

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ELETROOXIDAÇÕES DE ACETALDEÍDO COMUM E ETANOL
ISOTOPICAMENTE MARCADO ($\text{H}_3^{13}\text{C}-^{12}\text{CH}_2\text{OH}$) EM SUPERFÍCIE DE
PLATINA ACOMPANHADAS POR *FTIRS in situ*

MANUEL DE JESUS SANTIAGO FARIAS

SÃO LUÍS

2006

MANUEL DE JESUS SANTIAGO FARIAS

ELETROOXIDAÇÕES DE ACETALDEÍDO COMUM E ETANOL
ISOTOPICAMENTE MARCADO ($\text{H}_3^{13}\text{C}-^{12}\text{CH}_2\text{OH}$) EM SUPERFÍCIE DE
PLATINA ACOMPANHADAS POR *FTIRS in situ*

Dissertação de tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão (U.F.M.A.) como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de mestre em Química.

SÃO LUÍS,

2006

Santiago - Farias, Manuel de Jesus.
Eletróoxidações de acetaldeído comum e etanol isotopicamente marcado ($\text{H}_3^{13}\text{C}-^{12}\text{CH}_2\text{OH}$) em superfície de platina policristalina acompanhadas por FTIRS in situ. Manuel de Jesus Santiago Farias. – São Luís, 2006.

120f.

Tese (Mestrado em Química)- Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, 2006.

1. Eletrocatalise. 2. Espectroscopia FTIRS in situ.

I. Título.

CDU –

MANUEL DE JESUS SANTIAGO FARIAS

ELETROOXIDAÇÕES DE ACETALDEÍDO COMUM E ETANOL
ISOTOPICAMENTE MARCADO ($\text{H}_3^{13}\text{C}-^{12}\text{CH}_2\text{OH}$) EM SUPERFÍCIE DE
PLATINA ACOMPANHADAS POR *FTIRS in situ*

Dissertação de tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão (U.F.M.A.) como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de mestre em Química.

Examinada e aprovada em: ___/___2006.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Auro Atsuhii Tanaka (Orientador)
Departamento de Química – U.F.M.A. – CCET

Prof. Dr. Édson Antônio Ticianelli
Departamento de Físico – Química – IQCS – USP

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
Departamento de Química – U.F.M.A. – CCET

Dedico este trabalho

às crianças, que não se intimidam em demonstrar suas insatisfações na falta de ação nos atos simples de recusas a tudo que afronta seus mundos de ação, paixão e liberdade.

Manuel Santiago.

AGRADECIMENTOS

Nesta breve lista de agradecimentos eu irei me limitar a alguns nomes de pessoas que estiveram pessoalmente comigo e que sempre se prontificaram para fornecer apoio, discutir resultados ou criticar aspectos de algum problema suscitado aqui. Isto me permite lembrar de pessoas influentes que estiveram à frente no desenvolvimento das bases das experiências e teóricas de uma época, que são os fundamentos para as interpretações que eu apresento neste trabalho. Por outro lado, essas mesmas pessoas não inauguraram o conhecimento científico sozinhas!

Este trabalho foi realizado em dois laboratórios de pesquisa científica. Na U.F.M.A., ele resulta da colaboração intelectual do Prof^o. Dr. Auro Atsushi Tanaka, de quem tenho recebido orientação para a pesquisa deste a minha conclusão de graduação. Na U.S.P. (Instituto de Química de São Carlos – I.Q.S.C), este trabalho foi supervisionado pela Prof^a. Dra. Teresa Benita Iwasita de Vielstich, que ainda tem dedicado muito do seu tempo à análise crítica e discussão de boa parte dos tópicos de todos os conteúdos abordados aqui. Vou deixar aqui a minha expressão de gratidão ao Laboratório de Eletroquímica da Universidade Federal do Maranhão na pessoa de Auro Atsushi Tanaka, pelo valioso apoio que recebi durante mais dois anos de formação. Esses dois anos contaram com auxílio bolsa concedido pela C.A.P.E.S. (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior). Gostaria também de deixar consignado meus agradecimentos ao I.Q.S.C. – U.S.P. pelas amabilidades que recebi e deixou a minha estada ainda mais confortável nesse Instituto de Pesquisa.

A leitura dos capítulos I, II e III contou com a colaboração da minha amiga Magna Maria da Silva, gentilmente, mesmo fugindo de assuntos de sua especialidade, principalmente se dedicando às normas Gramaticais da Língua Portuguesa.

Mesmo não citando os nomes de todas as pessoas e tendo a certeza de que vou cometer desleixo, eu gostaria de pontuar alguns nomes que, de um modo ou outro, foram importantes com colaboração de alguma natureza. Ademais, restringir-me-ei citar poucas delas, como o Dr. Giuseppe Abíola Câmara da Silva, aluno do I.Q.S.C., que além das discussões dos espectros de infravermelho, foi quem me instruiu nos primeiros dias de contado com a técnica de FTIRS in situ. As ilustrações das Figuras 3.2 e 2.1 foram reproduzidas com a permissão da Dra. Elisete de Aparecida Batista (aluna, I.Q.S.C.) da sua Tese de Doutorado e a Figura 3.1 foi gentilmente elaborada por Natanael de Sousa Sousa (aluno de Graduação da U.F.M.A.). E não poderia esquecer dos professores Dr. Germano Tremiliosi Filho e Dr. Francisco Carlos Nart (ambos do I.Q.S.C. – U.S.P.), pela graciosa

atenção e disponibilidade para discussão de temas de Eletroquímica relacionados com este trabalho.

A presente forma deste trabalho é resultado da colaboração com críticas e sugestões dos professores que participaram da banca examinadora do meu exame de qualificação e que, em parte, levou até o presente manuscrito. São eles: Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (Dept^o. Quím. – U.F.M.A.) e Dr. Carlos Willian de Paschoal (Dept^o. Fís. – U.F.M.A.). Embora eu tendo que queimar muita pestana, as disposições e formas de discussões, acredito, estão bem melhores do que antes. Eu ainda gostaria de citar o agradável ambiente de trabalho no Laboratório de Eletroquímica (da U.F.M.A.), onde passei os últimos 3 anos de minha formação; sem contar com discussões valiosas com colegas de laboratório (como Adilson Luís Pereira e Jaldyr de Jesus Gomes Varela Jr.) a respeito de Eletroquímica e conceitos gerais de Química, o que têm me ajudado muito.

De fato, o caráter pessoal que é o perfil desta breve lista de pessoas citadas aqui, de forma alguma reflete as ações de pessoas importantes que mesmas anônimas, foram importantes ou mesmas decisivas para o vislumbramento e conclusões de ideais contidos aqui... Meus pais foram personagens importantes nesse cenário.

“Mas, até que nível a natureza segue as nossas especulações?”

Manuel Santiago.

RESUMO

Este trabalho trata das reações de eletrooxidações de acetaldeído comum e etanol isotopicamente marcado, ambas reações em superfície de platina policristalina em meio de ácido perclórico, HClO_4 , $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$, com a utilização de técnicas eletroquímicas convencionais e espectroscopia (FTIRS *in situ*). Para o acetaldeído, essa reação foi estudada com a dependência do potencial aplicado e a concentração do aldeído em solução, que melhor resultaram na transformação desta molécula a CO_2 . Assim, para o potencial $0,6 \text{ V}$, a concentração de aldeído $0,01 \text{ Mol L}^{-1}$ foi a mais apropriada deduzida a partir de FTIRS *in situ* e, a concentração $0,02 \text{ Mol L}^{-1}$ permitiu a geração de maior densidade de corrente e foi inferida a partir de cronoamperometria. Essa discrepância foi discutida em termos das reações específicas que resultam no sinal analítico para cada técnica. Dependendo da concentração do acetaldeído, a via de formação de CO_2 foi completamente inibida e, em altos potenciais, prevalecia sempre a formação de ácido acético. Paralelamente, dependendo do potencial, estes resultados foram interpretados com base em modelos de mecanismos de reações que considera: um par de reagentes adsorvidos (mecanismo Langmuir-Hinshelwood) e apenas uma espécie adsorvida do par fundamental de reagentes (mecanismo Eley-Rideal).

Para o etanol isotopicamente marcado ($\text{H}_3^{13}\text{C}-^{12}\text{CH}_2\text{OH}$), foram investigados passos delineados pelas diferentes vias de reação de formação de CO_2 . Os resultados mostraram que este produto pode ser resultante da eletrooxidação de intermediários contendo o carbono do grupo álcool e do grupo metil, sendo que o intermediário contendo o carbono do grupo álcool, para toda a faixa de potenciais investigados, é bem mais reativo que o intermediário contendo o carbono do grupo metil. As vias duplas que geram CO_2 em potenciais abaixo de $1,0 \text{ V}$ são resultantes de bandas acopladas de $^{12}\text{CO}_L$ e $^{13}\text{CO}_L$ que coexistem em baixos potenciais. A presença de $^{13}\text{CO}_L$ em $0,35 \text{ V}$ foi encarada como uma evidência da eficiência da Pt para oxigenação do grupo metil em baixos potenciais. Em potenciais acima de $1,0 \text{ V}$, onde há produção contínua de dióxido de carbono, a diferença na magnitude das intensidades de bandas relativa ao $^{13}\text{CO}_2$ e $^{12}\text{CO}_2$ (das vias de origem de carbono), foi interpretada como sendo as referidas condições eletroquímicas desfavoráveis para desprotonação do metil.

Palavras-Chaves: Eletrocatalise, FTIRS *in situ*, acetaldeído, etanol isotopicamente marcado, dióxido de carbono, ácido acético, mecanismos Langmuir-Hinshelwood e mecanismo Eley-Rideal.

ABSTRACT

This work treats the acetaldehyde and labeled ethanol oxidations, both kinds in perchloric acidic medium, $0,1 \text{ Mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ on the Pt polycrystalline surface with used conventional electrochemical and spectroscopy techniques (FTIRS in situ). From acetaldehyde, wanted to find the mean concentration that better favors the reaction to evolve for CO_2 in the potential smaller from production of the kind. The concentration $0,01 \text{ Mol L}^{-1}$ was better suitable, but the increase of the concentration in solution, this pathway was whole inhibited. However, in the high potential the form to acetic acid is favorable. For main chronoamperometry, acetaldehyde in the concentration $0,02 \text{ Mol L}^{-1}$, were able to prove results in situ FTIRS.

According to potential, this result was interpreted as a second pattern to consider: the pair adsorbed kinds (Langmuir-Hinshelwood) and other where consider only one adsorbed kind between adsorbed (pattern Eley-Rideal mechanism).

In the case of ethanol labeled oxidation ($\text{H}_3^{13}\text{CO}-^{12}\text{CH}_2\text{OH}$), it is searched to look into the path delineated from way severous of the reaction from to form CO_2 . The results showed that is product would be results of the intermediates oxidations contained carbon from alcohol group and intermediates contained carbon from methyl group; however, the intermediates contained carbon alcohol group is more able reactive in the zone potential searched in the work, is this more, confronted with able reactive methyl group. The path double that yield CO_2 in the zone potential below $1,0 \text{ V}$, are yielded coupling bands $^{12}\text{CO}_L$ and $^{13}\text{CO}_L$ which coexist in below potential. In the presence kind $^{13}\text{CO}_L$ in $0,4 \text{ V}$ potential prove that of the efficiency of the platinum electrode for the oxygenation group methyl in the zone below potential. In the potential largest that $1,0 \text{ V}$, where exist the formation continuous of carbon dioxide, the difference in the greatness bands associated from $^{12}\text{CO}_2$ e $^{13}\text{CO}_2$ (double path product contained carbon), was interpreted in the sense of the electrochemical conditions infortunate for remove hydrogen group methyl; additional this is kind was to promote for yield from molecules, which not is able identify for whole technique.

Keywords: Electrochemicals; in situ FTIRS; acetaldehyde; labeled ethanol; carbon dioxide; acetic acid; Langmuir-Hinshelwood mechanism; Eley-Rideal mechanism.

LISTA DE FIGURAS

	Página
CAPÍTULO I	
Figura 1.1. Esquema simplificado do funcionamento da unidade de uma célula a combustível do tipo etanol direto. O sistema de célula completa reúne centenas de unidades acopladas em série. Normalmente, a membrana do Nafion [®] é espessa, na ordem de 5 a 10µm e o eletrodo é necessariamente de alta área e suportado em carbono.	4
Figura 1.2. Simulação de modelos de adsorção de CO numa face (111) da Pt (vista bidimensional, bola preta representa monóxido de carbono e bola clara representa sítios de Pt): CO _T é o CO tricoordenado; CO _B significa CO bicoordenado, i.é., CO adsorvido no modelo ponte; CO _L CO monocoordenado, i.é., CO adsorvido no modelo linear. Os modelos tri e bicoordenado, requerem 3 e 2 sítios do substrato, respectivamente e, o modelo linear ocupa a penas 1 sítio do substrato.	12
Figura 1.3: Voltamograma da Pt policristalina em HClO ₄ 0,1 Mol. L ⁻¹ com velocidade de varredura v = 0,05 V s ⁻¹ , a 25°C.	23
CAPÍTULO II	
Figura 2.1: Esquema da posição do eletrodo na configuração de camada fina. A distância entre o terminal do eletrodo de referência e de trabalho é de aproximadamente 3 cm.	33
CAPÍTULO III	
Figura 3.1: Representação esquemática da célula utilizada para as medidas eletroquímicas. Designação dos ícones com números: 1 é um orifício para inserção do eletrodo de trabalho; 2 entrada para o eletrodo de referência; 3 entrada para o contra-eletrodo; 4 capilar de Luggin; 5 canal para inserção de uma fina mangueira para desaeração (por onde a célula era alimentada com argônio). A célula era confeccionada em vidro pirex e tampa confeccionada em Teflon [®] . O volume total de contenção da célula é de aproximado 50 mL.	35
Figura 3.2: Fotografia real da célula utilizada para as medidas de FTIRS in situ. A descrição de alguns detalhes se encontra no corpo do texto e na referencia indicada. O nível de volume entre o prisma e o suporte metálico compreende aproximado 10 mL, que era sempre a quantidade de solução de trabalho.	38
CAPÍTULO IV	
Figura 4.1: Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação do acetaldeído em HClO ₄ 0,1 Mol L ⁻¹ na superfície da Pt policristalina. A velocidade de varredura é v = 0,02 V s ⁻¹ , a 25 °C. As concentrações do aldeído estão indicadas na própria figura.	42

- Figura 4.2:** Espectros de FTIRS in situ para eletrooxidação de acetaldeído na concentração $0,01 \text{ Mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$ em Pt policristalina pura, a 25°C . (a) varredura anódica; (b) varredura catódica. Todos os espectros foram registrados a partir da média de 16 interferogramas. O espectro de referencia foi coletado em $0,05 \text{ V}$, sendo que os potenciais de trabalho eram estabelecidos com saltos sucessivos de $0,05 \text{ V}$46
- Figura 4.3:** Curvas de intensidade das bandas integradas das absorbâncias de CO e CO_2 e ácido acético (HAc) em função potencial da para eletrooxidação do acetaldeído nas concentrações: (a) $0,01$ e (b) $0,05 \text{ Mol L}^{-1}$. Os dados da **Figura 4.3(a)** foram extraídos da **Figura 4.2(a)/(b)** e da **Figura 4.3(b)** os correspondentes espectros não são mostrados (mas parcialmente estão apresentados na **Figura 4.6**.....48
- Figura 4.4:** Localização do centro de frequência das bandas de CO_L em função do potencial anódico e catódico, para o CO gerado da eletrooxidação do acetaldeído nas concentrações $0,01$ e $0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ e CO adsorvido direto. Dados se referem a **Figura 4.3(a) e (b)**.....51
- Figura 4.5:** Curvas de intensidade de bandas integradas das absorbâncias do CO e CO_2 originados da eletrooxidação de uma monocamada de CO_{ads} e CO_2 da eletrooxidação de acetaldeído. As respectivas concentrações do acetaldeído estão indicadas na própria figura.....52
- Figura 4.6:** Espectros de FTIRS in situ para a eletrooxidação de acetaldeído em HClO_4 $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$, em Pt policristalina pura, a 25°C . Os potenciais são: (a) $0,6$; (b) $0,8$ e (c) $1,0 \text{ V}$. Todos os espectros foram coletados a partir da média de 16 interferogramas, com saltos sucessivos de potenciais de $0,05 \text{ V}$, a partir do espectro de referencia $0,05 \text{ V}$. As concentrações do acetaldeído estão indicadas na figura.....57
- Figura 4.7:** Espectros de FTIRS in situ da evolução da banda do CO_L do aldeído (as concentrações estão indicadas na figura) e do CO adsorvido direto, ambos coletados em $0,1 \text{ V}$. Para o acetaldeído, os espectros são os mesmos apresentados na **Figura 4.6**.....59
- Figura 4.8:** (a) Intensidade de banda integrada de absorbância do CO_L adsorvido direto e CO de acetaldeído e (b) grau de recobrimento relativo à monocamada de CO adsorvido direto, em função da concentração de acetaldeído em solução. Dados extraídos da **Figura 4.7**. O ponto solitário na **Figura 4.8(a)** não tem correspondente no eixo das abscissas; apenas o valor da ordenada corresponde ao valor da absorbância, sem, no entanto, se mencionar valor de concentração dessa espécie em solução, assumindo-se recobrimento total na superfície do eletrodo.....59
- Figura 4.9:** Previsão da variação da velocidade de reação em função do grau da superfície do eletrodo, segundo os modelos de mecanismos Langmuir-Hinshelwood (L-H) e Eley-Ridel (E-R).....66
- Figura 4.10:** Curvas representativas da carga de CO_2 e ácido acético em função do potencial. Para eletrooxidação de acetaldeído $0,3 \text{ Mol L}^{-1}$68
- Figura 4.11:** Cronoamperograma da eletrooxidação do acetaldeído em Pt policristalina pura, a 25°C . O potencial aplicado é $0,6 \text{ V}$. As concentrações do aldeído estão indicadas na figura.....71

- Figura 4.12:** Curvas da intensidade da integrada de absorvância do CO_2 e densidade de corrente da eletrooxidação do acetaldeído em: (a) 0,6 V e (b) 0,8 V (ambos de FTIRS in situ) e, (c) cronoamperometria. Dados extraídos das **Figuras 4.6(a)/(b)** para FTIRS in situ e 4.11, para cronoamperometria.....71
- Figura 4.13:** Cronoamperograma da eletrooxidação do acetaldeído na concentração $1,0 \text{ Mol L}^{-1}$ em HClO_4 , catalisado por eletrodepósitos PtRu, a 25°C . Os potenciais são: (a) 0,5 V e (b) 0,6 V. Elet.1= $\text{Pt}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}$; Elet.2= $\text{Pt}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}$; e Elet. 3= $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}$76
- Figura 4.14:** Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação do etanol $0,2$ e $1,0 \text{ Mol L}^{-1}$ na superfície de Pt policristalina em HClO_4 $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$. A velocidade de varredura de potencial $|v| = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ a 25°C . As concentrações do etanol estão indicadas na própria figura.....79
- Figura 4.15:** Espectros de FTIRS in situ para a eletrooxidação de etanol $0,2 \text{ Mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$, em Pt policristalina pura, a 25°C : (a) anódicos e (b) catódicos. Os espectros foram tomados de 0,05 a 0,05 V, obtidos pela média de um total de 32 interferogramas, utilizando uma janela de ZnSe.....81
- Figura 4.16** Espectros de FTIRS in situ para a eletrooxidação do etanol isotopicamente marcado no carbono do grupo metil a $0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$ na superfície de Pt policristalina, a 25°C . Estes espectros foram obtidos a partir da média de um total de 32 interferogramas. Os potenciais foram sempre medidos com saltos de 0,05 a 0,05 V, empregando uma janela de CaF_2 . A parte (a) se refere aos espectros que mostram apenas as bandas de CO e (b) mostram os espectros referentes às que bandas adicionais do mesmo espectro, ambos se referem à mesma medida.....83
- Figura 4.17.** Acompanhamento do número de onda das bandas correspondentes ao (a) $^{13}\text{CO}_L$, do etanol isotopicamente marcado e, $^{12}\text{CO}_L$ e etanol comum e (b) e CO_B de ambos os álcoois. Dados extraídos das **Figuras 4.15** e espectros não apresentados, mas medidos empregando uma janela de CaF_2 também.....89
- Figura 4.18.** Espectros de FTIRS in situ retirados da **Figura 4.15(a)**, concernente ao etanol comum e **Figura 4.16(a)**, e ao etanol isotopicamente marcado. Espectros coletados em 0,5V.....91
- Figura 4.19.** Intensidade de banda integrada de (a) absorvância de CO_2 e (b) e CO, ambas em função do potencial de trabalho. Dados extraídos da **Figura 4.16**. A escala da ordenada é arbitrária.....93
- Figura 4.20:** Esquema de possíveis rotas reacionais para a eletrooxidação do etanol em meio ácido.....99

LISTA DE TABELAS

	Página
.....	
Tabela 3.1: Condições experimentais de eletrodeposição Pt e Ru.....	40
Tabela 4.1: Potenciais de início de ocorrência de fenômenos do eletrodo de Pt policristalina na presença de acetaldeído, com varredura de potencial.....	64
Tabela 4.2: Potenciais de início de ocorrência de fenômenos do eletrodo de Pt policristalina na presença de etanol, com varredura de potencial.....	84

SIGNIFICADO DE SIGLAS E SÍMBOLOS (UNIDADES)

AES -	Espectroscopia de elétron Auger (Auger Electron Spectroscopy).
$c_{\text{Acetal.}}/M$ -	Acetaldeído preparado na concentração em mol L ⁻¹ .
DAFC -	Célula a combustível de álcool direto (Direct Alcohol Fuel Cell).
DEFC -	Célula a combustível de etanol direto (Direct ethanol Fuel Cell).
DEMS -	Espectrometria de Massas Diferencial Eletroquímica (Differential Electrochemical Mass Spectrometry).
DMFC -	Célula a combustível de metanol direto (Direct Methanol Fuel Cell).
dv/dE -	Varição do número de onda (dv) com a variação do potencial (dE).
E -	Potencial elétrico.
EDX -	Análise por Energia dispersiva (Energy Dispersive Analysis).
EQCN -	Nanobalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (Electrochemical Quartz Cristal Nanobabalance).
E-R -	Mecanismo de Eley-Rideal.
ERH -	Eletrodo Reversível de Hidrogênio (preparado na mesma solução).
FTIRS -	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).
$j/\mu\text{A cm}^{-2}$ -	Densidade de corrente normalizada.
L-H -	Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.
MCT -	Telureto de Cádmio e Mercúrio (Mercury-Cadmium Telluride).
p.c.z. -	Potencial de Carga Zero.
PEMFC -	Célula a combustível que utiliza o Nafion como membrana trocadora de prótons (Proton Exange Membrane Fuel Cell).
s -	Tempo em segundo(s).
SEIRAS -	Espectroscopia de Infravermelho de Absorção com intensificação do sinal pela superfície (Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy). ATR – SEIRAS (Attenuated Total Refelction SEIRAS).
SNIFTIRS -	Substractively Normalized Interfacial FTIR Spectroscopy.
Γ_{co} -	Recobrimento de CO relativo a uma monocamada dessa espécie adsorvida. A hipótese é que quando se trata da cobertura do CO adsorvido direto da solução na superfície do eletrodo, assume-se ter a saturação de sítios por recobrimento de CO.

- θ_i - Grau de recobrimento por CO relativo à espécies reagentes oxigenados. Para simplicidade da proposição, o recobrimento por ânions não é considerado aqui.
- Pt - Platina policristalina.
- UHV - Ultra-Alto-Vácuo (Ultra High Vacuum).
- ν - Número de onda (cm^{-1}).
- $|v|$ - Velocidade de varredura do potencial, dE/dt .

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
CAPÍTULO I	
1 INTRODUÇÃO.....	1
<i>1.1 Célula a combustível.....</i>	<i>3</i>
<i>1.2 Eletrooxidação de CO.....</i>	<i>10</i>
<i>1.3 Visão geral da eletrooxidação de etanol e acetaldeído.....</i>	<i>17</i>
<i>1.4 Voltamograma da Pt policristalina em meio ácido.....</i>	<i>22</i>
CAPÍTULO II	
2 TÉCNICAS.....	29
<i>2.1 Voltametria Cíclica Cronoamperometria.....</i>	<i>28</i>
<i>2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier in situ (FTIRS in situ).....</i>	<i>31</i>
CAPÍTULO III	
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
<i>3.1 Medidas Eletroquímicas.....</i>	<i>35</i>
<i>3.2 Medidas de Espectroscopia (FTIRS in situ).....</i>	<i>37</i>
<i>3.3 Condições Experimentais para Eletrodepósitos de Pt e Ru.....</i>	<i>40</i>
CAPÍTULO IV	
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
<i>4.1 Eletrooxidação de Acetaldeído.....</i>	<i>41</i>
<i>4.1.1 Dados de Voltametria Cíclica.....</i>	<i>41</i>
<i>4.1.2 Dados de FTIRS in situ e cronoamperometria.....</i>	<i>44</i>
<i>4.1.3 Respostas cronoamperométrica dos eletrodepósitos PtRu.....</i>	<i>75</i>
<i>4.2 Eletrooxidação de Etanol.....</i>	<i>78</i>
<i>4.2.1 Voltametria Cíclica.....</i>	<i>78</i>
<i>4.2.2 Respostas de Espectroscopia FTIRS in situ.....</i>	<i>80</i>
5 CONCLUSÕES.....	101
<i>5.1 Sobre o acetaldeído.....</i>	<i>101</i>
<i>5.2 Sobre o etanol isotopicamente marcado.....</i>	<i>102</i>

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....104

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

O etanol é tema central de estudo em eletrocatalise por ser um grande promissor para a economia mundial de sistemas alternativos de geração de energia, como células a combustível de álcool direto. Em comparação ao hidrogênio, o etanol é fácil de ser transportado, é originado de matéria-prima abundante e a tecnologia para a produção é barata. No entanto, as condições ótimas para operação de célula a combustível requerem baixos potenciais para a oxidação do etanol a CO_2 e, além do etanol ser eletrooxidada por rotas com formação de CO que envenena o eletrodo, esta molécula é ainda eletrooxidada por vias de reações paralelas, com formação de acetaldeído e ácido acético, os quais representam os resultados da oxidação incompleta e são majoritários e, uma fração mínima é eletrooxidada para CO_2 , que é a reação mais desejada. Para o caso da reação de eletrooxidação do etanol, parâmetros como a natureza da orientação cristalográfica [1-4] e a composição superficial do catalisador [5-7], a concentração do álcool em solução [8-11], o potencial aplicado [7,8], influenciam fortemente nas vias de reação para formação de acetaldeído, dióxido de carbono e ácido acético.

Tendo em vista que a reação de interesse é a formação de CO_2 , na realidade, significa que estas são condições experimentais que limitam a extensão da produção de CO_2 . Portanto, na pesquisa básica, os avanços no entendimento de etapas do mecanismo da oxidação eletroquímica do etanol em nível molecular, constituem um suporte muito importante para a viabilidade operacional e comercial de sistemas conversores de energia baseados na eletrocatalise desse álcool. Fundamentalmente, o conhecimento dos detalhes de algumas etapas do mecanismo envolvido se torna importante para o estabelecimento e o controle dos parâmetros mais importantes que venham favorecer a via de reação desejada, ou seja, a completa oxidação do etanol com formação de CO_2 como principal produto reacional.

Como já se encontra bem estabelecida a natureza dos principais produtos da oxidação eletroquímica do acetaldeído [12,13], que são CO_2 e o ácido acético, seria muito interessante se investigar as condições experimentais que melhor conduzem à via desejada, que é a de formação de CO_2 a partir desse composto (e, de fundamental importância, ainda no caso do acetaldeído, já que é subproduto majoritário da eletrooxidação incompleta do etanol [12]). Isto pode fornecer informações valiosas a respeito de detalhes de etapas da eletrooxidação do etanol. Neste sentido, poucos trabalhos, até então publicados referentes a eletrooxidação do acetaldeído, têm se limitado a investigar essa reação em potenciais muito altos [13] ou se limitam a uma faixa muito estreita de concentração de acetaldeído em solução [12].

Tendo por base que o principal resíduo contendo apenas um carbono da adsorção dissociativa do acetaldeído é o CO_{ads} [12-14] e que esta espécie é eletrooxidada para CO_2 via mecanismo Langmuir-Hinshelwood [15-18], procurou-se investigar as condições ótimas de concentração de acetaldeído que mais favorecem a via de formação de CO_2 , utilizando-se simplesmente a platina como eletrodo de trabalho com o auxílio de FTIRS in situ e técnicas eletroquímicas convencionais, como a cronoamperometria. Esta etapa foi realizada sob baixos potenciais. Entretanto, para dá um aspecto mais geral ao tema, foi focado os prováveis passos de reações que tomam lugar numa faixa bem ampla de potenciais, que contempla também a formação de ácido acético. Este ponto é particularmente importante devido à falta na literatura de uma interpretação do mecanismo de formação do ácido acético, tanto a partir do acetaldeído como do etanol.

Devido ao surpreendente desempenho que a Pt apresentou para clivagem da ligação C–C da molécula do acetaldeído, adicionalmente, buscou-se explorar essa eficiência, associando a Pt com o Ru, cujas razões da experiência e teoria serão brevemente apresentadas no item 1.3.

Já para a eletrooxidação do etanol, esta reação foi investigada empregando FTIRS in situ para acompanhar os produtos da eletrooxidação de uma espécie de etanol isotopicamente marcada. O interesse mais geral é o entendimento de etapas na oxidação do etanol que venham ajudar se compreender parâmetros que vislumbrem alguma variável fundamental no mecanismo da oxidação eletroquímica deste álcool. No entanto, de imediato é bom ressaltar que uma configuração mais completa possível do problema não poderá ser dada apenas com a utilização de duas técnicas, nem mesmo que haja uma separação das variáveis já conhecidas que afetam no mecanismo da catálise dessas duas substâncias.

Antes da apresentação/discussão dos resultados, serão discutidos alguns tópicos e revisão bibliográfica de importância para o tema de célula a combustível.

1.1 Célula a combustível

Um grande problema para a eficiência da conversão direta da energia de álcoois em células a combustível é a lenta cinética da oxidação em anodos. Isto se deve, essencialmente, pelo intenso recobrimento do anodo por monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}), que é sempre produzido pelo processo da adsorção dissociativa de espécies desidrogenadas do álcool empregado, o qual pode ser o metanol ou o etanol. Essa mesma dificuldade se dá com as células que utilizam o gás hidrogênio como combustível, haja visto que este gás não é encontrado livre na natureza e não há uma metodologia para obtê-lo na forma pura por meio da reforma hidrocarbonetos, cujo teor de contaminação por CO é da ordem de 100 ppm [19].

Nos sistemas de células a combustível, um anodo (à base de metais preciosos, Pt) e um catodo (pode ser do mesmo material) operam em sincronia, eletrooxidando o

combustível (hidrogênio, metanol, etanol etc.) e reduzindo oxigênio (que pode ser do ar atmosférico), resultando na geração de eletricidade, água e calor, **Figura 1.1** [20].

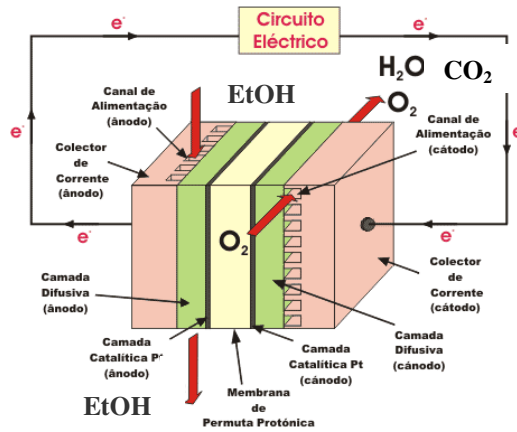


Figura 1.1. Esquema simplificado do funcionamento da unidade de uma célula a combustível do tipo etanol direto. O sistema de célula completa reúne centenas de unidades acopladas em série. Normalmente, a membrana do Nafion[®] é espessa, na ordem de 5 a 10 μ m e o eletrodo é necessariamente de alta área e suportado em carbono.

Diferente dos sistemas convencionais de conversão de energia, como as máquinas térmicas, cuja eficiência teórica máxima, $\xi_{t\acute{e}rm.}$, é determinada pelo ciclo termodinâmico de Carnot, equação 1.1, a eficiência teórica termodinâmica de uma célula a combustível (ξ_{cc} , equação 1.2) pode ser discutida em termos da relação de variação entre a função energia livre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, dada em Joule Mol⁻¹) e a variação da função entalpia (ΔH , dada em Joule Mol⁻¹) segundo as equações que seguem [21]:

$$\xi_{t\acute{e}rm.} = 1 - \frac{T_f}{T_q} \quad 1.1$$

$$\xi_{cc} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad 1.2$$

onde, para a equação 1.1, $\xi_{t\acute{e}rm.}$ é a eficiência teórica térmica, T_f é a temperatura na fonte fria e T_q é a temperatura na fonte quente.

A equação 1.1 pode assumir a forma $\xi_{cc} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$ e as seguintes

observações podem ser feitas, assumindo sempre a condição que $\Delta H < 0$. Assim,

$$\begin{cases} \Delta S > 0 \rightarrow \xi_{cc} > 1 \\ \Delta S < 0 \rightarrow \xi_{cc} < 1 \\ \Delta S = 0 \rightarrow \xi_{cc} = 1 \end{cases}$$

onde ΔS é a variação da entropia na temperatura termodinâmica T e pressão que a variação da entalpia ΔH .

A primeira condição apresenta rendimento maior que 100% e a última igual a 1. Para o primeiro caso (rendimento maior que 1) as máquinas térmicas não alcançam; para o último caso, a temperatura da fonte quente precisa operar infinitamente quente para uma máquina térmica.

A princípio, a isto pode ser contornada se fazendo uso da expressão derivada da termodinâmica eletroquímica $\Delta G = -nFE$, onde a eficiência passa ter a forma $-nFE/\Delta H$, onde n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday 96485 C Mol^{-1} e E é o potencial no equilíbrio eletroquímico dado em Volt. Sendo que $1 \text{ Volt} \equiv 1 \text{ Joule} / 1 \text{ Ampère segundo}$ e $1 \text{ Volt} \equiv 1 \text{ Joule C}^{-1}$.

Numa célula a combustível de etanol direto a reação no anodo, desconsiderando-se toda a complexidade da reação e fazendo para temperatura (T) a 25°C , pode ser reduzida em [20]:



correspondente a um potencial anódico de $E_1^0 = 0,084 \text{ V vs. ERH}$, onde ΔG para a reação 1.3, a partir dos ΔG_1 de formação de cada participante no estado gasoso, é:

$$-\Delta G_1^0 = 2\Delta G_{\text{CO}_2}^f - \Delta G_{\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}}^f - 3\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^f \quad 1.4$$

$$-\Delta G_1^0 (\text{kJ Mol}^{-1}) = -(2)(394,4) + (174,8) + (3)(237,1) = 97,3$$

e o potencial teórico E_1^0 gerado é:

$$E_1^0 = -\frac{\Delta G_1^0}{ne^-F} = \frac{97,3 \cdot 10^3}{(12)(96485)} = 0,084 \text{ V vs. ERH} \quad 1.5$$

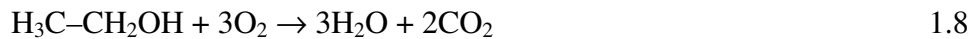
Para o caso do catodo, a reação pode ser reduzida como segue:



que é correspondente ao valor do potencial teórico E_2^0 no catodo de:

$$E_2^0 = -\frac{\Delta G_2^0}{ne^-F} = \frac{237,1 \cdot 10^3}{(2)(96485)} = 1,229 \text{ V vs. ERH} \quad 1.7$$

onde ne^- é o número de elétrons e F é a constante de Faraday (e preserva o mesmo significado que na equação 1.5). Assim, o balanço geral da eletrooxidação completa de uma molécula de etanol com oxigênio puro gera:



com $\Delta G^0 (\text{kJ Mol}^{-1}) = -1325$ e o valor de $\Delta H^0 = -1367 \text{ kJ Mol}^{-1}$. O valor $-1325 \text{ kJ Mol}^{-1}$ é o valor da função energia livre de Gibbs e parte de ΔH^0 é perdida na forma de calor. Assim, a eficiência termodinâmica do sistema (reversível) é dado por [20]:

$$\xi_{rev.} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{1325}{1367} \cong 0,969 \quad 1.9$$

ou $\approx 97\%$ de eficiência.

Para esse sistema a f.e.m. (nas condições de equilíbrio) é dada por:

$$E_{eq.}^0 (V) = E_1^0 - E_2^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{1325 \cdot 10^3}{(12)(96485)} = 1,145 \quad 1.10$$

O cálculo da densidade de energia (P) do etanol pode ser efetuado como segue [20]:

$$P = -\frac{\Delta G^0}{36000(M)} = \frac{1325 \cdot 10^3}{(3600)(0,046)} \cong 8,00 \text{ kW h kg}^{-1} \quad 1.11$$

onde M é a massa molar de uma molécula do etanol.

Na realidade, esse valor de eficiência da equação 1.9 é alto comparado aos obtidos experimentalmente. Uma pequena parcela da redução da eficiência experimental, como pode ser verificada na equação 1.12, pode ser devido à produção de reações paralelas da eletrooxidação incompleta do etanol, em vista que a formação de intermediários reacionais estáveis em solução como acetaldeído e ácido acético, reduzem a eficiência faradaica (ξ_F) do sistema.

$$\xi_F = \frac{n_{\text{exp.}}}{n_{\text{teó.}}} \quad 1.12$$

onde $n_{\text{exp.}}$ é o número de elétrons experimental e $n_{\text{teó.}}$ é o número de elétrons teórico. Outros fatores como perdas por despolarização e “alcohol cross-over effect” também afetam o rendimento da célula a combustível que utiliza o álcool, i.é., fatores que afetam a densidade de potência de uma célula a combustível, mas este tema não será apresentado neste texto introdutório. Apenas alguns aspectos das reações no anodo e catodo serão abordados aqui. Para este trabalho, a discussão da equação 1.12 é de alta relevância porque possíveis reações paralelas que evoluem de etapas interrompidas da degradação da molécula do etanol afetam drasticamente a eficiência do sistema ξ_F .

Dois importantes tipos de células a combustível para discussão neste trabalho são as células a combustível com membrana trocadora de próton (PEM-do inglês Proton Exchange Membrane), as quais são alimentadas com o gás hidrogênio e, as células a combustível de álcool direto (ADFC-do inglês Alcohol Direct Fuel Cell), que são alimentadas com álcool. Esses tipos de células utilizam o Nafion[®] como membrana trocadora de próton [22].

As PEMFC (PEMFC-do inglês Próton Exchange Membrane Fuel Cell) que são alimentadas com hidrogênio/ar operam em baixas temperaturas ($\approx 100^\circ\text{C}$) em meio ácido e têm proposta de aplicação estacionária [22].

O problema técnico de natureza catalítica associado a este tipo de células (PEMFC) se refere à tolerância ao teor de CO que é normalmente produzido junto ao hidrogênio. Como alternativa para melhorar a eficiência destas células tem-se testado diversos materiais catalíticos como ligas binárias e ternárias a base de Pt [23-27] e macrociclos [28,29] que têm se mostrado quanto ao desempenho, mais tolerantes ao CO, comparado com metais puros, como Pt. No entanto, o armazenamento e transporte do gás hidrogênio ainda apresentam dificuldades técnicas e custos financeiros ainda são elevados para produção deste gás [30]. Esta última dificuldade poderia ser resolvida com a utilização de hidrogênio produzido a partir da eletrólise da água, que é essencialmente puro, mas apresenta custo de produção muito elevado se comparado ao hidrogênio obtido da reforma de hidrocarbonetos [30]. Entretanto, a qualidade do gás de reforma inviabiliza o uso de reformadores, além do custo financeiro da membrana de Nafion[®] que ainda dificulta a produção em escala comercial das PEMFCs [24].

As células de álcool direto como as DMFC e DEFC (do Inglês Direct Methanol Fuel Cell e Direct Ethanol Fuel Cell, respectivamente) apresentam algumas vantagens com relação às PEMFC. Em si tratando das DMFC, o metanol é líquido a temperatura ambiente (t_{eb} 64.5 °C) e pode ser facilmente armazenado e transportado; enquanto que o gás hidrogênio necessita de condições especiais para armazenamento e uso em veículos. Esse tipo de célula opera a baixas temperaturas (menores que 100°C) e tem perspectiva de aplicações estacionária e tracionária. Apesar do alto potencial elétrico combinado com a necessidade de operação a baixas temperaturas, o envenenamento provocado por monóxido de carbono adsorvido no anodo e ainda o alto custo para preparação de catalisadores à base de metais preciosos, constituem sérias limitações para a viabilidade em escala comercial das células tipo DMFC [24].

Uma segunda vantagem das DMFC é que o sistema passa a operar com vapor de metanol e isto facilita o acesso deste combustível ao anodo, obtendo-se densidade de corrente comparável às células que operam com eletrólito líquido [24]. No entanto, a sensibilidade da membrana trocadora de próton em equilíbrio com a água e também a sensibilidade de permeação aos íons hidrônios $[(H_3O)^+_n]$ produzidos a partir da molécula do metanol, por exemplo, são parâmetros ainda em estudo. A permeabilidade da membrana de Nafion[®] ao transporte do metanol do anodo em direção ao catodo, também constitui problema que afeta diretamente a eficiência da célula pela produção de uma espécie de corrente mista, ou seja, corrente de redução de oxigênio e corrente de oxidação do metanol no mesmo eletrodo. Este efeito, conhecido por “methanol cross-over effect”, conseqüentemente, provoca um relativo recobrimento do catodo por $CO_{ads.}$, e afeta o rendimento da reação de redução de oxigênio [24,31]. Adicionalmente, a água e o dióxido de carbono produzidos no anodo, precisam ser eliminados do sistema.

Os estudos que visam o emprego do etanol como combustível direto nas células do tipo DEFC, são ainda iniciais e, a complexidade cinética que envolve a oxidação deste álcool é um dos principais motivos para explicar este fato. Por outro lado, o etanol tem se revelado com algumas vantagens que pode se destacar com relação ao combustível metanol, principalmente, no que se refere à migração do etanol através da membrana que intercala o combustível do oxigênio (conhecido como “ethanol cross-over effect”) [31,32]. Isto se deve, em essência, pelo etanol ser uma molécula mais volumosa comparada com o metanol e, também, ainda a interação das moléculas do etanol com as moléculas de água, o que permite maior número de arranjos possíveis, há uma diminuição das as perdas de performance pelo “ethanol cross-over effect”.

Em detrimento da mais elevada energia de ativação que a molécula do etanol precisa com relação ao metanol, as possíveis perdas de despolarização seriam menos intensas

que o “methanol cross-over effect” [31]. Por outro lado, as reações que ocorrem nas DEFCs são bem mais complexas se comparadas com as que ocorrem nas DMFCs, e envolve a clivagem da ligação C—C da molécula do etanol a qual é um problema central no estudo da eletrocatalise dessa molécula, o que é de relevância para o estudo do acetaldeído que também apresenta o grupamento C—C na molécula.

Ainda assim, são raros os estudos com descrição do comportamento químico do etanol com a membrana do Nafion[®], mas a maior facilidade de inchamento desta membrana em solução etanólica e eventuais perdas de massas das partículas do catalisador ancorado em carbono de alta área (em se tratando de catalisadores suportados em carbono), constituem sérios problemas que afetam diretamente a eficiência das DEFCs [31].

A facilidade de obtenção da matéria prima (etanol) e a possibilidade para alcance de alto rendimento (equação 1.9) não são os únicos indicadores de vantagens dos sistemas de geração de energia como as células a combustível. Do ponto de vista ambiental, estes sistemas de geração de energia são considerados não agressivos ao meio ambiente, ou seja, emitem o mínimo de teor tolerável de espécies químicas poluentes, como NO_x e SO_x. Além do mais, para as células a combustível que utilizam etanol como combustível direto, a emissão de CO₂ (elemento integrante do chamado “efeito estufa”) “não afetaria” o teor deste gás na atmosfera, já que o etanol pode ser considerado um combustível totalmente renovável. Quanto a este último aspecto, na realidade, não há um consenso geral entre as comunidades científicas.

1.2 Eletrooxidação de CO

Os conceitos envolvidos no estudo da eletrooxidação de álcool pressupõem adsorção de espécies e este efeito desempenha papel fundamental em catálise, o qual está, fundamentalmente, associado ao abaixamento do potencial para ocorrência de reação. Em se

tratando da eletrooxidação de CO sobre Pt, que é um dos principais adsorbatos da oxidação eletroquímica de álcool, Gilman [33], pioneiramente estabeleceu que se trata de uma reação que ocorre na dependência de um par de reagentes e acontece normalmente em torno de 0,5 V vs. ERH [15-17]. Embora a real natureza dos reagentes não eram bem compreendidas como ainda hoje não o. No entanto, esta reação atualmente constitui tema de interesse fundamental em catálise e na área eletroquímica de conversão de energia baseado na eletrocatalise de álcoois e, do ponto de vista tecnológico, o potencial de eletrooxidação do CO ainda não é ótimo, em vista da discussão teórica apresentada na discussão anterior sobre célula a combustível.

Diversos fatores afetam o potencial de início de eletrooxidação do CO. A natureza do substrato catalítico, o modo de admissão do CO no sistema, trata-se da eletrooxidação do CO numa monocamada previamente adsorvida ou, se o CO é admitido em solução e, desta é extraído para eletrooxidação, o grau de recobrimento da superfície do substrato por CO, o potencial de adsorção e a temperatura [34].

Do ponto de vista qualitativo, a identificação, a cobertura e as propriedades químicas do monóxido de carbono adsorvido podem ser investigadas amplamente por técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e técnicas espectroscópicas *in situ* no infravermelho, como FTIRS (do inglês Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy). As duas primeiras técnicas podem oferecer, indiretamente, informações valiosas sobre etapas da reação [35], como potencial de início de reação. Esta última técnica tem indicado a presença de duas formas de adsorção de CO_{ads} , a linear e ponte [16,36] e, também no modelo triplamente ligado [37]. Abaixo, os modelos linear, ponte e triplamente coordenado, são exibido no esquema da Figura 1.2.

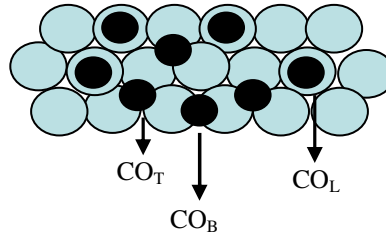


Figura 1.2. Simulação de modelos de adsorção de CO numa face (111) da Pt (vista bidimensional, bola preta representa monóxido de carbono e bola clara representa sítios de Pt): CO_T é o CO tricoordenado; CO_B significa CO bicoordenado, i.é., CO adsorvido no modelo ponte; CO_L CO monocoordenado, i.é., CO adsorvido no modelo linear. Os modelos tri e bicoordenado, requerem 3 e 2 sítios do substrato, respectivamente e, o modelo linear ocupa apenas 1 sítio do substrato.

Do ponto de vista do mecanismo, são ainda iniciais as tentativas de elucidar as principais etapas e intermediários envolvidos na interação do $CO_{ads.}-Pt$ com o $OH_{ads.}-Pt$ e, ainda de menos quando se trata do sistema $CO_{ads.}-Pt$ em interação com $OH_{ads.}-Ru$, em se tratando de eletrodos PtRu. Em primeiro lugar, a natureza das espécies envolvidas no mecanismo dessa reação ainda não são completamente conhecidos, em especial quanto a espécie doadora de oxigênio (elétrons) para a eletro-oxidação de $CO_{ads.}$. Assim, sugere-se que se trata de grupos $OH_{ads.}$ resultantes da água adsorvida [17] e mesmo que a forma da espécie doadora de oxigênio esteja acoplada a três moléculas de água a elas aderida por ponte de hidrogênio-OH/ H_2O , como já foi discutido para a superfície de ródio-Rh(111) [38] ou na forma espécies $Ru(H_2O)_{ativada}$ [39].

Outro ponto se refere à possibilidade do par de reagentes não se encontrarem na superfície (Pt ou PtRu) em imediações que dificultam a transferência de carga entre estas duas espécies $CO_{ads.}$ e $OH_{ads.}$ no sentido de possibilitar a formação de CO_2 . Para este ponto, alguns autores [15,40] têm mostrado que, dependendo da superfície, o CO é sensivelmente móvel, podendo ser difundido em pequenas dimensões ao longo de uma superfície e este ponto é interessante, pois permite a formulação de modelos cinéticos da reação.

Há um consenso geral que o mecanismo geral que governa a eletrooxidação do monóxido de carbono é o tipo Langmuir-Hinshelwood. Entretanto, dentro desta modalidade há consideração que a molécula do CO é móvel adsorvida no substrato [15], mas tem-se proposto que, embora móvel, a baixa mobilidade desta molécula em superfície é desfavorável que a oxidação ocorra via mecanismo Langmuir-Hinshelwood [40]. Para este modelo de mecanismo, a oxidação do CO ocorre com igual probabilidade em toda a extensão da superfície, cuja cobertura pode ser determinada pela média das espécies reagentes, que são distribuídos aleatoriamente na superfície do metal. A teoria considera que a espécie fornecedora de oxigênio é a água ou se origina dela. Por outro lado, e pouco difundido, outro modelo [40] considera que a reação acontece nos limites de separação de regiões populadas pelos diferentes reagentes. Neste modelo, as regiões populadas por espécies oxigenadas crescem e se sobrepõem com o tempo. Para este caso a cinética depende do número de centros de nucleação e a velocidade de propagação da reação é descrita com base na teoria de Kolmogoroff-Avrami (K-A) [40].

Atualmente estes dois modelos são os mais aceitos e a base em comum destas duas teorias, é que ambas partem do pressuposto de que o par de reagentes está previamente adsorvido. Outro modelo bem discutido de cinética de sistemas heterogêneo, mas que não é aplicado para a reação de oxidação de CO é o tipo de Eley-Rideal (E-R), no qual o CO estaria sobreposto ao OH_{ads} na superfície do catalisador.

Na realidade, não é claro porque o mecanismo Langmuir-Hinshelwood ocorre para a eletrooxidação de CO e não o Eley-Rideal. O valor de energia de ativação para reação do tipo Eley-Rideal é termodinamicamente mais favorável quando as condições de CO não adsorvidos se encontram sobrepostos aos OH_{ads} na superfície do catalisador. Em contramão, o valor de energia de ativação para as condições de reação do tipo Langmuir-Hinshelwood, embora mais alta que a Eley-Rideal, ocorrem com mais frequência [41]. Isto torna-se confuso porque a

concentração ($C \approx 55.5 \text{ Mol.L}^{-1}$) para água numa mistura nas concentrações de álcool atualmente adotados em condições eletroquímicas (quase sempre menores que $1 \text{ Mol.L}^{-1} \approx 10^{21} \text{ moléculas cm}^{-3}$ ou para o caso do estudo de eletrooxidação direta de CO em solução cuja solubilidade é da ordem de $10^{-3} \text{ Mol.L}^{-1}$) se permite ter uma elevada população de espécies contendo oxigênio sobrepostas ao adsorbato CO ancorado na superfície do metal, ou seja, uma relação $C_{H_2O} / \theta_{CO} \rightarrow \infty$ (onde C_{H_2O} é a concentração de água no sistema dado acima e θ_{CO} é o grau de cobertura de CO na superfície do eletrodo, a qual para uma superfície, por exemplo, Pt(111) recoberta apenas por CO_{Linear} é de $\approx 1.3 \times 10^{15} \text{ molécula cm}^{-2}$).

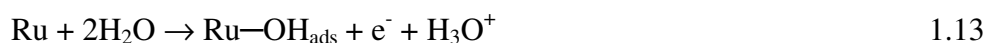
Estas condições implicariam uma reação direta envolvendo espécie contendo oxigênio nas fronteiras do plano externo de Helmholtz, com apenas um tipo de reagente adsorvido. Assim, se esperaria que o mecanismo Langmuir-Hinshelwood não ocorresse em detrimento de um tipo Eley-Rideal no qual somente o CO estaria adsorvido ou apenas se encontraria OH_{ads} na superfície do catalisador, já que na última condição para sistemas gasosos, o mecanismo Eley-Rideal tem menor energia de ativação [41].

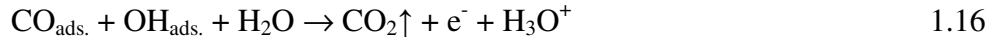
Quanto ao papel da configuração local do substrato sobre a catálise do CO, na literatura eletroquímica há uma grande variedade de trabalhos nos quais o catalisador binário platina-rutênio (PtRu) exhibe relativa diminuição do potencial para eletrooxidação de CO_{ads} [15,25] e CO em solução [16], metanol [26,42] e etanol [5,43,44], quando comparado ao potencial aplicado para a eletrooxidação da mesma molécula sobre platina policristalina (Pt) sozinha. A eletrocatalise com catalisador binário como PtRu mostra que, preparado na forma de liga metalúrgica [24,43,45], eletrodepósito [5,23,25,26] e ligas PtRu dispersas em carbono de alta área superficial [25,27,46] são bem ativos para eletrooxidação de CO e álcoois.

Duas propostas têm sido apresentadas como hipóteses para explicar a melhor atividade catalítica que, o catalisador PtRu tem apresentado à eletrooxidação de CO e álcoois, como metanol e etanol. Uma hipótese e, pioneiramente sugerida por Watanabe e Motoo em

1975 [47] para rutênio eletrodepositado em platina (PtRu), fundamenta-se no fato de que, a platina em potenciais nos quais se obtém respostas para a eletrooxidação de metanol sobre o catalisador platina-rutênio, representa um estágio no qual a platina sozinha não se encontra estruturalmente em condições de possibilitar a conversão de CO para CO₂. Recentemente a partir de 1980 e com uso de ferramentas espectroscópicas e modelagens computacionais [48-51], foi possível se demonstrar que o rutênio é capaz de ativar moléculas de água em potenciais próximos de 0,2 V vs. ERH, enquanto a platina sozinha ativa moléculas de água somente em potenciais acima de 0,45 V vs. ERH e também se verifica que o catalisador platina-rutênio (liga metalúrgica [24], “nano-liga” platina-rutênio dispersa em carbono de alta área superficial [42]) diminui o potencial para eletrooxidação de metanol em até 0,2 V comparado à platina sozinha. Este conjunto de hipóteses dá origem ao que é conhecido desde o trabalho de Watanabe e Motoo por “mecanismo bifuncional”.

O mecanismo bifuncional proposto para a eletrooxidação de CO sobre platina-rutênio supõe que o segundo metal ligado à platina forneça na forma de espécie ativa oxigenada, o oxigênio necessário para a transformação de CO em CO₂ [47,48]. Estudos [50,51] confirmam que o rutênio é hábil na formação de espécies Ru—OH_{ads}. em baixos potenciais em decorrência da favorável ativação da molécula de água, representada na equação 1.13. A equação 1.16 sintetiza a proposição de mecanismo bifuncional para a eletrooxidação de CO_{ads}. catalisada por PtRu. O local da adsorção do CO pode, neste mecanismo sintetizado, está tanto localizado em sítios de platina como supõe a equação 1.14, assim como localizado também em sítios de rutênio, como mostra a equação 1.15. A equação 1.13 pode ser uma etapa competitiva da equação 1.14 e mesmo competitiva da equação 1.15, como sugerido abaixo:





neste esquema, sítio ativo pode significar uma configuração local na superfície da platina ou do rutênio.

A outra hipótese que tenta explicar a melhora no desempenho catalítico observado para os catalisadores PtRu para as reações discutidas acima inclusive metanol e etanol, fundamenta-se em evidências experimental [37] e teóricas [52-54] que comprovam a “mistura” platina-rutênio ser realizada com transferência de carga do rutênio para a platina, e só pode ser devidamente explicada com base em modelos teóricos da Mecânica Quântica. Este efeito provoca uma diminuição na frequência de vibração da ligação Pt–CO_{ads.} [50,51,54] e também revela haver mudanças estruturais da platina (diminuição da distância de ligação Pt–Pt), corroborada por teorias de natureza eletrônica.

Em decorrência da transferência de carga do rutênio para a platina na “mistura” PtRu, o nível de energia da banda d (nível de Fermi) do rutênio é aumentado e se tem enfraquecimento da ligação Pt–CO_{ads.} e Pt–OH_{ads.} e por outro lado, fortalecimento da ligação Ru–CO_{ads.} e Ru–OH_{ads.} [51,52,54]. A energia do orbital $2\pi^*$ antiligante do CO adsorvido à platina acarreta deficiência de densidade eletrônica no carbono do CO, desse modo o expõe ao ataques nucleofílicos por agentes como constituído de grupo hidroxílico, permitindo, assim, a eletrooxidação de CO em baixos potenciais pela intervenção do Ru–OH_{ads.} Essa teoria vale também para explicar o efeito eletrônico provocado no grupo OH ligado à platina [50]. Esta segunda hipótese ou teoria é conhecida como “efeito eletrônico” ou “efeito ligante”.

Numa terceira hipótese, a junção da platina ao segundo metal (por exemplo, Sn) provoca dilatação dos parâmetros da rede dos cristais da célula da platina e isto facilita a adsorção de moléculas (como metanol e etanol) e que CO_{ads.} é removido principalmente via

enfraquecimento de CO_{ads} sobre PtSn pela promoção eletrooxidativa de intermediários, em conjunto a uma superfície recoberta de espécies oxigenada [55]. Esta hipótese não se afasta muito das fronteiras explicativas que a hipótese do “efeito eletrônico” oferece.

1.3 Algumas considerações sobre a eletrooxidação de etanol e acetaldeído

Nas últimas décadas, a eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas como ácido fórmico, metanol e etanol [8,10,11,56] tem recebido atenção especial devido à possível aplicação destas moléculas em sistemas conversores eletroquímicos de energia. Por ser simples, o metanol é o mais estudado. No entanto, a fonte, o modo de obtenção e a toxicidade são fatores que dificultam o uso do metanol em células a combustível de álcool direto. Por outro lado, o etanol pode ser obtido diretamente da biomassa, apresenta alta densidade de energia ($8,00 \text{ kW h kg}^{-1}$, item 1.1, comparada ao metanol $6,10 \text{ kW h kg}^{-1}$), é totalmente solúvel em água, é fácil de ser armazenado e é pouco permeável à membrana de Nafion[®] [31]. Estas são algumas vantagens que o etanol apresenta comparado ao metanol.

Para o Brasil, que já dispõem de infraestrutura adequada para produção (a partir da cana-de-açúcar) e distribuição do etanol, o estudo da eletrooxidação desta molécula é tema de interesse estratégico nacional. Outra razão para o estudo da eletrocatalise do etanol se justifica no uso de matéria-prima considerada completamente renovável e se afirma do ponto de vista ambiental também, como já foi apontado no item 1.1.

Os estudos sistemáticos da eletrooxidação de etanol têm sido encarados em dois aspectos básicos: o da identificação de produtos de reação e mais difundido [5,6,8-10], e outro que se revela pela tentativa da compreensão do mecanismo de reação [7,57,58]. O primeiro aspecto tem revelado a produção de acetaldeído, ácido carboxílico e dióxido de carbono como produto ou subproduto da eletrooxidação do etanol. O segundo revela que se trata de um

mecanismo complexo envolvendo até 12 elétrons reacionais por molécula de etanol, no qual há geração de intermediários adsorvidos, contendo 1 e/ou 2 carbonos.

Snell e colaboradores [59], apresentaram um esquema de um possível mecanismo para a oxidação eletroquímica do etanol em superfície de Pt e em meio ácido. Neste mecanismo, o acetaldeído é produto primário de reação e as ondas voltamétricas anódicas eram explicadas em termos da formação de acetaldeído em conjunto com a formação de espécies oxigenadas na superfície da platina. A reação era interpretada com base na formação de espécie adsorvida, desprotonação de espécies e subsequente formação de acetaldeído. A descrição do mecanismo proposto apresentava forte influência do estado local de oxidação de superfície do substrato. Leung e Weaver [60,61] utilizando FTIRS in situ mostra que a eletrooxidação do etanol produz CO_2 e em pequena quantidade forma acetaldeído, onde este último já não é mais encarado como produto primário da reação. Iwasita e colaboradores [10] por meio de FTIRS in situ mostra que uma distribuição de CO_2 e ácido acético é resultante e consta como os produtos da eletrooxidação do etanol, sendo que o acetaldeído foi proposto como intermediário para etapas posteriores de formação de ácido acético. Neste ponto, uma etapa crucial que só veio a ser vislumbrada com o auxílio de técnicas espectroscópicas, envolve a cisão da ligação C—C da molécula do etanol em condições eletroquímicas. Desde então o CO_{ads} tem sido o principal intermediário contendo apenas 1 carbono formado durante a oxidação de álcool em condições eletroquímicas [7,8,10].

Weaver [61] investigando a eletrooxidação em diversas concentrações do etanol em superfície de Pt em meio ácido, mostra a produção de acetaldeído, ácido acético e CO_2 . Neste trabalho também é mostrado que a intensidade da banda característica do CO_2 (2343cm^{-1}) é quase independente da concentração do etanol em solução; em contra partida do aumento da produção de ácido acético que tem via de formação favorecida em potenciais acima de 0,65 V vs. ERH, acima desse potencial, praticamente a banda característica de CO_{ads} (entre

2045 e 2070 cm^{-1}) é quase nula. Iwasita e colaboradores [62] mostram que as etapas que evoluem para CO_2 diminuem com o aumento da concentração do etanol em solução. Estas observações têm suportado a alguns autores a hipótese de considerar o CO_{ads} como intermediário de reação [10]; por outro lado, o elevado potencial para eletrooxidação de CO e drástica desativação de catalisadores em decorrência da difícil remoção desta espécie da superfície do eletrodo permitem considerá-lo como veneno catalítico como proposto por Weaver [61].

Neste ponto de entendimento, a eletrooxidação do etanol em solução é situada dentro de um conjunto de reações que envolvem a adsorção e conduz a uma seqüencial desprotonação da molécula e pode formar produtos com 1 e/ou 2 carbonos. Iwasita [63] utilizando FTIRS in situ propôs que as espécies $\text{Pt-OCH}_2\text{-CH}_3$, $(\text{Pt})_2\text{=COH-CH}_3$ e Pt-COCH_3 eram possíveis adsorbatos contendo 2 carbonos da eletrooxidação de etanol em meio ácido. A espécie etóx ($\text{Pt-OCH}_2\text{CH}_3$) foi escolhida como a mais adequada. Esta espécie foi proposta tomando-se por base uma possível geometria espacial que está em acordo com a teoria de seleção de superfície para espécies adsorvidas (FTIRS in situ) e foi levado em consideração o estiramento assimétrico do grupo -CH_3 que só é coerente com a teoria de seleção de superfície se o grupo etóxi assumir uma posição de forma a permitir uma geometria perpendicular do momento dipolo elétrico para o estiramento -CH_3 assimétrico. M.H Shao [64] utilizando ATR-SEIRAS (do inglês Attenuated Total Reflection- Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy) mostra que acetato também é formado durante a eletrooxidação de etanol e acetaldeído. Este trabalho também mostra que em condições eletroquímicas, esta espécie se encontra altamente recoberta na superfície do eletrodo e apresenta alta energia de adsorção e dificuldade para ser oxidado a CO_2 , sendo, assim, considerado como inibidor da eletrooxidação do etanol.

Uma grande variedade de catalisadores Pt policristalina [8,10] e monocristais deste metal [1,3], PtRu [5], PtRh [6,9] e PtSn [58] tem sido empregada para a eletrooxidação de etanol. Como ocorre com o eletrodo de Pt, uma distribuição de CO_2 , ácido acético e acetaldeído tem sido estabelecida como decorrente da oxidação eletroquímica do etanol sobre catalisadores bimetálicos. No entanto, mostra-se [58] que o catalisador PtSn no mesmo potencial, é mais seletivo à produção de ácido acético do que a Pt sozinha o faz, o que indica que a Pt é mais eficiente em altos potenciais para ativar água, romper a ligação C—C e oxidar espécies adsorvidas, comparado com PtSn. Adicionalmente é mostrado nesse mesmo trabalho que o bimetálico é capaz de gerar CO_{ads} já em 0,1 V vs. ERH, enquanto a Pt só o faz em 0,2 V. Tarnowski [1] empregando monocristais e utilizando cromatografia e técnicas eletroquímicas, mostra que há uma relativa seletividade de formação de produto contendo 1 carbono (C_1) quando a superfície apresenta elevadas densidades de degraus ou defeitos. Assim, uma pequena componente na promoção catalítica para clivagem da ligação C—C da molécula do etanol poderia estar associada com o grau de rugosidade da superfície do eletrodo [1,2,7]. Este efeito já tem sido atribuído ao aumento da atividade catalítica que alguns eletrodepósitos tem apresentado para eletrooxidação de etanol [5,6]. Assim, a rugosidade do catalisador seria um aspecto a ser considerado para a relativa atividade que certos catalisadores apresentam para eletrooxidação de etanol; mas em si tratando de configuração de camada fina, deve de ser bem definido o papel que o esgotamento de reagente sofre para a comparação de corrente que eletrodos lisos, como a platina, e eletrodepósitos apresentam em baixos potenciais, e poderia ser facilmente confundido com um efeito de área. Adicionalmente, outro aspecto de importante relevância se refere ao mecanismo bifuncional, já discutido acima e tem atualmente uma relativa aceitação no meio acadêmico [5,7,58]. Segundo o mecanismo bifuncional, os sítios livres da Pt condicionam a adsorção de adsorbatos do álcool e, por outro lado, os sítios do rutênio condicionam

exclusivamente a ativação de moléculas de água para prover o oxigênio externo necessário para formação de produtos da eletrooxidação do álcool.

Neste ponto o mecanismo bifuncional tem mostrado ser funcional como modelo para moléculas como o etanol, mas que depende da natureza do fragmento da molécula desse álcool. Assim, o Ru na mistura PtRu apresenta atividade diferenciada para a oxidação do grupo $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2\text{OH}$ do etanol. O potencial para oxidação do grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ é deslocado para valores mais negativos com o aumento do teor de Ru comparado com a platina; contrariamente, o grupo CH_3 tem o potencial mais negativo para 8% de Ru (os catalisadores estudados foram $\text{Pt}_{0,85}\text{Ru}_{0,15}$ e $\text{Pt}_{0,92}\text{Ru}_{0,08}$). Estes dados foram descritos em termos de condições termodinâmicas desfavoráveis para dissociação desta espécie quando o eletrodo apresenta elevado teor de Ru [65] mostra que em baixos o Ru está totalmente recoberto por espécies oxigenadas. Neste trabalho também foi mostrado que o aumento do teor de Ru na Pt diminui a quantidade de adsorbatos hidrogenados, dificultando a redução do resíduo. A quantidade de etano formada é aumentada quando para altos teores de Ru. Pastor [63] num estudo de adsorbato de etanol também foi detectado metano e etano, o que comprova que além de CO_{ads} , adsorbatos de outra natureza também se encontram na superfície do eletrodo.

Outra hipótese para uma relativa melhora na atividade do PtRh para eletrooxidação de etanol se baseia em uma possível interação especial de adsorbatos do etanol com a superfície do Rh [66]. Neste ponto, tem-se demonstrado que eletrodos a base de Rh são bem ativo para clivagem da ligação C—C de etanol e acetaldeído, comparado com Pt pura, embora as vias reacionais que o Rh apresenta para estas duas espécies não convergem [66] e a importância do efeito eletrônico tem sido restrita a baixos potenciais assim como é para o mecanismo bifuncional. Para o acetaldeído, o Rh tem sido apontado ativo para clivagem da ligação C-C e seletivo para redução do grupo carbonil a metano; por outro lado, para o etanol,

seqüencial desprotonação desta molécula leva a formação de um particular e muito instável adsorbato oxametilcíclico, que logo é degradado para CO_{ads} .

Estudos com etanol isotopicamente marcado empregando DEMS [67] mostram que a clivagem C—C gera CO_2 do grupo do álcool e também CO_2 do grupo metil. Nesse trabalho é mostrado que metano é formado em grande extensão para baixos potenciais e, assim como etano. As etapas subseqüentes de oxidação do grupo metil para CO_2 só ocorrem em potenciais acima do requerido para oxidar o CO do grupo do álcool, mostrando que as etapas que levam o grupo metil para intermediários de oxidação a CO_2 são bem mais estáveis que o CO do grupo metil. Mas, esta técnica não fornece a identificação da natureza estrutural dos intermediários adsorvidos contendo C_1 que geram CO_2 . Neste ponto, Carol Korzeneiewski em um trabalho da eletrooxidação do etanol isotopicamente marcado, assistida com FTIRS in situ [68], mostra que o etanol em condições eletroquímicas de meio ácido, apresenta duas vias de formação de CO, nominalmente, uma via que emprega o carbono do grupo do álcool e, outra que emprega o carbono do grupo metil. Nesse artigo, os potenciais de trabalho para oxidação se limitaram até 0,6 V vs. ERH e concentrações entre 0,001 a 0,004 MolL^{-1} , tendo, portanto, a exclusiva formação de CO_2 .

No presente trabalho, estudou-se a eletrooxidação do etanol isotopicamente marcado em elevadas concentrações. O potencial também foi adequado para a formação de outros produtos de vias de reações paralelas da oxidação desse álcool.

1.4 Voltamograma da Pt policristalina em meio ácido

O comportamento eletroquímico da Pt policristalina em meio ácido já é bem conhecido na literatura [69-71]. Entretanto, alguns pontos importantes relacionados com a natureza das discussões apresentadas na secção 4, serão destacados no presente tópico do

ponto de vista de uma interpretação num nível molecular. Para tanto, o interesse mais geral nesse tema reside na observação de que as espécies geradas nos estágios iniciais da formação de filmes de óxidos superficiais na Pt são reagentes ativos para a oxidação de moléculas orgânicas, metanol, etanol, acetaldeído e CO, em especial via mecanismo Langmuir-Hinshelwood. O voltamograma da Pt em HClO_4 $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$ está registrado na **Figura 1.3** e as seguintes observações merecem ser abordadas, como abaixo.

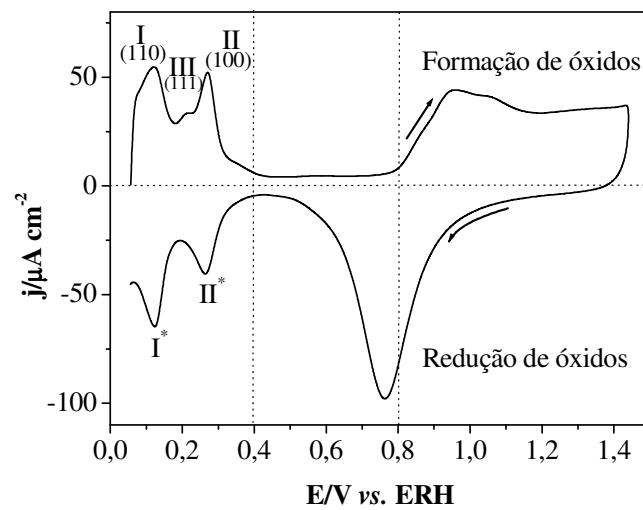


Figura 1.3: Voltamograma da Pt policristalina em HClO_4 $0,1 \text{ Mol. L}^{-1}$ com velocidade de varredura $|v| = 0,05 \text{ V s}^{-1}$, a 25°C .

A primeira região, compreendida entre $0,05 \text{ V}$ (potencial inicial) e $0,35 \text{ V}$, é conhecida como região de hidrogênio. As curvas desta região são teoricamente simétricas em relação à coordenada de potenciais e , se trata de um comportamento eletroquímico reversível para as reações de adsorção (equação 1.17, picos I e II) e dessorção (equação 1.18, picos I^* e II^*) de hidrogênio, de acordo com as reações abaixo:



Com base na teoria de Clavillier [69], para o comportamento eletroquímico nessa região, os picos I e I^* que surgem no voltamograma da Pt policristalina como exibido na

Figura 1.3, são as manifestações devido a interação do hidrogênio com as faces cristalográficas da platina com orientação (110) e os picos II e II* com os degraus (100). Nesta teoria quase não é possível se visualizar os picos das manifestações das faces (111) devido ao seu alto grau de reconstrução em meio ácido. Outra teoria desenvolvida para explicar os picos que surgem no voltamograma da Pt na região de hidrogênio considera que os picos I e I* ocorrem devido à fraca ligação do hidrogênio com a superfície da platina; e os picos II e II* são devido à ligação mais forte do hidrogênio com a superfície deste metal [70]. A teoria de Bewick pode ser unificada com a teoria de Clavilier desde que se assuma que os picos das faces (110) e (100) são os de interações fraca e forte, respectivamente.

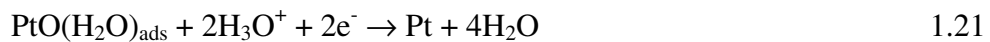
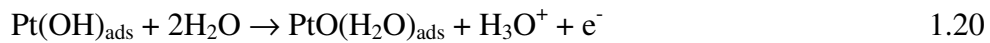
Dada a reação $\text{Pt} + \text{H}_3\text{O}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Pt-H}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$ para uma face cúbica de face centrada, a carga Q_{H}^0 , desenvolvida na oxidação de uma monocamada de hidrogênio é $210 \mu\text{C cm}^{-2}$, ou seja, $Q_{\text{H}}^0 = (d_{\text{átomo}})e_0$, onde $d_{\text{átomo}}$ é a densidade de átomos na superfície do eletrodo que é aproximado $1,36 \cdot 10^{15}$ átomo por centímetro quadrado e e_0 é a carga elementar do elétron, uma constante $1,6 \cdot 10^{-19}$ C. O valor $d_{\text{átomo}}$ é contribuição do peso das faces com orientações mais contributivas e a teoria ignora qualquer possibilidade de interação do hidrogênio com os degraus mais profundos da superfície, ou seja, numa superfície (110), por exemplo, a teoria não considera que o hidrogênio possa interagir com degraus mais profundos de uma segunda monocamada atômica.

Para valores de potenciais entre 0,35 e 0,85 V, **Figura 1.3**, o eletrodo de Pt apresenta visualmente um comportamento de um capacitor. Considere-se que neste intervalo de potenciais, não ocorrerem processos com transferência de carga ou processos faradaicos no sistema, ou seja, os sinais de corrente que aí se observa, são apenas de corrente capacitiva de carga e descarga da dupla camada elétrica devido à variação do potencial e, somente fenômenos de natureza difusional estariam envolvidos [70]. Nesta situação o eletrodo encontra-se idealmente polarizado.

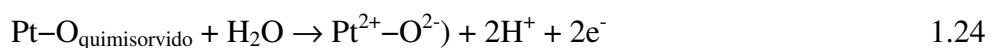
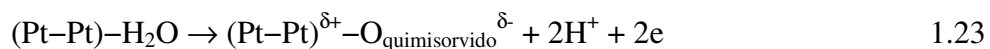
Para potenciais acima de 0,85 V, ver Figura 1.3, o eletrodo responde ao potencial aplicado e dá espaço para que ocorram reações químicas superficiais no eletrodo em solução [70], como mostra a equação 1.19:



Acima de 0,8 V até o potencial de inversão de varredura (1,45 V), outros processos faradaicos ocasionados da equação 1.19 pela perda de mais 1 elétron, ocorrem na superfície do eletrodo, formando espécies do tipo $\text{PtO}(\text{H}_2\text{O})$ (equação 1.20), as quais são reduzidas completamente (equação 1.21) na varredura inversa em potenciais próximos de 0,8 V [70]:



As etapas, bem como a natureza da camada de óxidos que se forma na superfície da platina, não são bem compreendidas. Jerkiewicz e colaboradores [71] aplicando as técnicas de voltametria cíclica, nonobalança eletroquímica de cristal de quartzo (EQCN) e espectroscopia de elétron Auger (AES), numa recente revisão propõem que em potenciais acima de 0,85 V vs. ERH, uma camada de óxidos do tipo $\text{Pt}-\text{OH}_2$ se forma numa etapa puramente de adsorção (equação 1.22) e, numa etapa posterior em potenciais acima de 1,15 V vs. ERH esta espécie sofre descarga produzindo a primeira monocamada de $(\text{Pt}-\text{Pt})\text{O}_{\text{quimisorvido}}$ (equação 1.23). A descarga superficial de mais uma molécula de água com posterior reorganização espacial, forma o sistema PtO entre os potenciais 1,15 e 1,4 V (equação 1.24). Esta interpretação se baseia no valor encontrado de 15.8 g mol^{-1} (EQCN) para o peso molecular desse óxido, como mostram as equações abaixo:

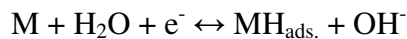


Neste mecanismo, a espécie OH_{ads} ou $(\text{H}_2\text{O})_{\text{ativada}}$ não consta como intermediários no processo de geração de óxidos superficiais. Uma formulação dos mecanismos básicos das reações interpretadas nesse trabalho [71] não se adequa bem para explicar as reações fundamentais em eletrocatalise de compostos orgânicos como formaldeído, acetaldeído, etanol e mesmo monóxido de carbono. Isto, principalmente, pela falta da definição de uma provável espécie nesse mecanismo [71] que possa ser encarada como potencial provedora do oxigênio externo necessário para impulsionar as reações básicas aqui no presente trabalho.

Ainda sobre a interpretação do voltamograma da Figura 1.3, no sentido de varredura catódica até 1,45 V, o limite de varredura está situado nas fronteiras de potencial de evolução de oxigênio molecular, equação 1.25, a qual representa a instabilidade do solvente água [71]:



e, na varredura catódica para potenciais cada vez mais próximo de 0,0V, acontece a reação de desprendimento de hidrogênio, como mostra o conjunto de equações 1.26 e 1.27.



e



ou



onde M representa o metal (substrato catalítico).

As etapas 1.26 são conhecidas por mecanismo Heyrosky e a etapa 1.27, por mecanismo Tafel [72(a)] e a seletividade para um entre os dois mecanismos, depende muito da natureza do substrato.

No voltamograma da Figura 1.3, todos estes fenômenos provavelmente ocorrem dentro dos limites de potencial entre 0,05 e 1,45 V e, depois retornado de 1,45 para 0,05 V

finalmente. A descrição em detalhes das reações de evolução de hidrogênio e de oxigênio não serão mostradas aqui neste trabalho.

CAPÍTULO II

2 TÉCNICAS

2.1 Voltametria Cíclica e Cronoamperometria

As bases teóricas da técnica da voltametria cíclica e cronoamperometria encontram-se descritas com detalhes na literatura [72,73,74]. Entretanto, serão mostradas algumas considerações importantes no equacionamento do problema de reações químicas com transferência de elétrons por controle de massa para as duas técnicas.

A equação que governa o transporte de massa da solução para a superfície do eletrodo é a equação 2.1 de Nerst-Plank, que, por simplicidade, escrita em uma dimensão apenas:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial c_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i c \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + c_i v(x) \quad 2.1$$

em que $J_i(x)$ é fluxo de espécie i (dado em $\text{Mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) de carga z_i ; D_i é o coeficiente de difusão (dado em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$); e $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ é o potencial elétrico relativo à distância x da superfície do

eletrodo; $\frac{\partial c_i(x)}{\partial x}$ é o gradiente de concentração; $v(x)$ é a velocidade com que um elemento de

volume se desloca pelo eixo x ; F é a constante de Faraday e R é a constante dos gases ideais.

Do lado direito da equação 2.1, o segundo e o terceiro termos se referem à migração e convecção, respectivamente e, o primeiro, se refere à difusão. A partir da adoção de medidas experimentais adequadas é possível controlar as contribuições de migração e convecção [73] e

a equação 2.1 ganha uma solução em aspecto especial que depende do interesse de interpretação de um particular sistema eletroquímico. A partir da Lei de Fick se escreve o termo de difusão:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial c_i(x)}{\partial x} \quad 2.2$$

onde para sistemas estacionários, no qual o consumo da espécie eletroativa ocorre nas vizinhanças do eletrodo e se propaga com o tempo, escreve-se a segunda Lei de Fick:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right) \quad 2.3$$

Se a taxa de transferência de elétrons é infinitamente rápida, é válida a seguinte equação 2.4:

$$E(t) = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \quad 2.4$$

onde E_0 é o potencial padrão da célula, C_O e C_R são, respectivamente, as concentrações de espécies oxidadas e reduzidas. Essas três equações (2.2, 2.3 e 2.4) são conhecidas como Primeira, Segunda e Terceira Equações Fundamentais da Cinética Eletroquímica de Difusão.

A partir dessas equações e assumindo-se algumas hipóteses de condições iniciais e de contorno [76], é possível se encontrar uma solução do problema e obter uma relação entre valores de corrente de pico I_p e taxa de variação do potencial v (dada em $V s^{-1}$), na forma da equação 2.5 [76]:

$$I_p \propto \sqrt{v} \quad 2.5$$

A técnica gerada é conhecida como Polarização Potenciodinâmica Cíclica, onde o potencial varia com o tempo (equação 2.6) gerando uma onda triangular:

$$E(t) = E_i \pm vt \quad 2.6$$

onde, parte-se da aplicação de um potencial inicial E_i até um potencial final E_f no decorrer de um tempo (t dado em segundo) e, a partir desse potencial final (potencial de inversão de varredura), retorna-se para o potencial inicial E_i no mesmo intervalo de tempo (t) transcorrido para o potencial E_f , como mostrado na equação 2.6, justificando os sinais mais e menos nessa equação.

A equação 2.5 é conhecida por Equação de Ilkovic.

Na descrição acima, o potencial é que varia com o tempo e a técnica permite o registro de I (corrente) em função de E (potencial). Por outro lado, quando se parte de um E_i

onde não ocorrem reações de interesse e, a partir deste se realiza um salto para um potencial E_f , onde a reação química de interesse ocorre e o mantém fixo por tempo previamente escolhido, a técnica é chamada de cronoamperometria (degrau de potencial), cujo aspecto matemático é ser representado pela equação 2.7 [76]:

$$j = nF \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \frac{C^S - C^{Sup.}}{\sqrt{t}} \quad 2.7$$

onde j é a densidade de corrente (corrente por unidade de área do eletrodo) e $C^{Sup.}$ é a concentração de espécie na superfície do eletrodo. Esta formulação matemática é conhecida como equação de Cottrell.

O princípio de funcionamento da voltametria cíclica consiste na aplicação de um potencial ao eletrodo, o qual é imerso em uma solução estacionária, medindo-se a corrente resultante de reações eletroquímicas. O potencial do eletrodo de trabalho é controlado por um potenciostato *versus* um eletrodo de referência, que não é afetado pelas condições de perturbações no eletrodo de trabalho. Um exemplo muito comum em medidas eletroquímicas é o eletrodo padrão de hidrogênio.

O estado interfacial do metal catalisador é uma função do potencial aplicado e criam-se sítios de reações químicas para espécies eletroativas. Assim, pode-se dizer que o potencial governa a carga do metal, a presença de adsorbatos (a exemplo o H adsorvido), a força da interação H₂O-metal, a formação de óxidos superficiais [76], etc. Este método fornece informação valiosa sobre a atividade de catalisadores em condições potenciodinâmicas. A resposta voltamétrica permite, portanto, estabelecer como o sistema em estudo reage sob condições de mudança de parâmetros, como potenciais de início de reação, potenciais de máxima atividade do catalisador.

A voltametria cíclica pode ser utilizada como ferramenta para conferir diagnósticos de fenômenos que ocorrem na interfase eletroquímica em condições de excitação, partindo-se, apropriadamente, de variáveis como velocidade de varredura e os

potenciais iniciais e finais. Assim, processos de oxidação e redução e fenômenos de adsorção/dessorção podem ser investigados por essa técnica [73].

A cronoamperometria, esse método é usado em estudos de eletrocatalise, com o intuito estabelecer se o sistema atinge um estado estacionário, e o valor da corrente para esse estado. Geralmente, trabalha-se com soluções de concentração alta da espécie ativa para diminuir a contribuição do processo de difusão. Por esta razão, diferente do método de pulso (para o qual se analisa a resposta do sistema em tempos muito curtos, em consequência os dados são livres de efeitos difusionais), para a cronoamperometria se trabalha com tempos de reações mais longo, na ordem de 30 minutos para qual o sistema atinge controle estacionário e as equações fundamentais ganham outro aspecto também particular como está mostrado na equação 2.7. A partir destas duas técnicas é possível conferir parâmetros cinéticos importantes com transferência de elétrons.

2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier in situ (FTIRS in situ)

Os detalhes dos fundamentos da técnica de Infravermelho estão extensivamente reportados na literatura [49,75,76]. Alguns pontos importantes, mas não com profundidade técnica, serão brevemente abordados aqui.

A teoria da regra de seleção para absorção de radiação no infravermelho por uma vibração molecular se baseia na alteração do momento dipolar elétrico da molécula, na ocasião de deslocamento dos átomos uns em relação aos outros, ou seja, quando do espalhamento da função de onda vibracional. Estas vibrações são “ditas” ativas ao infravermelho e supõe a geração de um campo eletromagnético oscilante devido à vibração de um dipolo variável, e vice-versa. Isto se dá mediante a interação entre uma molécula e um campo eletromagnético oscilante, para absorção ou emissão de um fóton com frequência, com

o momento dipolo transiente ou permanente, oscilando na mesma frequência do campo. A grandeza do dipolo de transição pode ser interpretada como medida da redistribuição de cargas que acompanha a transição, que será ativa (emitirá ou absorverá fótons) se a redistribuição de cargas que acompanha for dipolar o que implica se o momento da transição for diferente de zero a transição contribuirá para o espectro [75].

Para a técnica de FTIRS *in situ*, uma outra condição ocorre em virtude da radiação eletromagnética se propagar com uma componente paralela à superfície relativo ao plano de incidência (luz polarizada s). Esta componente da radiação sofre mudança de fase de 180° após a reflexão e, a outra componente com propagação perpendicular ao plano de incidência permanece finita e moléculas tendo momento dipolar ativo podem absorver radiação (luz polarizada p) [49]. As experiências eletroquímicas acompanhadas por espectroscopia no presente trabalho, permitiram o monitoramento tanto de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo quanto na solução.

No sistema de FTIRS *in situ*, a luz (radiação) é orientada por um sistema de espelhos planos que conduzem-na a ser incidida na superfície do eletrodo. O comportamento da radiação refletida é analisado em função da frequência.

Na superfície do eletrodo, a radiação que chega pode ter o comportamento influenciado por uma série de fenômenos que podem ocorrer devido à perturbação local do sistema eletroquímico, que pode ser provocado por uma alteração no potencial. Neste caso, espécies podem ser geradas, degradadas e, se apresentar grupamento(s) químico(s) específico(s), a espécie pode ser monitorada ao longo de uma faixa de potenciais a serem estabelecidos.

Um problema que ocorre aqui é devido a radiação que é incidida ser fortemente absorvida pelo solvente, normalmente água, que absorve no infravermelho médio. Em parte este problema é contornado com a utilização de sistema com configuração de camada fina.

Mas, infelizmente do ponto de vista eletroquímico, este tipo de recurso é concorrente ao acarretamento de alta resistência ôhmica do sistema, como pode ser visto na equação 2.10 [73,76]:

$$E_m = E_s^e - R_i I \quad 2.10$$

onde, I é a corrente elétrica; $R_i = \frac{\rho l_i}{A}$ é a resistência ôhmica do sistema, sendo ρ a resistividade do eletrólito; A é a área do eletrodo de trabalho; l_i é a distância entre o eletrodo de trabalho e plano do eletrólito onde se posiciona a ponta do eletrodo de referencia e, E_s^e e o potencial do eletrodo de trabalho para corrente igual a zero [73].

Outro problema decorre do fato que a estrutura da configuração de camada fina dificulta o transporte de íons para as proximidades do eletrodo que tem o estado de oxidação alterado com aplicação de potencial. O dimensionamento para este problema pode ser visualizada na **Figura 2.1**.

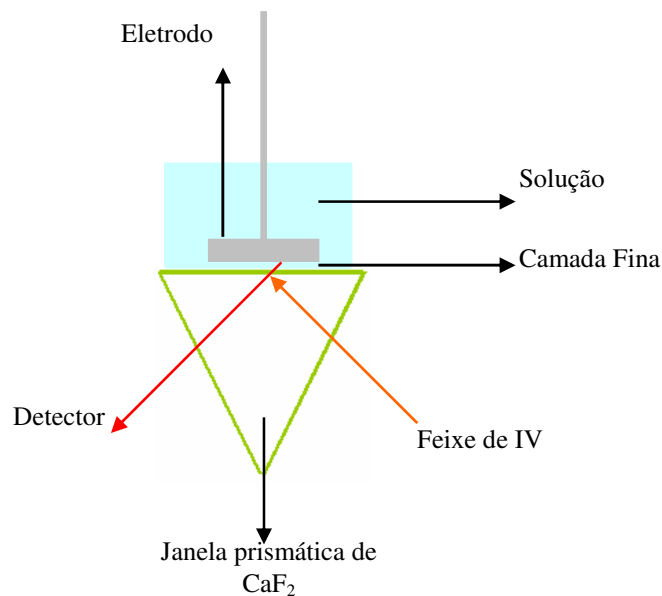


Figura 2.1: Esquema da posição do eletrodo na configuração de camada fina. A distância entre o terminal do eletrodo de referência e de trabalho é de aproximadamente 3 cm.

Para a obtenção dos espectros de absorbâncias, a remoção dos espectros do solvente, que em parte se consegue pela modulação do potencial. Assim, o potencial é alterado de um valor E_1 , onde a valor da reflectância é $R_1(\nu)$ para um valor E_2 onde a reflectância é $R_2(\nu)$ e os espectros finais são obtidos através de uma relação de reflectância ($\Delta R/R = R_2 - R_1/R_1$) nesses dois potenciais. A técnica de FTIRS adota um mecanismo de perturbação promovida por saltos de potenciais e recebe o nome de SNIFTIRS, que em Inglês significa Substractively Normalized Interfacial FTIR Spectroscopy [49].

CAPÍTULO III

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Medidas Eletroquímicas

Uma célula eletroquímica de três compartimentos, como mostrada na **Figura 3.1**, foi utilizada para as medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Para o eletrodo de trabalho, usou-se um disco de Pt lisa de área geométrica $0,78 \text{ cm}^2$ e fator de rugosidade 1,2. A área real desse eletrodo foi aferida a partir do cálculo da carga desenvolvida na dessorção de uma monocamada de hidrogênio, descontada da carga da dupla camada elétrica e considerando $Q_{\text{H, dessor.}} = 210 \mu\text{C cm}^{-2}$. O contra-eletrodo foi uma placa de Pt de $2,0 \text{ cm}^2$ de área geométrica. Todos os potenciais citados neste trabalho se referem ao eletrodo reversível de hidrogênio sempre preparados no mesmo eletrólito de suporte, HClO_4 $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$ (Aldrich® 99,99%).

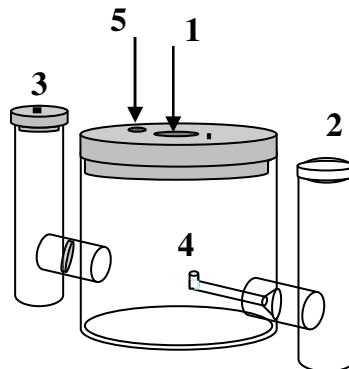


Figura 3.1: Representação esquemática da célula utilizada para as medidas eletroquímicas. Designação dos ícones com números: **1** é um orifício para inserção do eletrodo de trabalho; **2** entrada para o eletrodo de referência; **3** entrada para o contra-eletrodo; **4** capilar de Luggin; **5** canal para inserção de uma fina mangueira para desaeração (por onde a célula era alimentada com argônio). A célula era confeccionada em vidro pirex e tampa confeccionada em Teflon®. O volume total de contenção da célula é de aproximado 50 mL.

Antes de cada experimento, o eletrodo de trabalho sempre era aquecido ao rubro em chama de hidrogênio/ ar atmosférico durante 600 s. Em seguida, era resfriado em atmosfera de argônio durante mais 600 s. Imediatamente, o eletrodo já polarizado em 0,05 V,

era conduzido para a célula eletroquímica e logo registrados voltamogramas cíclicos apenas no eletrólito suporte, a fim de conferir o perfil reproduzível com base em voltamogramas apresentados na literatura [71,73]. Em seguida, o eletrodo permanecia polarizado em 0,05 V e suspenso da solução, assim, sendo cessado temporariamente o contato eletroquímico. Nessa ocasião, a espécie eletroativa (acetaldéido ou etanol) era inserida na célula e, imediatamente o eletrodo era mergulhado na célula (já polarizado) onde permanecia por 1200 s, sendo que este tempo era transcorrido sempre com gás argônio desaerando sobre a solução e mantido eletrodo atado na configuração de menisco pendente (assumindo que somente a superfície inferior do eletrodo tem contato eletroquímico). Após atingir esse tempo, o gás argônio era suprimido da solução, dependendo da natureza da medida eletroquímica, imediatamente eram registrados voltamogramas cíclicos ou cronoamperogramas.

Para as medidas com monóxido de carbono, o eletrodo era mantido polarizado em 0,05 V por 600 s com o monóxido de carbono sendo alimentado na célula eletroquímica; após esse tempo, o CO era suprimido da célula e argônio era injetado borbulhando na solução e, antes de completar 600 s nessa condição, o eletrodo era atado na configuração de menisco pendente. Após esse tempo eram registrados voltamogramas cíclicos. Todos os experimentos foram registrados com o auxílio de potenciostato modelo CV 50 W Voltametric Analyzer da BAS, sempre à temperatura ambiente do laboratório que era de $25 \pm 1,0$ °C.

O fator de normalização $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ para a conversão da intensidade de corrente (i) para densidade de corrente, j (corrente por área ativa do eletrodo) era utilizado apenas para o eletrodo de platina. A base desse cálculo não é suficiente para a normalização de eletrodos contendo Ru, como PtRu, para o qual parte significativa dos sítios ativos está recoberto por óxidos já na região de hidrogênio, tornando-se impossível assim estimar a área desses eletrodos por aquela metodologia. Para tanto, é possível contornar parte deste problema

utilizando-se o monitoramento da carga gerada na oxidação de uma monocamada de CO_{ads} , como segue:



ou seja, nessa reação há o dobro de cargas [(2)210 $\mu\text{C cm}^{-2}$] por mol de espécie do que quando a reação é dessorção de uma monocamada de hidrogênio.

As soluções de etanol (Cambridge Isotope Lab) e acetaldeído (Merck) eram preparadas com água Milli-Q (18.2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$). Para o preparo das soluções com acetaldeído, por este ser muito volátil (p.e. 21 °C) [77], alguns cuidados prévios eram adotados como forma de minimizar os efeitos de erros nas medidas de volumes molares desse composto. Neste trabalho, foi adotado o resfriamento prévio do recipiente (béquer) com gelo para logo após conter o acetaldeído ao ser pipetado para a fase de diluição nas proporções molares de trabalho.

3.2 Medidas de Espectroscopia (FTIRS in situ)

A célula utilizada para as medidas de FTIRS in situ tem sua fotografia real mostrada na **Figura 3.2**. A descrição em detalhes da técnica e da célula podem ser encontrada na literatura, como, por exemplo, na referência [76]. No entanto, a necessidade de aquisição de configuração de camada fina será previamente apresentada aqui.

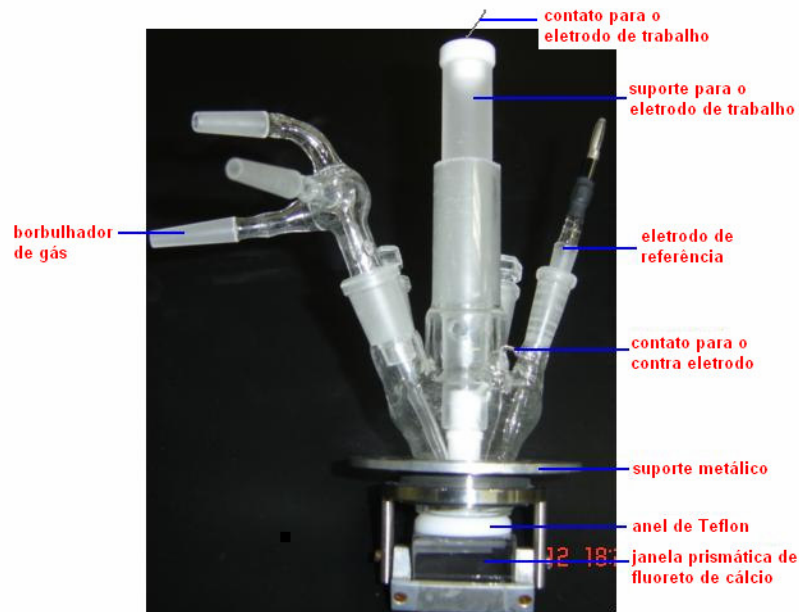


Figura 3.2: Fotografia real da célula utilizada para as medidas de FTIRS in situ. A descrição de alguns detalhes se encontra no corpo do texto e na referência indicada. O nível de volume entre o prisma e o suporte metálico compreende aproximado 10 mL, que era sempre a quantidade de solução de trabalho.

Após o eletrodo ter sido aquecido ao rubro na chama de hidrogênio durante 600 s, resfriado na atmosfera de argônio por mais 600 s, como era procedido para as medidas puramente eletroquímicas, ele foi imediatamente transferido para a célula de FTIRS in situ (**Figura 3.2**) e, já polarizado em 0,05 V, era logo imerso na solução e prensado sob a ação do próprio e o peso do cilindro de Teflon[®], contra a janela difratométrica (de fluoreto de cálcio ou seleneto de zinco), como esquematizado na **Figura 3.2**. Nessa condição, o eletrodo permanecia durante 1200 s. Este tempo foi transcorrido com a solução sendo desaerada com argônio injetado sobre a mesma, como era procedido com as medidas eletroquímicas. O tempo de 1200 s foi sempre suficiente para a aquisição de condições estáveis de camada fina, o que era conferido mediante exame sequencial de espectros no mesmo potencial de adsorção (single beam).

Para todas as medidas de FTIRS in situ o potencial de referência era 0,05 V e, com a programação de potencial para saltos sucessivos de 0,05 V, entre um potencial e outro, os potenciais de trabalhos se estenderam sempre até 1,45 V.

O sistema de FTIRS in situ era equipado com um espectrômetro Nicolet Nexus-670, com um detector MCT (telureto de cádmio e mercúrio), o qual era resfriado com nitrogênio líquido. O controle de potencial foi feito com o uso de um potenciostato Wenking POS 73 e um gerador de funções Prodis 1/161. Foi empregado sempre um campo de radiação eletromagnética polarizada “p” (com base na teoria de seleção de superfície à radiação infravermelha, este tipo de radiação interage com espécies adsorvidas e em solução).

A resolução dos espectros é de $8,0 \text{ cm}^{-1}$ e estes foram coletados sempre a partir da média de um total de interferogramas em conveniência com a medida espectroeletróquímica de interesse.

Assim, para as medidas de eletrooxidação de acetaldeído, os espectros continham os resultados da média de 16 interferogramas ($\approx 8 \text{ s}$ mais 3s de tempo para o curso de salto entre um potencial e outro). A escolha deste valor em número de interferogramas está relacionada ao fato de, aparentemente, não haver acúmulo de produtos na camada fina. Por outro lado, para o etanol os espectros foram resultante da média de um total de 32 interferogramas. Da mesma forma como a programação de potencial para a eletrooxidação do acetaldeído, o tempo de transição de potencial era de 3 s. Todos os espectros apresentados neste trabalho foram calculados a partir de espectros coletados em dois potenciais diferentes [49]:

$$\Delta = (R - R_o) / R_o \quad 3.1$$

onde, Δ é absorção, R_o é o espectro no potencial de referência (onde eram registrados o singles beams) e R é um espectro em um potencial de trabalho qualquer.

Pela equação acima, se $R_0 > R$, o espectro apresenta bandas negativas e significa que espécies são produzidas no potencial em que R foi coletado e, se $R_0 < R$, o espectro apresenta agora bandas positivas e espécies são consumidas no potencial em que R foi coletado. As bandas bipolares são características de espécies que existem nos dois potenciais e apresenta uma variação de frequência pela mudança de potencial [49].

O processo de limpeza das vidrarias constituía das seguintes etapas: banho em solução de permanganato de potássio (1,500 g de KMnO_4 mais 2,000 g de KOH para 1,0 L solução); em seguida banho em solução piranha (20,0 mL de H_2SO_4 concentrado mais 100,0 mL H_2O_2 para 1,0 L solução). Cada banho durava sempre 6 h.

3.3 Preparo dos Eletrodepósitos PtRu

Tabela 3.1: Condições experimentais de eletrodeposição Pt e Ru.

Condições/Eletrodos	Eletrodo 1	Eletrodo 2	Eletrodo 3
$[\text{H}_2\text{PtCl}_6]$	0,02 Mol L ⁻¹	0,02 Mol L ⁻¹	0,01 Mol L ⁻¹
$[\text{RuCl}_3]$	0,01 Mol L ⁻¹	0,02 Mol L ⁻¹	0,02 Mol L ⁻¹
E/ V vs. ERH	0,2	0,2	0,0
Tempo/s	300	300	300
Composição (EDX)	Pt _{0,75} Ru _{0,25}	Pt _{0,75} Ru _{0,25}	Pt _{0,60} Ru _{0,40}

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Eletrooxidação de Acetaldeído

4.1.1 Dados de Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos a $|v| = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ para a eletrooxidação do acetaldeído nas concentrações 0,005, 0,01 e 0,05 Mol L^{-1} em meio de ácido perclórico, HClO_4 , 0,1 Mol L^{-1} em Pt policristalina estão mostrados na **Figura 4.1**. Características de sistemas com mais de um passo de reação ou sistemas que formam várias espécies nas fronteiras do eletrodo [78], nesses voltamogramas podem ser percebidas três regiões bem destacadas [12]. Visualizando esses voltamogramas no sentido para valores crescente de potencial, a primeira região a ser destacada situa-se entre o potencial inicial (0,05 V) até 0,57 V. Esta região ocorre nas chamadas regiões de hidrogênio e dupla camada elétrica no voltamograma da Pt policristalina pura (**Figura 1.3**, pág. 25) e percebe-se um bloqueio parcial dos sinais de adsorção de hidrogênio nesse voltamograma para essa região.

Para a concentração do aldeído 0,05 Mol L^{-1} , aparentemente não há reações com transferência de elétrons na região entre 0,05 e 0,57 V (ver inserção na **Figura 4.1**). Tendo em vista que esta região é governada pelo comportamento da interação do hidrogênio com a superfície do eletrodo [69], este comportamento de bloqueio pode ser racionalizado com base em mecanismo que envolve a interação forte do acetaldeído ou fragmentos moleculares deste com a superfície do eletrodo, contra o deslocamento de hidrogênio nessa faixa de potenciais. Sendo assim, aparentemente, o hidrogênio adsorvido não atua como bloqueador dos sítios superficiais da platina que logo são ocupados parcialmente por acetaldeído ou por fragmentos desta molécula e, como pode ser visto na inserção da **Figura 4.1**, a mais intensa supressão dos sinais de adsorção/ dessorção de hidrogênio ocorre para voltamogramas da eletrooxidação do acetaldeído com mais elevada concentração.

A segunda região do voltamograma apresenta uma onda voltamétrica que surge próximo de 0,58 V, cresce ligeiramente até 0,88 V e se mantém num patamar até 1,0 V. Por último, esta onda em 1,0 V cresce rapidamente e atinge um pico máximo em 1,24 V e, começa a cair até o potencial de inversão de varredura em 1,45 V. Este aspecto caracteriza a terceira região no voltamograma para a oxidação do acetaldeído.

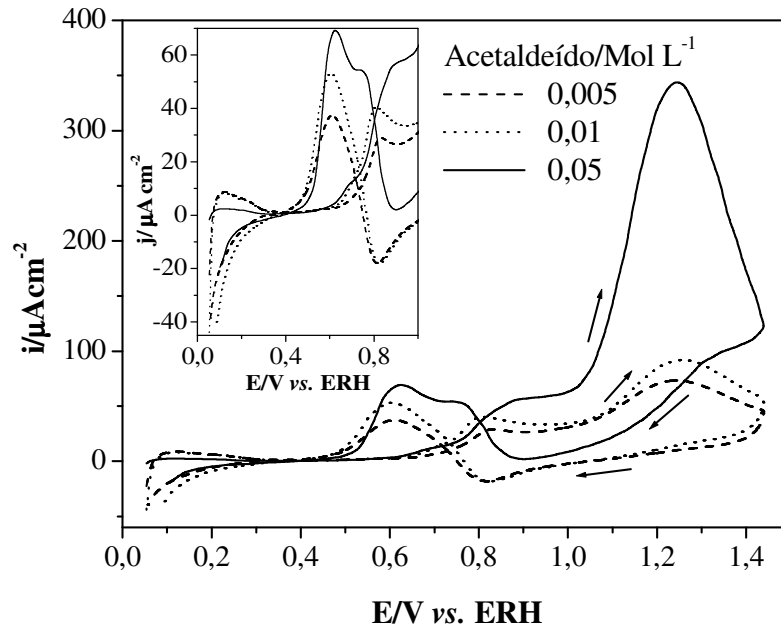


Figura 4.1: Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação do acetaldeído em HClO_4 0,1 Mol L^{-1} na superfície da Pt policristalina. A velocidade de varredura é $|v| = 0,02 \text{ V s}^{-1}$, a 25°C . As concentrações do aldeído estão indicadas na própria figura.

Na varredura inversa nesta mesma figura (sentido catódico), após o potencial de restauração da camada de óxidos superficiais na platina próximo de 0,87 V, se observa corrente de oxidação (com picos duplos para o voltamograma do acetaldeído 0,05 Mol L^{-1}), exibindo máximos em 0,75 e 0,62 V. No curso de potenciais menos positivo, a corrente cai lentamente para valores negativos a partir de 0,31 V até o potencial final 0,05 V, configurando o predomínio de processos de redução.

Quando se compara o perfil do voltamograma apresentado nessa figura com o da **Figura 1.3** entre os potenciais 0,05 e 0,4 V, isto indica que o acetaldeído, de fato, apresenta

forte interação com a superfície da Pt em baixos potenciais ainda na região de adsorção/dessorção de hidrogênio, como já foi observado para as faces Pt(100) e Pt(111) [14] e, somente para valores de potenciais acima de 0,57 V, o voltamograma exibe sinais de corrente apreciável, esta já podendo ser associada com processos de eletrooxidação do acetaldeído. Como pode ser visto na **Figura 4.1** em 0,6 V, o aumento da concentração do acetaldeído em solução coincide com um aumento de corrente para este potencial, mostrado no detalhe da inserção na mesma figura.

Para as concentrações de acetaldeído 0,005 e 0,01 Mol L⁻¹, os voltamogramas são similares em quase todo o curso da curva voltamétrica. Já para a concentração 0,05 Mol L⁻¹, ocorre um crescimento e queda muito rápidos de corrente entre os potenciais 1,0 e 1,45 V e, isto não é observado nos voltamogramas da eletrooxidação do acetaldeído nas concentrações 0,005 e 0,01 Mol L⁻¹. Nessa faixa de potencial (entre 1,0 e 1,45 V), essa característica incomum pode estar associada com mudanças na distribuição espacial de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo, as quais acontecem em baixos potenciais e são rapidamente removidas em potenciais elevados. Este argumento também se apóia na observação de altos valores de corrente no potencial de inversão de varredura, quanto mais alta for a concentração do acetaldeído em solução, ou seja, para altas concentrações de acetaldeído (0,05 Mol L⁻¹ ou maiores do que esta, mas não mostradas), nem todas as espécies adsorvidas são consumidas até o potencial de inversão (1,45 V), caracterizando assim uma saturação mais intensa dos sítios ativos do eletrodo, comparado ao que acontece com o voltamograma da oxidação do acetaldeído nas concentrações 0,005 e 0,01 Mol L⁻¹. Este comportamento sugere que na faixa de potenciais entre 0,9 e 1,45 V anódico, os processos reacionais de oxidação que aí ocorrem são controlados pelo acesso do acetaldeído à interfase eletrodo/solução. Ou, por outro lado, os altos valores de correntes observados apenas no voltamograma da eletrooxidação do acetaldeído na concentração 0,05 Mol L⁻¹ na referida faixa de potenciais, possa estar

associada a mudanças no mecanismo de oxidação dessa molécula. Mas, este ponto será discutido com detalhes na item 4.1.2.

Esta interpretação permite inferir que, para as concentrações de acetaldeído 0,005 e 0,01 Mol L⁻¹, a cobertura por espécies adsorvidas é quase completamente oxidada até o potencial de inversão, e as correntes observadas na varredura inversa, devido à redução de óxidos e oxidação de espécies adsorvidas [71] são menos competitivas e, prevalece a corrente de redução de óxidos com um pico de mínimo em 0,8 V. Contrariamente, no voltamograma do acetaldeído na concentração 0,05 Mol L⁻¹ no qual possivelmente não há consumo completo de espécies adsorvidas, para essa situação se observa menores valores de corrente de redução de óxidos, devido à seqüencial oxidação de espécies adsorvidas, após a liberação de sítios livres da platina, que acontece logo abaixo do potencial de início de redução de óxidos superficiais deste metal, próximo de 1,0 V (**Figura 1.3**, varredura catódica). Como está mostrado na inserção da **Figura 4.1**, em baixos potenciais o acetaldeído apresenta forte interação com a superfície da platina. Esta interação é diminuída com o aumento do potencial, condições nas quais prevalece a interação com a água. Assim, na varredura inversa e logo após a redução de óxidos superficiais, provavelmente, o acesso do acetaldeído é mais competitivo com a interação da água e se volta a observar novamente corrente de oxidação na varredura catódica.

4.1.2 Dados de FTIR in situ e cronoamperometria

A descrição fenomenológica do ponto de vista de voltametria, como apresentada acima, não permite um entendimento em nível molecular de processos que ocorrem ao longo do curso da varredura de potencial. Como ferramenta que auxilia nesta dificuldade, a FTIRS in situ de reflectância externa, fornece detalhes em nível molecular de processos que ocorrem

na interfase eletrodo/solução, podendo a espécie estar dissolvida na camada fina ou adsorvida na superfície do eletrodo.

Os espectros tomados para a eletrooxidação do acetaldeído nas concentrações 0,01 Mol L⁻¹ durante a varredura anódica e catódica estão mostrados na **Figura 4.2(a)** e **(b)**. Para as concentrações 0,01 e 0,05 Mol L⁻¹ (espectros não mostrados para esta última), as intensidades das bandas em 2343 e 1280 cm⁻¹, são características do modo de frequência de estiramento assimétrico (O=C=O) do CO₂ e do estiramento do C–O do ácido acético [12,61] e foram monitoradas ao longo de todos os saltos de potenciais e estão apresentadas na **Figura 4.3(a)** e **(b)**, na forma de intensidade da banda de absorbância integrada e, adicionalmente, nessa figura também constam as intensidade da bandas de absorbância integradas (em 2021 e 1805 cm⁻¹), associadas, respectivamente a CO linear ou axialmente adsorvido (CO_L) e ao adsorvido no modelo ponte (CO_B, B de bridge em Inglês) [36,79], as quais serão posteriormente discutidas. As outras bandas que surgem nos espectros da **Figuras 4.2(a)** e **(b)**, por estarem mais bem resolvidas, serão discutidas com detalhes com base em espectros de outras figuras.

Nota-se nas **Figuras 4.2** ou **4.3(a)**, que o dióxido de carbono é o único produto detectado durante a eletrooxidação de acetaldeído em 0,01 Mol L⁻¹. O ácido acético é pouco formado a partir da eletrooxidação do acetaldeído na concentração 0,05 Mol L⁻¹ (**Figura 4.3(b)** e será mostrado em espectros posteriores). Estes resultados foram também foram obtidos por Rasch e colaboradores [12], onde o CO₂ foi o único produto da oxidação detectado para a concentração de acetaldeído 0,01 Mol L⁻¹, ambos CO₂ e ácido acético são produzidos do acetaldeído nas concentrações 0,1 e 1,0 Mol L⁻¹. Na **Figura 4.3**, a intensidade da banda de absorbância integrada do ácido acético é multiplicada pelo fator 5 e o perfil geral da curva gerada da intensidade da banda integrada em função do potencial, é similar ao perfil dos voltamogramas apresentados na **Figura 4.1**. A invariância de ν (número de onda) com E

(potencial elétrico) para a banda em 2343 cm^{-1} e 1660 cm^{-1} mostra que a tanto a molécula do CO_2 e a água (banda em 1660 cm^{-1} , devido à deformação angular) não estão em contato direto com a superfície do eletrodo.

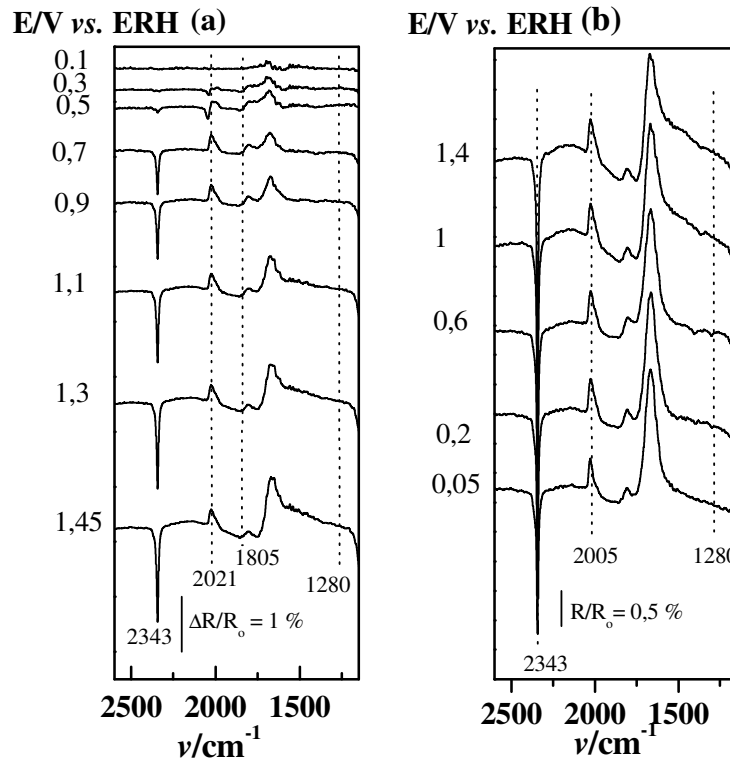


Figura 4.2: Espectros de FTIRS in situ para eletrooxidação de acetaldeído na concentração $0,01\text{ Mol L}^{-1}$ em $\text{HClO}_4\ 0,1\text{ Mol L}^{-1}$ em Pt policristalina pura, a 25°C . (a) varredura anódica; (b) varredura catódica. Todos os espectros foram registrados a partir da média de 16 interferogramas. O espectro de referencia foi coletado em $0,05\text{ V}$, sendo que os potenciais de trabalho eram estabelecidos com saltos sucessivos de $0,05\text{ V}$.

Para a concentração $0,05\text{ Mol L}^{-1}$ de acetaldeído, ácido acético é formado a partir de $0,8\text{ V}$ (sentido crescente de potencial) o que permite garantir que este produto é um dos contributivos para a onda anódica acima deste potencial no voltamograma da **Figura 4.1**. Na varredura inversa (concentração $0,05\text{ Mol L}^{-1}$), relativa às intensidades de bandas do CO_2 e do ácido acético (**Figura 4.3(b)**), o perfil da curva das intensidades de bandas integradas do ácido acético acompanha semelhantemente às curvas voltamétricas, indicando que esta

espécie também é gerada neste sentido de varredura de potencial e contribui necessariamente para a definição do perfil voltamétrico da **Figura 4.1**.

A produção de ácido acético a partir da eletrooxidação do acetaldeído na concentração $0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ em potenciais acima de $0,8 \text{ V}$ pode ser um forte indicativo de que o aspecto do voltamograma do acetaldeído na referida e acima dessa concentração, entre os potenciais $1,0$ e $1,45 \text{ V}$, de fato estar associado com mudanças no mecanismo da eletrooxidação do acetaldeído, como aponta a **Figura 4.3(b)**.

Continuando a descrição da **Figura 4.2**, em $0,3 \text{ V}$ há uma banda bem definida em 2021 cm^{-1} que é associada ao modo de vibração de estiramento do CO linearmente coordenado à superfície da platina [7,14]. O caráter bipolar desta banda é indicativo de comportamento de modo de vibração de espécie que já existe no potencial de referência ($0,05 \text{ V}$) [49] e a partir de $0,5 \text{ V}$ a intensidade do caráter bipolar diminui com o aumento do potencial e, desaparecendo completamente em $0,8 \text{ V}$.

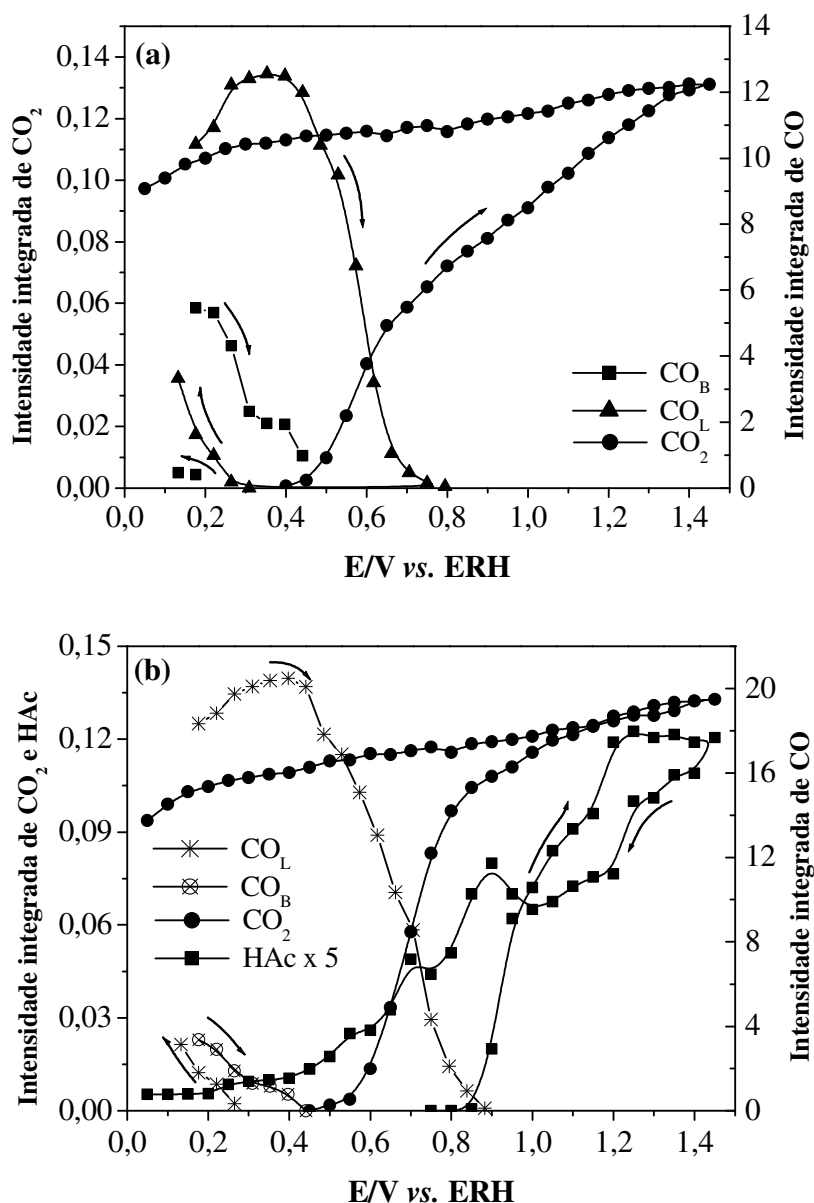


Figura 4.3: Curvas de intensidade das bandas integradas das absorvâncias de CO e CO_2 e ácido acético (HAc) em função potencial da para eletrooxidação do acetaldeído nas concentrações: (a) 0,01 e (b) 0,05 Mol L^{-1} . Os dados da **Figura 4.3(a)** foram extraídos da **Figura 4.2(a)/(b)** e da **Figura 4.3(b)** os correspondentes espectros não são mostrados (mas parcialmente estão apresentados na **Figura 4.6**).

Uma observação que pode ser destacada de imediato é com relação à diminuição progressiva da intensidade da banda em 2021 cm^{-1} a qual coincide com a evolução da banda que surge em 2343 cm^{-1} do CO_2 . Para melhor visualização deste efeito, a **Figura 4.3(a)/(b)**

traz as curvas de intensidade de bandas integradas para 2021 e 1845 cm^{-1} que são associadas ao CO linearmente coordenado (CO_L) e na forma de ponte (CO_B), em conjunto com as intensidades das bandas integradas de CO_2 e ácido acético (HAc), todas estas bandas para duas concentrações de acetaldeído (0,01 e 0,05 Mol L^{-1} da **Figura 4.3(a)** e **(b)**). Percebe-se na **Figura 4.3(a)** relativo à concentração de acetaldeído 0,01 Mol L^{-1} que a produção de CO_2 começa a partir de 0,45 V e aumenta muito rapidamente até 0,65 V. A partir deste potencial, a intensidade para essa banda se mantém crescente agora um pouco mais lentamente até 1,45 V. O começo da evolução da banda de CO_2 , aproximadamente, surge no mesmo potencial no qual a banda de CO_L é pronunciadamente consumida. Por outro lado, a intensidade da banda integrada de CO_L se inclina ligeiramente para mais altos valores de intensidade entre 0,05 e 0,15 V; enquanto o perfil da curva da intensidade da banda integrada de CO_B decresce fortemente nesse intervalo de potencial, o qual está bem abaixo do potencial de início de formação de CO_2 . Este fato tem sido atribuído à conversão de CO_B na forma CO_L ($\text{CO}_B \rightarrow \text{CO}_L$) em baixos potenciais [80]. O CO linearmente coordenado ocupa 1 sítio do substrato e, frente à perturbação do potencial elétrico externo, esta espécie é mais estável a ser eletrooxidada a CO_2 do que o CO_B , o qual, por sua vez coordena-se a dois sítios do substrato [37], mas este ponto ainda não é claro na literatura.

A conversão do CO adsorvido do modelo ponte para a forma linear provoca um aumento do acúmulo desta última espécie na superfície do eletrodo. Um fenômeno paralelo é observado com a pré-concentração do CO em função do potencial, que se manifesta na forma de deslocamento do centro da frequência do número de ondas para valores mais altos com o aumento do potencial. Este efeito é tradicionalmente tratado em termos de intensificações nos acoplamentos dipolo-dipolo dinâmicos de moléculas vizinhas do CO e, este efeito aumenta com o potencial (efeito Stark, i.é, acoplamento químico) ou mesmo efeito de retrodoação de elétrons (i.é, acoplamento vibracional) [81]. Por outro lado, tem-se sugerido que a pré-

concentração, i.e., o acúmulo de CO se dá com a formação de ilhas de população desta espécie [82]. Este fato fica mais bem discutido como está sugerido na **Figura 4.4** que mostra a variação da frequência da banda do CO com o aumento do potencial do eletrodo para o CO que é adsorvido direto e o CO que é gerado do acetaldeído. Essa figura mostra que a frequência do modo vibracional do CO_{ads} se deslocada para valores mais altos ainda com o início da reação de oxidação CO, o que pode indicar que o processo da oxidação se dá provavelmente pelas bordas das ilhas do CO [82] e isto não afeta as interações sentidas pelo CO que está no centro da ilha.

A interpretação desse efeito poderia ser racionalizado com a possibilidade de o centro da ilha do CO não ter o grau de cobertura afetado com o início da eletrooxidação do CO, embora o grau de recobrimento total do eletrodo tenha diminuído a partir do potencial onde o CO_2 começa a ser formado, como mostra a **Figura 4.3(a)/(b)**. Assim, enquanto para o CO que é adsorvido direto se tem que o centro de frequência da banda se desloca para valores menores com o início da formação do CO, isto não se verifica para o CO que é gerado da molécula do acetaldeído. Todavia, isto pode está relacionado ao mecanismo diferenciado para formação do agregado e oxidação do CO, dependendo do modo de admissão e origem desta espécie. Mas, esta interpretação não leva em conta que não há reposição de CO da monocamada previamente adsorvida; enquanto que para o CO que é gerado do acetaldeído, após a liberação de sítios ativos, este poderá ser re-ocupada tanto por moléculas de água quanto por mais adsorbato do acetaldeído.

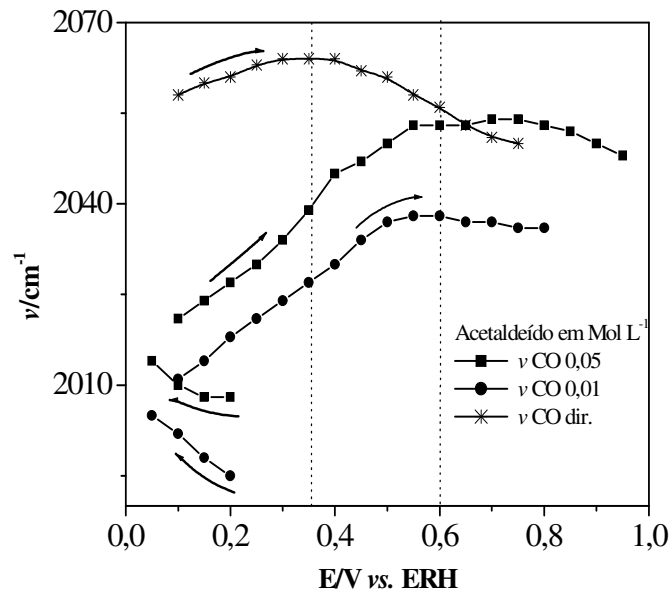


Figura 4.4: Localização do centro de frequência das bandas de CO_L em função do potencial anódico e catódico, para o CO gerado da eletrooxidação do acetaldeído nas concentrações 0,01 e 0,05 Mol L^{-1} e CO adsorvido direto. Dados se referem a **Figura 4.3(a)** e **(b)**.

Ainda da **Figura 4.3**, no potencial de inversão para valores menos positivos que 0,45 V, a intensidade da banda do CO_L volta a crescer mostrando que após a superfície da platina ser restaurada da camada de óxidos, como havia sido interpretado para os voltamogramas da **Figura 4.1**, a superfície do eletrodo torna-se reativa e mais CO é gerado em baixos potenciais, regenerando à banda (em 2021 cm^{-1}) o caráter bipolar como pode ser visto nas **Figuras 4.2**. Especialmente, para o CO que é novamente adsorvido, percebe-se (**Figura 4.4**) que o valor do centro de frequência do número de onda da banda de CO_L aumenta com o incurso do potencial para valores menos anódicos, o que mostra que o grau de recobrimento por CO tem um papel importante nesse efeito e, ainda sugerir que o CO se adsorve e forma ilhas, cujo grau de recobrimento aumenta agora com o incurso do potencial para valores menos anódico (entre 0,35 e 0,05 V). Assim, este efeito no modo de frequência do CO não poderá ser tratado apenas em termos de efeito do potencial.

Neste ponto, do paralelismo quanto às intensidades das bandas do CO_2 e CO na **Figura 4.3(a)/(b)** nos potenciais 0,8 e 0,85 V, respectivamente, verifica-se que toda a fonte de

espécies responsáveis pela banda em 2021 cm^{-1} já é completamente esgotada e a banda em 2021 cm^{-1} na **Figura 4.2(a)** já não exibe mais o caráter bipolar a partir de $0,7\text{ V}$. No entanto, o perfil vertical da curva de intensidade da banda do CO_2 (em 2343 cm^{-1}) entre $0,8$ e $1,45\text{ V}$ na **Figura 4.3**, indica ainda a produção desta espécie, ou por outro lado, as configurações de camada finas impõem condições de difusão dificultada do CO_2 para o interior da solução. A visão descritiva para estas duas hipóteses fica evidente como mostrado na **Figura 4.5**.

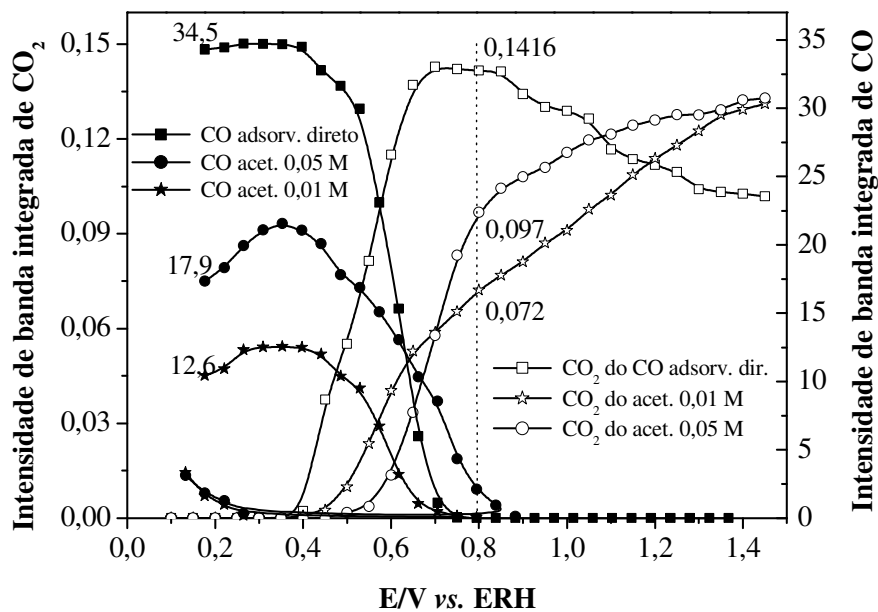


Figura 4.5: Curvas de intensidade de bandas integradas das absorbâncias do CO e CO_2 originados da eletrooxidação de uma monocamada de CO_{ads} e CO_2 da eletrooxidação de acetaldeído. As respectivas concentrações do acetaldeído estão indicadas na própria figura.

Em adicional, a **Figura 4.5** traz um experimento da oxidação do CO adsorvido direto da solução. Para tanto, esse foi admitido em solução durante 600 s mantido o potencial fixo em $0,05\text{ V}$. Em seguida, com o potencial mantido em $0,05\text{ V}$, o CO foi substituído por Ar borbulhado na solução por mais 600 s até que todo CO fosse removido da solução. Com a programação de potencial para saltos de $0,05\text{ V}$ sucessivos, os espectros foram coletados a partir da média de 16 interferogramas, até o potencial final de $1,45\text{ V}$, onde já não havia mais CO na superfície do eletrodo. Esses espectros não são apresentados aqui no presente trabalho, mas o resultado de intensidade de banda integrada consta na **Figura 4.5**.

No conjunto de informações dessa figura são mostradas também as intensidades da banda de absorvância integrada do CO₂ originados de diferentes concentrações de acetaldeído e da eletrooxidação de uma monocamada de CO adsorvido direto da solução em 0,05 V, todas em função do salto de potencial, conjuntamente com as respectivas intensidades de bandas integradas do CO_L. Como pode ser notado, para todas as situações, em 0,8 V os sinais relativos ao CO já são nulos. Para esse potencial, a curva relativa ao CO₂ gerado da eletrooxidação da monocamada de CO, cai lentamente indicando que o CO₂ já não é mais formado em potenciais subseqüentes e, por conta da difusão do CO₂ da camada fina, a intensidade do sinal do CO₂ diminui gradativamente com o tempo (O tempo transcorrido para os saltos sucessivos de potenciais durou ≈180 s entre 0,8 a 1,45 V). Por outro lado, as intensidades das bandas integradas do CO₂ formado a partir da eletrooxidação do acetaldeído, aumentam além do potencial onde todo o CO já foi completamente consumido.

Para a eletrooxidação do acetaldeído esta situação sugere a existência de fonte geradora de CO₂ que não exibe sinal em 2021 e/ou 1805 cm⁻¹ (ver **Figura 4.2(a)**). Nota-se pela **Figura 4.5** que um possível aprisionamento do CO₂ devido à configuração de camada fina não é suficiente para explicar a inclinação característica de formação de CO₂, onde já não mais se observa o caráter bipolar da banda em 2021 cm⁻¹ **Figura 4.2(a)**. Portanto, a hipótese da existência de uma fonte que gera CO e não exibe banda em 2021 cm⁻¹ parece mais consistente. Estes dados podem ser mais bem compreendidos quando se compara as intensidades das bandas de absorvâncias integradas dos CO de cada fonte (adsorvido direto ou se vem do aldeído) com as respectivas intensidades de bandas integradas dos respectivos CO₂ gerados de cada fonte e, cruzados entre si os valores obtidos, como está na **Figura 4.5**.

Para o CO adsorvido direto, em 0,1 V a intensidade da banda integrada é máxima de 34,5 u.a (valor arbitrário para propósito de comparação) e a respectiva intensidade de banda integrada CO₂ relativo a esse CO, gerado até 0,8 V é de 0,142 u.a. Para o CO gerado da

degradação da molécula do acetaldeído, com intensidade de banda integrada de 17,48 e 12,6 u.a. em 0,1 V, as respectivas intensidades das bandas integradas para o CO₂ são 0,097 e 0,072 u.a. relativo às concentrações de acetaldeído 0,05 e 0,01 Mol L⁻¹, respectivamente. Como as condições experimentais, como janela difratométrica e abertura de infravermelho e o ângulo de incidência do feixe de radiação de infravermelho são as mesmas para as medidas mostradas na **Figura 4.5**, é de se esperar que para um dado potencial no qual já existe a eletrooxidação de CO, as quantidades de CO₂ sejam proporcionais as respectivas intensidades de bandas integradas para CO na superfície do eletrodo, ou seja, em 0,8 V para CO adsorvido direto se tem 0,142 u.a de intensidade de banda integrada para CO₂. Assim, para o CO gerado da degradação do acetaldeído 0,05 e 0,01 Mol L⁻¹, esperar-se-iam 0,0718 e 0,0517 u.a, respectivamente, de intensidade da banda integrada para os respectivos CO₂. No entanto, os valores medidos, como pode ser visto na **Figura 4.5**, fornecem 0,097 e 0,072 u.a de intensidades das bandas de absorbâncias integradas, respectivamente para os CO₂ das concentrações de aldeído 0,05 e 0,01 Mol L⁻¹, ou seja, um valor acima da ordem de 35,0 e 39,3% do valor que se poderia esperar. Este valor é ainda maior quanto mais alta for a concentração de aldeído em solução. Este cálculo considera somente o CO₂ que é monitorado na forma de intensidade de banda integrada e, não se levando em consideração as condições reais de difusão do CO₂ da camada fina. Se este cálculo for efetuado para o que ocorre em 1,2 V, por exemplo, o valor da intensidade de banda de absorbância integrada de CO₂ mais que duplica com relação ao valor esperado.

Como se sabe, a molécula do acetaldeído contém 2 carbonos. Caso os valores de bandas de absorbâncias integradas calculados a partir da integração das intensidades das bandas de absorbâncias medidas refletem as condições finais que as moléculas do acetaldeído encontram para adsorção, dissociação e geração de CO₂, serão feitas algumas considerações com base nos espectros já apresentados e na **Figura 4.5**.

A partir da comparação acima se pode sugerir que de fato com consumo da cobertura de CO da superfície do eletrodo, há seqüencial reposição de acetaldeído na interfase eletrodo/solução. Por outro lado, se a intensidade de banda integrada do CO que se observa na **Figura 4.5**, é resultante da reatividade para geração de CO originado da carbonila, o destino do carbono do grupo metil é desconhecido. Assim, na realidade, as intensidades de bandas integradas de CO originado da degradação do acetaldeído seriam de fato mais baixas do que se os dois carbonos da molécula de acetaldeído fossem base para formação de CO₂ tendo como intermediário de reação o CO monitorado como intensidade de banda da absorbância integrada, considerando a cálculo para 0,8 V. Mas, neste caso, ter-se-iam que estimar os valores por perdas de massas devido à formação de metano na região de hidrogênio, como foi obtido para catalisadores de Rh para eletrooxidação de acetaldeído [57], Pt e PtRu para eletrooxidação de etanol [57,63,67]. No caso, se os dois carbonos da molécula do acetaldeído geram CO, os valores de intensidades de banda integrada de CO₂ calculados a partir dos valores de intensidade da banda de absorbâncias integradas medidas estão abaixo do previsto: $0,0968 < 2(0,072) = 0,144$ e $0,0721 < 2(0,0517) = 0,103$, ou seja, estes valores agora estão 33 e 30%, respectivamente, abaixo do valor esperado. Mas, o cálculo apresentado anteriormente para excesso de CO monitorado é proveniente apenas do grupo carbonila!

Até aqui, as comparações do que ocorre entre os potenciais de início de formação de CO₂ até 0,8 V, apontam que, possivelmente, o CO₂ que enquanto medida excede do valor que se poderia esperar, é compensado por uma quantidade de CO₂ que se formaria caso os dois carbonos da molécula do acetaldeído fossem base para formação de intermediários CO e, conseqüente geração de CO₂. Desse modo, possivelmente devido as condições eletroquímicas em 0,1 V não serem adequadas para desprotonar, e conseqüentemente, promover oxigenação do grupo metil, que só ocorre em potenciais fora de região de domínio de hidrogênio, o CO

resultante de reações deste grupo só surge em potenciais altos onde esta espécie é imediatamente eletrooxidada para CO_2 .

Por outro lado, isto não abre discussão para o que acontece entre os potenciais 0,8 e 1,45 V, onde o comportamento da curva de intensidade de absorbância integrada de CO_2 gerado da eletrooxidação do acetaldeído, sugere contínua geração desta espécie em potenciais subseqüentes, ou seja, as condições de reação ainda são controladas pelo transporte de massa, mas esta reação não foi estudada com a técnica de eletrodo rotatório. Uma hipótese seria que pode existir uma via de formação de CO_2 que não passa por CO, como foi suposto acima ou, na negativa, uma etapa muito rápida, embora tenha como intermediário o CO, a velocidade desta etapa sendo muito rápida, não há tempo suficiente para acúmulo de CO na superfície do eletrodo para reconstruir o caráter bipolar da banda em 2021 cm^{-1} nem afetar os sinais de dv/dE como mostra a **Figura 4.4**. A etapa rápida poderia ser sugerida indiretamente a partir do perfil do voltamograma da eletrooxidação do acetaldeído em altos potenciais, como já foi discutido na secção 4.1 e, neste caso as condições de reações seriam ainda limitadas por transporte de massa. Por outro lado, as intensidades de banda integrada de CO em função do potencial para concentrações mais elevadas que $0,05\text{ Mol L}^{-1}$, indica que esta espécie é vagarosamente consumida da superfície do eletrodo ou, que em altos potenciais após a liberação parcial dos sítios livres da platina, este metal de modo seqüencial adsorve a molécula do acetaldeído e gera CO. Mas, ainda assim isto não esclarece detalhes sobre as etapas de formação de CO_2 nessa faixa de potencial. Nessa faixa de potencial (0,8 a 1,45 V), entretanto, está envolvida uma outra reação muito importante e será posteriormente tratada com detalhes agora em conjunto às reações de formações de CO_2 .

Para este detalhe são mostrados na **Figura 4.6**, os espectros de FTIRS in situ para a eletrooxidação do acetaldeído em diversas concentrações, para três potenciais de trabalho escolhidos: **a**→0,6, **b**→0,8 e **c**→1,0 V.

Em 0,6 V (**Figura 4.6(a)**) no número de onda 2343 cm^{-1} , o qual é associado ao CO_2 em todas as concentrações de acetaldeído, cresce com o aumento da concentração do acetaldeído em solução e atinge um máximo em absorbância na concentração de acetaldeído $0,01\text{ Mol L}^{-1}$ e, decresce para as concentrações subseqüentes, tornando-se quase desprezível na concentração de acetaldeído de $1,0\text{ Mol L}^{-1}$. Em 0,8 V (**Figura 4.6(b)**), a banda em 2343 cm^{-1} atinge máximo para a concentração de acetaldeído de $0,05\text{ Mol L}^{-1}$.

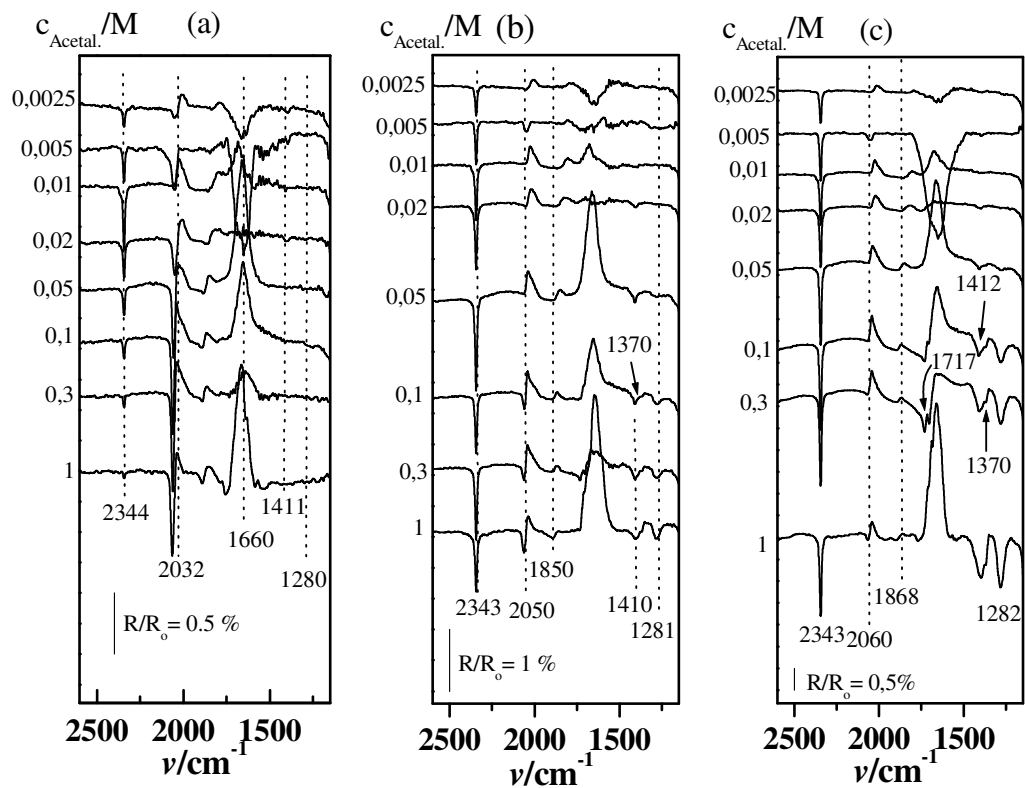


Figura 4.6: Espectros de FTIRS in situ para a eletrooxidação de acetaldeído em HClO_4 $0,1\text{ Mol L}^{-1}$, em Pt policristalina pura, a 25°C . Os potenciais são: (a) 0,6; (b) 0,8 e (c) 1,0 V. Todos os espectros foram coletados a partir da média de 16 interferogramas, com saltos sucessivos de potenciais de 0,05 V, a partir do espectro de referencia $0,05\text{ V}$. As concentrações do acetaldeído estão indicadas na figura.

Para todas as concentrações de acetaldeído, a banda em 2032 cm^{-1} (CO_L) é presente e não poderá ser comparada nesse espectro por não se tratarem de bandas absoluta.

Para contornar esta dificuldade, adotou-se a ferramenta matemática de subtração do espectro num dado potencial onde ainda prevalece o caráter bipolar para a banda, por um outro espectro da mesma medida onde todo o CO já não é mais presente [49] e, como foi verificado, para todas as concentrações de acetaldeído, em 1,45 V o caráter bipolar não é mais presente para a banda de CO.

O resultado está mostrado na **Figura 4.7**, onde os espectros são relativos à intensidade da banda integrada do CO_L em 0,1 V. Percebe-se que a intensidade da banda de CO_L cresce com o aumento da concentração do acetaldeído, atinge um limite para $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$ e se mantém estacionária para concentrações subseqüentes, como pode ser visto na **Figura 4.7** e **4.8(a)**, mostrado na forma de intensidade de banda de absorbância integrada em função da concentração de acetaldeído em solução. Para efeito de comparação é também mostrada na **Figura 4.8(b)** a intensidade da banda de CO_L do CO adsorvido direto, e pode se estimar grau relativo de recobrimento do eletrodo por CO em 0,1 V, com base na expressão $\Gamma_{\text{CO}} = (A_{\text{CO, Acetal}})/(A_{\text{CO, Adsorv. dir.}})$, onde A é absorbância integrada. Considerando uma monocamada de CO adsorvido direto (Absorbância = 34,5 u.a), para as concentrações 0,01, 0,05 e valores acima de acetaldeído $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$, tem-se respectivamente 36,2; 50,7 e 60,9% de CO em comparação ao que se observa quando este é diretamente adsorvido, ver **Figura 4.8(a)**.

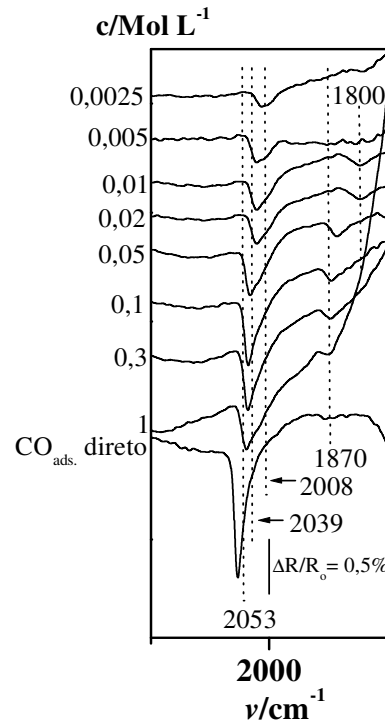


Figura 4.7: Espectros de FTIRS in situ da evolução da banda do CO_L do aldeído (as concentrações estão indicadas na figura) e do CO adsorvido direto, ambos coletados em 0,1 V. Para o acetaldeído, os espectros são os mesmos apresentados na **Figura 4.6**.

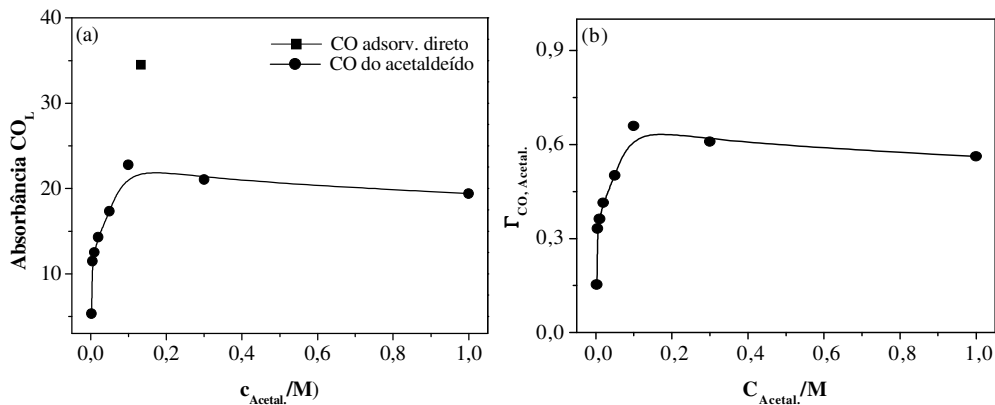


Figura 4.8: (a) Intensidade de banda integrada de absorvância do CO_L adsorvido direto e CO de acetaldeído e (b) grau de recobrimento relativo à monocamada de CO adsorvido direto, em função da concentração de acetaldeído em solução. Dados extraídos da **Figura 4.7**. O ponto solitário na **Figura 4.8(a)** não tem correspondente no eixo das abscissas; apenas o valor da ordenada corresponde ao valor da absorvância, sem, no entanto, se mencionar valor de concentração dessa espécie em solução, assumindo-se recobrimento total na superfície do eletrodo.

O valor limite em 60,9% de cobertura relativa de CO representa o limite de saturação de CO na superfície do eletrodo. Este valor 40% mais baixo do que o limite de saturação de CO quando este é alimentado na forma direta na solução, pode representar o conteúdo de CO que é gerado entre 0,05 e 0,1 V empregando o carbono do grupo carbonila da molécula do acetaldeído. Desde que no referido potencial as condições eletroquímicas não sejam favoráveis para oxigenação do grupo metil, esta informação pode indicar que: parte da população de espécie do grupo metil são empregadas em reações de formação de voláteis, como já foi observadas por Mendéz [57], sendo que os sítios remanescentes da produção de voláteis seriam posteriormente ocupados por mais CO que é gerado da ruptura da ligação C–C do aldeído e a outra parte da população do grupo metílico seria empregada para a formação de CO₂ e altos potenciais; por outro lado, pode indicar que a espécie resultante da reação do grupo metil não desloca CO linearmente adsorvido; ou pode indicar que a formação de CO originado do acetaldeído permite um melhor empacotamento de população de CO que não ocorre quando este é alimentado direto em solução. Para a terceira hipótese, o valor correspondente a dv/dE a partir da **Figura 4.4** foram analisados para os CO quando este é resultante da eletrooxidação do acetaldeído nas concentrações 0,01 e 0,05 Mol L⁻¹ e, quando o CO é alimentado direto em solução. Os potenciais escolhidos se referem desde onde esta espécie é adsorvida até o potencial que antecede a formação de CO₂. Para o CO do acetaldeído 0,05 Mol L⁻¹, temos $dv/dE \approx 75 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$; para CO do acetaldeído 0,01 Mol L⁻¹, te,-se agora $dv/dE \approx 62 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ e, para CO alimentado direto, $dv/dE \approx 30 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ (este último valor está em acordo com dados da literatura para CO em Pt policristalina [81]). Estes valores mostram que o CO originado do acetaldeído experimentam maiores interações laterais o que pode indicar que esta espécie de CO se organiza de modo mais compacto do que o faz o CO adsorvido direto. Assim, provavelmente, o grupo metil minimiza os espaçamentos entre molécula de CO vizinhas, liberando sítios que não seriam ocupados sem a presença do grupo

metil, ou seja, o grupo metil provavelmente não oferece adsorção dificultada para mais moléculas de acetaldeído numa superfície em que já se encontra com elevado grau de recobrimento por CO até certo limite de saturação.

Infelizmente, os espectros de FTIRS *in situ* não dão suporte para a primeira hipótese. Mas, a última parte de sua inferência pode ser contraposta ao perfil dos voltamogramas para a eletrooxidação do acetaldeído e os espectros nas apresentados nas **Figuras 4.3 e 4.5**. Os voltamogramas na **Figura 4.1** para a faixa de potenciais 0,57 e 0,8 V apresentam um crescimento de corrente bem acentuado nessa faixa de potencial. Mas, as intensidades de bandas integradas de absorbância exibem inclinação mais suave na região correspondente aos respectivos voltamogramas. Isto pode sustentar com mais clareza que essa discrepância pode ser devido ao fato de o radical metil ser eletrooxidado para CO₂ nessa faixa de potencial e isto à custa de um maior número de elétrons por grupo metil do que quando o CO₂ é gerada do grupo carbonila. Assim, esta hipótese torna-se consistente já que o único produto formado nessa faixa de potenciais é o CO₂ e esclarece o excesso de CO₂ anteriormente observado em potenciais acima de 0,8 V, cuja banda de CO não foi acusada pelos espectros anteriores.

A segunda hipótese não pode ser analisada com base apenas nos espectros apresentados. No entanto, a idéia de que a formação de voláteis libera sítios para subsequente adsorção de CO pode ser inferida mediante a observação de que o grau de recobrimento do CO aumenta em potenciais superiores aos de adsorção do aldeído e diminui após o CO ser parcialmente removido da superfície do eletrodo, como mostra a **Figura 4.5**.

Prosseguindo a discussão dos espectros apresentados na **Figura 4.6**, uma banda bem ampla compreendida entre 1800 a 1550 cm⁻¹ e centrada em 1660 cm⁻¹ acompanha para todas as concentrações do aldeído. Uma variedade de contribuições, sumarizada na página seguinte, resultam nesta grande banda, embora todas são sobrepostas pela banda de absorção

no modo de deformação angular da água, que ocorre na faixa de 1590 cm^{-1} [12,48]. A fraca banda centrada em torno de 1850 cm^{-1} é devido à absorção de estiramento do CO adsorvido no modelo ponte [79]. Na **Figura 4.6(b)/(c)**, surge uma banda em 1717 cm^{-1} que é associada ao estiramento da carbonila do acetaldeído em solução [3,5]. Esta banda é positiva (apontada para cima) indicando que esta espécie é consumida na camada fina nesse potencial (0,8 V) com relação ao potencial de referência que é 0,05 V [49]. A banda em 1410 cm^{-1} , que só é bem definida a partir de 0,8 V, é associada ao modo de vibração de estiramento do acetato [$\nu_s(\text{O}-\text{C}-\text{O})$] adsorvido [64], o qual só é formado quando ácido acético se torna adsorvido. A banda em 1370 cm^{-1} é devido ao estiramento acoplado C–O e deformação O–H do grupo COOH do ácido acético em solução [61,64]. A banda em 1281 cm^{-1} é devido ao estiramento C–O + O–H do ácido acético em solução e por ser intrínseca ao ácido acético [61], esta banda servirá de guia analítico para se monitorar a produção de ácido acético durante o tempo de eletrólise do acetaldeído.

Um pequeno resumo de possíveis bandas que surgem de modos ativos de absorção do acetaldeído são [12]:

1727 cm^{-1} : estiramento C=O; 1392 cm^{-1} : estiramento acoplado C–O ao modo em OH;
 1278 cm^{-1} : deformação O–H;

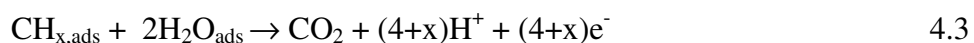
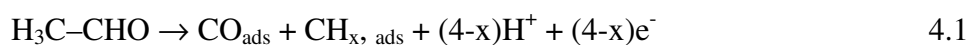
Para o ácido acético, possíveis bandas ativas de absorção dessa espécie são [12]:

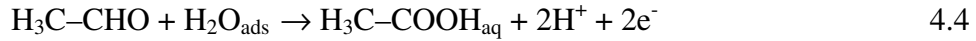
1715 cm^{-1} : estiramento C=O; 1377 cm^{-1} : estiramento COH; 1350 cm^{-1} : CH_3 simétrico;
 1114 cm^{-1} : C–H.

A banda em 1281 cm^{-1} do estiramento C–O do ácido acético está ausente nas **Figura 4.6(a)** e, na **Figura 4.6(b)**, só aparece a partir de concentrações maiores que $0,05\text{ Mol L}^{-1}$ do acetaldeído para potenciais acima de 0,75 V, como pode ser visto também na **Figura 4.3(b)**. A intensidade de absorbância do ácido acético atinge valor máximo para potenciais próximos de 0,75 V para a concentração $0,2\text{ Mol L}^{-1}$, como ocorre com a intensidade da banda

integrada de absorvância de CO₂ e 0,6 V. Para potenciais acima de 1,0 V (não mostrados), a intensidade da banda integrada do ácido acético aumenta para mais elevadas concentrações de acetaldeído em solução. Estes dados permitirão a obtenção de conclusões analíticas importantes a respeito do mecanismo da reação de eletrooxidação do acetaldeído em uma faixa bem ampla de potenciais.

O comportamento bipolar da banda em 2032 cm⁻¹ para o CO do acetaldeído prova que esta molécula em 0,05 V é adsorvida e numa etapa subsequente conduz à cisão da ligação C–C da molécula do aldeído, formando CO_{ads}. Duas etapas muito importantes de reação devem ser consideradas neste momento. A primeira diz respeito à formação de espécies oxigenadas ativas em baixos potenciais, cujo papel é fornecer o oxigênio externo para a oxidação de resíduos moleculares do acetaldeído. E, por último, considerando que todos os produtos da oxidação eletroquímica do acetaldeído incorporam oxigênio externo em sua estrutura, devem ser levados em consideração alguns elementos de condições iniciais da etapa de cisão da ligação C–C da molécula do acetaldeído e que resulta no acúmulo de CO_{ads}. Como é mostrado na **Figura 4.6(a)–(c)**, existe um paralelismo entre a concentração de acetaldeído em solução com as intensidades de absorvâncias no número de onda 2343 cm⁻¹ (CO₂) e onda 1280 cm⁻¹ (HAc) que se situa de acordo com o potencial aplicado. Em 0,6 V (**Figura 4.6(a)**) o máximo de intensidade de absorvância do CO₂ ocorre para a concentração de acetaldeído 0,01 Mol L⁻¹ onde não há ainda formação de ácido acético. Em 0,8 V, o máximo da banda em 2343 cm⁻¹ se encontra na concentração de acetaldeído 0,05 Mol L⁻¹. Sendo assim, as etapas básicas para reação do acetaldeído podem ser interpretadas como segue:





$$k\Theta_{\text{CO}}\Theta_{\text{OH}} = k\Theta_{\text{CO}}(1 - \Theta_{\text{CO}}) \quad 4.5$$

Tabela 4.1: Potenciais de início de ocorrência de fenômenos do eletrodo de Pt policristalina na presença de acetaldeído, com varredura de potencial.

Equação	4.1	4.2	4.3	4.4
Potencial E/ V	$\geq 0,05$	$\geq 0,45$	$\approx 0,45$	$\geq 0,65$

Neste esquema, o fragmento CH_x sofre eletrooxidação para CO_2 . Quanto ao potencial de início dessa reação, embora não há sinais nos espectros que permita a formulação de hipótese dessa natureza, é provável que a ocorrência de CO_2 das duas vias aconteçam no mesmo potencial, como é o caso do etanol que será tratado na secção 4.2.

Como está mostrado nas equações 4.2 e 4.3, a produção de CO_2 depende de um par de reações cujos intermediários estão adsorvidos, de acordo com o modelo de mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Este modelo se aplica bem para explicar a oxidação eletroquímica de monocamada de CO_{ads} com saltos ou com varredura de potencial [15,16,17,18] como sugerido na **Figura 4.5**. Considerando o caráter bipolar da banda em 2023 cm^{-1} (**Figura 4.6**) e a alta energia de adsorção de água acima da região de dupla camada, o paralelismo das curvas de intensidades de bandas integrada do CO_2 na **Figura 4.5**, é bem marcado o caráter de um modelo de Langmuir-Hinshelwood para a formação de CO_2 do acetaldeído entre 0,45 e 0,8 V, especialmente para a reação com o acetaldeído na concentração $0,01 \text{ Mol L}^{-1}$, para a qual, a pesar de não haver formação de outro produto que não o dióxido de carbono, a queda na produção de CO_2 a partir do potencial 0,75 V pode ser interpretado como sendo o potencial a partir do qual prevalece a interação da água com a superfície do eletrodo polarizado a partir desse potencial. Outros produtos como metano e etano têm sido detectado por DEMS em baixos potenciais ($> 0,35 \text{ V vs. ERH}$) [83], que é

provavelmente formado da combinação de $(\text{CH}_3)_{\text{ads}}$ com H_{ads} ou com recombinação com $(\text{CH}_3)_{\text{ads}}$ para formar metano e etano, respectivamente.

Com necessidade de reagentes adsorvidos como o mecanismo de reação Langmuir-Hinshelwood, a extensão da etapa de reação da equação 4.1 limita a etapa de reação da equação 4.2 [14] e possivelmente a equação 4.3. Esta observação está em acordo com os dados exibidos nas **Figuras 4.6 e 4.8(a)/(b)**, as quais mostram respectivamente que a quantidade (esta pode ser obtida pela conversão da intensidade de absorbância integradas para quantidades molares com base na teoria de Lambert-Beer [61]) de CO_2 é seriamente afetada com o aumento da concentração de acetaldeído em solução e, que a superfície do eletrodo contem mais CO_{ads} em situações de elevadas concentrações de acetaldeído em solução. Estes dados podem sinalizar possíveis razões da queda da eficiência faradaica em 0,6 V em função do aumento da concentração de aldeído em solução. Para tanto, como a superfície do eletrodo tem dimensão finita (equação 4.5), ou seja, $\Theta_{\text{CO}} + \Theta_{\text{OH}} = 1$, o deslocamento para reação que leva à formação de CO_{ads} dificulta as etapas subseqüentes de ativação de moléculas de água (equação 4.2 e 4.3) e conseqüentemente a reação de oxidação de CO_{ads} só ocorre em potenciais cada vez mais altos. Assim sendo, o início de reação se dá em potenciais mais baixos para menores concentrações de aldeído (que apresenta menor Θ_i relativo de CO) possivelmente devido a estas condições serem favoráveis para a ocorrência da equação 4.2 e como a formação de ácido acético depende de uma fonte de oxigênio externo, a etapa de formação desta espécie é também afetada em baixos potenciais ($\approx 0,7$ V) com aumento do grau de recobrimento da superfície do eletrodo CO_{ads} . (**Figura 4.6**). Nestas duas situações, pode haver favorecimento de reações paralelas por outros mecanismos que não dependa da condição de todos os reagentes adsorvidos. Esta interpretação pode ser extraída da **Figura 4.9** que apresenta o perfil de propagação de velocidade de reação para as situações onde: somente uma das espécies reagentes se encontra adsorvida, situação que configura as condições

básicas do modelo de mecanismo Eley-Rideal (E-R) e, onde a reação ocorre com dependência de duas espécies reagentes adsorvidas, de acordo com o modelo de mecanismo Langmuir-Hinshelwood (L-H).

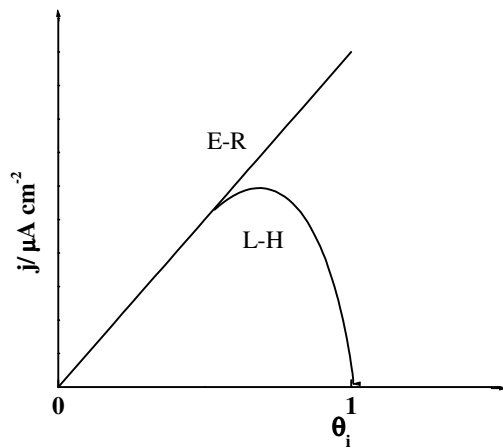


Figura 4.9: Previsão da variação da velocidade de reação em função do grau da superfície do eletrodo, segundo os modelos de mecanismos Langmuir-Hinshelwood (L-H) e Eley-Rideal (E-R).

A observação da **Figura 4.5** marca que embora a reação de formação de CO_2 originado do acetaldeído se inicie no mesmo potencial, sinais apreciáveis só ocorrem 0,1 V mais anódico para o CO_2 gerado da oxidação do acetaldeído. Isto pode ter lugar de interpretação com base na discussão acima e nos domínios da equação 4.5 [15,40]. Mas isto carece de um aprofundamento do ponto de vista de técnicas experimentais e o presente trabalho não é suficiente para explorar este tema com tal rigor. Adicionalmente, poder-se-ia assumir que o CO originado do acetaldeído forma estrutura mais compacta que dificulta o acesso da água sobre sítios nos domínios das ilhas do CO, como já foi discutido da **Figura 4.4**, embora o grau relativo de CO do acetaldeído sinaliza apenas 0,6 de grau de recobrimento em relação ao CO adsorvido direto (**Figura 4.8(b)**), situação em que favoreceria domínios para interação da água. Assim sendo, a etapa limitante da velocidade de reação de formação de CO_2 do acetaldeído nas concentrações a partir de $0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ pode estar associada ao

acesso de acesso da água ativada aos domínios das ilhas de CO na superfície do eletrodo; enquanto que para as concentrações menores que $0,02 \text{ Mol L}^{-1}$, a interação forte da água poderia ser um dos limitantes da reação, com base em um modelo Langmuir-Hinshelwood. Esta observação, previamente, está em acordo como já havia sido discutido na literatura, segundo o qual, a interação forte da água na referida faixa de potenciais seria determinantemente o limitante de acesso de intermediários reativos à interfase eletrodo/solução [T.Iwasita]. No entanto, como foi interpretado aqui, este efeito da água pode ser passível de ocorrência, mas pode ser mediado pelo efeito do potencial.

O máximo de produção de CO_2 da eletrooxidação de acetaldeído em baixos potenciais (entre 0,45 e 0,8 V) interpretados com base na **Figura 4.5**, representa o resultado de condições ótimas para a ocorrência de um par de reações que envolvem o CO adsorvido e espécies de água ativada em baixos potenciais. Como foi constatado nos espectros de FTIRS in situ, em baixas concentrações de acetaldeído e ou em baixos potenciais aplicados, o único produto formado é CO_2 . Estes dados podem ser traduzidos na **Figura 4.10**, que mostra a contribuição (Q , quantidade em Mol cm^{-2}) de cada produto formado (equação 4.6) em função do potencial para o acetaldeído na concentração $0,3 \text{ Mol L}^{-1}$:

$$Q_i = A_i/\varepsilon_e \quad 4.6$$

onde, ε_e é o coeficiente de absorvidade molar, que é $3,5 \cdot 10^5$ e $5,8 \cdot 10^3$ (dado em Mol cm^{-2}) para o CO_2 e ácido acético respectivamente e, A_i é a absorbância integrada [61]. Com base nas equações 4.2 e 4.3, em potenciais abaixo de 0,8 V, a carga é dominada pela produção de CO_2 (basta multiplicar o valor de (Q_{CO_2} pelo fator 5), o que assegura mais ainda que o comportamento geral de eletrooxidação em potenciais abaixo de 0,8 V é dominado pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

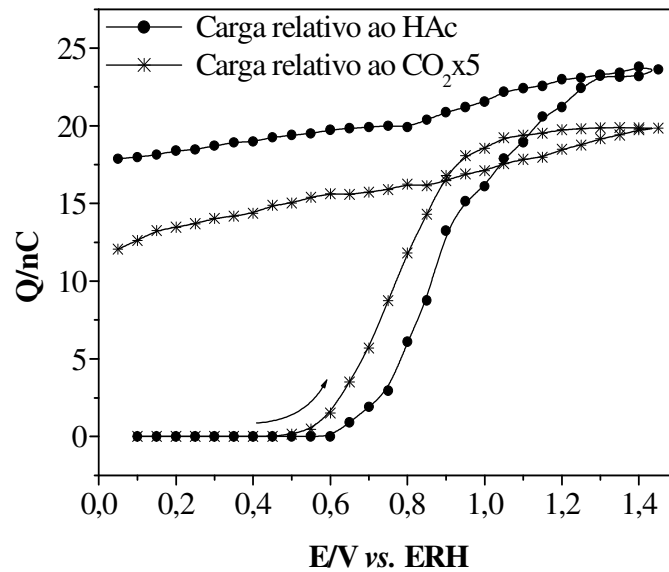


Figura 4.10: Curvas representativas da carga de CO₂ e ácido acético em função do potencial. Para eletrooxidação de acetaldeído 0,3 Mol L⁻¹.

Quando estes dados são convertidos em quantidades molares, nessa faixa de potencial se obtém os dois produtos numa proporção de $\approx 7,5:20$ de mol de CO₂ para cada mol de ácido acético, como mostrado na **Figura 4.10**; por outro lado, a eletrooxidação de uma molécula de acetaldeído para CO₂ ou para ácido acético geram cargas na proporção $10e^-$ (CO₂)/ $2e^-$ HAc (equações (4.1, 4.2, 4.3 e 4.5)), o que mostra que de fato o predominante é o comportamento faradaico. Porém, a quantidade de ácido acético cresce em potenciais acima de 0,8 V (**Figura 4.10**), quanto maior for a concentração de acetaldeído em solução. No potencial 1,2 V a proporção em mol cm⁻² de [HAc]/[CO₂] $\approx 5,8$. Assim, fica marcado o caráter competitivo entre as reações de formação de CO₂ e ácido acético, que depende da concentração do acetaldeído em solução e potencial aplicado. As variáveis de natureza do substrato também já foram observadas [13].

Procuramos examinar a eficiência faradaica (e não seletividade) em 0,6 V para diversas concentrações de acetaldeído utilizando cronoamperometria. Os resultados estão

mostrados na **Figura 4.11**. A concentração ótima de maior produção de corrente está situada para as concentrações de acetaldeído 0,01 e 0,02 Mol L⁻¹. Este último valor de concentração está ligeiramente afastado do que já foi determinado pela técnica de FTIRS in situ, que acusou ser 0,01 Mol L⁻¹. No entanto, este afastamento de resposta poderá ser discutido em termos do conjunto de reações químicas na interfase que contribui para o sinal que resulta como parâmetro analítico de cada técnica.

Para as medidas de infravermelho, são medidas as intensidades das bandas de absorbâncias exclusivas do CO₂ que são produzidos na camada fina. Embora haja uma contribuição no espectro de traços de CO₂ da atmosfera, o fluxo de CO₂ para as medidas de infravermelho foram controladas baseando-se na evolução e queda do sinal do CO₂ durante o tempo necessário para estabilização da camada fina. Por outro lado, como medida eletroquímica em nível de voltametria da Pt é altamente sensível a impurezas, o tratamento de limpeza do eletrodo por queima na chama de hidrogênio/ ar atmosférico mostrou-se eficiente. Assim, a única fonte de CO₂ que contribui para o espectro na medida de FTIRS in situ é a oxidação do acetaldeído. Logo, do ponto de vista da teoria de Lambert-Beer, $A_i = \epsilon_e . b . c$ [onde b (em cm) é espessura da camada fina e c (em mol.L⁻¹) é concentração da espécie com grupamento de absorvidade molar ϵ_e], ou seja, como a intensidade de banda integrada A_i para a espécie com grupamento químico de absorvidade molar ϵ_e depende de b e, neste caso, trata-se de eletrodo liso, pode-se assumir que o valor de A_i realisticamente depende somente de c, já que as condições da configuração de camada fina são confiavelmente reproduzíveis. Portanto, as únicas reações que contribuem para a componente final da medida de FTIRS in situ são as equações 4.2 e 4.3.

Já para as medidas de cronoamperometria, existe um conjunto de reações químicas ocorrendo na interfase eletroquímica e resultam na intensidade total da corrente observável. Assim, essa contribuição paralela não poderá ser negligenciada para uma análise detalhada

que visa o entendimento da cinética da reação, pois fatores como carga de dupla camada, carga desenvolvida na geração de grupos OH_{ads} , desprotonação do grupo metil do acetaldeído (que pode ocorrer ao longo da varredura de potencial), possível carga gerada na formação de ácido acético e carga de adsorção de ânions, são fenômenos que estão ocorrendo na superfície do eletrodo. Mas, a magnitudes dessas reações são mínimas mediante a carga desenvolvida da oxidação do composto em estudo [34].

O razões para se creditar uma fração da carga observada da cronoamperometria à formação do ácido acético, deve-se ao fato de as experiências de cronoamperometria transcorrer num intervalo de tempo de 1200 s muito superior do que para as experiências de FTIRS in situ (com apenas 8 s para os 16 interferogramas mais 3 s para saltos de potencial) e isto pode favorecer as condições eletroquímicas para formação de ácido acético uma vez que a há mudanças na distribuição espacial de adsorbatos na superfície do eletrodo.

Como se constata, os resultados de FTIRS in situ e cronoamperometria mostram-se com coerência interna e apontam para uma condição ótima que depende da concentração do acetaldeído em solução e o potencial do eletrodo. Isto podendo ser interpretada como sendo condições ótimas que favorece uma rota de reação que depende da distribuição espacial de um par de reagentes adsorvidos na superfície do eletrodo, como mostrado na equação 4.3. Os gráficos na **Figura 4.12**. mostram os máximos de formação de CO_2 em dois potenciais 0,6 e 0,8 V (FTIRS in situ); ácido acético em 0,7 V (FTIRS in situ) e de cronoamperometria em 0,6 V.

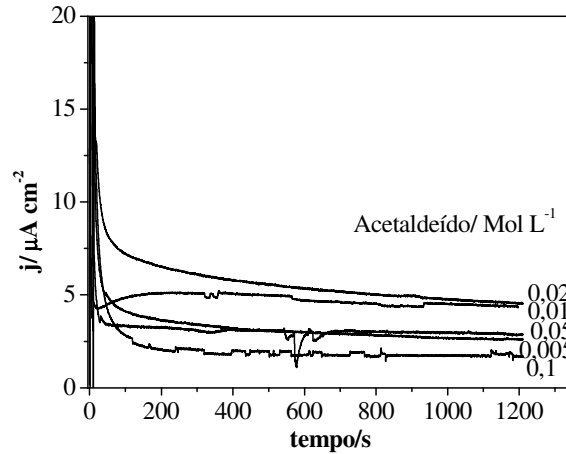


Figura 4.11: Cronoamperograma da eletrooxidação do acetaldeído em Pt policristalina pura, a 25°C. O potencial aplicado é 0,6 V. As concentrações do aldeído estão indicadas na figura.

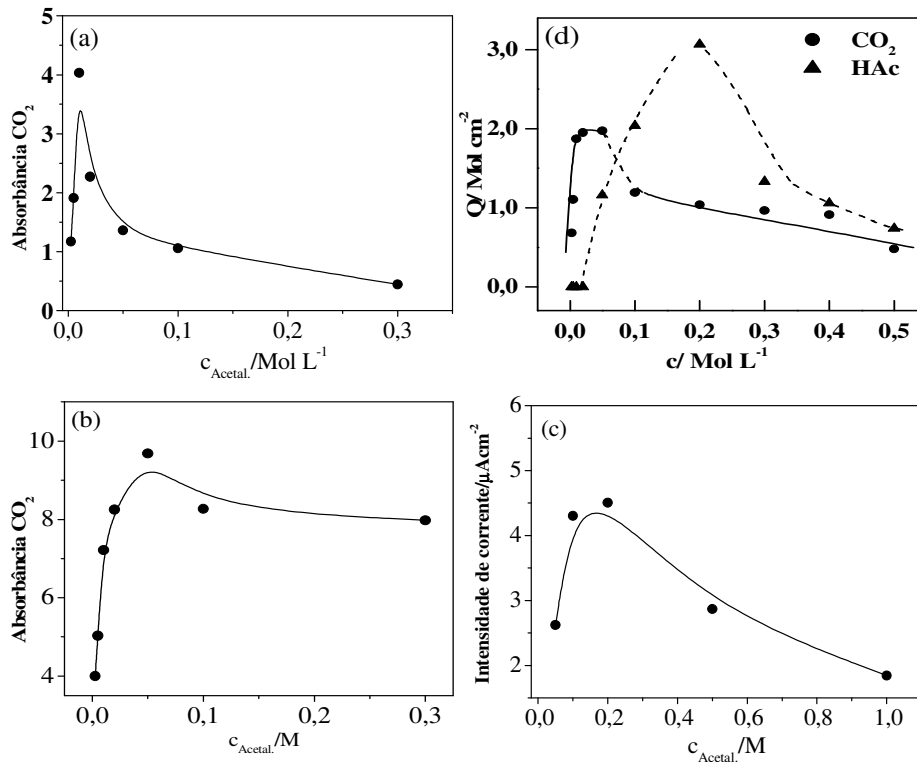


Figura 4.12: Curvas da intensidade da integrada de absorvância do CO_2 e densidade de corrente da eletrooxidação do acetaldeído em: (a) 0,6 V e (b) 0,8 V (ambos de FTIRS in situ) e, (c) cronamperometria. Dados extraídos das Figuras 4.6(a)/(b) para FTIRS in situ e 4.11, para cronamperometria.

Para a produção de ácido acético, como está mostrado na equação 4.4, essa reação acontece mediante reagentes OH_{ads} ou água ativada e, em concentrações de acetaldeído acima

de $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$ tem lugar já em $0,65 \text{ V}$, o que mostra que esta espécie é formada nos potenciais onde nem todo o CO superficial foi consumido. As equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 apontam que a eletrooxidação de uma molécula de acetaldeído para CO_2 está subordinada a $10e^-$; enquanto se for eletrooxidado para ácido acético, são gerados apenas $2e^-$. Estes dados de que a oxidação eletroquímica do acetaldeído pode ser conduzida por vias de reações competitivas e que levam a diferente produção de eficiência faradaica em função do potencial, permitem que se compreenda algumas etapas de reações que caminham para um ou outro produto, quanto condições que governam as rotas para um deles são previamente modificadas, como o efeito da concentração e potencial tem apontado acima.

Um sério problema como o mecanismo L-H é que a densidade de corrente cai para zero próximo da saturação 100% para um dos reagentes. Assim, como foi observado que mesmo para valores de concentrações elevadas de acetaldeído em solução, ainda assim as respostas voltamétricas correspondentes apontam para valores elevados de densidade de corrente. Qual é então a natureza e mecanismo da reação que gera corrente em potenciais elevados da oxidação do acetaldeído?

Como foi mostrado na **Figura 4.2**, ácido acético não é formado em condições de baixas concentrações de acetaldeído em solução. Nestas condições CO_2 tem via de formação favorecida. Ocorre que ácido acético é formado em condições nas quais o potencial aplicado não é suficiente para remover toda a cobertura de CO_{ads} . Ao contrário do que ocorre com o CO, não há uma característica no espectro que possa ser associado com um intermediário adsorvido do ácido acético [14]. Esta situação não restringe a formação do ácido acético a um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood. Porém, é de se esperar que nem todas as moléculas de acetaldeído que interagem com a superfície do eletrodo em baixos potenciais encontram de fato as condições ótimas para possivelmente adsorver os dois carbonos da mesma molécula. Este ponto será discutido em seguida.

Tem-se proposto que o acetaldeído apresenta preferencialmente duas formas de adsorção que preservam intacta a ligação C—C da molécula. O modo $\eta^1(\text{C})$ -acetil [85] foi associado a uma banda em 1647 cm^{-1} e foi proposto uma estrutura com 120° de inclinação Pt—C—O, com momento dipolo ativo. Zhao e colaboradores [86] em condições de UHV (Ultra Alto Vácuo) propõe uma banda em 1667 cm^{-1} à forma $\eta^1(\text{O})$ -acetaldeído/acetil adsorvido em Pt(111), mas como pode ser comparada com a referência anterior, estas bandas não podem ser distinguidas. Utilizando ATR-SEIRAS [64] discute uma banda em $1620\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$ que é associada à forma $\eta^1(\text{O})$ -acetaldeído/acetil, a qual é presente em baixos potenciais (0,1 V vs. ECS) em situações em que a banda de CO é bem pronunciada e, a banda em 1400 cm^{-1} só aparece quando a banda de CO é quase desprezível. A forma $\eta^2(\text{O,C})$ não pode ser inferida dessa técnica nem de FTIRS in situ, devido ao momento dipolo paralelo à superfície ser inativo para estas técnicas.

Como pode ser notado, os diferentes modos de adsorção, $\eta^2(\text{O,C})$ -acetaldeído, $\eta^1(\text{O})$ -acetaldeído/acetil ou $\eta^1(\text{C})$ -acetil exigem diferentes configurações espaciais locais de sítios para adsorção de uma molécula de acetaldeído. Iwasita e colaboradores [87] em um trabalho com platina em condições eletroquímicas discutem o comportamento de uma banda próximo de 3100 cm^{-1} e sugere que as moléculas de água abaixo do potencial de carga zero (p.c.z.) estão orientadas com os hidrogênios para a superfície da platina; enquanto em potenciais acima do p.c.z., agora são os oxigênios que são orientados para superfície da platina. A forma de adsorção da molécula do acetaldeído pode ser grandemente afetada com as condições locais de densidade de carga na superfície do eletrodo [64]. No entanto, num estudo de oxidação de adsorbatos de acetaldeído, com o auxílio de FTIRS in situ [14] foi descartada a banda em 1667 cm^{-1} ser de possível intermediário do ácido acético em virtude de estas bandas bem intensas estarem presentes em circunstâncias nas quais ácido acético não foi detectado. Nesse trabalho ainda é concluído que se a banda em 1667 cm^{-1} é atribuída a

$\eta^1(\text{C})$ -acetil, esta espécie é completamente degradada a CO_2 após a troca de eletrólito suporte, sendo que possivelmente o intermediário do ácido acético é fracamente adsorvido ou apresenta pouca absorvidade molar, não podendo ser detectado por aquela técnica. Por estes dados não é possível se inferir qual a forma prioritária que o acetaldeído inicia o processo de adsorção. No entanto, pode-se propor que pelo menos duas espécies de resíduos da molécula do acetaldeído se encontram adsorvidas na escala de potenciais entre 0,05 e 1,45 V, a saber: o CO_{ads} , com banda em $2021\text{--}2032\text{ cm}^{-1}$ e $\text{CH}_{\text{x, ads}}$. Provavelmente as condições locais nesse potencial favoreça à forma $\eta^1(\text{C})$.

Esta observação pode servir de guia para se entender porque altas concentrações de aldeído (condições que geram o máximo de recobrimento por CO) afetam as vias de reação de CO_2 e ácido acético em baixos potenciais ($< 0,7\text{ V}$) em detrimento da formação deste último para potenciais elevados. Nas condições de altas concentrações de acetaldeído e em altos potenciais (onde a platina é eficiente para a ativar moléculas de água) prevaleça a formação de ácido acético por um mecanismo onde: a molécula de acetaldeído esteja adsorvida na forma $\eta^1(\text{O})$ -acetaldeído em conjunto com água adsorvida, devido as condições locais de densidade de carga, ou apenas as moléculas de água estando adsorvida, devido à forte competição da adsorção da água em potenciais altos.

Assim, estas condições permitiriam se interpretar a formação do ácido acético com base nos mecanismos Langmuir-Hinshelwood (equação 4.5) e Eley-Rideal (equação 4.7), possivelmente por um mecanismo, cuja lei cinética obedece à equação:

$$v = \kappa[A]\theta_{OH} \quad 4.7$$

onde $[A]$ é a concentração do acetaldeído em solução e θ_{OH} é o grau de recobrimento relativo da superfície por OH_{ads} . O perfil da evolução da velocidade de reação para este particular tipo de mecanismo está mostrado no gráfico da **Figura 4.9**.

Como pode ser examinado na equação 4.7, a formação de ácido acético pode depender do grau de recobrimento por OH_{ads} , e pode ser uma etapa rápida devido à eficiência da platina em formar grupos OH_{ads} em potenciais elevados [82] e como a velocidade de reação também depende da concentração de acetaldeído em solução, a probabilidade de reposição desta espécie na interfase eletrodo/solução é maior com o aumento da concentração do acetaldeído em solução. Assim, estas condições podem favorecer a formação de ácido acético como está mostrado na **Figura 4.6(b)/(c)** por um mecanismo E—R na faixa de potenciais acima de 0,8 V.

Devido ao fato apresentado que em potenciais acima de 0,8 V, o acetaldeído tem acesso à interfase eletrodo/solução e há evolução de CO_2 , sendo que para formação desta espécie a partir do acetaldeído há a condição de clivagem da ligação carbono-carbono, possivelmente o acetaldeído seja uma das espécies adsorvidas na região de domínio da água e os fragmentos moleculares do acetaldeído permanecem adsorvidos em altos potenciais, o que pode ser um fator responsável pelo perfil do voltamograma da eletrooxidação do acetaldeído na concentração e maiores que $0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ (**Figura 4.1**); muito embora se tenha associado o efeito de diminuição das velocidades de formação de CO_2 e ácido acético (HAc) com espécies adsorvidas deste último formado a partir de etanol [68].

4.1.3 Eletrodepósitos PtRu: cronoamperometria

Um aspecto muito interessante observado da eletrooxidação do acetaldeído refere-se à magnitude com que a Pt é ativa para clivar em grande proporção a molécula do acetaldeído em baixos potenciais como mostra a **Figura 4.8**. Este dado permite o emprego de metais com baixa energia de ativação de água, para ser associado à Pt como possíveis catalisadores para eletrooxidação do acetaldeído em meio ácido. O rutênio é bem conhecido

apresentar essa propriedade. Para tanto, eletrodepósitos PtRu em diferentes proporções de Ru foram empregados para eletrooxidação de acetaldeído na concentração $1,0 \text{ Mol L}^{-1}$ e estão mostrados na **Figura 4.13**. A base teórica para interpretação destes resultados se fundamenta na proposta de mecanismo bifuncional e efeito eletrônico [7,47,48] e foi previamente discutida com alguns detalhes na secção 1.2.

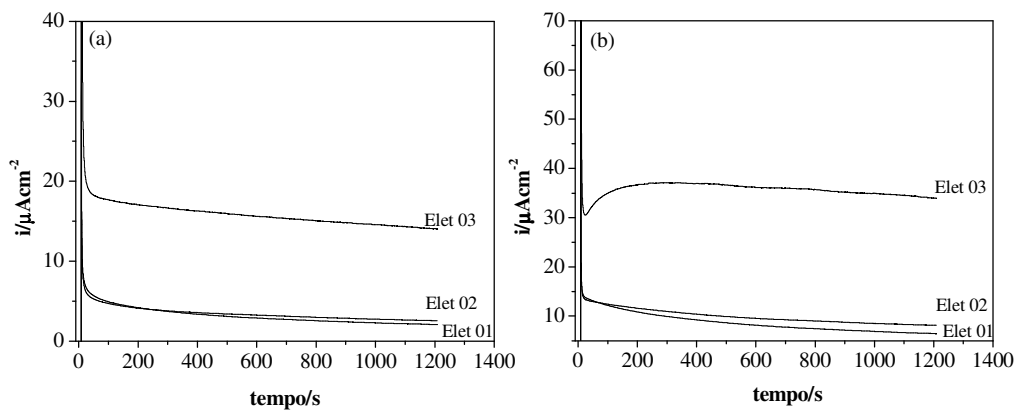


Figura 4.13: Cronoamperograma da eletrooxidação do acetaldeído na concentração $1,0 \text{ Mol L}^{-1}$ em HClO_4 , catalisado por eletrodepósitos PtRu, a 25°C . Os potenciais são: **(a)** $0,5 \text{ V}$ e **(b)** $0,6 \text{ V}$. Elet.1= $\text{Pt}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}$; Elet.2= $\text{Pt}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}$; e Elet. 3= $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}$.

Para efeito de comparação do que ocorre com a Pt sozinha, a magnitude das correntes estão normalizadas em densidade de corrente (Micro-Ampère por cm^2), sendo que as áreas dos eletrodepósitos foram estimadas com base na carga desenvolvida na eletrooxidação de uma monocamada de CO adsorvida e, a área da Pt foi estimada pela estimativa da carga de dessorção de hidrogênio. As medidas de eletrólise se referem a eletrooxidação do acetaldeído na concentração $1,0 \text{ Mol L}^{-1}$, que mostram maiores valores em densidades de correntes nos potenciais de trabalho $0,5$ e $0,6 \text{ V}$.

Como pode ser notado na **Figura 4.13**, a adição do rutênio promove o melhor desempenho catalítico do que a Pt sozinha para o potencial $0,6 \text{ V}$ (**Figura 4.11**) por um fator de 4. Sendo que para a Pt pura, com aumento da concentração do acetaldeído em solução, a atividade deste metal é fortemente afetada pelo bloqueio de sítios ocupados por CO_{ads} . Assim,

no potencial 0,5 V onde a Pt praticamente não apresenta corrente de eletrooxidação do acetaldeído, nem tampouco pouca estabilidade de corrente no tempo atribuído de 1200 s (não mostrados aqui), o desempenho apresentado em 0,5 V para o eletrodepósito PtRu indica que o rutênio desempenha papel importante no ganho de atividade apresentado pelo catalisador Ru combinado com a Pt. Este ponto deverá ser mais bem examinado uma vez que uma possível comparação de desempenho de eletrodos com diferentes composições e natureza estrutural, deverá levar em conta o esgotamento do volume de reagente por eletrodos eletrodepositados devido ao efeito de área, frente aos eletrodos lisos. Entretanto, como as medidas com os eletrodos depositados não foram realizadas restritas às configurações de camada fina, provavelmente as respostas catalíticas dos eletrodos com corrente normalizada refletem os melhores desempenhos desses eletrodepósitos frente ao eletrodo liso de platina policristalina. Para o Elet.3, o fator de rugosidade é da ordem de 60 e para o eletrodo de Pt pura o fator de rugosidade é de apenas 1,5.

Como foi apresentada nos espectros de FTIRS in situ, a platina é bem ativa para a clivagem da ligação C–C da molécula do acetaldeído e o efeito de clivagem é aumentado com a concentração do acetaldeído em solução até um valor limite, que para a Pt pura, este valor surge a partir da concentração 0,1 Mol L⁻¹. Para a eletrodepósitos PtRu com três composições de Ru (EDX, do Inglês: Energy Dispersive Analysis), a figura anterior mostra que os eletrodos com maiores teores de Ru são mais ativos para a eletrooxidação do acetaldeído na concentração 1,0Mol L⁻¹. São apresentadas as seguintes passos de reações:



Os resultados apresentados na **Figura 4.13** podem ser racionalizados com base em um modelo de reação em que: a Pt fornece os sítios para adsorção de intermediários contendo carbono e, o Ru fornece os sítios para ativação de moléculas de água. Assim, tanto a formação de CO₂ quanto a de ácido acético podem ser favorecidas com a presença do Ru na Pt.

Estes passos muito geral de reações estão em acordo com o modelo de mecanismo Langmuir-Hinshelwood, como mostra as equações 4.8, 4.9 e 4.10, mas não há uma razão mais empírica que ultrapasse o nível de discussão apenas fenomenológico, como sugere os cronogramas da **Figura 4.13**, ainda menos o efeito que o teor de Ru tem na catálise da reação do grupo metil do acetaldeído e não é considerado o efeito de condições topográficas do eletrodo. No entanto, as equações 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 deverão ser melhor examinadas e, com o auxílio de FTIRS in situ suas proposições receberão um modelo de mecanismo mais adequado. Há uma carência de investigação deste tema na literatura.

4.2 Eletrooxidação de Etanol

4.2.1 Dados de Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação do etanol nas concentrações 0,2 e 1,0 Mol L⁻¹, ambos em HClO₄ 0,1 Mol L⁻¹ são mostrados na **Figura 4.14**, semelhante ao referido na literatura [59]. Os limites de varreduras de potencial compreendem o intervalo entre os potenciais inicial 0,05 e final 1,5 V. Observando-se o comportamento voltamétrico no sentido de menores para maiores valores de potenciais, entre 0,05 V e 0,4 V, observa-se que há uma relativa supressão dos sítios para adsorção e dessorção de hidrogênio da Pt na presença do etanol, em comparação ao voltamograma deste metal apenas no eletrólito suporte [59]. Observa-se ainda que o referido bloqueio de sítios é ainda mais pronunciado, quanto maior for a concentração do etanol em solução. Efeito semelhante foi observado no voltamograma da eletrooxidação do acetaldeído, já discutido na secção 4.1.

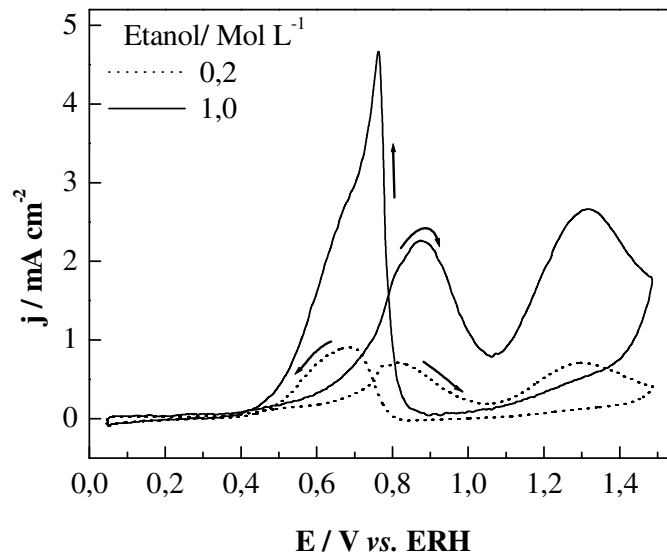


Figura 4.14: Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação do etanol 0,2 e 1,0 Mol L⁻¹ na superfície de Pt policristalina em HClO₄ 0,1 Mol L⁻¹. A velocidade de varredura de potencial $|v| = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ a 25°C. As concentrações do etanol estão indicadas na própria figura.

Para este mesmo sentido de varredura (anódica), o aumento da concentração do etanol em solução coincide com uma relativa antecipação dos sinais de corrente para o surgimento da primeira onda anódica no voltamograma. Pode ser observado que somente em potenciais acima de 0,4 V é que surgem sinais de correntes apreciáveis de oxidação os quais evoluem para máximos sucessivos em 0,87 V e 1,3 V, devido a duas ondas anódicas existentes. Como já foram observadas para o acetaldeído, no potencial de inversão 1,5 V maiores intensidades de correntes nesse potencial coincidem com o aumento da concentração do etanol em solução, as quais podem estar associadas a mudança na distribuição espacial de adsorbatos na superfície do eletrodo. Partindo do potencial de inversão de varredura em 1,5 V no sentido de potenciais menos positivos, surge um pico de corrente bem definido próximo do potencial 0,76 V, que aumenta de intensidade com o aumento da concentração de etanol em solução. Para os voltamogramas da oxidação do etanol nas duas concentrações mostradas, a evolução de corrente que contribui para o surgimento desse pico não nascem no mesmo

potencial e, do ponto de vista do potencial de inversão, e a corrente de oxidação aparece mais cedo para valores mais elevados de concentração de etanol em solução.

Do ponto de vista fenomenológico, uma interpretação semelhante àquela que foi discutida para o acetaldeído, poderia ser empregada para o que se observa no voltamograma da eletrooxidação do etanol, embora a natureza e o mecanismo geral que operam na formação dos principais produtos destes dois compostos (etanol e acetaldeído) sejam bastante diferentes [57]. Assim, a partir da inversão de potencial, apenas no nível do aspecto apresentado pelo voltamograma da eletrooxidação do etanol, o comportamento similar ao que foi observado para o acetaldeído, possa ser apresentado em termos de competição de corrente de oxidação de resíduos do etanol e redução de óxidos superficiais da platina.

Para o caso do etanol as correntes anódicas que aumentam entre os potenciais 0,45 e 1,09 V são pronunciadamente bem elevados em comparação ao que ocorre no caso do acetaldeído nessa mesma faixa de potenciais. Do ponto de vista da formação de produtos, informações gerais de processos que tomam lugar na interfase eletrodo/solução (e isto se refere à evolução de processos locais que contribuem para o surgimento das ondas de correntes anódica e catódica), foram registrados espectros de refletância no infravermelho com transformada de Fourier em acompanhamento à eletrooxidação do etanol preparado em várias concentrações, catalisada na superfície da Pt. Esses espectros serão apresentados e discutidos no próximo item.

4.2.2 Resultados de espectroscopia FTIRS in situ

Na **Figura 4.15**, são mostrados os espectros de infravermelho para a eletrooxidação do etanol, preparado na concentração $0,2 \text{ Mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$. Os limites dos potenciais de trabalhos estão compreendidos entre 0,1 e 1,45 V, sendo 0,05 V o

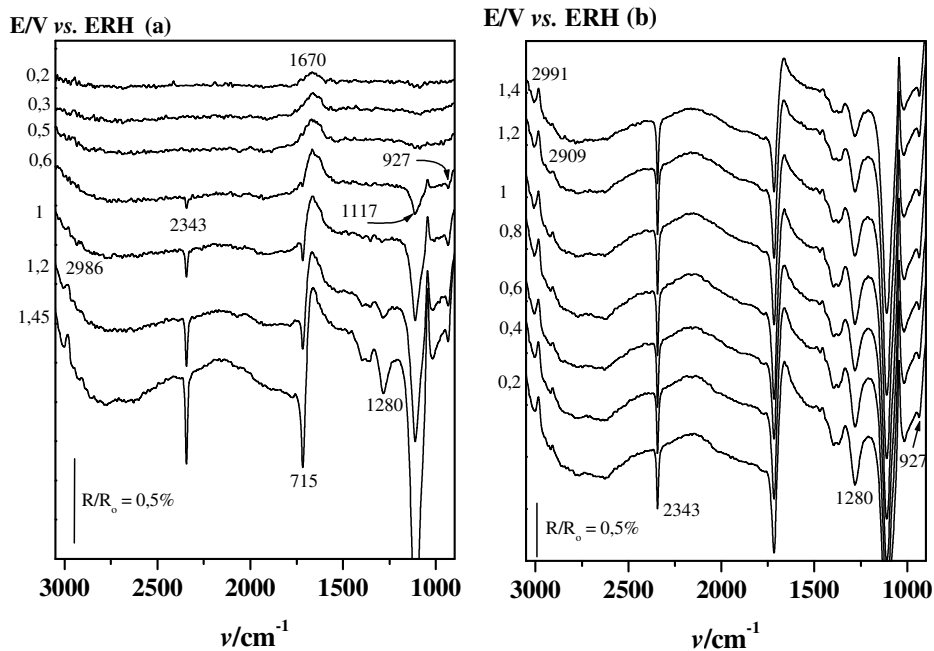


Figura 4.15: Espectros de FTIRS in situ para a eletrooxidação de etanol $0,2 \text{ Mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$, em Pt policristalina pura, a 25°C : (a) anódicos e (b) catódicos. Os espectros foram tomados de $0,05$ a $0,05 \text{ V}$, obtidos pela média de um total de 32 interferogramas, utilizando uma janela de ZnSe.

potencial de referência, a partir do qual foram coletados os espectros seguintes. Diferente do que ocorre com o acetaldeído, no potencial $0,1 \text{ V}$, não são observadas as intensidades de bandas nas imediações de 2020 cm^{-1} e 1850 cm^{-1} (devido ao estiramento do CO linearmente adsorvido CO_L e no modelo ponte CO_B) menos ainda, o caráter bipolar para a primeira banda, como acontece com o acetaldeído. Para o intervalo de potenciais entre $0,1 \text{ V}$ e superiores a este, a razão de não serem observadas as bandas na referida faixa de números de ondas, deve-se ao fato de o material empregado como janela difratométrica, neste caso o seleneto de zinco (ZnSe), absorver nessa faixa espectral parte da radiação infravermelha incidente. Assim, serão discutidas apenas as bandas correspondentes ao CO_2 , ácido acético e acetaldeído e este ponto será novamente examinado quando da utilização da janela de fluoreto de cálcio (CaF_2). Para esse caso específico, a vantagem de se empregar a janela do seleneto de zinco em vez da janela de fluoreto de cálcio, é que o primeiro apresenta frequência de corte espectral abaixo de

900 cm^{-1} [7] sendo possível, assim, monitorar a banda correspondente ao modo de absorção/vibração do grupamento C—C—O do acetaldeído que ocorre em 927 cm^{-1} . Por outro lado, o CaF_2 tem frequência de corte em 1111 cm^{-1} .

Um ponto a ser colocado é que em virtude de o ZnSe absorver na região em que os principais intermediários da eletrooxidação do etanol são ativos ao FTIRS in situ, o potencial no qual as bandas correspondentes a formação de produtos não poderá ser utilizada para uma discussão qualitativa deste tema. Para tanto, os resultados da **Figura 4.15** será discutido conjuntamente com a **Figura 4.16**, especialmente quanto à banda em 927 cm^{-1} .

O acompanhamento da evolução dos espectros em função do potencial apontam que ácido acético, acetaldeído e dióxido de carbono são formados durante as varreduras anódica e catódica, como já é demonstrado na literatura [61,88,89,91]. A extensão como atua a concentração do etanol na etapa de clivagem da molécula de etanol e conseqüente oxidação dos respectivos resíduos para CO_2 , foi tratada por Câmara e colaboradores [8] utilizando eletrodo de Pt com o auxílio de FTIRS in situ. Nesse trabalho é mostrado que as vias de reações que conduzem para a formação de CO_2 em baixos potenciais (0,5 V) são severamente afetadas com o aumento da concentração do etanol em solução. Por outro lado, a cobertura do eletrodo por CO é uma variável que não apresenta dependência com a concentração do etanol em solução e, se tem mostrado que em elevados potenciais de trabalhos (>1,2 V) a quantidade de CO_2 não é limitada pelo aumento de concentração de etanol em solução [10,61].

Em razão das bandas que surgem em 927 e 1280 cm^{-1} , associadas ao acetaldeído e ácido acético, respectivamente, apresentarem propriedades absorptivas diferentes, não é possível se julgar qual a natureza da carbonila que surge em 0,6 V da **Figura 4.15(a)**. No entanto, como o acetaldeído é a primeira espécie com carbonila que surge nos espectros, seria razoável se associar ao acetaldeído a banda em 714 cm^{-1} no potencial 0,5 V. Na realidade, o

comportamento da banda da carbonila em 1715 cm^{-1} , do ponto de vista analítico é dual, haja visto que ela pode ser um indicativo da formação de acetaldeído, cuja banda analítica está em 927 cm^{-1} [7,88] e já pode ser vista desde o potencial 0,6 V; como também pode ser devido ao estiramento da carbonila do ácido acético, que tem banda de absorção de caráter analítico em 1280 cm^{-1} [7,10] que só é claramente vista a partir de 0,8 V, mas na **Figura 4.16(a)**, já pode ser percebida em 0,6 V. As bandas posicionadas em 2985 e 2804 cm^{-1} apontadas para cima são devido ao estiramento CH_3 e CH_2 do etanol em consumo [10]. A banda em 1714 cm^{-1} devido ao estiramento da carbonila [10,61,88], surge no potencial 0,6 V e 1117 cm^{-1} é devido ao estiramento Cl-O do íon perclorato [61].

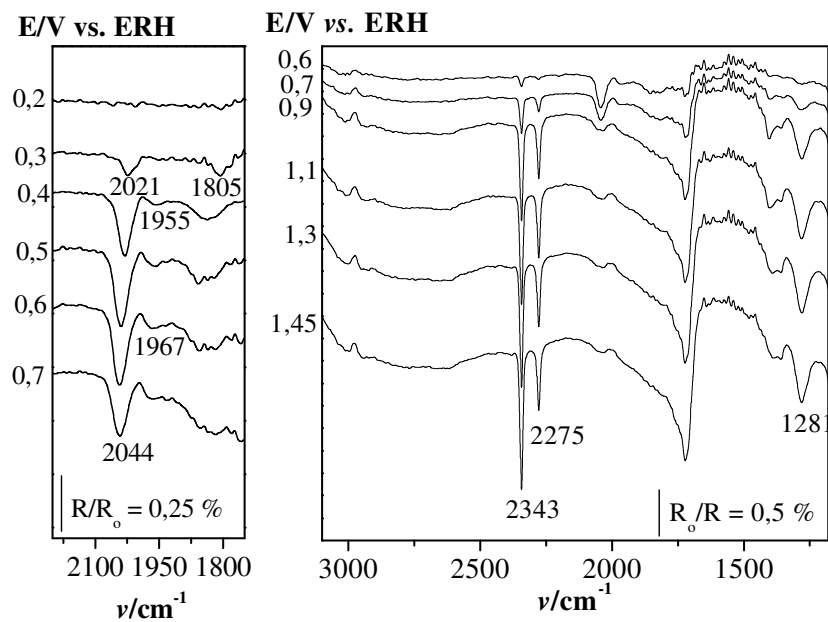


Figura 4.16: Espectros de FTIRS in situ para a eletrooxidação do etanol isotopicamente marcado no carbono do grupo metil a $0,05\text{ Mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1\text{ Mol L}^{-1}$ na superfície de Pt policristalina, a 25°C . Estes espectros foram obtidos a partir da média de um total de 32 interferogramas. Os potenciais foram sempre medidos com saltos de 0,05 a 0,05 V, empregando uma janela de CaF_2 . A parte **(a)** se refere aos espectros que mostram apenas as bandas de CO e **(b)** mostram os espectros referentes às que bandas adicionais do mesmo espectro, ambos se referem à mesma medida.

Como podem ser notadas na **Figura 4.15**, as intensidades de bandas em 2343, 1280 e 927 cm^{-1} surgem e atingem máximos indicativos de formação em potenciais bem distintos e parece específico da espécie. Acetaldeído (banda em 927 cm^{-1}) surge em 0,45 V e cresce continuamente até o potencial de inversão 1,45 V. Na **Figura 4.16**, a banda em 2343 cm^{-1} surge em 0,45 V (não mostrado) e cresce até 1,45 V. O ácido acético que é formado já em 0,55 V apresenta a banda em 1280 cm^{-1} , crescente para todas as faixas de potenciais. Assim, as possíveis rotas de reações podem ocorrer como se pode inferir dos espectros de FTIRS in situ e voltametria cíclica para a oxidação do etanol.

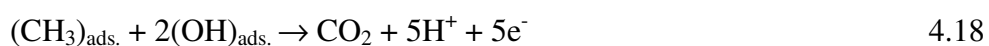
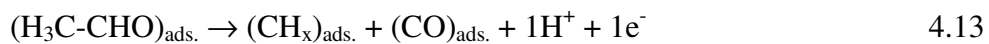
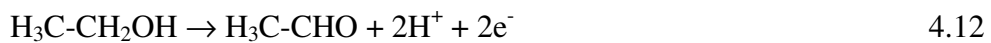
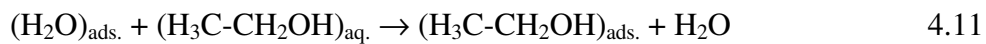


Tabela 4.2: Potenciais de início de ocorrência de fenômenos do eletrodo de Pt policristalina na presença de etanol, com varredura de potencial.

Equação	4.11	4.12	4.13	4.14	4.15	4.16	4.17	4.18
Potencial E/V	> 0,2	> 0,2	> 0,45	> 0,45	> 0,55	> 0,55	> 0,45	> 0,35

A formação de acetaldeído a partir de etanol não envolve a inclusão de oxigênio externo na estrutura molecular. Por outro lado, ácido acético e dióxido de carbono necessitam de oxigênio extra para compor a estrutura interna da molécula. O conjunto de reações que seguem, constam como espécie resultante da eletrooxidação do etanol bem como o potencial

no qual surge para a evolução de intensidade de absorbância indicativa de formação da referida espécie.

Infelizmente muitas dessas equações não podem ser sustentadas pela simples análise dos espectros de infravermelho mostrados. Uma primeira dificuldade se refere às reações 4.15 e 4.16 da formação do ácido acético, ou seja, em se tratando de vias duplas de mecanismo, é interessante que se responda qual é a via predominante, se é a do etanol interagindo direto com a superfície do eletrodo e originando o produto da equação 4.15, ou se a via predominante é dominada pela reação de acetaldeído previamente formado na camada fina e formando ácido acético como sugere a equação 4.16. De outro modo, isto significa uma indagação sobre o destino do acetaldeído na camada fina. Outra questão que ainda obscura na literatura é quanto à etapa 4.14.

Este conjunto de reações pode propor uma idéia geral de processos que ocorrem no curso da oxidação eletroquímica do etanol, mas não dá detalhes do mecanismo da reação; embora tema vem sendo amplamente discutido do ponto de vista de processos finais de reação [61,70], isto não revela detalhes das principais etapas que a molécula do etanol sofre em condições eletroquímicas até a formação do CO₂ ou ácido acético.

Afortunadamente, é possível que se acompanhar e estimar a ocorrência da etapa 4.12 e 4.13 por meio de FTIRS in situ e a etapa 4.11 pode ser discutida em termos de alguns aspectos bem peculiares da voltametria cíclica, como a supressão da região de hidrogênio no voltamograma do eletrodo de platina na presença de etanol em circuito aberto [59]. Para uma discussão qualitativa da etapa 4.13 foram feitas medidas com etanol isotopicamente marcado no carbono do grupo metil (H₃¹³C—¹²CH₂OH). O fundamento teórico para esse experimento é devido à relação apresentada entre o número de onda de vibração e a massa relativa do conjunto de elementos que contribui para os modos vibracionais do oscilador particular [75]. Assim, as medidas eletroquímicas assistidas com espectroscopia vibracional realizada com

etanol isotopicamente marcado, proporcionam uma discriminação qualitativa por meio da separação no número de onda experimental do oscilador com diferentes massas. Como para este caso específico a massa do carbono do grupo metil é que tem massa adulterada, a previsão se baseia na separação no número de ondas de ocorrência de espécies (adsorvida ou em solução) contendo o isótopo do carbono de massa 13 u.a., deste que os modos vibracionais ativos da referida espécie obedeça ao princípio da teoria de seleção de superfície [49,75].

As Figuras **4.16(a)** e **(b)** permitem uma análise desta discussão. Nesta figura são mostrados os espectros de infravermelho da eletrooxidação do etanol isotopicamente marcado no carbono do grupo metil. No potencial 0,2 V da **Figura 4.16(a)**, já pode ser percebida uma banda em 2021 cm^{-1} correspondente ao ^{12}CO linearmente adsorvido (CO_L) [61]. É interessante ressaltar que esta banda não fora observada com a utilização da janela do ZnSe! Essa banda cresce com o aumento do potencial, em paralelo com uma banda em 1805 cm^{-1} devido ao estiramento do CO adsorvido no modelo ponte (CO_B) [61]. Os centros dos respectivos números de ondas para estas duas bandas são deslocados para valores mais altos em paralelo ao aumento do potencial. Este efeito já foi observado e considerado para o acetaldeído e, neste caso também pode ser parcialmente tratado em termos do Efeito Stark e devido ao mecanismo de enriquecimento superficial de CO do etanol se realizar com formação de ilhas. No potencial 0,4 V uma banda em 1955 cm^{-1} aparece e é associada ao ^{13}CO linearmente adsorvido [92]. Esta banda cresce até o potencial 0,6 V onde atinge máximo de intensidade e decai lentamente em potenciais subsequentes.

O aparecimento da banda em 2021 cm^{-1} no potencial 0,2 V na **Figura 4.16(a)** mostra que na superfície de platina, o etanol desloca hidrogênio e esta molécula sofre clivagem da ligação da ligação C–C da molécula do etanol nesse potencial. Esta observação foi sinalizada por Carol Korzeneiwski e Jungwon Shin [68] e este efeito é dependente do potencial de adsorção do etanol, o que está diretamente relacionado com a reatividade que

cada segmento contendo carbono da molécula do etanol tem frente às reações de formação de intermediários CO.

Inicialmente, no potencial 0,2 V (**Figura 4.16(a)**) surgem CO linearmente adsorvido (CO_L) no número de onda 2021 cm^{-1} coexistindo com CO adsorvido no modelo ponte (CO_B), este último no número de onda 1856 cm^{-1} . Em virtude de o carbono para estes dois adsorbatos apresentarem massa 12 u.a. (unidade de massa atômica), ambos adsorbatos são provavelmente formados contendo o carbono do grupo hidróxido do etanol. Mas, a banda relativa ao CO_B é extensivamente ampla e precisa ser mais bem discutida. Paralelamente ao que acontece com o grupo hidróxido, o grupo metil (com carbono isotopicamente marcado, com massa 13 u.a.) da molécula do etanol, esta espécie sofre desprotonação e forma CO já em 0,35 V no número de onda 1955 cm^{-1} [68]. Este dado fornece informações valiosas para uma discussão qualitativa a respeito de etapas importantes envolvendo intermediários da reação de formação de CO_2 da molécula do etanol, tendo como intermediário de reação o CO.

Quanto à formação de CO_2 , na **Figura 4.16(b)** duas bandas correspondentes a esta espécie surge nos espectros a partir do potencial 0,45 V (espectro não mostrado). Uma banda no número de onda 2343 cm^{-1} associada ao $^{12}\text{CO}_2$ [61], sendo que este tipo de CO_2 é resultante da eletrooxidação do CO que é gerado a partir do emprego do carbono contido no grupo hidróxido da molécula do etanol e, outro CO_2 com ocorrência no número de onda 1955 cm^{-1} e é associada ao $^{13}\text{CO}_2$, que por sua vez é formado da eletrooxidação do CO que contém o carbono isotopicamente marcado do grupo metil [68]. A banda em 1280 cm^{-1} já está presente em 0,6 V, a qual é associada ao modo vibracional de estiramento C—O do ácido acético [61]. Devido ao limite de corte em 1111 cm^{-1} para a janela de CaF_2 , não é possível se monitorar a banda devido ao estiramento do grupamento C—C—O do acetaldeído em 927 cm^{-1} , como já havia sido mencionado.

A diferença no valor de frequências associadas aos osciladores $^{12}\text{CO}_L$ e $^{13}\text{CO}_L$ no potencial 0,4 V, nos respectivos números de ondas 2022 e 1955 cm^{-1} , é uma prova de que em condições eletroquímicas a molécula do etanol apresenta duas vias de formação de CO, como está mostrado na **Figura 4.16(a)** e **(b)**. Explorando a propriedade que tem o CO_{ads} de apresentar desvios nos modos vibracionais com dependência na natureza e homogeneidade do substrato, procurou-se explorar o comportamento das intensidades e largura da banda do CO_L das duas espécies de etanol. Os resultados são mostrados na **Figura 4.17**. Nela é mostrada uma relativa separação nos modos de frequência de vibração dos grupos $^{12}\text{CO}_L$ e $^{13}\text{CO}_L$, originada do etanol comum e do respectivo etanol isotopicamente marcado no carbono do grupo metil. Como pode ser visto nessa figura, a separação do número de onda para os dois osciladores $^{12}\text{CO}_L$ do etanol comum e $^{13}\text{CO}_L$ do isótopo compreende aproximado 3 cm^{-1} , o que caracteriza indistinguibilidade para essas duas bandas, tendo em vista o limite de erro experimental do espectrômetro de FTIRS in situ está em 8 cm^{-1} . Como estas bandas estão totalmente sobrepostas (pode ser previamente examinada da **Figura 4.18**), provavelmente, para as duas espécies de etanol, trata-se de apenas uma banda para o CO_L , que é originado predominantemente com carbono do grupo hidróxido da molécula do etanol. Assim, a formação de CO, com predomínio para uma delas, pode assumir uma configuração com maior clareza quando se comparam as intensidades das bandas de CO_L em um mesmo potencial, relativa as duas espécies de etanol.

A **Figura 4.18** mostra que a intensidade de banda para o CO_L originada do etanol comum é ligeiramente bem mais pronunciada comparada com a mesma banda que ocorre do etanol isotopicamente marcado, ambas num mesmo potencial. Isto pode sugerir que parte da contribuição dos modos vibracionais dos osciladores do CO_L para o caso do etanol isotopicamente marcado é transferidos para outros modos vibracionais os quais acontecem no número de onda 1955 cm^{-1} , ou seja, o carbono do CO_L do qual se observa bandas nos

espectros das **Figuras 4.15(a)** e **4.16(a)**, são espécies majoritariamente originadas contendo o carbono do grupo hidróxido do etanol, provavelmente, mas, não analiticamente demonstrável no espectro contendo o carbono do grupo metil. Assim, a intensidade de absorbância observada para a espécie $^{12}\text{CO}_L$ não assume valor para análise quantitativa nesse espectro, em virtude de as duas bandas de CO relativo ao etanol isotopicamente marcado estarem interagindo por acoplamento dipolo-dipolo dinâmico. Weaver [92] observa que este efeito de acoplamento por dipolo-dipolo dinâmico é mais pronunciado com o aumento do recobrimento por CO.

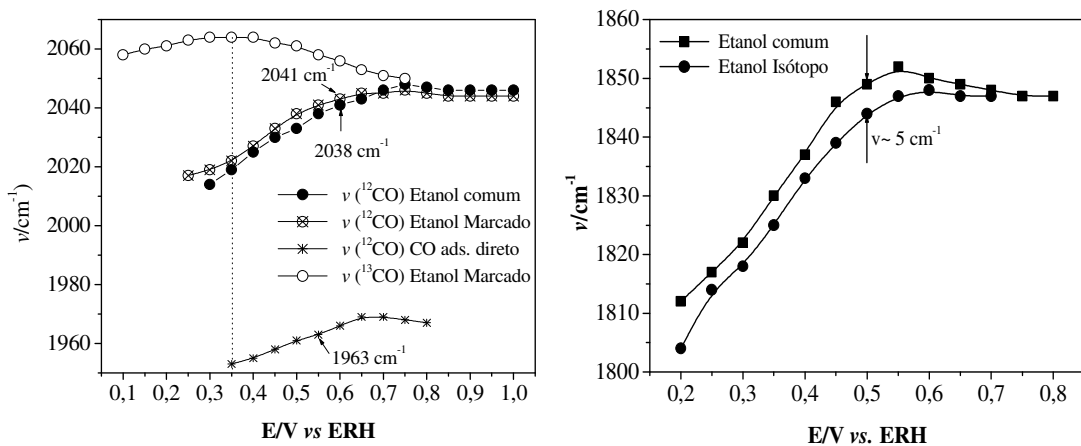


Figura 4.17. Acompanhamento do número de onda das bandas correspondentes ao (a) $^{13}\text{CO}_L$, do etanol isotopicamente marcado e, $^{12}\text{CO}_L$ e etanol comum e (b) e CO_B de ambos os álcoois. Dados extraídos das **Figuras 4.15** e espectros não apresentados, mas medidos empregando uma janela de CaF_2 também.

Quanto à banda do CO_B , a **Figura 4.17(b)** mostra o número de onda para essa espécie em função do potencial para duas variedades de etanol, ou seja, a ocorrência do número de onda para o CO_B do etanol comum e do etanol isotopicamente marcado, conjuntamente. Pode ser visto que o espaçamento do centro dos máximos das respectivas bandas em função do potencial é aproximadamente 5 cm^{-1} . Esta variação em número de ondas está dentro da margem de erro experimental da técnica de FTIRS in situ. Isto em primeira

instância é uma impossibilidade prática de discriminação para duas ou mais bandas. Assim, uma possibilidade seria a ocorrência de apenas uma banda o que poderia significar que o carbono contido no grupo metil pouco contribui para a intensidade desta banda, ou seja, para a formação do CO_B . Mas não é considerado a absorvidade do CO_B nem mesmo a intensidade que a natureza e homogeneidade do substrato afeta a intensidade e modos vibracionais desse adsorbato, ou seja, a largura desta banda entre $1777\text{-}1915\text{ cm}^{-1}$ (com $\Delta\nu \approx 128\text{ cm}^{-1}$, ver **Figura 4.18**) fornece pouca confiabilidade analítica de discriminação para apenas uma banda ou, pela coexistência de $^{12}\text{CO}_B$ e $^{13}\text{CO}_B$ acopladas e vibrando numa separação muito estreita em número de onda, o que significaria que a larga banda que se observa, na realidade seria resultante da contribuição dos modos vibracionais dos osciladores $^{12}\text{CO}_B$ e $^{13}\text{CO}_B$. Ainda assim, uma possível ocorrência de coexistência de bandas acopladas como ocorre para os $^{12}\text{CO}_L$ e $^{13}\text{CO}_L$ [92], os modos vibracionais para os osciladores $^{12}\text{CO}_B$ e $^{13}\text{CO}_B$ estariam oscilando em frequências bem próximas e, este fato dificulta uma possível separação experimental do correspondente número de onda, dado que isto já sinaliza o limite da técnica.

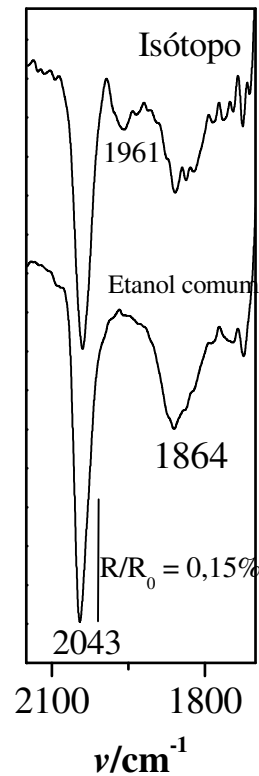


Figura 4.18. Espectros de FTIRS in situ retirados da **Figura 4.15(a)**, concernente ao etanol comum e **Figura 4.16(a)**, e ao etanol isotopicamente marcado. Espectros coletados em 0,5 V.

Como foi realizado para o acetaldeído, foram estimados os valores dv/dE para o etanol na **Figura 4.17**, entre os potenciais 0,2 e 0,5 V. Adicionalmente são mostrados no mesmo gráfico os valores correspondentes de dv/dE para a monocamada de CO adsorvida em Pt policristalina. O etanol comum apresenta $dv/dE \approx 90 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ e o etanol isotopicamente marcado $\approx 83 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$. O grau relativo de CO pode ser estimado em 0,4 V em relação a cobertura de CO adsorvido direto, ambos apresentaram Γ_{CO} aproximado de 55%. Durante a eletrooxidação do etanol, embora a superfície da Pt contenha menor recobrimento relativo por CO do que ocorre com a eletrooxidação do acetaldeído, os valores de dv/dE são mais elevados do que os obtidos das medidas com acetaldeído, indicando maiores interações laterais sentidas pelas populações de CO [93]. Este fato impressionante pode estar relacionado ao mecanismo de reações químicas e interações laterais diferentes quando se trata de

adsorbatos que se originam do acetaldeído ou do etanol e precisa de um detalhamento técnico apropriado.

Para uma melhor compreensão do comportamento até então incomum da reatividade do grupo metil frente ao grupo hidróxido da mesma molécula de etanol, na **Figura 4.19(a)** e **(b)** são apresentadas as intensidades de bandas dos CO_2 em função do potencial de trabalho, para a eletrooxidação do etanol isotopicamente marcado, bem como as respectivas bandas de CO. Inicialmente, as curvas de intensidades de absorbância integrada do $^{13}\text{CO}_2$ e do $^{12}\text{CO}_2$ indicam que estas espécies são formadas no mesmo potencial, ou seja, em 0,45 V. Entretanto, a banda de estiramento do $^{13}\text{CO}_2$ é quase imperceptível em potenciais abaixo de 0,55 V, o que poderia sugerir que na realidade esta espécie só é formada em potenciais bem mais anódicos do que o análogo $^{12}\text{CO}_2$ é formado (**Figura 4.17**). Esta discrepância pode ser racionalizada em termos das propriedades absorptivas bem diferenciadas que tem o CO e CO_2 na presença de radiação no infravermelho [93]. Assim, enquanto são observadas intensas bandas para o $^{12}\text{CO}_L$ em 0,4 V na **Figura 4.17(a)**, nesse mesmo espectro a correspondente banda de $^{12}\text{CO}_2$ é semelhantemente intensa. E, por outro lado, como pode ser observado na **Figura 4.18**, no potencial 0,5 V a intensidade da banda do $^{12}\text{CO}_L$ é pronunciadamente mais intensa em comparação a banda do $^{13}\text{CO}_L$. Assim, a magnitude da banda do $^{12}\text{CO}_2$ em comparação à do análogo $^{13}\text{CO}_2$ entre os potenciais 0,45 e 0,6 V, pode ser devido ao baixo grau de cobertura do eletrodo por $^{13}\text{CO}_L$ em comparação ao seu análogo, e isto impossibilita a identificação de um potencial mais preciso no qual a reação de formação de $^{13}\text{CO}_2$ ocorre. Quanto a este ponto, observa-se [68] ainda que a magnitude da banda de CO das duas fontes de carbono indica sempre o predomínio de reatividade do grupo álcool em comparação ao metil só é válida para baixos potenciais ($E/\text{V} < 0,1$ vs. ESC). Para o caso de uma molécula do tipo $\text{H}_3^{12}\text{C}-^{13}\text{CH}_2\text{OH}$, a banda correspondente ao $^{13}\text{CO}_L$, embora tendo origem do carbono do

grupo mais reativo, os efeitos de acoplamento dipolo-dipolo dinâmico distorce e tem forte influencia nas magnitudes das bandas [68].

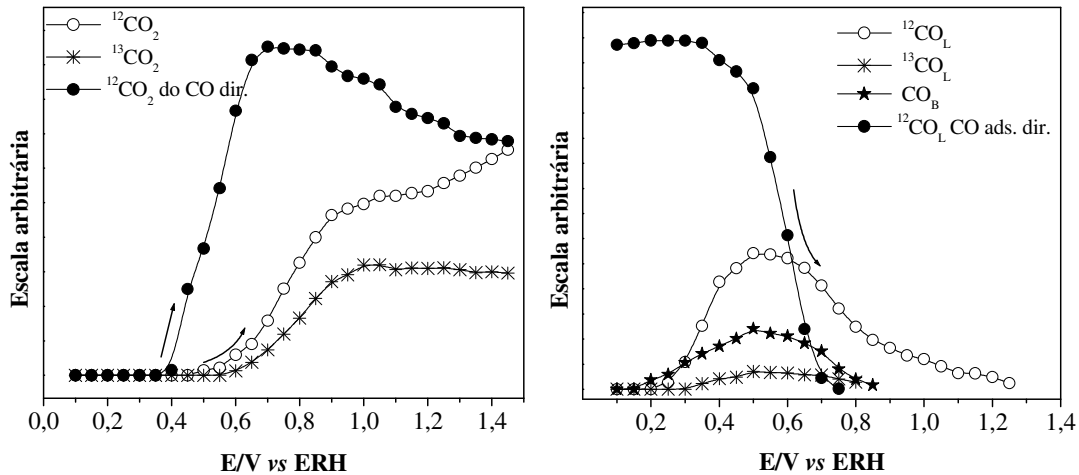


Figura 4.19. Intensidade de banda integrada de (a) absorvância de CO₂ e (b) e CO, ambas em função do potencial de trabalho. Dados extraídos da **Figura 4.16**. A escala da ordenada é arbitrária.

Na Figura 4.19, a intensidade da banda de ¹²CO₂ é crescente em toda a faixa de potenciais. Já a intensidade de banda do ¹³CO₂ é crescente entre 0,6 e 1,0 V e, em potenciais subseqüentes, o comportamento típico da curva de intensidade de banda indica que não é mais formado ¹³CO₂ em potenciais acima de 1,0 V. Por conta da difusão da camada fina, a intensidade dessa banda decresce em potenciais acima de 1,0 V.

Este dado pode ser relevante para se discutir etapas que levam a formação de CO empregando o carbono do grupo metil e sugere que se trata de um processo extremamente complexo em comparação ao que se observa de espécies contendo o carbono do grupo hidróxido. Na realidade, essa observação permite a formulação de hipótese de etapas pelas quais são promovidas as diferentes reações com finalidades de geração de intermediários reacionais para formação de CO₂. Neste sentido, as etapas as quais levariam à formação de CO empregando o carbono do grupo metil provavelmente são etapas lentas, no entanto tem

lugar em potenciais ainda dentro da região de domínio de adsorção/dessorção de hidrogênio (0,35 V) e, quando o potencial aumenta, a banda de $^{13}\text{CO}_L$ cresce rapidamente até 0,5 V e decresce em potenciais subseqüentes e não acompanha o comportamento da banda de CO do outro grupo da molécula (**Figura 4.19**).

As tendências reativas do grupo metil e hidróxido da molécula do etanol foram estudadas em substratos Pt(111), Pt(335) e Pt policristalina em meio ácido HClO_4 0,1 Mol L^{-1} [68]. Foi observado que para a formação de CO, o grupo contendo OH é bem mais reativo em comparação ao grupo metil (CH_3), independente da faixa e concentração de etanol entre 0,001 e 0,004 Mol L^{-1} e baixos potenciais ($E/\text{V} < 0,1$ vs. ESC), ou seja, nos limites de regiões onde a espécie primária co-adsorvida é o hidrogênio. Mas, como dá para se notar, as concentrações do etanol eram baixas e o único produto formado foi o CO_2 [68].

Considerando que o comportamento típico da curva de intensidade de absorvância integrada de $^{12}\text{CO}_2$ (na **Figura 4.19**) é indicativo de que esta espécie ainda é formada na camada fina, surgem alguns questionamentos quanto à banda de $^{13}\text{CO}_2$. Como já foi discutido para o acetaldeído, a condição de difusão dificultada não é suficiente para explicar o comportamento da curva de intensidade de $^{12}\text{CO}_2$. Assim, tendo em vista que os espectros apontam que o etanol é continuamente fornecido na interfase eletrodo/solução e, o comportamento crescente da banda em 2343 cm^{-1} (**Figura 4.16 e 4.19**) aponta para a formação de $^{12}\text{CO}_2$, torna-se interessante se compreender o que ocorre com o radical metil nas referidas condições eletroquímicas.

Pastor e colaboradores [67] mostram que o etanol em condições de meio ácido em Pt policristalina sobre baixos potenciais adsorve-se e uma parcela da população de espécies do grupo metil se combina para formar metano e se recombina para formar agora etano. Estes dois produtos não são detectados por FTIRS in situ. Em razão de serem utilizados eletrodepósitos de PtRu, todo este comportamento foi discutido por DEMS apenas em escalas

de potenciais abaixo de 1,0 V [67]. Em parte, isto explica a diferença nas intensidades de CO_2 originados a partir do emprego das duas fontes de carbono da molécula do etanol. No entanto, como pode ser visto, a **Figura 4.19(a)** mostra que acima de 1,0 V onde apenas podem ser observadas as intensidades de bandas integradas correspondentes ao oscilador $^{12}\text{CO}_L$, a correspondente banda do $^{12}\text{CO}_2$ é crescente indicando que etanol tem acesso à interfase eletrodo/solução e esta molécula é continuamente eletrooxidada a $^{12}\text{CO}_2$. Aqui, a intensidade da banda para o oscilador $^{13}\text{CO}_L$ é praticamente inexistente em 1,0 V, tendo a via de formação de $^{13}\text{CO}_2$ se estabelecida, encontra-se em condições bloqueadas para potenciais subseqüentes a 1,0 V.

Para este caso observado, quanto às intensidades de bandas dos CO_2 , duas hipóteses podem ser apresentadas e discutidas. Uma que o $^{12}\text{CO}_2$ que é formado acima de 1,0 V é resultado da eletrooxidação de $^{12}\text{CO}_L$ que já existia em potenciais mais baixos; neste caso, como uma parcela da população de espécies do grupo metil já é dissolvida para a solução, observa-se somente crescimento para a banda do CO_2 originado com o carbono do grupo hidróxido (e não o do metil). A outra é que, na realidade, após o CO ser removido da superfície do eletrodo, os sítios livres promovem novamente adsorção da molécula do etanol e um dos fragmentos da molécula do etanol, especificamente o grupo hidróxido, forma $^{12}\text{CO}_L$ e o grupo metil não reage na superfície do eletrodo para formar $^{13}\text{CO}_L$ uma vez que a banda em 1955 cm^{-1} não é mais observada em potenciais acima de 1,0 V. Nenhuma destas hipóteses leva em conta as condições reais de difusão do CO_2 na camada fina e nem podem ser provadas por FTIRS in situ, mas esta técnica permite que se levante algumas considerações quanto a estas hipóteses.

A primeira hipótese, já que ela assume que o CO_2 que aparece é resultante da eletrooxidação de monocamada de CO, cuja curva de absorbância integrada exhibe queda a partir de 0,6 V, não explica porque apenas a intensidade de banda do $^{12}\text{CO}_2$ é crescente,

indicando que CO_2 ainda é formado na camada fina e, em paralelo, intensidade de banda relativa ao $^{13}\text{CO}_2$ decresce. Neste caso, o comportamento esperado seria de depleção da curva de intensidade de absorbância do $^{12}\text{CO}_2$ em potenciais onde a correspondente intensidade de banda do $^{12}\text{CO}_L$ indica que esta espécie já não é mais formada, ou seja, em potenciais acima de 1,0 V. Como se supõe que tanto o $^{12}\text{CO}_2$ como $^{13}\text{CO}_2$ experimentam condições iguais de difusão, esperar-se-ia que as duas bandas de CO_2 apresentassem comportamento de depleção semelhantes. Quando se comparam os perfis das curvas de intensidade de absorbâncias integradas de CO_2 resultante da eletrooxidação de uma monocamada de CO (**Figura 4.17**) e CO_2 que são formados da eletrooxidação do etanol (**Figura 4.19(a)**), percebe-se que o comportamento da última curva é típico de sistemas onde há permanente geração de CO_2 oriundo da eletrooxidação do etanol. Ainda que a curva de CO da **Figura 4.19(a)** sugere que entre 1,0 e 1,45 V ainda existe CO na superfície do eletrodo remanescente de baixos potenciais, as condições de difusão do CO_2 para o interior da solução, de imediato mostraria depleção da respectiva curva, como mostra a **Figura 4.17(a)**.

Por outro lado, como formulação para a segunda hipótese, uma possível perda de massa que se observa relativo ao grupo metil pode estar associada com a formação de produtos que não são detectáveis por FTIRS in situ, como será discutido abaixo.

Como pode ser visto no voltamograma da Pt no eletrólito suporte, **Figura 1.3**, acima de 0,9 V a superfície da platina está sobre o domínio de óxidos superficiais, equação 1.24. Com a eletrooxidação de etanol isotopicamente marcado com o auxílio de DEMS [67], na superfície de eletrodepósitos PtRu em diferentes composições atômicas observa que eletrodos com altos teores de Ru, a reação de formação de CO_2 do grupo metil é dificultada. Os autores sugerem que nessas condições o Ru com alto grau de cobertura por óxidos superficiais, dificulta a reação de desprotonação do grupo metil. Ticianelli e colaboradores [65] mostram que o Ru é hábil para formar óxidos em baixos potenciais, o que assegura que

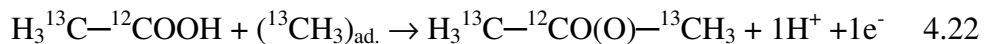
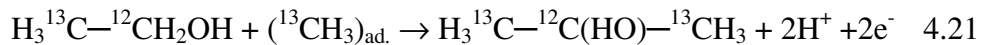
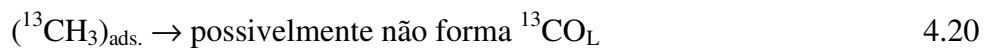
eletrodos com teores deste metal se apresentam relativamente coberto por óxidos superficiais ainda na região de domínio de hidrogênio. Pastor ainda no trabalho referido acima [67] mostra que os eletrodos com maiores teores de Ru são os mais ativos para a reação de formação de etano, o que corrobora ainda mais a tese acima. Este argumento parece consistente com a perda de massa relativa ao grupo metil, que se observa em baixos potenciais.

Para uma sistematização, deve-se levar em conta que em condições eletroquímicas acima de 1,0 V em Pt, grande parte dos sítios superficiais estão recoberto por óxidos. Assim, possivelmente as condições superficiais são desfavoráveis para a efetivação sequencial de adsorção e conseqüente cisão da molécula do etanol e, posterior desprotonação do radical metil, em virtude do elevado grau de cobertura por óxidos superficiais acima desse potencial. A etapa de desprotonação do grupo metil adsorvido está associada à formação de intermediários de reação que evoluem para CO₂ numa faixa bem estreita de potenciais, como pode ser visto no espectro de **Figura 4.16(a)** e **(b)**. Isto pode ser um forte indicativo de que, em potenciais acima de 1,0 V, as condições eletroquímicas de superfície não são favoráveis à formação de CO originado com o emprego do carbono do grupo metil da molécula do etanol, como já foi observado para eletrodepósitos PtRu e Pt [67,94], mas nesse e acima desse potencial, a interfase está sendo continuamente enriquecida com etanol e parte desta molécula é degradada para formação de ¹²CO₂, o que significa afirmar que está havendo a cisão contínua da molécula de etanol e isto tem sido reportado na literatura [94].

Como a hipótese mais viável apontada acima supõe acesso contínuo de etanol na esfera de reação do eletrodo em condições de potenciais elevados como sugere o comportamento típico da curva da **Figura 4.19**, a permanência da banda de ¹²CO_L entre os potenciais 1,0 e 1,45 V e ausência de ¹³CO_L relativo ao CO que é formado do outro fragmento da mesma molécula de etanol, aponta para uma perda de massa de carbono na camada fina. Este efeito foi examinado para várias concentrações de etanol em solução e, os resultados

(não apresentados aqui) se mostraram comportar-se independente da concentração de etanol em solução. Para esse ponto acima, até então não apresentado na literatura, metano ou etano não são encontrados em condições eletroquímicas de potenciais acima de 1,0 V [57,63,67]. Possivelmente, o referido processo de perda de massa possa está associada à formação de espécies químicas as quais não podem ser identificadas por FTIRS in situ ou DEMS.

Uma possibilidade seria o aprisionamento, i.é, o bloqueio dos sítios de Pt por camadas de óxidos deste metal, dificultando a oxidação de $\text{CH}_{x, \text{ads}}$, e, portanto, não tendo este acesso a grupos OH_{ads} ou água ativada. Assim, estes adsorbatos sendo somente removidos na varredura inversa, onde surgem sítios livres após a restauração da camada de óxidos. Esta interpretação poderia, em parte, explicar por que elevadas concentrações de etanol há a ocorrência de valores de correntes de inversão do que para etanol em concentrações mais baixas. Por outro lado, poderia ocorrer a formação de espécies químicas como sugerido abaixo:



Com base neste esquema de reações, o carbono metílico é empregado para a formação de um éter ou éster. Mas não há razões baseadas na experiência ou teoria que sustenta essa hipótese. Possivelmente as condições eletroquímicas favoreçam a formação de um desses voláteis ou isolamento do $\text{CH}_{x, \text{ads}}$, sem que o mesmo possa reagir com OH_{ads} . Mas, a formação destas espécies em condições eletroquímicas ainda não foi sugerida na literatura. Entretanto, um aspecto bem interessante desta proposta, é que as espécies nele resultantes geram fragmentos de voláteis de mesma relação massa/carga que são gerados de produtos do etanol, como ácido acético e acetaldeído. Assim, os possíveis fragmentos relacionados com a

densidade de carga iônica desta espécie coincidem acidentalmente com os fragmentos de espécies já presentes no esquema conhecido de produtos da eletrooxidação do etanol.

A dificuldade apontada acima pode estar relacionado à pouca quantidade de voláteis desenvolvido no sistema de DEMS. Por outro lado, em FTIRS in situ, os modos vibracionais do éter ou éster estariam sobrepostos ou próximas à banda de ácido acético. No entanto, o sentido sempre positivo da banda do ácido acético poderia estar relacionado à baixa absorvidade molar do éster ou mesmo a ínfima quantidade que é formada na camada fina. Por outro lado, poderia ser um indicativo da formação de um dos voláteis, mas a partir do etanol ou acetaldeído, que tem bandas com sinal apontado para cima. Entretanto, a verificação poderia ser testada com deutérios de cada voláteis sugeridos, preparados em água também deuterada. Esta última condição é decorrente de em uma molécula, um grupo de átomos podem ser estimulados (ativados) sem estarem necessariamente em contato direto com o substrato catalítico [95].

Abaixo é apresentada uma proposta de mecanismo geral para a eletrooxidação de etanol na superfície de Pt em meio ácido.

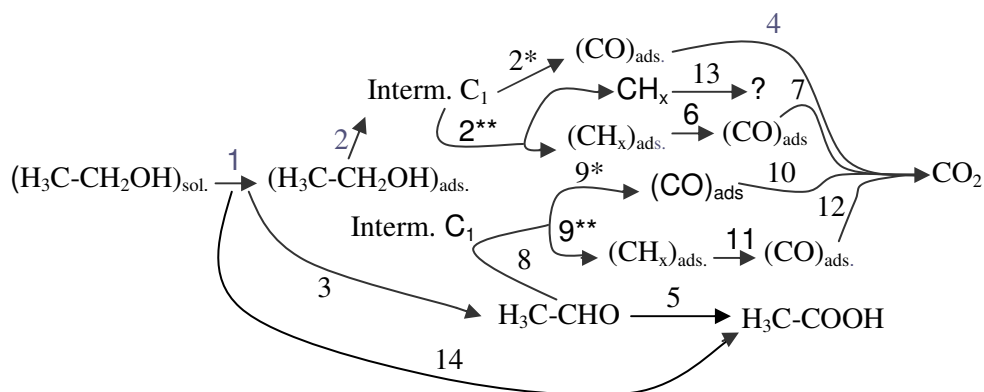


Figura 4.20: Esquema de possíveis rotas reacionais para a eletrooxidação do etanol em meio ácido.

Neste esquema não há uma prova do que ocorre com o acetaldeído que é gerado do etanol. No entanto, o comportamento da banda em 927 cm^{-1} indica que esta espécie é convertida em ácido acético, mas não há indícios se ele é também convertido em CO_2 . Como o acetaldeído é convertido em CO_2 , principalmente quando aquele se encontra em baixas concentrações, talvez possa ser possível que parte o acetaldeído na camada fina gerado do etanol, converta-se em CO_2 . Outro ponto é quanto ao grupo metil do acetaldeído. Em se tratando do etanol, provamos em condições mais gerais que uma parcela da população desta espécie (grupo metil) se converte para CO_2 . Esta evidência se limita a potenciais abaixo de 1,0 V. Quanto ao acetaldeído, é provável que o grupo metil sofra o mesmo destino do que ocorra para o etanol, mas indiretamente provamos que o excesso de CO_2 do acetaldeído é devido à oxidação de grupos hidrogenados, como $\text{CH}_{x, \text{ads}}$. No entanto, como mostram as curvas dv/dE para o acetaldeído (**Figura 4.4**) e para o etanol (**Figura 4.17**), o efeito, que provavelmente o grupo metil ou intermediários deste responde, forma uma diferenciação nos valores que estimam as interações laterais entre espécies nas populações de CO para graus similares de recobrimento por esta última espécie.

Outro detalhe se refere ao fato de os grupos oxigenados do etanol e do acetaldeído apresentam comportamento químico restrito que depende do potencial aplicado, como mostram os espectros para a eletrooxidação do acetaldeído, o grupo carbonila que forma CO já em 0,05 V; enquanto que o grupo hidróxido do etanol só foi observado CO a partir de 0,2 V.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

5.1 Eletrooxidação do acetaldeído

No presente trabalho, foi constatado em acordo com a literatura [12,13] que, a partir da eletrooxidação de acetaldeído são formados CO_2 e ácido acético. A preferência para um dentre esses dois produtos formados, mostrou-se ser fortemente influenciado pela concentração do acetaldeído em solução e também pelo potencial aplicado. Por meio da técnica de FTIRS in situ, foi possível determinar a concentração de acetaldeído ótima que é $0,01 \text{ Mol L}^{-1}$ para a formação de CO_2 em $0,6 \text{ V}$. Nesse potencial, independente da concentração do aldeído em solução, o CO_2 foi o único produto detectado. Ácido acético só foi detectado em concentrações de acetaldeído na concentração e acima de $0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ e potenciais mais elevados do que $0,7 \text{ V}$ e passa por um máximo para a concentração de acetaldeído $0,2 \text{ Mol L}^{-1}$.

A condição de um par de reagentes adsorvidos, de acordo com o modelo de mecanismo Langmuir-Hinshelwood, indicou ser um fator determinante para a definição de melhores condições para a eletrooxidação de acetaldeído em baixos potenciais em menores concentrações do aldeído em solução. Este dado é suportado no estudo de comparação da extensão da reação de formação de CO_2 no potencial $0,6 \text{ V}$ que, apesar de maiores concentrações de acetaldeído serem favoráveis para as reações de clivagens da ligação C—C da molécula do acetaldeído, estas condições se refletem no potencial de início da formação de CO_2 provavelmente pela dificuldade que isto repercute no acesso da água aos sítios contendo intermediários contendo CO. Assim, os dados de FTIRS in situ mostram que provavelmente a etapa limitante para esta reação entre os potenciais $0,45$ e $0,8 \text{ V}$ seja a ativação e acesso de água. Por meio de cronoamperometria, um gradiente de concentração entre $0,01$ e $0,02 \text{ Mol L}^{-1}$, mostrou ser condições que geram maior densidade de corrente em $0, \text{ V}$. Este valor de concentração apontam para uma coerência interna que cada técnica oferece.

Em potenciais mais elevados onde predomina a interação da água com a superfície da Pt, 0,8 V foi a melhor condição para formação de CO₂ a partir de acetaldeído 0,05 Mol L⁻¹. Em potenciais acima de 1,2 V não há diferença marcante na magnitude das intensidades de bandas de CO₂ para todas as concentrações de acetaldeído estudada. Por outro lado, a formação de ácido acético tem via de formação favorecida em concentrações e potenciais elevados.

Os resultados de FTIRS in situ mostram que a eletrooxidação de acetaldeído ocorre com reposição contínua desta espécie na interfase eletrodo/solução. Nos potenciais onde os espectros relativos ao CO mostram a ausência desta e, no entanto há formação contínua de CO₂, provavelmente envolva uma etapa muito rápida que não regenera a banda bipolar de CO_L que logo é eletrooxidado para CO₂.

As condições de altos potenciais e concentrações de acetaldeído em solução mostraram favorecer fortemente as vias de formação de ácido acético. A formação desta espécie foi interpretada com base em modelo que assume apenas um elemento adsorvido do par de reagentes envolvidos na reação (Eley-Rideal) e o modelo pode ser aplicado para explicar a preferência do ácido acético a partir de acetaldeído e elevadas concentrações e potenciais altos.

A capacidade expressiva que a platina apresenta para clivara em baixos potenciais a ligação C-C da molécula do acetaldeído, é um provocativo para a procura de catalisadores que tem alta atividade para formar espécies oxigenadas e oxidar os resíduos do acetaldeído a CO₂. O rutênio apresentou ser um candidato adequado para catalisadores com o propósito de oxidação de acetaldeído.

5.2 Eletrooxidação do etanol isotopicamente marcado

Da eletrooxidação de etanol (¹³CH₃-¹²CH₂OH) sobre Pt em soluções aquosas ácidas, são produzidos dióxido de carbono, acetaldeído e ácido acético. Igualmente ao que

acontece com o acetaldeído, a formação de CO_2 implica a ocorrência da clivagem da ligação C-C que leva à formação de CO adsorvido e um grupo CH_x provavelmente ligado na superfície do eletrodo. A presença de $^{13}\text{CO}_L$ em 0, V é uma evidencia da eficiência da Pt para oxigenação do grupo metil em baixos potenciais. Apesar da grande diferença de magnitude entre as bandas de $^{13}\text{CO}_L$ e $^{12}\text{CO}_L$ (com predomínio desta última) a formação de dióxido de carbono ocorre no mesmo potencial, independente das vias de origem do carbono: $^{13}\text{CO}_2$ do grupo metil e $^{12}\text{CO}_2$ do grupo álcool. Entretanto, isto demarca uma forte diferença na reatividade que apresentam o carbono alcoólico e o carbono metílico, ambos na superfície de Pt em meio ácido. Este dado prova que a formação de dióxido de carbono a partir de etanol tem duas vias de formação, que resulta do emprego de ambos carbonos da molécula. Em baixos potenciais, (menores que 0,1 V) a diferença na magnitude entre as bandas de dióxido de carbono possa estar associada com a perda de carbono os quais são empregados na evolução de metano e etano na região de hidrogênio, como já foi detectado por DEMS.

A separação das frequências dos osciladores destas duas vias de formação de CO_L sugere se tratar de bandas acopladas de CO, o que impede a quantificação das vias paralelas de formação de CO_2 .

Em potenciais acima de 1,0 V, as medidas de FTIRS in situ sugerem que o etanol é continuamente alimentado na interfase eletrodo/solução. Esta observação é condizente com o crescimento da banda de $^{12}\text{CO}_2$ ainda em altos potenciais. No entanto, a falta da banda correspondente à banda $^{13}\text{CO}_2$ sugere uma relativa perda de massa de carbono do grupo metil nas condições de altos potenciais. Este comportamento observado se mostrou ser independente da concentração de etanol e solução e foi associado à formação de voláteis na camada fina, os quais não são detectáveis por FTIRS in situ.

CAPÍTULO VI

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TARNOWSKI, D.J. e KORZENIEWSKI, C. Effects of susrface step density on the electrochemical oxidation of ethanol to acidic acid. **Journal of Physics Chemistry B**, v. 101, 1997, p. 253-258.
- [2] CONG, Y.; VAN SPAENDONK e MASEL, R.I. Low temperature C-C bond scission during ethanol decomposition on Pt(331). **Surface Science**, v. 385, 1997, p. 246-258.
- [3] CASES, F.; ATALAYA-LOPÉZ, M.; VAQUÉZ, J.L. e ALDAZ, A. Dissociative adsorption of ethanol on Pt(h,k,i) basal surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 278, 1990, p. 433-440.
- [4] WILLSAU, J.E. HEITBAUM, J. Elementary steps of athanol oxidation on Pt in sulfuric acidic as evidenced by isotope laballing. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 194, 1985, p. 27-35.
- [5] FUJIWARA, N.; FRIEDRICH, K.A. e STIMMING, U. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studies by differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 472, 1999, p. 120-125.
- [6] SOUSA, J.P.I.; QUEIROZ, S.L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E.R. e NART, F.C. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh and PtRh electrodes: a study using DEMS and in-situ FTIR techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, 2002, p. 9825-9830.
- [7] SANTOS, V.P.; COLLE, V. Del; LIMA, B.R. e TREMILIOSE-FILHO, G. FTIR study of the ethanol eletrooxidation on Pt(100) modified by osmium nanodeposits. **Langmuir**, v. 20, 2004, p. 11064-11072.
- [8] CAMARA, G.A. e IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, 2005, p. 315-321.
- [9] BERGAMASKI, K.; GOMES, J.F.; GOI, B.E. e NART, F.C. Effect of alcohol concentracion and electrode composition on the ethanol electrochemical oxidation. **Eclética Quimica**, v. 28, n. 2, 2003, p. 87-92.

- [10] IWASITA, T.; RASCH, B.; CATTANEO, E. E VILETICH, W. A SNIPTIRS study of ethanol oxidation on platinum. **Electrochimica Acta**, v. 34, 1989, p. 1073-1079.
- [11] HITMI, H.H.; BELGSIR, E.M.; LAMY, C. e LEZNA, R.O. A kinetic analysis of the eletro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acidic medium. **Electrochimica Acta**, v. 39, 1994, p. 407-415.
- [12] RASCH, B. e IWASITA, T. The electrochemical adsorption and oxidation of acetaldehyde on polycrystalline platinum in acidic solution-a SNIPTIR study. **Electrochimica Acta**, v. 35, 1990, p. 989-993.
- [13] KOKOH, K.B.; HAHM, F.; BELGSIR, E.M.; LAMY, C.; ANDRADE, A.R. de; OLIVI, P.; MOTHEO, A.J. e TREMILIOSI-FILHO, G. Electrocatalytic oxidation of acetaldehyde on Pt alloy electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, 2004, p. 2077-2083.
- [14] RODRÍGUEZ, J.L.; PASTOR, E.; XIA, X.H. e IWASITA, T. Reaction intermediates of acetaldehyde oxidation on Pt(111) and Pt(100). An *in situ* FTIR study. **Langmuir**, v. 16, 2000, p. 5479-5486.
- [15] LEBEDEVA, N.P.; KOPER, M.T.M.; FELIU, J.M. e VAN SANTEN, R.A. Mechanism and kinetics of the eletrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 524, 2002, p. 242-251.
- [16] BATISTA, E.A.; IWASITA, T. e VIELTICH, W. Mechanism of stacionary bulk CO oxidation on Pt(111) electrodes. **Journal of Phycis Chemical B**, v. 108, 2004, p. 14216-14222.
- [17] SPENDELOW, J.S.; LU, G.Q.; KENIS, P.J.A. e WIECKOWSKI, A. Electrooxidation of adsorbed CO on Pt(111) and Pt(111)/Ru in alkaline media and comparision whit results from acidic media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 568, 2004, p. 215-224.
- [18] GONG, X.-Q. e HU, P. The catalytic role of water in CO oxidation. **Journal of Chemical Physics**, v. 119, 2003, p. 6324-6334.
- [19] WENDET, H.; GOTZ, M. e LINARDE, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n.4, 2000, p. 538-546.

- [20] LAMY, C.; LIMA, A.; Le RHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C. e LEGER, J.-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 105, 2002, p. 283-296.
- [21] LUTZ, A.E.; LARSON, RICHARD, S. e KELLER, J.O. Thermodynamic comparison of fuel cells to the Carnot cycle. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, 2002, p. 1103-1111.
- [22] HAMNET, A. Methanol and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. **Catalysis Today**, v. 38, 1997, p. 445-457.
- [23] IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimical Acta**, v. 47, 2002, p. 3663-3674.
- [24] PARSON, R e VANDERNOOT, T. The oxidation small organic molecules: a survey of recent fuel cell related research. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 257, 1988, p. 9-45.
- [25] MORIMOTO, Y. e YEAGER, E.B. CO oxidation on smooth and high area Pt, Pt-Ru and Pt-Sn electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 441, 1998, p. 77-81.
- [26] MORIMOTO, Y. e YEAGER, E. B. Comparison of methanol oxidations on Pt, Pt/Ru and Pt/Sn electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, 1998, p. 95-100.
- [27] COLMATI, Jr.F; LIZCANO-VALBUENA, W.H.; CAMARA, G.A.; TIACINELLI, E.A. e GONZALEZ, E.R. Carbon monoxide oxidation on Pt-Ru electrocatalysts supported on high surface area carbon. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 13, 2002, p. 474-482.
- [28] VENKATAMAN, R.; KUNS, H.R. e FETON J.M. CO-tolerant, sulfided platinum catalysts for PEMFCs. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, 2002, p. A710-A715.
- [29] VENKATAMAN, R.; KUNS, H.R. e FETON J.M. Enhancement of CO tolerance of platinum catalyst using metal macrocycle complexes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, 2002, p. A703-A709.

- [30] GONZALEZ, E.R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, 2000, p. 262-266.
- [31] SONG, S.; WANG, G.; ZHOU, W.; ZHAO, X.; SUN, G.; XIN, Q.; KONTOU, S. e TSIKAKARAS, P. The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, 2004, p. 103-110.
- [32] SONG, S.; ZHOU, W.; LIANG, Z.; CAI, R.; SUN, G.; XIN, Q.; STERGIPOULOS, V. e TSIKAKARAS, P. The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 55, 2004, p. 65-72.
- [33] GILMAN, S. The mechanism of electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum. II The “reactant-pair” mechanism of electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol. **Journal of Physical Chemistry**, v. 68, 1964, p. 70-80.
- [34] RINCON, A.; PERÈZ, M.C.; CUESTA, A. e GUTIÉRREZ, C. Dependence on the CO admission potential of the activation energy of the electrooxidation of adsorbed CO on Pt. **Electrochemistry Communications**, v. 7, 2005, p.1027-1032.
- [35] CUDERO, A.L.; CUESTA, A. e GUTIÉRREZ, C. Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrode: the origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part I: Pt(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, 2005, p. 1-12.
- [36] KUMINATSU, K.; SEKE, H.; GOLDEN, W.G.; GOLDEN, J.G. e PHILPOTT, M.R. Carbon monoxide adsorption on a platinum electrode studied by polarization-modulated FT-IR reflection-absorption spectroscopy: II. Carbon monoxide adsorbed at a potential in the hydrogen region and its oxidation in acids. **Langmuir**, v. 4, 1986, p. 464-468.
- [37] LU, G.-Q.; WHITE, J.O. e WIEKOWSKI, A. Vibrational analysis of chemisorbed CO on the Pt(111)/Ru bimetallic electrode. **Surface Science**, v. 564, 2004, p. 131-140.

- [38] VASSILEV, P.; KOPER, M.T.M. e van SATEN, R.A Ab initio molecular dynamics of hydroxyl-water coadsorption on Rh(111). **Chemical Physics Letters**, v. 359, 2002, p. 337-342.
- [39] KIM, H.; MORAIS de, I.R.; TREMILIOSE-FILHO, G.; HAASCH, R. e WIECKOWSKI, A. Chemical state of ruthenium submonolayers on a Pt(111) electrodes. **Surface Science**, v. 474, 2001, p. L203-L212.
- [40] PETUKHOV, A.V. Effect of molecular mobility on kinetics of an electrochemical Langmuir-Hinshelwood reaction. **Chemical Physic Letters**, v. 277, 1997, p. 539-544.
- [41] BAXTER, R.J. e HU, P. Insight why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is generally preferred. **Journal of Chemical Physics**, v. 116, 2002, p. 4379-4381.
- [42] GAO, L.; HUANG, H.; KORZENIEWWSKI, C. The efficiency of methanol conversion to CO₂ on thin films of Pt and PtRu fuel cell catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, 2004, p. 1281-1287.
- [43] IWASITA, T. Fuel cell: spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 13, 2002, p. 401-409.
- [44] ZHOU, W.J.; LI, W.Z.; SONG, S.Q.; ZHOU, Z.H.; JIAN,G.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; POULIANITIS, K.; KOUTOU, S. e TSIKARAS, P. Bi and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cell. **Journal of Power Source**, v. 131, 2004, p. 217-223.
- [45] ARICÒ, A.S.; ANTONUCCI, P.L.; MODICA, E.; BAGLIO, V.; KIM, H. e ANTONUCCI, V. Effect of Pt-Ru alloy composition on high-temperature methanol eletro-oxidation. **Electrochemical Acta**, v. 47, 2002, p. 3723-3732.
- [46] GOJKOVIĆ, S.L.J.; VIDAKOVIĆ,T.R.; DUROVIĆ, D.R. Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst. **Electrochimica Acta**, v. 48, 2003, p. 3607-3614.

- [47] WATANABE, M. e MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 60, 1975, p. 267-273.
- [48] SHIROISHI, H.; AYATO, Y.; KUNIMATSU, K. E OKADA, T. Study of adsorbed water on Pt during methanol oxidation by ATR-SEIRAS (surface-enhanced infrared absorption spectroscopy). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, 2005, p. 132-138.
- [49] BENDEN, B. e LAMY, C. Spectroelectrochemistry: theory and practice. In: Infrared reflectance spectroscopy. **Plenum Press**, New York London, 1988, Chapter 5.
- [50] KOPER, M.T.M.; SHUBINA, T.E. e VAN SATEN, R.A. Periodic density functional study of CO and OH adsorption on Pt-Ru alloy surface: implications for CO tolerant fuel cell catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, 2002, p. 686-692.
- [51] SHUBINA, T.E.; KOPER, M.T.M. Quantum-chemical calculations of CO and OH interacting with bimetallic surfaces. **Electrochimical Acta**, v. 47, 2002, p. 3621-3628.
- [52] HAMMER, B.; MARIKAWA, Y. e NORSKOV, J.K. CO chemisorption at metal surfaces and overlayers. **Physical Review Letter**, v. 76, n. 12, 1996, p. 2114-2144.
- [53] GE, Q.; DESAI, S.; NEUROCK, M. e KOURTAKIS, K. CO adsorption on Pt-Ru surface alloys and on the surface of Pt-Ru bulk alloy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, 2001, p. 9533-9536.
- [54] ANDERSON, A.B. e GRANTSCHARROVA, E. Catalytic effect of ruthenium-platinum alloys on the electrooxidation of methanol: molecular orbital theory. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, 1995, p. 9149-9154.
- [55] JIANG, L.; SUN, G.; ZHOU, Z.; ZHOU, W. e XIN, Q. Preparation and characterization of PtSn/C anodes electrocatalysts for direct ethanol fuel cell. **Catalysis Today**, v. 93-95, 2004, p. 665-670.
- [56] CHANG, S.-S.; LEUNG, L.-W.H. e WEVAR, M. Metal crystallinity in effects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy: electrooxidation of formic acid,

methanol and ethanol on ordered low-index platinum surfaces. **Journal Physics Chemical**, v. 94, 1990, p. 6013-6021.

- [57] MÉNDEZ, E.; RODRÍGUEZ, J.L; ARÉVALO, M.C. e PASTOR, E. Comparative study of ethanol and acetaldehyde reactivities on rhodium electrodes in acidic media. **Langmuir**, v. 18, 2002, p. 763-772.
- [58] VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E.M. e LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and *in situ* IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, 2004, p. 81-89.
- [59] SNELL, K. e KEENAN, A.G. Chloride inhibition of ethanol electrooxidation at a platinum electrode in aqueous acid solution [1]. **Electrochimica Acta**, v. 26, 1981, p. 1339-1344.
- [60] LEUNG, L.-W.H.; CHANG, S.-C. e WEAVER, J.M. Real-time FTIR spectroscopy as an electrochemical mechanistic probe : electrooxidation of ethanol and related species on well-defined Pt(111) surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 266, 1989, p. 317-336.
- [61] LEUNG, L-W e WEAVER, M.J. Real-Time FTIR as a qualitative kinetic probe of competing electrooxidation pathways for small organic molecules. **Journal Physics Chemical**, v. 92, 1988, p. 4019-4022.
- [62] IWASITA, T. e VIELSTICH. The electrochemical oxidation of ethanol on platinum: A SNIFTIRS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 257, 1988, p. 319-324.
- [63] IWASITA, T. e PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, 1994, p. 531-537.
- [64] SHAO, M.H. e ADZIC, R.R. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acidic solutions: in situ ATR-SEIRAS study. **Electrochimica Acta**, v. 50, 2004, p. 2415-2422.

- [65] TICIANELLI, E.A.; BEERY, J.G.; PAFFETT, M.T. e GOTTFELD. An electrochemical, ellipsometric, and surface science investigation of the PtRu bulk alloy surface, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 258, 1989, p. 61-77.
- [66] HOUTMAN, C.J. e BARTEAU, M.A. Divergent pathways of acetaldehyde and ethanol decarbonylation on the Rh(111) surface. **Journal of Catalysis**, v. 130, 1991, p. 528-546.
- [67] IANNIELLO, R.; SCHMIDT, V.M.; RODRIGUÉZ, J.L. e PASTOR, E. Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 247, 1999, p. 167-179.
- [68] SHIN, J.; TORQUIST, W.J.; KORZENEIWSKI, C. E HOAGLUUND, C.S. Elementary steps in the oxidation and dissociative chemisorption of ethanol on smooth stepped surface planes of platinum electrodes. **Surface Science**, v. 364, 1996, p. 122-130.
- [69] CLAVILIER, J.; ARMAND, D. E WU, B. Electrochemical study of the initial surface conditions of platinum surface with (100) and (111) orientations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 135, 1982, p. 159-166.
- [70] BEWIK, A.; KUNIMATSU, K.; ROBINSON, J. E RUSSEL, J.W. IR vibrational spectroscopy of species in the electrode-electrolyte solution interphase, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 119, 1981, p. 175-185.
- [71] JERKIEWICZ, G.; VATANKHAH, G.; LESSARD, J; SORIAGA, M.P. e PARK, Y.-S. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄ reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalança, Auger electron spectroscopy measurements. **Electrochimica Acta**, v. 49, 2004, p. 1451-1459.
- [72] BARD, A.J. e FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods: fundamentals and applications*. **John Wiley e Sons**, 1st Imprint 1980.
- [73] TICIANELLI, A.E. e GONZALÉZ, E.R. *Eletroquímica: princípios e aplicações*. 2^a Edição. **Edusp**, 2005.

- [74] NICHOLSON, R.S. e SHAIN, I. The of stacionary electrode polarografy : single scan and cyclic methods appliede to reversible, irreversible and kinetic systems. **Analytical Chemistry**, v. 36, 1964, p. 706-722.
- [75] ATKINS, P.W. Espectroscopia I: espectros de rotação e de vibração. In: Físico-Química, v. 2, 6^a Edição. **Livros Técnicos e Científicos**, 1997.
- [76] HAMANN, C.H.; HAMNETT, A. e VIELSTICH, W. Methods for study of the eletrode/eletrolyte interface: infra-red spectroscopy: In: Electrochemistry. **Wiley-VCH**, Its Reprint, 2004. 1st Ediction, 1998.
- [77] SOLOMONS, T.W.G. e FRYHLE, C. Química Orgânica, v. 2. **Livros Técnicos e Científicos**, 2005.
- [78] BRETT, A.M. e BRETT, C.M.A. Eletroquímica: princípios, métodos e aplicações. **Edgard Blücher**, 1996.
- [79] KITAMURA, F.; TAKAHASHI, M. e ITO, M. Adsorption site interconversion induced by electrode potential fo carbon monoxide on the platinum (100) single-crystal eletrode. **Journal Physics Chemical**, v. 92, 1988, p. 3320-3323.
- [80] PASTOR, E; RODRIGUEZ, J.L. e IWASITA, T. A spectroscopic proof of a surface equilibrium between on top and bridge bonded CO at Pt(110) in acid solution. **Electrochemistry Communications**, v. 4, 2002, p. 959-962.
- [81] LAMBERT, D.K. Vibrational Stark effect of adsorbates at electrochemical interfaces. **Electrochimica Acta**, v. 41, 1996, p. 623-230.
- [82] XIA, X.H.; LIESS, H.-D. e IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low single crystal platinum electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 437, 1997, p. 233-240.
- [83] SILVA-CHONG, J.; MENDEZ, E.; RODRIGUEZ, J.L.; AREVALO, M.C. e PASTOR, E. Reactivity of acetaldehyde at platinum and rhodium in acid media. A DEMS study. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 1441-1449.

- [84] DAVIS, J.L. e BARTEAU, M.A. Polymerization and dacabonylatin reaction of aldehydes on the Pd(111) surface. **Journal of Americam Chemical Society**, v. 111, 1989, p. 1782-1792.
- [85] McCABE, R.W.; DIMAGGIO, C.L. e MADIX, R.J. Adsorption and reactions of acetaldehyde on platinum (S)-[6(1110)x(100)]. **Journal of Physics Chemistry**, v. 89, 1986, p. 854-861.
- [86] ZHAO, H.; KIM, J. e KOEL, B. Adsorption ans reaction of acetaldehyde on Pt(111) and Sn/Pt(111) surface alloy. **Surface Science**, v. 538, 2003, p. 147-159.
- [87] IWASITA, T. e XIA, X. Adsorption of water at Pt(111) electrode in HClO₄ solution: the potential of zero charge. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 411, 1996, p. 95-102.
- [88] GAO, P.; CHANG, S.-C.; ZHOU, Z. e WEAVER, M.J. Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nanoqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 272, 1989, p. 161-178.
- [89] TACCONI, N.R DE.; LENZA, R.O.; BEDEN, B. e LAMY, C. In-situ FTIR study of the electrocatalytic oxidation of ethanol at iridium and rhodium electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, 1994, p. 329-337.
- [90] FILHO-TREMILIOSI, G.; GONZALEZ, E.R.; MOTHEO, A J.; BELGSIR, E.M. e LEGER, J.-M. Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemical**, v. 444, 1998, p. 31-39.
- [91] GOOTZEN, J.F.E.; VISSCHER, W. E VAN VEEN, A.R. Characterization of ethanol and 1, 2-etanodial adsorbates on platinum with Forrier Tranform Infrared Spectroscopy and diffrential electrochemical mass spectroscopy. **Langmuir**, v. 12, 1996, p. 5076-5082.
- [92] CHANG, S.-C. e WEAVER, M.J. Coverage-dependence dipole coupling for carbon monoxide adsorbed at ordered platinum(111)-aqueous interface: strutural and eletrochemical implications. **Journal of Chemical Physics**, v. 92, 1900, p. 4582-4594.

- [93] LEUNG, L.-W.,H.; WIECKOWSKI, A. e WEAVER, M.J. In situ infrared spectroscopy of well-defined single-crystal electrodes: adsorption and electrooxidation of CO on Pt(111). **Journal of Physics Chemistry**, v. 92, 1988, p. 6985-6990.
- [94] SCHMEMANN, U.; MULLER, U. e BALTRUSCHAT, H. The influence of the surface struture on the adsorption of ethane, ethanol and cyclohexene as studied dy DMES. **Electrochimica Acta**, v. 40, 1995, p. 99-107.
- [95] PASTOR, E. e IWASITA, T. D/H change of ethanol at platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 39, 1994, p. 547-551.