

BRUNO CARREIRA BATISTA

Efeito do envenenamento superficial na dinâmica de osciladores
eletroquímicos: Experimentos, modelagem e simulações.

Tese apresentada ao Instituto de Química de São
Carlos da Universidade de São Paulo como parte
dos requisitos para a obtenção do título de Doutor
em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

São Carlos

2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meu irmão Leonardo, a minha mãe
Maria e à memória de meu pai Afonso

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Hamilton Varela por esses muitos anos de ensinamentos acadêmicos e humanistas, por compartilhar não apenas conhecimentos, mas sua filosofia e postura de trabalho e de fazer ciência. Pela oportunidade de trabalhar num grupo de excelência.

Aos meus familiares pelo apoio e carinho.

A todos os amigos, colegas e pessoas queridas com quem tive o privilégio de dialogar, conviver e colaborar: Amanda, André, Andressa, Aniéli, Betânia, Bi Wen Yan, Caio, Cristiane, Debora, Drielly, Eduardo Ciapina, Eduardo Machado, Elton, Emilia, Flávio, Guilherme, Gustavo Metzker, Jairo, Janaina, Jéssica, Leandro, Liliane, Lucélia, Marcio, Manuel, Marcelo, Marlene Bocchi, Mauricio, Murilo, Nickson, Orlando, Patricia, Rafael Frederice, Rafael Mori, Paulo, Ranylson, Regina, Renata, Roberto, Silvia, Viviana, Waldemir, Wilney.

Um agradecimento especial aos grandes amigos Daniel, Emerson, Graziela, Hyrla, Melke, Pietro e Raphael.

À Graziela por ceder parte de seus resultados experimentais para esta Tese.

Aos técnicos Jonas, Mauro e Valdecir por sua dedicação e amizade.

A todos os funcionários do IQSC.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

RESUMO

Comportamento oscilatório manifesta-se em diversas escalas da experiência humana estando presente desde sistemas vivos, como no caso dos ritmos biológicos, até estruturas artificiais como a evolução de preços na bolsa de valores. Em eletroquímica e, em particular, na área de eletrocatalise, oscilações de potencial do eletrodo ou corrente que flui através deste são facilmente observáveis, requerendo apenas condições simples de controle experimental como a aplicação de uma corrente constante ou a utilização de uma resistência externa. Diversos trabalhos na literatura exploram as especificidades do comportamento oscilatório durante a oxidação de moléculas orgânicas importantes para a tecnologia de células a combustível, como metanol, ácido fórmico, etanol, entre outros, algumas vezes fazendo uso de simulações com modelos específicos. Por outro lado, é interessante o uso de modelos gerais para que se possa entender como propriedades comuns a todos os sistemas oscilatórios como frequência oscilatória e amplitude estão relacionadas, por exemplo, com o envenenamento do eletrodo e a recuperação autocatalítica de sítios livres. O presente trabalho foi desenvolvido tanto no âmbito experimental investigando as propriedades da oxidação oscilatória de metanol e etanol, quanto com o uso de simulações utilizando modelos generalistas e avaliando o resultado da introdução de efeitos específicos como o bloqueio da superfície por um veneno catalítico e respectiva liberação através da oxidação da espécie. Determinou-se, especificamente para o estudo de simulação, que o aumento das constantes de bloqueio e oxidação relativas ao veneno produziu duplicação no número de bifurcações encontradas em regime potencioestático, e levou ao aumento da frequência e diminuição da amplitude oscilatórias em regime galvanostático. Ferramentas numéricas foram propostas e validadas para avaliar a velocidade de envenenamento e o grau de harmonicidade das séries temporais. Os experimentos oscilatórios com metanol e etanol revelaram que a primeira molécula apresenta oscilações de maior frequência e menor amplitude. Esse comportamento foi explicado pela maior velocidade de envenenamento observada para a reação de metanol e os resultados demonstraram experimentalmente os achados de simulação numérica. Finalmente, o efeito do bloqueio da superfície por ânions foi estudado através de análise numérica. Determinou-se que a diminuição do tempo total oscilatório quando da adição da espécie é função da maior velocidade de variação do potencial médio e uma expressão relacionando concentração do ânion e tal velocidade foi encontrada.

ABSTRACT

Oscillatory behavior can be seen at several levels of the human experience stemming from living systems, in the case of biological rhythms, to artificial structures such as the evolution of prices at the market stock. In electrochemistry and, particularly, in the field of electrocatalysis, oscillations of the electrode potential or current can be easily observed and requires only simple experimental control conditions such as applying a fixed value of current or through the use of an external resistance. Several studies found in the literature explore the specificities of oscillatory behavior found during the oxidation of organic molecules that are important for the development of the technology of fuel cells, such as methanol, formic acid, ethanol, among several others, some of those studies even making use of numerical simulations for specific models. On the other hand, it is interesting to explore general models that can embrace oscillatory properties that are common to several systems such as how frequency and amplitude relate to the dynamics of surface poisoning and the autocatalytic recovery of free sites. The work presented in this thesis was developed on an experimental basis with the investigation of oscillatory properties for the reactions of methanol and ethanol, as well as theoretical one, with the proposal and use of general models and the evaluation of specific effects such as surface blockage by a catalytic poison and surface recovery through its oxidation. The simulation study determined specifically that increasing the rates of surface blockage and poison oxidation would duplicate the amount of oscillatory regions found in the bifurcation diagrams for potentiostatic conditions. For the galvanostatic one, it was found that the increase in the rate of those velocities would increase the frequency of oscillations and decrease their amplitudes. Numerical tools were proposed and validated to evaluate the velocity of poisoning and the degree of harmonicity of the time series. Oscillatory experiments employing methanol and ethanol revealed that the first molecule display oscillations with higher frequency and lower amplitude than for ethanol. This behavior was explained by the greater degree of self-poisoning observed for the methanol reaction and the results were comparable to those found in the numerical study. Finally, the effect of a surface blocking anion was studied with the use of numerical analysis. It was determined that the decrease in total oscillatory duration when the anion was added was the result of a greater rate of change of the average potential. An expression relating both quantities was devised.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Relação entre produção de entropia e auto-organização.....	14
Figura 2 - Estado de um sistema em função do grau de afastamento do equilíbrio.	14
Figura 3 - Circuito equivalente para um sistema eletroquímico genérico.	17
Figura 4 – A) Curva estacionária de atividade do eletrodo, com formato N, em função do potencial aplicado. B) Curva N de atividade do eletrodo após adição de uma resistência externa. Os valores foram normalizados pela intensidade de pico.....	18
Figura 5 – Atividade total do eletrodo (azul), recobrimento com veneno catalítico (preto) e curva de atividade resultante (vermelho) em função do potencial da dupla camada. Os valores foram normalizados.	20
Figura 6 - A) Evolução do potencial e do recobrimento com um veneno catalítico durante um ciclo oscilatório. B) Ciclos de retro-alimentação responsáveis pelo comportamento.	21
Figura 7 - Voltamogramas cíclicos simulados para um oscilador eletroquímico do tipo HN-NDR utilizando A) modelo original e B) modelo modificado. No detalhe oscilações potencioestáticas obtidas com $U = 300$ e $\rho = 150$	30
Figura 8 - A) Curva de equilíbrio de φ , em função do potencial e resistência, para ambos os modelos e B) região de multi-estabilidade encontrada para φ_{EE}	33
Figura 9 - Diagramas de bifurcação U vs ρ para diversos conjuntos de valores k_{bloq} k_{ox} . A região em branco corresponde à presença de oscilações.	36
Figura 10 - Mapas potencioestáticos comparando o comportamento dos modelos original, à esquerda, e modificado, à direita, em função do potencial total U e da resistência ρ . (A,B) Mapas de amplitude, (C,D) Mapas de morfologia.	39
Figura 11 – Oscilações das variáveis φ , θ e c obtidas com o modelo modificado potencioestático usando k_{bloq} e k_{ox} iguais a 1. Os valores de $\{U,\rho\}$ foram $\{300,120\}$	40
Figura 12 - Oscilações da variável φ obtidas com o modelo modificado potencioestático usando k_{ox} igual a 1 e diversos valores de k_{bloq} . Os valores de $\{U,\rho\}$ foram $\{300,120\}$	41
Figura 13 - Mapas galvanostáticos identificando como as propriedades oscilatórias do modelo novo serão função da corrente aplicada e as constantes de adsorção (à esquerda) e dessorção do veneno catalítico (à direita). (A,B) Diagramas de estabilidade, (C,D) Mapas de morfologia, (E,F) Mapas de frequência e (G,H) Mapas de amplitude	46

Figura 14 – Evolução temporal do potencial do eletrodo ϕ , potencial médio integral $\phi_{m,integral}$ e aritmético $\phi_{m,aritm.}$ para A) $k_{bloq} = 1$; B) $k_{bloq} = 6$. Nas figuras C e D é representada a evolução do recobrimento com veneno para $k_{bloq} = 1$ e $k_{bloq} = 6$, respectivamente.	49
Figura 15 - Evolução temporal do potencial do eletrodo ϕ , potencial médio integral $\phi_{m,integral}$ e aritmético $\phi_{m,aritm.}$ para A) $k_{ox} = 1$; B) $k_{ox} = 20$. Nas figuras C e D é representada a evolução do recobrimento com veneno para $k_{ox} = 1$ e $k_{bloq} = 20$, respectivamente.	52
Figura 16 – Evolução da frequência oscilatória em função de k_{bloq} (A), k_{ox} (B); Evolução da amplitude oscilatória em função de k_{bloq} (C) k_{ox} (D); Evolução do potencial do eletrodo ϕ , potencial médio integral $\phi_{m,integral}$ e aritmético $\phi_{m,aritm.}$ para k_{bloq} (E) e k_{ox} (F).	54
Figura 17 – A) Variação imposta a k_{bloq} B) Resposta do potencial do eletrodo em face à perturbação.....	56
Figura 18 – A) Efeito da variação de k_{bloq} na região de potencial ascendente. B) Efeito da variação de k_{bloq} na região de potencial descendente. C) Efeito da variação de k_{ox} na região de potencial ascendente. D) Efeito da variação de k_{ox} na região de potencial descendente.....	57
Figura 19 – A) Efeito da variação de k_{bloq} na região ascendente de potencial. B) Efeito de k_{bloq} na taxa de variação do potencial em função do potencial, durante a curva ascendente. C) Evolução do recobrimento em função de k_{bloq} . D) Evolução da corrente faradaica em função de k_{bloq}	59
Figura 20 – Exemplo de curva relativa à derivada segunda do potencial para o valor final de k_{bloq} igual a 6.....	62
Figura 21 – Relação entre o valor de k_{bloq} inserido no modelo, e o valor aparente calculado usando a equação 4.12.....	63
Figura 22 – Oscilações galvanostáticas durante a oxidação de metanol, à esquerda, e etanol, à direita. As concentrações dos orgânicos utilizados foram (A, B) de $5 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$, (C,D) $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$, (E,F) 1 molL^{-1}	67
Figura 23 – Transientes de potencial obtidos após salto de polarização começando em 1.1V e avaliando diversos valores finais de polarização. Os experimentos foram realizados com metanol, à esquerda, e etanol, à direita. As concentrações utilizadas foram, para (A,C) $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$ e para (B,D) 1 molL^{-1}	70
Figura 24 – (A,B) Razão entre a corrente de máximo e a corrente de mínimo para diversos valores de potencial, durante saltos potencioestáticos obtidos para metanol e etanol nas concentrações de $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$ e 1 molL^{-1} . (C,D) Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mVs^{-1} durante a oxidação de metanol e etanol nas concentrações de $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$ e 1 molL^{-1}	71

Figura 25 – Oscilações galvanostáticas obtidas com corrente aplicada de 0,4mA para a reação de metanol $0,1\text{molL}^{-1}$ em platina policristalina. Eletrólito suporte HClO_4 $0,1\text{molL}^{-1}$. As concentrações de ânion apresentadas foram 0, 0,01, 0,1 e $0,5\text{molL}^{-1}$ 75

Figura 26 – Em cinza, destaque na região de oscilações simples obtidas nas mesmas condições indicadas na Figura 25 para as concentrações de ânion de A) 0; B) 0,01; C) 0,1 e D) $0,5\text{molL}^{-1}$. Os pontos em preto representam os valores de máximo e mínimo durante os ciclos oscilatórios ao longo das séries temporais. Em azul é mostrada a evolução do potencial médio integral e em vermelho o comportamento do potencial médio aritmético. 77

Figura 27 – Mapas representando a dependência de A) período de indução; B) tempo de duração das oscilações; C) velocidade de variação do potencial no tempo de indução e D) velocidade de variação do potencial médio durante o desenvolvimento das oscilações para 4 x 4 condições de corrente aplicada e concentração de ânion. 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores das constantes utilizadas no modelo	28
Tabela 2 - Valores do potencial médio aritmético ($\varphi_{m,aritm.}$), potencial médio integral ($\varphi_{m,integral}$), amplitude e a razão entre essas grandezas para oscilações galvanostáticas típicas com constante de adsorção igual a 1 ou 6.	51
Tabela 3 - Valores do potencial médio aritmético ($\varphi_{m,aritm.}$), potencial médio integral ($\varphi_{m,integral}$), amplitude e a razão entre essas grandezas para oscilações galvanostáticas típicas com constante de oxidação igual a 1 ou 20.	53
Tabela 4 – Tabela de valores de k_{bloq} e k_{ox} utilizados na simulação de transientes de constantes de velocidade.	56
Tabela 5 - Valores do período de indução e tempo total oscilatório em função da concentração do ânion para experimentos oscilatórios obtidos a 0,4mA.....	76

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 Preâmbulo: uma visão pessoal.....	13
1.2 Sistemas químicos e eletroquímicos	15
1.3 Instabilidades em sistemas eletroquímicos	16
1.4 Osciladores do tipo HN-NDR	19
1.5 O estudo experimental das reações de metanol e etanol	22
1.6 Metanol	22
1.7 Etanol	23
1.8 Estado-da-arte.....	24
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
2.1 Resultados numéricos e de simulação	27
2.1.1 O modelo e sua variante	27
2.1.2 Comparando os modelos	29
2.1.3 Análise de estabilidade	31
2.1.4 Mapas de parâmetros	37
2.1.5 Análise da frequência de Hopf galvanostática para o novo modelo	42
2.1.6 Resultados numéricos	45
2.1.7 Avaliando propriedades de séries temporais.....	47
2.1.8 Variações impostas a k_{bloq} e k_{ox}	55
2.1.9 Metodologia para avaliar o envenenamento aparente	60
2.1.10 Validação	61
2.1.11 Dependência com a corrente aplicada:	63
2.1.12 Conclusões parciais	64
2.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA AS REAÇÕES DE METANOL E ETANOL	65
2.2.1 Procedimento experimental	65
2.2.2 Resultados oscilatórios.....	66
2.2.3 Transientes de potencial	69
2.2.4 Conclusões parciais	72

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

