

Review

Eletrocatalise da oxidação de monóxido de carbono

Manuel de Jesus Santiago Farias^{*a}, Germano Tremiliosi-Filho,^a Giuseppe Abíola Camara^b

^aInstituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo – C.P. 780 – 13560-970 – São Carlos, SP, Brasil.

^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – C.P. 549 – 79070-900 – Campo Grande, MS, Brasil.

Recebido em 06/08/08; aceito em 23/10/08; publicado na internet em 30/12/2008.

RESUMO: Este trabalho discute alguns aspectos importantes relacionados à reação de eletrooxidação do monóxido de carbono sobre monocristais de platina, em meio ácido. Aspectos mecanísticos são discutidos em termos da formação das estruturas compactas que o CO forma quando este é adsorvido. As principais idéias aqui apresentadas, levam em consideração as existências dessas estruturas. Os clássicos mecanismos Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal são aqui discutidos, especialmente o primeiro considerando a mobilidade do CO e também a nucleação e crescimento de ilhas formadas por espécies adsorvidas contendo oxigênio.

Palavras-Chave: monóxido de carbono, mecanismo Langmuir-Hinshelwood, mecanismo Eley-Rideal

* Autor de correspondência. E-mail: mjsantiagof@iqsc.usp.br

Introdução

Fundamentos para o estudo da eletrocatalise da oxidação do monóxido de carbono

O destacado interesse no estudo da reação de oxidação de monóxido de carbono [1-4] tem revelado a importância desta reação, tanto do ponto de vista tecnológico quanto acadêmico, por duas razões principais. Primeiro, pela variedade de aplicações tecnológicas da química do monóxido de carbono, tais como produção de raios laser de CO₂, controle de emissão de motores a combustão, controle da qualidade do ar, aplicações em sensores etc. Segundo, por razões de natureza acadêmica, de onde se pode destacar a simplicidade que a molécula apresenta, servindo como protótipo para modelagem de sistemas em catálise heterogênea e como molécula sonda de superfície.

Como modelo, a reação de oxidação de monóxido de carbono é importante em catálise heterogênea tanto na interface metal – gás, quanto na interface eletroquímica (metal – líquido). Em especial, a importância de se estudar esta reação em eletrocatalise se atribui ao fato do monóxido de carbono ser o principal intermediário adsorvido nas reações de eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas [5-13], e também por estar presente como contaminante no hidrogênio obtido por reforma de hidrocarbonetos para uso posterior na célula a combustível de hidrogênio – ar [14, 15]. Deste modo, o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível de álcool direto ou hidrogênio – ar está diretamente relacionado aos progressos alcançados no entendimento em nível molecular da reatividade eletroquímica do monóxido de carbono em metais de transição, como Pt [13].

O potencial reversível para a eletrooxidação do CO é de aproximadamente 0,0 V vs. Eletrodo de Referência de Hidrogênio (ERH), mas a forte adsorção desta molécula em metais de transição desloca positivamente, em algumas centenas de milivolts, o potencial reversível para que esta reação possa ocorrer. Este efeito ocasiona a perda progressiva de potência em células a combustível [16].

No esquema reacional da eletrooxidação de moléculas orgânicas, algumas etapas do mecanismo envolvem a formação do monóxido de carbono, o que provoca o bloqueio dos sítios ativos do catalisador, impedindo a seqüência de reações que levariam à formação dos produtos de oxidação de maior eficiência faradaica [6-13, 17]. Contraditoriamente, as rotas de mecanismos de reação que passam por CO são importantes, pois esses mecanismos constituem-se de reações com grande eficiência faradaica, como a que forma CO₂.

Apesar da simplicidade da molécula do CO, o entendimento da eletrocatalise da

reação em nível molecular não é tarefa trivial, tendo sido objeto de estudo nos últimos quarenta anos [1, 4]. Apesar dos esforços de um sem número de grupos de pesquisa nos últimos anos, muitos aspectos do problema permanecem ainda não elucidados, quando não, as previsões teóricas não têm sido suficientemente satisfatórias para explicar o comportamento da reatividade observada [3]. Entretanto, tem sido apresentado um esquema bem geral da reação em meio eletroquímico ácido, do qual se pode extrair, a partir da experiência acumulada, as seguintes características gerais [3, 18-25]:

- (i) Trata-se de uma modalidade de reação eletroquímica de transferência interna de carga;
- (ii) O potencial de início da reação está de alguma forma relacionado com o pH da solução e a natureza do ânion em solução afeta a cinética da reação. A taxa de reação é dependente do potencial final aplicado e também do potencial de adsorção do CO;
- (iii) Por obedecer ao item (i), esta reação é dependente da natureza do substrato catalítico bem como da orientação cristalográfica do mesmo;
- (iv) Normalmente a reação é dependente de um par de reagentes adsorvidos, seguindo um mecanismo clássico, que em catálise heterogênea é denominado Langmuir-Hinshelwood [26];
- (v) Entretanto, em alguns casos, a reação parece seguir um mecanismo em que apenas um dos reagentes participantes encontra-se adsorvido. O mecanismo é conhecido na literatura por Eley-Rideal [26, 27].

Este tratado se aplica em especial para a eletrooxidação de uma monocamada de CO adsorvido, estando neste caso a solução isenta de CO dissolvido. Quando o CO está presente também em solução, fatores como o potencial de adsorção do CO, tornam-se determinantes no comportamento da cinética da reação. Tais efeitos foram observados pela técnica de voltametria cíclica, cujos experimentos mostraram diferenças significativas nas cargas obtidas durante o processo de varredura de potencial em função das condições de adsorção de CO [3].

Um aspecto importante da eletrocatalise do CO como intermediário de reação em células a combustível de álcool direto é que, sendo esta reação altamente dependente das condições experimentais, torna-se atrativo discernir o comportamento reativo do CO, já que parece haver muitos caminhos possíveis de reação, embora alguns deles lentos, como é o caso de CO dissolvido em solução [13]. Assim, tanto a confecção de catalisadores mais tolerantes ao CO, como as pesquisas que visem o entendimento do processo em nível molecular são importantes para o desenvolvimento de tecnologias para células a combustível de álcool direto. Estes temas ainda não estão bem compreendidos, no entanto, sabe-se que uma teoria com maior poder de descrição da

reatividade eletroquímica do CO em superfícies de metais de transições deve ser capaz de correlacionar a cinética da reação com as estruturas compactas das camadas que CO forma quando está adsorvido na superfície do eletrodo, além de discernir qual é o papel que estas estruturas compactas exercem com a água interfacial, cujos precursores oxigenados são essenciais à catálise da reação.

Alguns trabalhos recentes discutem os aspectos tecnológicos do assunto [28], embora não haja artigos escritos na língua portuguesa que tratam da reação de oxidação de CO a nível molecular.

Neste âmbito, a proposta deste trabalho é apresentar uma discussão crítica sobre a eletrocatalise da oxidação do monóxido de carbono em meio ácido, para diferentes orientações superficiais da platina monocristalina, buscando correlacionar os resultados da literatura com àqueles obtidos em células a combustível de álcool direto e hidrogênio - ar.

O efeito negativo da presença de monóxido de carbono no desempenho de célula a combustível de baixa temperatura

Como mostra a Figura 1, para corrente nula a voltagem termodinâmica da célula é de 1,23 V. Entretanto duas causas da perda de potência observada para uma célula a combustível merecem destaque. Uma é decorrente da queda de potencial da reação de redução de oxigênio (RRO) e a outra advém do aumento de potencial para a reação anódica, provocado pela presença de CO. Quanto à reação de redução do oxigênio, ela passa de uma região de potenciais em que a velocidade da reação é controlada pela sua cinética para outra (em corrente elevadas) onde a reação passa a ser controlada por difusão [29].

Para a reação que ocorre no anodo, pode-se observar que pequenas quantidades de CO presentes no hidrogênio são suficientes para causar perdas significativas no rendimento da célula, quando comparado com o rendimento obtido com hidrogênio puro. Este fato é indicativo de que o CO, neste caso, age como veneno catalítico.

A adsorção do monóxido de carbono

O mecanismo proposto por Blyholder, que explica a adsorção de monóxido de carbono na superfície dos metais de transição baseia-se em dois efeitos de estabilização simultâneos [30]. Um que se deve à transferência de elétrons do orbital 5σ do CO para a banda d desocupada ou parcialmente ocupada do metal. O outro efeito é a retro-doação

de elétrons do metal aos orbitais $2\pi^*$ (antiligantes) do CO. A Figura 2 ilustra a configuração dos orbitais de uma molécula de CO ligada a uma superfície de um metal de transição. De acordo com o mecanismo de adsorção acima mencionado, dependendo do grau de retro-doação da transferência eletrônica, a ligação CO – metal terá maior ou menor força de adsorção [31].

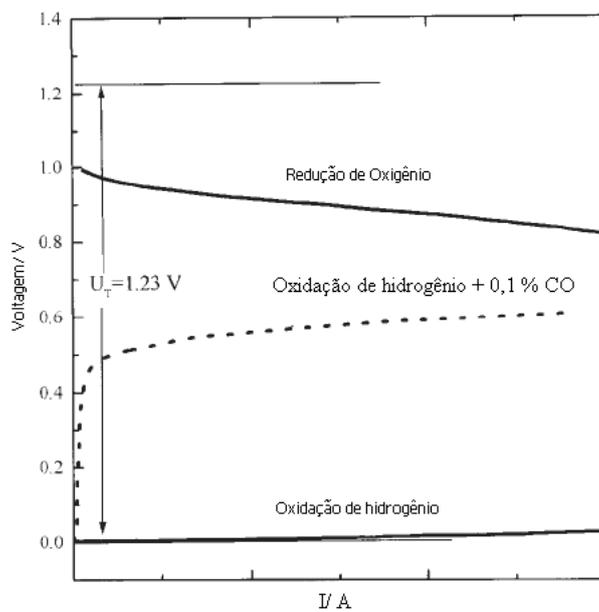


Figura 1: Efeito do CO no desempenho da célula a combustível H_2/O_2 . Figura reproduzida de "Grgur, B.N. et al.. *J. Serb. Chem. Soc.* **2001**, 66, 785", com permissão da Serbian Chemical Society.

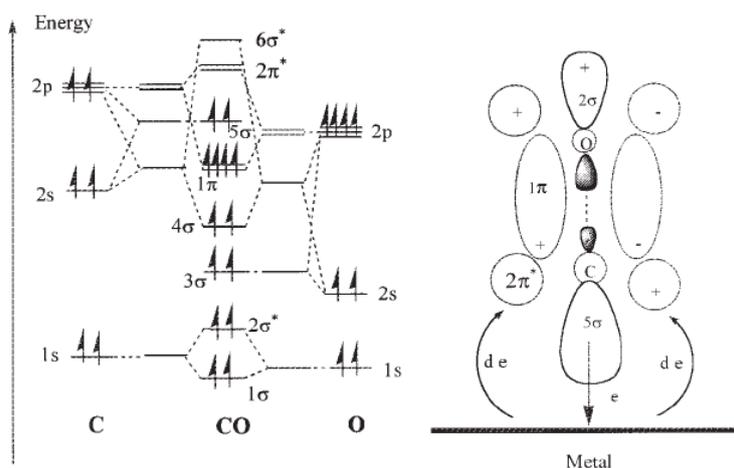


Figura 2: Níveis de energias da molécula do monóxido de carbono e a formação da ligação metal-monóxido de carbono. Figura reproduzida de "Grgur, B.N. et al. *J. Serb. Chem. Soc.* **2001**, 66, 785", com permissão Serbian Chemical Society.

Do ponto de vista eletroquímico, propriedades como o potencial de início de reação e a velocidade de reação em um dado potencial dependem das condições nas

quais o CO foi adsorvido. Dentre os fatores que afetam os parâmetros eletroquímicos pode-se citar o potencial de adsorção, a temperatura e o grau de recobrimento da superfície do eletrodo por CO (θ_{CO}) [27, 32].

Para baixos graus de recobrimentos de CO, as interações laterais repulsivas são fracas e o calor de adsorção de CO em Pt(111) é de cerca de 138 kJ mol⁻¹ [33]. Neste caso a isoterma de adsorção depende principalmente das interações laterais repulsivas entre moléculas vizinhas e, em menor grau, da heterogeneidade dos sítios ocupados. Por exemplo, se o CO está adsorvido em um defeito ou em um degrau da superfície [33].

Por outro lado, para maiores graus de recobrimentos ($\theta_{CO} \approx 0,5$), o calor de adsorção cai para valores da ordem de 80 kJ mol⁻¹ e para $\theta_{CO} \geq 0,68$, a entalpia da adsorção é de cerca de 40 kJ mol⁻¹, o que torna razoável considerar que CO adsorvido passa a transitar entre as condições de estado quimissorvido e fisissorvido [33]. As pesquisas sobre adsorção de CO estão concentradas em ambientes de ultra-alto vácuo (UHV, *Ultra High Vacuum*). O ambiente de baixas pressões ($\sim 10^{-12}$ Pa) permite que choques de eventuais impurezas com a superfície em estudo sejam relativamente raros, de forma que a superfície pode ser mantida limpa por tempo suficiente para a realização dos experimentos de caracterização. Outro fator importante é a ausência de um campo elétrico externo, de modo que em ambientes de UHV o tratamento da interação entre CO e a superfície do metal pode ser simplificado [34].

Em ambiente eletroquímico, Cuesta e colaboradores estimaram o perfil da isoterma de adsorção do CO usando a Pt(111) em H₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) em função da pressão parcial de CO [35]. Foi possível, neste trabalho, estabelecer uma correlação entre a cobertura mínima ($\theta_{CO} \approx 0,68$) quando a solução continha traços de CO dissolvido e a máxima ($\theta_{CO} \approx 0,75$), quando o CO encontrava-se dissolvido em solução. A influência dos ânions se mostrou essencial para as definições das características da interface naquelas condições. Os resultados mostram que o CO dissolvido está em equilíbrio com o CO adsorvido, podendo o sistema ser tratado nestas condições pelas teorias clássicas da Termodinâmica.

Estudos que empregam técnicas eletroquímicas são normalmente realizados nas duas condições anteriormente citadas. Quando a solução se encontra livre de CO dissolvido, os experimentos visam a retirada da monocamada formada em uma etapa prévia de adsorção. Neste caso, os seguintes aspectos podem ser destacados na Figura 3:

1. Quando o CO é adsorvido na região de potenciais de adsorção/desorção de hidrogênio em Pt e posteriormente eliminado da solução, no voltamograma surgem dois picos de oxidação (Figura 3A). Um pré-pico que ocorre em torno de 0,55 V vs. ERH (veja curva 1 na inserção da Figura 3A) e responde por cerca de 8 % da carga total referente à

oxidação da monocamada. O segundo pico aparece por volta de 0,78 V vs. ERH e corresponde ao restante da carga de oxidação.

2. Por outro lado, se o CO é adsorvido em Pt na região de potenciais da dupla camada elétrica, onde ocorrem processos predominantemente capacitivos (0,35 V vs. ERH), e depois eliminado da solução, verifica-se no voltamograma apenas o pico de oxidação em 0,78 V vs. ERH e ausência do pré-pico em 0,55 V vs. ERH (curva 2 na inserção da Figura 3A).

Entretanto, se durante a oxidação da camada houver CO dissolvido na solução, o comportamento voltamétrico assume características bem particulares, Figura 3(B). A inserção da Figura 3(B) mostra o início da oxidação do CO no primeiro e segundo ciclos.

Iwasita e colaboradores observaram que a adsorção de CO na região de potenciais de hidrogênio, favorece o aparecimento de uma corrente de oxidação em baixos potenciais, mas esta corrente permanece apenas nos primeiros ciclos [36]. À medida que ciclos voltamétricos subsequentes são obtidos, a atividade catalítica em baixos potenciais é totalmente bloqueada [36], como se pode verificar na Figura 3(B).

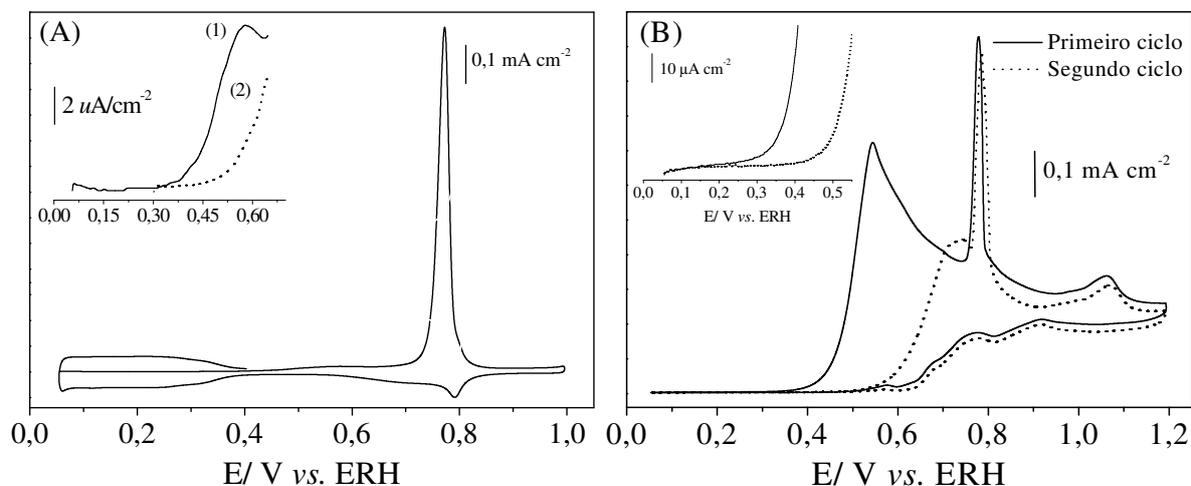


Figura 3: Voltamograma cíclico para a eletrooxidação de uma monocamada adsorvida de monóxido de carbono sobre Pt(111) em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: **(A)** sem CO dissolvido na solução; inserção: (1) varredura anódica após adsorção do CO em 0,05 V vs. ERH, (2) varredura anódica após adsorção de CO em 0,35 V vs. ERH. **(B)** primeiro e segundo ciclos voltamétricos na presença de CO dissolvido na solução. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . $T \approx 23 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por outro lado, os autores observaram que o aumento do potencial de adsorção do CO causa uma perda progressiva da atividade catalítica a baixos potenciais. Entretanto, se vários ciclos voltamétricos subsequentes forem coletados após adsorção

de CO na região de hidrogênio na presença de CO dissolvido, observa-se uma diminuição da atividade catalítica em baixos potenciais associada com o potencial limite de varredura anódica. Assim, quando o limite de potencial é fixado em +1,0 V vs. ERH, a atividade cai abruptamente logo após os primeiros ciclos. Entretanto, o mesmo eletrodo se mantém ativo até o 10º ciclo quando o limite de potencial é fixado em 0,6 V vs. ERH. Conforme será abordado aqui, este fenômeno parece estar relacionado ao tipo de estrutura que se forma quando CO é adsorvido na superfície do eletrodo.

Do ponto de vista da informação ao nível molecular, uma das técnicas mais empregadas para estudar a adsorção e oxidação do monóxido de carbono em ambiente eletroquímico é a Espectroscopia de Infravermelho de Absorção-Reflexão (IRAS – *Infra Red Absorption Spectroscopy*) [3, 37(a)]. Por meio desta técnica é possível separar os diferentes adsorbatos em grupos que apresentam geometrias de ligação específicas, pois as excitações dos momentos dipolares apresentam frequências características que dependem da geometria de ocupação dos sítios de adsorção. A aplicação desta técnica ao sistema eletroquímico em questão pode demonstrar a existência ou não de múltiplas formas de CO adsorvido.

Adicionalmente, a frequência de vibração intramolecular (C–O) do adsorbato ligado ao metal depende de fatores como o potencial externo aplicado, a natureza do metal, o grau de recobrimento da superfície com CO e a heterogeneidade dos sítios ocupados [19, 20, 22, 37, 38]. Deste modo, para a Pt(111) são observadas bandas em $\sim 2050\text{ cm}^{-1}$, cuja frequência de vibração é atribuída ao CO adsorvido com geometria tipo linear (*on top*) e coordenado a um átomo superficial; bandas em $\sim 1850\text{ cm}^{-1}$ são associadas ao CO ligado pelo tipo ponte (*bridge*) e coordenado a dois átomos superficiais vizinhos e bandas com menor frequência de vibração, $\sim 1770\text{ cm}^{-1}$, são atribuídas ao CO triplamente coordenado a três átomos superficiais vizinhos (*three-fold hollow sites*). O aparecimento destas bandas e a relação entre as suas magnitudes são fortemente dependentes do potencial e do ambiente de adsorção do CO. Um espectro de FTIR *in situ* para o CO adsorvido em 0,05 V vs. ERH está mostrado na Figura 4, onde constam as três bandas de CO adsorvidos nos diferentes modos referidos.

Embora as medidas de IRAS permitam observar as frequências de vibração do CO adsorvido do ponto de vista da geometria da ocupação dos sítios, o valor de frequência medido não fornece informações acerca da energia de ligação metal–CO [39]. A frequência está relacionada com a excitação do momento dipolar intramolecular do CO ($\nu_{\text{C-O}}$) enquanto que a interação metal–CO ($\nu_{\text{M-CO}}$) ocorre em frequências inacessíveis à técnica. Por exemplo, para Pt(111)–CO este valor está por volta de 350 cm^{-1} [21].

Adicionalmente, o deslocamento do centro de frequência intramolecular do CO é dependente do θ_{CO} , ocasionado pelo acoplamento dipolo-dipolo dinâmico (acoplamento

vibracional). Para altos graus de recobrimentos e na ausência de reações químicas, que garantem que $\theta_{\text{CO, total}}$ é constante, ν_{CO} varia linearmente com E . Para Pt(111) e Pt policristalina, o declive $d\nu_{\text{CO}}/dE$ ou Efeito *Stark Tuning*, é da ordem de $\sim 30 \text{ cm}^{-1}\text{V}^{-1}$ [37]. Para uma monocamada de CO adsorvida em 0,05 V vs. ERH, a Figura 5 mostra a dependência de ν_{CO} com E , que traz uma combinação destes dois efeitos acima apresentados, de onde pode ser observado que a inclinação $d\nu_{\text{CO}}/dE$ para o CO linear e ponte, geram valores de declives da ordem de + 31 e + 43 $\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}$, respectivamente. Acima de 0,60 V, a inclinação $d\nu_{\text{CO}}/dE$ se torna negativa em virtude da diminuição em θ_{CO} com a formação de CO_2 .

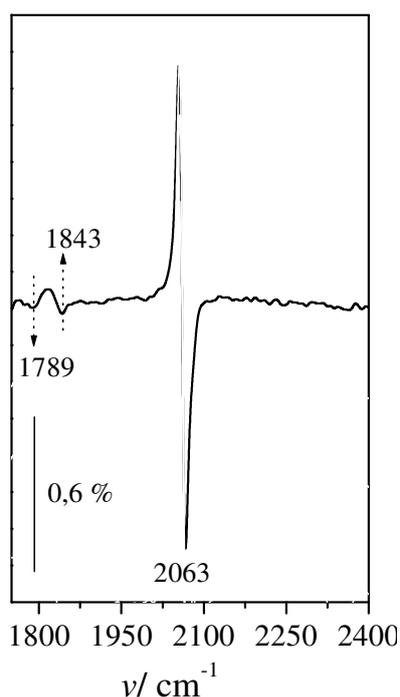


Figura 4: Espectros de FTIR *in situ* obtidos no potencial de 0,25 V vs. ERH, para uma monocamada de CO adsorvido em 0,05 V vs. ERH. Os números de onda das bandas de CO linear, ponte e triplamente coordenado estão indicados na figura.

O efeito de deslocamento da frequência com o potencial é inverso para a frequência intermolecular, ou seja, entre o substrato metálico e o adsorbato (M–CO), cujo declive $d\nu_{\text{CO}}/dE$ está da ordem de $- 10 \text{ cm}^{-1}\text{V}^{-1}$. Assim, como o orbital $2\pi^*$ do CO é ligante com relação à interação metal–CO (M–CO), mas anti-ligante com relação à interação intramolecular carbono–oxigênio (C–O), o aumento da densidade de ocupação do orbital $2^*\pi$ causa variações em sentidos opostos nos declives $d\nu_{\text{CO}}/dE$ e $d\nu_{\text{M-CO}}/dE$. Ambos os casos podem ser interpretados pelo modelo de Blyholder e Hammer [31, 32].

A variação da frequência depende de θ_{CO} , mas este desvio pode surgir do fato de que $d\nu_{\text{CO}}/d\theta_{\text{CO}}$ ser maior para menores valores de θ_{CO} , por causa da preferência de adsorção de CO em sítios de quinas enfileiradas ou degraus. Para uma superfície (111), a adsorção de CO linear nesses sítios produz frequências mais baixas que aquelas

observadas quando CO é adsorvido nos terraços [40]. Para altos valores de θ_{CO} , situação em que as moléculas de CO adsorvido encontram-se comprimidas, os baixos valores de $dv_{\text{CO}}/d\theta_{\text{CO}}$ podem ser decorrentes do fato de que as moléculas de CO estão inclinadas com relação à superfície, de modo que o centro da ilha de CO experimenta um campo elétrico de menor intensidade. Este efeito é menor para baixos valores de θ_{CO} [40].

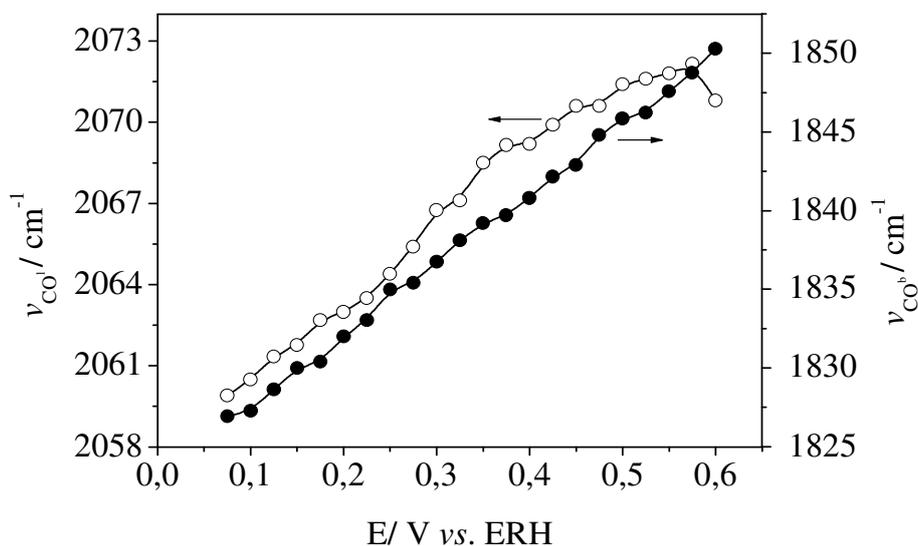


Figura 5: Dependência ν_{CO} com E para uma monocamada de CO adsorvida em 0,05 V vs. ERH.

Sabe-se que em superfícies com elevado grau de recobrimento por CO, a forma predominante de adsorção é a linear [3]. Entretanto, Zou e Weaver [21] observaram que o entendimento do efeito de acoplamento dipolo-dipolo dinâmico é fundamental para o estudo da adsorção de CO, pois sem a compreensão deste efeito não é possível a utilização dos dados de IRAS para fins quantitativos, pelas seguintes razões:

1. Em primeiro lugar, porque a estabilidade da espécie adsorvida é dependente do potencial externo aplicado, de forma que há interconversão de espécies com um determinado tipo de geometria de adsorção em outro, fato que se encontra bem documentado para o caso das transições CO(ponte)→CO(linear) [41, 42]; mas é possível que o caminho inverso também se realize.
2. Moléculas do CO (osciladores) adsorvidas com geometrias de adsorção distintas apresentam frequências acopladas, de modo que a intensidade da banda observada é o resultado da combinação das frequências de diferentes osciladores [43]. Como consequência, há transferência de energia para os osciladores com maiores frequências, à custa dos de menores frequências, com $\Delta\nu \geq 100 \text{ cm}^{-1}$ [21]. A estimativa deste último efeito é essencial para a compreensão dos sinais analíticos obtidos pela técnica de IRAS. Estes efeitos mostram a necessidade de se buscar interpretações consistentes do

problema e atribuir um verdadeiro significado para as freqüências e intensidades das bandas nos espectros de infravermelho, de modo que as análises dos resultados viabilizem uma interpretação quantitativa do sistema.

Esquema de Adsorção de CO

Em função do ambiente de estudo, a adsorção do monóxido de carbono pode ser representada pela seguinte seqüência de passos:



onde os sub-índices gás, dis e ads significam em fase gasosa, dissolvido em solução e adsorvido na superfície, respectivamente. $\text{A}_{\text{ads.}}$ representa um ânion adsorvido. Aqui o símbolo * significa sítio ativo e não se refere a uma configuração específica de átomos na superfície do metal, de modo que se ignora qualquer geometria particular que CO ou eventuais ânions possam apresentar. A irreversibilidade da equação (1) tem sido discutida em termos do grau de recobrimento e pressão parcial do CO [44].

Entretanto, para sistemas eletroquímicos, tem-se assumido que o CO adsorvido está em equilíbrio dinâmico com o CO dissolvido, quando CO adsorvido encontra-se sob estrutura altamente compacta [35, 45].

Ao contrário do que ocorre com o ambiente de UHV, em ambiente eletroquímico a superfície do eletrodo se encontra rodeada por adsorbatos, como água e íons (descarregados ou não), além de estar sob a influência de um campo elétrico externo. Toda esta complexidade torna o problema mais difícil de uma racionalização para fins analíticos [34]. Nas equações (2), (3) e (4), uma molécula de CO pode se adsorver à superfície do metal às custas do deslocamento de hidrogênio, ânions ou moléculas de água adsorvidos. A alta energia de adsorção do CO faz com que este somente seja removido da superfície via reação de oxidação, mediante a aplicação de um potencial elétrico externo. Assim, em solução aquosa, as rotas possíveis das moléculas de CO podem ser racionalizadas da seguinte forma: (i) CO pode ser adsorvido, reagir e formar CO_2 que deixa a superfície liberando sítios superficiais livres. Neste caso, os sítios que foram desocupados podem (ii) ser reocupados por um ânion ou molécula de água ou podem (iii) ser ocupados por outra molécula de CO, caso ainda haja CO dissolvido.

As estruturas compactas do monóxido de carbono adsorvido

Do ponto de vista termodinâmico, duas espécies de CO adsorvido podem ser diferenciadas [33]. Uma de CO fracamente ligado (a altos θ_{CO}), onde predominam as interações repulsivas intermoleculares; e outra de CO fortemente ligado (a baixos θ_{CO}).

Existe um grande interesse em correlacionar as características termodinâmicas do CO fracamente ligado à onda voltamétrica de oxidação de CO em baixos potenciais (+ 0,55 V vs. ERH), conhecida como pré-pico [46]. As hipóteses consideram a não coexistência de espécies fraca e forte, simultaneamente, embora a criação da espécie fortemente adsorvida possa ser promovida pela remoção parcial da camada do CO fracamente ligado. Para tanto, a hipótese considera que há relaxação do CO na camada compacta após esta sofrer a remoção oxidativa parcial, de modo que isto provavelmente minimizaria as interações laterais repulsivas entre moléculas de CO na camada compacta. Uma consequência que tem sido apontada na literatura é a criação de ilhas do CO remanescentes da camada parcialmente removida, de modo que o CO adsorvido passa a apresentar altos desvios dos valores típicos de frequência, o que indicaria a compactação das ilhas formadas. A formação de ilhas é sugerida em condições eletroquímicas com co-adsorção de hidrogênio ou água [40].

As estruturas comprimidas que o CO forma em condições eletroquímicas foram postuladas por Villegas e Weaver em Pt(111) [47] e foram corroboradas por estudos posteriores [46, 48]. Para sistemas contendo CO dissolvido, Villegas e Weaver [47] propuseram duas formas de estruturas compactas. Existem indicações que ambas dependem do potencial de adsorção. Para um potencial de adsorção entre -0,25 e 0,1 V vs. ECS, estudos por STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) *in situ* indicaram a presença da estrutura $p(2 \times 2)-3CO$, Figura 6 (esquerda, em cima). Esta fase é constituída por células unitárias compostas por uma molécula de CO do tipo linear e duas triplamente coordenadas, totalizando três moléculas de CO por célula, em uma proporção de 1:2. Entretanto, o espectro da medida de IRAS realizada em condições experimentais similares às de STM atesta uma banda em 2066 cm^{-1} devido ao estiramento do CO linear e outra banda mais fraca em 1773 cm^{-1} , que é atribuída ao CO triplamente coordenado, estas bandas aparecem na proporção 2:1, Figura 6 (direita, espectro A). Para esta situação o grau de recobrimento foi estimado em 0,75. Adicionalmente, a banda intensa em 2340 cm^{-1} está associada à formação do CO_2 .

Por outro lado, quando o potencial de adsorção do CO foi estabelecido entre 0,0 e 0,2 V vs. ECS, a estrutura postulada a partir de STM *in situ* tem a morfologia do tipo $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23,4^\circ-13CO$, Figura 6 (esquerda, em baixo). Neste caso o espectro de infravermelho apresentado na Figura 6 (direita, espectro B) exibe uma intensa banda em

2070 cm^{-1} (CO linear) e outra banda menos intensa em 1850 cm^{-1} , atribuída a CO ponte, com grau de recobrimento estimado em 0,68. Neste caso, a estrutura é constituída por uma molécula de CO linear, seis moléculas com formas intermediárias entre linear e ponte, e seis permanecem intermediárias entre as formas ponte e triplamente coordenadas, totalizando treze moléculas de CO por célula unitária. Ainda que a absorvidade do CO ponte, ϵ_{CO}^b , seja $\sim 2,5$ vezes menor que a do CO linear, ϵ_{CO}^l , [40], como já foi discutido na seção **A adsorção de monóxido de carbono**, as proporções das intensidades de banda do IRAS não refletem a verdadeira proporção de ocupação de sítios, podendo ser discutidas com base no acoplamento dipolo-dipolo dinâmico [22, 47].

Os espectros de IRAS da Figura 6 (A e B), associados com informações da literatura [47], revelam que a estabilidade das estruturas é de pequeno domínio de potenciais [47, 48], nas quais a estrutura $p(2 \times 2)$ está presente somente na faixa de potenciais em que $\theta_{\text{CO}} \sim 0,8$. Esta estrutura não se reconstrói após varredura reversa de potencial onde o CO é parcialmente oxidado, o que sugere que essa estrutura se relaciona com outras mais compactas, experimentando alta interação lateral repulsiva na camada compacta [49].

A técnica de *surface X-ray scattering* (SXS) aplicada à superfície de Pt(111) em sistema eletroquímico [49], mostra que a estrutura compacta $p(2 \times 2)$ -3CO apresenta ilhas de dimensões entre 80-140 Å, que dependem da natureza do ânion do eletrólito suporte. Assim, o tamanho da ilha da estrutura $p(2 \times 2)$ -3CO aumenta de ~ 30 Å na presença de KOH para ~ 140 Å em HClO_4 ou ~ 350 Å em $\text{HClO}_4 + \text{Br}^-$ [50]. Este aumento de tamanho das ilhas da estrutura $p(2 \times 2)$ -3CO é acompanhado pela perda de reatividade na eletrooxidação do CO quando o ânion em solução é mudado [50], de forma que se observa que a reatividade da Pt para a oxidação do CO é maior em meio alcalino que em meio ácido.

A intensidade das interações repulsivas entre $\text{CO}_{\text{ads.}}-\text{A}^{-x}$ e $\text{CO}_{\text{ads.}}-\text{H}_{\text{ads.}}$ tem sido analisada em função do deslocamento anômalo da frequência do CO, ν_{CO} , (para valores mais altos que aqueles observados por conta do efeito *Stark Tuning*) em função do potencial aplicado [51]. A forte interação do $\text{H}_{\text{ads.}}$ e moléculas de $\text{CO}_{\text{ads.}}$ força esta última a criar domínios de fase do $\text{CO}_{\text{ads.}}$ quando este se encontra em baixos graus de recobrimento. Nesta situação, a variação de θ_{local} (grau de recobrimento de $\text{CO}_{\text{ads.}}$ nas ilhas) é alta pois os domínios de $\text{CO}_{\text{ads.}}$ exercem forças do tipo $\text{CO}_{\text{ads.}}-\text{CO}_{\text{ads.}}$, comprimindo a camada e deixando vacâncias que são incorporadas por $\text{H}_{\text{ads.}}$. Contrariamente, quando θ_{total} (grau de recobrimento por $\text{CO}_{\text{ads.}}$ considerando toda a superfície) é elevado, as variações de θ_{local} são pouco sensíveis e não se observam variações significativas na densidade de $\text{CO}_{\text{ads.}}$ na ilha [51]. Adicionalmente, no potencial de formação de CO_2 [que começa em $\sim 0,35$ V, ver Figura 3(A)], há uma sensível relaxação da camada compacta,

sendo os sítios livres ocupados por ânions, no caso sulfato/bissulfato. Este fenômeno provoca uma maior interação lateral da camada compacta de CO com seus vizinhos $\text{CO}_{\text{ads},r}$, deslocando ν_{CO} para valores mais altos, o que acaba por compensar o efeito *Stark Tuning*.

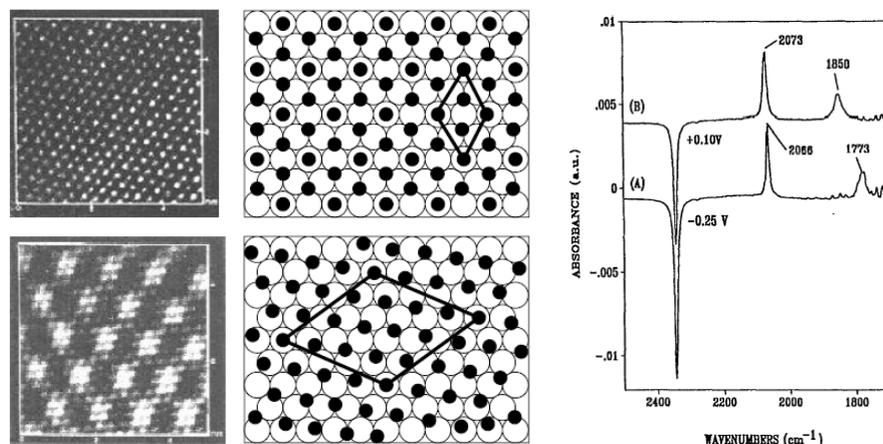


Figura 6: Esquerda: Imagens de STM *in situ*. Meio: correspondente modelo de bolas, de cima: $p(2 \times 2)$ -3CO, de baixo: $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23,4^\circ$ -13CO. Direita: Espectros de IRAS para as três formas de CO adsorvido. O potencial de adsorção está indicado na figura. Figuras reproduzidas da ref. [47] com a permissão da *American Institute of Physics*.

Experimentos de STM *in situ* para o sistema Pt(100)/CO em condições eletroquímicas em HClO_4 sem CO dissolvido, foram realizados para a estrutura Pt(100)-(1 \times 1). A transição $c(6 \times 2)$ -10CO \rightarrow $c(4 \times 2)$ -6CO depende do potencial [52]. Deste modo, foi proposta a estrutura $c(6 \times 2)$ -10CO em 0,1 V vs. ERH para a qual foi estimado $\sim\theta_{\text{CO}} \approx 0,83$ sendo a proporção entre CO linear e CO ponte de 3:2. Acima de 0,2 V vs. ERH, foi proposta a estrutura $c(4 \times 2)$ -6CO, com $\sim\theta_{\text{CO}} \approx 0,75$ apresentando aproximadamente 67 % de CO linearmente ligado. Para as vizinhanças das quinas da superfície, os autores associaram o padrão de imagem observada com a estrutura $c(2 \times 2)$ -2CO, em $\sim\theta_{\text{CO}} \approx 0,50$ (acima de 0,35 V vs. ERH).

Estes dados sugerem que as propriedades eletrônicas dos sítios de adsorção exercem fortes influências no padrão de estrutura que o CO adsorvido forma na superfície, e estas configurações podem ser atingidas com remoção oxidativa parcial [52]. Este assunto voltará a ser abordado durante a discussão do mecanismo de reação.

Interação da água na interface eletroquímica

Antes de iniciar a discussão sobre o mecanismo da eletrocatalise da oxidação do CO é importante que se discuta o comportamento da água na interface eletroquímica. Este tópico é essencial para que se possa compreender as reações eletrocatalíticas, pelas razões explicitadas abaixo [53]:

1. A água é a espécie em maior quantidade na interface eletroquímica, interage com a superfície do eletrodo, de modo que as reações de eletrocatalise de compostos orgânicos ocorrem pelo deslocamento da água da superfície do metal, como mostra a equação (5).
2. O potencial externo aplicado ao eletrodo se relaciona com o grau de interação da água com a superfície do metal e esta interação se acentua na faixa de potenciais das reações de eletrocatalise de álcool e CO. Assim, trata-se de reações de pares de reagentes que apresentam competição por sítios ativos, onde a água desempenha papel importante no esquema da reação.



Onde, Org se refere a uma molécula de álcool ou CO.

Ataka et al. [54] usando *Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy* (SEIRAS), observaram que o comportamento da água interfacial é diferente da água localizada no seio da solução. Abaixo do potencial de carga zero (p.c.z.) as moléculas de água adsorvidas interagem fracamente com a superfície do eletrodo e esta força de interação aumenta para potenciais acima do p.c.z., que para Au(111) em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ vale ~0,55 V vs. ERH. A forte interação da água adsorvida e o aumento do potencial externo aplicado geram uma estrutura *ice-like*, onde a interação da molécula de água adsorvida se dá por pontes de hidrogênio com moléculas de água em solução, como mostra a Figura 7.

Observou-se [54] em uma superfície de Au(111) em solução de HClO₄ que a estrutura *ice-like* é destruída para potenciais muito anódicos, devido à adsorção específica de ânions perclorato. A co-adsorção de ânions quebra a ligação de hidrogênio na estrutura *ice-like*, como é observado em UHV [55, 56]. Iwasita et al. [57] por meio de FTIR em Pt(111) em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ observaram que a força de interação da água interfacial altera drasticamente a frequência de estiramento ν_{OH} , de 3600 para 3000 cm⁻¹ quando se passa pelo potencial de carga zero (que para Pt(111) em HClO₄ está por volta de 0,3 V vs. ERH). Assim como Ataka et al. [54], Iwasita et al. [57] também interpretaram que a mudança abrupta no valor de frequência de estiramento ν_{OH} no potencial de carga zero pode ser devido à mudança do plano de orientação do momentos dipolares da molécula da água. Tais resultados fornecem uma indicação direta da natureza e forma de interação da água com a superfície eletrificada do metal. Como já havia sido sugerido em modelos clássicos de interface [58-60], os autores argumentaram que abaixo do p.c.z., os átomos de hidrogênio das moléculas de água estão orientados para baixo e, acima do p.c.z., esta orientação é invertida, ficando os hidrogênios apontados para cima [54,57]. Esta inversão acaba por provocar mudanças na distância entre a superfície do eletrodo e a primeira camada de água [61, 62].

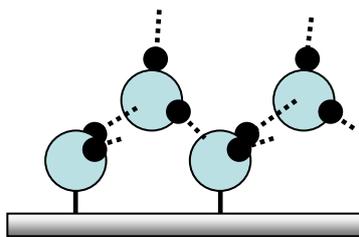


Figura 7: Estrutura *ice-like*. A primeira camada de água adsorvida na superfície está ligada por pontes de hidrogênio a segunda camada. Figura baseada na referência [54].

A estrutura dessa primeira camada de água é assunto ainda em discussão e pouco se sabe do seu efeito nas velocidades e etapas dos mecanismos das reações de oxidação de compostos orgânicos. Entretanto, a variação na intensidade da interação das moléculas de água com a superfície do eletrodo, seguramente está na base das etapas iniciais de formação dos precursores oxigenados da água, os quais são essenciais para a eletrocatalise da oxidação de álcoois e CO.

Mecanismo da eletrocatalise da oxidação do monóxido de carbono

Do ponto de vista molecular, a discussão que envolve a eletrocatalise da oxidação do monóxido de carbono reside nas interpretações dos parâmetros experimentais que permitem a formulação das etapas da reação, com a perspectiva de acessar informações suficientes para se postular um mecanismo, como a natureza dos intermediários reacionais, o estado de transição e as respectivas energias envolvidas. Modelos com este nível de informação são ainda meramente especulativos. Entretanto, é amplamente aceito o esquema originalmente postulado por Gilman como "par de reagentes" [63], em que a formação do CO₂ processa-se através de uma reação superficial entre uma molécula de água adsorvida (ou de um fragmento desta) com CO também adsorvido, promovendo a transferência de prótons e elétrons.

Tanto na interface sólido-gás, quanto na interface eletroquímica, o modelo de mecanismo mais aceito para essa reação é o de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [36,63-67] ou "*reactant-pair*" [63], para o qual as duas espécies reagentes estão adsorvidas. Todavia, em alguns casos específicos como na presença de altas pressões parciais de CO, ou na oxidação de CO em baixos potenciais, ou ainda em meio alcalino, tem-se assumido que o mecanismo é do tipo Eley-Rideal (E-R) [27, 43, 64], para o qual apenas uma das espécies reagentes está adsorvida (neste caso o CO_{ads}). Uma questão importante analisada por Baxter e Hu e Pinchuk et al. [69], refere-se aos valores estimados para o estado de transição calculados para os dois mecanismos. Embora na maioria dos casos em que esta reação é tratada, o mecanismo Langmuir-Hinshelwood mostrou-se como o mais adequado [69]. Entretanto, um cálculo da energia do estado de transição para este

mecanismo resulta em um valor mais alto que para o mecanismo Eley-Rideal. Esta interpretação resulta de uma simulação da reação na interface sólido-gás, condição em que as fontes de oxigênio externo são moléculas de oxigênio gasoso. A alta barreira energética para que a reação proceda pelo mecanismo L-H resulta não somente da repulsão lateral entre as espécies $O_{ads.}-CO_{ads.}$, mas da forte adsorção do oxigênio. Por outro lado, em meio eletroquímico a fonte de oxigênio externo é um precursor da água e a proporção de água na interface eletroquímica com relação ao oxigênio gasoso, é maior¹, o que sugere formulações que permitam uma indagação das razões de o porquê o mecanismo Langmuir-Hinshelwood ocorre na interface eletroquímica em vez do Eley-Rideal.

Outro mecanismo também difundido para a oxidação do CO é o chamado mecanismo Mars-Van Krevelen. Este mecanismo se baseia na contínua redução e reoxidação da superfície durante a reação, de forma que o substrato não somente atua como catalisador, mas como intermediário da reação, como é proposto para a oxidação de CO sobre RuO_2 , Pt(110), Pd(100) em temperaturas elevadas e atmosfera rica em oxigênio [70-72]. Assim, óxidos que se formam na superfície são fontes de oxigênio externo para a formação de dióxido de carbono a partir do monóxido de carbono, o que eleva a rugosidade da superfície após a reação [70-72]. Entretanto, este mecanismo não é aplicado para a oxidação do CO em interface eletroquímica, mesmo estando a superfície do metal oxidada, como ocorre em altos potenciais anódicos.

Sabe-se que uma condição essencial para a ocorrência do mecanismo L-H é a alta mobilidade superficial do CO [68, 73-75]. Em UHV o CO tem se mostrado móvel em Pt(111) e Rh(111) [76], mas a estimativa desta variável é penosa em meio eletroquímico, embora alguns autores o considerem móvel [64].

De forma geral, propõe-se o seguinte esquema de reação:



em que a etapa (6) é tratada como quase-equilíbrio [77] e a etapa (7) representa a formação da espécie carboxila, que está adsorvida formando duas ligações com a superfície uma pelo carbono e outra por um dos oxigênios. Esta espécie rapidamente sofre decomposição monomolecular em CO_2 , com transferência de um próton e um

¹ Solubilidade do oxigênio a temperatura ambiente, S_{O_2} é $\sim 10^{-3}$ mol L⁻¹ e a concentração de água, C_{H_2O} , é $\sim 55,5$ mol L⁻¹. A razão $C_{H_2O}/S_{O_2} \approx 5 \times 10^4$.

elétron, etapa 8, sendo a etapa 7 limitante de velocidade da reação [63]. A ocupação imediata dos sítios de dessorção do CO₂ por outra espécie exibe um caráter de irreversibilidade para essa reação, como mostrado na equação (8).

Do ponto de vista cinético, o mecanismo L-H é tratado em dois campos limites. Um é a Teoria de Aproximação do Campo Médio (TACM) que parte da hipótese que as distribuições superficiais do CO e do precursor oxigenado da água são aleatórias e facilitadas pela mobilidade superficial infinita do CO, permitindo que a reação se propague com igual velocidade em toda a extensão da superfície [74]. Neste caso a velocidade da reação é entendida como dependente do produto do grau de recobrimento médio dos dois reagentes [73], ou seja, θ_{CO} e, provavelmente, θ_{OH} .

De acordo com o mecanismo Langmuir-Hinshelwood aplicada a TACM, a expressão de velocidade da formação do CO₂, para o sistema de reações (6), (7) e (8) tem a forma:

$$v_2 = k_2 \theta_{CO} \theta_{OH} \exp\left[\frac{\alpha_2 FE}{RT}\right] \quad (9)$$

onde k_2 é uma constante de velocidade, α_2 é o coeficiente de transferência e os outros símbolos preservam os significados usuais.

O outro caso limite baseia-se na Teoria de Nucleação e Crescimento (TNC), onde considera-se que o CO adsorvido forma ilhas compactas [46,47] e a reação se processa pelas bordas destas ilhas. Este mecanismo supõe a formação de uma nova fase de OH_{ads.} dentro dos defeitos da camada compacta de CO_{ads.}. Neste caso, o crescimento bidimensional da população de OH_{ads.} em um determinado potencial depende do tempo e este fator é determinante na velocidade da reação [78-80]. As expressões dos transientes podem ser descritas pelas equações (10) para nucleação progressiva e (11) para nucleação instantânea [79].

$$i(t) \approx \sigma_T \pi k_N k_G^2 t^2 \exp\left[-\frac{\pi k_N k_G^2 t^3}{3}\right] \quad (10)$$

$$i(t) \approx \sigma_T 2\pi k_N k_G^2 t \exp[-\pi k_N k_G^2 t^2] \quad (11)$$

onde σ_T é a carga contida na área do transiente, k_N é a constante de nucleação, k_G é a constante de crescimento dos núcleos e os outros símbolos têm seus significados usuais.

Há algumas razões de natureza teórica para se assumir que o início da oxidação do CO_{ads.} ocorre pelas bordas da camada compacta [81,82]. A fundamentação se baseia

no fato que há uma redução da função trabalho, quando a superfície, a exemplo da Pt(111) [81], está saturada com água. Assim, os autores propõem um aumento local do potencial na borda da camada de CO_{ads} , o que permite maior receptividade de pares de elétrons pelos átomos de Pt nas bordas da ilha, tornando, desta forma, os sítios da platina mais ativos para a formação de OH_{ads} nessa localidade.

Como propõem os esquemas (6), (7) e (8), o mecanismo da reação inclui diversas etapas. Entretanto, a determinação dos parâmetros analíticos que atestam a hipótese da etapa determinante tem sido um assunto de muita controvérsia na literatura. Love e Lipkowski [79] estudaram o mecanismo dessa reação usando dados de saltos potencioestáticos. Os autores encontraram duas regiões com valores distintos para a inclinação de Tafel e assumiram que a mudança do aspecto do transiente, densidade de corrente (j/A cm^{-2}) vs. tempo (t/s) é uma consequência da mudança no mecanismo da reação. Neste caso, para potenciais abaixo de 0,83 V vs. ERH a reação é governada simultaneamente pela taxa de nucleação e crescimento dos núcleos de precursores oxigenados da água [79]. Então, aplica-se a equação (10). Por outro lado, acima deste potencial a nucleação é instantânea e a reação depende da taxa de crescimento da fase do precursor oxigenado [79], empregando-se a equação (11). Os valores de ~ 80 mV/dec e ~ 240 mV/dec, para altos e baixos potenciais, respectivamente, foram interpretados como indicativo de uma etapa lenta envolvendo a formação de um intermediário com transferência de um elétron e um próton, este último para solução, como mostram as equações (7) e (8). Esta formulação é compatível com a equação (6) já que se assume condições de quase-equilíbrio, e cada etapa no segmento do mecanismo representa um gasto de energia.

Santos et al. [80] empregando a técnica eletroquímica potenciodinâmica, calcularam a inclinação de Tafel como sendo de 57 mV/dec e também assumiram que este valor é indicativo da existência de uma etapa determinante de velocidade da reação que depende da etapa de decomposição de COOH_{ads} .

Todos os valores de inclinações de Tafel apresentados acima são compatíveis com o modelo de nucleação e crescimento [78-80]. Diferentemente, Koper et al. [73] mostraram que é possível racionalizar os resultados de inclinação de Tafel obtidos por Love e Lipkowski assumindo alta mobilidade do CO, ressaltando que há um papel importante desempenhado pela difusão superficial para a ocorrência de uma reação bimolecular em superfície. Assumindo a hipótese de alta mobilidade, Koper et al. [73] encontraram, a partir de simulação de Monte Carlo, os valores de inclinação de Tafel ~ 40 e ~ 120 mV/dec, para a mesma faixa de potenciais onde Love e Lipkowski [79] encontraram ~ 80 e ~ 240 mV/dec, e atribuíram a mudança de inclinação de Tafel como sendo uma característica de reação de várias etapas, sendo particularmente destacado o

papel da dessorção de OH_{ads} , o qual não desempenha fator importante em altas potências [73]. Entretanto, não foi indicada nenhuma razão para as discrepâncias de interpretações, partindo de resultados teóricos [73] ou de resultados experimentais [79, 80], especialmente quanto aos valores das inclinações de Tafel, que envolvem em si indicações sobre o mecanismo da reação.

A aplicação da TACM ao mecanismo L-H significa que a evolução temporal da cobertura média das espécies OH_{ads} e CO_{ads} obedece às seguintes equações diferenciais [73] derivadas a partir das equações (6), (7) e (8):

$$\Gamma_{\text{Sup.}} \frac{d\theta_{\text{OH}}}{dt} = (v_1 - v_{-1}) - v_2 \quad (12)$$

$$\Gamma_{\text{Sup.}} \frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = -v_2 \quad (13)$$

onde $\Gamma_{\text{Sup.}}$ é o número de sítios livres por cm^2 ; v_1 é velocidade de adsorção de OH e v_{-1} é a velocidade de dessorção de OH; v_2 é velocidade de oxidação do CO.

Para que sejam resolvidas as equações (12) e (13), são necessárias as atribuições de condições iniciais, como $\theta_{\text{CO}}(t=0) = \theta_{\text{CO}}^i$ e $\theta_{\text{OH}}(t=0) = 0$, o que implica que para um estado de partida com uma superfície "totalmente" recoberta por CO, não há sítios livres para a adsorção e conseqüente formação do intermediário oxigenado adsorvido, proveniente da água interfacial. Esta proposta torna inviável a aplicação do mecanismo L-H para o início da oxidação de uma monocamada de CO, já que se observam correntes de oxidação de CO_{ads} em uma faixa de potenciais em que não haveria água adsorvida (pré-pico). Nesta situação, as respostas de corrente-potencial têm sido interpretadas com base em outro mecanismo em que o precursor oxigenado da água interage com um plano acima da camada de CO na superfície do metal, segundo um mecanismo tipo E-R, segundo a equação (14) [68]:

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = -k_2\theta_{\text{CO}}(1-\theta_{\text{CO}}) - k_4\theta_{\text{CO}} \quad (14)$$

Onde considera-se que $[\theta_{\text{CO}} \sim (1-\theta_{\text{CO}})]$. O primeiro termo do segundo membro, $-k_2\theta_{\text{CO}}(1-\theta_{\text{CO}})$, é a contribuição do L-H; e o segundo, $-k_4\theta_{\text{CO}}$, é a do mecanismo E-R. A contribuição de cada termo para a totalidade da reação indica que o primeiro termo é predominante [68].

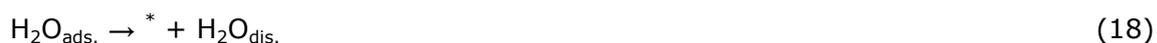
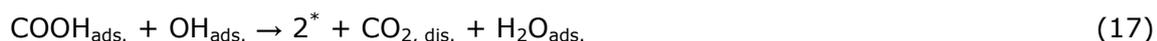
Outra alternativa seria que CO adsorvido reage direto com OH^- em solução alcalina [26], embora previsões teóricas apontem condições favoráveis para a clivagem da molécula da água formando OH_{ads} , como uma segunda camada adsorvida [82, 83]. Outro aspecto que merece ser destacado refere-se à formação da camada compacta do CO, que implica que a velocidade da reação não pode ser tratada em termos de

proporcionalidade da cobertura média das espécies reagentes, já que existe a formação de fases distintas em vez de uma distribuição randômica dos reagentes na superfície.

O entendimento do mecanismo da oxidação do CO tem recebido muitas contribuições de informações fornecidas por técnicas espectroscópicas *in situ*. Com o uso de *Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflection*, FTIRS-ATR [84], observou-se o aparecimento da banda de CO₂ já em 0,55 V vs. ERH, o mesmo potencial em que as bandas em 1300-1500 cm⁻¹ associadas com -COOH_{ads.} foram também observadas interagindo com água adsorvida, (H₂O)_{ads.}. Já por cálculo *ab initio* otimizado para potenciais da ordem de 0,6 V vs. ERH, Anderson e Neshev [82] propuseram que a reação ocorre pela interação do CO_{ads.} em sítios vizinhos com OH_{ads.} tendo energia de ativação de 0,44 eV (~42,45 kJ mol⁻¹). A interação gera espécies COOH_{ads.} que podem transferir H para um grupo OH_{ads.} próximo, com energia de ativação 0,23 eV (~22,19 kJ mol⁻¹). Desse processo, são formados CO₂ e (H₂O)_{ads.}. A energia envolvida no mecanismo da decomposição eletroquímica bimolecular da espécie carboxila com transferência de próton direto para a solução, é dispendiosa se comparada com a transferência do próton para um OH_{ads.} em sítio adjacente. Nessa proposta, o estado transitório [Pt₂(COOH)_{ads.}][#] assume a conformação *cis* do hidrogênio (apontando para o metal), mais estável em 0,07 eV (~6,75 kJ mol⁻¹) que a conformação *trans*. A oxidação da espécie [Pt₂(COOH)_{ads.}][#] com solvatação do próton não foi considerada nesse esquema devido ao fato deste mecanismo não ser competitivo em função da alta energia de ativação.

A hipótese de orientação do momento dipolar da molécula da água, como dependência da distribuição de carga na superfície do eletrodo foi essencial para a interpretação de Anderson e Neshev [82], que puderam indicar a preferência de estado de ativação como dependência do potencial aplicado. Esse argumento foi usado para justificar a preferência de transferência do próton para um grupo OH_{ads.} vizinho em vez da solvatação direta do próton.

Dessa forma, as etapas das reações teriam as seguintes seqüências e natureza:



Segundo essa proposta, a etapa determinante da velocidade da reação é a (16). A etapa (17) mostra a *decomposição química bimolecular* da espécie carboxila. A dependência com o potencial para a formação do CO₂ se dá na etapa de formação da espécie OH_{ads.} a partir da água da solução. O modelo que envolve a formação de OH_{ads.} e transferência do próton ao sítio vizinho contendo OH_{ads.} não foi analisado em conjunto

com as observações sobre o papel dos defeitos e degraus em superfície na ativação catalítica da água em baixos potenciais. De um ponto de vista das técnicas eletroquímicas [80] considera-se que etapas precedentes à equação (7) requerem valores de energia tão baixos que têm pouca contribuição na curva de Tafel.

Herrero et al. [85] assumiram que variáveis como o grau de recobrimento de água, $CO_{ads.}$, $OH_{ads.}$ e J_p (intensidade de corrente de pico) são independentes de T já que não foram observadas mudanças no perfil do voltamograma cíclico com variação da temperatura entre 273 e 318 K. A partir desse pressuposto os autores puderam estimar a energia de ativação pelo intercepto de $(E_p - E^0)$ vs. T , como mostra a equação (19).

$$E_p - E^0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{J_p A_{-1} a_{H^+}}{(q_{\text{ânion}} + q_{CO}) A_1 A_2 \theta_{CO,p} \theta_{OH} \theta_{H_2O,p}} + \frac{\Delta H_1^\# + \Delta H_2^\# - \Delta H_{-1}^\#}{F} \quad (19)$$

Onde A_i são fatores pré-exponenciais, q_i são cargas, $\Delta H_i^\#$ são as entalpias de ativação e os outros símbolos têm significados usuais. A determinação da energia de ativação pode fornecer um indicativo da estrutura do complexo ativado e este parâmetro é importante para o estudo do mecanismo da reação.

Para a oxidação de uma monocamada completa de CO em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a energia de ativação calculada foi de ~ 131 kJ mol^{-1} para Pt(111) e ~ 139 kJ mol^{-1} para a superfície Pt(100). A diferença de ~ 10 kJ mol^{-1} indica que as superfícies têm diferentes energias de interação com as espécies adsorvidas $CO_{ads.}$ e $COOH_{ads.}$ [85]. Este valor difere muito do valor teórico [82] e duas questões podem ser colocadas:

1. Os resultados de simulação não incorporam ao modelo todas as variáveis que afetam a dinâmica do processo, como efeito do solvente, natureza dos sítios ativos etc.
2. Para os valores determinados a partir da Termodinâmica, a energia de ativação é estimada extrapolando a temperatura T até 0 K e, adicionalmente, não leva em conta mudanças na energia de ativação considerando as condições iniciais de reação do $CO_{ads.}$, nem as condições locais da superfície do metal, como defeito e degraus. Este ponto da discussão é importante uma vez que se sabe que defeitos superficiais são mais ativos para a geração de $OH_{ads.}$ do que os terraços do plano Pt(111) [20, 46]. Assim, as variações de atividades catalíticas da superfície, implicam que somente uma pequena fração desta representa sítios ativos e grande parte da superfície remanescente permanece inativa para uma reação específica.

Considerações Finais

Apesar da oxidação de CO ser aparentemente simples, trata-se de um processo

altamente complexo que está sendo apresentado de forma inédita neste artigo de revisão. A discussão aqui apresentada revela que o entendimento da eletrocatalise da reação de oxidação do CO é essencial para o desenvolvimento de eletrocatalisadores tolerantes à ação desta molécula como veneno catalítico. Na interface eletroquímica a oxidação do CO ocorre com o CO adsorvido, podendo ou não o precursor de oxigênio externo estar ou não adsorvido, cujos mecanismos são L-H ou E-R, respectivamente. O potencial de adsorção do CO mostra-se como uma variável muito importante no desempenho da eletrocatalise da reação. Assim, o potencial de adsorção parece estar diretamente relacionado com as estruturas compactas que o CO forma, assim como a natureza do ânion parece estar diretamente relacionada com a reatividade da reação de eletrooxidação do CO, pois esta variável afeta o tamanho das ilhas densas da camada do CO adsorvido. Quando a reação da camada do CO se dá com a presença de CO dissolvido na solução, uma forte diferença na cinética é observada com maior velocidade de reação comparada com a reação na ausência de CO dissolvido. Entretanto, muitas dificuldades limitam uma precisa correlação de informações espectro-eletroquímicas com as essencialmente eletroquímicas. Por FTIR *in situ* pode-se identificar espécies adsorvidas que participam da reação, mas não se pode relacionar o comportamento da frequência e da intensidade de banda com a natureza dos reagentes que participam da reação. Neste aspecto, falta ainda conhecimento essencial do papel da água interfacial na cinética da reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem às valiosas sugestões apresentadas pelos assessores anônimos e aos suportes materiais concedidos pela FAPESP, CNPq e CAPES.

ABSTRACT

Electrocatalytic oxidation of carbon monoxide

This work discusses some important aspects related to the carbon monoxide electrooxidation reaction on Pt single crystal electrodes in acidic media. The mechanistic aspects are discussed in terms of the formation of compact structures developed when CO is adsorbed. The main ideas presented here are focused on the mechanistic aspects that take into account the existence of such structures. The classical kinetic mechanisms of Langmuir-Hinshelwood and Eley-Rideal are discussed considering the superficial mobility of CO or nucleation-growing of islands formed by oxygen-containing adsorbates.

Keywords: Carbon monoxide, Langmuir-Hinshelwood mechanism, Eley-Rideal mechanism.

Referências Bibliográficas

- [1] Gilman, S. J. *Phys. Chem.* **1962**, 67, 78.
- [2] Breiter, M. W. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 1305.
- [3] Benden, B.; Lamy, C.; Tacconi, N. R.; Arvia, A. J. *Electrochim. Acta* **1991**, 35, 691.
- [4] Mayrhofer, K. J. J.; Arens, M.; Blizanac, B. B.; Stamenkovic, V. Ross, P. N.; Markovic, N. M. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 5144.
- [5] Parsons, R.; Vandernoot, T. J. *Electroanal. Chem.* **1988**, 275, 9.
- [6] Iwasita, T. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 663.
- [7] Xia, X. H.; Liess, D. H.; Iwasita, T. J. *Electroanal. Chem.* **1997**, 437, 233.
- [8] Shao, M. H.; Adzic, R. R. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 2415.
- [9] Farias, M. J. S.; Camara, G. A.; Tanaka, A. A.; Iwasita, T. J. *Electroanal. Chem.* **2007**, 600, 236.
- [10] Santos, V. P.; Colle, V. Del; Lima, B. R.; Tremiliose-Filho, G. *Langmuir* **2004**, 20, 11064.
- [11] Santos, V. P.; Tremiliosi-Filho. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 554-555, 395.
- [12] Gao, P.; Chang, S. C.; Zhou, Z.; Weaver, M. J. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 212, 161.
- [13] Iwasita, T. Em.: Handbook of Fuel Cell: Fundamentals, Tecnology and Applications. Org. Vielstich, W.; Gastinger, H. A.; Lamm, A., *John Wiley & Sons* 2002, cap. 41.
- [14] Garcia, A. C.; Paganin, V. A., Ticianelli, E. A. *Electrochim. Acta*, **2008**, 53, 4309.
- [15] Lamy, C.; Lima, A.; Le Rhun, V.; Delime, F.; Coutanceau, C.; Leger, J. M. *J. Power Sources* **2002**, 105, 283.
- [16] Leger, J. M.; Lamy, C. *Berlin Buns. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1021.
- [17] Leung, L. W. H.; Weaver, M. J. *Langmuir* **1990**, 6, 323.
- [18] Rodes, A.; Gomez, R.; Feliu, J. M.; Weaver, M. J. *Langmuir* **2000**, 16, 811.
- [19] Lebedeva, N. P.; Rodes, A.; Feliu, J. M.; Koper, M. T. M.; Van Santen, R. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9863.
- [20] Lebedeva, N. P.; M. Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; Van Santen, R. A. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 12938.
- [21] Zou, S.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 4237.
- [22] Housmans, T. H. M. e Koper, M. T. M. *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 581.
- [23] Lopez-Cudero, A.; Cuesta, A.; Gutiérrez, C. J. *Electroanal. Chem.* **2003**, 548, 109.
- [24] Gutierrez, A. C; Pinheiro, A. L. N.; Leiva, E.; González, E. R.; Iwasita, T. *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 539.
- [25] Spendelow, J. S.; Lu, G. Q.; Kenis, P. J. A.; Wieckowski, A. J. *Electroanal. Chem.* **2004**, 568, 215.
- [26] Spendelow, J.S.; Goodpaster, J.D.; Kenis, P.A.J.; Wieckowski, A. J. *Phys. Chem. B*,

- 2006**, 110, 9545.
- [27] Caram, J. A.; Gutiérrez, C. *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 346, 451.
- [28] (a) Ticianelli, E. A.; Camara, G. A.; Santos, L. G. R. A. *Quím. Nova* **2005**, 4, 664; (b) Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; *Quím. Nova* **1989**, 12, 208; (c) Wendt, H.; Götz, M.; Linardi, M. *Quím. Nova* **2000**, 4, 538; (d) Wendt, H.; Linardi, M.; Aricó, E. M. *Quím. Nova* **2002**, 3, 470.
- [29] Camara, G. A, Ticianelli, E. A., Mukerjee, S.; Lee, S. J.; McBreen J. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, A748.
- [30] Blyholder, G. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 2772.
- [31] Hammer, B.; Nielsen, O. H.; Norskov, J. K. *Catal. Lett.* **1997**, 46, 31.
- [32] Rincon, A.; Pérez, M. C.; Cuesta, A.; Guitierrez, C. *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 1027.
- [33] Ertl, G.; Neumann, M.; Streit, K. M. *Surf. Sci.* **1977**, 64, 393.
- [34] Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13079.
- [35] Cuesta, A.; Pérez, M. del C.; Rincón, A. e Gutiérrez, C. *ChemPhysChem* **2006**, 7, 2346.
- [36] Batista, E. A.; Iwasita, T.; Vielstich, W. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 14216.
- [37] (a) Iwasita, T.; Nart, F. C. *Prog. Surf. Sc.* **1997**, 55, 271; (b) Lambert, D. K. *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 623; (c) Weaver, M. J.; Wasileski, S. A. *Langmuir* **2001**, 17, 3039.
- [38] Chang, S. C.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5095.
- [39] Wasileski, S. A.; Weaver, J. M. *Faraday Discuss.* **2002**, 121, 285.
- [40] Shang, S. C.; Weaver, M. J. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 4582.
- [41] Kitamura, F.; Takahashi, M.; Ito, M. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3320.
- [42] Pastor, E; Rodriguez, J.L.; Iwasita, T. *Electrochem. Commun.* **2002**, 4, 959.
- [43] Kim, C. S.; Korzeniewski. *Anal. Chem.* **1997**, 69, 2353.
- [44] (a) Peden, C. H. F.; Goodman, D.W.; Weisel, M. D.; Hoffmann, F.M. *Surf. Sci.* **1991**, 253, 44; (b) Dhar, H. P.; Christner, L. G.; Kush, A. K. *J. Electrochim. Soc.* **1987**, 134, 3021.
- [45] Iwasita, T.; Vogel, U. *Electrochim. Acta* **1988**, 33, 557.
- [46] Markovic, M. N.; Grgur, B. N.; Lucas, C. A.; Ross, P. N. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 487.
- [47] Villegas, I.; Weaver, M. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 1648.
- [48] Akemann, W.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. *J. Chem. Phys.* **2000**, 133, 6864.
- [49] Lucas, C. A.; Markovic, N. M.; Ross, P. N. *Surface Science* **1999**, 425, L381.
- [50] Markovic, M. N.; Ross, P. N. *Sur. Sci. Rep.* **2002**, 45, 117.
- [51] Chen, Y. X.; Heinen, M.; Juys, Z.; Behn, R. J. *J.Chem.Phys.C* **2007**, 111, 435; (b) Stamenkovic, V.; Chou, K. C.; Somorjai, G. A.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. *J Chem. Phys.B Lett.* **2005**, 109, 678.
- [52] Wakisaka, M.; Ohkanda, T.; Yoneyama, T.; Uchidab, H.; Watanabe, M. *Chem. Commun.* **2005**, 2710.
- [53] Iwasita, T. *J. Brazilian Chem. Soc.* **2002**, 13, 401.
- [54] Ataka, K. I.; Yotsuyanagi, T.; Osawa, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 10664.

- [55] Bange, K.; Grider, D. E.; Madey, T. E.; Sass, J. K. *Surf. Sci.* **1984**, 136, 38.
- [56] Krasnopoler, A.; Stuve, E. M. *Surf. Sc.* **1994**, 303, 355.
- [57] Iwasita, T.; Xia, X. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 411, 95.
- [58] Damaskin, B. B.; Frumkin, A. N. *Electrochim. Acta* **1974**, 19, 173.
- [59] Thiel, P. A. *Surf. Sci. Rep.* **1987**, 7, 211.
- [60] Henderson, M. A. *Surf. Sci.* **2002**, 46, 1.
- [61] Toney, M. F.; Howard, J. N.; Richer, J.; Borges, G. L.; Gordon, J. G.; Melroy, O. R.; Wiesler, D. G.; Yee, D.; Sorensen, L. B. *Nature* **1994**, 368, 444.
- [62] Toney, M. F.; Howard, J. N.; Richer, J.; Borges, G. L.; Gordon, J. G.; Melroy, O. R.; Wiesler, D. G.; Yee, D.; Sorensen, L. B. *Surf. Sci.* **1995**, 335, 326.
- [63] Gilman, S. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 70.
- [64] Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; Van Santen, R. A. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 524-525, 242.
- [65] Yakovkin, I. N.; Petrova, N. V. *Surf. Sci.* **2006**, 600, 2600.
- [66] Koper, M. T. M.; Jansen, A. P. J.; Lukkien, J. J. *Electrochim. Acta* **1999**, 45, 645.
- [67] Campbell, C. T.; Erl, G.; Kuipers, H.; Segner, J. *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 5862.
- [68] Bergelin, M.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Wasberg, M. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 467, 74.
- [69] (a) Baxter, R. J.; Hu, P. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 4379; (b) Pinchuk, V. M.; Kotlyarova, E. S.; Parkhomenko, N. V.; Tsybulev, P. N. *J. Struct. Chem.* **1996**, 37, 544.
- [70] Over, H.; Kim, Y. D.; Seitsonen, A. P.; Wendt, S.; Lundgren, E.; Schmid, M.; Varga, P.; Morgante, A.; Ertl, G. *Science* **2000**, 288, 1474.
- [71] Hendriksen, B. L. M.; Frenken, J. W. M. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 046101.
- [72] Hendriksen, B. L. M.; Bobaru, S. C.; Frenken, J. W. M. *Surf. Sci.* **2004**, 552, 229.
- [73] Koper, M. T. M.; Jansen, A. P. J.; Van Santen, R. A.; Lukkien, J. J.; Hilbers, P. A. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 6051.
- [74] Petukhov, A. V. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 277, 539.
- [75] Petukhov, A. V.; Akemann, W.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. *Surf. Sci.* **1998**, 402-404, 182.
- [76] Seebauer, E. G.; Kong, A. C. F.; Schmidt, L. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 6597.
- [77] Angerstein-Kozłowska, H.; Conwey, B. E.; Sharp, B. A. *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1973**, 43, 9.
- [78] McCallum, C.; Pletcher, D. *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 70, 277.
- [79] Love, B.; Lipkowski, J. *ACS Symposium*. Washington, **1988**, 484.
- [80] Santos, E.; Leiva, E. P.; Vielstich, W. *Electrochim. Acta* **1991**, 36, 555.
- [81] Kizhakevariam, N.; Jiang, X.; Weaver, M. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 6750.
- [82] Anderson, A. B.; Neshev, N. M. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, E383.
- [83] Seong, S.; Anderson, A. B. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11744.
- [84] Zhu, W.; Uchida, H.; Watanabe, M. *Langmuir* **1999**, 15, 8757.
- [85] Herrero, E.; Alvarez, B.; Feliu, J. M.; Blais, S.; Radovic-Hrapovic, Z.; Jerkiewicz, G. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 567, 139.