



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



ESTUDO DE INSTABILIDADES CINÉTICAS NA ELETROOXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS.

Ana Paula Menegassi Mangini

Orientador: Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara da Silva

Co-Orientador: Dr. Márcio Fernandes da Silva

Campo Grande - 2017



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



ESTUDO DE INSTABILIDADES CINÉTICAS NA ELETROOXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS.

Ana Paula Menegassi Mangini

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado – da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara da Silva

Co-Orientador: Dr. Márcio Fernandes da Silva

Campo Grande - 2017

Declaro que esta dissertação é o resultado do meu próprio trabalho e não inclui resultados de outros autores, exceto quando na forma de colaboração especificada no texto. Declaro ainda que esta dissertação ou quaisquer partes substanciais dela não foram nem estão sendo submetidas concomitantemente a esta ou qualquer outra instituição de ensino superior para a obtenção de grau ou diploma ou qualquer outra qualificação, exceto quando partes deste trabalho tenham sido realizadas em coautoria e estejam especificas no texto.

Ana Paula Menegassi Mangini

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu pai, Antonio de Almeida Mangini

pelos ensinamentos ao longo de minha vida;

À minha querida mãe, Tereza Aparecida M. Mangini pelo amor e carinho para com sua filha;

A minha querida avó Nair pela orações;

À meu amado esposo, Douglas R. Schneider pelo amor e apoio nas horas boas e ruins;

A minha irmã Aline pela sua ajuda e apoio.

Pela força que todos me proporcionaram para elaboração desse trabalho.

*'Se raciocinar fosse como carregar pesos,
Então vários raciocinadores
Seriam melhor do que um.
Mas raciocinar não é como carregar pesos.
É como uma corrida...
Onde um único cavalo galopante
Supera facilmente
Uma centena de cavalos puxando carroças'.
(Galileu Galilei).*

Agradecimentos:

Primeiramente a Deus por estar sempre presente, em todos os dias de minha vida e por me dar forças para superar os obstáculos, encontrados nessa caminhada.

A minha mãe, Tereza, que mesmo à distância, fez-se presente sempre em minha vida, me apoiando em todas as decisões e momentos da minha vida.

Ao meu pai, pela presença e pelo exemplo de integridade, humildade e perseverança.

Ao meu esposo pelo, companheirismo, sugestões e por estar sempre ao meu lado.

A minha irmã, Aline, pelo grande apoio nos momentos de fraqueza e dificuldade.

A minha querida amiga Marlussi mesmo distante sempre se fez presente, pelo apoio e incentivo.

Aos colegas de Laboratório (Lp5) do INQUI pela ajuda, colaboração, dicas e apoio pessoal na realização de experimentos no decorrer desses dois anos.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara da Silva, por ter depositado sua confiança e ter me dado todo apoio e orientação para o bom andamento deste trabalho.

Ao meu Co-Orientador Dr. Márcio Fernandes da Silva, pela grande participação nesse trabalho, apoio e disponibilidade para viabilização dos experimentos e a orientação em diversas etapas do trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) de Campinas – SP pela colaboração para realização de experimentos em seu departamento.

RESUMO

O presente trabalho traz como temática a síntese de nanomateriais à base de platina. Onde foram utilizadas ligas envolvendo platina-ouro (PtAu). Realizou-se caracterização eletroquímica pela utilização de técnicas convencionais como voltametria cíclica e experimento galvanostáticos estes experimentos foram feitos para a análise de reprodutibilidade dos resultados. Esses nanocatalisadores também foram caracterizados pelas técnicas de energia dispersiva de raios-X, microscopia de varredura eletrônica (MEV) e microscopia de transmissão eletrônica (MET), o que se observou através dos resultados obtidos foi que as nanopartículas core-shell são homogêneas no que se refere à sua forma e diâmetro, além disso, houve uma boa dispersão do material demonstrando que a síntese do mesmo obteve êxito, com relação as imagens de campo claro e escuro deixam evidente o sucesso da síntese de nanopartículas do tipo core-shell. O que permite que as medidas coletadas para esse tipo de estrutura apresente as características ideais para análise da efetiva influência de um “core” de ouro nas proximidades de um “shell” de platina. Este trabalho visou investigar também sistemas eletroquímicos que apresentem comportamento temporal auto-organizado, mais especificamente, na forma de oscilações de potencial durante a eletrooxidação de etanol em meio ácido, sobre eletrodos contendo nanopartículas core-shell. Os resultados obtidos para nanopartícula core-shell Au@Pt indicam uma cinética oscilatória rica e evidenciam o comportamento periódico, onde o sistema evolui para um aumento contínuo do período das oscilações, ou seja mesmo que o período esteja mudando, ele está mudando de uma forma contínua.

Palavras-chave: nanopartículas, core-shell, eletrooxidação de etanol, instabilidades cinéticas.

ABSTRACT

The present work brings as a theme the synthesis of nanomaterials based on platinum. Where platinum-gold alloys (PtAu) were used. Electrochemical characterization was performed using conventional techniques such as cyclic voltammetry and galvanostatic experiments. These experiments were performed to analyze the reproducibility of the results. These nanocatalysts were also characterized by X-ray dispersive energy, electron-scanning electron microscopy (SEM) and electron transmission microscopy (TEM). The results showed that core-shell nanoparticles are homogeneous the nanoparticles of the core-shell nanoparticles have been shown to have a good dispersion of the material demonstrating that their synthesis has been successful. This allows the measurements collected for this type of structure to present the ideal characteristics to analyze the effective influence of a gold core in the vicinity of a platinum shell. This work aimed to investigate also electrochemical systems that present a self-organized temporal behavior, more specifically, in the form of potential oscillations during the electrooxidation of ethanol in acid medium, on electrodes containing core-shell nanoparticles. The results obtained for Au@Pt core-shell nanoparticles indicate a rich oscillatory kinetics and evidence periodic behavior, where the system evolves to a continuous increase of the oscillation period, that is, even if the period is changing, it is changing in a way to be continued.

Keywords: nanoparticles, core-shell, ethanol electro oxidation, kinetic instabilities.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
1.1. A Reação de Eletrooxidação de Etanol	01
1.2. Oscilações em Sistemas Eletroquímicos.	01
1.2.1. Osciladores N-NDR	03
1.3. Nanopartículas.....	05
2. OBJETIVO GERAL	08
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	08
3. EXPERIMENTAL	09
3.1. Materiais e Limpeza.....	09
3.2. Reagentes e Soluções	09
3.3. Síntese da Nanopartícula Core-Shell Au@Pt.....	09
3.4. Experimentos Eletroquímicos	10
3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	11
3.6. Microscópio eletrônico de transmissão (MET).....	11
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
4.1. Caracterização Física.....	12
4.1.1. Caracterização Física Utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para nanopartículas Au@Pt.....	12
4.1.2. Caracterização Física Utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para nanopartículas Au@Pt.....	13
4.2. Oxidação Eletroquímica de Etanol sobre Nanopartícula Au@Pt	14
4.3. Oscilações no Sistema Etanol – Nanopartícula Au@Pt.....	16
4.4. Oxidação Eletroquímica de Etanol sobre Nanopartículas de Pt.....	21
4.5. Oscilações no Sistema Etanol – Pt	23
5. CONCLUSÕES.....	25
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração das vias reacionais da eletrooxidação de etanol.....	01
Figura 2 - Ilustração de um sistema do tipo ativador/inibidor exemplificando um ciclo de realimentação negativa e positiva. Figura baseada na referência [6]	02
Figura 3 - Curva característica de corrente/potencial para um oscilador do tipo N-NDR. Adaptada da referência [6]	03
Figura 4- Diagrama de bifurcação modelo de oscilador N-NDR no plano de parâmetros U / R_{Ω} . Linha contínua: localização das bifurcações; Linha tracejada: localização das bifurcações de Hopf. Adaptada da referência [6]	04
Figura 5 - Curva característica de corrente/potencial para um oscilador do tipo HN-NDR. Adaptada da referência [6]	05
Figura 6 - Representação da célula eletroquímica: ER – eletrodo de referência; ET – eletrodo de trabalho; EA –eletrodo auxiliar	10
Figura 7- Micrografias obtidas das nanopartículas Au@Pt, (a) energia do feixe de 30 keV e aumento de 100.000 vezes e (b), (c), (d) energia do feixe de 30 keV e aumento de 50.000 vezes	12
Figura 8- Imagens do mapeamento obtidas das nanopartículas Au@Pt, (a) tamanho de 50nm, (b), (c), tamanho de 20nm e (d) tamanho de 2nm.....	13
Figura 9- Imagens de campo claro escuro obtidas das nanopartículas Au@Pt, (a), (c), (d) tamanho de 100nm, (b), tamanho de 50nm. Em verde estão representados os átomos de ouro e em vermelho os átomos de platina	14

Figura 10 - Voltamograma cíclico das nanopartículas Au@Pt obtido na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 20 mV s^{-1}	15
Figura 11 - Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (linha negra) e após a adição de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (linha vermelha com velocidade de varredura 20 mV s^{-1}	16
Figura 12 – (a), (b), (c) e (d) Séries temporais obtidas com densidades de correntes $287 \mu\text{A cm}^{-2}$, $358 \mu\text{A cm}^{-2}$, $430 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $538 \mu\text{A cm}^{-2}$ respectivamente, contendo nanopartícula Au@Pt na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	17
Figura 13 – Séries temporais para diferentes concentrações de etanol e densidades de corrente. a) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $352 \mu\text{A cm}^{-2}$; b) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $396 \mu\text{A cm}^{-2}$; (c) $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $440 \mu\text{A cm}^{-2}$; (d) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $506 \mu\text{A cm}^{-2}$	18
Figura 14 – (a), (b), (c) e (d) Séries temporais obtidas com densidades de correntes $287 \mu\text{A cm}^{-2}$, $358 \mu\text{A cm}^{-2}$, $430 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $538 \mu\text{A cm}^{-2}$ respectivamente, contendo nanopartícula Au@Pt na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e seus respectivos atratores caóticos com atraso de $0,3$ segundos	20
Figura 15 - Voltamograma cíclico das nanopartículas policristalina de Pt obtido na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 20 mV s^{-1}	22
Figura 16- Voltamograma cíclico das nanopartículas de Pt após a adição de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 20 mV s^{-1}	23
Figura 17 – (a), (b) e (c) Séries temporais obtidas com densidades de correntes $474 \mu\text{A cm}^{-2}$, $569 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $759 \mu\text{A cm}^{-2}$ respectivamente, contendo nanopartícula de Pt na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CO - Monóxido de carbono.

CO_{ad} - Monóxido de carbono adsorvido

CO₂ - Dióxido de carbono.

Au@Pt - Nanopartícula core-shell Patina – Ouro

KMnO₄ - Permanganato de potássio

H₂O₂ - Peróxido de hidrogênio

H₂SO₄ - Ácido sulfúrico

Na₃C₆H₅O₇ - citrato de sódio

C₆H₈O₆ - ácido ascórbico

HAuCl₄•3H₂O - ácido tetracloroáurico

H₂PtCl₆ - ácido hexacloroplatínico

NDR - Negative differential resistance

H-NDR - Hidden negative differential resistance.

N-NDR - Resistência diferencial negativa em forma de “N”

V – Volt.

mV - Milivolt

A - Ampére.

μA - Microampére

V s⁻¹ - Volts por segundo

vs. - Versus.

ERH - Eletrodo Reversível de Hidrogênio.

I - Corrente.

E - Potencial

eV - Elétron-Volt

R_{Ω} - Resistência da solução

U - potencial aplicado

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET - Microscópio eletrônico de transmissão

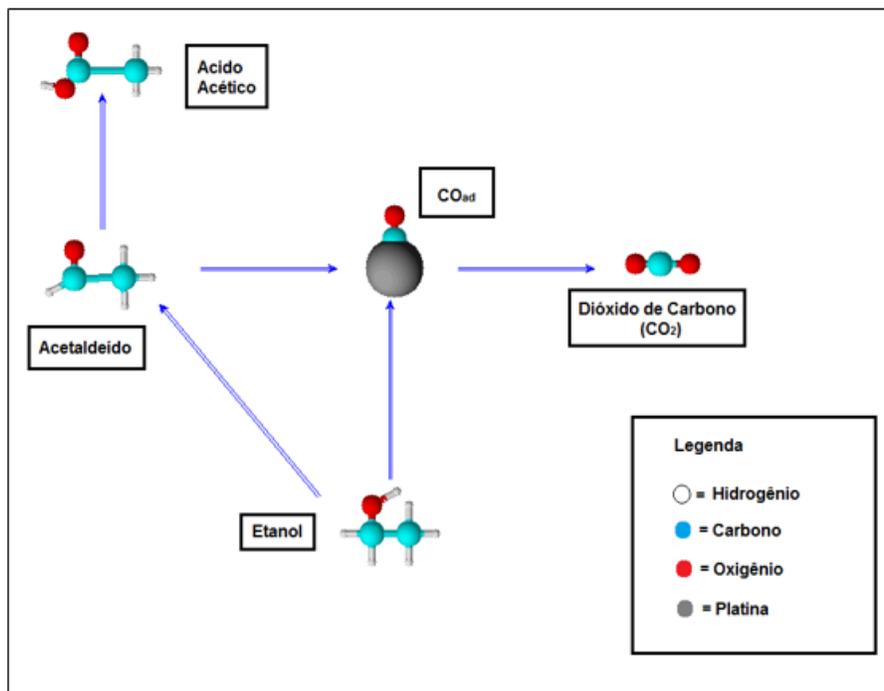
1. INTRODUÇÃO

1.1. A Reação de Eletro-oxidação de Etanol

A reação de eletro-oxidação de etanol pode envolver diversas vias reacionais, levando à formação de acetaldeído, ácido acético, monóxido de carbono adsorvido (CO_{ad}) e CO_2 [1, 2]. Essas vias são ilustradas na figura 1, sendo CO_{ad} o principal responsável pela presença de uma cinética oscilatória na eletro-oxidação de etanol [3, 4].

A presença de diversos produtos de oxidação é um dos principais fatores que levam à redução do desempenho de células a combustível movidas a etanol [1, 2]. Neste âmbito, o estudo cinético da reação eletroquímica de etanol sobre platina e misturas de platina e outros metais pode ser um caminho para a melhora do rendimento energético destes sistemas. Além deste caráter prático, o estudo fundamental proposto aqui poderá ajudar a elucidar a cinética de oxidação deste álcool, que até o presente momento permanece parcialmente desconhecida.

Figura 1 – Ilustração das vias reacionais da eletrooxidação de etanol.



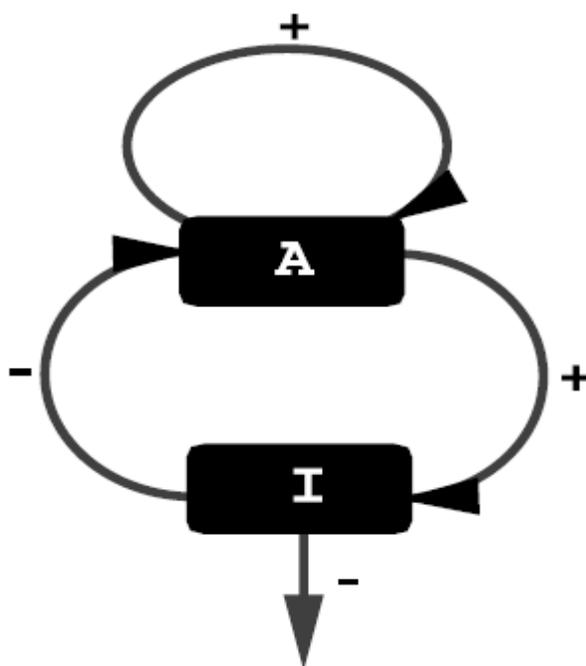
1.2. Oscilações em Sistemas Eletroquímicos

Sistemas químicos afastados do estado de equilíbrio termodinâmico podem apresentar uma grande variedade de comportamento complexo dito auto-organizado [8, 9]. A cinética complexa

existente em sistemas eletroquímicos está primeiramente associada à presença de autocatálise no potencial da dupla camada [10, 11], que é um dos principais responsáveis pelo comportamento oscilatório em um sistema eletroquímico [3, 4, 5].

Isto pode ser representado em termos de um sistema que consiste em um ativador e um inibidor. A espécie ativadora irá ativar a produção da espécie inibidora que, por sua vez, diminui ou inibe a produção da espécie ativadora. Esse sistema se torna um processo cíclico de duas vias, sendo uma delas um ciclo de realimentação positiva e a outro ciclo de realimentação negativa [3, 4].

Figura 2 - Ilustração de um sistema do tipo ativador/inibidor exemplificando um ciclo de realimentação negativa e positiva. Figura baseada na referência [6].



Outro fator que pode provocar a presença de instabilidades cinéticas em sistemas eletroquímicos é a presença de uma resistência diferencial negativa (RDN), esta região é amplamente conhecida na literatura em língua inglesa pelo acrônimo NDR, iniciais de “negative differential resistance”, na curva característica de Corrente/Potencial (i/E). A presença dessa região está ligada a processos da interface eletrodo/solução como, transporte de massa limitado, à presença de etapas auto catalíticas e a adsorção de espécies sobre a superfície catalítica levando à inibição do processo de transferência eletrônica [3, 4, 5].

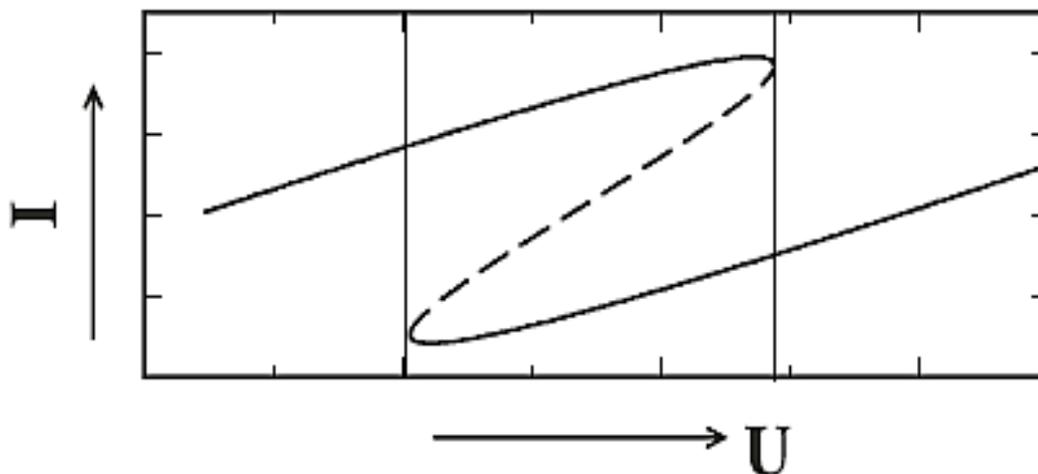
1.2.1. Osciladores N-NDR

Na eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, como por exemplo etanol, postula-se que o mecanismo relacionado envolve duas vias reacionais [7]: (a) uma via direta, que regula a formação de intermediários ativos, esses uma vez formados reagem rapidamente levando a formação do produto final, que nesse caso é o CO_2 e (b) uma via indireta, em que o CO adsorvido bloqueia a superfície sendo removido a altas potencias. Comumente, as instabilidades cinéticas observadas nestes sistemas são descritas em termos da classe dos osciladores eletroquímicos do tipo N-NDR [6].

Estes osciladores N-NDR são de grande ocorrência em sistemas eletroquímicos e estão associados com uma forma “N” na curva característica de corrente/potencial. Nestes osciladores o processo existente é lento e adicional que introduz ao sistema um ciclo de realimentação negativa, podendo haver uma faixa de parâmetros onde ocorrem instabilidades cinéticas no sistema [3, 4, 6]. Em conformidade com as características do sistema, este pode ser dividido em dois subsistemas, N-NDR e HN-NDR. A principal diferença entre esses osciladores é que os do tipo N-NDR, oscilam somente sobre a aplicação de corrente externa fixa e os do tipo HN-NDR oscilam tanto sob condições de corrente fixa quanto sob potencial fixo [4, 6].

Em sistemas eletroquímicos do tipo N-NDR, a interpretação dos processos da cinética de interface eletrodo/solução está relacionada a um transporte de massa limitado [3, 4, 6]. A figura 3 representa um gráfico típico de corrente/potencial para um sistema do tipo N-NDR, sendo a parte de linha cheia as bordas das regiões em que ocorre o comportamento biestável, onde observa-se claramente a forma na curva com o característico formato “N” para esse tipo de oscilador.

Figura 3 - Curva característica de corrente/potencial para um oscilador do tipo N-NDR. Adaptada da referência [6].

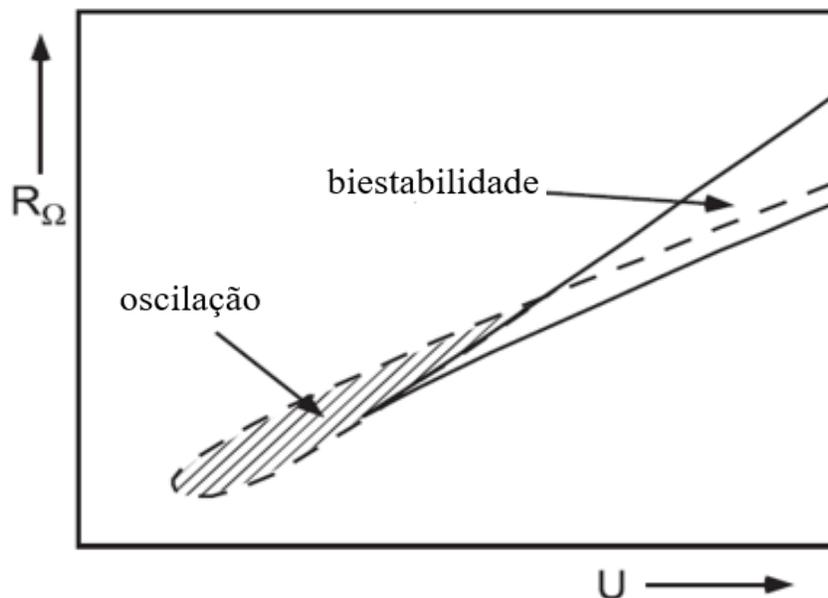


Um dos fenômenos não-lineares mais simples é a biestabilidade de estados estacionários, ela surge em sistemas de uma única variável. Nestes sistemas N-NDR esta variável é o potencial da dupla camada, e a bistabilidade pode ser encontrada sob controle galvanostático e sob controle potenciostático, se esta resistência eletrolítica exceder um valor crítico [3, 4, 6].

A biestabilidade pode surgir nos sistemas de N-NDR porque o ramo do meio de uma curva de polarização em forma de N, isto é, o "ramo NDR", dá origem a uma retroalimentação positiva sob controle de corrente ou sob controle de potencial. Essa simples consideração já revela que o ramo NDR é sempre instável e, portanto, não acessível, em uma experiência galvanostática [3, 4, 6]. Assim, a oscilação será aumentada, quando o sistema estiver crescendo "auto-cataliticamente" até que o mesmo possa atingir um estado no ramo externo N, que possui uma inclinação positiva. Da mesma forma, uma oscilação para potenciais mais baixos é aprimorada até o sistema alcançar o outro ramo externo [3, 4, 6]. Uma vez, dependendo do sinal das oscilações (ou das condições iniciais), o sistema adquire um estado no ramo inclinado positivamente com baixo potencial de dupla camada, ou um estado no ramo correspondente com alto potencial de dupla camada, portanto, o sistema será biestável [3, 4, 6].

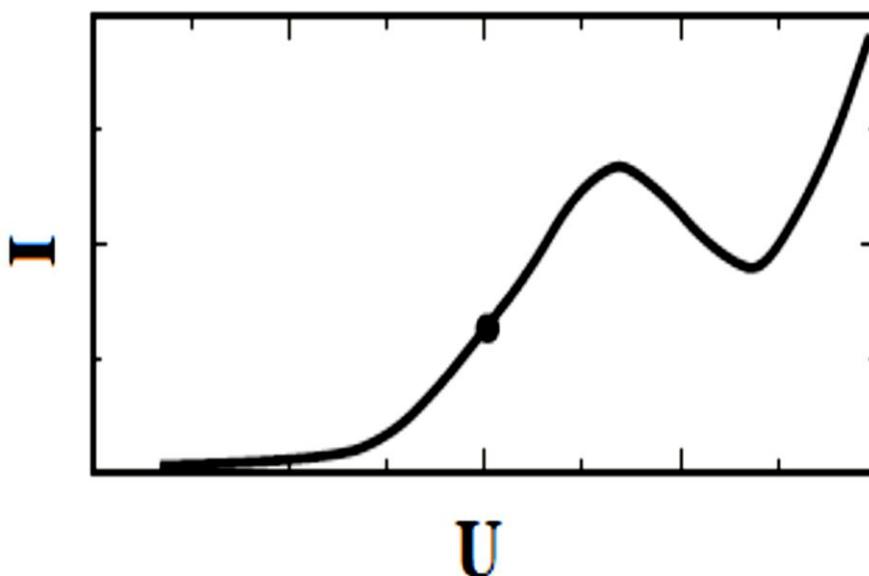
O comportamento dinâmico deste sistema foi examinado usando análise de estabilidade que pode ser observado em um diagrama de bifurcação de dois parâmetros, em que, como os diagramas de fase, regiões com comportamento qualitativamente diferente (estados) são indicados. Os regimes dominantes do oscilador N-NDR estão representados na figura 4 [6].

Figura 4- Diagrama de bifurcação modelo de oscilador N-NDR no plano de parâmetros U / R_{Ω} . Linha contínua: localização das bifurcações; Linha tracejada: localização das bifurcações de Hopf. Adaptada da referência [6].



Agora quando nos deparamos com sistemas do tipo HN-NDR estes estão ligados a uma dependência adicional ao potencial do processo. Estes sistemas aparentemente podem parecer diferentes, mas apenas diferem dos osciladores N-NDR somente pela dependência adicional com o potencial, é isto que torna o sistema HN-NDR e não N-NDR [3, 4, 6]. Este termo HN-NDR vem do termo em inglês Hidden (em português oculto), o que significa que a forma em “N” da curva de polarização encontra-se escondida [3, 4, 6]. Neste mecanismo pelo qual o sistema N-NDR encontra-se oculto, é por causa da adsorção de uma espécie que inibe o processo de transferência principal sobre a superfície catalítica, e essas espécies podem ser desde um ânion do próprio eletrólito suporte ou até mesmo um intermediário da reação eletroquímica principal [3, 4, 6], na hipótese de intermediários, podem ser citados exemplos como os das reações de eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas [3, 4, 6]. Na figura 5 está representado um exemplo de gráfico de corrente/potencial para um sistema do tipo HN-NDR, onde pode-se idealizar a forma “N” oculta. A região de resistência diferencial negativa (onde ocorrem os processos de biestabilidade) está marcada por um ponto.

Figura 5 - Curva característica de corrente/potencial para um oscilador do tipo HN-NDR. Adaptada da referência [6].



1.3. Nanopartículas

A ciência dos materiais é, atualmente, rica em novos desenvolvimentos resultantes do conhecimento das propriedades físicas e químicas dos sistemas considerados. Estas propriedades abrangem composição química, possíveis arranjos atômicos, estrutura eletrônica, dimensões das

estruturas, entre outras. Desse modo, devido aos diversos tipos de sistemas que podem ser obtidos e suas potenciais aplicações, é grande o interesse de boa parte da comunidade científica, envolvendo áreas que vão da química à biomedicina. Um dos segmentos da ciência dos materiais é a nanotecnologia, onde as dimensões dos sistemas são da ordem de nanômetros e podem ser nanopartículas metálicas e não metálicas, nanotubos, nanofios, pontos quânticos entre outros [12, 13, 14].

Nanopartículas metálicas e bimetálicas têm atraído grande interesse recentemente devido às suas potenciais aplicações em tecnologias tais como catálise, dispositivos óticos e eletrônicos. As propriedades físicas e químicas dessas nanopartículas bimetálicas podem ser de certa forma ajustadas, variando-se tanto a sua dimensão quanto a sua composição. Nesse aspecto, a denominada *core-shell*, nanopartículas de um metal recobertas com camadas de outro, têm o seu uso bastante difundido devido à sua estruturação e também porque suas propriedades são de grande utilidade em vários tipos de aplicações [15].

Nanopartículas do tipo *core-shell* podem ser consideradas como uma nova classe de materiais cujas propriedades podem, em princípio, serem definidos por meio da manipulação das propriedades da composição do núcleo, do tamanho, da morfologia e de sua superfície [16]. É importante ressaltar que os diversos atributos de tais materiais, incluindo controle de tamanho, estabilidade e processabilidade, podem torná-los blocos de construção ideais para nano-arquiteturas bidimensionais.

Estas nanopartículas permitem a modulação da estrutura eletrônica dos átomos na monocamada superficial, o que é alcançado por meio de dois efeitos principais: (1) eletrônico: pura interação eletrônica e; (2) geométrico: devido à diferença entre os parâmetros de rede entre os metais. Em consequência disto, esse tipo de estrutura permite a alteração da força de adsorção de adsorbatos na superfície do metal na monocamada e uma redução substancial da massa de metais nobres na nanopartícula [17].

Um fator peculiar mostra que a reatividade dos metais pode ser racionalizada em termos do centro de energia da banda d , ϵ_d . Este fator é baseado no deslocamento do centro de energia da banda, que aumenta ou diminui a reatividade do metal catalisador. Quando o ϵ_d desloca-se para cima, um estado antiligante distinto aparece acima do nível de Fermi. Como os orbitais ou estados antiligantes estão acima do nível de Fermi, eles estão vazios, e a ligação torna-se gradativamente mais forte com o aumento do número de orbitais antiligantes vazios. Dessa forma, os cálculos para o modelo são baseados em um princípio geral sobre ligação química. Ligações fortes ocorrem se

orbitais antiligantes são deslocados para cima do nível de Fermi e tornam-se vazios. O oposto é verdadeiro se orbitais antiligantes são deslocados para abaixo do nível de Fermi e tornam-se ocupados [18, 19, 20].

Um ponto interessante tem sido relevante quando um metal depositado em diferentes substratos metálicos é sujeito a tensões compressivas ou extensivas, o que é determinado pelo parâmetro de rede do substrato metálico. Isto pode causar um aumento ou diminuição da largura da banda d do metal, conduzindo a um deslocamento do centro e energia da banda d para conservar o grau de ocupação da mesma [18, 21].

A tensão extensiva causa o distanciamento entre os átomos, resultando em um afunilamento da energia da banda d dos metais, o que conduz ao aumento do centro em energia da banda. Contrariamente, a tensão compressiva leva a um alargamento da energia da banda d, conduzindo a um abaixamento do centro da banda d do metal. A variação do centro da banda d também tem sido demonstrada quando se obtém ligas entre dois ou mais metais, ou em ligas com estruturas com segregação superficial de um dos elementos na superfície do outro metal, como em nanopartículas metálicas [22, 23].

Um desses metais é a platina (Pt), pois apresenta importantes propriedades eletrônicas e catalíticas, além de ser extremamente resistente à corrosão. Por conta destas características, tem sido largamente utilizada na indústria química. Por conta de suas propriedades eletrônicas, este metal possui a habilidade de catalisar reações de oxidação, hidrogenação e desidrogenação de uma grande variedade de moléculas orgânicas [24]. Também é importante ressaltar a utilização do ouro (Au), como metal que pode dificultar a formação de óxidos, ou seja, isso ocorrerá quando este metal é empregado em sistemas eletroquímicos que envolvem reações de oxidação de moléculas orgânicas. Neste contexto, a motivação deste trabalho reside na preparação de nanopartículas core-shell utilizando metais como o ouro e a platina (Au@Pt) de forma que se possa construir um filme nanoestruturado à base destes materiais, com propriedades catalíticas e ópticas únicas. Alguns desses sistemas provaram inestimáveis aplicações químicas catalíticas. Por exemplo, tem sido relatado recentemente que nanopartículas core-shell podem ser utilizadas como excelentes catalisadores [16].

Este trabalho visa estudar sistemas eletroquímicos que apresentam comportamento temporal auto-organizado, mais especificamente, na forma de oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de álcoois em meio ácido, sobre eletrodos contendo nanopartículas core-shell.

2. OBJETIVO GERAL

A presente proposta tem como objetivo principal estudar sistemas eletroquímicos que apresentam comportamento temporal auto-organizado, mais especificamente, na forma de oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de etanol em meio ácido.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Síntese de nanopartículas do tipo core-shell a base de Au (core) e Pt (shell).
- ✓ Investigação da cinética associada aos processo de adsorção e oxidação de etanol sobre esta superfície.
- ✓ Comparar a cinética presente entre uma nanopartícula Core-shell com uma nanopartícula policristalina.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Limpeza

Antes dos experimentos, todos os materiais foram cuidadosamente limpos. Inicialmente foram preparadas as soluções de permanganato de potássio alcalina ($\text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$) e peróxido de hidrogênio ácida (30% em volume da solução original de H_2O_2 seguida da adição de 2% em volume de H_2SO_4 concentrado e água de alta pureza (18.2 M Ω cm).

O procedimento de limpeza dos materiais consistiu na imersão das vidrarias em solução alcalina de KMnO_4 por aproximadamente 18 horas. Os eletrodos e os materiais plásticos, como ponteiras, foram imersos em solução de KMnO_4 por uma hora. Em seguida, os materiais foram lavados com a solução ácida de H_2O_2 e enxaguados com água de alta pureza (18.2 M Ω cm) em abundância. O procedimento de limpeza foi finalizado com a fervura dos materiais em água de alta pureza (18.2 M Ω cm), sendo o procedimento repetido por três vezes.

3.2. Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água de alta pureza (18.2 M Ω cm) e ácido sulfúrico (Merck, supra puro).

Os reagentes utilizados na síntese da nanopartícula core-shell Au@Pt foram citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Dinâmica, p.a.), ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Vetc, p.a.), ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, p.a.) e ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6 , Aldrich, p.a.).

3.3. Síntese da Nanopartícula Core-Shell Au@Pt

Primeiramente obteve-se um coloide de ouro que foi preparado pelo processo de redução de citrato de sódio. Resumidamente, uma solução de 20 ml contendo 0,002 g $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi levada à ebulição, e, em seguida, 850 μL de citrato de sódio a 1% foram adicionados à solução em ebulição. A ebulição foi deixada esfriar à temperatura ambiente. Para preparação das nanopartículas core-shell Au@Pt, 200 μL de solução $9,65 \times 10^{-4}$ M de H_2PtCl_6 foram misturados com 20 ml de ouro coloidal. Em seguida, foram adicionados 3 mL de ácido ascórbico 100 mM. Dentro de 30 minutos, a cor vermelha do coloide de ouro passou a cor castanho-escuro, indicando a formação do coloide de platina. Em seguida, a dispersão resultante foi lavada em água de alta pureza (18.2 M Ω cm) e centrifugada [16].

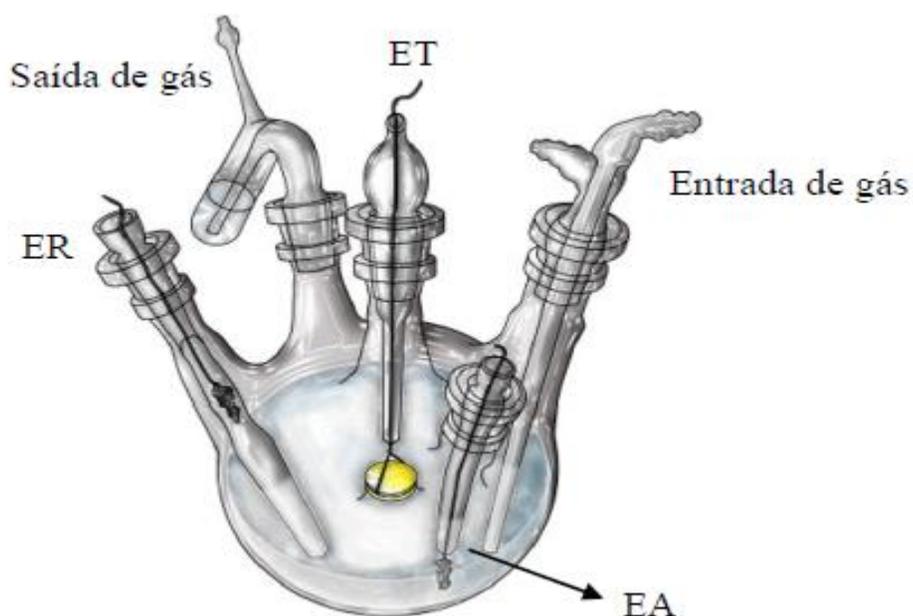
3.4. Experimentos Eletroquímicos

Nestes experimentos utilizou-se uma célula convencional de três eletrodos. O eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio, preparado com solução idêntica à solução utilizada como eletrólito. Todos os potenciais apresentados neste trabalho referem-se à escala do eletrodo de referência de hidrogênio (ERH). O contra eletrodo foi uma placa de platina. Como eletrodo de trabalho utilizou-se as nanopartículas Au@Pt depositadas sobre um eletrodo de ouro. A solução utilizada como eletrólito de suporte foi preparada utilizando-se água de alta pureza ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A célula eletroquímica é ilustrada na Figura 6.

O estado superficial do substrato de ouro foi checado através de voltametria cíclica entre os potenciais de 0,05 e 1,8 V a uma taxa de mudança de potencial (velocidade de varredura) de 20 mVs^{-1} .

Para o perfil voltamétrico contendo as nanopartículas Au@Pt, primeiramente foi depositado $40 \mu\text{L}$ das nanopartícula Au@Pt sobre o substrato de ouro, esta foi deixada secar por volta de 40 minutos com gás nitrogênio (N_2), em seguida foi feita a voltametria cíclica entre os potenciais de 0,05 e 1,4 V a uma taxa de mudança de potencial (velocidade de varredura) de 20 mVs^{-1} . Para a estimativa da área superficial do eletrodo contendo as nanopartículas Au@Pt foi utilizada a carga relativa à dessorção de uma monocamada hidrogênio adsorvido. A área foi estimada considerando-se uma carga de $210 \mu\text{C}$ por centímetro quadrado de área real do eletrodo.

Figura 6 - Representação da célula eletroquímica: ER – eletrodo de referência; ET – eletrodo de trabalho; EA – eletrodo auxiliar, imagem produzida pelo Doutorando do Curso de Química da UFMS, Herbert Araújo



Antes de cada experimento a célula foi desareada com N_2 durante 10 minutos para minimizar a presença de oxigênio dissolvido. Após a caracterização superficial na presença do eletrólito foi adicionado etanol na solução com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e o volume da solução utilizada foi de 35 mL. Os experimentos foram realizados utilizando um potenciostato /galvanostato da marca Autolab (Modelo PGSTAT128N) em modo galvanostático, objetivando o surgimento das oscilações.

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Uma técnica muito utilizada para estudo de topografia da superfície, composição e cristalografia é a microscopia eletrônica de varredura (MEV), nesta técnica a área ou o micro volume a ser analisado será irradiado por um fino feixe de elétrons, como resultado desta interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma serie de radiações são emitidas tais como, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, e fótons [25]. Os principais componentes do MEV são a coluna, com o canhão eletrônico e a série de lentes eletrônicas, e um sistema de alto vácuo, um conjunto de bobinas defletoras faz com que o feixe varra a amostra [26, 27]. Nesta técnica os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados, conforme o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície, já os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, e os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. Esta técnica pode ser operada em uma escala ampla de aumentos, desde 10X até 100.000X [25]. Neste trabalho, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) de modelo JEOL JSM 6380 LV, para a análise, foram usadas as nanopartículas core-shell que já haviam sido testadas em experimentos eletroquímicos.

3.6. Microscópio eletrônico de transmissão (MET)

Esta técnica se fundamenta em um feixe de elétrons que atravessa a amostra sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material. Imagens de campo claro são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, enquanto as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material. Interações do feixe com o material geram raios-X característicos que fornecem informações sobre os elementos químicos

presentes na amostra. Na prática, o intervalo de aumentos do MET varia de 1.000 a cerca de 200.000X [25, 26]. O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi o de modelo JEM 2100F (MET – FEG) e o porta amostra utilizado foi do tipo Single Tilt Holder do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) de Campinas – SP.

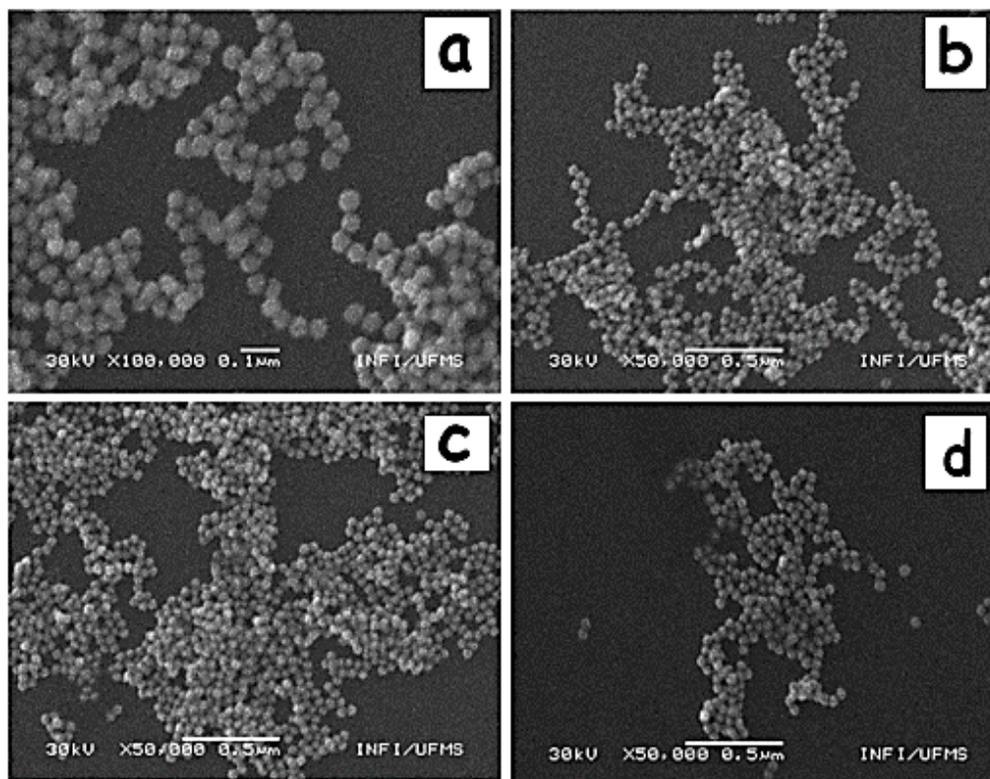
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Física

4.1.1. Caracterização Física Utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para nanopartículas Au@Pt

A figura 7, estão representadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo estas das nanopartículas Au@Pt.

Figura 7- Micrografias obtidas das nanopartículas Au@Pt, (a) energia do feixe de 30 keV e aumento de 100.000 vezes e (b), (c), (d) energia do feixe de 30 keV e aumento de 50.000 vezes.



Pode-se observar nas micrografias representadas na figura 7, que nanopartículas de formato esférico foram formadas. Além disso, houve uma boa dispersão do material demonstrando que a síntese desse material obteve êxito. A técnica não nos fornece respostas quanto a formação das partículas do tipo core-shell, para tanto foi necessário uma técnica que utilizasse um método de penetração para observar o interior da nanopartícula.

4.1.2. Caracterização Física Utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para nanopartículas Au@Pt

As figuras 8 e 9 mostram as micrografias das nanopartículas Au@Pt, obtidas para estes materiais em campo claro e campo escuro, respectivamente. De forma geral, percebe-se que as nanopartículas são extremamente homogêneas no que se refere à sua forma e diâmetro.

A figura 8 mostra um resultado similar aquele demonstrado para a técnica de MEV, demonstrando boa dispersão e partículas esféricas. Já as imagens de campo claro e escuro deixam claro o sucesso da síntese de nanopartículas do tipo core-shell. O que permite que as medidas coletadas para esse tipo de estrutura apresente as características ideais para análise da efetiva influência de um “core” de ouro nas proximidades de um “shell” de platina.

Figura 8- Imagens do mapeamento obtidas das nanopartículas Au@Pt, (a) tamanho de 50nm, (b), (c), tamanho de 20nm e (d) tamanho de 2nm.

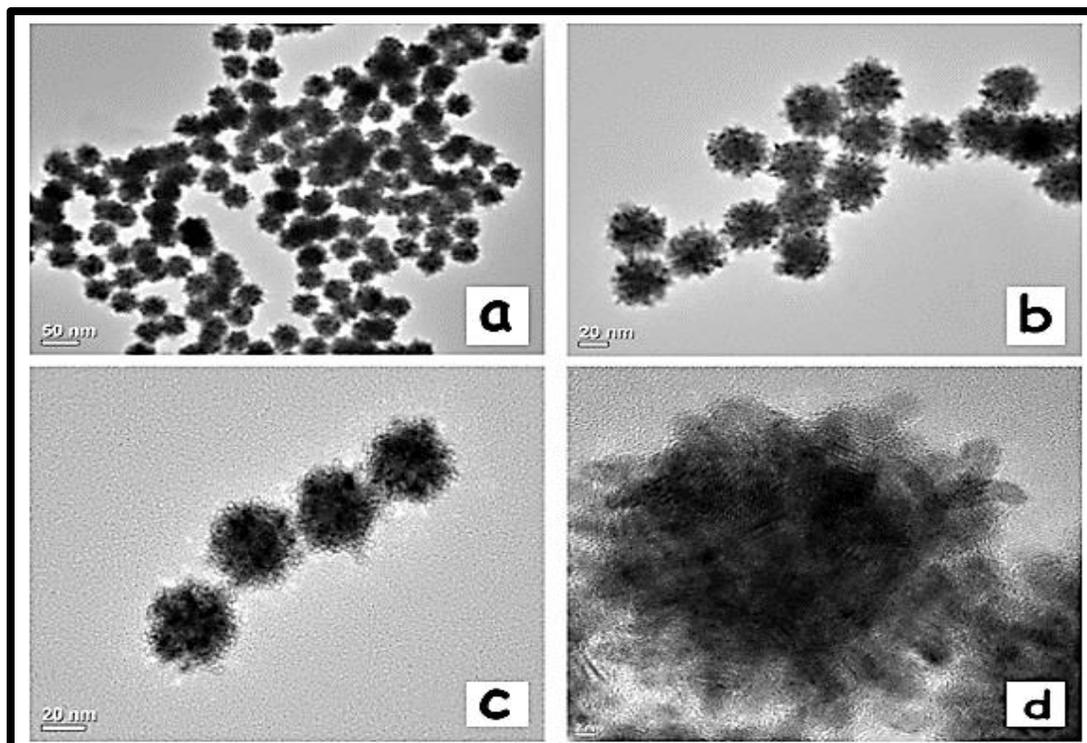
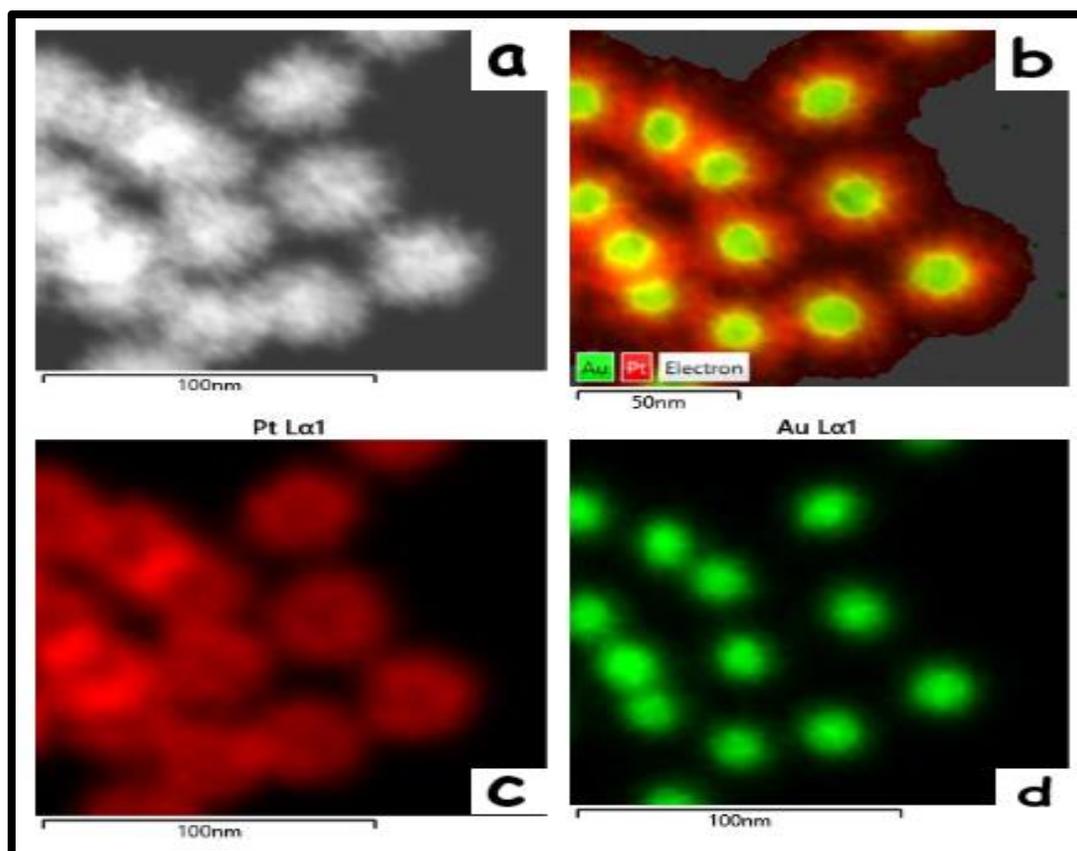


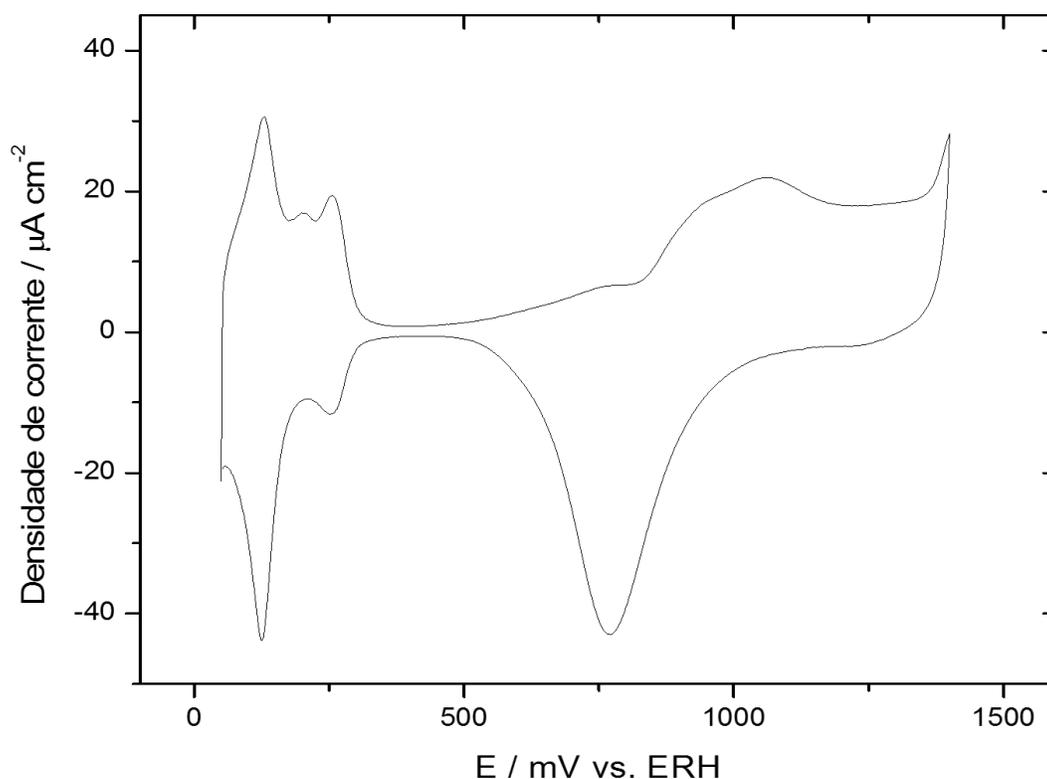
Figura 9- Imagens de escotopia obtidas das nanopartículas Au@Pt, (a), (c), (d) tamanho de 100nm, (b), tamanho de 50nm. Em verde estão representados os átomos de ouro e em vermelho os átomos de platina.



4.2. Oxidação Eletroquímica de Etanol sobre Nanopartícula Au@Pt

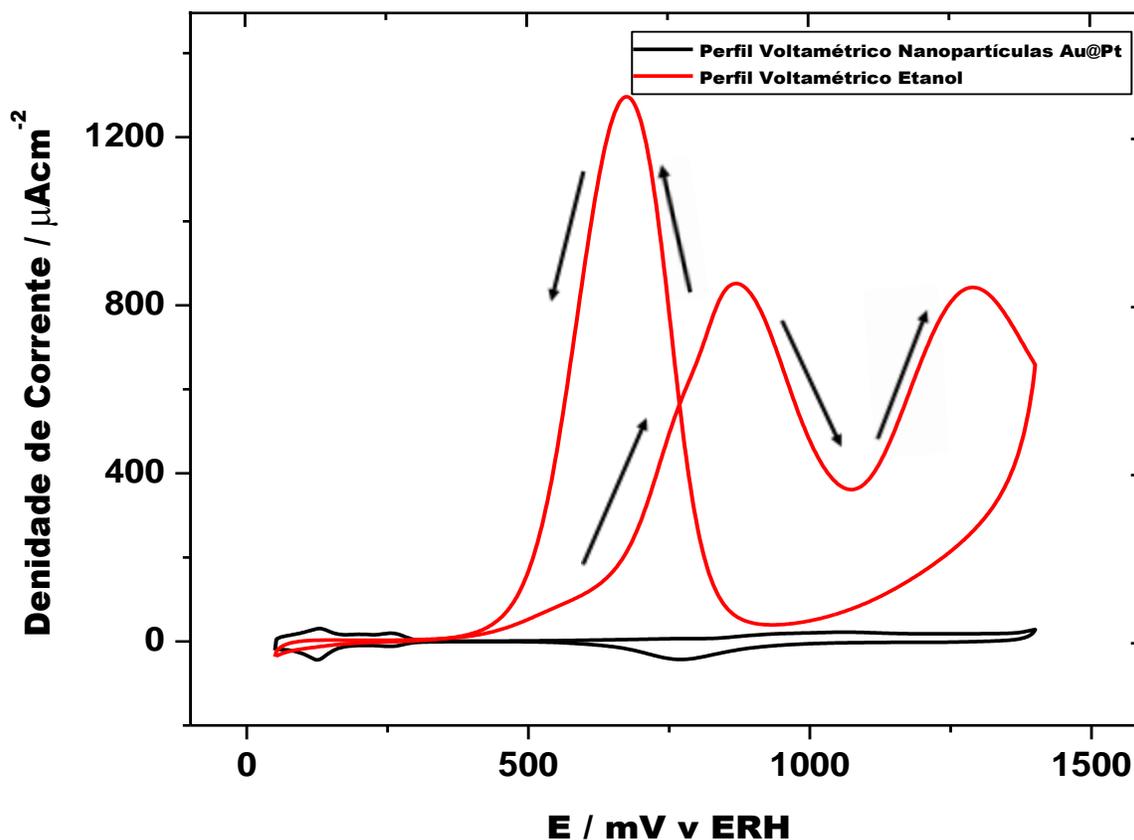
A figura 10 mostra o perfil voltamétrico das nanopartículas Au@Pt em meio ácido, com os picos de adsorção e dessorção de hidrogênio na região que vai de 0,05 a 0,4 V [10], seguidos de uma região onde somente correntes capacitivas são observadas (0,4 – 0,7 V) e finalmente por uma região de formação de óxidos superficiais de Pt (varredura crescente) com um pico por volta de 0,9 V. Observa-se a redução de óxidos superficiais durante a varredura decrescente de potencial [28].

Figura 10 – Voltamograma cíclico das nanopartículas Au@Pt obtido na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} .



Na figura 11 são mostrados voltamogramas cíclicos na presença do eletrólito (em negro) e após a adição de etanol (em vermelho), com velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} obtidos para nanopartícula Au@Pt. Esta figura mostra o perfil voltamétrico típico de platina em meio ácido (em negro), ela foi discutida na figura 10 Juntamente com o perfil voltamétrico das nanopartículas Au@Pt, está sendo mostrado o perfil voltamétrico quando etanol é adicionado ao sistema (em vermelho), percebe-se uma sensível variação no perfil voltamétrico em função do potencial [28]. As correntes da região de hidrogênio são parcialmente inibidas, pois a adsorção de etanol compete com os sítios ativos da platina [28]. Adicionalmente, na região que coincide com o início da formação de óxidos para o voltamograma em meio ácido, observa-se o aparecimento de um grande pico de oxidação, que tem sido atribuído à formação de acetaldeído e dióxido de carbono, seguido por um segundo pico de oxidação que é atribuído, principalmente, à formação de ácido acético [28].

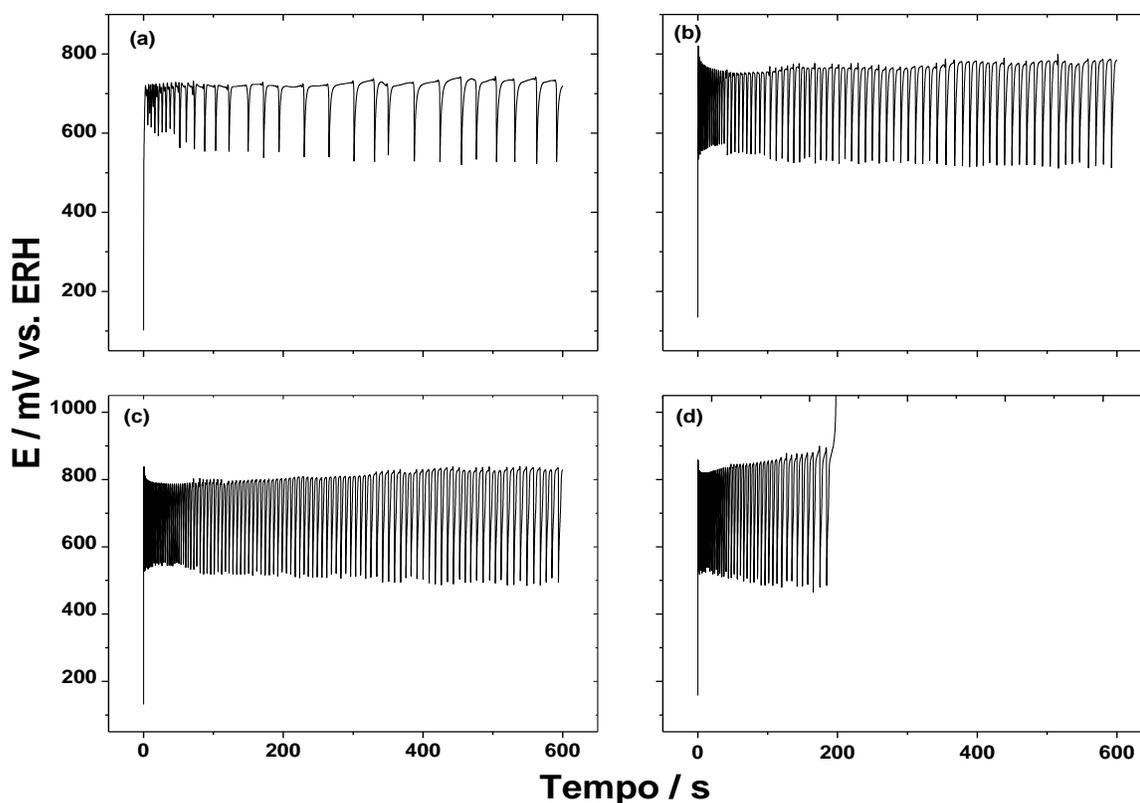
Figura 11 - Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (linha negra) e após a adição de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (linha vermelha com velocidade de varredura 20 mV s^{-1}).



4.3. Oscilações no Sistema Etanol – Nanopartícula Au@Pt

Na figura 12(a) é mostrada uma série temporal que apresenta densidade de corrente de $287 \mu\text{Acm}^{-2}$ e concentração de etanol de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Experimentos análogos são mostrados na sequência de figuras 12(b), 12(c) e 12(d) com densidades de corrente de $358 \mu\text{Acm}^{-2}$, $430 \mu\text{Acm}^{-2}$ e $538 \mu\text{Acm}^{-2}$, respectivamente. De forma geral, pode-se notar que conforme as correntes aumentam as oscilações tornam-se mais rápidas e os potenciais oscilam com maior amplitude. Além disso, apesar de quantitativamente diferentes, as quatro séries mostram semelhanças.

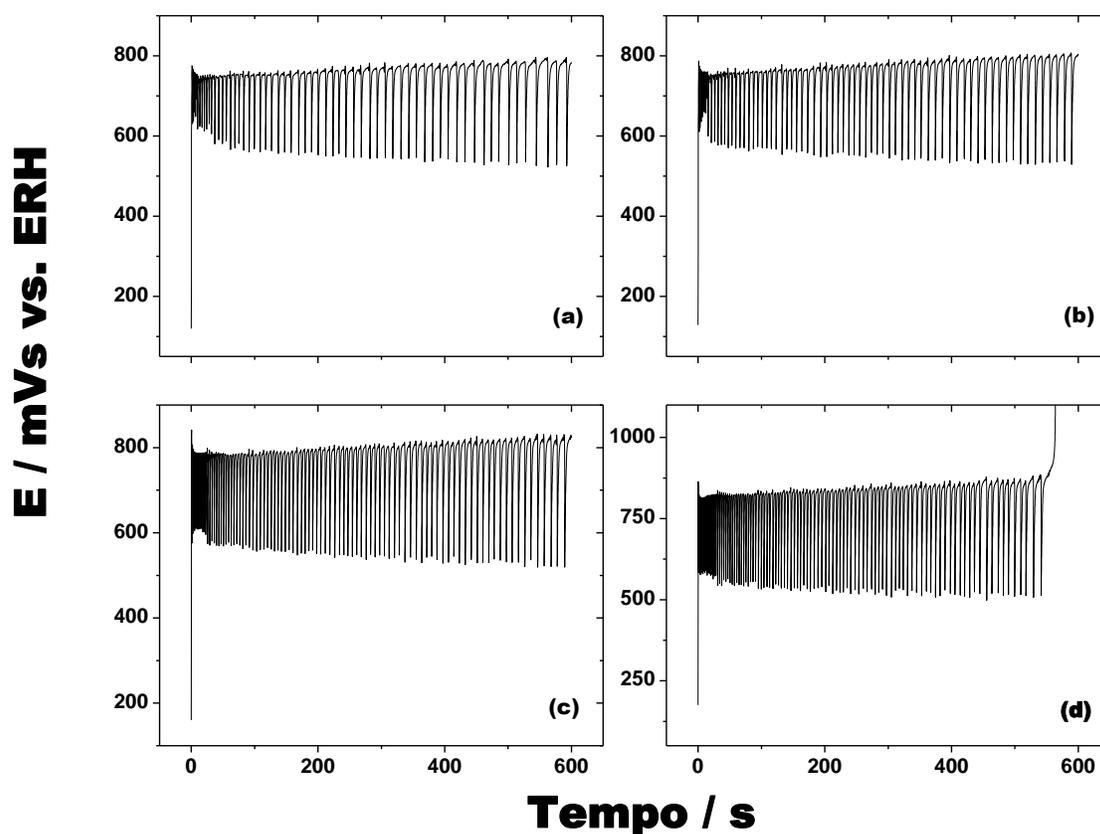
Figura 12 – (a), (b), (c) e (d) Séries temporais obtidas com densidades de correntes $287 \mu\text{A cm}^{-2}$, $358 \mu\text{A cm}^{-2}$, $430 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $538 \mu\text{A cm}^{-2}$ respectivamente, contendo nanopartícula Au@Pt na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



As oscilações de potencial não apresentam um período característico. À medida que as séries evoluem o período das oscilações torna-se cada vez maior. Este comportamento sugere que as condições da superfície estão continuamente mudando e que possivelmente, há mais de um intermediário operando nas vias reacionais de etanol durante as séries temporais. Uma última observação é que, para domínio de densidades de corrente de $538 \mu\text{A cm}^{-2}$ as oscilações se tornam mais insustentáveis e, tendem a cessar após tempos curtos.

Em seguida foram realizados experimentos para a análise da influência da variação da concentração de etanol sobre as instabilidades cinéticas figura 13. Infelizmente, para cada concentração investigada observou-se uma faixa diferente de densidade de corrente que permitia a subsistência de oscilações de potencial. Por esta razão, os valores de densidade de corrente não puderam ser mantidos para a série de concentrações.

Figura 13 – Séries temporais para diferentes concentrações de etanol e densidades de corrente. a) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $352 \mu\text{Acm}^{-2}$; b) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $396 \mu\text{Acm}^{-2}$; c) $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $440 \mu\text{A cm}^{-2}$; d) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $506 \mu\text{Acm}^{-2}$.



A partir dos resultados mostrados na figura 13 concluímos que a concentração de etanol exerce influência sobre as instabilidades cinéticas, uma vez que os períodos e as amplitudes são fortemente afetados pela variação da concentração [1 - 29]. De forma geral, o ciclo de ativação-inibição é acelerado pelo aumento da concentração de etanol, o que sugere que nestas circunstâncias exista uma maior capacidade de reposição da molécula (ou de seus fragmentos) na superfície do eletrodo [14 - 29].

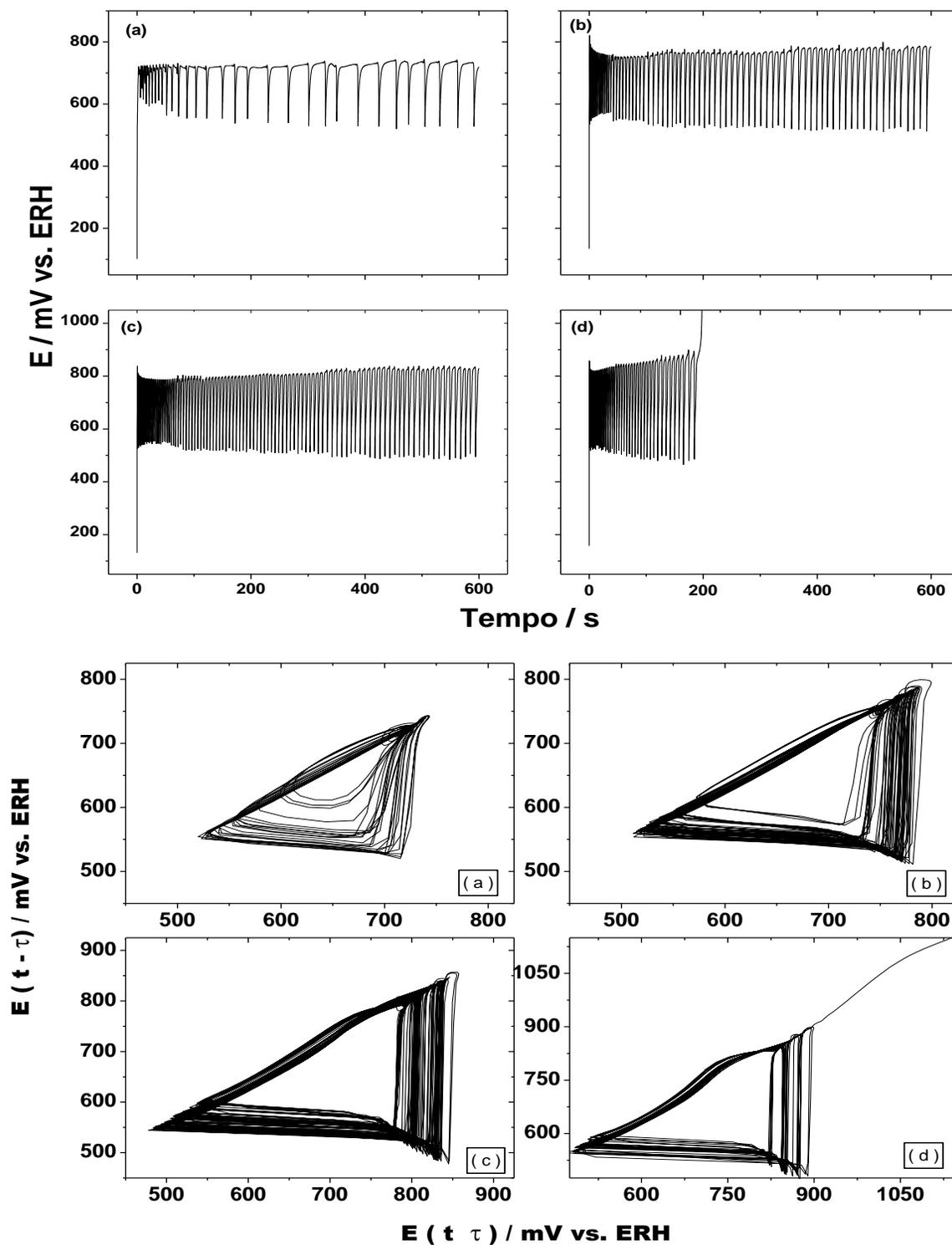
Outro aspecto que merece menção é o fato de que os potenciais superiores (etapa de inibição) são maiores na presença de soluções mais concentradas de etanol [1-29]. Este comportamento pode ser entendido quando assumimos que em soluções concentradas de etanol a superfície seja mais recoberta por fragmentos moleculares do próprio etanol [1 - 29]. Esta condição dificulta a co-adsorção de água e impede que a oxidação aconteça, o que requer que potenciais mais altos sejam impostos à superfície para que estes fragmentos sejam oxidados.

Analisando as séries temporais podemos perceber que os máximos de potenciais estão em um contínuo aumento, o que por si, indica que está ocorrendo um contínuo aumento de espécies sobre a superfície do catalisador (nanopartículas), desta forma, há um impedimento da formação de óxidos superficiais, forçando com que essa adsorção (óxidos superficiais) ocorra a potenciais maiores.

Outro fato a revelar, o de que há oscilação de menor amplitude (fato que pode ser observado em algumas séries temporais, uma pequena oscilação antes daquela de maior intensidade) o que indica que está ocorrendo no sistema um processo secundário de menor magnitude, que pode ser associado a outro processo oxidativo diferente do advindo da oxidação de CO_{ad} . Os pontos de mínimos apresentam duas análises a serem feitas, primeiro quanto aos seus valores, que apresentam como os máximos um contínuo aumento (fato que pode se utilizar da mesma explicação dos máximos de potencial), outro fato é o de que a frequência em que ocorrem vai diminuindo com o passar da série temporal, esse fato coincide com a explicação anterior de que espécies diferentes de CO_{ad} , estão continuamente sendo formadas e uma grande quantidade de fragmentos ocupam a superfície do catalisador dificultando a ocorrência de um novo ciclo oscilatório.

A figura 14 (a), (b), (c), (d) ilustra a resposta oscilatória da corrente farádica os seus respectivos atratores caóticos.

Figura 14 – (a), (b), (c) e (d) Séries temporais obtidas com densidades de correntes $287 \mu\text{A cm}^{-2}$, $358 \mu\text{A cm}^{-2}$, $430 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $538 \mu\text{A cm}^{-2}$ respectivamente, contendo nanopartícula Au@Pt na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e seus respectivos atratores caóticos com atraso de 0,3 segundos.

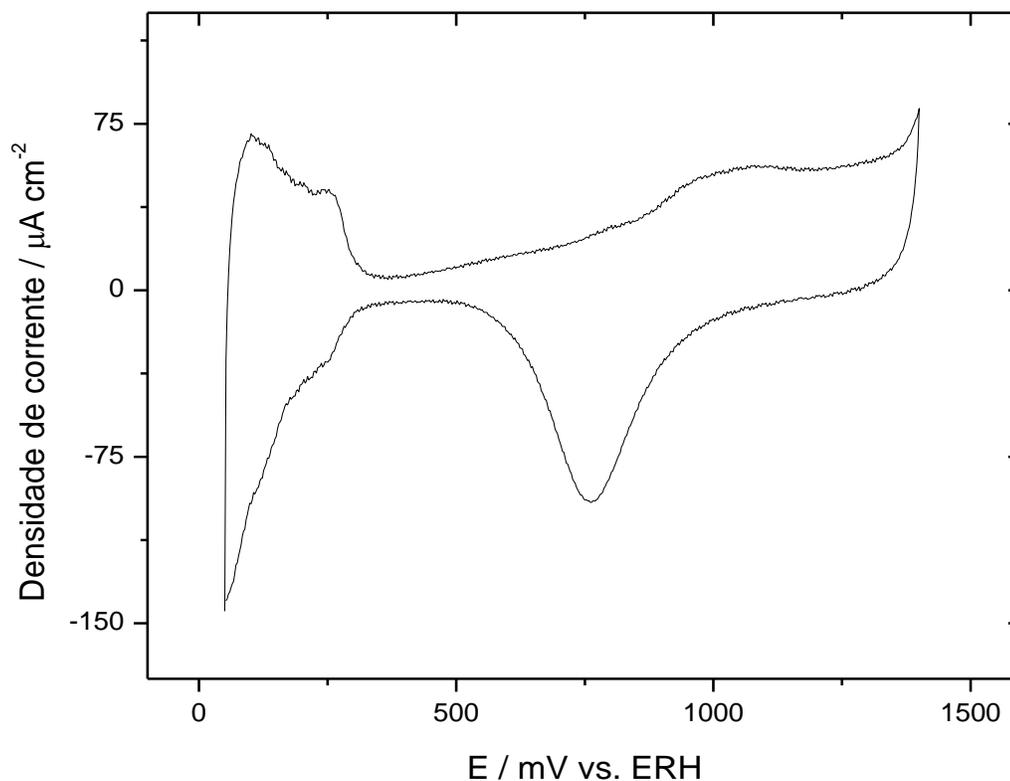


Um atrator caótico é um conjunto de pontos no espaço de estados, visitados pela solução de uma equação de evolução, diz então que “atratores são órbitas imersas num espaço de estados” onde o conjunto de pontos define uma órbita ou trajetória. Para obter um atrator experimentalmente, registramos um determinado número de pontos descritos pela série temporal experimental e representamos a função observada em termos dela mesma, após certo intervalo de tempo. Assim, um atrator caótico ilustra como um dado sistema evolui no tempo em função de suas condições prévias. O atrator mostrado na figura 14 não tem órbita bem definida (por isto é convencionalmente chamado de atrator “estranho”), o que sugere que o sistema é aperiódico (ou seja, o modo como o potencial depende de seu valor prévio não pode ser expresso por uma função linear) [30]. A existência de caos provavelmente está relacionada ao fato de que o estado da superfície metálica da nanopartículas Au@Pt muda continuamente durante uma série temporal em que esteja ocorrendo a eletro-oxidação de etanol. Esta mudança pode ser justificada pelo acúmulo de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo (provavelmente fragmentos moleculares), embora um estudo espectroscópico fosse necessário para confirmar esta suposição.

4.4. Oxidação Eletroquímica de Etanol sobre Nanopartículas de Pt

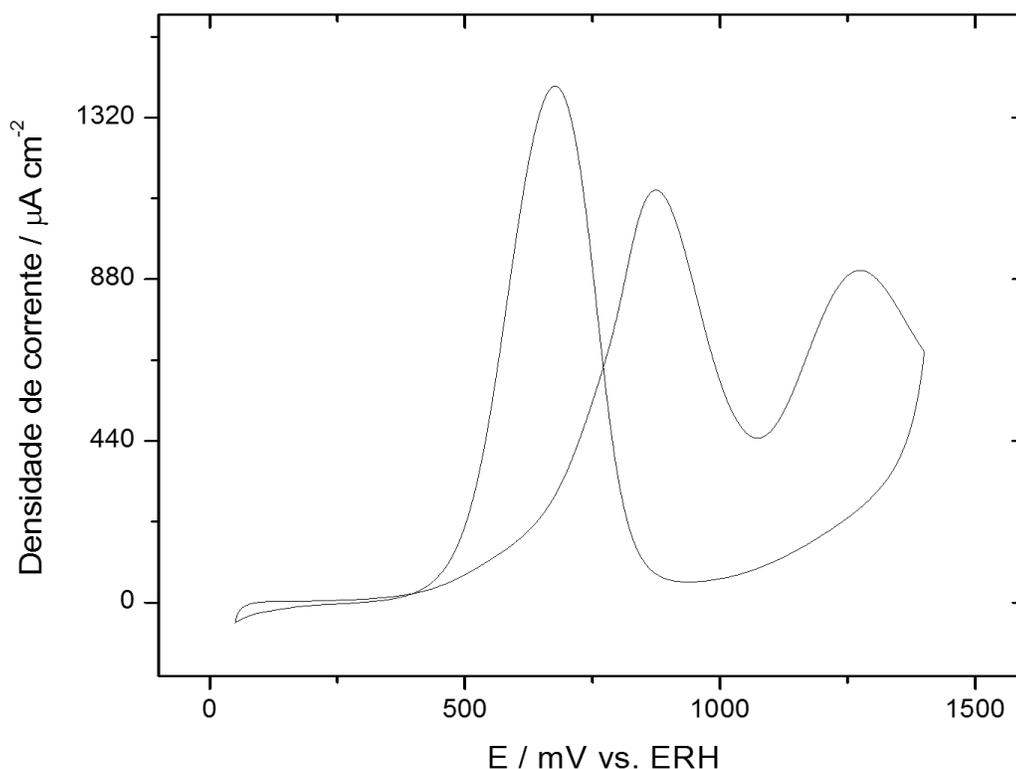
Também foram realizados alguns experimentos contendo nanopartículas de platina para fins de comparação com as nanopartículas core-shell Au@Pt. Os perfis voltamétricos no eletrólito após adição de etanol são mostrados nas figuras 15 e 16.

Figura 15 - Voltamograma cíclico das nanopartículas policristalina de Pt obtido na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} .



Na figura 16 está mostrado o perfil voltamétrico das nanopartículas de platina em meio ácido. O que pode se observar é que as características obtidas no perfil voltamétrico das nanopartículas core-shell Au@Pt se repetem na figura 5, à exceção de que as nanopartículas de platina apresentam uma menor definição de picos na região de hidrogênio, o que sugere que nanopartículas core-shell podem apresentar faces específicas preferencialmente expostas de platina.

Figura 16- Voltamograma cíclico das nanopartículas de Pt após a adição de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} .



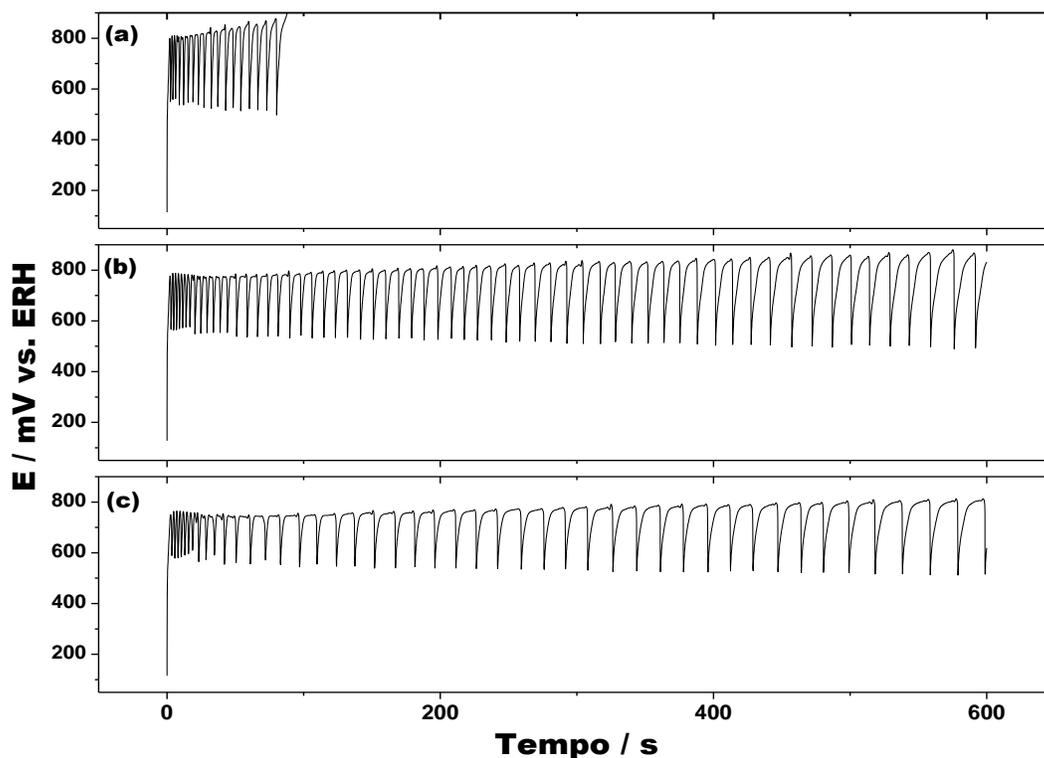
A figura 16 representa o perfil voltamétrico das nanopartículas de Pt quando etanol é adicionado ao sistema. Assim como nas nanopartículas core-shell, percebe-se que as correntes da região de hidrogênio são parcialmente inibidas, além da observação do aparecimento de dois picos de oxidação.

Quando comparamos os perfis voltamétricos das nanopartículas core-shell Au@Pt e Pt após adição de etanol, percebemos similaridade, embora se observe que os picos de oxidação são antecipados entre 20 e 50 mV para Au@Pt. Este resultado é importante, pois sugere que há alteração nas características das superfícies de platina quando nas imediações de átomos de ouro.

4.5. Oscilações no Sistema Etanol – Pt

Na figura 17(a) é mostrada uma série temporal obtida a $474 \mu\text{A cm}^{-2}$ e com concentração de etanol de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Experimentos similares são mostrados na sequência 17(b) - 17(c) para densidades de corrente de $569 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $759 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente.

Figura 17 – (a), (b) e (c) Séries temporais obtidas com densidades de correntes $474 \mu\text{A cm}^{-2}$, $569 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $759 \mu\text{A cm}^{-2}$ respectivamente, contendo nanopartícula de Pt na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



A exemplo do sistema Au@Pt, conforme as correntes aumentam as oscilações tornam-se mais rápidas e as amplitudes da oscilação aumentam. Apesar de quantitativamente diferentes, as três séries mostram semelhanças. As oscilações de potencial não apresentam um período característico. À medida que as séries evoluem o período das oscilações torna-se cada vez maior. Quando comparamos as séries temporais das nanopartículas Au@Pt e Pt, notamos similaridades, embora uma diferença seja observada: as densidades de correntes são diferentes; as nanopartículas core-shell Au@Pt apresentam caráter oscilatório em densidade de correntes mais altas que as observadas para Pt.

Outro fator peculiar que diferencia a nanopartícula Au@Pt e Pt é que estas diferenças estão primeiramente associadas a dispersão das amostras analisadas, como já foi discutido nas imagens de MET e MEV as nanopartículas Au@Pt apresentam uma boa dispersão, isto foi claramente observado pelas imagens obtidas na caracterização física e também quando comparamos a sua forma, as nanopartículas Au@Pt apresentam nanodendritos, (ou seja, apresentam um formato parecido com uma lã ao redor do núcleo) enquanto que as nanopartículas de Pt apresentam uma forma totalmente esférica. Estas diferenças são observadas nas densidades de correntes que foram discutidas acima.

5. CONCLUSÕES

- ✓ Nanopartículas core-shell Au@Pt foram sintetizadas, isto foi comprovado pela caracterização física.
- ✓ Experimentos eletroquímicos na presença de etanol demonstraram que são obtidas oscilações de potencial através das nanopartículas Au@Pt.
- ✓ Também foram feitos experimentos eletroquímicos com nanopartículas de Platina policristalina afim de comparar os resultados entre uma nanopartícula core-shell e uma nanopartícula policristalina.
- ✓ O que se observou para as nanopartículas Au@Pt é que as condições da superfície estão continuamente mudando e que possivelmente, há mais de um intermediário operando nas vias reacionais do etanol durante as séries temporais.
- ✓ Por esta razão, o sistema Au@Pt – etanol apresenta comportamento caótico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CAMARA, G. A.; IWASITA, T., *Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration*. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 578(2), p. 315–321, **2005**.
- [2] CAMARA, G. A.; LIMA, R. B.; IWASITA, T., *The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy*. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 585(1), p. 128–131, **2005**.
- [3] KRISCHER, K.; Varela, H., *Oscillations and Other Dynamic Instabilities*. In: *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*. Eds.: W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger. John Wiley & Sons, Chichester, v. 2, part 6, **2003**.
- [4] KRISCHER, K., *Spontaneous formation of spatio-temporal patterns at the electrode/electrolyte interface*. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 501(1): p. 1-21, **2001**.
- [5] MAZOUZ, N.; KRISCHER, K., *A Theoretical Study on Turing Patterns in Electrochemical Systems*. Journal of Physical Chemistry. B, v. 104(25), p. 6081–6090, **2000**.
- [6] KRISCHER, K., *Nonlinear Dynamics in Electrochemical Systems*. In: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Ed.: Richard C. Alkire. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v. 8, **2002**.
- [7] CAPON, A.; PARSONS, R., *The Oxidation of Formic Acid at Noble Metal Electrodes: I. Review of Previous Work*, Journal Electroanalytical Chemistry, v. 44, p. 1-7, **1973**.
- [8] WOJTOWICZ, J., *Oscillatory Behavior in Electrochemical Systems*. Modern Aspects of Electrochemistry, J. O'M. Bockris and B. E. Conway, v.8 p. 47, Ed. Plenum Press New York, **1972**.
- [9] KOPER, M. T. M., *Oscillations and Complex Dynamical Bifurcations in Electrochemical Systems*. Advances in Chemical Physics v. 92, I. Prigogine and S. A. Rice, p. 161, Ed. John Wiley & Sons, **1996**.

- [10] KOPER, M. T. M.; SLUYTERS, J. H., *Electrochemical Oscillators: Their Description Through a Mathematical Model*. Journal Electroanalytical Chemistry, v. 303, p. 73-94, **1991**.
- [11] STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; KOPER, M. T. M., *Mechanistic Classification of Electrochemical Oscillators - An Operational Experimental strategy*. Journal Electroanalytical Chemistry, v. 478, p. 50-66, **1999**.
- [12] KISS, F. D., *Efeitos de dimensão nas propriedades físicas e processos de adsorção em nanopartículas de prata*. Tese de doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2010**.
- [13] KISS, F. D.; MIOTTO, R.; FERRAZ, A. C., *Size effects on silver nanoparticles' properties*. Nanotechnology, 22(27):275708, **2011**.
- [14] MIOTTO, R.; KISS, F. D.; FERRAZ, A. C., *Changes in a nanoparticle's spectroscopic signal mediated by the local environment*. Nanotechnology, 23(48):485202, **2012**.
- [15] STRANIK, O.; SCHNEIDER, T.; JAHR, N.; WIRTH, J.; GARWE, F.; CSAKI, A.; FRITZSCHE, W., *Bioanalytics using single plasmonic nanostructures*. Proc. SPIE, 8595:85950C–85950C–7, **2013**.
- [16] LU, L.H.; SUN, G.Y.; ZHANG, H.J.; WANG, H.S.; XI, S.Q.; HU, J.Q.; TIAN, Z.Q.; CHEN, R., *Fabrication of core-shell Au–Pt nanoparticle film and its potential application as catalysis and SERS substrate*, Journal of Materials Chemistry v. 14, p.1005, **2004**.
- [17] ZHANG, J.; LIMA, F. H. B.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; WANG, J. X.; ADZIC, R. R., *Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for O₂ reduction*. The Journal Physical Chemistry B, v. 109, p. 22701-22704, **2005**.
- [18] HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K., *Theoretical surface science and catalysis -Calculations and concepts*. Advances in Catalysis, v. 45, p. 71-129, **2000**.

- [19] GREELEY, J.; NØRSKOV, J. K.; MAVRIKAKIS, M., *Electronic structure and catalysis on metal surfaces*. Annual Review of Physical Chemistry, v. 53, p. 319-348, **2002**.
- [20] ZHANG, J.; VUKMIROVIC, M. B.; XU, Y.; MAVRIKAKIS, M.; ADZIC, R. R., *Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates*. Angewandte Chemie International Edition, v. 44, n.14, p. 2132- 2135, **2005**.
- [21] MAVRIKAKIS, M.; HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K., *Effect of strain on the reactivity of metal surfaces*. Physical Review Letters, v. 81, p. 2819-2822, **1998**.
- [22] ADZIC, R. R.; LIPKOWSKI, I.; ROSS, P.N., *Recent advances in the kinetics of oxygen reduction*. Electrocatalysis. New York: Wiley, p. 197-242, **1998**.
- [23] ZHANG, J.; MO, Y.; VUKIMIROVIC, M. B.; KLIE, R.; SASAKI, K.; ADZIC, R. R., *Platinum monolayer electrocatalysts for O₂ reduction: Pt monolayer on Pd(111) and on carbon-supported Pd nanoparticles*. The Journal Physical Chemistry B, v. 108, p. 10955- 10964, **2004**.
- [24] PENG, Z.; YANG, H., *Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property*, Nano Today, v. 4, p. 143-164, **2009**.
- [25] MALISKA, A. M., *Microscopia eletrônica de varredura*. Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de caracterização micro estrutural e análise de imagens. Apostila, p.1-98, **2003**
- [26] GALLETI, S. R., *Introdução à microscopia eletrônica*. Biológico, São Paulo, v.65, n.1/2, p.33-35, jan. /dez., **2003**.
- [27] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G., *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: Edipucrs, **2007**.

[28] FARIAS, M. J. S.; CAMARA, G. A.; TANAKA, A. A., *Electrooxidation of isotope-labeled ethanol: a FTIRS study*. Journal of Solid State Electrochemistry, v. 11, p. 1465-1469, **2007**.

[29] GIZ, M. J., CAMARA, G. A., *The ethanol electrooxidation reaction at Pt (1 1 1): The effect of ethanol concentration*. Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 625, p. 117-122, **2009**.

[30] EISWIRTH, M.; KRISCHER, K.; ERTL, G, *Transition to chaos in an oscillating surface reaction*. Surface Science v. 202, p. 565-591, **1988**.