

Estudo Nanogravimétrico da Influência da PANI nas Instabilidades Cinéticas de Moléculas Orgânicas Pequenas

Tiffany Laila Ramos Guercia

Prof. Dr. André Henrique Baraldi Dourado

Prof. Dr. Hamilton Varela

Universidade de São Paulo

tifanylaila@usp.br

Objetivos

Estudar as instabilidades cinéticas envolvidas durante a eletro-oxidação de metanol e ácido fórmico sobre Pt, verificando a influência da matriz polimérica de polianilina (PANI).

Métodos e Procedimentos

Foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos específica da nanobalança, sendo o eletrodo de trabalho um cristal de quartzo recoberto por Pt, o contra-eletrodo uma placa de Pt e o eletrodo referência, o reversível de hidrogênio. Os experimentos foram realizados em solução aquosa contendo H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e metanol ou ácido fórmico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

A polianilina foi eletropolimerizada, em solução contendo H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e anilina $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, realizando 10 ciclos de voltametria cíclica (CV) de 0,05 a 1,10 V a 50 mV s^{-1} .

Resultados

A eletro-oxidação de metanol sobre Pt é conhecida por apresentar instabilidades cinéticas, que podem ser exploradas durante os processos de conversão de energia, para aumentar a vida útil do catalisador. A Figura 1a apresenta o transiente de potencial obtido a partir da eletro-oxidação de metanol sobre Pt em regime galvanostático, apresentando oscilações de frequência 0,3 Hz e amplitude de

200 mV. O perfil nanogravimétrico segue em fase com o potencial, com amplitude de 15 ng cm^{-2} .

A PANI é um polímero condutor utilizado na dispersão de catalisadores, na qual estudos prévios indicam que apresenta a capacidade de diminuir a forte adsorção de CO sobre Pt. A modificação do eletrodo a partir da eletropolimerização de PANI apresentou perturbação no mecanismo reacional do metanol sobre Pt. A Figura 1b ilustra a ausência das instabilidades cinéticas durante a varredura galvanodinâmica ($2 \mu\text{A s}^{-1}$) do sistema.

O ácido fórmico, assim como o metanol, apresenta instabilidades cinéticas sobre Pt. O transiente de potencial, presente na Figura 2a, demonstra o perfil oscilatório da eletro-oxidação da molécula em regime galvanostático, identificando uma frequência de 0,03 Hz e amplitude de 700 mV. A variação de massa no sistema apresentou perfil em fase com o potencial e uma amplitude de 8 ng cm^{-2} .

A inserção da matriz polimérica sobre o eletrodo durante a eletro-oxidação de ácido fórmico influenciou nas instabilidades cinéticas, como observado na Figura 2b. A frequência obtida nas oscilações de potencial em regime galvanostático é de 0,02 Hz e a amplitude de 400 mV. A variação de massa do sistema apresentou comportamento em fase com o potencial e amplitude de $1 \mu\text{g cm}^{-2}$.

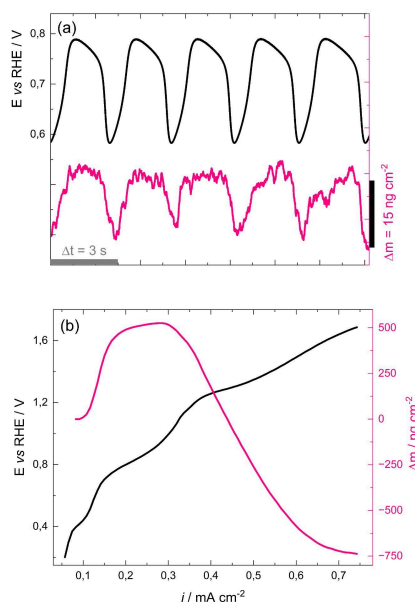


Figura 1: (a) Série temporal da eletro-oxidação de metanol sobre Pt, juntamente ao perfil nanogravimétrico. (b) Varredura galvanodinâmica da eletro-oxidação de metanol sobre o sistema Pt/PANI. Os resultados foram obtidos em solução aquosa contendo H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

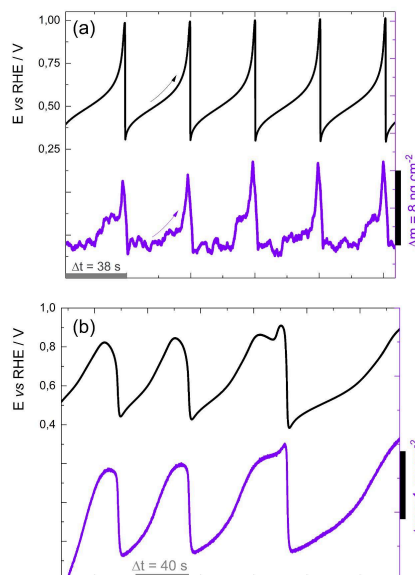


Figura 2: Série temporal da eletro-oxidação de ácido fórmico sobre (a) Pt, (b) Pt/PANI, juntamente ao

perfil nanogravimétrico. Os resultados foram obtidos em solução aquosa contendo H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido fórmico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Conclusões

A partir da série temporal da eletro-oxidação de metanol, obteve-se oscilações de potencial e de massa em fase, demonstrando o processo de auto-limpeza do catalisador. A modificação do eletrodo a partir da eletropolimerização de PANI permitiu constatar a influência sobre o mecanismo de eletro-oxidação de metanol, uma vez que não há a presença de instabilidades cinéticas.

O ácido fórmico apresentou instabilidades cinéticas sobre Pt com variação de massa em fase com o potencial, em regime galvanostático. No sistema Pt/PANI, a eletro-oxidação do ácido fórmico, seguiu apresentando instabilidades cinéticas, entretanto, com menor período oscilatório e perfil alterado. A variação de massa seguiu em fase com o potencial, com uma amplitude bem maior relativo a processos de compensação de cargas na matriz polimérica.

Agradecimentos

A USP pela bolsa cedida PUB (2023-4390), FAPESP (#2019/22183-6, #2020/15230-5 e #2022/06405-1), RCGI/USP & Shell Brasil, e ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) por meio da regulamentação da taxa de P&D.

Referências

Ferreira, G. C. A.; Khalid, M.; Napporn, T. W.; Torresi, R. M.; Varela, H. Surface and Volumetric Phenomena on Polyaniline-Supported Electrocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C* 2021, 125 (47), 26073–26083.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09260>.