

# Eletro-oxidação oscilatória de etileno glicol sobre platina e em meio alcalino: efeito do cátion metálico

Elton Sitta<sup>1</sup> (PG) Hamilton Varela<sup>1,2\*</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo

<sup>2</sup> Ertl Center for Electrochemistry and Catalysis – Gwangju Institute of Science and Technology

\* varela@iqsc.usp.br

Palavras Chave: cinética complexa, oscilações, etileno glicol, eletrocatalise

## Introdução

A classe dos osciladores HN-NDR é identificada por uma curva de polarização em forma de N contendo uma região de resistência diferencial negativa (NDR) parcialmente escondida por um processo de cinética lenta (H, do inglês *hidden*). Tal classe engloba a maioria das reações de eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas.<sup>1</sup>

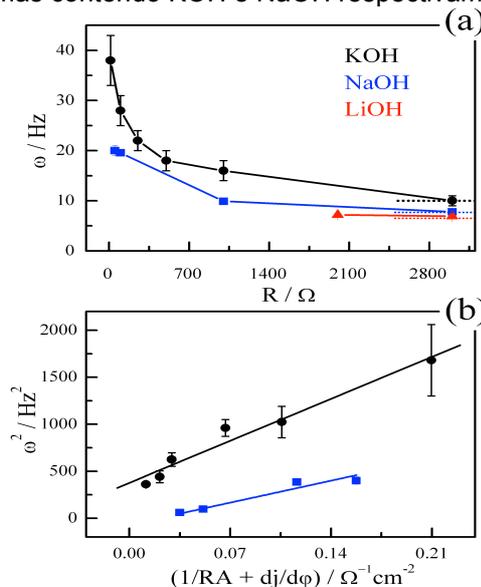
Uma das características mais notáveis dos sistemas HN-NDR é a possibilidade de oscilar em regime galvanostático ou potenciostático, quando o valor de uma resistência externa ao sistema atinge um valor limite. Kiss *et al.*<sup>2</sup> mostraram que há uma dependência da frequência de oscilação com a resistência externa aplicada, obtendo um valor mínimo limite em modo galvanostático. No presente trabalho testou-se tal método para a eletro-oxidação de etileno glicol (EG) em meio alcalino e contendo diferentes cátions.

## Resultados e Discussão

Segundo a equação desenvolvida por Kiss *et al.*<sup>2</sup> e recentemente revisitada pelo nosso grupo, um gráfico do quadrado da frequência de oscilação ( $\omega$ ) em função da soma inversa da resistência externa ( $R$ ) e da derivada da curva de polarização ( $dj/d\phi$ ) deve ser uma reta com coeficiente angular igual a  $k_p/4\pi^2 C_{DL}$  onde  $C_{DL}$  é a capacitância da dupla camada e  $k_p$  a constante de envenenamento da superfície. A Figura 1 mostra os resultados obtidos para a eletro-oxidação oscilatória de 0,5 M de EG e 1 M de MOH (M = Li, Na ou K). Em (a) é possível observar que a medida que a resistência aumenta  $\omega$  diminui, tendendo à linha pontilhada, que representa as frequências em modo galvanostático, onde mimetiza-se um sistema com resistência infinita. Em todos os casos  $\omega$  tende a esse valor. No painel (b) tem-se a representação segundo a equação sugerida. O sistema com LiOH somente apresentou oscilações harmônicas, condição necessária para aplicação do modelo, em regiões onde não foi possível distinguir as frequências uma vez que os valores tornam-se próximos em altas resistências.

Considerando o grande número de operações necessárias, os dados mostram boa correlação com

o modelo, obtendo-se  $k_p$  de 10 e  $4,5 \text{ s}^{-1}$  para os sistemas contendo KOH e NaOH respectivamente.



**Figura 1.** Dependência da frequência de oscilação com a resistência externa (a) e com a soma inversa das resistências externa e diferencial. A = área.

Os produtos da eletro-oxidação de EG são dependentes da natureza do cátions do eletrólito. Em NaOH é produzido mais carbonado do que em KOH, tal produto parece estar relacionado com o envenenamento do eletrodo como já sugerido para outros sistemas.

## Conclusões

Os valores obtidos para  $k_p$  juntamente com dados da literatura colocaram o carbonato como candidato ao envenenamento da superfície do eletrodo.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPESP pelas bolsas e suporte financeiro concedidos.

1 Kricher, K.; Varela, H. *Handbook of Fuel Cells* Wiley-VHC **2003** v. 2 p.679.

2 Kiss, I. Z.; Pelster, L. N.; Wickramasinghe, M.; Yablonsky, G. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5720.

3 Sitta, E.; Batista, B. C.; Varela, H.; *Chem Comm.* **2011**, *47*, 3775.

4 Garcia, G.; Koper, M. T. M. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2064.