

Caos determinístico na eletroxidação de H₂/CO em uma PEMFC: análise estatística e a estrutura espacial dos osciladores

Andressa Mota-Lima* (PQ), Ernesto R. Gonzalez (PQ)

Instituto de Química de São Carlos, Av. Trabalhador São-carlense 400, 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

Palavras Chave: Caos determinístico, Eletroquímica afastada do equilíbrio, auto-organização espacial.

Introdução

Oscilações aperiódicas, em uma célula combustível polimérica (PEMFC) operando com H₂/CO, foram caracterizadas como caos determinístico;¹ pois,² a correlação entre as amplitudes (A_n) de um dado ciclo e os períodos (t_{n+1}) dos ciclos seguintes mostram uma correlação que permite fazer previsões de futuro próximo. Essa correlação será investigada aqui com o intuito de extrair outras informações do caos determinístico.

Resultados e Discussão

Na figura 1, o impacto da temperatura e do número de amostragem sobre o tipo de função que se ajusta a relação A_n vs t_{n+1} é investigado. A relação A_n vs t_{n+1} exibe uma tendência exponencial em altas temperaturas, e linear em baixas temperaturas. Ademais, o número de amostragem não influencia no tipo função que correlaciona A_n e t_{n+1} .

A figura 2 exibe a distribuição de probabilidade das amplitudes (A_n) e períodos (t_{n+1}) extraídos da correlação exponencial entre A_n e t_{n+1} . A distribuição de probabilidade para as frequências dos osciladores exibe um perfil típico da sobreposição de populações (de médias estatísticas). Na figura 2a, há aparentemente cinco médias ou cinco populações distintas para a corrente 431 mA Sec⁻¹; enquanto que a 541 mA Sec⁻¹, o número de populações é reduzido para dois. Por outro lado, considerando a correlação exponencial, as distribuições de período e frequência (não mostrado aqui) exibem uma média monomodal e com um alto grau de dispersão como a exemplo da distribuição de Poisson, indicando a presença de uma única população de osciladores.

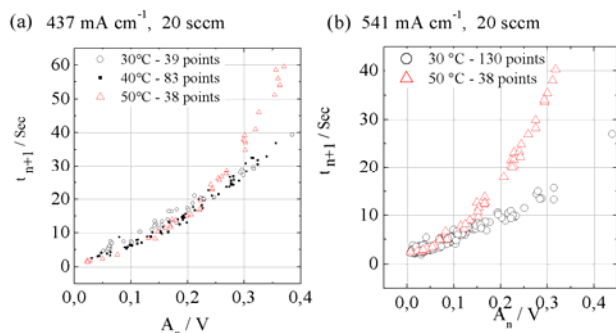


Figura 1. Efeito da temperatura e do número de amostragem sobre a relação A_n vs t_{n+1} avaliados sob dois níveis de corrente.

37^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

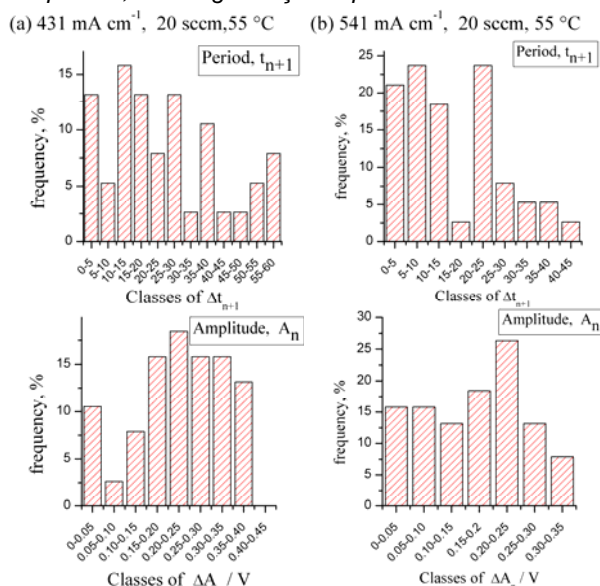


Figura 2. Distribuição de probabilidade das frequências (t_{n+1}) e amplitudes (A_n) em um atrator caótico a 55 °C em dois níveis de corrente.

A correlação exponencial entre A_n e t_{n+1} reflete diretamente a maior diferenciação espacial dos osciladores. Sugere-se uma hipótese de distribuição espacial dos osciladores: os osciladores de maior período (menor frequência) estão localizados nas posições espaciais de menor concentração de CO, portanto, localizam-se nas últimas posições ao longo do canal serpentina. Finalmente, há maior sincronização entre os osciladores da correlação linear entre A_n e t_{n+1} enquanto que há uma dessincronização dentro da correlação exponencial.

Conclusões

A correlação A_n vs t_{n+1} ocorre com duas funções de correlação: (a) linear, caracterizada por uma distribuição monomodal de frequência, ou uma única população; (b) correlação exponencial caracterizada por pelo menos duas populações de frequências. Com essa descrição estatística, uma hipótese de distribuição espacial dos osciladores é sugerida.

Agradecimentos

CNPq (142739/2007-3)

¹ Lima, A. B. d. M. *Kinect Instabilities in the Electro-Oxidation of CO-containing Hydrogen* Phd thesis, USP-IQSC, (2012).

² Sugihara, G. e May, R. M. *Nature* **1990**, *344*, 734.