

Eletroxidação oscilatória de metanol dosada com trifluorometanosulfonato

Graziela da C. A. Ferreira (IC), Bruno C. Batista (PG), Emerson Boscheto (PG), 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, metanol, trifluorometanosulfonato

Introdução

A oxidação eletrocatalítica de metanol vem sendo estudada há longo tempo devido a sua aplicabilidade em células a combustível, mais especificamente por ser uma molécula pequena, com considerável densidade de energia. Recentemente, tem sido dada grande atenção ao caráter oscilatório, de sistemas eletroquímicos, associado à presença de metanol [1]. Este trabalho tem como objetivo analisar o comportamento das oscilações eletroquímicas durante a oxidação de metanol em soluções contendo apenas o orgânico e um ânion aditivo.

Utilizou-se solução de HClO_4 $0,1\text{molL}^{-1}$ como eletrólito e metanol $0,1\text{molL}^{-1}$, dosada com o ânion trifluorometanosulfonato. Técnicas galvanostáticas foram utilizadas para a análise do sistema, empregando um eletrodo de trabalho de Pt policristalina em forma de disco, e um eletrodo reversível de hidrogênio como referência. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente ($25\pm 1^\circ\text{C}$).

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta oscilações para 4 condições experimentais diferentes: solução contendo apenas metanol e metanol contendo trifluorometanosulfonato nas concentrações $0,01\text{molL}^{-1}$, $0,1\text{molL}^{-1}$ e $0,5\text{molL}^{-1}$. Usou-se respectivamente as correntes de $0,8\text{mA}$, $0,7\text{mA}$, $0,3\text{mA}$ e $0,25\text{mA}$ nas 4 condições apresentadas. Inicialmente, antes de apresentar oscilações, o sistema passa por um período de indução cuja extensão depende da corrente aplicada de forma que quanto menor a corrente aplicada maior tal período. Em seguida, observam-se oscilações harmônicas e de período 1. Observa-se que as oscilações apresentam maior frequência nas situações em que a quantidade de trifluorometanosulfonato é menor. Finalmente, o sistema atinge a região de óxidos e deixa de oscilar.

Ao longo das séries, nota-se que as oscilações se desenvolvem com amplitudes mais próximas, até atingir um máximo de $0,3\text{V}$ de amplitude, aproximadamente.

Com o aumento da concentração do ânion, o comportamento oscilatório teve sua duração

diminuída. Houve também diminuição da frequência de oscilação e conseqüente aumento do período.

O efeito do aumento do período das oscilações com aumento da concentração do ânion é semelhante ao efeito causado pela diminuição da temperatura [2].

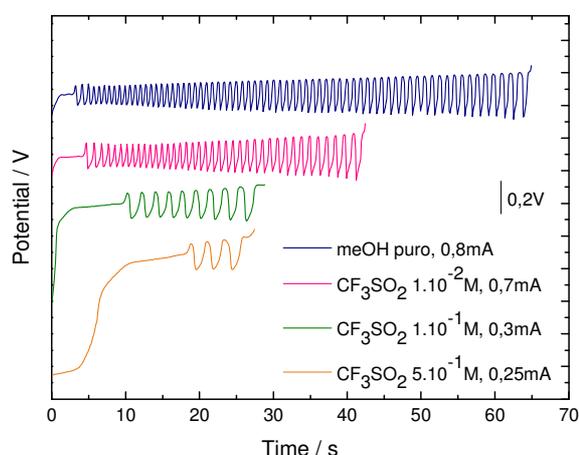


Figura 1. Curvas galvanostáticas obtidas durante a eletroxidação de metanol puro e dosado com CF_3SO_2^- em solução de HClO_4 $0,1\text{molL}^{-1}$.

Conclusões

Estudou-se neste trabalho o efeito da adição do ânion trifluorometanosulfonato na reação de eletroxidação oscilatória de metanol sobre eletrodos de platina policristalina. Em linhas gerais, observou-se que a presença do ânion resulta numa diminuição da frequência oscilatória, sinalizando uma forma experimental de controle das séries temporais.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelos auxílios e bolsas concedidos.

[1] M. Krausa, W. Vielstich. J. Electroanal. Chem. 399 (1995) 7.

[2] E.A. Carbonio, R. Nagao, E.R. Gonzalez, H. Varela, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 665.