

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Faculdade de Ciências
Departamento de Química



MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DE CURSO (MCC)

TÍTULO: “Estudo da Adsorção e Oxidação do Monóxido de Carbono sobre as Fases Intermetálicas Ordenadas AuIn, AuSb₂, AuSn, PdSb e PdSn”

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo

Orientado: Neide Rodrigues da Silva

Bauru - SP
2009

Neide Rodrigues da Silva

**ESTUDO DA ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO DO MONÓXIDO DE
CARBONO SOBRE AS FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS
AuIn, AuSb₂, AuSn, PdSb E PdSn**

Monografia de Conclusão de Curso
apresentada na Universidade Estadual Paulista
- Curso de Química, como requisito parcial
para obtenção do diploma de graduação no
curso de Licenciatura em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Dias
Ângelo

BAURU-SP

2009

SILVA, Neide Rodrigues.

Estudo da Adsorção e Oxidação do Monóxido de Carbono sobre as Fases Intermetálicas Ordenadas AuIn, AuSb₂, AuSn, PdSb e PdSn / Neide Rodrigues da Silva, 2009.
50f.

Orientador: Antonio Carlos Dias Ângelo

Monografia (Graduação)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2009

1. Adsorção e oxidação do monóxido de carbono. 2. Fases intermetálicas ordenadas. 3. Meio alcalino. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título

ATESTADO


Atestamos para os devidos fins de direito que o(a) aluno(a) *Neide Rodrigues da Silva*, apresentou para a Banca Examinadora composta pelos Membros: *Prof. Dr. Antônio Carlos Dias Ângelo, Prof. Dr. Gilbert Bannach e Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes* a Monografia de Graduação do Curso de Licenciatura em Química, intitulada "*Estudo da Adsorção e Oxidação do Monóxido de Carbono sobre as Fases Intermetálicas Ordenadas AuIn, AuSb₂, AuSn, PdSb e PdSn*", no dia 03/12/2009.

Bauru, 03 de Dezembro de 2009.



Prof. Dr. Lucídio de Souza Santos

Chefe do Departamento de Química



Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

*Professor Responsável pela Disciplina de
Monografia de Conclusão de Curso*

Aos meus pais, Luciano e Maria pela lição de vida.

Ao meu marido Charles pelo apoio, compreensão e carinho.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por me conceder a realização de um sonho.

Agradeço ao meu orientador, prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo, pelo voto de confiança e pela presteza em me auxiliar nos momentos de dúvidas.

A todos meus professores do curso de graduação que contribuíram no meu processo de aprendizagem.

Aos integrantes do Grupo de Eletrocatalise e Reações Superficiais, principalmente a Letícia e Talita pelo companheirismo e troca de conhecimento.

Ao meu irmão Hélio e minha cunhada Lucia que tanto me ajudaram desde o início do curso.

Principalmente agradeço a meus colegas de classe, Fernanda, Mauricio, Ricardo e Talita, pela amizade verdadeira e por tornarem os meus últimos cinco anos mais agradáveis.

SILVA, N. R. Estudo da adsorção e oxidação do monóxido de carbono sobre as fases intermetálicas ordenadas AuIn, AuSb₂, AuSn, PdSb e PdSn. 2009. 50f. Monografia – UNESP Bauru, 2009.

RESUMO

Visando uma redução no custo dos eletrocatalisadores assim como uma maior resistência ao envenenamento por CO este trabalho teve por objetivo estudar a adsorção e oxidação do monóxido de carbono sobre as fases intermetálicas ordenadas AuIn, AuSb₂, AuSn, PdSb e PdSn utilizando técnicas voltamétricas em solução eletrolítica alcalina. Os resultados sugerem que os intermetálicos AuSn e PdSn apresentem algum tipo de resistência ao envenenamento por CO. Supõe-se que este comportamento seja resultante do efeito eletrônico e do efeito do terceiro corpo que foi conseguido com a adição um segundo metal ao Au e ao Pd. No entanto, estudos mais aprofundados devem ser realizados seja para comprovar esta hipótese como para testar estes materiais como eletrocatalisadores na reação de oxidação de combustíveis.

Palavras-chave: Adsorção e oxidação do monóxido de carbono; fases intermetálicas ordenadas; meio alcalino.

SILVA, N. R. Study of adsorption and oxidation of carbon monoxide on ordered intermetallic phases AuIn, AuSb₂, AuSn, PdSb and PdSn. 2009. 50f. Monograph – UNESP Bauru, 2009.

ABSTRACT

Aiming to reduce the cost of electrocatalysts and a greater resistance to CO poisoning this work was to study the adsorption and oxidation of carbon monoxide on ordered intermetallic phases AuIn, AuSb₂, AuSn, PdSb and PdSn using voltammetric techniques in alkaline electrolyte solution. The results suggest that the AuSn and PdSn intermetallics has some form of resistance to CO poisoning. It is assumed that this behavior is a result of electronic effect and the effect of the third body has been achieved by adding a second metal to Au and Pd. However, further studies should be conducted to confirm this hypothesis as to test these materials as electrocatalysts in the reaction of oxidation of fuels.

Keywords: Adsorption and oxidation of carbon monoxide; ordered intermetallic phases; alkaline medium.

LISTA DE FIGURAS

Figura

1. Esquema de operação de uma célula a combustível.....14
2. Representação esquemática do monóxido de carbono adsorvido linearmente ou formando ponte, sobre a platina.....17
3. Forma representativa da construção do eletrodo de AuIn26
4. Eletrodo montado para utilização na configuração de menisco27
5. Desenho esquemático da célula utilizada para ensaios eletroquímicos dos electrocatalisadores. Em (01) eletrodo de referência, (02) contra eletrodo, (03) eletrodo de trabalho e (04) entrada de gás28
6. Picos de oxidação do CO em solução eletrolítica de KOH 0,1M sobre a superfície dos eletrodos de Au (a) e AuIn (b)31
7. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos (a) Pt; (b) Au; (c) Pd; (d) AuIn; (e) AuSb₂; (f) AuSn; (g) PdSb e (h) PdSn, em KOH 0,1M, livre de CO, a temperatura ambiente ($v = 100 \text{ mV/s}$). 1º ciclo — ; 2º ciclo —.34
8. Voltamogramas de varredura linear para o intermetálico AuIn em solução de KOH 0,1M saturada com CO por 10 min. Velocidade de varredura variando em 10, 20, 50, 100 e 150 mV/s37
9. Carga *versus* velocidade de varredura.38
10. Voltamogramas de varredura linear para o intermetálico AuSn em solução de KOH 0,1M saturada com CO por 10 min. Velocidade de varredura variando em 10, 20, 50, 100 e 150 mV/s.....39

11. Voltamogramas de varredura linear para o intermetálico AuSn em solução de KOH 0,1M saturada com CO por 30 min. Velocidade de varredura variando em 10(a), 20(b), 50(c), 100(d) e 150(e) mV/s.....	40
12. Voltamogramas de varredura linear para o intermetálico PdSn em solução de KOH 0,1M saturada com CO por 10 min. Velocidade de varredura variando em 10, 20, 50, 100 e 150 mV/s	42
13. Voltamogramas de varredura linear para os materiais Pt, Au, Pd, AuIn, AuSn e PdSn em solução de KOH 0,1M saturada com CO. Velocidade de varredura variando em 10(a), 20(b), 50(c), 100(d) e 150(e) mV/s.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela

1. Áreas ativas dos eletrodos.....32
2. Potencial de início (OP) e potencial de pico (EP) para a oxidação dos materiais em solução de KOH 0,1M35
3. *Onset potential* (OP) para a oxidação do CO44

LISTA DE SIGLAS

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC - Célula a Combustível Alcalina

DRX – Difração de Raios-X

EDX – Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios-X

EER – Eletroreflectância do eletrólito

E_f – Potencial final

E_i – Potencial inicial

EP – Potencial de pico

ERH - Eletrodo Reversível de Hidrogênio

E-R – Eley-Rideal

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

HOR – Reação de oxidação do hidrogênio

L-H – Langmuir-Hinshelwood

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PEMFC - Célula a Combustível de Membrana Polimérica Condutora de Prótons

PMRS – Espectroscopia de refletância potencial modulada

OP - Onset Potential

SCE – eletrodo de calomelano saturado

STM - Microscopia de Tunelamento de Elétrons

XPS – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3 OBJETIVOS.....	25
4 METODOLOGIA.....	26
4.1 Preparação dos eletrodos de trabalho.....	26
<i>4.1.1 Preparação do eletrodo de paládio.....</i>	<i>27</i>
4.2 Ensaios eletroquímicos.....	27
<i>4.2.1 Voltametria cíclica.....</i>	<i>28</i>
<i>4.2.2 Voltametria de varredura linear.....</i>	<i>29</i>
4.3 Cálculo da área dos eletrodos.....	29
<i>4.3.1 Eletrodo de platina.....</i>	<i>29</i>
<i>4.3.2 Eletrodo de ouro e seus respectivos intermetálicos.....</i>	<i>30</i>
<i>4.3.3 Eletrodo de paládio e seus respectivos intermetálicos.....</i>	<i>31</i>
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1 Voltametria cíclica em solução de KOH 0,1M livre de CO.....	33
5.2 Voltametria de varredura linear em solução de KOH 0,1M saturada com CO.....	36
<i>5.2.1 Eletrodo de AuIn.....</i>	<i>36</i>
<i>5.2.2 Eletrodo de AuSn.....</i>	<i>38</i>
<i>5.2.3 Eletrodo de PdSn.....</i>	<i>41</i>
<i>5.2.4 Comparação entre os eletrodos.....</i>	<i>42</i>
6 CONCLUSÃO.....	45
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46
APÊNDICE	50

1 INTRODUÇÃO

Muito tem se discutido sobre a questão energética no país, crises como a ocorrida em 2001 e o aumento da produção industrial interna leva ao questionamento quanto à suficiência na geração de energia elétrica. Atualmente 68,76% de toda a energia elétrica gerada no Brasil provêm de usinas hidrelétricas (ANEEL, 2009), sendo que, este montante significa apenas 30% de todo o potencial hidroelétrico disponível no país (ROSA, 2009). No entanto, a construção de novas Usinas Hidrelétricas não é viável do ponto de vista ambiental e social, além de que, esta dependência quase exclusiva de uma única fonte geradora de energia torna o país vulnerável a mudanças climáticas. Outro fator complicador diz respeito ao desenvolvimento social e econômico do país, pois a geração de energia a partir deste modelo energético depende de fatores ambientais como a presença ou não de rios propícios para a instalação das hidrelétricas o que acaba por beneficiar determinadas regiões em detrimento de outras, visto que o custo para a implantação de uma rede de transmissão e as perdas energética ocorridas inviabilizam a transmissão de energia para locais muito distantes da fonte geradora.

A introdução das termoelétricas, adotada pelo governo brasileiro, como alternativa para geração de energia elétrica, além de possuir uma baixa eficiência encarece a energia elétrica e por ser poluidora contribui para o aumento do efeito estufa (ROSA, 2009).

O último “apagão” ocorrido em 10 de novembro de 2009 atingindo 18 estados brasileiros por aproximadamente cinco horas é uma prova de que o sistema energético brasileiro é falho. Portanto, é necessária a utilização de fontes alternativas de geração de energia que venha a somar com a já existente de forma a tornar o país auto-sustentável energeticamente e que não fique tão dependente de fatores climáticos e/ou ambientais. No entanto, deve-se optar por fontes de energia renováveis; que sejam ambientalmente corretas e que ao mesmo tempo possuam uma eficiência energética e que possam ser implantadas nas diversas regiões do país contribuindo desta forma para o desenvolvimento social e econômico local.

Neste contexto as células a combustível parecem ser uma alternativa viável, pois apresenta eficiência, simplicidade, baixa emissão de poluentes e são silenciosas. Basicamente a célula a combustível (Fig. 1) é um dispositivo eletroquímico que converte a energia química contida no combustível, hidrogênio, em energia elétrica, gerando calor e água como produto.

Quanto à classificação elas são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado. A célula a combustível alcalina (AFC), que será abordada neste trabalho, foi desenvolvida nos anos 30 por Francis Thomas Bacon, no entanto começou a decolar apenas a

partir de sua utilização no projeto espacial Apollo (NETO, 2005). Segundo Larmin e Dicks (2003) o sucesso na aplicação das células a combustível alcalinas, assim como, a demonstração de sua alta potência de trabalho levou a vários estudos e ao desenvolvimento deste tipo de sistema durante os anos de 1960 e início de 1970. No entanto, devido a alguns problemas apresentados como: ...custo, confiabilidade, facilidade de uso, robustez e segurança... (LARMINE e DICKS, 2003) que não puderam ser resolvidos na época e devido também ao sucesso das células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFCs) diminuíram as pesquisas envolvendo AFCs.

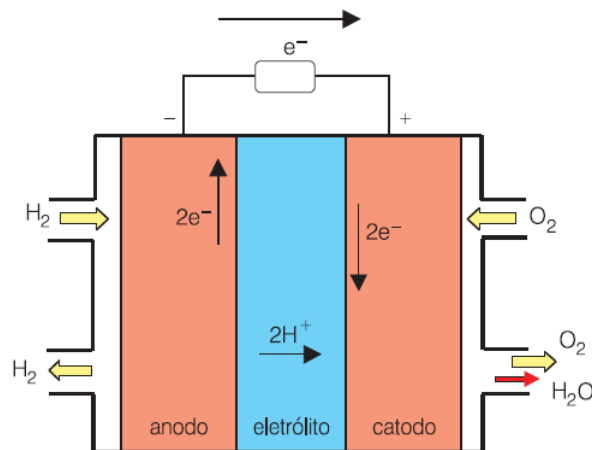


Figura 1: Esquema de operação de uma célula a combustível (VILLULLAS, TICIANELLI e GONZÁLEZ, 2002)

Atualmente tem aumentado o número de pesquisas envolvendo células a combustível alcalinas. O motivo deste interesse deve-se ao fato de que as AFCs apresentam algumas vantagens quando comparadas com as demais células a combustível. Segundo Larmin e Dicks (2003) estas vantagens são:

- O processo de redução do oxigênio ocorre mais rapidamente em um sistema alcalino, sendo o sobrepotencial para ativação do catodo geralmente menor do que quando se usa um eletrólito ácido. Estas características permitem que as AFCs tenham tensões de operação tão elevadas quanto 0.875 V por célula, consideravelmente superior do que com, por exemplo, PEMFCs.
- O sistema apresenta um baixo custo. Visto que, o hidróxido de potássio, geralmente utilizado como solução eletrolítica, apresenta um custo muito menor quando comparado aos demais eletrólitos. Outro motivo desse baixo custo refere-se aos eletrodos, em particular o cátodo, que podem ser feitos de metais não preciosos.

No entanto, independente do tipo de célula a combustível utilizada um fator que tem sido considerado crucial para a utilização das células a combustível em escala comercial refere-se ao custo deste tipo de tecnologia. Este custo está geralmente associado ao catalisador utilizado na reação de oxidação do combustível. Um material que apresenta estabilidade em diversos meios eletrolíticos e que é considerado muito eficiente na reação de oxidação do hidrogênio em baixas temperaturas é a platina. Todavia, além de ser um material pouco disponível (pequenas reservas) ele é relativamente caro e quando se utiliza hidrogênio derivado da reforma de outros combustíveis (gás natural, metanol, etanol,...), estes podem conter como impureza o monóxido de carbono que se adsorve fortemente na superfície da platina, diminuindo drasticamente sua atividade catalítica em temperaturas abaixo de 150°C (TICIANELLI, CAMARA E SANTOS, 2005). Por este motivo, muitos grupos de pesquisa (GASTEIGER et al., 1995 a, b, c; COUTO et al., 1996; GRGUR et al., 1998; JUSYS et al., 1999) têm realizado estudos no sentido de obter materiais apropriados para oxidação total do CO de modo que possam substituir ou mesmo reduzir a porcentagem de platina utilizada nos eletrodos. As características que se procura nestes materiais é que além de possuir baixo custo, não adsorvam o CO, ou, em se adsorvendo, possam oxidá-lo em potenciais menos positivos que no eletrodo de platina.

A forma com que o CO ira se adsorver sobre um determinado catalisador ou a sua facilidade em se oxidar pode ser influenciada por fatores como a densidade eletrônica superficial, a distância entre os sítios ativos superficiais, ou a facilidade com que o material em análise tem em formar espécies oxigenadas em sua superfície. Diversos estudos têm mostrado que mudanças nestes parâmetros podem ser conseguidas com a adição de um segundo metal. Sabe-se que a adição de um segundo metal altera as propriedades da Pt em superfícies bimetalicas. A presença destes átomos causa alteração das propriedades eletrônicas do material cataliticamente ativo (efeitos eletrônicos); efeito bifuncional que ocorre quando o segundo metal se torna um fornecedor de oxigênio, necessário para a oxidação do combustível e o efeito do terceiro corpo que altera a distribuição dos sítios ativos para a adsorção devido à diluição do material cataliticamente ativo (ALVARÉZ et al. 2009).

Algumas ligas metálicas formadas por dois ou mais metais como, PtRu, por exemplo, mostraram maior tolerância ao envenenamento por CO e menor potencial de inicio de oxidação quando comparado com a Pt pura. No entanto, as ligas metálicas não apresentam uma estabilidade eletrônica, visto sua estrutura irregular, fato este que pode comprometer sua aplicação em sistemas reais. Uma classe de materiais que tem merecido atenção trata-se dos intermetálicos que assim como as ligas metálicas podem ser constituídos por dois ou mais

metais, mas que ao contrário destas, seus metais constituintes estão dispostos de forma estequiométrica e ordenados por toda a estrutura do material. Uma das vantagens de se trabalhar com as fases intermetálicas ordenadas esta na diminuição do custo do eletrocatalisador, além disso, apresentam uma maior estabilidade físico-química quando comparadas com materiais modificados superficialmente, o que permite sua aplicação em sistemas reais de células a combustível (NICOLAI, 2006).

Por este motivo este trabalho visa estudar o comportamento das fases intermetálicas ordenados de AuIn, AuSb₂, AuSn, PdSb e PdSn frente as reações de adsorção e oxidação do monóxido de carbono, com o intuito de viabilizar a aplicação destes materiais como possíveis eletrocatalisadores anódicos em células a combustível alcalinas. Para isto foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear.

A escolha destes materiais foi baseada no fato de seus metais base, ouro e paládio, possuírem boa atividade catalítica quando comparados com a platina e por formarem compostos intermetálicos segundo o diagrama de fases (MASSALSKI, 1990).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Cabe salientar que na literatura não foram encontrados estudos semelhantes sobre os intermetálicos de interesse neste trabalho e que apesar das células a combustível alcalinas terem demonstrado possuírem alta eficiência energética (LARMINE e DICKS, 2003) a maioria das pesquisas com este tipo de tecnologia envolvem células a combustível ácidas. Portanto, nesta revisão serão abordados alguns trabalhos considerados relevantes envolvendo pesquisas que tratam da adsorção/oxidação do monóxido de carbono sobre os metais Pt, Pd e Au em meio básico e algumas ligas ou intermetálicos que contenham um desses metais em sua composição, visando uma aplicação desses materiais em sistemas reais de células a combustível.

O metal platina é considerado um ótimo eletrocatalisador para a reação de oxidação do hidrogênio (TICIANELLI, CAMARA E SANTOS, 2005) e de pequenas moléculas orgânicas, pois possui uma facilidade em quebrar ligações carbono-hidrogênio (IWASITA e PASTOR, 1994). No entanto, a platina é facilmente desativada pela presença de monóxido de carbono que se adsorve quimicamente na superfície do metal acabando por desativá-la. Quando o CO se adsorve sobre a superfície de um metal (por exemplo, a platina) ele pode estar ligado linearmente ou formando ponte (Fig. 2). Na configuração linear o monóxido de carbono está ligado apenas a um sítio de platina, enquanto que na configuração em ponte ele se liga a dois sítios de platina, sendo esta última uma forma de adsorção mais estável, logo é necessário fornecer uma carga mais elevada para que o CO possa se desprender da superfície do metal (BEDEN et al., 1992). A forma com que o CO irá se adsorver sobre um determinado catalisador ou a sua facilidade em se oxidar pode ser influenciada por fatores como a densidade eletrônica superficial, a distância entre os sítios ativos superficiais, ou a facilidade com que o material em análise tem em formar espécies oxigenadas em sua superfície.

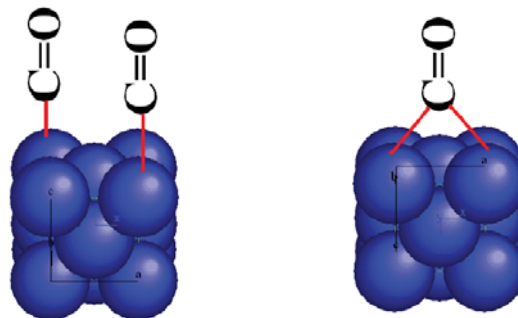
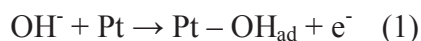


Figura 2: Representação esquemática do monóxido de carbono adsorvido linearmente ou formando ponte, sobre a platina. (NICOLAI, 2006)

Segundo Markovic e Ross (2002) é comumente aceito que a quimissorção do CO em metais de transição ocorre a nível molecular pela transferência de elétron do orbital 5σ do CO para o metal, e retrodoação dos elétrons metálico d para o orbital anti-ligante $2\pi^*$ desocupado do CO. A retrodoação enfraquece a ligação C=O, e a importância da retrodoação aumenta quando se move para a esquerda na tabela periódica (Ni, Pd, Pt). Em particular, este modelo prevê corretamente a dissociação do CO nos metais de transição dependendo de sua configuração eletrônica, ou seja, de sua posição na tabela periódica. Nesta mesma publicação, medidas de voltametria cíclica em solução alcalina de KOH 0,1 M mostraram picos em $\approx 0,6 - 0,85$ V que foram atribuídos a processos de adsorção/dessorção de espécies hidroxil, identificadas como OH_{ads} . A adsorção de OH_{ads} em solução alcalina é somente uma adsorção de HO^- com transferência de carga (eq. 1):

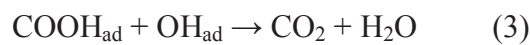
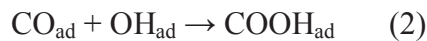


A eletrooxidação do CO sobre a superfície de platina lisa e livre de óxidos foi estudada por Caram e Gutiérrez (1991) que fizeram medidas voltamétricas em solução de NaOH 1 M saturada com o monóxido de carbono. Eles puderam observar a presença de três picos, sendo que o mais negativo foi considerado como sendo referente à oxidação do CO dissolvido na solução e os outros dois ao CO adsorvido na superfície. Foi verificado que as três espécies detectadas bloqueiam a adsorção de hidrogênio, mas apenas a espécie de CO que foi oxidada em potenciais mais positivos é considerada como um veneno para a eletrooxidação, espécie esta também já detectada pelo mesmo grupo em meio ácido. Ao aumentar o potencial de adsorção o pico mais positivo tomou a forma de um ombro quase imperceptível e o total de CO adsorvido aumentou suavemente atingindo um máximo em $E_{\text{adm}} = 0,5$ V, diminuindo rapidamente para zero em $E_{\text{adm}} = 0,7$ V. Medidas de espectroscopia de reflectância potencial modulada (PMRS) mostraram um máximo em 280 nm que foi atribuído ao CO ligado em ponte.

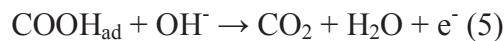
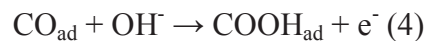
O mecanismo de oxidação do CO sobre a Pt(111) em solução aquosa de NaOH foi estudada por Spendelow e colaboradores (SPENDELOW et al., 2006) que utilizaram técnicas eletroquímicas e medidas de STM *in situ*. Foi determinado que a adsorção do CO ocorre em duas diferentes regiões de potencial: o pré-pico (0,25 – 0,70 V) e o pico principal (0,70 V). No pré-pico, a oxidação do CO ocorre a partir de reação com a espécie OH que esta fortemente adsorvida em sítios com defeito. A partir de medidas de deslocamento de carga foi possível verificar, em baixos potenciais, a adsorção de OH nos defeitos. Nem todo CO pode

ser oxidado no pré-pico, pois a força da ligação Pt-CO aumenta à medida que diminui o recobrimento por de CO. Abaixo $\theta_{CO} = 0,2$ monocamada, o CO esta muito fortemente ligado para reagir com o OH ligado ao defeito. Portanto, a oxidação de CO em baixa cobertura ocorre no pico principal a partir de reação com OH adsorvido nos terraços (111), onde o ligação Pt-OH é mais fraca do que nos defeitos.

Segundo os autores o mecanismo de reação no pico principal é Langmuir-Hinshelwood, L-H (equação 2 e 3).



No entanto, no pré-pico assume-se que o mecanismo pode ocorrer segundo L-H ou Eley-Rideal, E-R, (eq.4) e a subsequente oxidação do COOH poderia ocorrer segundo E-R (eq. 5) ou L-H (eq. 3)



Entretanto, no pré-pico como no pico principal a oxidação do CO ocorre a partir da reação com OH que se encontra adsorvido na superfície da platina. Os estudos demonstraram uma capacidade melhor de oxidar o CO em meio alcalino quando comparado com o meio ácido que foi atribuída a alta afinidade da superfície da Pt (111) para a adsorção de espécies OH em baixos potenciais.

Em outro trabalho Spendelow e colaboradores (SPENDELOW et al.,2004) a partir das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria realizaram estudos sobre a oxidação do CO adsorvido nos materiais Pt (111) e Pt (111)/Ru em solução de NaOH 1M comparando os resultados com valores obtidos em meio ácido sobre as mesmas condições. Os resultados mostraram que a adição de Ru a Pt (111) pura melhorou mais sua tolerância ao CO visto que promove a oxidação de uma fração maior de CO em baixos potenciais.

Alvarez e colaboradores (ALVAREZ et al., 2009) analisaram a tolerância ao envenenamento por CO de vários compostos intermetálicos incluído PtPb, PtBi, Pt₃Ti, Pt₃Zr, Pt₃Ta e Pt₂Ta. Posteriormente os resultados foram comparados com a Pt pura e indicaram que quanto maior era a porcentagem de Pt presente no material, mais o comportamento deste, em termos de adsorção e oxidação do CO se assemelhava ao comportamento da platina pura. Os materiais PtPb, Pt₂Ta e PtBi foram os que exibiram uma maior tolerância ao CO, enquanto

que os demais materiais com alto teor de Pt apesar de apresentaram uma tolerância reforçada ao CO, em termos de baixa cobertura, não mostrou nenhuma evidência de uma maior tolerância ao envenenamento por CO quando comparado à Pt pura. A capacidade destas fases intermetálicas para apresentar tolerância ao envenenamento por CO é tido como uma função tanto de composição e estrutura, com materiais com alto teor de Pt apresentando pouca ou nenhuma melhora sobre Pt, visto que, os restantes dos materiais com maior teor de Pt não mostrou nenhuma evidência de uma maior tolerância ao envenenamento por CO quando comparado à Pt pura.

Burke e Nugent (1998) estudaram o comportamento eletrocatalítico do Au em meio aquoso e puderam identificar que apesar de ser o mais nobre e inerte dos metais este metal apresenta uma ampla gama de atividade eletrocatalítica especialmente em meio básico. Um dos fatores que influencia nesta característica é a existência de defeitos (*nanocluster*, micropartículas ou pontos quânticos) na superfície do metal que propicia uma oxidação em potenciais anormalmente baixos (muito menor que os do *bulk* de ouro) em um processo conhecido como oxidação da pré-monocamada. É proposto que estas espécies oxidadas e que formam um recobrimento incipiente são mediadoras das reações de oxidação, enquanto que, os átomos de ouro ativo e não oxidados e presentes em menores potenciais, podem atuar como mediadores para a redução. A atividade reforçada do ouro em base é explicada em termos de um “super efeito Nernstiniano”. O grupo se reporta ao trabalho de Haruta et al. (HARUTA et al., 2004) onde foi estudada a atividade de catalisadores formados por micropartícula de ouro suportada em óxido de metais de transição e pode-se observar que existe atividade para a oxidação do gás CO em temperatura menor que -70°C . Com isto Burge e Nugent (1998) concluíram que as propriedades eletrocatalíticas são provavelmente dominadas pelo comportamento dos átomos de ouro presentes na superfície, que são extraordinariamente reativos e capazes de gerar um baixo recobrimento de espécies oxidadas, sob condições em que o *bulk* não mostra afinidade para o oxigênio.

Lima e Varela (2008) analisando eletrodo de ouro policristalino a partir da espectroscopia de FTIR *in situ* em solução alcalina com CO dissolvido encontraram bandas em 1986 e 1919 cm^{-1} que começaram a crescer em cerca de 100 mV vs. RHE e foram identificados como sendo CO adsorvido em ponte e multi-coordenado, respectivamente. Outra banda localizada em 1400 cm^{-1} foi atribuída ao carbonato, que começou a aumentar em cerca de 400 mV .

Lin e colaboradores (LIN, LIN e HUANG, 2007) estudaram a oxidação do CO dissolvido no eletrodo de ouro em meio alcalino. A partir de dados de voltametria cíclica e medidas com eletrodo de disco rotatório em KOH 1M fizeram as seguintes observações: processos de adsorção e oxidação do hidrogênio não são vistos no metal ouro; a oxidação eletroquímica do CO dissolvido no ouro é controlada principalmente por processo de difusão em potenciais maiores que 0,3V (vs. RHE); no intervalo de potenciais entre 0,0V e 0,3V a oxidação é um processo de controle misto; o CO adsorvido foi oxidado em potenciais mais positivos que o CO dissolvido (indicando a dificuldade em se oxidar o CO adsorvido). Por fim, puderam confirmar que a oxidação do CO dissolvido é afetada pela presença de óxidos na superfície do ouro.

Rodriguez e colaboradores (RODRIGUEZ, FELIU E KOPER, 2009) estudaram o estado de adsorção do CO em um monocristal de ouro em meio alcalino. A partir da utilização da técnica de espectroscopia de FTIR *in situ* concluíram que o monóxido de carbono se adsorve irreversivelmente sobre Au(111) e em outros eletrodos de ouro em meio alcalino. O *stripping* oxidativo do CO adsorvido quimicamente levou a uma característica voltamétrica reversível em 0,4 V sobre Au(111) e hexa-Au(100), que foi associada com a adsorção de OH⁻ induzido pela co-adsorção na superfície. Neste modelo, a característica reversível em 0,4 V não reflete um recobrimento de CO_{ads}, mas sim a quantidade de OH⁻ adsorvido na superfície do Au (111). O CO adsorvido é oxidado para carboxi-hidroxil adsorvido como um intermediário e após à carbonato de potenciais acima de 0,8 V.

Cuesta e colaboradores (CUESTA, LÓPEZ e GUTIÉRREZ, 2003) a partir de estudo de eletroreflectância do eletrólito (EER) para adsorção do CO nos eletrodos de prata e ouro policristalino, puderam detectar a ocorrência de alterações na estrutura eletrônica na própria superfície do eletrodo em consequência da formação de uma ligação de adsorção, permitindo distinguir facilmente entre a adsorção forte e fraca de CO em Ag e Au. A inspeção cuidadosa dos espectros EER no Au coberto por CO permitiu tirar as seguintes hipóteses sobre a ligação de quimissorção CO-Au:

- Um estado de superfície cheia Au em energias > 5 eV acima do Nível de Fermi participa da ligação por quimissorção, injetando densidade de elétrons para o orbital $2\pi^*$ da molécula de CO.
- Quimissorção só pode ocorrer se este estado de superfície é preenchido. Isso fornece uma explicação para o fato experimental de que o CO quimissorve sobre Au(poli) apenas em soluções alcalinas e em potenciais abaixo de um valor limiar.

Kameoka e Tsai (2008a) estudaram a atividade catalítica da reação de oxidação de CO em relação à oxidação de um composto intermetálico ordenado AuCu. Esta oxidação foi realizada em temperaturas acima de 400 °C e levou à formação de um composto constituído por Au e CuO, acompanhado por um grande aumento da superfície e do aumento significativo da atividade. A oxidação realizada em 600 °C produziu uma única estrutura composta, onde uma camada de Au é impressada por duas camadas de CuO porosa, mostrando um máximo na superfície e na atividade. A camada porosa de CuO é considerada como sendo um fator chave que domina a atividade catalítica. Em outro trabalho Kameoka e Tsai (2008b) estudaram a oxidação do CO sobre o composto intermetálico AuCu₃ que exibiu elevada atividade catalítica. O catalisador de ouro poroso gerado a partir de fase ordenada AuCu₃ foi mais ativo que a fase desordenada AuCu₃ numa faixa de temperatura baixa (abaixo de 150 °C). No entanto, o estudo demonstrou que esta alta atividade do catalisador de ouro não é uma consequência da presença das finas partículas de Au dispersas nem do perímetro Au-interface.

Paládio e platina têm propriedades muito semelhantes, pois pertencem ao mesmo grupo na tabela periódica, no entanto, o custo do Pd é bem inferior ao da platina, além de possuir reservas mais abundantes. A principal diferença entre o Pd e os demais metais do grupo da platina é a sua habilidade em absorver hidrogênio (LEWIS, 1967), favorecendo a formação de hidreto. Esta característica causa dificuldades durante medidas eletroquímicas, visto que a grande densidade de corrente anódica, resultante da oxidação do H_{abs} em voltametria cíclica, se sobrepõe a processos resultantes da adsorção de ânions ou oxidação da superfície metálica (GRDEN' et al. 2008). Uma alternativa é utilização de finas camadas de Pd aplicadas sobre um substrato inativo com relação ao H, como o ouro (MARUSZCZAK E CZERWINSKI, 1995) ou outros metais nobres. Uma vez que, o potencial de início de adsorção do H não é o mesmo para todos os metais ou ligas metálicas (JERKIEWICZ, 1998).

Maruszczak e Czerwinski (1995) estudaram a adsorção do monóxido de carbono em solução 0,1M de LiOH sobre um eletrodo de paládio. Foi verificado que a adsorção do CO ocorre em potenciais abaixo de -0.25 V (vs. SCE) e que a concentração dos produtos presentes na superfície assim como sua composição e estrutura depende do potencial de adsorção. Verificou-se também que os produtos de adsorção do CO bloqueiam a absorção do hidrogênio no paládio, mas não bloqueiam o processo de dissorção do hidrogênio.

Caram e Gutiérrez (1993) utilizaram a técnica de espectroscopia PMRS e voltametria cíclica para estudar a eletroadsorção do CO, metanol e etanol no paládio em meio ácido e alcalino. A partir dos dados voltamétricos eles concluíram que o óxido formado no paládio em base é inibidor mais forte da eletrooxidação do CO dissolvido do que o formado em meio

ácido. Em meio alcalino o espectro de PMR para o paládio na presença de CO, metanol ou etanol mostrou um máximo em 320-340 nm, que foi provisoriamente atribuído ao CO numa posição em ponte, ou talvez múltipla. Apenas CO provocou o aparecimento de um mínimo em torno de 600 nm, cuja energia aumentou linearmente com o aumento do potencial do eletrodo, e que foi atribuído a uma correspondente transição de um nível cheio a um estado desocupado em CO quimissorvido.

Antolini (2008) fez um trabalho interessante apresentando uma visão geral sobre os catalisadores de Pd ou que contenham Pd que foi testado como catodo e anodo em células a combustível de baixa temperatura. Embora Pd possua uma baixa tolerância ao CO, inferior a da Pt pura, testes em PEMFC alimentados com H₂/CO revelou que a presença de Pd aumenta a tolerância ao CO dos catalisadores de Pt e Pt-Ru.

He e colaboradores (HE, KUNZ e FENTON, 1997) testaram os catalisadores Pt, Pt-Ru (Pt : Ru = 5:2 e 1:1) e Pt-Ru-Pd (2:2:1) suportados em carbono em células a combustível de ácido fosfórico em condições com H₂ contendo 1 mol por cento de CO. A Pt-Ru-Pd teve a melhor tolerância ao CO, seguido pelos eletrodos de Pt-Ru e Pt. A atividade de HOR para Pt-Ru, na presença de CO aumentou após adição Pd. A diminuição do parâmetro de rede na Pt-Ru a partir da adição de Pd foi um indicativo de incorporação de Pd na estrutura cristalina Pt-Ru. Foi proposto que o efeito provocado pela presença do Pd é diferente do efeito do Ru, pois, a adição de Ru a Pt suporta a oxidação de CO (efeito bifuncional da presença de RuOx), enquanto que o Pd diminui a cobertura de CO sobre as partículas do catalisador Pt (efeito eletrônico da liga de Pd).

Tsud e colaboradores (TSUD et al., 2004) estudaram a co-adsorção do CO e Pb no Pd e chegaram a resultados que indicaram que o Pb provoca uma desativação do Pd e também uma oxidação catalisada do CO que é uma consequência da formação de um composto intermetálico, que reduz drasticamente a energia de adsorção. Foi concluído que a presença de uma superfície de composto intermetálico já é suficiente para alterar radicalmente as propriedades catalíticas, e que a formação de *bulk* intermetálico não é necessária.

Para testar a tolerância de um eletrodo de PdAu/Vulcan ao CO, Schmidt e colaboradores (SCHMIDT et al., 2000) estudaram processos de oxidação do H₂, CO e CO/H₂ sobre o eletrodo em diferentes composição do *bulk*. Eles propuseram que a tolerância ao CO em baixos sobrepotenciais para o eletrodo de PdAu/Vulcan é governada por uma combinação de uma baixa cobertura superficial de CO no estado estacionário comparado com PtRu/Vulcan, provavelmente devido a baixa energia de adsorção do CO. A oxidação de CO em baixo sobrepotencial com finitas variações resulta em suficientes sítios livres ativos na

superfície para proporcionar à oxidação de H_2 . Particularmente em altas temperatura ($60\text{ }^\circ\text{C}$), a superfície deste catalisador PdAu parece ser menos fortemente envenenada por CO quando comparada com PtRu, permitindo uma maior concentração de sítios ativos livres no Pd para oxidação do H_2 . Medidas da oxidação de CO/ H_2 (1000 e 250 ppm de CO) mostrou uma atividade superior para PdAu em potenciais de anodo relevantes em célula á combustível (0.50 a 0.10 V) comparado com um estado da arte do catalisador PtRu, especialmente em ligas ricas em Pd.

Tendo em vista o efeito envenenador do CO sobre diversos eletrocatalisadores, conforme dados aqui apresentados e visando uma possível utilização dos intermetálicos AuIn, AuSb₂, AuSn, PdSb e PdSn como anodo em células a combustível este trabalho se destina a estudar a adsorção e oxidação do monóxido de carbono sobre as fases intermetálicas de interesse.

3 OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo estudar a adsorção e oxidação do monóxido de carbono sobre as fases intermetálicas ordenados de AuIn, AuSb₂, AuSn, PdSb e PdSn. Sendo os resultados comparados com os dos metais puros Au, Pd e Pt.

4 METODOLOGIA

4.1 Preparação dos eletrodos de trabalho

Os intermetálicos, AuIn, AuSb₂, AuSn, PdSb e PdSn, que constituem os eletrodos a serem analisados, foram obtidos a partir dos respectivos metais puros fundidos em Forno a Arco Voltaico, sob atmosfera inerte de argônio, misturados em proporção estequiométrica molar (1:2 para AuSb₂ e 1:1 para demais intermetálicos) de acordo com o prescrito no diagrama de fases. Em seguida os materiais foram refundidos em Forno de Indução passando por tratamento térmico em Forno Resistivo, sofrendo um resfriamento rápido ao final do processo. Posteriormente foram caracterizados por meio de DRX, MEV, EDX e XPS (Pinto et al. 2008). O eletrodo de Au obedeceu ao mesmo processo, no entanto não passou por tratamento térmico.

Após passarem pelo processo de fundição e caracterização todos os materiais descritos anteriormente foram usinados de modo a formar uma pastilha cilíndrica com altura aproximada em torno de 2,0 mm. O eletrodo de AuIn foi posteriormente embutido em Teflon[®] (Fig. 3).

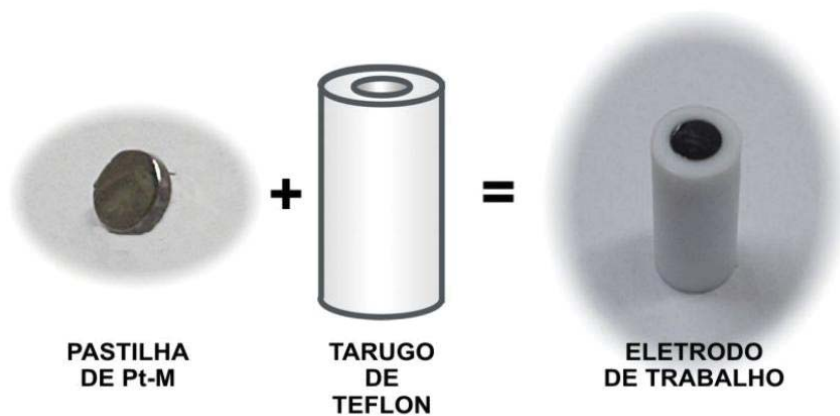


Figura 3: Forma representativa da construção do eletrodo de AuIn (NICOLAI, 2006)

Os demais eletrodos foram montados da seguinte forma: a pastilha do metal foi colada em um tubo de vidro cilíndrico com resina epóxi e um fio de cobre foi utilizado para manter o contato elétrico. Para evitar infiltração no contato elétrico foi feita vedação na interface pastilha-tubo de vidro com fita de teflon (Fig. 4)



Figura 4: eletrodo montado para utilização na configuração de menisco

Antes de cada medida o eletrodo foi polido em malha com pasta de diamante (Arotec® 1/4 μ), e lavado abundantemente com água destilada e deionizada (Barnstead®, 18,2 M Ω cm).

4.1.1 Preparação do eletrodo de paládio

O eletrodo de paládio foi preparado a partir da eletrodeposição de um filme de Pd sobre um eletrodo de ouro policristalino. A eletrodeposição foi realizada utilizando-se solução 0,05 M de PdCl₂ (Sigma-Aldrich) e 0,3 M de LiCl (Mallinckrodt) que foi deaerada por borbulhamento de nitrogênio (White Martins®, 5.0) sendo em seguida transferida para um eppendorf onde foi introduzido um fio de prata (ânodo) e um eletrodo de ouro (cátodo) e conectados a um Potenciostato/Galvanostato (EGG & PAR®), modelo 283, interfaceado a um PC com o software M270 (EGG & PAR®). Foi então fornecida uma corrente de 2460 μ A por um período de 14s de modo a obter a deposição de uma monocamada de paládio sobre a superfície do eletrodo de ouro (SZPAK, MOSIER-BOSS e SCHARBER, 1992; BIRRY E LASIA, 2006; MARTIN e LASIA, 2008 e DUNCAN e LASIA, 2007).

4.2 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução eletrolítica de KOH 0,1M que foi preparada com KOH (SIGMA - ALDRICH, 99,99%) e água destilada e deionizada (Barnstead®, 18,2 M Ω cm).

Para a realização dos ensaios foi utilizada uma célula eletrolítica de vidro Pyrex® com três eletrodos (Fig. 5): um eletrodo de trabalho (material analisado), um fio de Pt como

contra-eletrodo e o Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência; conectados a um Potenciostato/Galvanostato (EGG & PAR[®]), modelo 283, interfaceado a um PC com o software M270 (EGG & PAR[®]).

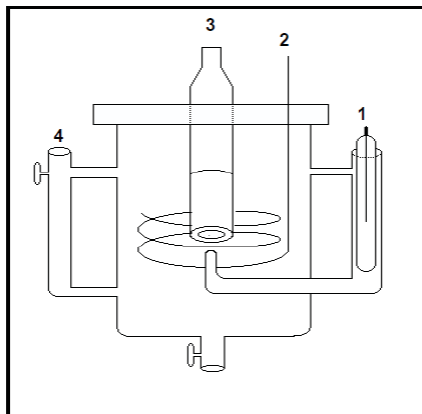


Figura 5: Desenho esquemático da célula utilizada para ensaios eletroquímicos dos eletrocatalisadores. Em (01) eletrodo de referencia, (02) contra eletrodo, (03) eletrodo de trabalho e (04) entrada de gás.(Fonte: Silva, 2008)

Todas as vidrarias foram lavadas com solução sulfonítrica e posteriormente enxaguadas abundantemente com água destilada e deionizada (Barnstead[®], 18,2 MΩcm). Para eliminar a presença de oxigênio na solução eletrolítica, esta foi deaerada por borbulhamento de gás nitrogênio (White Martins[®], 5.0) por aproximadamente 30 min antes da realização das medidas, sendo que durante o experimento o fluxo do gás N₂ sobre a solução, foi mantido constante.

4.2.1 Voltametria cíclica

Esta técnica consiste basicamente em, a partir, de um potencial inicial (E_i) variar o potencial do eletrodo, mantendo a velocidade de varredura (v) constante até atingir um potencial final (E_f) e então retornar ao valor inicial. O resultado fornecido é um gráfico que mostra a variação da corrente a partir da variação do potencial do eletrodo. Na primeira etapa $E_i \rightarrow E_f$ observa-se uma corrente positiva que é resultado da oxidação das espécies presentes na interface eletrodo/solução. Assim que o potencial começa a diminuir $E_f \rightarrow E_i$ a corrente também muda, sendo agora resultante de processos de redução das espécies formadas na varredura anódica. Quando o potencial atinge um valor capaz de oxidar as espécies reduzidas observa-se novamente o aparecimento de uma corrente anódica (ATKINS, 1997).

A voltametria cíclica é muito utilizada para obter informações qualitativas e quantitativas decorrentes de processos ocorridos na interface eletrodo-solução. A partir da variação da velocidade de varredura e dos potenciais inicial e final “[...] é possível identificar

processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção e determinar se eles acontecem em uma ou várias etapas ou ainda se correspondem a um processo reversível ou irreversível” (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998). A magnitude da corrente pode ser utilizada para estimar a quantidade da espécie envolvida numa determinada etapa, sendo que esta corrente é proporcional a área do eletrodo, logo deve ser expressa em termos de densidade de corrente.

Antes das medidas foram feitas varreduras (≈ 20 ciclos) anódicas e catódicas a fim de “limpar” a superfície do eletrodo e obter um perfil típico do material em análise. Foram então realizadas medidas de voltametria cíclica em solução eletrolítica livre de CO (Linde[®], 3.0) para cada intermetálico. Para fins de comparação obteve-se as mesmas medidas para os metais Pt, Au e Pd.

4.2.2 Voltametria de varredura linear

Esta técnica é similar a voltametria cíclica, no entanto, objetiva-se vislumbrar apenas processos referentes à oxidação/adsorção das espécies presentes na superfície do eletrodo. Parte-se de um potencial onde não ocorrem processos envolvendo transferência eletrônica até um valor onde ultrapassa o potencial referente ao máximo de corrente da transferência eletrônica. A corrente observada é resultado da oxidação das espécies presentes na superfície do eletrodo de trabalho. Uma das vantagens desta técnica é a rapidez em sua execução.

Após os ensaios de voltametria cíclica a solução foi saturada com monóxido de carbono por 10 min, em seguida foram realizadas medidas de voltametria de varredura linear (anódica) variando-se a velocidade de varredura em: 10, 20, 50, 100 e 150 mV/s respectivamente. Repetiu-se o mesmo procedimento para todos os metais analisados. Neste ensaio o intervalo de potencial para cada material foi escolhido de acordo com a posição onde se localizava o pico de oxidação do CO.

4.3 Cálculo da área dos eletrodos

4.3.1 Eletrodo de platina

A área eletroquimicamente ativa do eletrodo de Pt policristalina foi determinada pela integração do pico de oxidação do hidrogênio, a partir de voltametria cíclica realizada em solução de H₂SO₄ 0,15M, admitindo uma carga de 210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para a formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a superfície da Pt. Sabendo-se que o grau de

recobrimento de hidrogênio tende a um na medida em que o potencial reversível da reação de desprendimento de hidrogênio é próximo de 0 V versus ERH (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998) encontrou-se o valor de 0,33 cm² para a área ativa da Pt.

4.3.2 Eletrodo de ouro e seus respectivos intermetálicos

A área eletroquimicamente ativa do eletrodo de Au policristalino foi determinada a partir da integração do pico de oxidação do Au, utilizando voltametria cíclica em solução de H₂SO₄ 0,15M, admitindo uma carga de 390 μC/cm² para a formação de uma monocamada de óxido de Au. Encontrou-se o valor de 0,486 cm² para a área ativa do Au.

Para estimar a área ativa do eletrodo de AuSn fez-se uma relação entre sua área e sua corrente capacitiva com a área ativa do eletrodo de Au e a sua corrente capacitiva (*i_c*), pois ambos os materiais apresentam regiões semelhantes de *i_c*:

$$\begin{aligned} \text{área}_{\text{Au}} &\rightarrow i_c \text{ do Au} \\ \text{área}_{\text{AuSn}} &\rightarrow i_c \text{ do AuSn} \end{aligned}$$

Encontrou-se o valor de 0,798 cm² para a área ativa do AuSn.

Para calcular a área ativa do eletrodo de AuIn, não foi possível fazer a relação com a corrente capacitiva, sendo assim foi determinada pela integração do pico de oxidação do CO adsorvido sobre a superfície do eletrodo de Au e AuIn (Fig. 6a e 6b) por meio de voltametria de varredura linear anódica (10 mV/s) realizada em solução eletrolítica de KOH 0,1 M saturada com CO. Fez-se então a seguinte relação:

$$\begin{aligned} \text{área}_{\text{Au}} &\rightarrow Q_{\text{oxCO}} \text{ no Au} \\ \text{área}_{\text{AuIn}} &\rightarrow Q_{\text{oxCO}} \text{ no AuIn} \end{aligned}$$

onde:

$$\text{área}_{\text{Au}} = 0,486 \text{ cm}^2$$

Q_{oxCO} = carga necessária para oxidar uma molécula de CO adsorvido na superfície do eletrodo

Encontrou-se que Q_{oxCO} no Au é igual a 673,86 μC e no AuIn igual a 578,24 μC.

Fazendo a relação anterior determinou-se que o eletrodo de AuIn possui um área ativa de 0,417 cm².

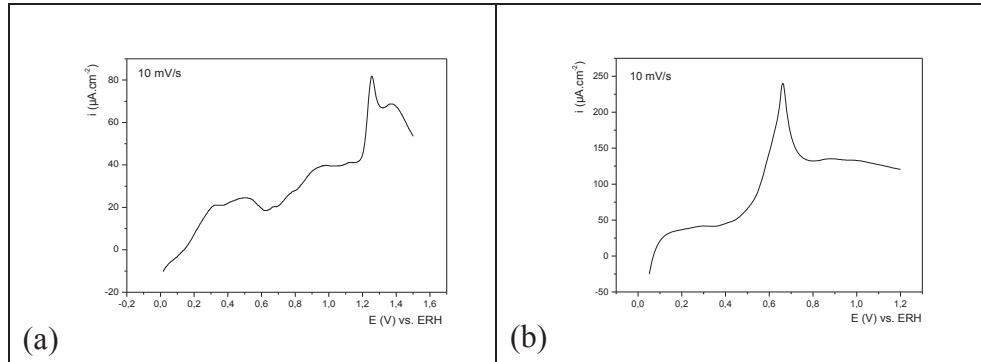


Figura 6: Picos de oxidação¹ do CO em solução eletrolítica de KOH 0,1M sobre a superfície dos eletrodos de Au (a) e AuIn (b).

4.3.3 Eletrodo de paládio e seus respectivos intermetálicos

O eletrodo de paládio foi preparado a partir da eletrodeposição sobre o eletrodo de ouro. Considerou-se então, que cada átomo de Pd esteja localizado acima de um sítio ativo de ouro e, portanto suas áreas ativas são iguais ($0,486 \text{ cm}^2$).

A área do eletrodo de PdSn utilizada para a confecção dos gráficos foi a área geométrica ($0,448 \text{ cm}^2$), uma vez que as relações feitas envolvendo valores de corrente capacitiva ou carga necessária para oxidar o CO adsorvido não forneceram valores coerentes.

Não se determinou a área ativa dos eletrodos AuSb₂ e PdSb uma vez que estes não se mostraram estáveis no meio reacional analisado, no entanto, para confecção dos gráficos voltamétricos utilizou-se as respectivas áreas geométricas para se determinar a densidade de corrente. Sendo a área igual a $0,152 \text{ cm}^2$ para o eletrodo de AuSb₂ e $0,208 \text{ cm}^2$ para o eletrodo de PdSb.

Na Tabela 1 estão reunidas as respectivas áreas “ativas” determinadas para cada eletrodo utilizado.

Tabela 1: Áreas ativas dos eletrodos

Material eletródico	Áreas (cm²)
Pt	0,330
Au	0,486
Pd	0,486
AuIn	0,417
AuSb ₂	0,152
AuSn	0,798
PdSb	0,208
PdSn	0,448

A determinação da área ativa pelos métodos descritos fornece uma aproximação do valor real, sendo que valores mais precisos serão determinados futuramente a partir da utilização de técnicas como, FTIR e STM.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Voltametria cíclica em solução de KOH 0,1M livre de CO

Na Figura 7 estão dispostos os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos dos materiais intermetálicos AuIn, AuSb₂, AuSn, PdSb e PdSn, assim como para os eletrodos de Pt, Au e Pd (estes três últimos para fins de comparação) em solução de KOH 0,1M após 20 ciclos numa velocidade de varredura de 100 mV/s nos intervalos de potenciais indicados nos gráficos.

Com exceção dos intermetálicos AuSb₂ e PdSb que apresentaram uma variação constante da corrente (i), os demais materiais mantiveram um perfil estável no decorrer das varreduras de potenciais. Analisando estes dois eletrodos após o experimento foi possível verificar a formação de uma fina camada escura sobre suas superfícies, sendo esta coloração mais intensa no eletrodo de AuSb₂. Este comportamento pode ser um indicativo de que os referidos intermetálicos estejam perdendo Sb para a solução eletrolítica, uma vez que os perfis voltamétricos obtidos nas Figuras 7e e 7g se assimilam muito ao perfil do Au e do Pd puro (Fig. 7b e 7c respectivamente). Portanto, pelo fato dos intermetálicos AuSb₂ e PdSb não se mostrarem estáveis, no meio reacional estudado, não foram feitas análises posteriores sobre estes materiais.

Com o objetivo de determinar possíveis perdas dos metais In, Sb e Sn para a solução de KOH 0,1M, foram feitas coletas das soluções eletrolíticas de cada intermetálico armazenando-as em recipientes limpos para posterior análise utilizando ensaios de espectrofotometria de absorção atômica.

A partir da Figura 7h verifica-se que o intermetálico PdSn se assemelha ao Pd quando se refere a adsorção de hidrogênio, visto a intensidade do pico de redução observado entre 0,00-0,20 V. No entanto, não se observa a presença de pico que possa ser atribuído a processos envolvendo a oxidação do hidrogênio adsorvido/absorvido.

Apesar do ouro não possuir afinidade com o hidrogênio é possível observar em seus respectivos intermetálicos AuIn e AuSn (Figuras 7d e 7f respectivamente) picos anódicos no intervalo de 0,00 – 0,40V que podem ser atribuídos a oxidação de H adsorvido, uma vez que se assimilam (mas não tão bem definidos) aos picos de oxidação de hidrogênio no eletrodo de Pt.

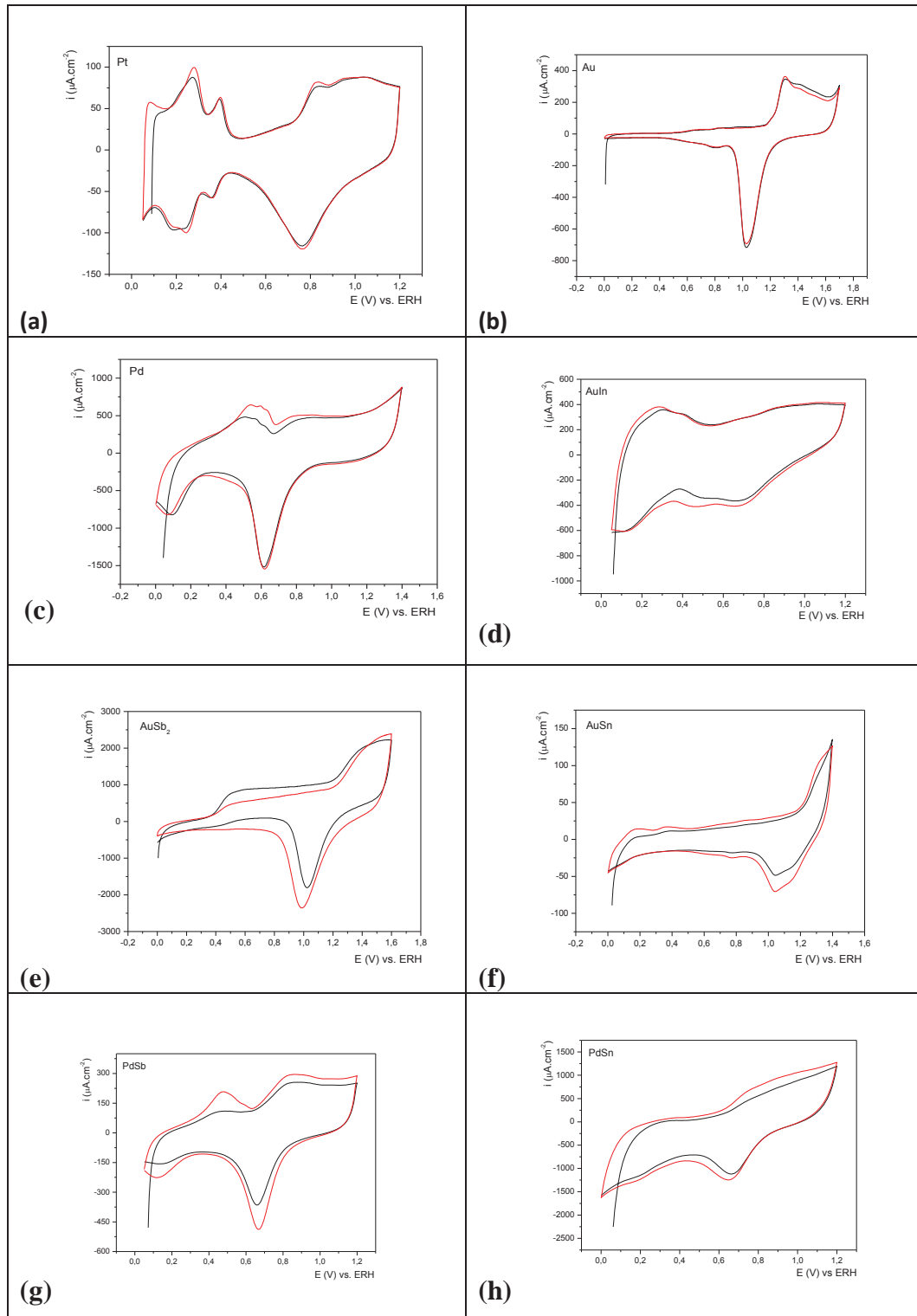
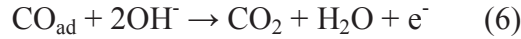


Figura 7: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos (a) Pt; (b) Au; (c) Pd; (d) AuIn; (e) AuSb₂; (f) AuSn; (g) PdSb e (h) PdSn, em KOH 0,1M, livre de CO, a temperatura ambiente ($v = 100$ mV/s). 1º ciclo — ; 20º ciclo —

Sabe-se que um dos fatores que facilita a oxidação do monóxido de carbono adsorvido é a presença de espécies oxigenadas na superfície do eletrocatalisador que contribuem para a oxidação do CO a CO₂ (reações 6 e 7).



Portanto, um fator a se considerar é a facilidade que um material eletrocatalisador possui em formar espécies oxigenadas em sua superfície. Na Tabela 2 foram reunidos dados referentes ao potencial de pico (EP) de oxidação na varredura anódica, assim como o respectivo *onset potential*. Estes valores foram encontrados a partir de análise dos voltamogramas mostrados na Figura 7.

Tabela 2: Potencial de início (OP) e potencial de pico (EP) para a oxidação dos materiais em solução de KOH 0,1M

Material eletródico	OP (V) vs. ERH	EP(V) vs. ERH
Pt	0,72	0,95
Au	1,17	1,31
Pd	1,15	1,40
AuIn	0,61	1,08
AuSn	1,16	1,40
PdSn	0,64	1,00

Podemos verificar (Tab. 2) que todos os intermetálicos analisados possuem potenciais de pico mais positivos que a Pt. Tais valores se assemelham muito ao dos metais puros Au e Pd. Quando se refere ao potencial de início de oxidação os intermetálicos AuIn e PdSn o são respectivamente, 0,11 e 0,08 V menos positivos do que o da Pt. Porém, quando se refere ao potencial de pico apenas o material AuIn possui um valor inferior ao da Pt.

Na comparação entre os potenciais de oxidação do PdSn com do Pd puro verifica-se que o intermetálico possui valor inferior de potencial de oxidação quando comparado com o paládio puro.

Apesar dos intermetálicos AuIn, AuSn e PdSn apresentarem potenciais de pico mais positivos que a Pt este parâmetro por si só não é suficiente para determinar o comportamento destes materiais frente ao envenenamento por CO.

5.2 Voltametria de varredura linear em solução de KOH 0,1M saturada com CO

Após saturar a solução eletrolítica com CO foram realizadas medições de voltametria de varredura linear anódica com a finalidade de observar a existência de pico(s) referente(s) à oxidação do monóxido de carbono sobre a superfície dos materiais intermetálicos estudados. Variou-se a velocidade de varredura buscando analisar a influência desta sobre os processos de oxidação.

5.2.1 Eletrodo de AuIn

Analisando os gráficos apresentados na Figura 8 foi observada a presença de um pico localizado entre 0,50 a 0,90 V, que foi atribuído a oxidação do monóxido de carbono sobre a superfície do eletrodo de AuIn. Observa-se que para as velocidades de varredura de 10 e 20 mV/s o potencial de pico se encontra em torno de 0,66 V e que para velocidades maiores há um deslocamento para valores mais positivos de potenciais, chegando a 0,79 V numa velocidade de varredura de 150 mV/s. O mesmo comportamento é observado para o potencial de início de oxidação do CO que se encontra em torno de 0,40V para as velocidades de varredura de 10 e 20 mV/s, e em 0,60V quando a velocidade de varredura atinge 150 mV/s. Verifica-se também que com o aumento da velocidade de varredura o pico de oxidação do CO perde sua intensidade. A presença de apenas um pico pode ser uma evidência de que o CO se adsorva apenas de uma forma sobre o AuIn.

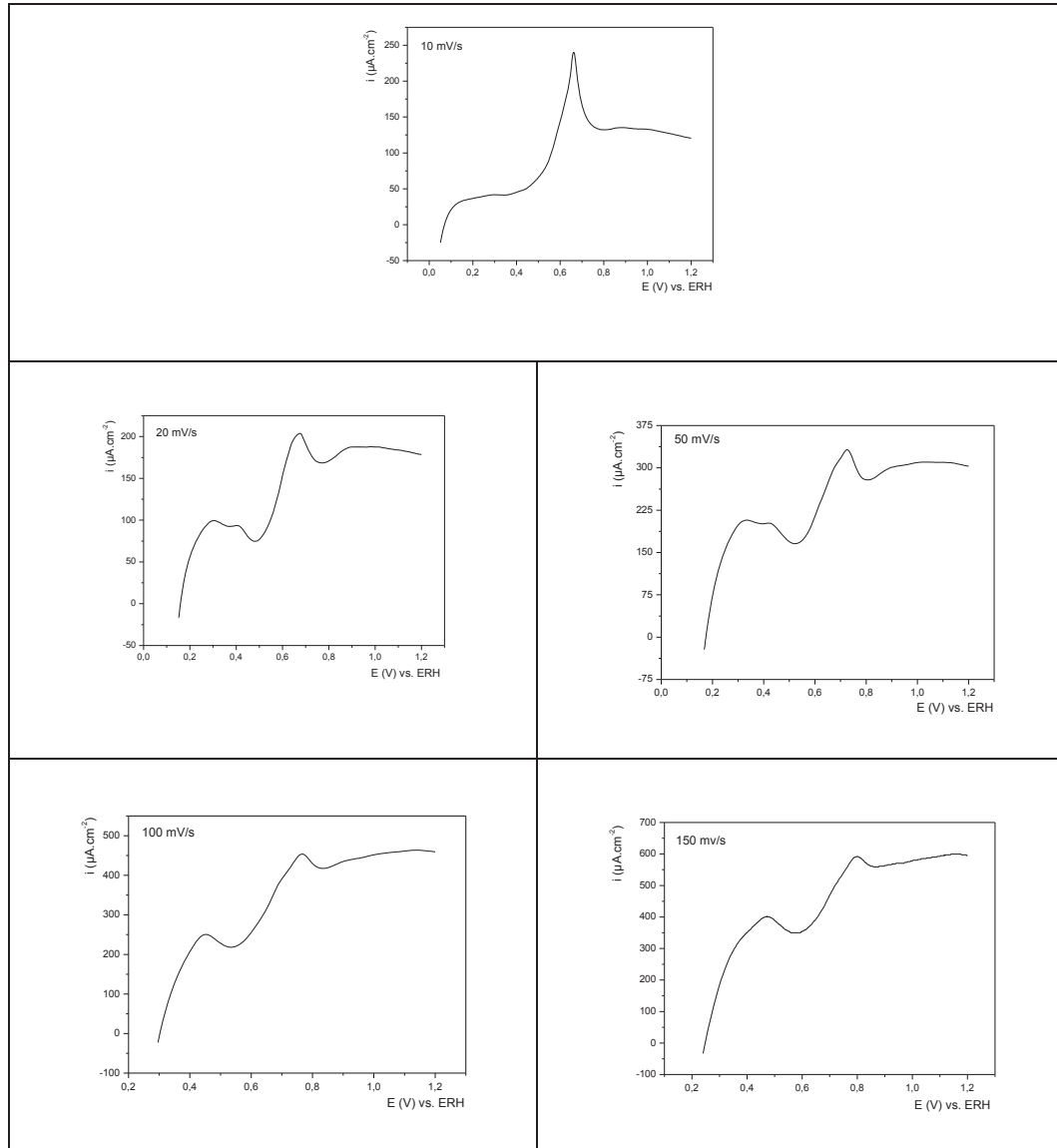


Figura 8: Voltamogramas de varredura linear para o intermetálico AuIn em solução de KOH 0,1M saturada com CO por 10 min. Velocidade de varredura variando em 10, 20, 50, 100 e 150 mV/s.

A partir da integração da área sob o pico de oxidação do CO (Fig. 8) determinou-se a carga necessária para oxidar o monóxido de carbono adsorvido sobre a superfície do intermetálico AuIn. Plotou-se um gráfico da carga *versus* velocidade de varredura (Fig. 9).

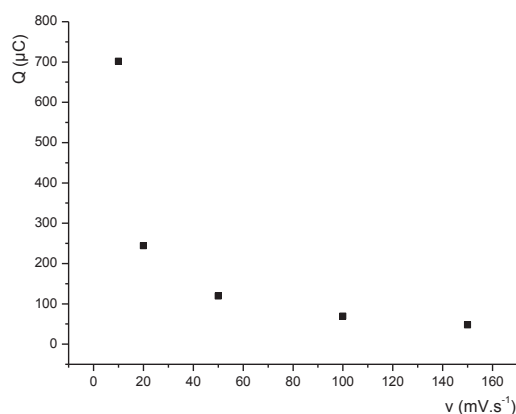


Figura 9: Carga *versus* velocidade de varredura

Observou-se que (Fig.9) com o aumento da velocidade de varredura houve um decréscimo no valor de Q .

Do comportamento observado para o eletrodo de AuIn frente a oxidação do CO (Figuras 8 e 9) pode-se deduzir duas coisas:

- 1 - ao se aumentar a velocidade de varredura, não há tempo suficiente para as moléculas de CO adsorvidas na superfície do eletrodo reagir, por exemplo, com as espécies oxigenadas presentes em sua vizinhança e oxidar a CO_2 ;
- 2 - o processo de oxidação é controlado pela difusão, ou seja, pela velocidade com que as espécies CO presentes na solução chegam à superfície do eletrodo.

Esta diminuição da carga somada ao fato do potencial de início de oxidação se deslocar para valores mais positivos confirma a hipótese dois. Pois, quando uma superfície esta totalmente recoberta com CO, estas moléculas exibem uma repulsão entre si que torna mais fácil sua oxidação, porém, quando estão em menores quantidades sua oxidação torna-se mais difícil (ARAYA e CORTÉS, 1994; DIMAKIS et al., 2009).

5.2.2 Eletrodo de AuSn

Nos gráficos apresentados na Figura 10, que se referem ao eletrodo de AuSn, não é possível observar a presença de nenhum pico que possa ser atribuído a oxidação do monóxido de carbono. Verifica-se apenas um pequeno ombro em torno de 0,30V durante as velocidades varreduras em 10 e 20 mV/s

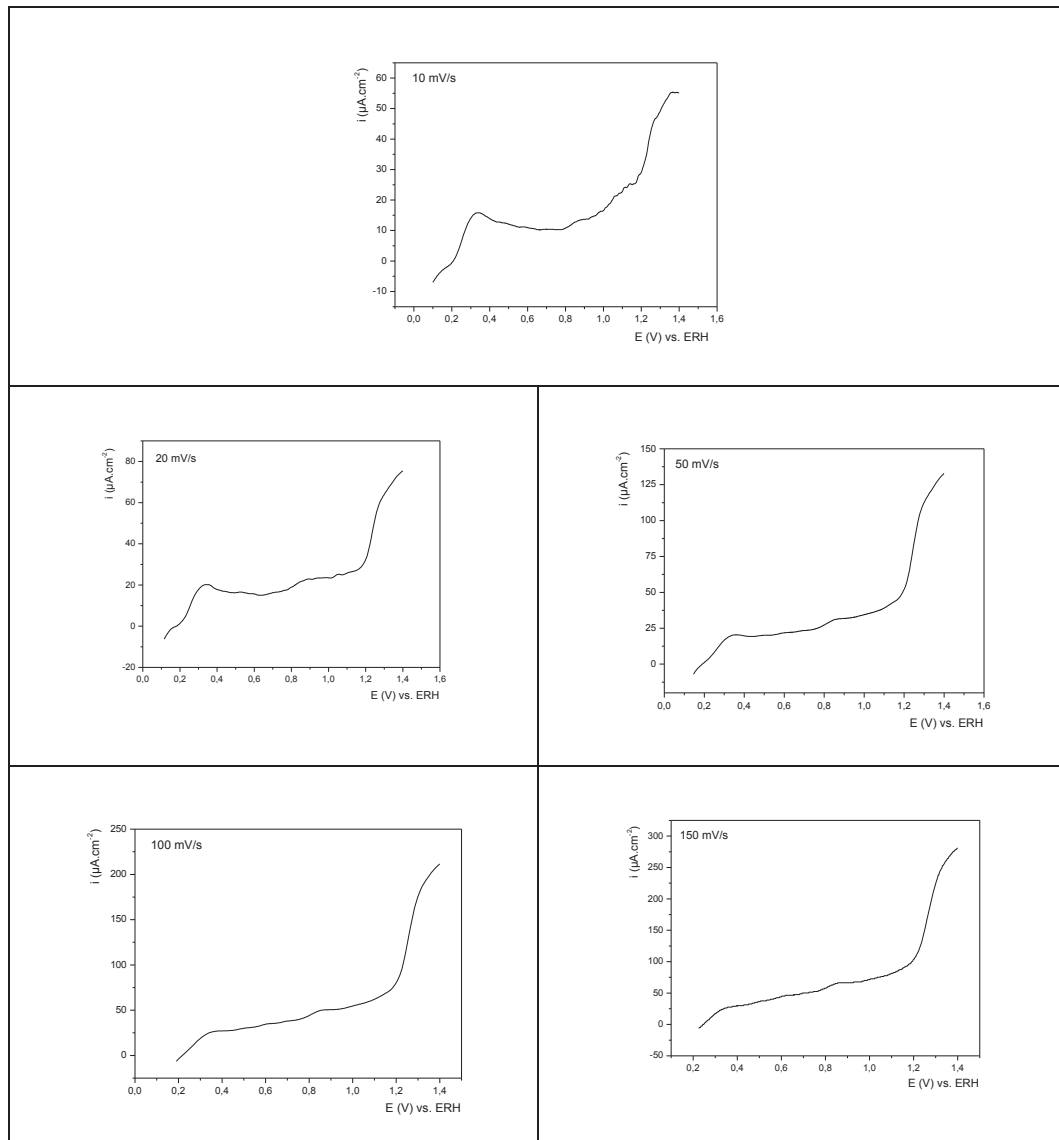


Figura 10: Voltamogramas de varredura linear para o intermetálico AuSn em solução de KOH 0,1M saturada com CO por 10 min. Velocidade de varredura variando em 10, 20, 50, 100 e 150 mV/s.

Com o objetivo de confirmar se estes picos se referem à oxidação do monóxido de carbono, repetiu-se o experimento, no entanto aumentando-se o tempo em que o CO foi borbulhado na solução eletrolítica de 10 para 30 min (Fig 11).

Verificou-se então a presença de dois ombros interligados num intervalo de potencial de 0,50 – 1,10 V numa velocidade de varredura de 10 mV/s (Fig. 11a) que foi atribuído a oxidação do CO. Conforme se aumentou a velocidade de varredura observou-se uma diminuição da corrente de oxidação referente ao ombro localizado em potenciais mais positivos e ao mesmo tempo houve uma melhor definição do outro ombro que assumiu o formato de um pico. Observou-se também que houve um deslocamento do potencial de inicio de oxidação do CO para valores mais positivos quando se aumentou a velocidade de

varredura para 20 mV/s, mantendo-se o valor aproximado de 0,25 V durante as medições seguintes.

Pode-se então admitir que aquele pequeno ombro encontrado na Figura 10 (10 mV/s) em torno de 0,30V é o mesmo encontrado nas Figuras 11 b-d em 0,40 V.

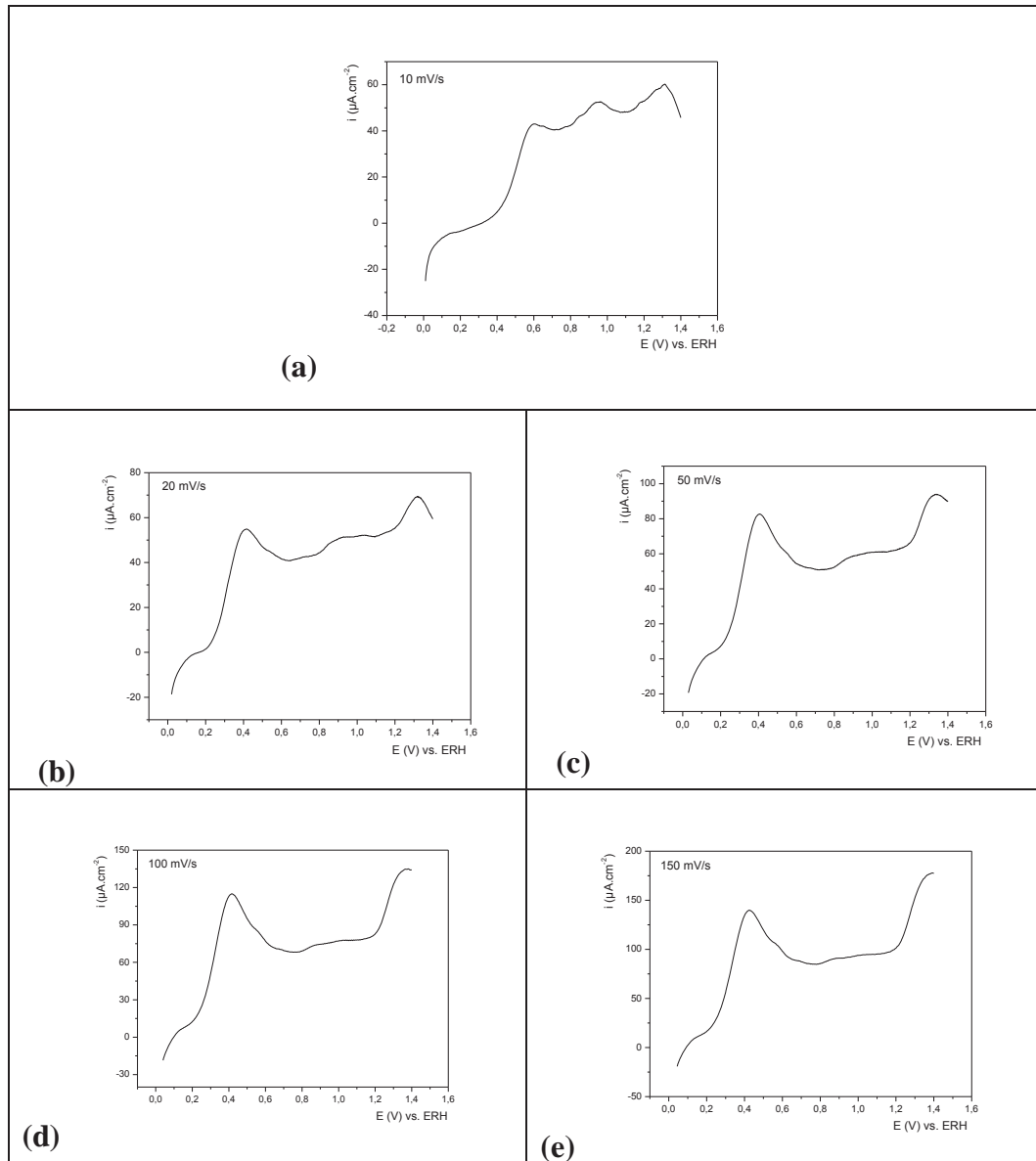


Figura 11: Voltamogramas de varredura linear para o intermetálico AuSn em solução de KOH 0,1M saturada com CO por 30 min. Velocidade de varredura variando em 10(a), 20(b), 50(c), 100(d) e 150(e) mV/s.

A partir destes dados pode-se supor que o intermetálico AuSn apresenta alguma forma de resistência ao envenenamento por CO, pois somente após exposição a uma condição mais drástica foi possível observar consideráveis picos que podem ser atribuídos a oxidação do monóxido de carbono.

Também se verifica que o eletrocatalisador consegue oxidar o CO em potencial pouco positivo, visto que o potencial de início de oxidação desta espécie é igual a 0,20 V. Potencial este igual ao observado para o eletrodo de Au (Figura 6a). Provavelmente assim como no caso do Au, este intermetálico apresente uma monocamada composta por espécies oxidadas (BURKE E NUGENT, 1998) que facilite a oxidação do CO a CO₂.

Comparando-se a Figura 11a e 11b pode-se supor que o processo de oxidação eletroquímica de CO dissolvido da solução sobre a superfície do eletrodo de AuSn é controlado pela difusão a partir da velocidade de varredura de 20 mV/s, conforme o que foi proposto por Lin e colaboradores (LIN, LIN e HUANG, 2007) para o eletrodo de Au.

5.2.3 Eletrodo de PdSn

Analisando os gráficos apresentados na Figura 12 é possível observar um pico bem definido em 0,78 V que foi atribuído a oxidação do CO. Verifica-se que conforme se aumenta a velocidade de varredura este pico perde sua intensidade sendo praticamente imperceptível numa velocidade de 150 mV/s. Numa tentativa de visualizar novamente o pico de oxidação, repetiu-se as varreduras (não mostrado aqui) nas mesmas velocidades e no entanto, não foi observado a presença de qualquer pico.

Considerando este dado e o perfil dos voltamogramas apresentados na Figura 12 surgem duas hipóteses:

- 1- O intermetálico PdSn possui alguma resistência quanto ao envenenamento por CO;
- 2- O intermetálico PdSn possui dificuldade em oxidar o CO adsorvido.

A hipótese dois pode ser descartada, se considerarmos que existe um pico de oxidação do CO que aparece com maior intensidade numa velocidade de varredura de 10 mV/s; e que esta varredura de potenciais foi realizada após o eletrodo de PdSn ficar exposto por 10 min (tempo de borbulhamento de CO) em uma solução eletrolítica com CO. Tempo este considerado suficiente para que o CO presente na solução se adsorva quimicamente na superfície do eletrodo de PdSn. As demais varreduras foram realizadas uma seguida da outra e resultaram num pico de oxidação incipiente, provavelmente em virtude do pequeno número de espécies CO adsorvidas na superfície do eletrodo.

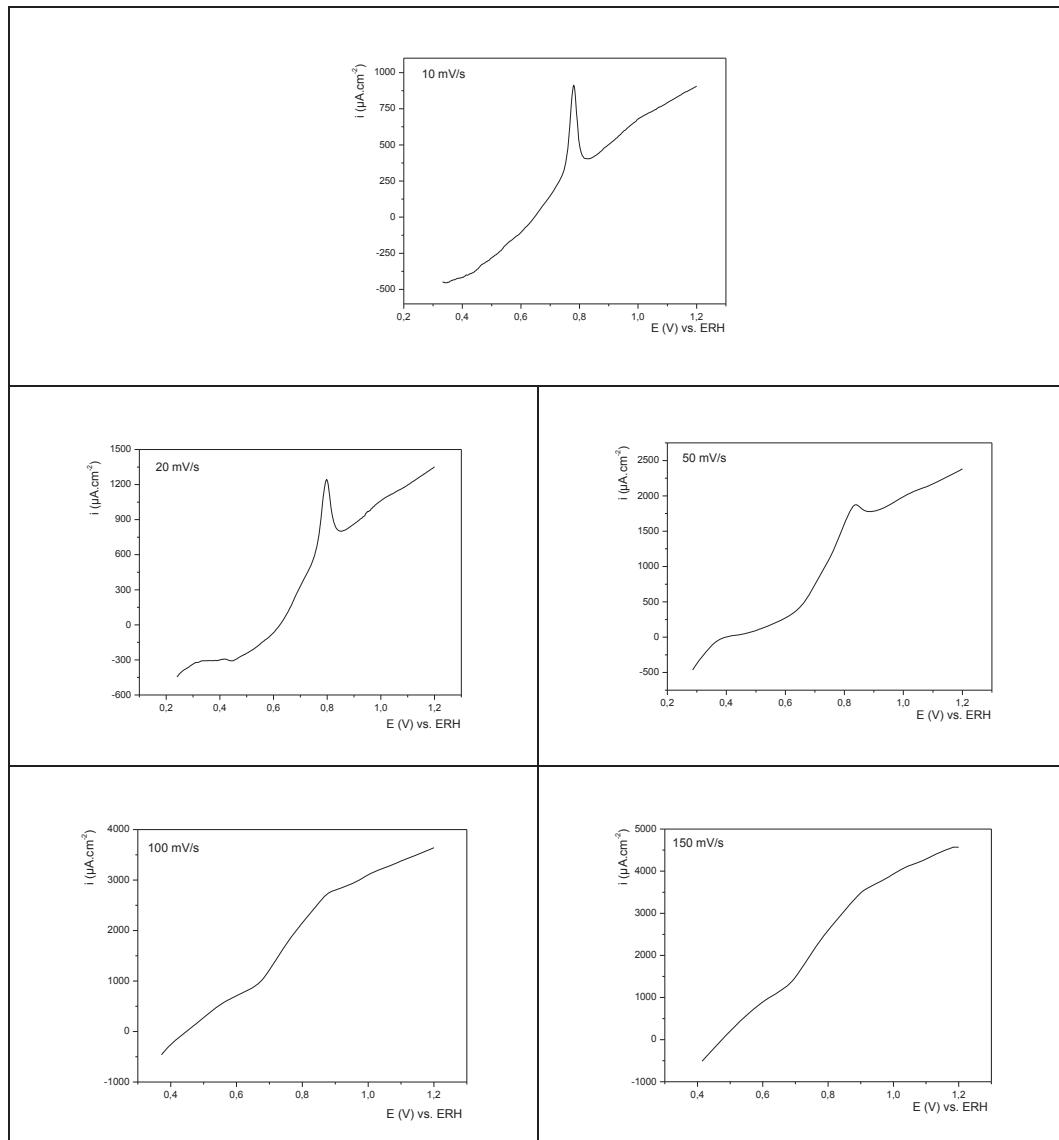


Figura 12: Voltamogramas de varredura linear para o intermetálico PdSn em solução de KOH 0,1M saturada com CO por 10 min. Velocidade de varredura variando em 10, 20, 50, 100 e 150 mV/s.

5.2.4 Comparação entre os eletrodos

Na Figura 13 estão dispostos os voltamogramas de varredura linear para a Pt, Au, Pd, AuIn, AuSn e PdSn em KOH 0,1M saturado com CO por 10 min. Foram realizadas varreduras nas velocidades de 10, 20, 50, 100 e 150 mV/s que estão sobrepostas para cada material individualmente.

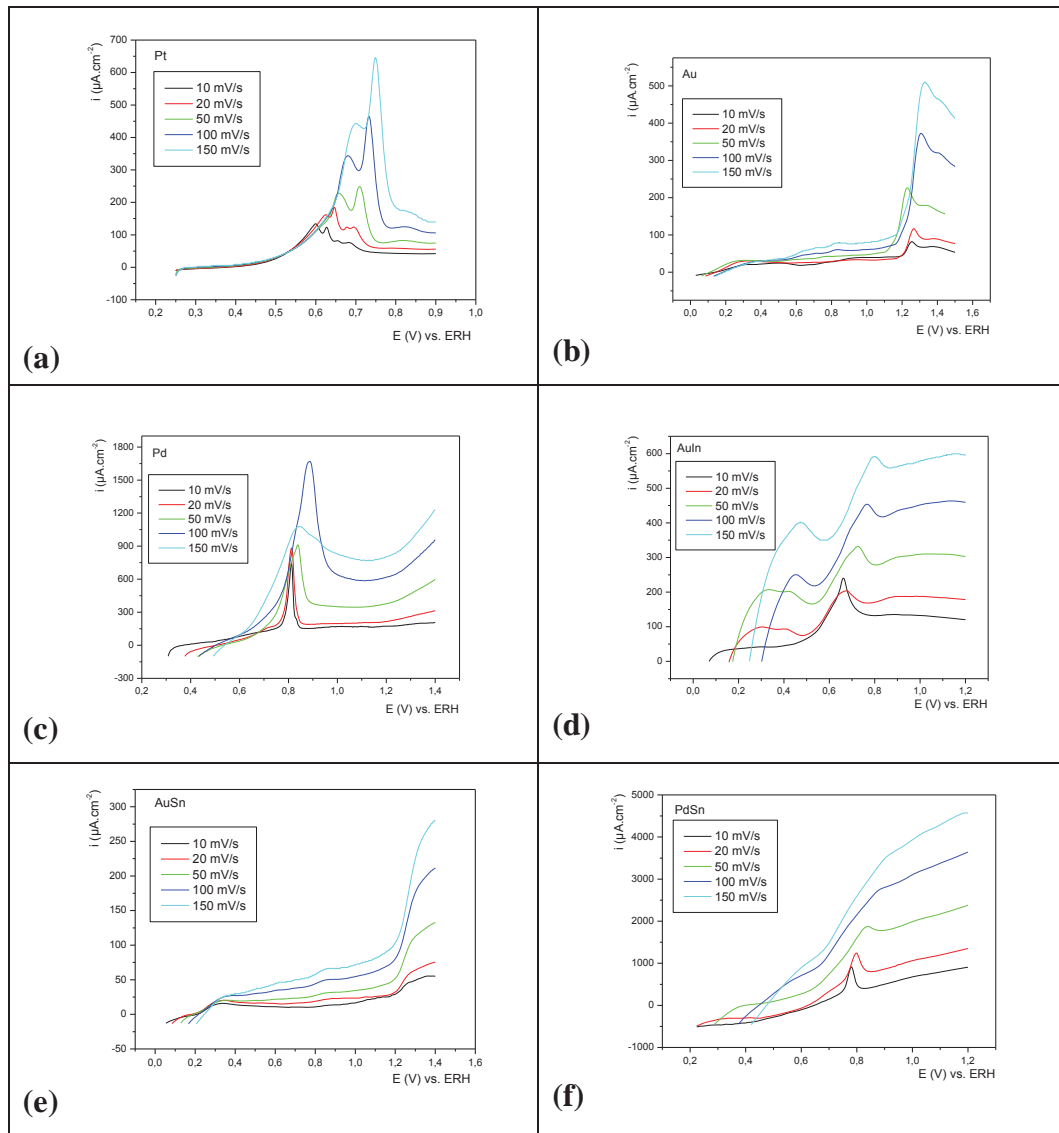


Figura 13: Voltamogramas de varredura linear para os materiais Pt, Au, Pd, AuIn, AuSn e PdSn em solução de KOH 0,1M saturada com CO. Velocidade de varredura variando em 10(a), 20(b), 50(c), 100(d) e 150(e) mV/s.

Foi construída a Tabela 3 onde esta disposto o *onset potential* (OP)² para oxidação do monóxido de carbono nos materiais estudados, considerando-se a velocidade de varredura de 20 mV/s.

Tabela 3³: *Onset potential* (OP) para a oxidação do CO

Material eletrodico	OP (V) vs. ERH
Pt	0,45
Au	0,20
Pd	0,75
AuIn	0,50
AuSn	0,20
PdSn	0,75

Da comparação entre os diversos gráficos (Fig. 13) e a Tabela 3 verificamos que:

- o AuSn possui um perfil muito semelhante ao do Au puro, assim como o valor de OP, no entanto apresentando uma maior resistência ao envenenamento por CO;
- o comportamento do AuIn não se assemelha ao do Au Puro;
- apesar de ter valor de OP igual o PdSn possui uma maior resistência ao envenenamento por CO do que o Pd puro;
- dos intermetálicos analisados, apenas o AuSn apresenta um OP menor que a Pt.

Com as informações obtidas por voltametria de varredura linear anódica em solução eletrolítica saturada com CO pode-se verificar que os intermetálicos AuIn, AuSn e PdSn apresentaram picos/ombros que foram atribuídos a oxidação do CO adsorvido da superfície do eletrodo. Observou-se que os intermetálicos AuSn e PdSn apresentaram algum tipo de resistência à adsorção do CO; resistência esta não observada para os metais puros Pt, Au e Pd. Este comportamento pode ser resultante do efeito eletrônico e do efeito do terceiro corpo que foi conseguido com a adição um segundo metal ao Au e ao Pd.

Os perfis voltamétricos obtidos (Fig. 13d, 13e e 13f) são indicativos de que a adsorção/oxidação do CO sobre a superfície destes materiais, nas circunstâncias apresentadas, é um processo controlado por difusão.

6 CONCLUSÃO

A partir de medições de voltametria cíclica verificou-se que os intermetálicos AuSb₂ e PdSb não apresentam estabilidade em KOH 0,1M, que foi atribuída a perda de Sb para a solução sendo necessária uma análise desta solução eletrolítica por meio espectrofotometria de absorção atômica que confirme ou não esta hipótese.

Verificou-se que os intermetálicos AuIn, AuSn e PdSn adsorvem o CO quando são expostos a uma solução eletrolítica saturada com esta espécie. No entanto, observou-se que no caso do AuSn e PdSn existe algum tipo de resistência à adsorção do CO; resistência esta não relatada nos metais puros Pt, Au e Pd. Este comportamento foi atribuído ao efeito eletrônico e ao efeito do terceiro corpo que foi conseguido com a adição um segundo metal ao Au e ao Pd. No AuIn não foi observado nenhum resultado evidente de uma maior resistência ao envenenamento por CO ou uma facilidade em oxidar o CO adsorvido.

Os dados indicam que os intermetálicos AuSn e PdSn apresentaram resultados satisfatórios para reação de adsorção e oxidação do CO. Apesar do AuIn não ter mostrado uma melhora significativa quando comparado com os metais puros Pt e Au não significa que não possa ser um bom eletrocatalisador para reação de redução/oxidação do CO, visto que os estudos aqui realizados são considerados superficiais, sendo necessária a realização de estudos mais aprofundados que possam fornecer maiores resultados no intuito de uma melhor avaliação destes materiais frente a adsorção e oxidação do CO. Pode-se optar também por estudar a reação de oxidação do hidrogênio na presença de CO para uma possível avaliação destes materiais frente à oxidação de combustíveis.

Do trabalho realizado conclui-se que os materiais intermetálicos AuSn e PdSn podem ser uma alternativa viável para a utilização como eletrocatalisadores em células a combustível, uma vez que tem custo reduzido (quando comparado com a Pt) e possuem um comportamento melhorado frente a reação de adsorção/oxidação do CO quando comparado com os metais puros Au e Pd e também com a Pt. No entanto, para uma afirmação mais consistente, é necessário estudar estes intermetálicos frente à reação de oxidação de combustíveis, como: hidrogênio, metanol, etanol, etilenoglicol, etc.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ÁLVAREZ, N.S. et al. CO tolerance of ordered intermetallic phases. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Ithaca, n. 626, p. 14-22. 2009.
- ARAYA, P; CORTÉS, J. Effect of lateral interactions on the kinetics of the oxidation of carbon monoxide on palladium. **The Journal of Chemical Physics**, v 101, Issue 2, p 1668-1672. 15 jul. 1994.
- ANTOLINI, E. Palladium in fuel cell catalysis. **Energy & Environmental Science**, v 2, p 915-931, 2009.
- ATKINS, P. W. Físico-química. Editora LTC S.A., ed 6, Rio de Janeiro, 1997.
- BEDEN, B.; LEGER, J. M.; LAMY, C. **Modern Aspects of Electrochemistry**. v 22, Plenum Press, New York, 1992.
- BIRRY, L.; LASIA, A. Effect of crystal violet on the kinetics of H sorption into Pd. **Electrochimica Acta**, v 51, Issue 16, p 3356-3364, 10 abr. 2006.
- BURKE, L. D.; NUGENT. P. F. The Electrochemistry of Gold:II The Electrocatalytic Behaviour of the Metal in Aqueous Media. **Gold Bulletin**, v. 31, Issue 2, p 39-50, 1998.
- Capacidade de geração de energia elétrica no Brasil**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.asp>>. Acesso em 21 out. 2009.
- CARAM, J. A.; GUTIÉRREZ, C. An electrochemical and UV-visible potential-modulated reflectance study of the electrooxidation of carbon monoxide on oxide-free smooth platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v 305, p. 275-288, 1991.
- CARAM, J. A.; GUTIÉRREZ, C. Cyclic voltammetric and potential-modulated reflectance study of the electroadsorption of CO, methanol and ethanos on palladium electrode in acid and alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v 344, p 313-333, 1993.
- COUTO, A.; PÉREZ, M. C.; RINCÓN, A.; GUTIÉRREZ, C. Necessity of CO-Free Pt Sites for the Electrooxidation at Low Potentials of Dissolved CO on Polycrystalline Pt. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v.100, p. 19538–19544, dez. 1996.
- CUESTA, A.; LÓPEZ, N.; GUTIÉRREZ, C. Electrolyte electroreflectance study of carbon monoxide adsorption on polycrystalline silver and gold electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 48, p 2949-2956, 2003.
- DIMAKIS, N. et al. Attraction-Repulsion Mechanism for Carbon Monoxide Adsorption on Platinum and Platinum-Ruthenium Alloys. **The Journal of Physical Chemistry C**, v 113, p 18730-18739, 2009.
- DUNCAN, H.; LASIA, A. Electrochim. Mechanism of hydrogen adsorption/absorption at thin Pd layers on Au(1 1 1). **Electrochimica Acta**, v 52, Issue 21, p 6195-6205, 20 jun. 2007.
- GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS JR, P. N. Electrooxidation of CO and H₂/CO Mixtures on a Well-Characterized Pt₃Sn Electrode Surface. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v.99, p. 8945–8949, jun. 1995b.

GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS JR, P. N. H₂ and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating Disk Electrode Studies of the Pure Gases Including Temperature Effects **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v.99, p. 8290–8301, mai. 1995a.

GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS JR, P. N. H₂ and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 2. Rotating Disk Electrode Studies of CO/H₂ Mixtures at 62 .degree.C. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v.99, p. 16757-16767, nov. 1995c.

GRDEN, M.; et al. Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. **Electrochimica Acta**, v 53, p 7583–7598, 2008.

GRGUR, B. N.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Electrooxidation of H₂, CO and H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt–Re bulk alloy electrode and comparison with other Pt binary alloys. **Electrochimica Acta**, New York, v.43, p. 3631-3635, ago. 1998.

HARUTA, M. et al. Gold catalyst prepared by coprecipitation for low temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. **Journal of Catalysis**, v. 115, Issue 2, p 301-309, fev. 1989.

HE, C.; KUNZ, H. R.; FENTON, J. M. Evaluation of Platinum-Based Catalysts for Methanol Electro-oxidation in Phosphoric Acid Electrolyte. **Journal of the Electrochemical Society**, v 144, n 3, p 970-979, mar. 1997.

IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation on adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**. v. 39, p. 531-537, 1994.

JERKIEWICZ, G. Hydrogen sorption at/in electrodes. **Progress in Surface Science**, v 57, Issue 2, p 137-186, 1998.

JUSYS, Z.; MASSONG, H.; BALTRUSCHAT, H. A new approach for simultaneous DEMS and EQCM: Electro-oxidation of adsorbed CO on Pt and Pt-Ru. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v.146, p. 1093-1098, mar. 1999.

KAMEOKA, S.; TSAI, A. P. Oxidation behavior and catalytic property of intermetallic compound AuCu. **Catalysis Today**, v 132, p 88–92, 2008a.

KAMEOKA, S.; TSAI, A.P. CO oxidation over a fine porous gold catalyst fabricated by selective leaching from an ordered AuCu₃ intermetallic compound. **Catalysis Letters**, v 121, p 337-341, 2008b.

LARMINE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2 ed. Chichester: Jonh Wiley & Sons Ltd, 2003.

LEWIS, F.A. **The Palladium Hydrogen System**. Academic Press, New York, 1967.

LIMA, R. B.; VARELA, H. Catalytic Oxidation of Ethanol on Gold Electrode in Alkaline Media. **Gold Bulletin**, v. 41, Issue 1, p 15-22, 10, abr. 2008.

LIN, A. S.; LIN, J.; HUANG, J. C. Electrochemical Oxidation of Dissolved Carbon Monoxide on Gold Electrode in Alkaline Medium. **Gold Bulletin**, v. 40, Issue 1, p 82-85, mai. 2007.

MARKOVIC, N.M.; ROSS JR, P. N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. **Surface Science Reports**, Berkeley, n.45, p. 117-229. 2002.

MARTIN, M. H.; LASIA, A. Study of the hydrogen absorption in Pd in alkaline solution. **Electrochimica Acta**, v 53, p 6317–6322, 2008.

MARUSZCZAK, G.; CZERWIŃSKI, A. Adsorption of carbon monoxide on palladium electrode from alkaline solutions. **Analytical Letters**. v 28, Issue 14, p. 2547- 2559, 1995.

MASSALSKI, T. B. **Binary Alloy Phase Diagrams**. ASM International, v. 3, 2 ed., Ohio,1990.

NETO, E. H. G. **Hidrogênio, Evoluir Sem Poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível**. Curitiba: BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 2005.

NETO, L. P. Perspectivas: Hidrelétricas no Brasil. **Scientific American Brasil**, São Paulo, ed. especial n.32, p. 36-41, 2009.

NICOLAI, A. L. **Estudo da adsorção e oxidação de monóxido de carbono sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M = Mn, Pb, Sb e Sn)**. 2006. 79f. Tese (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru.

PINTO, L.M.C.; SILVA, E.R.; CARAM, R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; ÂNGELO, A.C.D. Preparation and characterization of ordered intermetallic platinum phases for electrocatalytic applications. **Intermetallics**, v.16, p. 246-254, fev. 2008.

RODRIGUEZ, P.; FELIU, J. M.; KOPER, M. T. M. Unusual adsorption state of carbon monoxide on single-crystalline gold electrodes in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v.11, p 1105–1108, 2009.

ROSA, L. P. Perspectivas hidrelétricas no Brasil. **Scientific American Brasil**, n 32, p 36-41, 2009.

SCHMIDT, T. J.; et al..On the CO tolerance of novel colloidal PdAu/carbon electrocatalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v 501, Issues 1-2, p 132-140, mar. 2001.

SILVA, M. R. **Síntese, caracterização e avaliação eletroquímica de nanopartículas intermetálicas ordenadas PtSb e PtSn**. 2008, 135 f. Tese (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru.

SPENDELOW, J. S. et al. Electrooxidation of adsorbed CO on Pt(1 1 1) and Pt(1 1 1)/Ru in alkaline media and comparison with results from acidic media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 568, p 215-224, 20 mar. 2004.

SPENDELOW, J. S. et al. Mechanism of CO Oxidation on Pt(111) in Alkaline Media. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 9545-9555, 22 abr. 2006

SZPAK, S.; MOSIER-BOSS, P. A.; SCHARBER, S. R. Charging of the Pd/nH system: role of the interphase. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v 337, p 147-163, 1992.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G.A.; SANTOS, L.G.R. Eletrocatalise das reações de oxidação de Hidrogênio e de redução de Oxigênio. **Química Nova**, São Paulo, v.28, n.4, p 664-669, 28 fev. 2005.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

TSUD, N.; et al. Co-adsorption of CO and Pb on Pd (110). **Surface Science**, v 560, p 259–268, 2004.

VILLULLAS, M. H.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n.15, p.28-34, 15 mai. 2002.

APÊNDICE

¹ A presença de vários ombros/picos atribuídas ao processo de oxidação do monóxido de carbono sobre a superfície do eletrodo de Au pode ser resultado das diferentes formas de absorção da molécula de CO sobre este metal como: adsorção física, linear ou em ponte.

² O potencial de pico não foi mostrado devido a dificuldade em se determinar um pico principal para a oxidação do CO nos diferentes intermetálicos.

³ Na Tabela 3 optou-se por não colocar dados referentes a corrente de pico, uma vez que a área ativa não pode ser calculada com exatidão para todos os eletrodos.