

# Instabilidades Dinâmicas Durante a Reação de Eletro-Oxidação de Etanol Catalisada por Ouro

Suélen T. Maruyama<sup>1</sup>, Elton Sitta<sup>2</sup>

1. Estudante de Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar; \*[suh.maruyama@gmail.com](mailto:suh.maruyama@gmail.com)

2. Prof. Dr. Elton Sitta do Depto.de Química, UFSCar, São Carlos/SP

Palavras Chave: Eletro-catálise, Ouro, Etanol.

## Introdução

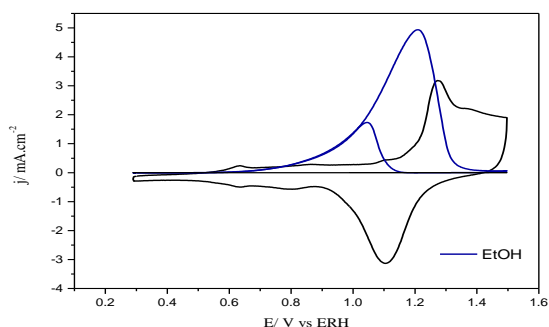
Instabilidades dinâmicas em sistemas (eletro)químicos ocorrem em condições afastadas do equilíbrio termodinâmico e são geradas por processos auto-catalíticos. Bi-estabilidade, multi-estabilidade e cinética oscilatória são exemplos dessas instabilidades em sistemas eletroquímicos. Relatos de instabilidades durante a reação de oxidação de moléculas orgânicas pequenas são comuns quando se utiliza Pt como catalisador,<sup>(1)</sup> em contraste, há poucos relatos na literatura de tal fenômeno ocorrendo em superfícies de ouro (Au).

Em meio ácido o Au é um catalisador pouco ativo frente à oxidação de moléculas orgânicas. Porém, em meio alcalino a cinética de tais reações aumenta consideravelmente, superando algumas vezes os valores obtidos em Pt. O presente trabalho visa estudar instabilidades dinâmicas durante a eletro-oxidação de etanol catalisada por Au.

## Resultados e Discussão

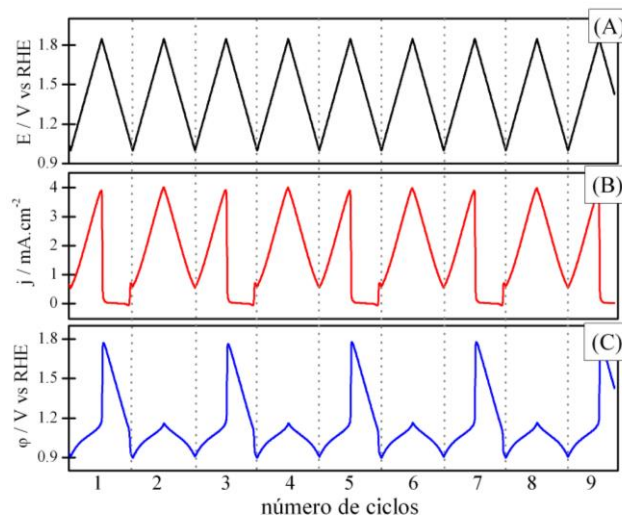
O sistema experimental consiste de uma célula de três eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho (esfera de Au); contra eletrodo (placa de Au); e um eletrodo reversível de hidrogênio, usado como referência. Como eletrólito de suporte foi utilizado solução de NaOH, onde foi adicionado 2 M de etanol.

A Figura 1 mostra voltamogramas de Au em NaOH, na ausência (preto) e presença (azul) de etanol. A reação é inibida a baixos potenciais, sendo ativada com a formação de AuOH, mas inibida novamente com a formação de AuO ( $E > 1.2V$ ). Na região abaixo de 1,05 V, as curvas na presença de etanol são coincidentes, independente do sentido da varredura.



**Figura 1.** Voltamograma cíclico a  $0,05 \text{ V.s}^{-1}$  em  $0,1M$  de NaOH, com e sem adição de  $2,0M$  de etanol.

Nestas condições de controle o sistema não apresenta instabilidades, sendo o perfil voltamétrico constante durante vários ciclos de potencial. Entretanto, quando a resistência entre o eletrodo de trabalho e o potenciostato aumenta, o perfil da corrente em altos potenciais torna-se dependente do ciclo de potencial. A Figura 2 mostra um exemplo de tal fenômeno.



**Figura 2.** Perfil de potencial aplicado (A), corrente (B) e potencial na interface (C) medidos nas mesmas condições da Figura 1, porém com  $R = 860 \Omega$ .

Com o aumento da resistência, a queda ôhmica, dado por  $IR$ , faz com que o potencial aplicado ( $E$ ) seja muito diferente do potencial da interface ( $\phi$ ). ( $E = \phi + IR$ ). Neste contexto, nos ciclos pares, com altas correntes, fazem com que  $\phi$  não passe de  $1,2 \text{ V}$  e a reação não seja inibida pela formação de AuO. Quando a corrente diminui, o potencial  $\phi$  aumenta, atingindo o valor necessário para formação de AuO e inibindo novamente a corrente. Assim, a corrente diminui de forma auto-catalítica e o potencial da interface aproxima-se do potencial  $E$ . Este alto potencial faz com que a rugosidade da superfície aumente<sup>(2)</sup> e a corrente do próximo ciclo (ímpares) seja alta o suficiente para impedir a formação de AuO. Neste contexto, a periodicidade do comportamento é obtida a cada dois ciclos de potencial e não a cada um, como na Figura 1.

## Conclusões

A reação de eletro-oxidação de etanol em meio alcalino pode apresentar padrão voltamétrico complexo em condições de queda ôhmica acentuadas. O efeito é explicado com base na inibição das correntes de oxidação causada pela formação de AuO, bem como modificações na rugosidade da superfície do catalisador.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ (454897/2014-6) e à FAPESP pelo suporte financeiro. S.M. agradece a ProEx-UFSCar e à PIBIC pela bolsa de iniciação científica.

(1) K. Krischer, H. Varela. "Oscillations and other dynamic instabilities". in: Handbook of Fuel Cells: John Wiley & Sons. v. 2 (2002).

(2) E Sitta *et al.* Electrochim Acta v.55 p.404 (2009)