

Oscilações beta em sistemas eletroquímicos

Elton Sitta (PG)*, Hamilton Varela (PQ)

esitta@iqsc.usp.br, varela@iqsc.usp.br

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

Palavras Chave: oscilações, etileno glicol, eletro-oxidação.

Introdução

A maioria dos sistemas eletroquímicos está sujeita a apresentar algum tipo de instabilidade dinâmica, como cinética multi-estável ou oscilatória. A dinâmica oscilatória é encontrada quando, pelo menos, dois ciclos de retro-alimentação estão acoplados.⁽¹⁾

Usualmente, sistemas eletroquímicos oscilatórios com pequenas moléculas orgânicas apresentam frequências de oscilação da ordem de 0,1-3 Hz⁽²⁾. O presente trabalho mostra oscilações observadas durante a eletro-oxidação de etileno glicol (EG) sobre platina e em meio alcalino. Devido a alta frequência distinta, tais oscilações foram batizadas de oscilação beta⁽³⁾, em alusão às frequências de comunicação neuronais dessa magnitude.

Resultados e Discussão

Quando a eletro-oxidação de EG é realizada em meio ácido observa-se comportamento típico de moléculas orgânicas similares. Resultados peculiares aparecem quando o pH é aumentado para valores acima de 13. Neste cenário o sistema passa a apresentar oscilações de potencial, quando a corrente é mantida constante, em torno de 16 Hz.

A Figura 1(a) mostra diferentes padrões de oscilação observados a 20°C. O sistema inicia as oscilações com um padrão quase harmônico, alcançando o caos através da duplicação de período (período 2) e por fim apresenta oscilações do tipo relaxação, como a ilustrada na forma de um período 3.

Tais padrões oscilatórios são fortemente dependentes da concentração de EG como mostrado nos histogramas da Figura 1(b). À medida que a concentração diminui as oscilações tornam-se menos complexas, isto é, não são sustentáveis em padrões de alta ordem.

O efeito da temperatura no sistema também foi explorada na faixa de 5 a 25 °C (Figura 1C) mostrando que a dinâmica oscilatória apresenta o fenômeno de compensação de temperatura, isto é, enquanto a corrente faradáica obtida nos voltamogramas segue uma tendência de Arrhenius, em regime oscilatório o acoplamento entre as diferentes reações permite que o sistema se reajuste de forma a variar pouco a frequência oscilatória.⁽³⁾

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

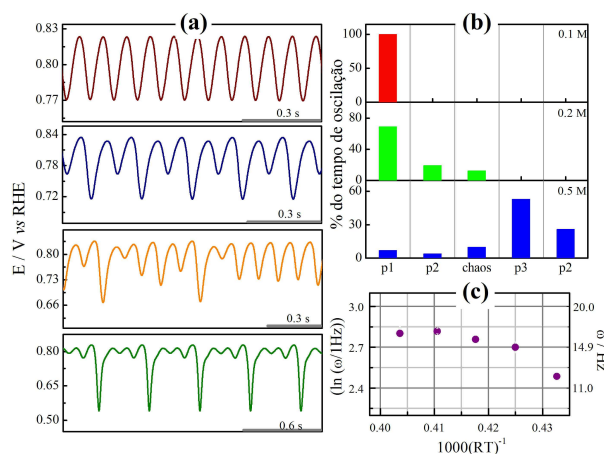


Figura 1. Padrões de oscilação observados para eletrooxidação galvanostática de EG, (b) histograma com a distribuição dos padrões em função da concentração de EG e (c) frequência de oscilação em função da temperatura.

Mecanicamente, acredita-se que a peculiaridade das oscilações esteja ligada à alta atividade da Pt em meio alcalino acoplada com intermediários de reação do EG que possuem fraca adsorção na superfície. Sendo assim, os sítios ativos para reação não seriam ocupados por produtos de oxidação parcial, o que garantiria o rápido retorno as condições iniciais do ciclo oscilatório.

Conclusões

O acoplamento entre uma superfície altamente reativa e um composto orgânico que não gera produtos adsorvidos mostrou-se responsável por oscilações com frequência de até 16 Hz. Além da alta frequência o sistema apresentou grande variedade de padrões oscilatórios. Encontram-se em andamento trabalhos de mapeamento dos intermediários de reação bem como oscilações com moléculas similares.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro e bolsas concedidas.

¹ Krischer, K.; Varela, H. in *Handbook of Fuel Cells* **2003**, v.2, 679.

² Hachka, M.; Beden, B.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 287, 81

³ Sitta, E.; Varela H. *Electrocatal.* **2010**, DOI 10.1007/s12678-010-0005-2.

⁴ Nagao, R.; Epstein I.; Gonzalez, E.; Varela, H. *J. Phys Chem A* **2008**, 112, 4617.