

Modelagem e simulações da dinâmica oscilatória em reações eletrocatalíticas

Melke Augusto do Nascimento (PG), Hamilton Varela (PQ)*

*varela@iqsc.usp.br

Instituto de Química de São Carlos, USP, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil.

Palavras Chave: oscilações, eletrocatalise, modelagem numérica.

Introdução

O entendimento dos processos relacionados às propriedades emergentes em sistemas complexos depende diretamente da dinâmica temporal de elementos racionais simples e das interações ou formas de acoplamento entre esses elementos. Em sua grande maioria, processos que ocorrem na interface eletrodo-solução podem apresentar instabilidades numa certa faixa de parâmetros experimentais devido à presença de autocatálise no potencial do eletrodo, expressa na forma de uma região de resistência diferencial negativa (NDR). Uma classe bastante popular de osciladores conhecida como oscilador HN-NDR também pode ser associado a uma curva estacionária de potencial em forma de “N”, em que a NDR é praticamente escondida por um subprocesso a baixos potenciais. Exemplos de reações de importância em eletrocatalise que seguem esse modelo são as de eletrooxidação de metanol e ácido fórmico sobre superfícies de platina. Este trabalho procura explorar por meio de simulações numéricas o comportamento de osciladores eletroquímicos do tipo HN-NDR.

Resultados e Discussão

Utilizando o modelo proposto originalmente por Krischer¹ para osciladores do tipo HN-NDR, foi ajustada uma função para a constante de recobrimento em função do potencial no eletrodo, relacionando as regiões de baixo potencial com a diminuição do recobrimento do monóxido de carbono sobre a superfície do catalisador. Observou-se que a variação do recobrimento na superfície do eletrodo contribui para a formação de padrões complexos em modo potenciostático. Como exemplos das estruturas observadas, são mostradas duas séries temporais na Figura 1. A diferença entre as séries está na intensidade da constante de recobrimento em regiões de baixos potenciais: (a) para uma espécie eletroquímica com menor participação no envenenamento dos sítios ativos na superfície do catalisador, e (b) para uma espécie com bloqueio mais efetivo dos sítios superficiais. Considerando as distintas dinâmicas observadas, fica claro que uma variação no recobrimento da superfície acarreta uma variação significativa nos padrões oscilatórios para

osciladores do tipo HN-NDR. Tal constatação encontra grande importância na elucidação de mecanismos eletrocatalíticos quando a reação é operada suficientemente afastada do estado de equilíbrio termodinâmico.

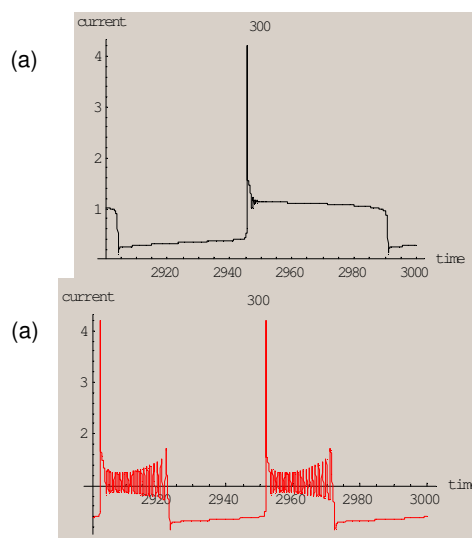


Figura 1: Simulações numéricas utilizando uma função de distribuição para a constante de recobrimento, onde: (a) representa uma espécie eletroquímica com uma participação menor no envenenamento e (b) uma espécie eletroquímica mais participativa.

Conclusões

As simulações demonstraram que para osciladores eletroquímicos do tipo HN-NDR, uma pequena variação na constante de recobrimento é suficiente para modificar os padrões oscilatórios, indicando que espécies com diferentes potenciais de envenenamento resultam em distintos padrões oscilatórios.

Agradecimentos

FAPESP (processos 04/04528-0 e 07/04522-0)

¹ Krischer, K.; Modern Aspects of Electrochemistry, Number 32, edited by B. E. Conway et al. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1991.