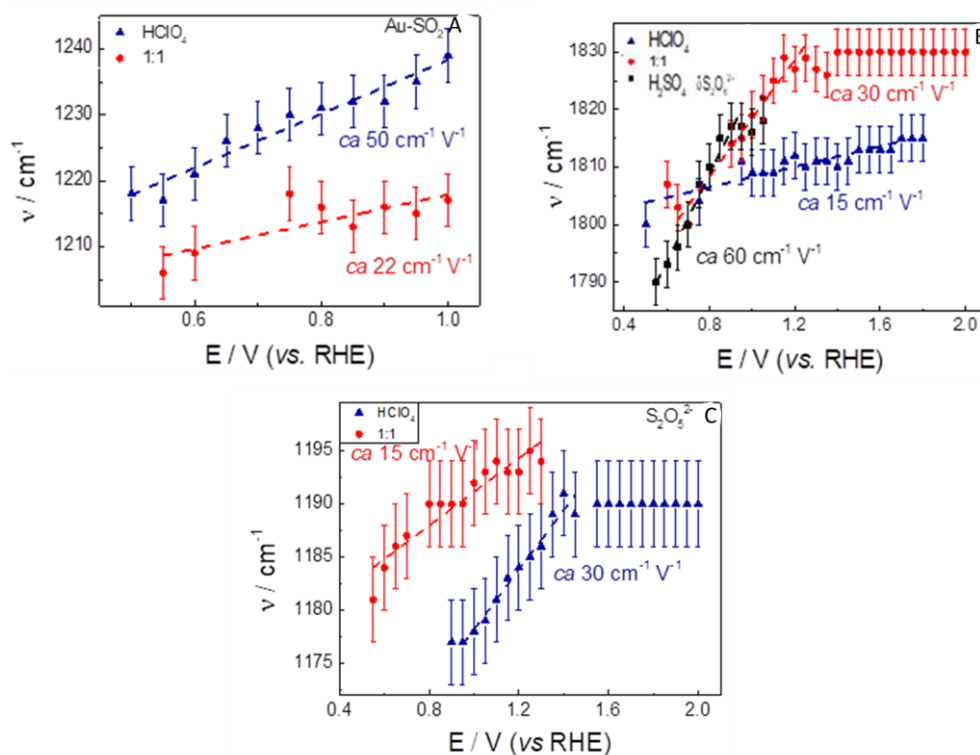


Figura 19 – Gráficos dos ajustes de Stark para as bandas A. 1227 cm^{-1} , relativo ao SO_2 adsorvido pelo átomo de S; B. 1840 cm^{-1} , relativo ao ânion $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ e C. 1185 cm^{-1} , relativo ao ânion $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$. Os eletrólitos suporte estão representados pelas cores: HClO_4 em azul, H_2SO_4 em preto e a mistura 1:1 de ambos em vermelho.

Para o $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, observado apenas em meios contendo ClO_4^- , o comportamento foi inverso do observado para o ditonato (Figura 19C), com a maior inclinação de $30\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ para o HClO_4 e o menor de $15\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ para a mistura 1:1. Nesse caso, os perfis R/R_0 vs. E (Figura 20C) seguiram a tendência da inclinação do ajuste de Stark mas, novamente, a diferença entre os eletrólitos suporte não foi expressiva. A inclinação observada para o pirossulfato em HClO_4 , é a mesma para o ditonato em Pt, só que em Pt não observou-se nem oscilações e nem biestabilidade (Figura 2 e Figura 7). Isso insinua que a presença de ambas as espécies, $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ e $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, e não apenas

uma delas, são necessárias para criar as condições críticas para uma bifurcação.

Para a Figura 19A, o alto valor da inclinação do ajuste de Stark para o meio de HClO_4 , indica que a ligação Au-SO_2 é fortemente adsorvida em meio altamente caotrópico. Na Figura 19B, observa-se que a adsorção do $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ é mais forte com o aumento da cosmotropicidade do meio, que é o oposto do comportamento do perfil R/R_0 vs. E (Figura 20C), enquanto que para a adsorção do $\text{S}_5\text{O}_5^{2-}$ (Figura 19C), a ligação é mais forte com o aumento da caotropicidade do meio, e o perfil R/R_0 vs. E (Figura 20C), segue a mesma lógica.

Correlacionando, para o $\text{S}_5\text{O}_5^{2-}$, o ajuste de Stark (Figura 19C), os perfis R/R_0 vs. E (Figura 20C) e j/E (Figura 6), observa-se que o perfil da biestabilidade está relacionada com a geração e, especialmente, com a força de adsorção; quando a ligação é muito forte a densidade de corrente vai a zero. Também colocando no conjunto da análise a ligação Au-SO_2 (Figura 19A), demonstra-se que essas duas espécies são as mais importantes para as condições críticas da bifurcação.

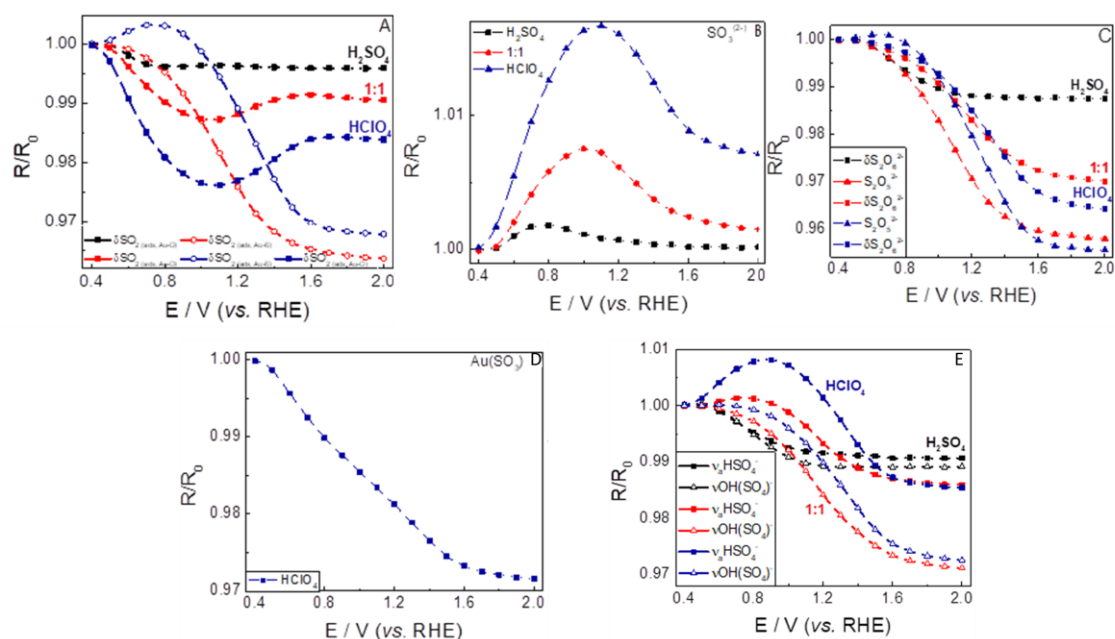


Figura 20 – Perfis $(R/R_0)/E$ obtidos para o Au para as bandas A. 1330 cm^{-1} , relativa ao SO_2 adsorvido pelo átomo de O (quadrados preenchidos), e 1227 cm^{-1} , adsorvido pelo átomo de S (bolinhas vazias); B. 1020 cm^{-1} , relativa ao SO_3 e SO_3^{2-} ; C. 1840 cm^{-1} relativa ao ditionato ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) e 1185 cm^{-1} relativa ao pirossulfito ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$); D. 1150 cm^{-1} , relativa ao complexo Au- SO_3 ; E. 1180 cm^{-1} relativo ao estiramento do HSO_4^- assimétrico (quadrados preenchidos) e 2635 cm^{-1} ao estiramento O-H do HSO_4^- (triângulos vazios). Os eletrólitos suporte estão representados pelas cores: HClO_4 em azul, H_2SO_4 em preto e a mistura 1:1 de ambos em vermelho.

A Figura 20 mostra a relação muito próxima existente entre a ligação que promove a adsorção do SO_2 a geração dos intermediários reacionais. O perfil SO_2 -Au está mais associado com o SO_3 do que com o $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, indicando que o pirossulfito é gerado apenas quando existe Au- SO_2 . A conformação do adsorbato deverá ocorrer semelhantemente ao observado na Figura 21. Porém, o $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ é gerado a partir de ambas as conformações de adsorção. A adsorção SO_2 -Au já era esperada pois observou-se a mesma conformação para o eletrodo de Pt (Figura 16).

A ligação S-Au permite que diferentes espécies sejam observadas, tal qual o complexo Au(SO_3) em solução e o $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, cuja a oxidação apenas ocorre na região de biestabilidade e a partir da formação dos óxidos

superficiais. Essa espécie é gerada por uma etapa química, oxidada pelo AuO e, fechando o ciclo da biestabilidade, oxidando para a regeneração do SO_2 (ads) e a formação do HSO_4^- (Equação 11).

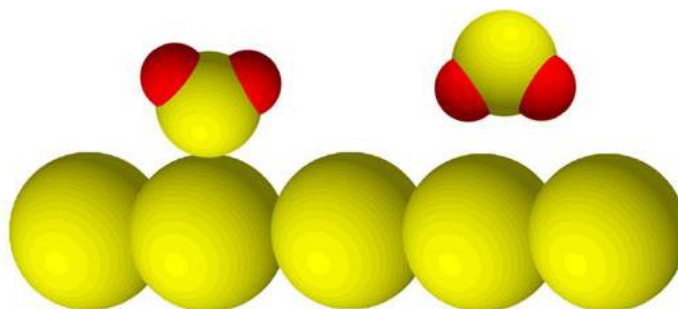
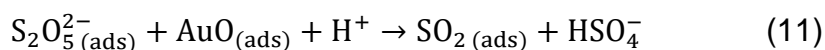


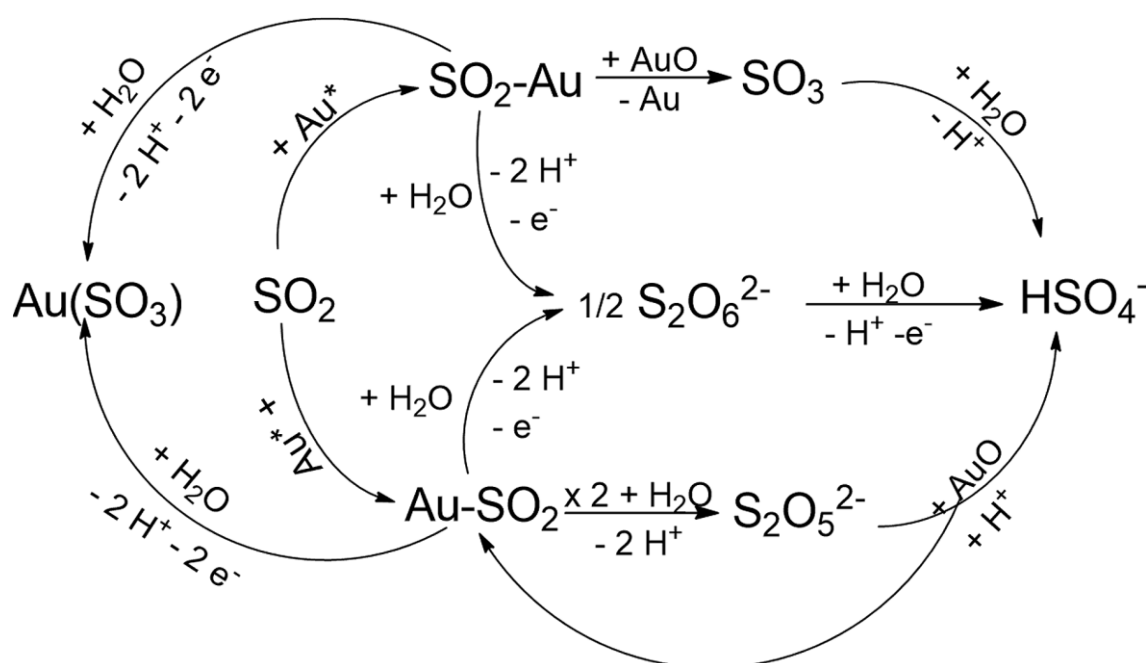
Figura 21 - Geometria observada para o SO_2 adsorvido em Au, onde duas bandas relativas a essa espécie são observadas, dependendo do eletrólito suporte.

A Figura 11 mostra que as oscilações galvanostáticas eram dependentes da existência de um meio caotrópico, já que no meio cosmotrópico elas não foram observadas. O oscilador para o eletrodo de Au na presença de HClO_4 foi classificado com RDNE.

Osciladores RDNE são conhecidos por estarem relacionados com a presença de, ao menos, duas espécies capazes de bloquear a superfície do eletrodo, deixando-o eletroquimicamente inativo, logo, venenos catalíticos.^{53,64} O'Brien *et al.*⁶⁹ citou a existência de oscilações relacionadas à ROSO_2 baseados no trabalho prévio de Quijada *et al.*,⁵⁰ mas as classificou como RDN, mostrando a existência de apenas um veneno, o $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$. Observou-se também essa espécie no presente trabalho para o eletrodo de Pt, porém oscilações não foram observadas. O envenenamento do eletrodo Au, deve estar relacionado com o $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, porém o $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ e a adsorção do SO_2 pelo átomo de S devem ser

considerados também, assim como a dependência da região de biestabilidade (Figura 6) ocorrer na mesma região de oxidação da superfície de Au (Figura 4), já que esses óxidos atuam também como espécies envenenantes.^{55,64,93,94}

A exclusividade de ocorrência do comportamento oscilatório em meio caotrópico sugere que a adsorção do SO₂ pelo átomo de S, exclusiva do meio contendo ClO₄⁻, é a principal razão para a bifurcação, a mudança de fase da dinâmica linear para a não-linear. Isso indica que o S₂O₅²⁻ é o principal veneno e, então, propõe-se o mecanismo cíclico no Mecanismo 11.



Mecanismo 11

O mecanismo 11 revela a complexidade mecanística da ROSO₂ em eletrodos de Au, apresenta mais espécies envolvidas quando comparada ao mecanismo 10 para o eletrodo de Pt. Quando o SO₂ é adsorvido pelo átomo de oxigênio (SO₂-Au), forma-se o SO₃. Já o S₂O₆²⁻ é gerado independentemente

da geometria de adsorção ou da presença ou ausência de óxidos superficiais, sinalizando uma transferência eletrônica entre o eletrodo e o SO_2 (ads). Quando o SO_2 adsorve-se pelo átomo de S (Au-SO_2), o mecanismo pode seguir por diferentes etapas: antes da oxidação da superfície do eletrodo, a ligação Au-S está presente, então oxida-se à $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ou desproporciona para o $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, sendo que o pirossulfito apresenta dois estados de oxidação para o S, III e V, ao interagir com o óxido de Au é capaz de formar HSO_4^- e regenerar o SO_2 (ads), formando, então um mecanismo cíclico, explicando as oscilações observadas e identificando o AuO e $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ como os dois venenos catalíticos necessários à RDNE.

O fato de a ligação Au- SO_2 e a formação de $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ apenas serem observados na presença do ânion caotrópico ClO_4^- sugere que a estrutura da dupla camada elétrica afeta a conformação da adsorção, propiciando a formação espécies e o acesso a diferentes etapas para a ROSO₂ em Au que promovem uma bifurcação e o acesso a uma dinâmica não-linear.

5. CONCLUSÕES

Confirmou-se, para o eletrodo de Pt, que os catalisadores efetivos da ROSO₂ são PtO e PtOH, sendo portanto um ponto de convergência entre este trabalho e a literatura em geral que previra, mecanisticamente, esse comportamento. Concordando ainda com a literatura esse trabalho identificou que, para a Pt, ao menos duas etapas estavam presentes e que uma dependeria da existência da Pt metálica e a outra dependeria de PtO, ou seja, para a ROSO₂ seria necessário ter a exposição de Pt em diferentes estados de oxidação.

O ânion ditionato foi confirmado como espécie intermediária na ROSO₂ em Pt, assim o como o SO₃, ambos sugeridos por trabalhos da literatura, mas nunca apresentados em conjunto, os autores apresentavam mecanismos que envolvessem apenas um ou o outro como intermediário reacional, esse trabalho demonstrou que eles não são etapas distintas, mas sim complementares e simultâneas. As etapas são influenciadas pelo eletrólito suporte, podendo ser uma ferramenta de controle para aumentar a produção de H₂, abrindo horizontes para o uso de Pt como catalisador da ROSO₂.

A importância da estruturação da água para o intermediário acessado pela ROSO₂ foi mostrada ao modificar a estrutura da água líquida interfacial por meio do uso de eletrólitos suporte distintos, o que também é significativo para acessar diferentes etapas reacionais.

A literatura mostrara que o SO₂ poderia adsorver-se de diferentes modos, que dependeria mais fortemente do material do eletrodo do que outros fatores, havia dúvida se a adsorção ocorreria química ou fisicamente. Porém estava presente a ideia que entre as diferentes conformações de adsorção,

havia uma preferencial que levava à corrosão da superfície. Esse trabalho foi capaz de elucidar a adsorção química por coordenação do SO_2 através de um ou outro do seus átomos contituíntes originando na superfície espécies do tipo $\text{SO}_2\text{-Au}$ ou Au-SO_2 .

Em eletrodos de Au, a proposta mecanística é muito diferente: três espécies envenenantes foram observadas, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ e AuO_x . As etapas reacionais são dependentes do eletrólito suporte, e a principal razão dessa influência é a ocorrência na ligação Au-S na superfície, que, quando formada, produz conjuntamente as condições para obtenção das espécies $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ e $\text{Au}(\text{SO}_3)$ e, portanto, as oscilações do tipo RDNE. O Au foi o material que se apresentou como mais ativo para ROSO_2 , alcançando densidades de corrente muito mais intensas, na ordem de A cm^{-2} , a potenciais relativamente baixos, significando que mais H_2 é gerado usando menos energia elétrica.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) BP. 67 Th Edition Contents Is One of the Most Widely Respected. *Stat. Rev. World Energy* **2018**, 1–56.
- (2) Baird, C.; Cann, M. *Environmental Chemistry*, 2008; Vol. 1.
- (3) Kriek, R. J.; Rossmeisl, J.; Siahrostami, S.; Björketun, M. E. H 2 Production through Electro-Oxidation of SO₂: Identifying the Fundamental Limitations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (20), 9572–9579. <https://doi.org/10.1039/C4CP00705K>.
- (4) Kriek, R. J.; Ravenswaay, J. P. Van; Potgieter, M.; Calitz, A.; Lates, V.; Björketun, M. E.; Siahrostami, S.; Rossmeisl, J. SO₂ – an Indirect Source of Energy. *South. African Inst. Min. Metall.* **2013**, 113 (April), 3–4.
- (5) Pouloupoulos, S. G. *Chapter 2 – Atmospheric Environment*, Elsevier B.V., 2016. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-62733-9.00002-2>.
- (6) Staser, J. a.; Weidner, J. W. Effect of Water Transport on the Production of Hydrogen and Sulfuric Acid in a PEM Electrolyzer. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156 (1), B16. <https://doi.org/10.1149/1.3001923>.
- (7) Cook, T. R.; Dogutan, D. K.; Reece, S. Y.; Surendranath, Y.; Teets, T. S.; Nocera, D. G. Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (11), 6474–6502. <https://doi.org/10.1021/cr100246c>.
- (8) Balance, B. E. Balanço Energético Nacional. *Brazil* **2019**.
- (9) Nouicer, I.; Khellaf, A.; Menia, S.; Yaiche, M. R.; Kabouche, N.; Meziane, F. Solar Hydrogen Production Using Direct Coupling of SO₂ Depolarized Electrolyser to a Solar Photovoltaic System. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, 44 (39), 22408–22418.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.106>.
- (10) Buttler, A.; Spliethoff, H. Current Status of Water Electrolysis for Energy Storage, Grid Balancing and Sector Coupling via Power-to-Gas and Power-to-Liquids: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82* (September 2017), 2440–2454. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.003>.
- (11) McDougall, A. *Fuel Cells*, 1st ed.; McAuliffe, C. A., Ed.; Butler and Tanner Ltd: London, 1976.
- (12) Häussinger, P.; Lohmüller, R.; Watson, A. M. Hydrogen, 1. Properties and Occurrence. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2011; Vol. 18, pp 235–248. https://doi.org/10.1002/14356007.a13_297.pub2.
- (13) Ogden, J. M. Prospect for Building A Hydrogen Energy Infrastructure. *Annu. Rev. Energy Environ.* **1999**, *24*, 227–279. [https://doi.org/1056-3466/99/1022-0227\\$12.00](https://doi.org/1056-3466/99/1022-0227$12.00).
- (14) Lyons, M. E. G.; Doyle, R. L.; Browne, M. P.; Godwin, I. J.; Rovetta, A. A. S. Recent Developments in Electrochemical Water Oxidation. *Curr. Opin. Electrochem.* **2017**, *1* (1), 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2016.12.005>.
- (15) Godwin, I.; Rovetta, A.; Lyons, M. E. G.; Coleman, J. Electrochemical Water Oxidation: The next Five Years. *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, *7*, 31–35.
- (16) Hunter, B. M.; Gray, H. B.; Müller, A. M. Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation Catalysts. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (22), 14120–14136. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00398>.
- (17) Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.;

- Santori, E. A.; Lewis, N. S. Solar Water Splitting Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6446–6473. <https://doi.org/10.1021/cr1002326>.
- (18) Charton, S.; Janvier, J.; Rivalier, P.; Chaînet, E.; Caire, J. P. Hybrid Sulfur Cycle for H₂ Production: A Sensitivity Study of the Electrolysis Step in a Filter-Press Cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35* (4), 1537–1547. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.046>.
- (19) Staser, J.; Ramasamy, R. P.; Sivasubramanian, P.; Weidner, J. W. Effect of Water on the Electrochemical Oxidation of Gas-Phase S O₂ in a PEM Electrolyzer for H₂ Production. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10* (11), 17–19. <https://doi.org/10.1149/1.2771529>.
- (20) Lu, P. W. T.; Ammon, R. L. Sulfur Dioxide Depolarized Electrolysis for Hydrogen Production: Development Status. *Int. J. Hydrog. Energy* **1982**, *7* (7), 563–575.
- (21) Moraes, I. R.; Weber, M.; Nart, F. C. On the Structure of Adsorbed Sulfur Dioxide at the Platinum Electrode. *Electrochim. Acta* **1997**, *42* (4), 617–625. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00207-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00207-1).
- (22) Loskyl, J.; Stöwe, K.; WF, M. Search for New Catalysts for the Oxidation of SO₂. *ACS Comb Sci* **2013**, *15* (9), 464–474. <https://doi.org/10.1021/co400023j>.
- (23) Jayakumar, J. V.; Staser, J.; Kim, C.-H.; Stone, S. G.; Weidner, J. W. The Extraction of the Diffusion Coefficient and Solubility of Sulfur Dioxide in Bi-Layer Proton Exchange Membranes. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (10), F617–F621. <https://doi.org/10.1149/2.019210jes>.
- (24) Yongtao, Y.; NingPing; Guangfei, Q.; Junyan, L.; Qian, Z. Remove Sulfur Dioxide from Flue Gases to Obtain Sulfuric Acid through Electrodialysis

- Enrichment. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (9), E141–E147.
<https://doi.org/10.1149/2.0591509jes>.
- (25) Zhdanov, S. I. Sulfur. In *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*; Bard, A. B., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1975; pp 273–360.
- (26) Appleby, A. J.; Pichon, B. THE MECHANISM OF THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF SULFUR DIOXIDE IN SULFURIC ACID SOLUTIONS. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *95*, 59–71.
- (27) Piccin, J. S.; Dotto, G. L.; Pinto, L. A. A. Adsorption Isotherms and Thermochemical Data of FDandC RED N° 40 Binding by Chitosan. *Brazilian J. Chem. Eng.* **2011**, *28* (2), 295–304.
<https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000200014>.
- (28) Samec, Z.; Weber, J. Study of the Oxidation of SO₂ Dissolved in 0.5 M H₂SO₄ on a Gold Electrode—II. A Rotating Disc Electrode. *Electrochim. Acta* **1975**, *20* (6–7), 413–419. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(75\)90026-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(75)90026-2).
- (29) Lu, P. W. T.; Ammon, R. L. An Investigation of Electrode Materials for the Anodic Oxidation of Sulfur Dioxide in Concentrated Sulfuric Acid. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127* (12), 2610–2616.
<https://doi.org/10.1149/1.2129530>.
- (30) Samec, Z.; Weber, J. Study of the Oxidation of SO₂ Dissolved in 0.5 M H₂SO₄ on a Gold Electrode - I. Stationary Electrode. *Electrochim. Acta* **1975**, *20*, 403–412. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(75\)90026-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(75)90026-2).
- (31) Persson, D.; Leygraf, C. In Situ Infrared Reflection Absorption Spectroscopy for Studies of Atmospheric Corrosion. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140* (5), 1256–1260. <https://doi.org/10.1149/1.2220967>.

- (32) Persson, D.; Leygraf, C. Initial Interaction of Sulfur Dioxide with Water Covered Metal Surfaces: An In Situ IRAS Study. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (5), 1459–1468. <https://doi.org/10.1149/1.2048597>.
- (33) Aastrup, T.; Persson, D.; Wallinder, I. O.; Leygraf, C. In Situ Infrared Reflection Absorption Spectroscopy Studies of Sulfuric Acid Formation on Platinum and Palladium Surfaces. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (2), 487–492.
- (34) Quijada, C.; Rodes, A.; Vázquez, J. L.; Pérez, J. M.; Aldaz, A. Electrochemical Behaviour of Aqueous SO₂ at Pt Electrodes in Acidic Medium. A Voltammetric and in Situ Fourier Transform IR Study Part I. Oxidation of SO₂ on Pt Electrodes with Sulphur-Oxygen Adsorbed Species. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *394* (1–2), 217–227. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03988-S](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03988-S).
- (35) Lee, J.; Langer, S. H. Electrochemical Sulphur Dioxide Oxidation with Platinum-Aluminum Electrocatalysts. *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25* (4), 353–357. <https://doi.org/10.1007/BF00249654>.
- (36) Contractor, A. Q.; Lal, H. The Nature of Species Adsorbed on Platinum from SO₂ Solutions. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1978**, *93* (2), 99–107. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(78\)80222-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(78)80222-8).
- (37) Contractor, A. Q.; Lal, H. Two Forms of Chemisorbed Sulfur on Platinum and Related Studies. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, *96* (2), 175–181. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80374-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80374-5).
- (38) Korzeniewski, C.; McKenna, W.; Pons, S. Preliminary Note AN IN SITU INFRARED STUDY OF THE OXIDATION ON PLATINUM ELECTRODES OF SULFUR DIOXIDE. **1987**, *235*, 361–368.

- (39) Marcus, P.; Protopopoff, E. Coadsorption of Sulphur and Hydrogen on Platinum (110) Studied by Radiotracer and Electrochemical Techniques. *Surf. Sci.* **1985**, *161* (2–3), 533–552. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90826-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90826-X).
- (40) Seo, E. T.; Sawyer, D. T. Electrochemical Oxidation of Dissolved Sulphur Dioxide at Platinum and Gold Electrodes. *Electrochim. Acta* **1965**, *10* (3), 239–252. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(65\)87022-0](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(65)87022-0).
- (41) Quijada, C.; Huerta, F. J.; Morallón, E.; Vázquez, J. L.; Berlouis, L. E. A. Electrochemical Behaviour of Aqueous SO₂ at Polycrystalline Gold Electrodes in Acidic Media: A Voltammetric and in Situ Vibrational Study. Part 1. Reduction of SO₂: Deposition of Monomeric and Polymeric Sulphur. *Electrochim. Acta* **2000**, *45* (11), 1847–1862. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00396-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00396-5).
- (42) Quijada, C.; Vázquez, J. L. Electrochemical Reactivity of Aqueous SO₂ on Glassy Carbon Electrodes in Acidic Media. *Electrochim. Acta* **2005**, *50* (27), 5449–5457. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.027>.
- (43) Hunger, T.; Lopicque, F. Electrochemistry of the Oxidation of Sulfite and Bisulfite Ions at a Graphite Surface: An Overall Approach. *Electrochim. Acta* **1991**, *36* (5–6), 1073–1082. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85317-Z](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85317-Z).
- (44) Abild-Pedersen, F.; Greeley, J.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Munter, T. R.; Moses, P. G.; Skúlason, E.; Bligaard, T.; Nørskov, J. K. Scaling Properties of Adsorption Energies for Hydrogen-Containing Molecules on Transition-Metal Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99* (1), 4–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.016105>.

- (45) Noyes, A. A.; Steinour, H. H. The Potential of Inert Electrodes in Solutions of Sulfurous Acid and Its Behavior as an Oxidizing and Reducing Agent. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51* (5), 1409–1428. <https://doi.org/10.1021/ja01380a016>.
- (46) Brankovic, S. R.; Wang, J. X.; Adžić, R. R. Metal Monolayer Deposition by Replacement of Metal Adlayers on Electrode Surfaces. *Surf. Sci.* **2001**, *474* (1–3). [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)01103-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)01103-1).
- (47) Rouya, E.; Cattarin, S.; Reed, M. L.; Kelly, R. G.; Zangari, G. Electrochemical Characterization of the Surface Area of Nanoporous Gold Films. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (4), K97–K102. <https://doi.org/10.1149/2.097204jes>.
- (48) Dourado, A. H. B.; Munhos, R. L.; Varela, H.; Córdoba de Torresi, S. I.; Arenz, M. Influence of the Electrode and Chaotropicity of the Electrolyte on the Oscillatory Behavior of the Electrocatalytic Oxidation of SO₂. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *acs.jpcc.7b11460*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11460>.
- (49) O'Brien, J. A.; Hinkley, J. T.; Donne, S. W.; Lindquist, S. E. The Electrochemical Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide: A Critical Review of Work with Respect to the Hybrid Sulfur Cycle. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (3), 573–591. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.067>.
- (50) Quijada, C.; Morallón, E.; Vázquez, J. L.; Berlouis, L. E. A. Electrochemical Behaviour of Aqueous SO₂ at Polycrystalline Gold Electrodes in Acidic Media. A Voltammetric and in-Situ Vibrational Study. Part II. Oxidation of SO₂ on Bare and Sulphur-Modified Electrodes. *Electrochim. Acta* **2001**, *46* (5), 651–659.

- [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00642-3](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00642-3).
- (51) Arantes de Carvalho, G. G.; Petri, D. F. S.; Oliveira, P. V. Calcium Alginate Microparticles for Rare Earth Elements Preconcentration Prior to ICP-MS Measurements in Fresh Water. *Anal. Methods* **2018**, *10* (35), 4242–4250. <https://doi.org/10.1039/c8ay01626g>.
- (52) Wedler, G. *Manual de Química Física*, 4th ed.; Inocêncio, A. A., Inocêncio, M. A. A. M., Eds.; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa.
- (53) Koper, M. T. M. Oscillations and Complex Dynamical Bifurcations in Electrochemical Systems. In *Advances in Chemical Physics*; John Wiley & Sons, Inc., 1992; Vol. 92, pp 161–298. <https://doi.org/10.1002/9780470141519.ch2>.
- (54) Koper, M. T. M.; Sluyters, J. H. Instabilities and Oscillations in Simple Models of Electrocatalytic Surface Reactions. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *371* (1–2), 149–159. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)03248-N](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03248-N).
- (55) Strasser, P.; Eiswirth, M.; Koper, M. T. M. Mechanistic Classification of Electrochemical Oscillators — an Operational Experimental Strategy. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *478* (1–2), 50–66. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00412-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00412-X).
- (56) Dourado, A. H. B.; Munhos, R. L.; Silva, N. A.; Colle, V. Del; Carvalho, G. G. A.; Oliveira, P. V.; Arenz, M.; Varela, H.; Córdoba de Torresi, S. I. Opportunities and Knowledge Gaps of SO₂ Electrocatalytic Oxidation for H₂ Electrochemical Generation. *ACS Catal.* **2019**, 8136–8143. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01336>.
- (57) Kunz, W.; Henle, J.; Ninham, B. W. “Zur Lehre von Der Wirkung Der Salze” (about the Science of the Effect of Salts): Franz Hofmeister’s

- Historical Papers. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9* (1–2), 19–37. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2004.05.005>.
- (58) Bastos-González, D.; Pérez-Fuentes, L.; Drummond, C.; Faraudo, J. Ions at Interfaces: The Central Role of Hydration and Hydrophobicity. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2016**, *23*, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.05.010>.
- (59) Gonçalves, V. R.; Wu, Y.; Gupta, B.; Parker, S. G.; Yang, Y.; Ciampi, S.; Tilley, R.; Gooding, J. J. Stability of Chemically Passivated Silicon Electrodes in Aqueous Solutions: Interplay between Bias Voltage and Hydration of the Electrolyte. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (29), 15941–15948. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12454>.
- (60) Ninham, B. W.; Duignan, T. T.; Parsons, D. F. Approaches to Hydration, Old and New: Insights through Hofmeister Effects. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16* (6), 612–617. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.04.006>.
- (61) Schwierz, N.; Horinek, D.; Sivan, U.; Netz, R. R. Reversed Hofmeister Series—The Rule Rather than the Exception. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2016**, *23*, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.04.003>.
- (62) T. M. Koper, M. Non-Linear Phenomena in Electrochemical Systems. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94* (10), 1369–1378. <https://doi.org/10.1039/A708897C>.
- (63) Koper, M. T. M. Stability Study and Categorization of Electrochemical Oscillators by Impedance Spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *409* (1–2), 175–182. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04391-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04391-8).
- (64) Koper, M. T. M. The Theory of Electrochemical Instabilities. *Electrochim.*

- Acta* **1992**, 37 (10), 1771–1778. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)85080-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85080-5).
- (65) Krischer, K. *Nonlinear Dynamics in Electrochemical Systems*; 2003; Vol. 8. <https://doi.org/10.1002/3527600787.ch2>.
- (66) Dourado, A. H. B.; Silva, N. A.; Munhos, R. L.; Del Colle, V.; Arenz, M.; Varela, H.; Córdoba de Torresi, S. I. Influence of Anion Chaotropicity on the SO₂ Oxidation Reaction: When Spectator Species Determine the Reaction Pathway. *ChemElectroChem* **2020**. <https://doi.org/10.1002/celec.201902122>.
- (67) Erb, R. A. The Wettability of Gold. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72 (7), 2412–2417. <https://doi.org/10.1021/j100853a023>.
- (68) Quijada, C.; Rodes, A.; Vázquez, J. L.; Pérez, J. M.; Aldaz, A. Electrochemical Behaviour of Aqueous Sulphur Dioxide at Polycrystalline Pt Electrodes in Acidic Medium. A Voltammetric and in-Situ FT-IR Study Part II. Promoted Oxidation of Sulphur Dioxide. Reduction of Sulphur Dioxide. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 398 (1–2), 105–115. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04244-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04244-6).
- (69) O'Brien, J. A.; Hinkley, J. T.; Donne, S. W. Observed Electrochemical Oscillations during the Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide on a Sulfur Modified Platinum Electrode. *Electrochim. Acta* **2011**, 56 (11), 4224–4230. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.092>.
- (70) Arenz, M.; Stamenkovic, V.; Blizanac, B.; Mayrhofer, K.; Markovic, N.; Ross, P. Carbon-Supported Pt-Sn Electrocatalysts for the Anodic Oxidation of H₂, CO, and H₂/CO Mixtures. Part II: The Structure-Activity Relationship. *J. Catal.* **2005**, 232, 2736–2745.

- <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.022>.
- (71) Arenz, M.; Mayrhofer, K. J. J.; Stamenkovic, V.; Blizanac, B. B.; Tomoyuki, T.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. The Effect of the Particle Size on the Kinetics of CO Electrooxidation on High Surface Area Pt Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (18), 6819–6829. <https://doi.org/10.1021/ja043602h>.
- (72) Bucur, R. V. State of the Pre-Adsorbed Sulfur on a Rough Platinum Electrode in Voltammetric Conditions: Microgravimetric Measurements with Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *Electrochim. Acta* **2013**, *87*, 186–193. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.006>.
- (73) Chen, C. H.; Halford, A.; Walker, M.; Brennan, C.; Lai, S. C. S.; Fermin, D. J.; Unwin, P. R.; Rodriguez, P. Electrochemical Characterization and Regeneration of Sulfur Poisoned Pt Catalysts in Aqueous Media. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *816* (January), 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.03.015>.
- (74) O'Brien, J. a.; Hinkley, J. T.; Donne, S. W. Electrochemical Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide II. Comparative Studies on Platinum and Gold Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (9), F585–F593. <https://doi.org/10.1149/2.060209jes>.
- (75) Deng, Y. J.; Arenz, M.; Wiberg, G. K. H. Equilibrium Coverage of OH_{ad} in Correlation with Platinum Catalyzed Fuel Cell Reactions in HClO₄. *Electrochem. commun.* **2015**, *53*, 41–44. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.02.002>.
- (76) Garcia-Araez, N.; Rodriguez, P.; Navarro, V.; Bakker, H. J.; Koper, M. T. M. Structural Effects on Water Adsorption on Gold Electrodes. *J. Phys.*

- Chem. C* **2011**, *115* (43), 21249–21257.
<https://doi.org/10.1021/jp206539a>.
- (77) Garcia-Araez, N.; Rodriguez, P.; Bakker, H. J.; Koper, M. T. M. Effect of the Surface Structure of Gold Electrodes on the Coadsorption of Water and Anions. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (7), 4786–4792.
<https://doi.org/10.1021/jp211782v>.
- (78) Ataka, K. I.; Yotsuyanagi, T.; Osawa, M. Potential-Dependent Reorientation of Water Molecules at an Electrode/Electrolyte Interface Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (25), 10664–10672. <https://doi.org/10.1021/jp953636z>.
- (79) Li, C.-Y.; Le, J.-B.; Wang, Y.-H.; Chen, S.; Yang, Z.-L.; Li, J.-F.; Cheng, J.; Tian, Z.-Q. In Situ Probing Electrified Interfacial Water Structures at Atomically Flat Surfaces. *Nat. Mater.* **2019**.
<https://doi.org/10.1038/s41563-019-0356-x>.
- (80) Nesselberger, M.; Arenz, M. In Situ FTIR Spectroscopy: Probing the Electrochemical Interface during the Oxygen Reduction Reaction on a Commercial Platinum High-Surface-Area Catalyst. *ChemCatChem* **2016**, *8* (6), 1125–1131. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501193>.
- (81) Dourado, A. H. B.; Pastroán, F. C.; De Torresi, S. I. C. The Long and Successful Journey of Electrochemically Active Amino Acids. From Fundamental Adsorption Studies to Potential Surface Engineering Tools. *An. Acad. Bras. Cienc.* **2018**, *90* (1), 607–630.
<https://doi.org/10.1590/0001-3765201720170434>.
- (82) Chi, Q.; Ford, M. J.; Halder, A.; Hush, N. S.; Reimers, J. R.; Ulstrup, J. Sulfur Ligand Mediated Electrochemistry of Gold Surfaces and

- Nanoparticles: What, How, and Why. *Curr. Opin. Electrochem.* **2017**, *1* (1), 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2016.12.004>.
- (83) Xue, Y.; Li, X.; Li, H.; Zhang, W. Quantifying Thiol-Gold Interactions towards the Efficient Strength Control. *Nat. Commun.* **2014**, *5*. <https://doi.org/10.1038/ncomms5348>.
- (84) Dourado, A. H. B.; de Lima Batista, A. P.; Oliveira-Filho, A. G. S.; Sumodjo, P. T. A.; Cordoba de Torresi, S. I. L. -Cysteine Electrooxidation in Alkaline and Acidic Media: A Combined Spectroelectrochemical and Computational Study. *RSC Adv.* **2017**, *7* (13), 7492–7501. <https://doi.org/10.1039/C6RA26576F>.
- (85) Dourado, A. H. B.; Silva, R. A.; Torresi, R. M.; Sumodjo, P. T. A.; Arenz, M.; Cordoba de Torresi, S. I. Kinetics, Assembling, and Conformation Control of L-Cysteine Adsorption on Pt Investigated by in Situ FTIR Spectroscopy and QCM-D. *ChemPhysChem* **2018**, *19* (18), 2340–2348. <https://doi.org/10.1002/cphc.201800380>.
- (86) Newman, G.; Powell, D. B. The Infra-Red Spectra and Structures of Metal-Sulphite Compounds. *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 213–224. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0371-1951\(63\)80100-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0371-1951(63)80100-9).
- (87) Keddam, M.; Mattos, O. R.; Takenout, H. Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance. II. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128* (2), 266–274. <https://doi.org/10.1149/1.2127402>.
- (88) Díaz, S. L.; Calderón, J. A.; Barcia, O. E.; Mattos, O. R. Electrodeposition of Iron in Sulphate Solutions. *Electrochim. Acta* **2008**, *53* (25), 7426–7435. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.015>.
- (89) Geraldo, A. B.; Barcia, O. E.; Mattos, O. R.; Huet, F.; Tribollet, B. New

- Results Concerning the Oscillations Observed for the System Iron-Sulphuric Acid. *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 455–465. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)10190-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10190-6).
- (90) Koster, D.; Patzauer, M.; Salman, M. M.; Battistel, A.; Krischer, K.; La Mantia, F.; La Mantia, F.; Patzauer, M.; Salman, M. M.; Krischer, K.; et al. Measurement and Analysis of Dynamic Impedance Spectra Acquired During the Oscillatory Electrodeposition of P-Type Silicon in Fluoride-Containing Electrolytes. *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 1548–1551. <https://doi.org/10.1002/celec.201800252>.
- (91) Cherevko, S.; Topalov, A. A.; Zeradjanin, A. R.; Katsounaros, I.; Mayrhofer, K. J. J. Gold Dissolution: Towards Understanding of Noble Metal Corrosion. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16516. <https://doi.org/10.1039/c3ra42684j>.
- (92) Bi, W.; He, Y.; Cabral, M. F.; Varela, H.; Yang, J.; Jiang, R.; Gao, Q. Electrochimica Acta Oscillatory Electro-Oxidation of Thiosulfate on Gold. *Electrochim. Acta* **2014**, *133*, 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.055>.
- (93) Schell, M.; Cai, X. High-Order Periodic Voltammograms, Period Doubling and Chaotic Cyclic Voltammetric Behaviour. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87* (14), 2255–2256. <https://doi.org/10.1039/FT9918702255>.
- (94) Yang, J.; Song, Y.; Varela, H.; Epstein, I. R.; Bi, W.; Yu, H.; Zhao, Y.; Gao, Q. The Effect of Chloride on Spatiotemporal Dynamics in the Electro-Oxidation of Sulfide on Platinum. *Electrochim. Acta* **2013**, *98*, 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.042>.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Renan Lopes Munhos

Local e data de nascimento: São Bernardo do Campo – SP, Brasil. 20 de maio de 1995

2. EDUCAÇÃO

Colégio Termomecanica, São Bernardo do Campo, 2012

Ensino Médio

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Campus São Paulo, São Paulo, 2017

Licenciatura em Química

3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, FAPESP, 2017-2019

4. PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

1. DOURADO, André H. B., MUNHOS, R. L., Varela, H., Córdoba de Torresi, S. I., Arenz, M. Influence of the Electrode and Chaotropicity of the Electrolyte on the Oscillatory Behavior of the Electrocatalytic Oxidation of SO₂. The Journal Of Physical Chemistry C,

- [s.l.], v. 122, n. 2, p.1243-1247, 3 jan. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11460>.
2. DOURADO, André H. B., MUNHOS R. L., Silva Jr., N. A., Colle, V. D., Carvalho, G. G. A., Oliveira, P. V., Arenz, M., Varela, H., Córdoba de Torresi, S. I. Opportunities and Knowledge Gaps of SO₂ Electrocatalytic Oxidation for H₂ Electrochemical Generation. *Acs Catalysis*, [s.l.], v. 9, n. 9, p.8136-8143, 24 jul. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.9b01336>.
 3. DOURADO, André H.B., da Silva, A. G. M., Pastroián, F. A. C., MUNHOS, R. L., Batista, A. P. L., de Oliveira-Filho, A. G. S., Quiroz, J., de Oliveira, D. C., Camargo, P. H. C., Córdoba de Torresi, S. I. In situ FTIR insights into the electrooxidation mechanism of glucose as a function of the surface facet of Cu₂O-based electrocatalytic sensors. *Journal Of Catalysis*, [s.l.], v. 375, p.95-103, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.032>.
 4. DOURADO, André H. B.; SILVA, Norberto A.; MUNHOS, Renan L.; COLLE, Vinicius del; ARENZ, Matthias; VARELA, Hamilton; TORRESI, Susana I. Córdoba de. Influence of Anion Chaotropicity on the SO₂ Oxidation Reaction: when spectator species determine the reaction pathway. *Chemelectrochem*, [s.l.], v. 7, n. 8, p. 1843-1850, 29 jan. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/celec.201902122>.