

EMERSON PAULINHO BOSCHETO

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO *IN SITU* E
ESPECTROMÉTRICO *ON LINE* DA ELETRO-OXIDAÇÃO
OSCILATÓRIA DE ÁLCOOIS SIMPLES SOBRE PLATINA

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 Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

São Carlos
2013

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na biblioteca do IQSC-USP

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à
versão original, sob a exclusiva responsabilidade do
autor.

São Carlos, 04 de setembro de 2013.

Emerson Paulinho Boscheto

Aos meus queridos pais,
Euclides L. Boscheto e Vaní M. Boscheto

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Hamilton pelo interessante tema do projeto e por ter proporcionado muito boas condições para realizá-lo.

Aos membros do Grupo de Eletroquímica do IQSC que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão deste trabalho, Jonas, Mauro, Maristela, Valdecir, Gabriel, Roberto, Melke, Raphael, Bruno, Maurício, Emília, Daniel, Liliane, Elton, Eduardo Machado, Eduardo Ciapina, Adriano, Manuel, Hyrla, Paulo, Natália, Andressa, Nickson, Marcelo, Cristiane, Graziela, Débora, Amanda, Orlando, Thairo, Elenice, Adriana, Vanessa, Aniéli, Waldemir, Jairo, Edivan, Wanderson, Drielly, Nyccolas, Alana, André, Gustavo, Pietro, José, Luiz, Janaína, Murilo, Emerson, Márcia, Patrícia, entre outros que me esqueci de registrar aqui.

Aos funcionários da secretaria de pós-graduação e das oficinas mecânica e de vidraria, sempre solícitos em ajudar.

Ao Prof. Rolf J. Behm e a todos os membros do Grupo de Eletrocatalise do Instituto de Química de Superfície e Catalise da Universidade de Ulm, em Ulm – Alemanha, principalmente, ao Dr. Zenonas Jusys pela ajuda com os experimentos.

Ao Otávio por toda a ajuda com minha estadia em Ulm.

À María, ao Konstantin e à Zezé pela ajuda e pelos momentos de descontração em Ulm.

Ao Bruno Batista pela ajuda nos experimentos e pelas muitas interessantes discussões.

Aos meus pais e à minha família pelo incentivo e apoio.

À Joana pelo companheirismo e suporte.

Ao povo brasileiro que por meio do CNPq financiou este trabalho.

RESUMO

Embora a entropia do universo evolua para um máximo, localmente, sistemas podem se ordenar às custas do maior desordenamento de suas vizinhanças. Assim, a formação espontânea de padrões temporais e espaciais tem sido observada em diferentes sistemas, incluindo os eletroquímicos. Neste trabalho foram estudadas as dinâmicas oscilatórias temporais de potencial desenvolvidas durante a eletro-oxidação galvanostática de metanol e etanol em meio ácido sobre eletrodos de platina. Como a técnica galvanostática informa apenas sobre a totalidade dos processos a ocorrer na interface eletrodo/solução, técnicas auxiliares devem ser empregadas em conjunto para obter informações a respeito dos processos individuais. Desta forma, as técnicas de espectroscopia de infravermelho *in situ*, em configuração de reflexão interna, e de espectrometria de massas *on line* foram utilizadas e permitiram alcançar as seguintes conclusões. Para a eletro-oxidação oscilatória de metanol, os resultados mostraram que (i) em média, o grau de recobrimento de monóxido de carbono linearmente adsorvido (θ_{CO_L}) decai continuamente ao longo do experimento oscilatório, sugerindo que um acúmulo de espécies oxigenadas adsorvidas desenvolve-se ao longo das oscilações de potencial e é o responsável pela deriva que age sobre o sistema; (ii) a variação negativa da posição da banda de CO_L com o aumento do potencial durante o período de indução sugere que não há tendência para formação de padrões ou ilhas de CO_{ads} previamente à observação de oscilações. Já os resultados da eletro-oxidação oscilatória de etanol mostraram (i) também uma queda contínua, em média, em θ_{CO_L} ao longo do tempo bem como um crescimento, em média, da população de acetato adsorvido; (ii) para a condição oscilatória estudada, a produção de CO_2 seguiu a mesma dinâmica temporal das oscilações de potencial, já a corrente iônica associada à produção de acetaldeído permaneceu estacionária dentro do regime oscilatório.

ABSTRACT

Although the entropy of the universe evolves to a maximum, locally systems can become ordered at the expense of greater disordering of their neighborhoods. Thus, the spontaneous formation of temporal and spatial patterns have been observed in different systems, including electrochemical ones. In this thesis, the temporal dynamics of potential oscillations developed during the galvanostatic electro-oxidation of methanol and ethanol in acid medium on platinum electrodes were studied. As the galvanostatic technique informs just about all the processes occurring at the interface electrode/solution auxiliary techniques should be employed together to obtain information about individual processes. Thus the techniques of *in situ* infrared spectroscopy, in configuration of internal reflection, and *online* mass spectrometry were used and allowed to reach at the following conclusions. For the oscillatory electro-oxidation of methanol the results showed that (i) on average, the coverage degree of linearly adsorbed carbon monoxide (θ_{CO_L}) decays continuously throughout the oscillatory experiment, suggesting that an accumulation of adsorbed oxygen species develops along the oscillations and causes the drift in the system, (ii) the negative change in the band position of CO_L with potential increasing during the induction period suggests that there is no tendency to pattern formation or islands formation of CO_{ads} prior to the observation of oscillations. Concerning the oscillatory electro-oxidation of ethanol the results showed that (i) there is also a continuous drop on average in θ_{CO_L} over time as well as an increase on average in the population of adsorbed acetate, (ii) for the oscillatory condition studied the production of CO_2 followed the same temporal dynamics of the oscillations of potential, while the ionic current associated with the production of acetaldehyde remained stationary inside the oscillatory regime.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** – Esquema ilustrando uma cadeia linear de influências (a) e um ciclo de retro-alimentação (b) entre variáveis internas de um sistema. 3
- Figura 2** – Ilustração de curvas estacionárias de corrente faradaica vs. potencial da dupla camada que apresentam ramos instáveis em forma de N (a) e de S (b). Em (a) círculos abertos representam estados estacionários estáveis e o preenchido um estado estacionário instável; a linha reta representa a variação da corrente total, I_T , para um potencial aplicado, U , com resistência, R_Ω , não nula. 6
- Figura 3** – Ilustração do mecanismo oscilatório simplificado em modo galvanostático através do acoplamento entre ciclos de retro-alimentação positiva e negativa. ϕ denota o potencial da dupla camada, U o potencial externamente medido e θ_{OH} e θ_{CO} os graus de recobrimento de espécies oxigenadas e de monóxido de carbono, respectivamente. Figura adaptada da referência [22]. 8
- Figura 4** – Diagrama de bifurcação (a) no plano de parâmetros adimensionais resistência, ρ , versus potencial aplicado, U , e (b) no plano de máximos da corrente faradaica, I_F , versus U , para $\rho = 106,63$. Os dados correspondem a simulações em um modelo genérico para um oscilador eletroquímico. Figura adaptada da referência [23]. 11
- Figura 5** – Oscilações de potencial observadas durante aplicação de $0,77 \text{ mA cm}^{-2}$ a sistema contendo $\text{HCHO } 0,1 \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ M}$ em contato com eletrodo de platina. Regiões destacadas em (a2) e (a3) correspondem a padrões com período-1 e em (a1) e (a4) para período-2. Figura adaptada da referência [24]. 12
- Figura 6** – Representações esquemáticas de células espectroeletroquímicas em configuração de reflexão (a) externa e (b) interna. ET: eletrodo de trabalho, EC: contra-eletrodo e ER: eletrodo de referência. Figura adaptada da referência [32]. 14
- Figura 7** – Uma ilustração típica dos componentes de um instrumento de EMED. Figura adaptada da referência [39]. 16
- Figura 8** – Esquema de célula espectro-eletroquímica utilizada para monitoramento *in situ* da interface eletrodo/solução pela técnica de espectroscopia de infravermelho EAIVIS em configuração RTA. 19
- Figura 9** – Diagrama esquemático da célula de fluxo utilizada para medidas simultâneas de EMED *on line* e EAIVIS-RTA *in situ*. Ent-1 e Ent-2 denotam duas entradas de solução possíveis. CE denota contra-eletrodo e ER eletrodo de referência. Flechas azuis indicam o sentido do fluxo de solução. Figura

adaptada da referência [49]. 23

Figura 10 – Voltamograma cíclico, a 25 mV s^{-1} , do eletrodo de trabalho (filme de Pt) em contato com solução de (a) H_2SO_4 0,5 M e (b) H_2SO_4 0,5 M + CH_3OH 0,1 M. As correntes foram normalizadas pela área real de 74 cm^2 . 28

Figura 11 – Esquema reacional simplificado para eletro-oxidação de metanol sobre eletrodos de Pt. Figura adaptada da referência [54]. 30

Figura 12 – (a) Oscilações de potencial durante a eletro-oxidação galvanostática de CH_3OH 0,1 M em meio de H_2SO_4 0,5 M sob densidade de corrente de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$; (b) intensidade integrada das bandas de CO_L (•), CO_B (▲) e formato (▪); (c) visão detalhada de duas regiões diferentes das oscilações de potencial dadas em (a). 34

Figure 13 – Evolução temporal de espectros EAIVIS, obtidos a partir da média de 60 s de coleta de interferogramas adquiridos com resolução temporal de 0,2 s e com resolução espacial de 8 cm^{-1} , resultando em 300 varreduras por espectro. Eletrólito: H_2SO_4 0,5 M + CH_3OH 0,1 M. Corrente aplicada: $0,20 \text{ mA cm}^{-2}$. 37

Figura 14 – Série de espectros, em unidades de absorvância, registrados simultaneamente às oscilações de potencial. Linhas tracejadas conectam máximos de ciclos de potencial com seus respectivos espectros. As resoluções espaciais e temporais foram 8 cm^{-1} e 500 ms, respectivamente. Eletrólito: H_2SO_4 0,5 M + CH_3OH 0,1 M. Corrente aplicada: $0,18 \text{ mA cm}^{-2}$. 40

Figura 15 – Oscilações (a) de potencial durante eletro-oxidação galvanostática de metanol; (b) da posição da banda; e (c) do recobrimento de CO_L , registrados simultaneamente com o experimento eletroquímico. Dados extraídos da Fig. 14. 41

Figura 16 – (a) Voltamograma base do filme de platina, depositado sobre o prisma de Si, em contato com HClO_4 0,5 M. Velocidade de varredura = 10 mV s^{-1} . Corrente normalizada pela área real de 4 cm^2 . Velocidade de fluxo de eletrólito $\approx 50 \mu\text{L s}^{-1}$; (b) Espectro obtido com o eletrodo saturado com CO_{ads} e polarizado a 50 mV em contato apenas com eletrólito, HClO_4 0,5 M. A soma entre a área da banda de CO_L com duas vezes a de CO_B resultou ser $4,44 \text{ cm}^{-1}$. O espectro de referência foi coletado com o eletrodo polarizado a 60 mV na presença apenas de eletrólito de suporte. 44

Figura 17: Evolução temporal do potencial (preto), posição da banda de CO_L (azul) e intensidades integradas de CO_L (vermelho), CO_B (verde) e formato (laranja) adsorvidos durante eletro-oxidação galvanostática de CH_3OH 0,1 M + HClO_4 0,5 M a $0,62 \text{ mA cm}^{-2}$ (aplicada em $t = 50 \text{ s}$). 45

- Figura 18** – (a) Visão ampliada da Fig. 17 e respectivos espectros na região de número de onda de (b) CO_L e (c) formato entre 130 e 140 s. 47
- Figura 19** – (a) Visão ampliada da Fig. 17 e respectivos espectros na região de número de onda de (b) CO_L e (c) formato entre 180 e 190 s. 48
- Figura 20** – Perfis temporais das oscilações de potencial (preto) observadas na Fig. 17 e suas derivadas (vermelho) com resolução temporal considerada (rtc) de (a) 60 e (b) 240 ms. 50
- Figura 21** – Perfis temporais das oscilações de potencial (preto) observadas na Fig. 17 e do negativo de suas derivadas (laranja) com resolução temporal considerada de (a) 60 e (b) 240 ms. 51
- Figura 22** – Representação da posição da banda de CO_L em função do potencial em três diferentes intervalos de tempo, no período de indução (verde), após o início (azul) e próximo do fim (vermelho) das oscilações. O coeficiente angular da reta pontilhada é de $-111.4 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ e o coeficiente angular das linhas tracejadas é de $29 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$. 53
- Figura 23** – Esquema ilustrando efeito da repulsão lateral na força de vibração de moléculas de CO adsorvidas. O tamanho das setas em verde indica a magnitude relativa da energia de vibração. 54
- Figura 24** – Varreduras positivas a 50 mV/s do potencial do eletrodo de Pt em contato com H_2SO_4 0,5M + H_2O_2 x mM, x = 0, 1, 2, 3, 4, 5. Potencial limite superior ou de reversão da voltametria (U_{rev}) = 0,8 V. 56
- Figura 25** – Varreduras, a 25 mV/s, de ida (a) e volta (b) do potencial do eletrodo de Pt na presença de H_2SO_4 0,5 M (linha tracejada) e de H_2SO_4 0,5 M + H_2O_2 1 mM (linha contínua). 57
- Figura 26** – Voltamogramas a 25 mV/s do eletrodo de platina em contato com (a) H_2SO_4 0,5 M + H_2O_2 0,001 M, (b) H_2SO_4 0,5 M + CH_3OH 0,1 M e varredura positiva, a 25mV/s, prevista e experimental (ver texto) do sistema misto H_2SO_4 0,5 M + H_2O_2 0,001 M + CH_3OH 0,1 M. 58
- Figura 27** – Oscilações de potencial sob corrente aplicada de 140 μA para (a) H_2SO_4 0,5 M + CH_3OH 0,1 M e (b) H_2SO_4 0,5 M + CH_3OH 0,1 M + H_2O_2 5 mM. 59
- Figura 28** – Amplitude máxima e número de ciclos para oscilações obtidas com os sistemas H_2SO_4 0,5 M + CH_3OH 0,1 M (círculos cheios) e H_2SO_4 0,5 M + CH_3OH 0,1 M + H_2O_2 0,005 M (círculos vazios) em função de corrente aplicada. 59
- Figura 29** – Ilustração de isotermas de adsorção de espécies oxigenadas sem (a) e com (b) a presença de peróxido de hidrogênio (linha tracejada) durante a eletro-oxidação de metanol. Isotermas do recobrimento de CO (linha mais

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:

