

Efeito da temperatura na dinâmica oscilatória da eletrooxidação de metanol sobre platina.

André L. Martins (IC), Hamilton Varela* (PQ)

*varela@iqsc.usp.br

Instituto de Química de São Carlos, USP, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil.

Palavras Chave: oscilações, auto-organização, metanol.

Introdução

A eletrooxidação de metanol é certamente uma das reações mais importantes no contexto eletrocatalítico, dentro do qual vem sendo bastante estudada recentemente. Por outro lado, pouco se conhece sobre os detalhes e complicações peculiares dessa reação. Estudos motivados pelo entendimento dos processos não-lineares envolvidos são ainda escassos e poucas são as contribuições devotadas ao entendimento de fenômenos como auto-organização temporal dessa reação.

O presente trabalho tem como objetivo investigar a influência da temperatura na dinâmica oscilatória da reação de eletrooxidação de metanol sobre platina, e o seu efeito nas instabilidades temporais do sistema.

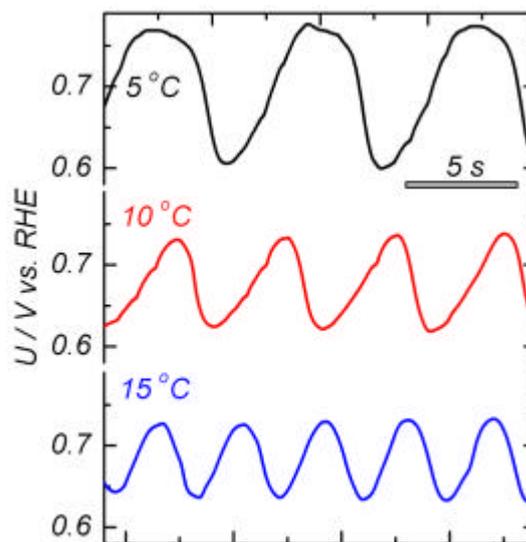
Resultados e Discussão

O sistema foi inicialmente estudado através de varreduras quase-estacionárias de potencial ($dU/dt = 5 \text{ mVs}^{-1}$) e corrente ($dI/dt = 0,2 \text{ } \mu\text{As}^{-1}$) em diferentes temperaturas. Oscilações foram observadas em experimentos estacionários sob ambas as formas de controle. Em linhas gerais, com um aumento da temperatura sob controle galvanodinâmico observou-se: uma tendência à diminuição da faixa de corrente na qual as oscilações existem, além de uma pequena variação na amplitude do potencial. Ilustra-se na Figura 1 o efeito primário do aumento da temperatura após o nascimento do ciclo limite sob controle galvanostático, i.e., uma considerável diminuição do período de oscilação com um aumento de temperatura. Tendência essa válida não apenas no caso das oscilações quase-harmônicas ilustradas na Figura 1, mas também nas do tipo relaxação, encontradas a valores mais altos de corrente. Assumindo que a frequência de oscilação é influenciada por parâmetros de ativação, obteve-se uma energia de ativação de $45\text{-}50 \text{ kJmol}^{-1}$.

Parâmetros de ativação também foram estimados através de experimentos voltamétricos em função da temperatura. Assumindo mais uma vez dependência do tipo Arrhenius, valores da ordem de $30\text{-}35 \text{ kJmol}^{-1}$ foram encontrados, na faixa de potencial entre 725 e 825 mV vs. RHE, correspondente à região na qual instabilidades são observadas. A aparente discrepância entre as duas estimativas aponta para a

existência de diferentes processos a serem considerados entre os dois diferentes regimes.

Figura 1: Oscilações galvanostáticas em diferentes temperaturas, apresentando mudanças no período das oscilações. Eletrólito: $[\text{H}_3\text{COH}] = 0,68 \text{ M}$ e $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ M}$.



Conclusões

Estudou-se nesse trabalho a eletrooxidação de metanol sobre eletrodos de platina em função basicamente da temperatura. Oscilações de corrente e potencial foram obtidas em uma apreciável faixa de temperatura. Energias de ativação da ordem de $45\text{-}50 \text{ kJmol}^{-1}$ foram observadas para o ciclo limite. Valores consideravelmente menores resultaram de estimativas realizadas em condições voltamétricas ($30\text{-}35 \text{ kJmol}^{-1}$) na faixa de potencial entre 725 e 825 mV vs. RHE.

Agradecimentos

FAPESP (HV: 04/04528-0 e 05/52788-4, ALM: 05/02409-7).