

J. SIMÃO

Universidade do Minho, Braga

M. HELENA LOPES

Laboratório Ferreira da Silva

Faculdade de Ciências

Universidade do Porto



ESTUDOS CICLO-VOLTAMÉTRICOS DO SISTEMA Pd(II)/Pd(0) NO ELÉCTRODO DE CARBONO VÍTREO

Estuda-se o comportamento electroquímico do sistema Pd(II)/Pd(0) no eléctrodo de carbono vítreo a partir dos meios aquosos perclorato, acetato e nitrato.

Verifica-se que o paládio depositado no ciclo catódico não é redissolvido no ciclo anódico seguinte, pelo que, após alguns ciclos, o eléctrodo de carbono vítreo se comporta como um eléctrodo de paládio.

Dá-se particular atenção à fixação e consequente libertação do oxigénio, admitindo-se nesse contexto que o próprio eléctrodo de carbono vítreo, na presença do Pd depositado, deve ser reactivo.

Finalmente, sugere-se que em meio acético a espécie electroquimicamente activa é o PdAc₂.

Uma versão preliminar deste trabalho foi apresentado no 2.º Encontro Nacional de Electroquímica (comunicação C7) realizado em Coimbra (1981).

Dado o grande interesse do paládio como catalisador dum elevado número de reacções químicas, tanto em meio aquoso como noutros meios, propusemo-nos estudar o comportamento electroquímico do sistema Pd(II)/Pd(0) no eléctrodo de carbono vítreo a partir de soluções não aquosas, em particular em soluções de ácido acético anidro. Pretendia-se, igualmente, colher informações sobre a natureza das espécies de Pd existentes naquelas soluções. Tendo encontrado algumas dificuldades na referenciação dos resultados que iam sendo obtidos, tentámos soluções aquosas a fim de conseguir um comportamento referencial que permitisse uma transição gradual para os meios não aquosos.

Sabe-se, por estudos recentes [1,2] do sistema Pd(II)/Pd(0) em soluções aquosas, que, em meio clorídrico, o Pd(II) forma vários clorocomplexos [Pd Cl_x]. Estes complexos estão em equilíbrio uns com os outros, sendo o [Pd Cl₂] a espécie redutível. É objecto deste trabalho o estudo do comportamento electroquímico do Pd(II) nos meios perclorato, acetato e nitrato, no eléctrodo de carbono vítreo. Em qualquer dos casos, começou-se por usar soluções aquosas dos respectivos sais (perclorato de lítio, acetato de sódio e nitrato de sódio), acidificando, em seguida, com os correspondentes ácidos.

APARELHAGEM E REAGENTES

Utilizou-se o Programador Universal modelo 175 da PAR, acoplado ao modelo 174-A da mesma firma, e a um registador Houston 2000 Omnigraphic. Usou-se uma célula de três eléctrodos, termostatada a 25,0 ± 0,1°C. O eléctrodo auxiliar era uma vareta de grafite e o de referência era o eléctrodo de calomelanos saturado (SCE).

As soluções de Pd(II), geralmente 10⁻³ M, obtinham-se a partir de nitrato de paládio. Todos os outros reagentes eram de grau *pro-analisi*. Os electrólitos de suporte (geralmente com concentração 1 M) eram CH₃COONa, NaNO₃, LiClO₄. Todas as soluções foram feitas em água previamente desionizada e, depois, bidestilada.

Ao serem preparadas, as soluções de paládio eram límpidas, mas, passada cerca de uma hora, notava-se o aparecimento dum precipitado gelatinoso e acastanhado, por vezes preto. Antes das medições, as soluções eram desoxigenadas, fazendo borbulhar azoto purificado de modo a ficar isento de oxigénio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos três meios estudados, o comportamento do Pd(II) apresenta uma característica comum: Pd(II) reduz-se, durante o ciclo catódico, para potenciais que precedem a libertação de hidrogénio, mas não se redissolve no ciclo anódico subsequente. Se este ciclo for levado a potenciais suficientemente positivos, há deposição de oxigénio que é fixado pelo Pd com formação de um óxido.

Como consequência, à medida que os ciclos se sucedem, o Pd vai-se acumulando no eléctrodo de carbono vítreo por forma que este acaba por se comportar como se fosse um eléctrodo de paládio. De facto, os ciclovoltagramas obtidos assemelham-se aos descritos na literatura para eléctrodos de camada fina de paládio [3].

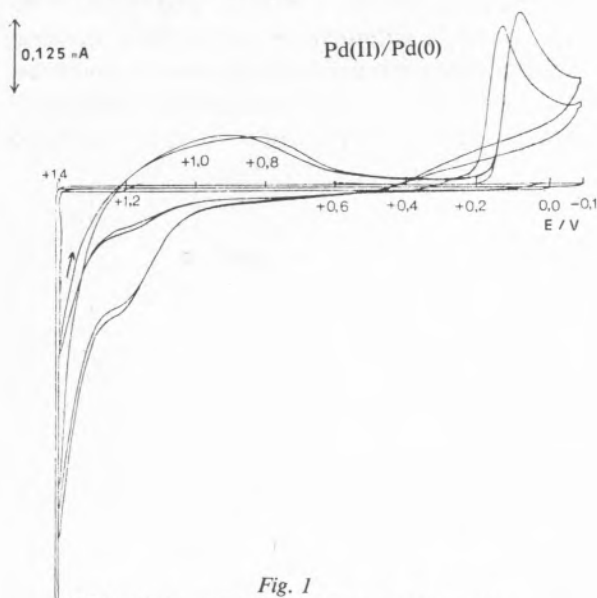


Fig. 1
Ciclovoltagramas do Pd(II) em LiClO_4 1 M.
 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-3} M, $\nu = 100$ mV/s

A fig. 1 mostra o pico de deposição do Pd(II) em meio perclorato e pode observar-se a típica sobreposição das linhas, característica da nucleação. Mas também aqui se não vê a redissolução do paládio depositado.

A fig. 2 mostra uma família de ciclovoltagramas do Pd(II) em acetato de sódio 1 M (solução neutra). Observa-se o pico de deposição do Pd(II) a $-0,47$ V (vs. SCE).

Logo que esta deposição se começa a dar, observa-se no ciclo anódico seguinte um aumento de intensidade da corrente a partir de $+1,0$ V, aumento que se acentua à medida que a quantidade de Pd

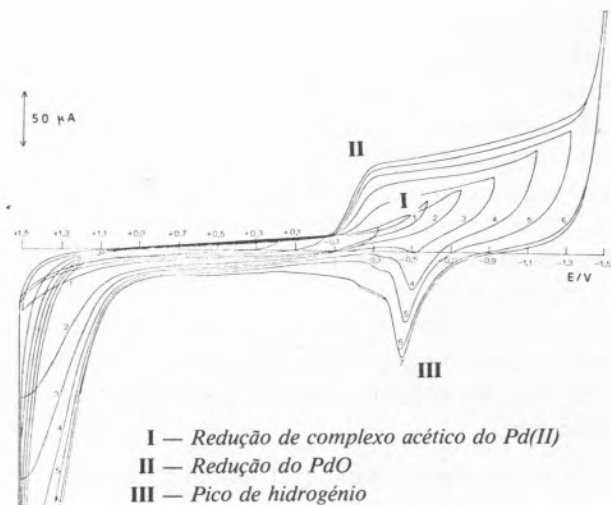


Fig. 2
Ciclovoltagramas do Pd(II) em NaCH_3COO 1 M, com diferentes inversões catódicas dos ciclos.
 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-3} M, $\nu = 100$ mV/s

sobre o eléctrodo vai sendo maior. Simultaneamente, aparece na varredura catódica a corrente correspondente à libertação do oxigénio.

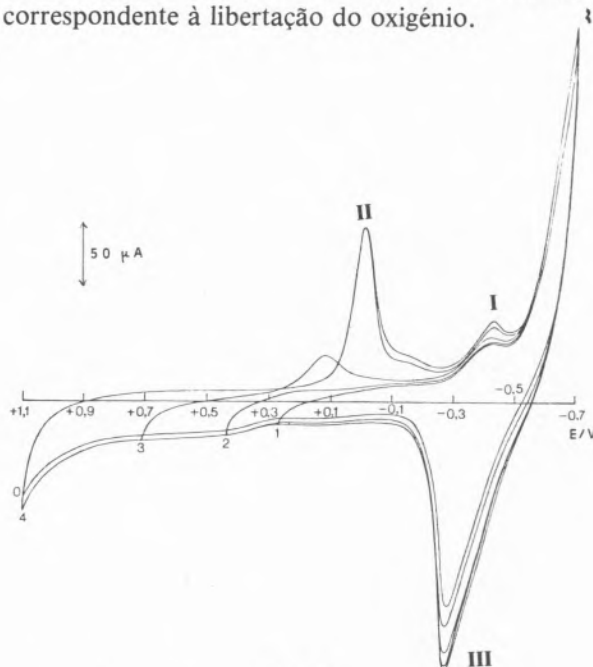


Fig. 3
Ciclovoltagramas do Pd(II) em NaCH_3COO 1 M, com diferentes inversões anódicas dos ciclos. Identificação dos picos como na fig. 2
 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-3} M, $\nu = 100$ μV/s

A fig. 3 mostra como este pico catódico de libertação do oxigénio depende do potencial de inversão do ciclo anódico. A sua intensidade também depende, naturalmente, da quantidade de Pd depositado sobre o eléctrodo de carbono vítreo.

Quando se leva a inversão catódica a potenciais suficientemente negativos ($-0,6$ V), aparece a onda correspondente ao hidrogénio (que pode ser adsorvido ou incorporado no paládio, ou mesmo libertado na forma de gás) e surge, então, no ciclo anódico seguinte, o pico anódico correspondente à sua oxidação. O potencial destes picos do hidrogénio desloca-se para valores mais positivos à medida que se acidifica a solução.

Em meio nitrato, o comportamento do sistema não é essencialmente muito diferente do meio acético. Há, no entanto, algumas particularidades a salientar:

- 1 — Aparecimento dum pico anódico a $+0,8$ V que parece estar relacionado com o pico catódico a $+0,4$ V (figs. 4 e 5);
- 2 — À medida que a inversão do ciclo anódico se vai fazendo a potenciais cada vez mais posi-

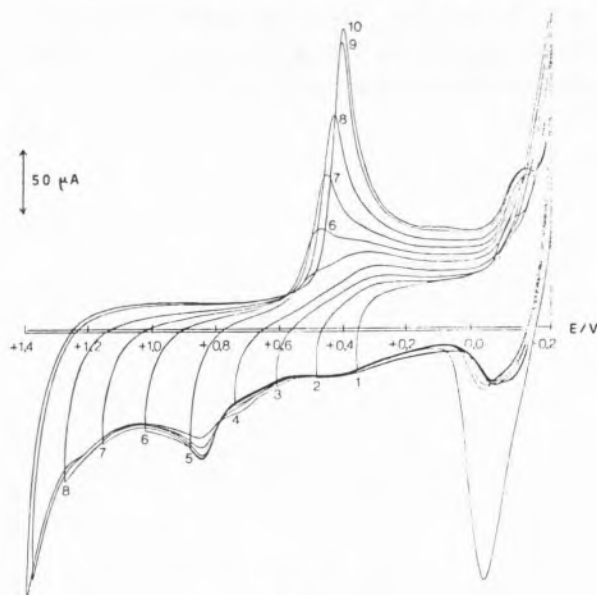


Fig. 4

Ciclovoltamogramas do Pd(II) em NaNO_3 1 M, com diferentes inversões anódicas dos ciclos.

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-3} M, $v = 100$ mV/s

tivos, o pico correspondente à redução do óxido formado cresce e desloca-se para potenciais ligeiramente mais negativos, o que sugere uma estabilização do óxido formado (fig. 4);

- 3 — Desdobramento do pico do oxigénio em dois quando a inversão do ciclo anódico se faz para além de $+1,0$ V. Parece mesmo haver uma sobreposição dos dois picos (fig. 5).

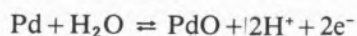
Tal como em meio acético, também aqui, quando

se acidula o meio, os potenciais dos picos deslocam-se em sentido positivo.

Do que acaba de dizer-se parece poder concluir-se que a partir das soluções estudadas (perclorato, acetato e nitrato) o paládio depositado sobre o eléctrodo de carbono vítreo não é removido no ciclo anódico, pelo menos na sua maior parte.

Daí que, em ciclos sucessivos, vá aumentando a quantidade de paládio sobre o eléctrodo. Uma vez que esse depósito é constituído por pequenos núcleos dispersos [1], não é difícil atribuir a um eléctrodo desta natureza especiais propriedades catalíticas.

Durante o ciclo anódico, o paládio fixa oxigénio segundo a reacção



O oxigénio é, depois, libertado, pela reacção inversa, no ciclo catódico. A permanência do eléctrodo em potenciais positivos estabiliza o óxido formado, dificultando, por consequência, a reacção de decomposição correspondente, o que explica o

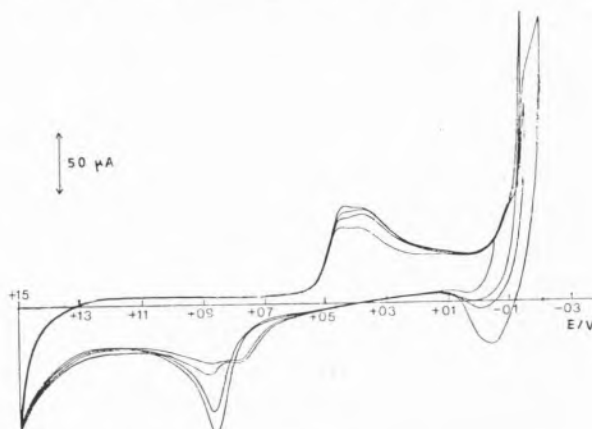


Fig. 5

Ciclovoltamogramas do Pd(II) em NaNO_3 1 M, mostrando o desdobramento do pico catódico do oxigénio.

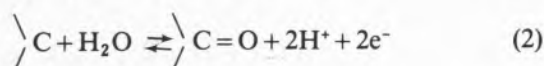
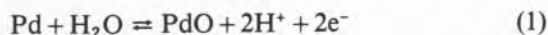
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-3} M, $v = 100$ mV/s

observado deslocamento daquele pico para potenciais mais negativos.

Para obter, em meio acetato, a deposição de oxigénio, é preciso levar o potencial anódico a valores bastante mais positivos do que nos outros meios. Talvez esse facto esteja relacionado com a possível ocorrência da reacção de Kolbe do ião acetato, a qual, no eléctrodo de Pt, se dá para os potenciais a que, nos outros meios, costuma notar-se a deposição do oxigénio [4].

No que se refere ao desdobramento do pico catódico do óxido em meio nitrato, poderíamos tirar duas conclusões:

- 1.^a — Ambos os picos se devem atribuir à redução do óxido formado no eléctrodo durante o ciclo anódico anterior;
- 2.^a — Está-se em presença de dois compostos de oxigénio diferentes, um dos quais seria com o paládio e o outro com o carbono do eléctrodo, formados segundo:



Esta segunda conclusão, no que diz respeito aos compostos com o carbono, parece ser apoiada por estudos de LASER e ARIEL [5], que mostraram que no eléctrodo de carbono vítreo se podem formar, por oxidação, certos grupos superficiais, por exemplo, grupos carbonilo, os quais poderão ser subsequentemente reduzidos para potenciais de eléctrodo mais negativos.

No entanto, uma vez que estes picos não surgem no eléctrodo de carbono vítreo senão após a deposição do paládio, pode dizer-se que o aparecimento do grupo CO na superfície do eléctrodo resulta de uma oxidação do carbono vítreo catalisada pelo paládio ali presente.

Poder-se-á pôr o problema de saber se, por oxidação do carbono vítreo no ciclo anódico, se forma o grupo C=O na estrutura do eléctrodo, ou se se liberta o monóxido de carbono que ficaria adsorvido na superfície do paládio segundo uma relação Pd:CO de 1:1 ou 2:1



ou ambas simultaneamente.

Estudos de GOSSNER e MIZERA [6] sobre a influência do CO adsorvido num eléctrodo de uma liga de Au e Pd, mostram que, numa solução saturada com CO, o pico de dessorção do oxigénio também se desdobra em dois, concluindo daí que o CO é adsorvido somente pelo paládio e que, sobre a superfície deste, o CO e o oxigénio formam domínios separados, o que explicaria o aparecimento dos dois picos. No entanto, tendo em consideração que em meio

nítrico se obtêm voltamogramas que sugerem a existência dum par redox irreversível, quando se faz a inversão anódica ao potencial +1,0 V (vs, SCE), e que aparece um segundo pico catódico a potencial mais positivo quando a inversão do ciclo anódico se faz a potencial mais elevado, talvez seja de atribuir o referido par redox ao grupo carbonilo, sendo o pico mais anódico o do óxido de paládio. Além disso, se se tratasse do CO adsorvido pelo Pd, ele iria competir com a fixação do oxigénio directamente sobre a superfície daquele metal. No entanto, o voltamograma obtido (fig. 6) mostra que os dois picos crescem simultaneamente à medida que a quantidade de Pd depositado aumenta, o que parece desfavorecer a hipótese da adsorção do CO.

IDENTIFICAÇÃO DO PICO DE REDUÇÃO DO Pd(II) EM MEIO ACÉTICO

Fizemos, com este objectivo, uma série de ensaios com diferentes concentrações de Pd(NO₃)₂, todas maiores do que 10⁻³ M. Isto só foi possível em meio acetato, porque o Pd(NO₃)₂ não é suficientemente solúvel nos outros meios.

Embora a variação da intensidade do pico de redução do paládio com a concentração não fosse

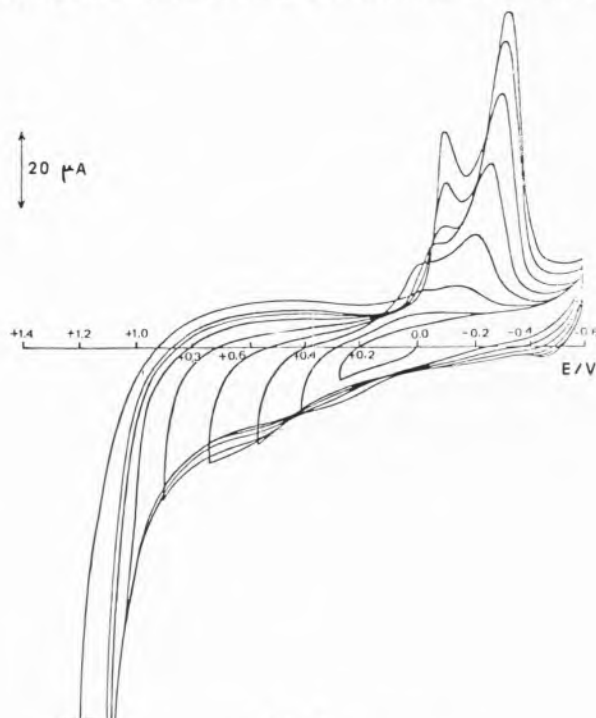


Fig. 6

Ciclovoltamogramas do Pd(II) em NaNO₃ 1 M, mostrando os dois picos catódicos do oxigénio. Pd(NO₃)₂ 10⁻³ M, v = 100 mV/s

uma função linear, ela era, contudo, suficientemente nítida para permitir a sua identificação.

Em seguida, estudámos a variação do potencial deste pico com o pH, acidulando as soluções com CH_3COOH e, também, com HNO_3 . A variação observada (fig. 7) é igual a 53 mV por unidade de

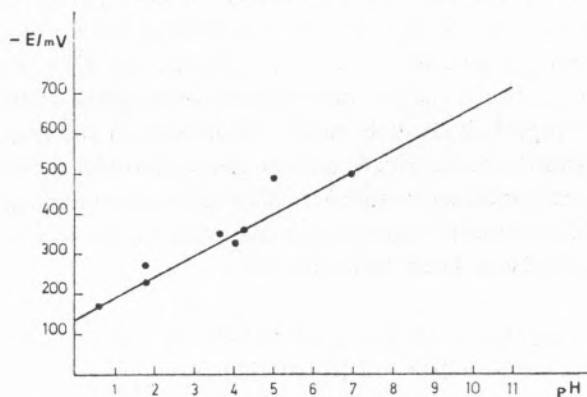
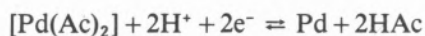


Fig. 7

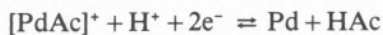
Potencial do pico de redução do Pd(II) em função do pH da solução.

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

pH, valor que fica compreendido entre $\Delta E/\Delta \text{pH} = 60 \text{ mV}$ correspondente a uma reacção em que entram dois protões:



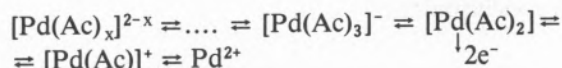
e $\Delta E/\Delta \text{pH} = 30 \text{ mV}$ para uma reacção em que entra um protão



mas muito mais próximo da primeira.

Tendo em consideração a elevada concentração do ião Ac^- nas soluções acéticas, pode admitir-se que a espécie predominante de paládio em solução seja um acetatocomplexo de fórmula genérica

$[\text{Pd}(\text{Ac})_x]^{2-x}$, em equilíbrio com outras espécies:



sendo a espécie redutível $[\text{Pd}(\text{Ac})_2]$.

Este trabalho insere-se nas actividades da Linha 3 do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto (INIC).

Recebido 8.Abril.1982

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.F. BELL, J.A. HARRISON, *J. Electroanal. Chem.*, **41**, 15, (1973).
- [2] J.A. HARRISON, R.P.Y. HILL, J. THOMPSON, *J. Electroanal. Chem.*, **47**, 431 (1973).
- [3] J. HORKANS, *J. Electroanal. Chem.*, **106**, 245 (1980).
- [4] R. WOODS in *Electroanalytical Chemistry*, Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker, vol. 9, pág. 76.
- [5] D. LASER, M. ARIEL, *J. Electroanal. Chem.*, **52**, 291 (1974).
- [6] K. GOSSNER, E. MIZERA, *J. Electroanal. Chem.*, **98**, 37 (1979).

ABSTRACT

Cyclo-voltammetric studies of the Pd(II)/Pd(0) system on the Glassy Carbon Electrode.

The electrochemical behaviour of the system Pd(II)/Pd(0) on the glassy carbon electrode is studied in aqueous media of perchlorate, acetate and nitrate.

It is observed that the palladium deposited in the cathodic cycle is not dissolved in the following anodic cycle; as a result, the glassy carbon electrode, after a few cycles, behaves as a palladium electrode.

Special attention is paid to the adsorption-desorption of oxygen; in this context it is considered that the glassy carbon electrode, in the presence of deposited palladium, must be reactive. Finally, it is suggested that the electrochemically active species, in acetic media, is PdAc_2 .