

Estudo da Eletro-oxidação de Moléculas Orgânicas Pequenas em Eletrodo de Platina

Ana Julia Rizzo

Prof. Dr. Hamilton Varela

Universidade de São Paulo

anajuliaarizzo@usp.br

Objetivos

Investigar o comportamento eletroquímico do 2-propanol e sua adsorção em eletrodo de Platina (Pt).

Materiais e Métodos

O eletrólito suporte (H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}) foi realizado utilizando água de alta pureza do sistema Milli-Q, (18,2 $\text{M}\Omega$ cm).

Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica de vidro convencional de três eletrodos. O eletrodo de trabalho (WE) e o contra-eletrodo (CE) foram feitos com placas de Pt policristalina. O eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE), preparado com solução idêntica ao eletrólito suporte. As soluções de 2-propanol foram preparadas a partir da adição, em mL, das quantidades correspondentes do composto orgânico.

Resultados

Adsorção do 2-propanol

Para analisar a dependência da adsorção do 2-propanol com o potencial, o eletrodo foi polido eletroquimicamente por uma série de

perturbações triangulares (CVs) com uma velocidade de varredura de 1 V/s.

Após isso, com a adição do 2-propanol, o eletrodo foi imediatamente polarizado à um potencial constante. O protocolo foi repetido para o intervalo de potencial de 0,4 V a 0,9 V, submetendo o eletrodo à geração de intermediários adsorvidos no potencial selecionado E_{ads} .

Nota-se que o recobrimento do eletrodo é muito menor no E_{ads} mais positivo, já que os picos referentes à adsorção do hidrogênio tornam-se evidentes.

Através dos cálculos adequados, é possível encontrar o grau de sítios de adsorção livres no eletrodo ($1 - \theta$), onde teta (θ) é o valor do grau de recobrimento de 2-propanol no eletrodo, confirmando que esse grau de recobrimento diminui com o aumento do E_{ads} e aumenta em relação à concentração.

Regime oscilatório

A análise inicial de processos oscilatórios inicia-se com uma varredura linear de corrente. Para tanto, o eletrodo foi polarizado a e o resultado para 1 $\mu\text{A/s}$ em diferentes concentrações

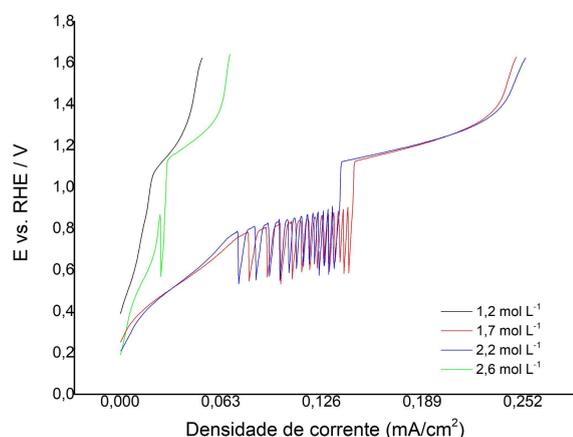


Figura 1: Varredura linear galvanodinâmica em diferentes concentrações de 2-propanol.

A análise na solução de menor concentração não apresenta oscilações, indicando uma pequena oxidação do 2-propanol. Em potenciais acima de 1 V, a região de formação do óxido de Pt é alcançada, iniciando o desprendimento de oxigênio.

Em concentrações intermediárias, o recobrimento do eletrodo com 2-propanol se torna favorável, atingindo o valor crítico para o início do processo oscilatório. A adsorção de átomos de O para a formação de (hidr)óxidos de Pt oxida essas espécies adsorvidas, limpando o eletrodo e ocasionando a diminuição brusca de potencial observada nos ciclos oscilatórios.

Com a maior concentração analisada, o perfil galvanodinâmico é similar ao de baixas concentrações, exibindo apenas um ciclo oscilatório e uma variação de potencial mais abrupta, indicando que uma concentração muito alta favorece uma passagem mais rápida pelas etapas descritas anteriormente.

Conclusão

Concluindo esse estudo, a dependência do 2-propanol com o potencial foi investigada através de técnicas eletroquímicas clássicas. O

eletrodo foi perturbado e polarizado a fim de favorecer a geração de intermediários adsorvidos.

Verificou-se que o grau de recobrimento (θ) é inversamente proporcional ao potencial em todas as concentrações analisadas, enquanto que ocorreu um aumento linear no grau de recobrimento (θ) em função da concentração nos potenciais fixos, havendo um recobrimento máximo em $E_{\text{ads}} = 0,4$ V e um mínimo em 0,9 V. Como não ocorreu a saturação, é possível afirmar que esta ocorreria somente em maiores quantidades de 2-propanol.

Nos experimentos de varredura linear galvanodinâmica, não houve oscilações em concentrações mais baixas. Em concentrações intermediárias, as oscilações se apresentaram constantes. Em concentrações muito altas, sugere-se que o processo descrito ocorre de uma forma mais rápida, logo, as oscilações ocorreram de uma forma mais breve.

Agradecimentos

FAPESP (#2019/22183-6, #2020/15230-5).
 Shell Brasil, CNPq (#306060/2017-5).

Referências

- [1] MELLE, Gabriel; ALTAIR, Thiago; VARELA, Hamilton; ROMANO, Rafael. *Electrocatalytic Efficiency of the Oxidation of Ethylene glycol, Glycerol, and Glucose under Oscillatory Regime*. **ChemRxiv**, [S. l.], 18 jan. 2021. DOI <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.13574270.v1>.
- [2] DE A. RODRIGUES, Isaide; PIO I. DE SOUZA, José; PASTOR, Elena; C. NART, Francisco. *Cleavage of the C–C Bond during the Electrooxidation of 1-Propanol and 2-Propanol: Effect of the Pt Morphology and of Codeposited Ru*. **American Chemical Society**, [S. l.], p. 6829 – 6835, 10 dez. 1997. DOI <https://doi.org/10.1021/la9704415>.