EFEITO DE CÁTIOS ALCALINOS E CINÉTICA COMPLEXA DURANTE A ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL

ELTON SITTA

ELTON FABIANO SITTA

**EFEITO DE CÁTIONS ALCALINOS E CINÉTICA COMPLEXA
DURANTE A ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL**

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos para a defesa do título de Doutor em ciências, área de concentração físico-química.

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se disponível
no Serviço de Pós-Graduação do IQSC-USP

São Carlos, Abril de 2012.

PREFÁCIO

Essa tese sintetiza o trabalho que desenvolvi durante meu doutorado, iniciado em 2008, sob a orientação do prof. Hamilton Varela. O trabalho trata de alguns aspectos da eletro-oxidação de etileno glicol, e visa, principalmente, mostrar as diferenças e similaridades na cinética da reação em condições próximas e afastadas do equilíbrio termodinâmico.

O tema do trabalho teve origem na minha iniciação científica quando estudei a eletro-oxidação de etileno glicol como um possível álcool para ser utilizado em células a combustíveis alcalinas. No meu mestrado, já sob a orientação do prof. Hamilton, o trabalho evoluiu para o estudo das oscilações, ainda que de forma qualitativa.

Um trabalho realizado em quatro anos passa por muitas fases, e existem momentos em que precisamos de ajuda para prosseguir. Essa ajuda pode vir de amigos, familiares, professores ou de alguma força superior. Eu tive a sorte de contar com todos.

Especificamente, não poderia deixar de agradecer:

Ao Hamilton, pela orientação dedicada e profissional;

À minha família, pelo suporte emocional;

Aos funcionários do IQSC: Alex, Ednelson, Edson e Milton, técnicos das oficinas de apoio; e Valdecir, Mauro e Jonas, técnicos de laboratório;

Aos colegas que ainda residem ou que passaram pelo laboratório, pelas discussões e momentos de descontração: Hyrla Cunha, Raphael Nagao, André Martins, Roberto de Lima, Cristiane P. de Oliveira, Paulo Nogueira, Emerson Bosqueto, Eduardo Machado, Débora Salmazo, Graziela Ferreira, Natalia Lussari, Murilo Cabral, Nickson Perini, Marcelo Delmonde, Andressa Mota e Melke Nascimento. Ao Bruno Batista, pela ajuda nos experimentos de infravermelho e ao Adriano Santos, por nunca ter deixado a música parar;

Aos amigos químicos Leandro Bizanha, Ana Luiza, Rodrigo Barbieri, Lucas Ponez e Juliana Steter, que me acompanharam nos processos de oxidação de etanol *in vivo* pelos bares de São Carlos;

Aos amigos de longa data Juliana Paganelli, Gisele Doricci, Juliana Romano, Graciele Juarez, Rafael Chavez, Ranylson Savedra, Melissa Siqueira, Mariana Massafera, Monica Piovani, Marília Milaneto, Elias Tessaro e Marília Horn pela amizade e discussões filosóficas;

À Conceição do Pão de Queijo Mineiro (PQ), por nos amparar nas horas de latência (café), ansiedade (salgados) e depressão (chocolates);

À minha querida Renata, por fazer parte da minha vida na etapa final do trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos (141455/2008-0) e à FAPESP, pelo suporte financeiro.

Esta é a única seção da tese que escrevo utilizando a primeira pessoa. Daqui para frente, os resultados são mostrados de forma impessoal, exaltando que eles devem ser reprodutíveis independentemente da pessoa que os faça ou do local de trabalho. Apesar dessa aparente neutralidade que as ciências exatas nos permitem, as interpretações estão fadadas às percepções dos autores, ainda que amparados por outros autores através da literatura.

Elton Sitta

Março, 2012

SUMÁRIO

RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS.....	XII
LISTA DE SÍMBOLOS	XII
1 – INTRODUÇÃO.....	2
1.1 – A Dupla Camada Elétrica.....	2
1.2 – Variações do Potencial em Sistemas Polarizados	6
1.3 – Os Sistemas N-NDR e HN-NDR	10
1.4 – Eletro-Oxidação de Etileno Glicol	17
2 – OBJETIVOS	21
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 Sistema Eletroquímico Convencional	24
3.2 – Espectroscopia in situ na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIRS) ..	25
3.3 Preparação dos Eletrólitos de Suporte com Diferentes Valores de pH.....	26
3.4 Correções do Potencial do Eletrodo de Referência com o pH e com a Temperatura.	27
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 – Influência dos Cátions Alcalinos no Mecanismo da Eletro-Oxidação de Etileno Glicol	32
4.2 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	39
4.3 – Transição do Modo Potenciostático para o Galvanostático: O Surgimento das Instabilidades Dinâmicas.....	41
4.4 – Evolução para Padrões Oscilatórios Complexos.....	54
4.5 – Influência do pH.....	67
4.6 – O Efeito da Temperatura	81
5 – CONCLUSÕES	97
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	100
7 – ANEXOS.....	109

RESUMO

SITTA, E. **Efeito de cátions e cinética complexa durante a eletro-oxidação de etileno glicol**. 2012. 121 f. Tese – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Exemplos de comportamento complexo podem ser encontrados em vários sistemas na natureza, como dinâmica de populações, formação de padrões em pelos de animais e a auto regulação do metabolismo. Em geral, sistemas químicos e eletroquímicos apresentam também esse tipo de comportamento complexo e são comumente escolhidos como sistemas-modelo para estudar esses aspectos, uma vez que as variáveis são facilmente controláveis e as medidas são precisas. Apesar dos esforços realizados nas últimas duas décadas, existem ainda lacunas a serem preenchidas entre o mecanismo de reação e a teoria que explica as oscilações. Visando contribuir para o assunto, o presente trabalho trata da eletro-oxidação de etileno glicol sobre platina em meio alcalino em regime potenciostático e galvanostático. Utilizando Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier *in situ* acoplada com técnicas eletroquímicas, é observado um decréscimo na razão entre a produção de carbonato/oxalato quando o raio dos cátions alcalinos é diminuído na seguinte ordem: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. A origem de tal tendência pode ser dada em termos das interações não-covalentes entre os cátions e as espécies oxigenadas adsorvidas na superfície. Os aspectos não-lineares da reação são estudados aumentando a resistência entre o eletrodo de trabalho e o potenciostato. Oscilações com frequências tão altas quanto 40 Hz são observadas, sendo que estas se tornam mais lentas e complexas com o aumento da resistência, mimetizando o comportamento em controle galvanostático. O pH mostrou-se fundamental para o aparecimento do comportamento oscilatório, observado somente nos valores de pH 0, 2 e 14. Baixas correntes de oxidação e baixas frequências de oscilação em meio ácido são contrastadas com altas correntes e frequências em meio alcalino. Além disso, o efeito da temperatura é testado tanto em regime voltamétrico quanto nas séries temporais oscilatórias em pH ácido e alcalino. Em meio ácido, a energia de ativação decresce à medida que o potencial torna-se próximo ao potencial de pico e esta heterogeneidade está, provavelmente, conectada à diferentes rotas reacionais. A energia de ativação calculada através da frequência remete a valores intermediários aos encontrados em regime voltamétrico. Apesar de valores comuns encontrados para os termos de ativação sob regime voltamétrico em meio alcalino, as frequências de oscilação se mostraram quase invariantes com a temperatura, indicando que o sistema apresenta a chamada compensação de temperatura.

Palavras-Chaves: Etileno Glicol; Eletrocatalise; Oscilações; Compensação de Temperatura.

ABSTRACT

SITTA, E. **Cation effect and complex kinetics during ethylene glycol electro-oxidation.** 2012. 121 f. Thesis – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Examples of complex behavior can be found in several systems in nature such as population dynamics, animal coat patterns formation and metabolism self-assembly. In general, chemical and electrochemical systems also display this complex behavior and are commonly chosen as workhorses to study these aspects, once the variables are easily controlled and the measurements are precise. Despite the efforts made in this area in the last two decades, there are still gaps between the reaction mechanism and the theory underlying the oscillations. To shed some light on the non-linear aspects of alcohol electro-oxidation, the present work deals with the study the ethylene glycol electro-oxidation reaction in platinum and alkaline media from both galvanostatic and potenciostático control. By means of *in situ* Fourier Infrared Spectroscopy coupled with electrochemical techniques, it is found a decrease in the ratio of carbonate/oxalate production when the alkaline cations size decreases in the following order: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. The origin of this tendency can be rationalized in terms of non-covalent interaction between cations and adsorbed oxygenated species. These interactions are proportional to the cation size and it influences directly the number of available free sites for alcohol adsorption. The non-linear aspects of the reaction are also studied increasing the total resistance between the working electrode and the potentiostat. It is observed oscillation frequencies as high as 40 Hz. Those non-linearities turned slower and more complex as the resistance increases, mimicking the behavior observed under galvanostatic control. The pH is a decisive parameter to the oscillatory behavior, observed only at pH 2, 4 and 14. Low oxidation currents under potential control followed by low frequency oscillations observed in acid media are in contrast to the high current and frequency in alkaline. Moreover the temperature effect is tested in both cyclic voltammetry profile and oscillatory time series in acid and alkaline media. In acid media, the activation energy decrease as the potential turns closer to the peak potential region, this heterogeneity is probably caused by different reactions. The activation energy calculated by oscillation frequency remits to intermediates values in relation to that found under voltammetry control. Although ordinary values for the activation factors are found under linear voltammetry control mode at pH 14, the oscillations frequencies are almost independent of the temperature, indicating that the system shows the, so called, temperature compensation.

Keywords: Ethylene Glycol; Electrocatalysis; Oscillations; Temperature Compensation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da (a) dupla camada elétrica e (b) variações do potencial ao longo da dupla camada. Adaptada da referência 5.	3
Figura 2–Representação esquemática das diferentes interações entre cátions com pequeno (superior) e grande (inferior) raios em superfície polarizada. Adaptada da referência 6.	4
Figura 3 – Representação esquemática do eletrodo de trabalho (WE) e das resistências a ele acopladas. R_{ext} = resistência externa; R_{sol} = resistência da solução, C_D capacitância da dupla camada; Z_F = impedância faradáica e φ = potencial sem queda ôhmica.	7
Figura 4 - (a) curvas de polarização no formato de N para 3 diferentes resistências externas, sendo $R_1 < R_2 < R_3$. (b) Com o aumento superior a R_3 o sistema passa a ser descontínuo e (c) bifurcação no plano R vs E, mostrando a região de biestabilidade do sistema. Detalhes no texto.	10
Figura 5 (a) Ilustração dos ciclos de retroalimentação positivo e negativo para um sistema sofrendo uma perturbação no potencial φ ; (b) Diagrama de bifurcação para o sistema N-NDR. A linha contínua representa a bifurcação <i>sela-nó</i> e a tracejada, a bifurcação de Hopf; (c) Diagrama de impedância onde: $-Im$ = - parte imaginária de Z; Re = parte real de Z; $Z_{h,sd}$ resistência na qual ocorre a bifurcação de Hopf e <i>sela-nó</i> , respectivamente.	12
Figura 6 (a) Diagrama de impedância e (b) Curva de polarização para o sistema HN-NDR (linha solida), localização da curva em formato de N não acessível (curva tracejada) e região onde ocorrem as oscilações; (c) Diagrama de bifurcação para o sistema HN-NDR. A linha contínua representa a bifurcação <i>sela-nó</i> e, a tracejada a bifurcação de Hopf;.....	15
Figura 7 Produtos de oxidação parcial do etileno glicol em meio alcalino contendo dois átomos de carbonos.	18
Figura 8- Esquema do caminho óptico do feixe de infravermelho para medidas de reflectância externa.....	25
Figura 9 – Corrente de troca (i_0) do equilíbrio H_2/H^+ em função do pH para platina polida (polished platinum) e platina com platina eletrodepositada (platinized platinum). Figura retirada da referência	29
Figura 10 – (a) voltamogramas cíclicos a $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ em $1,0 \text{ M}$ de MOH (com $M = \text{Li, Na ou K}$). (b) varredura linear nos eletrólitos do plano (a) após a adição de $0,1 \text{ M}$ de EG.	33
Figura 11 – Espectros de infravermelho obtidos após 15 e 80 s do salto potencioestático de 0,05 para 0,8 V. Mesmas concentrações da Figura 10.	34

Figura 12– Evolução dos espectros de FTIR mostrando as bandas de oxalato (1310 cm^{-1}) e carbonato (1400 cm^{-1}) durante a eletro-oxidação de EG após salto potencioestático de 0,05 para 0,8 V em MOH (com $M = \text{Li, Na ou K}$).	35
Figura 13 – (a) variação da corrente (após salto de 0,05 para 0,80 V) para eletro-oxidação de 0,1 M de EG em diferente eletrólitos.(três experimentos para cada eletrólito). (b) variação temporal da razão entre as bandas centradas em 1310 e 1400 cm^{-1} (oxalato/carbonato) durante os experimentos de cronoamperometria mostrados em (a).	36
Figura 14 – Espectros de impedância eletroquímica obtido em três diferentes potenciais, indicados na curva de polarização quase estacionária (1 mV.s^{-1}). As setas indicam o sentido decrescente da frequência. $[\text{EG}] = 0,5\text{ M}$, $[\text{KOH}] = 1\text{ M}$.	39
Figura 15- Varredura linear a $0,005\text{ V.s}^{-1}$ para vários valores de resistência externa em série com o eletrodo de trabalho. (a) sem e (b) com correção de queda ôhmica. Em vermelho, varredura linear galvanodinâmica a $4\text{ }\mu\text{A.s}^{-1}\text{.cm}^{-2}$. $[\text{KOH}] = 1\text{ M}$, $[\text{EG}] = 0,5\text{ M}$. Em destaque em (a) a região onde são observadas as instabilidades no sistema com $R_{\text{ext}} = 1000\text{ }\Omega$.	41
Figura 16 – Séries temporais para distintos valores de resistência externa, o potencial aplicado foi baseado na região de oscilações da Figura 15. (a) oscilações de corrente e (b) oscilações de potencial calculadas a partir de (a).	43
Figura 17 – Séries temporais normalizadas, em relação ao tempo de início das oscilações, para diferentes resistências externas e para regime galvanostático ($j = 4,2\text{ mA.cm}^{-2}$).	45
Figura 18 – Valores da frequência de oscilação para diferentes resistências externas e para oscilações em modo galvanostático (linha tracejada).	47
Figura 19 - Relação entre o quadrado da frequência de oscilação (ω) com a soma inversa das resistência ôhmica (R) e diferencial ($d\phi/dj$).	48
Figura 20 Varredura linear à $0,005\text{ V.s}^{-1}$ para vários valores de resistência externa em série utilizando 1,0 M de NaOH (a) e (b) ou 1,0 M de LiOH (c) e (d) como eletrólito suporte. (a) e (c) sem e (b) e (d) com correção de quebra ôhmica. Em vermelho, varredura linear galvanodinâmica a $4\text{ }\mu\text{A.cm}^{-1}$. $[\text{EG}] = 0,5\text{ M}$.	49
Figura 21 - Séries temporais normalizadas em relação ao tempo de início das oscilações para diferentes resistências externas e para regime galvanostático ($j_{\text{NaOH}} = 3,6\text{ mA.cm}^{-2}$ e $j_{\text{LiOH}} = 3,3\text{ mA.cm}^{-2}$).	50
Figura 22 – (a) Valores da frequência de oscilação para diferentes resistências externas e para oscilações em modo galvanostático (linha tracejada). (b) Relação entre o quadrado da frequência de oscilação (ω) com a soma inversa das resistência ôhmica (R) e diferencial ($d\phi/dj$).	51
Figura 23 – Voltamogramas cíclicos da platina em KOH, NaOH e LiOH (linha pontilhada) e varreduras lineares de potencial na presença de EG nos três eletrólitos de suportes. $[\text{EG}]_{\text{KOH}} = 0,05; 0,1; 0,2$ e $0,5\text{ M}$ e $[\text{EG}]_{\text{NaOH,LiOH}} = 0,1$ e $0,5\text{ M}$. $v = 0,1\text{ V.s}^{-1}$ $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	54

Figura 24 – Varreduras lineares de corrente, a $4 \mu\text{A.s}^{-1}\text{cm}^{-2}$, para diferentes concentrações de EG em 1,0 M de KOH (a), e para $[\text{EG}] = 0,1 \text{ M}$ (b) e $0,5 \text{ M}$ (c) em 1,0 M de KOH, NaOH ou LiOH.....	56
Figura 25 – Séries de potencial e respectivos mapas de retorno, mostrando os diferentes padrões obtidos durante a eletro-oxidação de $0,5 \text{ M}$ de EG em 1,0 M de KOH (a)-(e) a $j = 4,2 \text{ mA.cm}^{-2}$, ou 1,0 M de NaOH (f) a $j = 3.5 \text{ mA.cm}^{-2}$	57
Figura 26 – Contribuição de cada padrão oscilatório nas séries temporais.....	60
Figura 27 – (a) Diagrama de bifurcação genérico para um sistema HN-NDR, onde as cores denotam a região de instabilidades. (b) Ampliação do diagrama e mapa de cor correspondente aos padrões oscilatórios. Enquanto em (a) branco representa região de estabilidade, em (b) representa região caótica. Figura retirada da referência 74.....	62
Figura 28 Padrões de modo misto observados em $j = 2,7 \text{ mA.cm}^{-2}$. $[\text{EG}] = 0,5 \text{ M}$, $[\text{KOH}] = 1,0 \text{ M}$	62
Figura 29 – Representação esquemática do espaços de fases com a superfície que representa a resolução do sistema que apresenta oscilações de modo misto. Retirado da referência 3	63
Figura 30 - Árvore de Farey mostrando as possíveis combinações numéricas partindo dos estados 0^1 e 1^1 . Detalhes no texto.	64
Figura 31 – (a) Voltamogramas cíclicos obtidos a $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ em esfera de platina parada (0 rpm) ou rodando a 1000 rpm. (b) varredura de corrente a $4,8 \text{ mA.s}^{-1}\text{cm}^{-2}$. $[\text{EG}] = 0,5 \text{ M}$, $[\text{KOH}] = 1,0 \text{ M}$	65
Figura 32 – (a) Voltamogramas cíclicos da platina a $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ e (b) varreduras lineares de potencial (preto, a $0,01 \text{ Vs}^{-1}$) ou corrente (vermelho, a $4 \mu\text{A.s}^{-1}\text{cm}^{-2}$) após adição de $0,5 \text{ M}$ de EG.	68
Figura 33 – (a) varredura linear de corrente, a $4 \mu\text{As}^{-1}\text{cm}^{-2}$ em diversas concentrações de EG. (b) corrente máxima obtida nas curvas em (a) em função da concentração de EG.....	73
Figura 34 – Séries temporais galvanostáticas em pH 0 para várias concentrações de EG. Detalhes no texto.	74
Figura 35 – Frequências de oscilação em função do tempo normalizado para as séries temporais da Figura 34.	76
Figura 36 – (a) varredura linear de corrente, a $4 \mu\text{As}^{-1}\text{cm}^{-2}$, em diversas concentrações de EG. (b) corrente máxima obtida nas curvas em (a) em função da concentração de EG.....	77
Figura 37 – Séries temporais galvanostáticas em pH 2 para várias concentrações de EG. Detalhes no texto.	78
Figura 38 - Frequências de oscilação em função do tempo normalizado para as séries temporais da Figura 37.	79

Figura 39 – (a) Varredura linear de potencial, a $0,01 \text{ V.s}^{-1}$, para diferentes temperaturas e (b) respectivo gráfico de Arrhenius para a corrente de pico ou a potencial fixo, como indicado na figura. pH = 0.	82
Figura 40 – (a) Varredura linear de corrente, a $4 \mu\text{A.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, para diferentes temperaturas e (b) respectivo gráfico de Arrhenius. [EG] = 0,5 M, pH = 0.	83
Figura 41 – (a) Séries temporais galvanostáticas em diversas temperaturas obtidas em $I_N = 0,5$. (b) gráfico de Arrhenius utilizando a frequência de oscilação (ω) como parâmetro cinético.	84
Figura 42 – (a) Varreduras lineares de potencial, a $0,01 \text{ V.s}^{-1}$, a diferentes temperaturas e (b) gráficos de Arrhenius calculados na região do primeiro (cinza) e segundo (preto) picos ou da carga total de oxidação (azul). Símbolos abertos representam as correntes nos potenciais indicados em (a) e os fechados as correntes no potencial de pico.	85
Figura 43 – (a) Varredura linear de corrente, a $4 \mu\text{A.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, para diferentes temperaturas e (b) respectivo gráfico de Arrhenius. [EG] = 0,5 M, pH = 2.	86
Figura 44 – (a) Séries temporais galvanostáticas em diversas temperaturas obtidas em $I_N = 0,5$. (b) gráfico de Arrhenius utilizando a frequência de oscilação (ω) como parâmetro cinético.	87
Figura 45 – (a) Varredura linear de potencial, a $0,01 \text{ V.s}^{-1}$, para diferentes temperaturas e (b) respectivo gráfico de Arrhenius para a corrente de pico ou a potencial fixo como indicado na figura. pH = 14.	88
Figura 46 – (a) Varredura linear de corrente, a $4 \mu\text{A.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, para diferentes temperaturas e (b) respectivo gráfico de Arrhenius. [EG] = 0,51 M, pH = 14.	89
Figura 47 – (a) Séries temporais galvanostáticas em diversas temperaturas obtidas em $I_N = 0,5$. (b) gráfico de Arrhenius utilizando a frequência de oscilação (ω) como parâmetro cinético.	90
Figura 48 – Valores de q_{10} estimados com a carga ou a frequência de oscilação para os pH 0, 2 e 14.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração nominal de KOH e H_2SO_4 utilizadas para obtenção de soluções com $I_m = 1$ a diferentes pH	27
Tabela 2 – Características gerais de sistemas oscilatórios envolvendo a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas em diferentes condições experimentais.....	46
Tabela 3 – Concentração das espécies em solução, expressas em mol.L^{-1} , de acordo com o pH	67

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

PHI	Plano Interno de Helmholtz
PHE	Plano Externo de Helmholtz
WE	Eletrodo de Trabalho, do inglês <i>Working Electrode</i>
CE	Contra Eletrodo, do inglês <i>Counter Electrode</i>
RE	Eletrodo de Referência, do inglês <i>Reference Electrode</i>
NDR	Resistência Diferencial Negativa, do inglês <i>Negative Differential Resistance</i>
N-NDR	NDR em forma de N
HN-NDR	N-NDR escondida, do inglês <i>hidden</i>
EG	Etileno Glicol
<i>in situ</i> FTIRs	Espectroscopia <i>in situ</i> na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transform Infrared spectroscopy</i>
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
SHE	Eletrodo Padrão de Hidrogênio, do inglês <i>Standard Hydrogen Electrode</i>
pn	Período oscilatório que passa por “n” mínimos até se repetir novamente

LISTA DE SÍMBOLOS

φ_{metal}	potencial do eletrodo
$\Delta\varphi_{\text{PHE}}$	Variação de potencial no plano externo de Helmholtz
$\Delta\varphi_{\text{dif}}$	Variação de potencial na camada de difusão
K_m	constante de equilíbrio de adsorção de cátions
C_D	capacitância da dupla camada
Z_f	Impedância Faradáica

E	Diferença de potencial entre WE e RE
φ	E sem a queda ôhmica
R_{sol}	Resistência da solução
R_{ext}	Resistência externa adicionada ao sistema eletroquímico
R	$R_{sol} + R_{ext}$
I_F	Corrente Faradáica
I	Corrente total
k	taxa/constante de reação
θ	Grau de recobrimento na superfície
M	concentração molar
E^0	potencial padrão
i_o	corrente de troca
A	área do eletrodo
j	densidade de corrente, I/A
T	temperatura
ω	frequência de oscilação
k_p	constante de envenenamento
E_{min}	potencial mínimo de cada ciclo do processo oscilatório
rpm	rotações por minuto
k_a	constante de dissociação ácida
I_N	corrente normalizada em relação à janela de oscilações
E_a	Energia de ativação
q_{10}	Coefficiente de temperatura
b_i	Coefficiente de controle
P	período de oscilação

INTRODUÇÃO

OBJETIVOS

MATERIAIS E MÉTODOS

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CONCLUSÕES

REFERÊNCIAS

ANEXOS

1 – INTRODUÇÃO

Sistemas auto-organizados são aqueles nos quais as formas de organização temporal, espacial ou espaço-temporal emergem espontaneamente, sem nenhuma instrução externa ao sistema.¹ Em outras palavras, os estados organizados surgem de propriedades inerentes ao sistema. Esses fenômenos ocorrem em sistemas abertos mantidos afastados do estado de equilíbrio termodinâmico e seus comportamentos são descritos por equações não-lineares. Desde sistemas naturais como dunas, galáxias, fluidos dinâmicos até reações químicas em cadeia, a dinâmica auto-organizada tem se tornado um campo de pesquisa muito ativo, sendo explorado nas últimas décadas tanto do ponto de vista teórico quanto experimental.² Especificamente em sistemas químicos, o exemplo mais conhecido de auto-organização é a chamada reação de Belousov-Zhabotinski, onde a bromação de um composto orgânico em meio ácido catalisado por um íon metálico apresenta oscilações nas concentrações dos intermediários, que resultam em diferentes cores.^{3,4}

Sob o ponto de vista experimental, sistemas eletroquímicos são particularmente interessantes para o estudo de reações complexas, uma vez que o início e o final das reações podem ser facilmente controlados pelo circuito elétrico e a taxa reacional acompanhada de forma muito precisa, utilizando a corrente que flui através do sistema. Ao longo deste capítulo será apresentada uma descrição da interface eletrodo/solução, a região onde ocorrem as reações eletroquímicas, e as condições necessárias para que fenômenos de auto-organização possam se desenvolver em tais sistemas.

1.1 – A DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Os fenômenos que ocorrem na dupla camada elétrica foram amplamente estudados na década de 60-70 em eletrodos de mercúrio.⁵ O modelo mais recente e aceito para a dupla

camada é mostrado na Figura 1(a). Nele, um eletrodo carregado positivamente está em contato com uma solução aquosa, representada pelos círculos azuis e que contém cátions, (amarelos) e ânions (laranjas). Devido ao pequeno raio comumente encontrado nos cátions eles estão, na sua maioria, fortemente solvatados por moléculas de água. Já os ânions, que possuem um raio maior, apresentam uma densidade de carga menor. Essa característica é muito importante, pois permite que ânions como Cl^- , Br^- , I^- tenham a chamada adsorção específica, ou seja, encontram-se diretamente adsorvidos na superfície do eletrodo. Já a interação cátion-eletrodo é mediada pelas moléculas adsorvidas na superfície do eletrodo.

Figura 1 - Representação da (a) dupla camada elétrica e (b) variações do potencial ao longo da dupla camada. Adaptada da referência 5.

O plano que passa no centro dos ânions adsorvidos especificamente é chamado de *plano interno de Helmholtz* (PIH), e a distância entre o eletrodo e a linha que passa pelo centro dos cátions é chamada de *plano externo de Helmholtz* (PEH). A Figura 1(b) mostra, de forma esquemática, a variação do potencial à medida que se vai distanciando do eletrodo. Considerando o potencial ϕ_{metal} constante no eletrodo, observa-se uma primeira queda aproximadamente linear em regiões da solução muito próximas do eletrodo, devido ao

comportamento capacitivo, onde as moléculas estão fortemente adsorvidas. Após o PEH, o potencial diminui de forma assintótica até atingir o valor do potencial no seio da solução. A diferença entre o potencial do eletrodo e da solução pode ser dividida entre a queda até o PHE ($\Delta\phi_{\text{PHE}}$) e a queda na camada de difusão ($\Delta\phi_{\text{dif}}$).

Recentemente, Strmcnik *et al.*⁶ revisitaram a questão da influência do tamanho dos cátions no processo de adsorção não específica. Como, em linhas gerais, a energia de solvatação diminui com o aumento do raio do cátion, essa variação da interação entre o cátion e as moléculas que o soltava afeta a forma com que esse complexo interagirá com o eletrodo. Para cátions com raios pequenos, a interação se dá diretamente entre o cátion e as moléculas no PIH, pois a densidade de carga do cátion, neste caso, é alta e o número de moléculas na primeira camada de solvatação é baixo. À medida que o raio do cátion aumenta a densidade de carga diminui e o número de moléculas na camada de solvatação aumenta. Neste novo cenário, a interação com o eletrodo passa a ser por meio das moléculas que solvatam o cátion. A Figura 2 mostra de forma esquemática as duas formas de interação entre o cátion e o eletrodo. Na parte superior, a interação ocorre diretamente entre o cátion e as moléculas adsorvidas no eletrodo, e, na parte inferior, por meio das moléculas de solvatação.

Figura 2—Representação esquemática das diferentes interações entre cátions com pequeno (superior) e grande (inferior) raios em superfície polarizada. Adaptada da referência 6.

Tal proposta ainda está sob discussão na literatura, porém a mesma consegue explicar a diferença nas velocidades de várias reações em Pt. Exemplos incluem a eletro-oxidação de monocamadas de CO;⁷ eletro-oxidação de hidrogênio;⁶ e a eletrorredução de oxigênio.⁶ A magnitude dessa interação obviamente dependerá da natureza do metal utilizado como eletrodo.^{8,9}

Recentemente, García-Araez e colaboradores¹⁰ estudaram o efeito de cátions alcalinos no conhecido sistema Pt(111)/H₂SO₄ e observaram um deslocamento para valores mais positivos do potencial de pico que representa a adsorção de sulfato na sequência $\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$. Este efeito ocorre em uma região de potencial em que o eletrodo está carregado positivamente e deve, portanto, resultar na interação com espécies carregada negativamente. Em um estudo posterior,¹¹ os mesmos autores calcularam o excesso superficial para os íons potássio em função do potencial, e observaram um aumento da quantidade desta espécie nas regiões em que ocorre a adsorção de sulfato, indicando, assim, uma interação entre esses dois íons. O cálculo da carga formal parcial mostra a adsorção de uma espécie aniônica ao invés de catiônica como esperado para a adsorção de K^+ . Os resultados sugerem fortemente que a adsorção de potássio envolve a cooperação de íons sulfato, isto é, o processo é melhor descrito pela adsorção do par iônico $\text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$.

Cuesta *et al.*¹² estudaram as interações dos cátions alcalinos com espécies adsorvidas utilizando eletrodos de Pt(111) modificados com cianeto (CN^-) em meio ácido. Nesta configuração, a adsorção/dessorção de hidrogênio ocorre em cima dos íons CN^- adsorvidos ($\text{CN}_{\text{ad}}\text{-H}$). Mudando a concentração e a natureza dos cátions, foi possível estimar a interação CN-M^+ por meio do deslocamento do hidrogênio adsorvido nesses sítios. O deslocamento do potencial dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio pode ser descrito por uma equação de Nernst e a adsorção dos cátions por uma isoterma de Langmuir, mostrando que a presença de cátions no seio da solução pode alterar algumas propriedades da dupla camada. Os autores

ainda calcularam a constante de equilíbrio (K_m) para o processo de adsorção dos cátions. A variação de K_m na sequência Li-Cs não mostrou comportamento monotônico, apresentando aumento do Li^+ para o K^+ e decréscimo do K^+ para o Cs^+ . Esses resultados indicam a existência de um raio ótimo para a adsorção e, conseqüentemente, que as interações não são estritamente eletrostáticas.

O processo de adsorção/dessorção de ânions e interação via ligação não-covalente dos cátions com a superfície metálica não geram fluxo contínuo de elétron na interface - a esses processos é dado o nome de não-faradáicos. Quando na interface há somente processos não-faradáicos, observa-se o mesmo comportamento de capacitores, ou seja, corrente proporcional à velocidade de varredura e em potencial fixo não há corrente. Quando espécies são oxidadas ou reduzidas na superfície, nos processos ditos faradáicos, ocorrem fluxos de espécies tanto no sentido solução-superfície quanto vice-versa. Nesta situação, modelos mais elaborados são necessários para descrever o comportamento do sistema.

A próxima seção traz um modelo baseado em equações para descrever o comportamento de sistemas eletroquímicos submetidos à passagem de correntes.

1.2 – VARIAÇÕES DO POTENCIAL EM SISTEMAS POLARIZADOS

A discussão apresentada nesta seção é bem estabelecida na literatura.¹³⁻¹⁵ Os exemplos e as figuras foram adaptados para manter o mesmo padrão do texto, porém os originais podem ser encontrados nas referências citadas.

A Figura 3 mostra um esquema do eletrodo de trabalho (WE) e as resistências envolvidas em um sistema eletroquímico. O eletrodo de trabalho pode ser descrito como a conexão em paralelo entre um capacitor, devido à capacitância da dupla camada, (C_D), e um componente contendo uma impedância faradáica (Z_F) que representa todos os processos faradáicos. O potencial φ é determinado entre as conexões de C_D e Z_F , e o potencial E engloba

também as diferenças de potencial devido à queda ôhmica gerada pelas resistências da solução (R_{sol}), que tem sua origem na resistência do eletrólito suporte, e a externa (R_{ext}), que é composta por um resistor ôhmico. Como a resistência da solução é, em geral, baixa em sistemas eletroquímicos convencionais, há a necessidade de um resistor ôhmico externo para se observar oscilações em modo potenciostático. O motivo da incorporação de tal resistência ao sistema é descrito nos próximos parágrafos.

Figura 3 – Representação esquemática do eletrodo de trabalho (WE) e das resistências a ele acopladas. R_{ext} = resistência externa; R_{sol} = resistência da solução, C_D capacitância da dupla camada; Z_F = impedância faradáica e φ = potencial sem queda ôhmica.

Analisando o desenho da Figura 3 e aplicando a lei de Kirchhoff (também conhecida como lei das malhas ou dos nós), tem-se que a corrente total que circula no eletrodo de trabalho é a soma do braço capacitivo e do braço da impedância faradáica $I_F(\varphi)$. Assim:

$$I = C_{DL} \frac{d\varphi}{dt} + I_F(\varphi) \quad \text{Equação 1}$$

Porém, da relação $E = \varphi + RI$, (em que $R = R_{ext} + R_{sol}$) pode-se obter a corrente total do sistema, ou seja, I , resultando na equação:

$$C_{DL} \frac{d\varphi}{dt} + I_F(\varphi) = \frac{E - \varphi}{R} \quad \text{Equação 2}$$

A Equação 2 relaciona os parâmetros do sistema e pode ser utilizada para analisar o comportamento do potencial da dupla camada, φ , por exemplo, aplicando-se um potencial E constante. Para averiguar a estabilidade do sistema, aplica-se uma perturbação ($\delta\varphi$) no potencial e analisa-se o comportamento desta variação no tempo, isto é, $d\delta\varphi/dt$. O termo perturbação, na verdade, pode ser encarado experimentalmente como flutuações de potencial em determinadas regiões do eletrodo. Para analisar o efeito dessas flutuações, a equação que descreve o comportamento do sistema é expressa em uma série de Taylor (Equação 3), onde considera-se desprezíveis os termos não-lineares frente a perturbações pequenas.

$$C_{DL} \frac{d\delta\varphi}{dt} = -\frac{\partial I_F(\varphi)}{\partial \varphi} \delta\varphi - \frac{\delta\varphi}{R} \quad \text{Equação 3}$$

O termo $\partial I_F(\varphi)/\partial \varphi$ é definido como Z_F^{-1} , no qual Z_F é a impedância faradáica (a frequência zero). Logo, a equação pode ser rearranjada tomando a forma:

$$C_{DL} \frac{d\delta\varphi}{dt} = -(Z_F^{-1} + R^{-1}) \delta\varphi \quad \text{Equação 4}$$

Nesta equação, observa-se que, se o termo $(Z_F^{-1} + R^{-1})$ for positivo, o efeito da perturbação diminuirá no tempo e esta situação corresponde ao comportamento de um sistema estável em que a resistência total é baixa, de forma que sua inversa seja grande. Logo, independentemente da impedância faradáica, o segundo termo da equação é sempre negativo. Nesta situação, qualquer perturbação no potencial do sistema tende a desaparecer.

Agora, analisando a situação em que a resistência do sistema é alta, ou seja, sua inversa é baixa, o comportamento global vai depender do sinal de Z_F . O caso mais trivial é dado quando a impedância faradáica é positiva, que remete à situação em que as perturbações são suprimidas. O caso mais interessante é encontrado quando o valor de Z_F é negativo. Neste caso, o sistema amplifica as perturbações, elevando rapidamente o potencial da dupla camada.

As regiões onde Z_F é negativo são chamadas de região de *Resistência Diferencial Negativa* ou NDR, do inglês *Negative Differential Resistance*.

A região onde acontece a NDR é um ponto singular do sistema. Utilizando, por exemplo, apenas a equação de Tafel, não é possível descrever a diminuição da taxa reacional com o aumento do sobrepotencial. São basicamente três os motivos que levam a tal fenômeno:¹⁴

1. Diminuição da área eletroativa do eletrodo – a passivação parcial do eletrodo faz com que a área ativa seja menor e, portanto, a reação global ocorra a uma taxa menor. Tal fenômeno é encontrado em sistemas que dispõem de reações secundárias, tais como a formação de óxidos não reativos ou a adsorção de ânions. Um exemplo clássico na área de eletrocatalise é a adsorção de hidrogênio durante a eletrorredução de H_2O_2 sobre Pt.^{16,17}
2. Diminuição da taxa de transferência de elétrons – além da ocupação de sítios por elementos secundários à reação global, estes elementos mudam a energia de ativação do processo à medida que suas concentrações aumentam na interface e, por consequência, mudam a taxa de transferência de elétrons, ou seja, a constante de reação se tornar dependente do potencial ($k(\varphi)$). Exemplos são encontrados em regiões de eletrorredução de H_2O_2 em superfícies contendo OH^- ; ¹⁷⁻²²
3. Diminuição da concentração da espécie eletroativa – a migração de íons do seio da solução para a dupla camada, mais precisamente no plano externo de Helmholtz, torna-se dificultada. Assim, a oxidação/redução de espécies poderá modificar o potencial da dupla camada devido ao acúmulo de cargas não compensadas. Um bom exemplo é a redução do peroxidisulfato em eletrólito diluído.²³

Sendo assim, pode-se obter a impedância negativa por vários meios distintos. A próxima seção tratará de dois sistemas que apresentam essas regiões.

1.3 – OS SISTEMAS N-NDR E HN-NDR

Na seção anterior mostrou-se, por meio de equações, como perturbações no potencial do sistema são suprimidas ou amplificadas. Nesta seção serão apresentadas as características de um sistema em que a região de resistência diferencial negativa é dada sob uma forma de N na curva de polarização I vs E .

A Figura 4(a) mostra curvas de polarização em formato de N. A curva número 1 mostra claramente que, quando o potencial E aumenta, a corrente diminui. Com o aumento da resistência total do sistema, a queda ôhmica causa deformações na curva, como mostrado pelas linhas 2 e 3. Tal deformação pode chegar ao ponto da região de NDR não se tornar mais acessível, como mostrado na Figura 4(b). Neste ponto, quando uma varredura de potencial é tomada no sentido crescente (seta superior), a corrente irá aumentar até o ponto (1) e depois sofrer uma queda até a linha localizada abaixo. Na varredura de potencial no sentido oposto, a corrente terá um salto quando alcançar o ponto (2). Nestes pontos marcados pelas retas paralelas ao eixo das ordenadas, o sistema sofre uma descontinuidade.

Figura 4 - (a) curvas de polarização no formato de N para 3 diferentes resistências externas, sendo $R_1 < R_2 < R_3$. (b) Com o aumento superior a R_3 o sistema passa a ser descontínuo e (c) bifurcação no plano R vs E , mostrando a região de biestabilidade do sistema. Detalhes no texto.

Neste ponto, cabe salientar um conceito já introduzido de forma indireta nas seções anteriores. Quando as características da Equação 4 foram discutidas, chamou-se a atenção para a situação em que a impedância faradáica era negativa e a resistência era alta. Na Figura 4(b), a corrente apresenta dois valores distintos, dependendo do sentido em que a varredura é realizada. A tal característica é dado o nome de biestabilidade. Um sistema é então dito biestável quando apresenta dois estados (estáveis) possíveis para o mesmo conjunto de parâmetros.

A Figura 4(c) é composta por um diagrama que mostra quais os pares (R,E) em que o sistema apresenta o comportamento descrito em (b). Nota-se que, para baixos valores de R e E, o sistema não apresenta biestabilidade; porém, à medida que R aumenta, maior se torna a região de potencial em que o fenômeno é observado. A linha sólida que separa a região em destaque das outras é chamada de *sela-nó*, do termo em inglês *saddle-node* (SN), e representa uma bifurcação de um sistema monoestável para um biestável. Vale ainda ressaltar, que apesar das linhas e da região se estender somente por uma parte do espaço, não significa que a região biestável tenha um limite para altos valores de R e E.

Até agora muito foi dito sobre mudanças abruptas no potencial do sistema, no entanto, apesar desse fenômeno ser caracterizado como uma forma de auto-organização, ainda existem condições em que o comportamento se torna mais complexo e oscilações autônomas podem ser observadas. Para que as oscilações ocorram, deve haver a incorporação de pelo menos mais um grau de liberdade. A Figura 5(a) mostra como o acoplamento entre dois graus de liberdade pode gerar oscilações. A parte superior do diagrama mostra um ciclo de retroalimentação positivo, responsável pela biestabilidade, já descrita na parte anterior, tem-se o ciclo de retroalimentação negativa, que tem o papel de restabelecer o potencial inicial. Ambos os ciclos estão acoplados através do potencial do eletrodo.

Figura 5 (a) Ilustração dos ciclos de retroalimentação positivo e negativo para um sistema sofrendo uma perturbação no potencial ϕ ; (b) Diagrama de bifurcação para o sistema N-NDR. A linha contínua representa a bifurcação *sela-nó* e a tracejada, a bifurcação de Hopf; (c) Diagrama de impedância onde: $-Im = -$ parte imaginária de Z ; $Re =$ parte real de Z ; $Z_{h,sd}$ resistência na qual ocorre a bifurcação de Hopf e *sela-nó*, respectivamente.

O acoplamento dos ciclos de retroalimentação se dá da seguinte forma: em um sistema sob controle potenciostático e que apresente altos valores de queda ôhmica, o potencial ϕ está susceptível a pequenas flutuações. Quando uma dessas flutuações é positiva e ocorre em uma região de resistência diferencial negativa, a corrente total diminui. Como o sistema possui uma alta queda ôhmica, a diminuição da corrente gera uma diminuição de E , uma vez que $E = \phi + IR$. Porém tal diminuição de E é compensada pelo potenciostato, que automaticamente aumenta E e, conseqüentemente, ϕ . Portanto, uma variação positiva em ϕ gera um aumento dele próprio, caracterizando assim, um ciclo de retroalimentação positivo, também conhecido como autocatálise. Rapidamente o sistema atinge potenciais altos que podem, por exemplo, formar uma cobertura de óxidos.

Supondo que exista um outro ciclo de retroalimentação conectado a este de forma que uma reação é desencadeada quando o potencial ϕ atinja altos valores. Se a reação ocorrer no sentido à liberar uma alta quantidade de elétrons como, por exemplo, a oxidação de alguma espécie, a corrente aumentará e, por consequência da queda ôhmica, o potencial E também. Nesse caso, o potenciostato trabalha para diminuir ϕ e o sistema volta à condição inicial. A

alternância desses ciclos pode levar ao processo oscilatório desde que *a escala de tempo em que o inibidor ocorrer for mais lenta que a do ativador*.¹⁵

A conexão de dois ciclos de retroalimentação nas condições descritas permite explicar o comportamento de oscilações simples, como as harmônicas. Entretanto, sistemas mais complexos envolvendo períodos mistos e dinâmica caótica, necessitam da incorporação de pelo menos mais um ciclo negativo. Neste tipo de representação, considera-se a independência dos ciclos, ou seja, separa-se a condição de biestabilidade do(s) ciclo(s) de retroalimentação negativo(s). Em geral isso não acontece, e as oscilações se desenvolverão em uma região do espaço R vs E , onde não havia biestabilidade quando na falta do segundo ciclo. Tais observações são mostradas na Figura 5(b), em que a linha sólida representa a bifurcação *sela-nó* e a região em destaque mostra os pares de $E;R$, em que o sistema deve oscilar. Do mesmo modo em que a bifurcação *sela-nó* representa a passagem de um sistema monoestável para um biestável, a linha tracejada representa a passagem de um sistema monoestável para um ciclo limite onde as oscilações podem se desenvolver. Tal ponto é chamado de bifurcação de Hopf.

Até esse ponto, todas as discussões foram baseadas no conhecimento dos processos que estavam acontecendo no eletrodo, porém, experimentalmente, essa situação é quase utópica. Na maioria das vezes, busca-se entender o processo através do comportamento não-linear, e não vice-versa. Uma técnica muito interessante para a análise dos sistemas em termos das instabilidades cinéticas é a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Na Figura 5(c) é mostrado um diagrama de impedância típico para um sistema N-NDR. A resposta da corrente após a perturbação do potencial é decomposta em uma parte real e outra imaginária, e os dados são avaliados em função dessas grandezas.

No diagrama da Figura 5(c), as setas indicam o sentido decrescente da frequência de perturbação. A distância do início da curva até a origem indica a resistência total e o primeiro

semicírculo representa a resistência à transferência de carga. O sistema se torna interessante quando o mesmo vai para resistências negativas na eixo real (RE Z). O primeiro ponto onde a curva atinge o valor puramente real do lado negativo é o valor (em módulo) da resistência necessária para se obter a bifurcação de Hopf. Com a diminuição da frequência, o sistema atinge, mais uma vez, o valor puramente real e, esse ponto corresponde à bifurcação *sela-nó*. O valor da resistência nesse ponto é o valor da resistência diferencial negativa, ou seja, o coeficiente angular da curva em forma de “N”. Desta forma, a partir de um diagrama de impedância, é possível ter acesso aos valores de resistência mínimos e máximos para um sistema N-NDR oscilar.

O sistema N-NDR possui uma variante que tem implicações muito importantes em eletrocatalise de pequenas moléculas orgânicas. Essa variante é chamada de HN-NDR e está associada à curva de polarização na forma de N que se encontra escondida (*Hidden*). A Figura 6(a) mostra o diagrama de impedância para esse tipo de sistema. Até a frequência de Hopf o sistema se comporta de forma similar ao sistema N-NDR, porém, à medida que a frequência diminui, o valor da componente real torna-se positivo. A Figura 6(b) mostra o comportamento da curva de polarização do sistema (linha sólida) e da curva em formato de N (linha tracejada). O formato N é escondido devido a reações paralelas que atuam juntamente com a reação global. Como também indicado na Figura 6(b), as oscilações aparecerão exatamente na região de resistência diferencial negativa, mesmo esta estando escondida.

Quando a região oscilatória é comparada com a biestável (Figura 6(c)), há maior divergência com o sistema do tipo “N”. A região oscilatória (em destaque) apresenta-se ao longo da linha de menor potencial da região biestável. Ao contrário do que ocorre no sistema N-NDR, a região em que as oscilações ocorrem no sistema HN-NDR não possui um limite superior de resistência. Esta característica permite ao sistema HN-NDR oscilar sob controle galvanostático, onde não há necessidade da adição de uma resistência externa.

Figura 6 (a) Diagrama de impedância e (b) Curva de polarização para o sistema HN-NDR (linha sólida), localização da curva em formato de N não acessível (curva tracejada) e região onde ocorrem as oscilações; (c) Diagrama de bifurcação para o sistema HN-NDR. A linha contínua representa a bifurcação *sela-nó* e, a tracejada a bifurcação de Hopf;

Até aqui, deu-se ênfase somente à equação que descreve o aumento auto-catalítico do potencial. No entanto, como já mencionado anteriormente, há necessidade do acoplamento de pelo menos duas variáveis para que ocorram oscilações. Em geral, essas variáveis são: o potencial do eletrodo e uma espécie adsorvida na superfície atuando como veneno, *i.e.* inibindo sítios ativos para reação.

A análise de estabilidade neste caso torna-se um pouco mais complicada. Para um sistema de duas variáveis, onde: a primeira, φ , pode ser descrita pela equação 2, aqui chamada f_1 ; e a segunda, θ , através de uma equação cinética de primeira ordem, f_2 , que descreve a adsorção de um veneno, tem-se um sistema do tipo:

$$f_1 \rightarrow C_{DL} \frac{d\varphi}{dt} = \frac{E - \varphi}{AR} - I_F(\varphi, \theta) \quad \text{Equação 2}$$

$$f_2 \rightarrow \frac{d\theta}{dt} = k_p [\theta_0(\varphi) - \theta] \quad \text{Equação 5}$$

em que k_p é uma constante de envenenamento de primeira ordem, θ_0 é o recobrimento máximo do veneno em um dado potencial e A é a área do eletrodo. Note que ambas as equações dependem de φ e de θ .

De posse dessas equações, a estabilidade do sistema pode ser analisada através da Matriz Jacobiana do sistema, dada por:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial \varphi} & \frac{\partial f_1}{\partial \theta} \\ \frac{\partial f_2}{\partial \varphi} & \frac{\partial f_2}{\partial \theta} \end{bmatrix} \quad \text{Matriz 1}$$

Para que ocorra a bifurcação de Hopf, é necessário que o traço da matriz seja zero ($\text{Tr}(J) = 0$) e que o determinante seja positivo ($\det(J) > 0$). Quando essas condições são satisfeitas, o sistema passa a ter solução que representa oscilações com frequência de $(\det(J))^{1/2}$.

Seguindo a mesma linha de raciocínio, o exemplo acima pode ser aplicado para mais variáveis. É importante notar que, na equação que descreve o comportamento do potencial, existe um termo que representa a corrente faradáica. Tal corrente é gerada por um fluxo de elétrons que deve ser provido por um processo de oxidação ou de redução de alguma espécie. A escolha da espécie eletroativa obviamente exerce uma influência direta no processo oscilatório, sendo exemplos encontrados na dissolução/deposição de metais, redução de peróxidos de hidrogênio ou oxidação de pequenas moléculas orgânicas como ácidos carboxílicos, aldeídos e álcoois.¹³ Porém, os processos de oxidação ou redução geralmente não são completos, formando, muitas vezes, intermediários adsorvidos no eletrodo, que por si só já atuam como inibidores descritos na equação 5. Além disso, ainda há a competição entre outras isotermas de adsorção, como por exemplo a formação de óxidos (adsorção de $\text{O}(\text{H})_x$) ou a adsorção de ânions, somente para citar dois exemplos. Sendo assim, é importante também considerar esses processos secundários.

A próxima seção descreve a eletro-oxidação de etileno glicol, molécula escolhida como espécie eletroativa no presente trabalho.

1.4 – ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL

A eletro-oxidação completa (a CO₂) de etileno glicol (EG) gera 10 elétrons, número inferior ao gerado pelo etanol. No entanto, graças ao enfraquecimento da ligação C-C na molécula de EG, como resultado da incorporação da segunda hidroxila, faz com que a via que leva a CO₂ seja, a princípio, privilegiada. Além disso, para a utilização em dispositivos práticos como células a combustível, o EG também possui uma baixa toxicidade (quando comparado com o metanol) e um elevado ponto de ebulição, permitindo que o seu transporte e distribuição utilizem a estrutura já existente para o etanol e gasolina.²⁴

A oxidação da molécula pode ocorrer tanto em meio ácido como alcalino; em ambos os casos, o metal mais utilizado como catalisador é a platina. A utilização de determinados metais junto com a Pt aumenta o efeito catalítico, sendo os melhores resultados, até o momento, obtidos com PtRu.^{25,26}

A eletrocatalise em meio alcalino sobre superfícies de Pt apresenta-se mais eficiente do que em meio ácido, sendo que os motivos que levam a esse incremento na corrente de oxidação ainda não foram totalmente elucidados. A explicação mais simples consiste em creditar o aumento da corrente à maior disponibilidade de espécies OH na superfície. Entretanto, recentemente foi sugerido que um alcóxido (molécula de álcool desprotonada) presente em meio alcalino teria uma reatividade maior que o álcool, e o processo de oxidação aconteceria através dessa molécula.²⁷ Para o etileno glicol o equilíbrio se dá da seguinte forma:

Em uma solução 1 M de base forte contendo 0,1 M de EG, tem-se 0,014 M de moléculas de alcóxido. Trabalhos teóricos em vácuo também sugerem que a adsorção do EG

em Pt(111) via formação do alcóxido é energeticamente mais propícia do que a rota que envolve a quebra da ligação C-H.²⁸

Os primeiros trabalhos realizados com o objetivo de estudar o mecanismo de eletro-oxidação de EG datam da década de 70.^{29,30} Em meio alcalino, o processo de oxidação gera, em média, 8 elétrons por molécula de EG com coeficiente de Tafel (b) = 114 mV.dec⁻¹ e ordens de reação de 0,46 e 0,55 em relação à concentração do álcool e do eletrólito, respectivamente. Os resultados ainda mostram que a reação é controlada por difusão somente em baixas concentrações de EG ($< 5 \times 10^{-3}$ M). Com o advento de novas técnicas de detecção de produtos, mostrou-se que os principais produtos de oxidação do EG em meio ácido são o glicolaldeído, o ácido glicólico e o CO₂, enquanto que o glicolato, o oxalato e o carbonato predominam em meio alcalino. Os produtos foram observados por diferentes técnicas, sendo as principais: a espectroscopia de infravermelho *in situ*,³¹⁻³³ cromatografia líquida de alta eficiência³⁴ e espectrometria de massas eletroquímica diferencial on line.^{33,35,36}

A Figura 7 mostra um esquema reacional contendo os principais produtos de oxidação do EG, em solução alcalina, antes da ruptura da ligação C-C, onde cada seta significa a perda de 2 elétrons. Teoricamente, em qualquer ponto do esquema, a ligação C-C pode ser rompida, gerando formaldeído, ácido fórmico ou CO₂ como produtos, sendo que este último reage com íons OH⁻, formando carbonato (CO₃²⁻).

Figura 7 Produtos de oxidação parcial do etileno glicol em meio alcalino contendo dois átomos de carbonos.

Há, na literatura, apenas um relato de oscilações durante a eletro-oxidação de etileno glicol,³⁷ onde as oscilações em regime galvanostático ou no potencial de circuito aberto, quando o sistema contém Fe^{3+} ou Ce^{4+} , ambos em meio ácido, são descritas de forma qualitativa. Estudos das oscilações em meio alcalino foram realizados durante o mestrado do presente autor,³⁸ e entre outras características foram observadas frequências de oscilação em regime galvanostático muito superiores às encontradas em meio ácido.

Nos últimos anos, o grupo de pesquisa no qual este trabalho foi realizado, vem desenvolvendo estudos sobre a influência da temperatura na dinâmica oscilatória. Em linhas gerais, observa-se que o comportamento geral do sistema frente a variações de temperatura nem sempre segue as tendências observadas em sistemas convencionais. Um exemplo interessante é encontrado nas oscilações presentes durante a eletro-oxidação de ácido fórmico sobre platina policristalina,³⁹ onde a frequência de oscilação em regime galvanostático pode aumentar, diminuir ou se manter inalterada com o aumento da temperatura, dependendo do valor da corrente aplicada. Os mesmos efeitos não são encontrados se a estrutura do eletrodo for modificada⁴⁰ ou se o ácido fórmico for substituído por metanol.⁴¹

Sendo assim, o etileno glicol é uma molécula com características interessantes tanto sob o ponto de vista prático quanto em relação ao seu mecanismo de oxidação. Moléculas contendo dois ou mais carbonos vêm ganhando destaque nos últimos anos na literatura de eletrocatalise, porém são pouco exploradas sob o ponto de vista das instabilidades cinéticas. Considerando todos esses fatores, enuncia-se a seguir o objetivo da presente tese.

INTRODUÇÃO

OBJETIVOS

MATERIAIS E MÉTODOS

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CONCLUSÕES

REFERÊNCIAS

ANEXOS

2 – OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo estudar a cinética da reação de eletro-oxidação de etileno glicol sobre eletrodos de platina. Em linhas gerais, a reação foi estudada sob dois pontos de vista, sendo o primeiro referente às condições convencionais utilizadas em eletrocatalise, e, o segundo, em condições nas quais o sistema foi afastado do equilíbrio termodinâmico, de forma a apresentar instabilidades dinâmicas.

O foco inicial foi o estudo do impacto dos cátions alcalinos lítio, sódio e potássio nas taxas e nos produtos de reação em meio alcalino utilizando espectroscopia *in situ* na região do infravermelho, em regime não oscilatório.

Em seguida os aspectos não-lineares da reação foram estudados em modo potencioestático e galvanostático em uma ampla faixa de pH e concentração de etileno glicol. Tais experimentos visaram a obtenção de parâmetros cinéticos como a constante de envenenamento, a ordem de reação e a energia de ativação. Ao longo do texto, sempre que possível, os parâmetros mencionados foram comparados aos mesmos obtidos em regime não oscilatório.

INTRODUÇÃO

OBJETIVOS

MATERIAIS E MÉTODOS

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CONCLUSÕES

REFERÊNCIAS

ANEXOS

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os componentes que entram em contato com o eletrólito de suporte foram limpos utilizando o seguinte procedimento: (1) banho em solução aquosa alcalina de permanganato de potássio por pelo menos 12 horas; (2) banho de solução aquosa ácida de peróxido de hidrogênio 30% por 10 minutos; (3) aquecimento em água pura até a ebulição por 4 vezes.

As soluções foram preparadas com água deionizada (Milli-Q 18,2 M Ω .cm⁻¹). Com exceção dos estudos envolvendo variação do pH, foram utilizados, ao longo do trabalho, três eletrólitos de suporte com diferentes cátions (todos a 1,0 M), sendo eles preparados com KOH e NaOH (Sigma-Aldrich, *metal grade* 99,99%) e LiOH (J. T. Baker, LiOH.H₂O 98% ou Alfa Aesar 99,99%). A esses eletrólitos foi adicionado etileno glicol (J. T. Baker, 99,7%) para concentração final de 0,1 ou 0,5 M como especificado ao longo do texto. Os reagentes foram utilizados como recebidos, sem purificações adicionais.

Os experimentos foram conduzidos em um potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT3002 equipado com módulos de varredura analógico (Scangen) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (FRA). Nos experimentos com adição de resistência externa utilizou-se um sistema de resistências variáveis da Minipa (Resistor Box MDR610) com precisão de $\pm 0,5 \Omega$.

Antes dos experimentos, argônio (White Martins 5 N) foi borbulhado na solução durante pelo menos 20 minutos, para remoção de oxigênio dissolvido. Durante os experimentos foi mantido um fluxo constante de argônio na parte superior da célula.

Os eletrodos de trabalho foram aquecidos ao rubro em chama de propano/ar e esfriados nas atmosferas das células. Cinco ciclos voltamétricos entre 0,05 e 1,50 V a

0,10 V.s⁻¹ foram utilizados para atestar as condições de limpeza do sistema. Antes de todos os experimentos, esse procedimento foi seguido rigorosamente.

Para a realização dos experimentos foram utilizados dois sistemas, sendo um para as medidas espectroscópicas e outro para as demais medidas. Ambos estão descritos em detalhes nos tópicos 3.1 e 3.2. Para o estudo da influência do pH, foram preparadas seis soluções; a confecção das mesmas, bem como a variação do eletrodo de referência nos diferentes meios, são mostrados na seção 3.3.

3.1 SISTEMA ELETROQUÍMICO CONVENCIONAL

Utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro, com entradas para os eletrodos na parte superior. O volume total da célula é de cerca de 50 mL, e foram utilizados 20 mL de solução. A célula continha uma camisa onde água mantida a 20 °C foi circulada com um banho termostático (Micro-química, MQBTC-9920).

Como eletrodo de trabalho utilizou-se uma placa de platina com área de 0,27 cm², medida através da região de oxidação de hidrogênio adsorvido na região de H_{UPD}. Como contra-eletrodo, utilizou-se uma tela de platina onde se depositou eletroquimicamente íons Pt para obtenção de uma área muito superior ao eletrodo de trabalho (cerca de 2000 vezes). Os potenciais foram medidos com relação a um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), preparado com solução idêntica à utilizada no eletrólito de suporte e localizado próximo ao eletrodo de trabalho.

3.2 – ESPECTROSCOPIA *IN SITU* NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIRS)

O sistema utilizado para as medidas de FTIRS é semelhante a um sistema eletroquímico convencional, porém o eletrodo de trabalho (disco de platina de 0,8 cm²) é pressionado contra um prisma localizado na base da célula, como mostrado na Figura 8. O feixe de radiação proveniente da fonte passa por um polarizador e é refletido em um espelho de focalização até o prisma de CaF₂. O feixe é então refletido na superfície espelhada do eletrodo para o segundo espelho focalizador e então atinge o detector. Na região entre o prisma e o eletrodo de trabalho é formada uma camada fina de solução (cerca de 10 µm), possibilitando a detecção dos produtos de reação.⁴²

Figura 8- Esquema do caminho óptico do feixe de infravermelho para medidas de reflectância externa.

No arranjo experimental descrito, é impossível utilizar espectrômetros de feixe duplo, portanto, são realizadas duas medidas de feixe simples em dois potenciais diferentes, um dos quais é tomado como referência para calcular o espectro, sendo o resultado expresso na forma $\frac{(R - R_0)}{R_0}$, em que R_0 é o espectro coletado no potencial de referência e R o espectro no potencial de interesse.

Para aumentar a eficiência do equipamento, são coletados primeiramente os interferogramas e, somente após o término da medida, as transformadas e as normalizações são efetuadas. Com o equipamento utilizado (Nexus 670 – Nicolet spectrometer), coletou-se um interferograma a cada 0,2 s na região entre 1200 e 2300 cm^{-1} , porém, para melhorar a razão sinal-ruído, utilizou-se a média de 13 *scans* (2,5 s) para a confecção dos espectros.

Como contra-eletródo foi utilizado um anel de platina platinizado, e os potenciais também foram medidos em relação a um eletródo reversível de hidrogênio (ERH) localizado próximo ao prisma. Este sistema foi utilizado para analisar o impacto dos cátions do eletrólito de suporte na eletro-oxidação de etileno glicol.

3.3 PREPARAÇÃO DOS ELETRÓLITOS DE SUPORTE COM DIFERENTES VALORES DE pH

O pH do meio reacional foi variado na faixa nominal de 0 a 14, onde o limite inferior é alcançado com soluções de c.a 1,0 M de H_2SO_4 e o superior com soluções 1,0 M de bases alcalinas. Nas seções 4.1 a 4.4, foram utilizadas soluções 1 M de MOH ($M = \text{K}, \text{Na}$ ou Li), e, nas seções 4.5 e 4.6, o pH foi variado para a obtenção de soluções 0, 2, 4, 10 e 12. A faixa entre 4 e 10 não foi explorada pela necessidade da incorporação de tampões, o que resultaria em íons adicionais na interface.

Em valores de pH entre os limites extremos descritos, a menor quantidade de íons hidroxila e prótons causa redução da força iônica média da solução, havendo a necessidade da incorporação de um sal. O sal escolhido para tal procedimento foi o K_2SO_4 preparado pela mistura de H_2SO_4 e KOH .

A força iônica de uma solução é dada por:⁴³

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad \text{Equação 6}$$

em que z_i e c_i é a carga e a concentração de cada íon em solução.

A força iônica foi mantida em 1 para as soluções alcalinas contendo 1,0 M de MOH e para as soluções ácidas contendo *c.a.* de 1,0 M de H₂SO₄, uma vez que a segunda desprotonação do ácido é inibida a baixos valores de pH. Para manter a força iônica média igual a 1, as soluções foram preparadas com as concentrações nominais descritas na Tabela 1. Na faixa de pH de 2-12, preparou-se uma solução neutra de K₂SO₄ e adicionou-se KOH ou H₂SO₄ para obtenção do pH desejado, uma vez que a quantidade necessária é de, no máximo de 10 mM. Antes dos experimentos o pH foi medido e as concentrações de todas as espécies foram recalculadas com base na concentração de H⁺. Tais valores serão mostrados na seção 4.5.

Tabela 1 – Concentração nominal de KOH e H₂SO₄ utilizadas para obtenção de soluções com I_m = 1 a diferentes valores de pH

pH	Conc. KOH / M	Conc. H ₂ SO ₄ / M
0	0	1
2	0,66	0,33
4	0,66	0,33
10	0,66	0,33
12	0,66	0,33
14	1,00	0,00

3.4 CORREÇÕES DO POTENCIAL DO ELETRODO DE REFERÊNCIA COM O pH E COM A TEMPERATURA.

Sempre que possível, optou-se pela utilização do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como referência de potencial. Tal eletrodo se baseia no equilíbrio entre hidrogênio molecular e prótons em solução, como mostrado na reação abaixo:

Aplicando a Equação de Nernst no equilíbrio acima, tem-se:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}} \right) \quad \text{Equação 7}$$

em que a_{H^+} e a_{H_2} correspondem às atividades do próton e da molécula de hidrogênio, respectivamente; E é o potencial e E^0 é o potencial quando as atividades são iguais à unidade; R , a constante dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T , a temperatura absoluta; e F , a constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}).

Considerando a atividade dos prótons igual à concentração dos mesmos na solução, e a atividade do hidrogênio molecular como a sua pressão parcial, a equação pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[H^+]}{\sqrt{P_{H_2}}} \right) \quad \text{Equação 8}$$

Utilizando os seguintes valores: $T = 298 \text{ K}$; $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$ e o termo de correção da mudança de base logarítmica, tem-se a variação do potencial do eletrodo de referência com o pH:

$$E - E^0 = 0,059 \log [H^+] = -0,059 \text{ pH} \quad \text{Equação 9}$$

Portanto, para cada unidade de pH, o potencial do eletrodo reversível desloca em 59 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE, do inglês *Standard Hydrogen Electrode*).

Com a utilização dessa expressão é possível corrigir os valores de deslocamento de potencial devido à variação do pH. Entretanto, o eletrodo reversível de hidrogênio não pode ser utilizado em toda a escala de pH pois, em algumas regiões, a corrente de troca (i_0) para a reação mostrada na reação 2 é muito baixa, dificultando a cinética da reação. A Figura 9 mostra os valores de i_0 medidos em diferentes valores de pH. Interessante notar que em meio alcalino i_0 tem um aumento considerável quando a área da platina é aumentada através de um eletrodepósito de Pt, dando origem à chamada platina platinizada.

Figura 9 – Corrente de troca (i_0) do equilíbrio H_2/H^+ em função do pH para platina polida (polished platinum) e platina com platina eletrodepositada (platinized platinum). Figura retirada da referência 44

Observa-se que, para soluções muito ácidas ou com valores de pH entre 12-14, os valores de i_0 são altos o suficiente para o equilíbrio H_2/H^+ ser utilizado como referência de potencial. Nos demais potenciais foi utilizado como referência um eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ saturado com KCl, confeccionado segundo a referência.⁴⁵ O potencial desse equilíbrio em relação ao SHE é de 0,1976 V. Para evitar a contaminação da solução com íons Cl^- , separou-se o eletrodo da solução por meio de um capilar de Luggin.

O potencial do eletrodo de referência também é dependente da temperatura, como mostra a equação 10:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{F} \quad \text{Equação 10}$$

em que ΔS é a entropia de deposição do hidrogênio em Pt à pressão constante.

Conway *et al.*⁴⁶ calcularam tal entropia para dois sistemas: 0,5 M de H_2SO_4 e 0.05 M de Na_2CO_3 , obtendo 83,6 e 6,7 $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ respectivamente, o que resulta em uma variação de 0,84 mV.K^{-1} em valores de pH próximos a zero, e de 0,07 mV.K^{-1} para o pH de *ca.* 11. Infelizmente, não há dados para uma faixa mais abrangente de pH, o que permitiria correções mais precisas. Mesmo assim, de posse desses valores, é possível calcular o deslocamento do

potencial do eletrodo de referência, com base no seu valor padrão, com a variação da temperatura e do pH sistema através da seguinte equação:

$$E_{\text{SHE},298\text{K}} = (E_{\text{ERH},T} - 0,059\text{pH}) + (T - 298) \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad \text{Equação 11}$$

em que $E_{\text{ERH},T}$ é o potencial do eletrodo de referência em um dada temperatura e pH, e $E_{\text{SHE},298\text{K}}$ é o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio.

INTRODUÇÃO

OBJETIVOS

MATERIAIS E MÉTODOS

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CONCLUSÕES

REFERÊNCIAS

ANEXOS

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram divididos em seis seções. Na primeira (4.1), estuda-se a influência dos cátions alcalinos na eletro-oxidação de EG utilizando espectroscopia FTIR *in situ*. Utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica, as regiões de resistência diferencial negativas escondidas são analisadas na seção 4.2, e o início das instabilidades é observado na seção 4.3, durante a transição entre o regime potenciostático para o galvanostático. Na seção 4.4, padrões oscilatórios complexos são mapeados em função da natureza do cátion alcalino e da concentração de EG, e a dependência das oscilações com o pH é descrito na seção 4.5. Por fim, a o comportamento das oscilações frente à variação de temperatura é o tema abordado na seção 4.6.

4.1 – INFLUÊNCIA DOS CÁTIOS ALCALINOS NO MECANISMO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL

A Figura 10(a) mostra os voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina a $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ em $1,0 \text{ M}$ de MOH (com $M = \text{Li, Na ou K}$). Pequenas diferenças são observadas entre sódio e potássio, porém, na presença de lítio, tanto a região de adsorção/dessorção de hidrogênio quanto a região de formação/redução de óxidos sofrem alteração mais acentuadas. A região de hidrogênio torna-se mais compacta, isto é, fica comprimida a uma janela menor de potencial, resultados semelhantes aos encontrados em meio ácido quando são utilizados ânions com diferentes forças de adsorção, como na sequência ClO_4^- , SO_4^{2-} e Cl^- .⁴⁷ O primeiro pico na região de (hidro)óxidos de platina é fortemente inibido na presença de Li^+ , enquanto o segundo pico torna-se um pouco maior e ocorre em maiores sobrepotenciais. Na varredura reversa, a intensidade do pico de redução é menor no sistema com lítio, que, *grosso modo*, pode indicar uma menor quantidade de óxidos formados; no entanto, o potencial de pico

ocorre em valores menores (maior sobrepotencial de redução). Tal fenômeno indica que o óxido formado é mais estável, o que mostra que o lítio influencia não somente a quantidade, mas também a natureza do óxido.

Figura 10 – (a) voltamogramas cíclicos a 0,1 V.s⁻¹ em 1,0 M de MOH (com M = Li, Na ou K). (b) varredura linear nos eletrólitos do plano (a) após a adição de 0,1 M de EG.

A Figura 10(b) mostra as varreduras lineares no sentido positivo para o sistema mostrado em (a) após a adição de 0,1 M de EG. Na presença de sódio e potássio, correntes altas são observadas, com valores um pouco maiores na presença de potássio. Quando Li⁺ está presente, a corrente de pico diminui cerca de quatro vezes. Tais características estão de acordo com os valores recentemente publicados para metanol em condições similares.⁶

O comportamento do sistema em regime de potencial constante foi analisado realizando-se saltos de 0,05 para 0,80 V, região na qual a corrente é máxima durante a varredura linear. Concomitantemente à variação da corrente, os produtos formados foram acompanhados por FTIRs *in situ*, como mostrado na Figura 11.

Com o intuito de deixar as bandas discutidas mais evidentes, suprimiu-se a região entre 1750 e 1610 cm⁻¹, onde ocorre uma forte absorção devido a um dos modos de

estiramento das moléculas de água. Para cada eletrólito são mostrados 2 espectros, sendo coletados a 15 e 80 s após o salto potencioestático para 0,8 V.

Figura 11 – Espectros de infravermelho obtidos após 15 e 80 s do salto potencioestático de 0,05 para 0,8 V. Mesmas concentrações da Figura 10.

As principais bandas observadas foram: 1580 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico do grupo COO^- ; 1404 cm^{-1} para o carbonato e 1310 cm^{-1} para o estiramento simétrico do grupo COO^- do oxalato.³² Durante os primeiros segundos da polarização, é possível observar bandas em cerca de 2030 e 1822 cm^{-1} , relativas ao CO adsorvido na superfície de platina nas formas linear e multicoordenado, respectivamente. Note que a posição dessas bandas é dependente da natureza do cátion do eletrólito: quanto menor o raio do cátion, maior é a frequências de absorção do estiramento. Cuesta¹² mostrou que os cátions interagem com cianeto adsorvido em superfícies de platina através do deslocamento do

potencial de adsorção/dessorção de hidrogênio. Aqui essa interação é sugerida para CO_{ad} através dos deslocamentos da banda referente à ligação C-O.

Outras bandas em 1410 e 1326 cm^{-1} indicam provavelmente a presença de glicolato, porém, o desaparecimento dessas bandas, principalmente a de 1328 cm^{-1} , onde não há bandas interferindo, após 45 s de polarização indicam que o glicolato não é continuamente produzido. De modo geral, os espectros mostrados são similares aos encontrados na literatura, confirmando, portanto, que para essa concentração de EG e neste potencial, carbonato e oxalato são os dois principais produtos de oxidação.^{31,32}

Para estudar a influência do eletrólito na eletro-oxidação de EG, foram construídos espectros a cada 2,5 s, como descrito no procedimento experimental. A Figura 12 mostra a evolução temporal das bandas de carbonato (1400 cm^{-1}) e oxalato (1310 cm^{-1}) nos três eletrólitos. No tempo igual a zero foi realizado o salto de 0,05 para 0,80 V. O mapa de cores mostra nitidamente que o sistema contendo Li^+ apresenta uma banda de oxalato com maior intensidade que a de carbonato. Quando Li^+ é substituído por Na^+ , as bandas são da mesma magnitude e, por fim, para o sistema contendo K^+ , a banda de carbonato é maior do que a de oxalato.

Figura 12– Evolução dos espectros de FTIR mostrando as bandas de oxalato (1310 cm^{-1}) e carbonato (1400 cm^{-1}) durante a eletro-oxidação de EG após salto potencioestático de 0,05 para 0,8 V em MOH (com $M = \text{Li}, \text{Na}$ ou K).

A análise quantitativa dos resultados é mostrada na Figura 13. A tendência observada na Figura 10(b) é confirmada nos experimentos cronoamperométricos mostrados na Figura 13(a). Para evitar as dificuldades em fazer análises quantitativas de bandas individuais, analisou-se a razão entre as áreas das bandas 1310 e 1400 cm^{-1} que representam a produção de oxalato e carbonato, respectivamente. O comportamento temporal da razão das integrais das bandas supracitadas é mostrado na Figura 13(b). Para tempos superiores a 60 s, observa-se claramente uma tendência em que o valor das razões das bandas cresce no sentido K^+ para o Li^+ .

Figura 13 – (a) variação da corrente (após salto de 0,05 para 0,80 V) para eletro-oxidação de 0,1 M de EG em diferentes eletrólitos. (três experimentos para cada eletrólito). (b) variação temporal da razão entre as bandas centradas em 1310 e 1400 cm^{-1} (oxalato/carbonato) durante os experimentos de cronoamperometria mostrados em (a).

Em linhas gerais, a carga de oxidação aumenta na sequência $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$, enquanto a razão entre as bandas oxalato e carbonato segue a ordem inversa. Weaver e colaboradores³² sugeriram que o caminho reacional que leva ao carbonato envolve vários

intermediários adsorvidos com baixo tempo de vida, incluindo necessariamente a adsorção da molécula de EG pelos dois carbonos antes da quebra da ligação C-C. Portanto, esta rota reacional que leva a produtos contendo um carbono é certamente comprometida em superfícies com altos recobrimentos de adsorbatos. Garcia-Araez e colaboradores¹¹ sugerem ainda que cátions alcalinos podem formar pares iônicos com ânions adsorvidos similares aos encontrados em solução. Esta estrutura formada entre cátions que possuem uma forte interação com espécies $O(H)_{x,ad}$ é indicada como responsável pela inibição de diferentes reações que ocorrem em superfícies de Pt.⁶

As interações não covalentes entre as espécies oxigenadas adsorvidas e os cátions alcalinos solvatados inativam essas espécies oxigenadas frente a reações e mantém um maior grau de recobrimento superficial, diminuindo assim a possibilidade de adsorção do EG pelos dois carbonos e, por consequência, a quebra da ligação C-C. Estes resultados podem ser comparados com os observados durante a eletro-oxidação de metanol e etanol em meio ácido, nos quais a inibição de sítios, por espectadores fortemente adsorvidos, influenciam as rotas reacionais.⁴⁸⁻⁵¹ Neste caso, os ânions adsorvem-se na superfície e mais do que uma simples diminuição da área, mudam a forma como as moléculas se adsorvem, impactando as rotas reacionais.

Como já mencionado na introdução, os cátions não se adsorvem diretamente na superfície, mas sim interagem com as espécies oxigenadas, dificultando basicamente três processos: (i) adsorção da molécula de EG em formas que necessitam de vários sítios próximos; (ii) reação dessas espécies $O(H)_x$ via mecanismo do tipo Eley-Rideal; (iii) reação dessas espécies $O(H)_x$ com intermediários adsorvidos via mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood. Os resultados obtidos mostram que há inibição da reação à medida que se aumenta as interações dos cátions com as espécies $O(H)_x$, mas não foi possível distinguir qual das três formas é mais atuante na reação.

A próxima seção traz alguns aspectos não-lineares da reação de eletro-oxidação de EG. O comportamento do sistema é estudado via espectroscopia de impedância eletroquímica e sua estabilidade testada através do aumento de uma resistência externa. Esses experimentos são realizados inicialmente utilizando KOH como eletrólito suporte. Porém, ao longo da seção, as medidas são estendidas para NaOH e LiOH.

4.2 – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Tomando como base o sistema que utiliza KOH como eletrólito de suporte e uma solução com 0,5 M de EG, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em vários potenciais. A Figura 14 mostra a curva de polarização em regime quase estacionário (1 mV.s^{-1}), indicando a região onde cada espectro de impedância foi coletado na faixa de 10000 a 0,83 Hz após 10 min de polarização no potencial indicado.

Figura 14 – Espectros de impedância eletroquímica obtido em três diferentes potenciais, indicados na curva de polarização quase estacionária (1 mV.s^{-1}). As setas indicam o sentido decrescente da frequência. $[\text{EG}] = 0,5 \text{ M}$, $[\text{KOH}] = 1 \text{ M}$.

O primeiro diagrama, registrado a 0,7 V, mostra que a parte real da impedância admite apenas valores positivos quando a frequência tende a zero, de acordo com o perfil da resistência diferencial observada na curva de polarização (dj/dE). Similarmente, a 0,9 V a resistência diferencial negativa observada na curva de polarização é refletida nos valores negativos da parte real quando a frequência tende a zero.

No espectro coletado a 0,805 V, a resistência diferencial positiva observada na curva de polarização também é refletida na parte real do diagrama de impedância em frequências próximas a zero. No entanto, antes de alcançar essa região, o espectro visita regiões negativas da parte real, indicando a presença de uma resistência diferencial negativa (NDR) escondida por um sub processo que ocorre no sistema. Este comportamento tem sido atribuído à existência de um processo rápido de envenenamento do eletrodo, o qual somente pode ser observado a frequências consideravelmente altas.⁵² Interessante notar que esta NDR escondida é observada em uma pequena janela de potencial, e corresponde ao potencial de início das oscilações.

A forma do diagrama de impedância a 0,805 V é bastante similar à mostrada na Figura 6(a) na introdução, e sugere que as oscilações observadas durante a eletro-oxidação de EG em meio alcalino pertencem à classe HN-NDR.^{14,15}

Segundo essa classificação, o sistema deve apresentar oscilações de corrente quando uma resistência é aplicada em série entre eletrodo de trabalho e o potenciostato. Além disso, a região em que o sistema apresenta tais instabilidades não possui limite superior de resistência, incluindo também oscilações de potencial quando a corrente é fixa (modo galvanostático). Tais experimentos são apresentados e discutidos na próxima seção.

4.3 – TRANSIÇÃO DO MODO POTENCIOSTÁTICO PARA O GALVANOSTÁTICO: O SURGIMENTO DAS INSTABILIDADES DINÂMICAS

A Figura 15(a) mostra o efeito do aumento da resistência externa, R_{ext} , na curva de polarização obtida a 5 mVs^{-1} . A curva em cinza representa a varredura para resistência externa zero, sendo 2Ω o valor da resistência da solução medida por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Figura 15- Varredura linear a $0,005 \text{ V.s}^{-1}$ para vários valores de resistência externa em série com o eletrodo de trabalho. (a) sem e (b) com correção de queda ôhmica. Em vermelho, varredura linear galvanodinâmica a $4 \mu\text{A.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. $[\text{KOH}] = 1 \text{ M}$, $[\text{EG}] = 0,5 \text{ M}$. Em destaque em (a) a região onde são observadas as instabilidades no sistema com $R_{ext} = 1000 \Omega$.

Na ausência de resistência externa não são observadas oscilações, porém, quando são adicionados 10Ω , já é possível observar alguns picos agudos na região de corrente máxima. A frequência em que essas oscilações ocorrem é alta, não sendo possível defini-las nesse

modo de controle por restrições do equipamento. À medida que a resistência externa é acrescida, a região de pico de corrente se desloca para valores mais positivos de potencial e a amplitude das oscilações torna-se cada vez menor, chegando ao ponto de estarem praticamente escondidas a 3000 Ω .

Os altos valores de potencial alcançados com a resistência se devem à queda ôhmica e não representam a diferença de potencial real (φ) entre a superfície do eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Isto só é possível por causa da resistência aplicada e da corrente produzida pela eletro-oxidação do álcool. Deve-se notar que após o pico ocorre uma queda brusca na corrente, devido à formação de óxidos na superfície. De fato, quando a resistência é alta, o potencial φ está distante do potencial E aplicado por causa da queda ôhmica, porém quando a corrente diminui, o produto IR torna-se menor, fazendo com que φ se aproxime de E , que neste caso é alto. Assim, a diminuição da corrente faz com que φ aumente, gerando óxidos, e cause novamente diminuição da corrente em um processo autocatalítico.

O valor de potencial sem a queda ôhmica (φ) pode ser calculado pela equação $E = \varphi + RI$, em que R é a soma das resistências externa e da solução. Assim, para cada ponto das curvas, a queda ôhmica é subtraída do potencial, E , obtendo-se o valor de φ . As curvas de polarização em função de φ são mostradas na Figura 15(b). O sistema com resistência externa zero não possui diferenças após a correção da queda ôhmica, uma vez que a resistência da solução é muito pequena para causar efeitos significativos. Nos demais sistemas, observa-se que o valor máximo de corrente diminui à medida que se aumenta a resistência. O valor do potencial em que as oscilações ocorrem é próximo em todos os casos e está contido na região do pico de corrente na varredura sem resistência externa, isto é, 0,8 V. Com a correção da queda ôhmica, as oscilações nos sistemas com altos valores de resistência ficam mais evidentes, assim como o aumento de φ após a região das oscilações.

A evolução da curva de polarização em função de φ com o aumento da resistência alcança uma forma semelhante à curva obtida em regime galvanodinâmico, sem resistência externa, como mostrado em vermelho na Figura 15(b). Fica claro que a resistência externa age de forma similar ao observado em modo de controle galvanostático em um sistema sob controle potenciostático.

A Figura 16(a) mostra o comportamento das oscilações em função do tempo. Os cronoamperogramas foram medidos após um salto potenciostático de 0,05 V para o potencial de início das oscilações obtido nas varreduras da Figura 15(a) e a corrente para a curva obtida em regime galvanostático foi extraída da Figura 15(b). Tal normalização de potencial, ou corrente, faz-se necessária para que sistemas com resistências distintas possam ser comparados. A Figura 16(b) mostra as mesmas séries temporais após a transformação de j para φ ($E = \varphi + RI$).

Figura 16 – Séries temporais para distintos valores de resistência externa, o potencial aplicado foi baseado na região de oscilações da Figura 15. (a) oscilações de corrente e (b) oscilações de potencial calculadas a partir de (a).

Assim como nas varreduras lineares, a corrente diminui com o aumento da resistência, e o comportamento do sistema com $R = 3000 \, \Omega$ é similar ao observado em regime galvanostático. Após a transformação de j para φ , observa-se que as oscilações se iniciam em potenciais (φ) próximos a 0,8 V e desenvolvem-se na região entre 0,5 e 0,85 V. Quando a corrente diminui no plano j *versus* t , o potencial aumenta rapidamente no plano φ *versus* t .

Outra característica importante desses sistemas é que em condições dinâmicas de controle (tanto potencial quanto corrente), o sistema somente apresenta oscilações quando se atinge um potencial ou uma corrente mínima, como visto na Figura 15. Contudo, quando esse parâmetro onde o sistema oscila é fixado, através de um salto, as oscilações iniciam após um período de indução, que neste caso é proporcional à resistência externa. A presença desse tempo de indução até o surgimento das oscilações está ligada a parâmetros não controláveis que variam no tempo, mostrando que, em condições dinâmicas, não somente o parâmetro de controle é responsável pelo início e extinção das oscilações.

Em resumo, para que o sistema apresente oscilações, é necessário que um conjunto de parâmetros seja ajustado. Tal conjunto inclui parâmetros facilmente mensuráveis, como a resistência externa e potencial, e outros de difícil controle, como os graus de recobrimento de espécies na superfície ou suas concentrações na camada de difusão. A variação desse conjunto ao longo da série faz com que muitas vezes haja variações na morfologia e, até mesmo, a extinção das oscilações. Este tema será abordado em detalhes na seção 4.3.

Até agora foi estudado o comportamento global das oscilações. Porém quando a região em que elas ocorrem é ampliada, nota-se uma estrutura bem definida de padrões. Na Figura 17 são mostradas as séries temporais extraídas da Figura 16 normalizadas de forma que o início das oscilações seja o mesmo para todas as séries.

Figura 17 – Séries temporais normalizadas, em relação ao tempo de início das oscilações, para diferentes resistências externas e para regime galvanostático ($j = 4,2 \text{ mA.cm}^{-2}$).

As amplitudes das oscilações aumentam rapidamente até atingirem cerca de 40-45 mV e, após esse ponto, aumentam de forma mais lenta. Em relação à morfologia, em todos os potenciais aplicados as oscilações surgem com padrões simples, chamados de período 1 em forma quase harmônica. A frequência das oscilações (inverso do período) está contida na faixa de 40-10 Hz e é considerada muito alta quando comparada a valores obtidos durante eletro-oxidação de outras moléculas orgânicas pequenas. O sistema que apresentava os valores mais altos de frequência nessa classe era a eletro-oxidação de formaldeído sob ródio em meio alcalino, com frequências de oscilação de 6 Hz.⁵³ Contudo, a grande maioria dos sistemas contendo moléculas com 1 carbono apresenta oscilações com frequências inferiores a 2 Hz. A Tabela 2 resume as características de alguns sistemas que apresentam oscilações de corrente ou potencial durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas.

Frequências de oscilação acima de 20 Hz em sistemas eletroquímicos são encontradas na eletro-redução de peróxido de hidrogênio sob platina²² e dissolução de metais,⁵⁴ porém as características das moléculas eletroativas diferem muito das orgânicas supra citadas.

Tabela 2 – Características gerais de sistemas oscilatórios envolvendo a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas em diferentes condições experimentais

Espécie Eletroativa	Superfície	Eletrólito Suporte	Variável Oscilante	Frequência de Oscilação / Hz	Ref.
Formaldeído	Pt/Pt ^(a)	H ₂ SO ₄	E	0,2-0,6	55, 56
	Pt	H ₂ SO ₄	E	1-3	57 ^(b) -59
		NaOH	E	— ^(c)	53
	Rh	NaOH	I	1-6	53
Ácido Fórmico	Pd	HClO ₄	E	(0,8-1,6).10 ⁻³	60
	Pt	HClO ₄	I	1,2	61
	Pt	H ₂ SO ₄	E	0,01-1	39 ^(d)
	Pt(100)	HClO ₄	I	0,05-0,2	61,62
	Pt(110)	H ₂ SO ₄	I	0,3-1	62
	Pt(111)	H ₂ SO ₄	I	0,05	62
Metanol	Pt/C	H ₂ SO ₄	I	0,2-0,3	63
	Pt	H ₂ SO ₄	I	0,5-0,7	64
		H ₂ SO ₄	E	0,5-2	41,64,65
		HClO ₄	E	0,1-1,5	66
	Ni(OH) ₂	NaOH	E	0,08-0,18	67
Etanol	Pt	NaOH	E	— ^(c)	68
Etileno Glicol	Pt/Pt ^(a)	H ₂ SO ₄ + Fe ³⁺	E	0,5	37
	Rh	NaOH	E	1,6	53

(a) eletrodeposição de platina sobre platina; (b) T = 43 °C; (c) não discernível; (d) 5 < T < 25 °C.

A Figura 18 mostra como a frequência de oscilação varia com o aumento da resistência externa. Esses valores representam as médias das frequências observadas no primeiro segundo de cada série temporal da Figura 17 e de mais algumas séries com resistência intermediárias não mostradas. A linha tracejada indica a frequência de oscilação obtida em regime galvanostático.

Figura 18 – Valores da frequência de oscilação para diferentes resistências externas e para oscilações em modo galvanostático (linha tracejada).

Para trabalhar a variação da frequência das oscilações com a resistência de forma mais quantitativa, é necessário voltar ao modelo mínimo proposto no final da Introdução para obtenção de comportamento oscilatório. Partindo das equações que descrevem a evolução do potencial e de algum veneno superficial (Equações 2 e 5), e considerando que a corrente faradáica é proporcional ao número de sítios livres chega-se a Equação 12. Uma análise mais detalhada da obtenção da relação é dada no Anexo 1

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_p}{C_{DL}} \left(\frac{1}{RA} + \frac{dj}{d\varphi} \right) \bigg|_{\varphi=\varphi_{\text{Hopf}}}} \quad \text{Equação 12}$$

Nessa equação: k_p é a constante cinética de adsorção do veneno superficial; C_{DL} a capacitância da dupla camada, R a resistência externa; $dj/d\varphi$ a derivada no ponto de início das oscilações (ponto de Hopf) da curva de polarização após a correção da queda ôhmica; e $(2\pi)^{-1}$ corresponde à conversão da unidade da frequência para Hertz.

A derivada da densidade de corrente em relação ao potencial pode ser obtida nas curvas (quase)estacionárias da Figura 15(b). Este valor corresponde ao coeficiente angular da curva no ponto próximo ao início das oscilações. A capacitância da dupla camada (C_{DL}) pode

ser calculada por espectroscopia de impedância eletroquímica.⁶⁹ De posse desses dados, um gráfico relacionando o quadrado das frequências com a soma do inverso das resistências (ôhmica e diferencial) deve ser uma reta com tangente igual a $k_p/4\pi^2 C_{DL}$.

A análise da equação ainda permite inferir sobre o limite que a frequência atinge quando a resistência aumenta. Como já mencionado, sistemas do tipo HN-NDR podem oscilar tanto em regime potencioestático quanto em regime galvanostático, sendo que esse último pode ser considerado um sistema em que tanto o potencial quanto a resistência tendem simultaneamente ao infinito. De acordo com a Equação 12, à medida que R aumenta, a frequência tende a um valor finito dado por:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_p}{C_{DL}} \frac{\partial j}{\partial \varphi}} \quad \text{Equação 13}$$

Observando o decaimento da frequência de oscilação com o aumento da resistência na Figura 18, nota-se claramente que seu valor tende à frequência observada em regime galvanostático. Utilizando esses valores de frequência e as tangentes $dj/d\varphi$ próximas ao ponto de bifurcação de Hopf da Figura 15(b), foi construído o gráfico mostrado na Figura 19.

Figura 19 - Relação entre o quadrado da frequência de oscilação (ω) com a soma inversa das resistências ôhmica (R) e diferencial ($d\varphi/dj$).

Observa-se uma tendência linear nos pontos, sendo que a variação em torno da linha é devido ao acúmulo de erro por causa do grande número operações necessárias para a construção do gráfico.

O coeficiente angular da reta que melhor define os pontos é $6379 \text{ Hz}^2 \Omega \text{ cm}^{-2}$. A capacitância da dupla camada foi calculada e seu valor consta de $40.9 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ (cálculo mostrado no Anexo 2), o que resulta em um valor de $k_p = 10 \text{ s}^{-1}$.

Utilizando o mesmo procedimento descrito, a resistência externa foi aumentada para os sistemas: 1 M de NaOH + 0,5 M de EG; e 1 M de LiOH + 0,5 M de EG. Algumas curvas representativas são mostradas na Figura 20.

Figura 20 Varredura linear à $0,005 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ para vários valores de resistência externa em série utilizando 1,0 M de NaOH (a) e (b) ou 1,0 M de LiOH (c) e (d) como eletrólito suporte. (a) e (c) sem e (b) e (d) com correção de quebra ôhmica. Em vermelho, varredura linear galvanodinâmica a $4 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$. $[\text{EG}] = 0,5 \text{ M}$.

Como observado nos sistemas contendo KOH, à medida que a resistência aumenta, o potencial de pico de corrente é deslocado para maiores valores. Quando não há inserção de

resistência externa, observa-se que a corrente de pico diminui no sentido $K^+ > Na^+ > Li^+$, ou seja, o mesmo comportamento observado quando a concentração de EG é 0,1 M.

Quando se adiciona resistência ao sistema, observa-se oscilações em modo potenciostático na faixa de 50-3000 Ω para NaOH e de 100-3000 Ω para LiOH. Após a correção da queda ôhmica, o comportamento também é similar ao observado em KOH, isto é, potencial de pico próximo a 0,8 V, e corrente em que as oscilações ocorrem tendendo ao valor em modo potenciostático. A Figura 21 traz as séries temporais medidas nos potenciais de início das oscilações em modo potencionodinâmico (plano (a) e (c) da Figura 20).

Figura 21 - Séries temporais normalizadas em relação ao tempo de início das oscilações para diferentes resistências externas e para regime galvanostático ($j_{NaOH} = 3,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $j_{LiOH} = 3,3 \text{ mA.cm}^{-2}$).

No sistema contendo NaOH, observa-se oscilações harmônicas a baixa e altas resistências; porém, para valores intermediários (250 e 500 Ω), o sistema inicia suas oscilações em padrões mais complexos, nos quais oscilações de baixa amplitude alternam-se com picos de alta amplitude, caracterizando o chamado modo misto. No caso, o sistema contendo LiOH, tais oscilações em modo misto abrangem uma maior região, sendo extintas

somente quando resistências altas são aplicadas. A ocorrência desses padrões oscilatórios mais complexos será discutido na seção seguinte. Aqui, será discutido somente as oscilações de período 1 próximas à bifurcação de Hopf.

As frequências de oscilação em função da resistência são mostradas na Figura 22(a). Assim como ocorre em KOH, a frequência de oscilação diminui à medida que a resistência externa aumenta, tendendo ao valor obtido em modo galvanostático. À medida que se diminui o raio do cátion, a frequência de oscilação também diminui, sendo que em modo galvanostático foram obtidos valores de 10, 7,7 e 6,8 Hz, em KOH, NaOH e LiOH respectivamente.

Colocando os dados na forma da Equação 12, é possível calcular o valor de k_p para o sistema NaOH como mostrado na Figura 22(b). Para LiOH, o mesmo cálculo não foi possível, pois os pontos onde o sistema apresentou o período 1 correspondem a valores de frequência de oscilação muito próximas, não podendo ser distinguidas por causa do erro experimental.

Figura 22 – (a) Valores da frequência de oscilação para diferentes resistências externas e para oscilações em modo galvanostático (linha tracejada). (b) Relação entre o quadrado da frequência de oscilação (ω) com a soma inversa das resistência ôhmica (R) e diferencial ($d\phi/dj$).

A reta que melhor define os pontos referentes ao sistema com NaOH na Figura 22 tem coeficiente angular de $3340 \text{ Hz}^2 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2$ e a capacitância da dupla camada para este sistema é $34,3 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, o que remete a um valor de $k_p = 4,5 \text{ s}^{-1}$.

Uma maneira alternativa de calcular k_p é por meio do valor limite da frequência quando a resistência tende ao infinito, isto é, modo galvanostático, como mostrado na equação 13. Os valores encontrados para k_p por esse método foram 20, 2,5, e $2,5 \text{ s}^{-1}$ para KOH, NaOH e LiOH respectivamente. Tais valores mostram que a tendência obtida entre os k_p calculados em KOH e NaOH pelo método da tangente foram seguidos e que para o sistema contendo Li^+ , os valores são próximos aos do sistema com Na^+ .

Utilizando equações cinéticas, Housmans e Koper⁷⁰ calcularam o valor de k_p durante a eletro-oxidação de metanol em meio ácido em função do potencial. Os autores encontraram valores máximos de k_p de $0,8 \text{ s}^{-1}$ por volta de $0,65 \text{ V}$ – à medida que a densidade de degraus na superfície da platina diminui, os valores tornam-se menores. Grozovski e colaboradores⁷¹ estudaram sistematicamente o impacto da estrutura de monocristais de Pt no valor de k_p durante a eletro-oxidação de ácido fórmico. Os autores encontraram valores máximos de $7,4$ a 40 s^{-1} de k_p em potenciais menores de $0,6 \text{ V}$ (vs ERH) para todas as superfícies utilizadas. À medida que o potencial aproxima-se da região de formação de óxidos, os valores de k_p aproximam-se de zero. Esses dados da literatura mostram que o envenenamento da superfície durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas tem uma dependência muito forte com o potencial aplicado e com a face cristalina em contato com a solução.

Em linhas gerais, o valor de k_p calculado por meio da frequência de oscilação está dentro da faixa dos valores obtidos em sistemas similares, mas como k_p possui uma dependência muito forte com o potencial, além do erro embutido ao método, os valores obtidos devem ser interpretados como ordens de grandeza .

Por fim, em algumas condições não foi possível estimar a frequência de oscilação pois o sistemas apresentam padrões oscilatórios mais complexos, e necessitando da inclusão mais graus de liberdade para serem descritos. Na próxima seção a concentração de EG é variada e os distintos padrões que surgem com essa mudança são analisados.

4.4 – EVOLUÇÃO PARA PADRÕES OSCILATÓRIOS COMPLEXOS

Nesta seção serão apresentados os diferentes padrões de oscilação obtidos como resultado da variação da concentração de etileno glicol na faixa de 0,05 a 0,5 M nos eletrólitos de suporte utilizados até agora no trabalho (KOH, NaOH ou LiOH, todos a 1 M). Um estudo mais detalhado foi realizado com KOH, onde foram utilizadas 4 concentrações de EG (0,05; 0,1; 0,2 e 0,5 M), nos demais sistemas utilizou-se 0,1 e 0,5 M.

Antes de analisar o comportamento oscilatório, uma breve análise das características do sistema em regime potenciodinâmico, nas novas concentrações de EG, é mostrado na Figura 23. Em todos os casos, observa-se que a densidade de corrente aumenta com o aumento da concentração de EG; entretanto, a forma dos picos e os potenciais nos quais eles ocorrem se mantêm. Os voltamogramas cíclicos dos eletrólitos de suporte são mostrados nas linhas pontilhadas para comparação.

Figura 23 – Voltamogramas cíclicos da platina em KOH, NaOH e LiOH (linha pontilhada) e varreduras lineares de potencial na presença de EG nos três eletrólitos de suportes. $[EG]_{\text{KOH}} = 0,05; 0,1; 0,2 \text{ e } 0,5 \text{ M}$ e $[EG]_{\text{NaOH, LiOH}} = 0,1 \text{ e } 0,5 \text{ M}$. $\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ $T = 20^\circ\text{C}$.

Para o sistema com KOH foi estimada uma ordem de reação, com relação à $[EG]$, de $0,69 \pm 0,04$ utilizando um gráfico $\log j$ versus $\log [EG]$ na região de pico de potencial. O mesmo procedimento foi realizado para a densidade de corrente medidas a 0,60 e 0,70 V e resultaram em ordens de reação de $0,29 \pm 0,03$ e $0,48 \pm 0,05$, respectivamente. Esses valores

são comparáveis aos $0,46 \pm 0,01$ obtidos por Hauffe e Heitbaum³⁰ em condições similares. A observação dessas ordens de reação fracionais é comum em reações que ocorrem em superfícies e evidenciam a influência dos adsorbatos no processo total. A dependência da ordem de reação com o potencial do eletrodo é resultado das diferentes proporções desses adsorbatos em cada potencial.

Os padrões oscilatórios em função da concentração de EG serão analisados somente em regime galvanostático, onde a ausência da resistência externa exclui automaticamente uma variável do sistema e facilita a comparação entre os diferentes eletrólitos de suporte.

As densidades de corrente onde o sistema apresenta oscilações são dependentes tanto da concentração de EG quanto da natureza do cátion do eletrólito de suporte. Para comparar esses sistemas, foi adotado o procedimento de normalização descrito por Nagao *et al.*,³⁹ que consiste em: partindo da corrente zero, realiza-se uma varredura, a $4 \mu\text{A} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, até correntes nas quais o potencial atinja valores superiores à 1,4 V. As correntes nas quais os sistemas iniciam as oscilações são tomadas como zero e as correntes onde o sistema para de oscilar são consideradas como iguais a 1. Assim, as regiões de corrente onde cada sistema apresenta oscilações terão variações de zero a um, em uma escala normalizada (I_N). Tal procedimento é similar ao adotado para a escolha do potencial aplicado nas séries com distintos valores de resistência externa mostrados na seção 4.3.

No plano (a) da Figura 24 é mostrado o efeito do aumento da concentração de EG na região onde o sistema apresenta oscilações, utilizando KOH como eletrólito suporte. Nos planos (b) e (c), a concentração de EG é fixada em 0,1 e 0,5 M, respectivamente e varia-se o cátion do eletrólito suporte. Essas curvas foram utilizadas para a normalização das correntes.

Figura 24 – Varreduras lineares de corrente, a $4 \mu\text{A.s}^{-1}\text{cm}^{-2}$, para diferentes concentrações de EG em 1,0 M de KOH (a), e para $[\text{EG}] = 0,1 \text{ M}$ (b) e $0,5 \text{ M}$ (c) em 1,0 M de KOH, NaOH ou LiOH.

Na concentração de $\text{EG} = 0,05 \text{ M}$ em KOH não foram observadas oscilações. Porém, à medida que a concentração aumenta, existe um claro aumento da região oscilatória que se inicia em correntes cada vez mais altas. Mantendo a concentração de EG em $0,1 \text{ M}$ (plano (b)), observa-se que a corrente de início das oscilações cresce no sentido $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$, sendo que, em LiOH, as oscilações se mantêm por uma faixa maior de corrente. Em NaOH, observou-se uma estreita faixa de correntes onde o sistema apresentou oscilações; no entanto, quando a concentração de EG é $0,5 \text{ M}$, o cenário se inverte e o sistema contendo íons Na^+ apresenta maior janela de oscilações, como mostrado no plano (c). Nos sistemas com Li^+ e K^+ , a janela de corrente também aumenta quando a concentração de EG aumenta de $0,1$ para $0,5 \text{ M}$, mas o comportamento apresentado pelos íons Na^+ é realmente anômalo.

Quando a corrente é fixada no valor de início das oscilações, nas curvas galvanodinâmicas ($I_N = 0$), a evolução dos padrões oscilatórios pode ser observada em função do tempo. Padrões típicos são mostrados na Figura 25 para $[\text{EG}] = 0,5 \text{ M}$ e $j = 4,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ em KOH, nos planos de (a) a (e), e para NaOH a $j = 3,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ em (f), todos em termos de séries temporais e de mapas de retorno.

Figura 25 – Séries de potencial e respectivos mapas de retorno, mostrando os diferentes padrões obtidos durante a eletro-oxidação de 0,5 M de EG em 1,0 M de KOH (a)-(e) a $j = 4,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, ou 1,0 M de NaOH (f) a $j = 3,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Os mapas foram construídos através do valor mínimo de potencial obtidos em cada ciclo ($E_{\min}$), em função do valor do próximo mínimo. Esta transformação permite observar a estabilidade das oscilações em tempos maiores aos mostrados nas séries temporais.⁵⁸ A quantidade de pontos ($E_{\min}$) utilizados para reconstruir o mapa de retorno foram (a) 242; (b) 220; (c) 441; (d) 778; (e) 661 e (f) 1910.

Em todas as séries temporais coletadas em regime galvanostático, as oscilações iniciam-se com o padrão mostrado em (a) chamado de período 1. Neste caso, o mapa de mínimos representa um conjunto de pontos muito próximos localizados na reta bissetriz do primeiro quadrante. Esta representação deve ser lida da seguinte forma: quando um mínimo ocorre em 0,79 V (valor em x), o próximo mínimo do sistema ocorre em 0,79 V (valor em y). Para concentração de EG de 0,1 M, o sistema permanece nesse padrão até o final das oscilações nos 3 eletrólitos estudados, sendo os tempos em que o sistema passa oscilando iguais a 25, 9 e 330 s, para KOH, NaOH e LiOH, respectivamente. Mais uma vez é encontrado comportamento não monotônico quando o tamanho do cátion é variado. A frequência de oscilação, no início de cada série, aumenta com o aumento do raio do cátion, sendo 4,6 Hz para LiOH, 6,5 Hz para NaOH e 7,4 Hz para KOH.

Quando a concentração de EG é de 0,2 M (em KOH), as oscilações simples evoluem para oscilações de período 2 (plano (b)) e, ao final da série, para padrões caóticos (plano (c)). O período 2, também chamado de 1^1 , onde o sobrescrito representa as oscilações de baixa amplitude, causa um desdobramento em duas regiões no mapa de mínimo, que descrevem os dois valores mínimos de oscilação observados nesse padrão. Quando o sistema apresenta comportamento caótico, a distinção entre regiões no mapa de mínimo torna-se impossível, mostrando apenas que as oscilações estão compreendidas na região entre 0,6-0,8 V. Interessante notar que, apesar de caótico, quando a série é expressa na forma de mapas de

mínimos, ela apresenta sempre o mesmo padrão característico que lembra o da letra grega ν .^{57,58}

Na concentração de 0,5 M, a maior estudada, ocorre uma grande variedade de padrões. Em KOH, além dos períodos 1, 2 e caos, o sistema apresenta o chamado modo misto, onde oscilações de baixas amplitudes são alternadas por picos de mais de 0,3 V de amplitude. Este padrão representa a mais abundante forma de oscilações complexas em sistemas químicos.³ Neste cenário, os mapas de mínimo voltam a apresentar comportamento discreto, mostrando 3 regiões para o período 3, 1^2 , no plano (d) e 2 regiões para o período 2, 1^1 , no plano (e). Apesar da mesma classificação, o período 2 apresentado no plano (b) difere do apresentado no plano (e) pela diferença de amplitude e pela própria morfologia das oscilações, sendo que no primeiro caso são mais harmônicas e, no segundo, o pico é mais agudo e o potencial permanece por um tempo maior em valores próximos a 0,8 V. O primeiro período 2 está relacionado com a duplicação do período 1 em uma clássica rota para o caos.³ No segundo caso, o período 2 está relacionado com oscilações de modo misto, onde o sistema está se aproximando do ponto de sela-nó, onde ocorrerá a extinção das oscilações.

A variedade de padrões observadas na presença de Na^+ ou Li^+ é similar à observada em K^+ . Em LiOH, as oscilações iniciam-se em período 1, evoluindo para a duplicação de período, caos e oscilações em modo misto 1^0 , mostrada no plano (f). No sistema contendo Na^+ , tem-se a transição direta de oscilações de período 1 para o período misto, dado por padrões 1^1 e 1^0 .

A Figura 26 resume a contribuição de cada padrão oscilatório nas séries temporais em diferentes concentrações de EG. Para distinguir o período 1 e 2 que antecedem o caos dos homônimos períodos mistos, utilizou-se a nomenclatura $p1'$, $p2'$ e $p3'$ para indicar as oscilações em modo misto.

A forma como a distribuição dos padrões oscilatórios ao longo das séries é mostrada na Figura 26 deixa claro como o aumento da concentração contribui para a estabilização de padrões mais complexos. Apesar da série com $[EG] = 0,2 \text{ M}$ ter sido coletada apenas em KOH, o efeito da transição de oscilações simples para caos e período misto é evidente.

Figura 26 – Contribuição de cada padrão oscilatório nas séries temporais.

A transição entre padrões oscilatórios foi relatada na seção anterior em modo potenciostático com altas resistências. Essas transições estão conectadas a alguns parâmetros não controláveis no sistema, pois, apesar de a corrente ou potencial, da temperatura e da concentração no seio da solução permanecerem constantes ao longo da medida, parâmetros como a concentração de um dado intermediário adsorvido e a concentração de EG no plano de difusão de Nernst podem variar ao longo do experimento.

Estudando as oscilações durante a eletro-oxidação de metanol em meio ácido, um sistema mais simples que o presente, foi proposto que as transições de períodos, bem como a extinção das oscilações são dadas pelo aumento da quantidade de espécies oxigenadas na

superfícies.⁷² Tais espécies, quando se adsorvem de forma irreversível, atuam como inibidores de sítios livres, fazendo com que a densidade de corrente, com relação a área livre do eletrodo, aumente. Diminuindo a corrente aplicada ao longo da série temporal, é possível compensar a evolução da densidade de corrente devido ao acúmulo de espécies e estabilizar padrões oscilatórios, assim como postergar o final da série temporal.

Experimentos numéricos utilizando os três parâmetros necessários para a obtenção de padrões complexos e caos, em sistemas do tipo HN-NDR, mostram uma grande variedade de padrões e regiões caóticas.⁷³⁻⁷⁵ A Figura 27 mostra um desses experimentos onde as variáveis estudadas mimetizam parâmetros de um sistema eletroquímico.⁷⁴ Em (a) é mostrado, em cores, a região do espaço onde as oscilações são observadas, sendo ρ e U variáveis similares à resistência e ao potencial, respectivamente. No plano (b), a região dentro do quadrado destacado em (a) é ampliada várias vezes, e o mapa de cor indica os diferentes padrões oscilatórios obtidos. Interessante notar que neste tipo de experimento, quando as condições são fixadas, o sistema apresenta o mesmo padrão oscilatório infinitamente. No entanto, a variação contínua de um parâmetro faz com que o sistema passe pelos diferentes padrões. Assim, no sistema descrito na Figura 27, se o potencial fosse variado, como indicado na linha azul, os padrões seriam modificados ao longo do tempo. Em um sistema experimental real, tal variação é intrínseca ao sistema e, portanto, os diferentes padrões surgem naturalmente.

Figura 27 – (a) Diagrama de bifurcação genérico para um sistema HN-NDR, onde as cores denotam a região de instabilidades. (b) Ampliação do diagrama e mapa de cor correspondente aos padrões oscilatórios. Enquanto em (a) branco representa região de estabilidade, em (b) representa região caótica. Figura retirada da referência 74

A estabilidade dos períodos em modo galvanostático também é influenciada pela densidade de corrente. Quando a corrente é trocada de $4,2$ para $2,7 \text{ mA.cm}^{-2}$, no sistema [EG] $0,5 \text{ M}$ em KOH, observa-se a mesma evolução do sistema até a obtenção de caos. Na região de transição entre caos e modo misto, observam-se as oscilações de modo misto com os padrões 1^x , com x variando entre 1 e 6, que se alternam com pequenas janelas caóticas. A Figura 28 mostra os padrões p7 (1^6); p6 (1^5); p5 (1^4); p4 (1^3); e p3 (1^2) observados nesta ordem ao longo da série temporal. A diminuição da corrente permite, então, a estabilização desses padrões em uma região onde a $j = 4,2 \text{ mA.cm}^{-2}$, ocorrendo a transição direta do caos para o período 3.

Figura 28 Padrões de modo misto observados em $j = 2,7 \text{ mA.cm}^{-2}$. [EG] = $0,5 \text{ M}$, [KOH] = $1,0 \text{ M}$

Assim como oscilações caóticas, padrões de modo misto refletem a existência de pelo menos três graus de liberdade.³ Nesse contexto, a resolução do sistema de equações é representada por uma superfície, no espaço de fases, com forma semelhante à mostrada na Figura 29.⁷⁶ Se o sistema se encontra em uma região de parâmetros fora da superfície, rapidamente será movido ao ponto mais próximo contido na mesma. A região denominada *slow manifold* é uma região na qual o sistema move-se relativamente devagar, e o ponto chamado *steady state* representa o estado estacionário, onde as oscilações terminam. Este ponto atrai trajetórias perpendiculares ao plano e afasta trajetórias contidas no plano. Assim, os pontos contidos na parte inferior da superfície tendem a se afastar do estado estacionário, em uma trajetória com forma espiralada, até atingirem o final da parte inferior da superfície. Neste ponto a trajetória é lançada para a parte superior onde permanecerá até ser injetada novamente no plano inferior.

Figura 29 – Representação esquemática do espaços de fases com a superfície que representa a resolução do sistema que apresenta oscilações de modo misto. Retirado da referência 3

Em analogia ao sistema experimental, o afastamento do estado estacionário é dado pelas oscilações de baixa amplitude, que aumentam ao longo do período, distanciando-se do estado estacionário, alcançado a altos potenciais (formação dos óxidos estáveis). O sistema

atinge o *slow manifold* quando ocorre o pico agudo característico do modo misto. Neste momento ele se distancia do estado estacionário. A reinjeção faz com que outro ciclo aconteça, porém, a mudança contínua de alguma variável modifica a topografia da superfície ou o ponto de reinjeção, causando alteração no número de oscilações de baixa amplitude. Quando o sistema é reinjetado dentro do estado estacionário, ele para de oscilar e o potencial atinge rapidamente valores acima de 1,5 V.

A evolução dos padrões em modo misto não é aleatória, ela faz parte de uma sequência numérica bem definida, denominada aritmética ou árvore de Farey, que, por sua vez, está contida em um árvore mais geral, denominada Stern-Brocot.⁷⁵ Matematicamente, as árvores são formadas pela soma dos numeradores e denominadores de dois números racionais. Na prática, representam a concatenação de dois padrões oscilatórios. A Figura 30 mostra a evolução dos padrões previstos na aritmética de Farey, partindo dos estados 0^1 (somente oscilações de baixa amplitude) e 1^1 .

Figura 30 - Árvore de Farey mostrando as possíveis combinações numéricas partindo dos estados 0^1 e 1^1 . Detalhes no texto.

Os números destacados em vermelho mostram a sequência observada experimentalmente na janela de modo misto para $j = 2,7 \text{ mA.cm}^{-2}$. Fica evidente que os padrões seguem uma estrutura bem definida e correspondem a um dos “galhos” da árvore.

O aumento da complexidade das oscilações em maiores concentrações de EG pode ser resultado de vários fatores distintos. Em concentrações acima de 0,1 M, o mecanismo da

oxidação muda, e produtos como glicolato e formato são observados.^{31,34} A concentração de EG ao longo do plano de difusão de Nernst também é maior, porém tal efeito é facilmente mimetizado, aumentando o transporte de massa para a superfície do eletrodo. Para testar tal hipótese, foram realizados experimentos utilizando um sistema de eletrodo rotatório constituído por uma esfera de platina pendente em um fio de mesmo material acoplado a um rotor. A disposição do eletrodo de trabalho permitiu a realização do mesmo pré-tratamento realizado com a placa de platina. Apesar da esfera não ser o sistema padrão para sistemas rotatórios, sua escolha se deu pela maior facilidade experimental em relação ao sistema de menisco pendente.⁷⁷

A Figura 31(a) mostra os voltamogramas cíclicos a $0,1 \text{ V.s}^{-1}$, obtidos durante a eletro-oxidação de EG (0,5 M) em KOH, para o eletrodo parado (0 rpm) e a 1000 rpm. Ao contrário do típico aumento da corrente limite quando a reação é controlada por difusão, a rotação faz com que a corrente diminua em toda a extensão do voltamograma. No plano (b) da figura, o experimento é realizado em controle galvanodinâmico e o mesmo comportamento de inibição da cinética é observado.

Figura 31 – (a) Voltamogramas cíclicos obtidos a $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ em esfera de platina parada (0 rpm) ou rodando a 1000 rpm. (b) varredura de corrente a $4,8 \text{ mA.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. $[\text{EG}] = 0,5 \text{ M}$, $[\text{KOH}] = 1,0 \text{ M}$.

Os resultados sugerem que parte da corrente observada vem da oxidação de algum intermediário gerado em etapas anteriores. Quando o eletrodo está em rotação, tanto a chegada de reagentes como a saída de espécies formadas na interface são facilitadas. O resultado líquido é similar a uma diminuição da concentração de EG, obtendo assim menor corrente de pico no voltamograma, e oscilações a correntes mais baixas e em uma janela mais restrita.

4.5 – INFLUÊNCIA DO pH

A grande maioria dos estudos experimentais da eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas são realizados em meio ácido. Esta proporção também se mantém para o estudo desses sistemas em regime oscilatório, como já mostrado na Tabela 2. O pH da solução é conhecido como um dos mais importantes parâmetros em eletrocatalise,⁷⁸⁻⁸⁰ e seu aumento, em geral, implica em maiores taxas reacionais. Esta observação pode ser primariamente atribuída ao aumento de espécies oxigenadas na solução (na forma OH⁻) e o consequente aumento dessas espécies na superfície, que, por sua vez, tem papel decisivo em reações que seguem o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

Para testar a influência do pH na eletro-oxidação de EG, foram preparadas soluções com valores de pH nominais de 0, 2, 4, 10, 12 e 14, com força iônica média em torno de 1. A Tabela 3 traz os valores das espécies contidas nessas soluções, calculadas com base na concentração nominal e no valor do pH medido.

Tabela 3 – Concentração das espécies em solução, expressas em mol.L⁻¹, de acordo com o pH

pH	[H ⁺]	[OH ⁻]	[HSO ₄ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[K ⁺]	I _m
0,0	1,01	9,9.10 ⁻¹⁵	0,99	0,01	-	1,02
2,2	6,3.10 ⁻³	1,6.10 ⁻¹²	0,13	0,2	0,66	0,80
3,9	1,3.10 ⁻⁴	7,9.10 ⁻¹¹	4,1.10 ⁻³	0,33	0,66	0,99
9,8	1,6.10 ⁻¹⁰	6,3.10 ⁻⁵	5,1.10 ⁻⁹	0,33	0,66	0,99
12,1	7,9.10 ⁻¹³	1,3.10 ⁻²	2,6.10 ⁻¹¹	0,33	0,66	1,00
14,0	8,9.10 ⁻¹⁵	1,01	-	-	1,1	1,10

Onde “-” indica a ausência da espécie.

Em linhas gerais, observa-se que todas as soluções apresentam força iônica dentro da faixa esperada. Para o cálculo das concentrações HSO₄⁻ e SO₄²⁻, foi considerado que a primeira dissociação do ácido sulfúrico é muito alta (k_{a1} alto), e a segunda (k_{a2}), como sendo 1,02x10⁻² segundo Skoog *et al.*⁸¹

As soluções preparadas foram utilizadas como eletrólito suporte e os voltamogramas cíclicos da platina, a $0,1 \text{ V.s}^{-1}$, são mostrados na coluna (a) da Figura 32. No plano (b) é mostrado o comportamento em regime potenciodinâmico, a $0,01 \text{ V.s}^{-1}$, e galvanodinâmico após a adição de $0,5 \text{ M}$ de EG.

Figura 32 – (a) Voltamogramas cíclicos da platina a $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ e (b) varreduras lineares de potencial (preto, a $0,01 \text{ Vs}^{-1}$) ou corrente (vermelho, a $4 \mu\text{A.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) após adição de $0,5 \text{ M}$ de EG.

Como já mencionado, as reações que ocorrem na superfície da platina são dependentes do potencial do eletrodo. Na Figura 32, os valores são expressos com base no eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) que normaliza o deslocamento da produção de hidrogênio, sobrepotencial de redução, com o aumento do pH. Os voltamogramas em função do eletrodo de referência padrão são mostrados no Anexo 3.

Os perfis dos voltamogramas da platina nos valores de pH de 0 e 14 atestam a boa qualidade e limpeza dos sistemas;⁴⁴ nos valores intermediários de pH a comparação com a literatura torna-se difícil pela dificuldade em encontrar resultados obtidos nas mesmas condições.

Na coluna (a), à medida que o pH aumenta, observa-se que a região de adsorção/dessorção de hidrogênio se torna mais larga, estendendo-se para potenciais superiores a 0,4 V em pH = 14. A proporção entre os três picos característicos também é afetada da seguinte forma: o primeiro e o terceiro pico anódico (HA1 e HA2 segundo a nomenclatura empregada por Conway⁸²) diminuem com o aumento do pH, e o segundo pico (HA3), que se mostra na forma de um ombro em pH 0 e 2, aumenta, tornando-se majoritário em pH 14.

A faixa de potencial após a região de hidrogênio é chamada de dupla camada devido ao seu comportamento, quase, puramente capacitivo em meio ácido. Esta região se torna menor à medida que o pH aumenta. Esta observação pode ser atribuída basicamente a dois motivos: a região de hidrogênio se estende por maiores potenciais e a região de formação de óxidos inicia-se em potenciais mais baixos.

A adsorção de espécies oxigenadas é fator primordial para o início da formação de óxidos ou hidróxidos de platina, que em valores baixos de pH ocorre em potenciais acima de 0,8 V em ácido sulfúrico. Observa-se claramente na Figura 32 um aumento da densidade de

corrente em 0,8 V à medida que o pH aumenta, resultando em um pico bem definido em pH 14.

Aos sistemas descritos acima, foram adicionados sucessivamente quantidades de EG suficientes para contrações finais de 0,05, 0,1, 0,2 e 0,5 M. O plano (b) da Figura 32 mostra, nas linhas pretas, o comportamento do sistema para 0,5 M de EG quando submetidos a uma varredura linear de potencial a $0,01 \text{ V.s}^{-1}$. As demais concentrações são mostradas no Anexo 4. Na maioria dos sistemas, observa-se mais de um pico de oxidação, que em alguns casos se mostra bem definido, como em pH 2; na forma de um ombro ou pré-pico, como em 1, 4, 10 e 14; ou ainda na forma de uma região mais larga de alta corrente após um pico bem definido, como em 12.

Os picos ocorrem na região de 0,8 V para todos os valores de pH com exceção do pH 10, onde é deslocado para potenciais mais altos. A densidade de corrente máxima obtida em cada varredura aumenta com o aumento do pH, sendo seus valores: 0,5 e $0,7 \text{ mA.cm}^{-2}$ para pH 0 e 2 respectivamente; mantendo-se por volta de $0,7\text{-}0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ na faixa de pH 4-12 e aumentando para 22 mA.cm^{-2} em pH 14.

A eletro-oxidação de monocamadas de monóxido de carbono (CO) em vários valores de pH em tampões de fosfato⁸³ mostra que o potencial de início da reação é deslocado para menores valores com o aumento do potencial até pH 11, como esperado, devido ao acúmulo de espécies oxigenadas a potenciais mais baixos. No entanto, moléculas mais complexas, como etanol,⁸⁴ em condições similares, não apresentam tal comportamento, mantendo o pico principal de oxidação na região de 0,8 V. Especificamente no caso do etanol, a intensidade da corrente dos picos no voltamograma (a $0,05 \text{ V.s}^{-1}$) aumenta com o pH, sendo seus valores nos extremos na série analisada de 1,2 e 15 mA.cm^{-2} em valores de pH de 1,7 e 12, respectivamente.

A proposta do aumento da velocidade de reação com o pH devido a maior disponibilidade de espécies OH na superfície, tem sido contestada por Koper.⁸⁵ O autor destaca que em monocristais de platina com orientação {111}, a formação de PtOH, que é dada por um pico bem definido, ocorre em 0,8 V (*vs* ERH) tanto em meio alcalino quanto em meio ácido. O tema ainda está aberto, porém, estudos variando o pH não são triviais, pela necessidade da adição de sais neutros para se manter a força iônica constante ou para atuarem como tampões de pH. A presença destes íons influencia o processo global de oxidação, não sendo possível, portanto, estudar isoladamente o efeito do pH.

Com relação aos produtos formados, Schnaidt *et al.*³³, utilizando espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectrometria de massas diferencial, mostraram que em meio ácido (0,5 M H₂SO₄) e a baixos potenciais, a superfície de platina contém basicamente CO adsorvido e glicolaldeído como produto solúvel para a eletro-oxidação de 0,1 M de EG. Acima de 0,55 V, a corrente aumenta progressivamente até *c.a.* 0,75 V, dando origem ao primeiro (pré)pico juntamente com a produção de CO₂ (a partir da oxidação do CO adsorvido) e ácido glicólico. Em seguida, observa-se o pico principal onde é detectado apenas a produção de ácido glicólico. As espécies produzidas em meio alcalino já foram discutidas nas seções anteriores, mas é importante destacar que as discussões são baseadas nos produtos observados, no entanto, não é possível atestar que alguns produtos não sejam formados simplesmente por não serem observados pelas técnicas utilizadas.

O Anexo 4 mostra a variação da densidade de corrente com o aumento da concentração de EG e permite o cálculo da ordem de reação, com relação à essa grandeza. Para valores de pH menores que 4, as ordens de reação para os picos próximos a 0,8 V foram de $0,40 \pm 0,01$, $0,46 \pm 0,01$ e $0,40 \pm 0,01$, para os valores de pH 0, 2, e 4, respectivamente. Os gráficos de $\log j$ *versus* $\log [EG]$ para os (pré) picos que ocorrem em 0,75, 0,71 e 0,77 V, não apresentaram comportamento linear, o que pode ser explicado pela origem desses picos, que é

creditado à oxidação de espécies previamente adsorvidas na superfície do eletrodo e que não necessariamente aumentam de forma linear com o aumento da concentração de EG. A ordem de reação em pH 10 diminui para $0,35 \pm 0,01$, e obtém-se o valor máximo dessa grandeza em pH 14, $0,74 \pm 0,05$. As correntes obtidas nos pré picos observados em pH 14 também não possuem comportamento linear em gráficos do tipo $\log j$ *versus* $\log [EG]$, provavelmente pelos mesmos motivos descritos para o meio ácido.

Em linhas gerais, as ordens de reação não variam muito ao longo da série; o comportamento menos trivial é encontrado em pH 12, onde a adição de EG não influencia a intensidade do pico de corrente, nem o potencial em que ele ocorre. A forma do voltamograma é similar ao encontrado na eletro-oxidação de monóxido de carbono em soluções saturadas com este gás. Em baixos potenciais, a superfície é inibida pelo CO adsorvido, e no potencial em que ocorre a formação de óxido ocorre um pico, chamado de ignição, obtendo depois um *plateau* de corrente, onde a reação é limitada pela difusão do CO até a superfície.⁸⁶ O aumento da corrente na região pós pico com o aumento da concentração de EG sugere que a reação pode estar sendo controlada por difusão nessa região, entretanto, como será discutido mais a frente a ausência de oscilações nesse pH não justificaria um estudo mais aprofundado.

Os desvios da linearidade na maioria dos pré picos mostram que esses processos não dependem exclusivamente da concentração de EG como espécie eletroativa. Processos como estes geralmente resultam da oxidação de intermediários adsorvidos em potenciais mais baixos. Este tema será detalhado durante as discussões sobre as oscilações apresentadas a seguir.

Nas curvas galvanodinâmicas apresentadas na coluna (b) da Figura 32, observam-se oscilações de potencial nos valores de pH 0, 2 e 14, com potenciais máximos correspondentes aos pré picos obtidos em modo potenciodinâmico. Nos demais sistemas, o potencial tem um

rápido aumento na região do pico em modo potenciodinâmico, mas as oscilações não são observadas. O comportamento galvanodinâmico para as demais concentrações são apresentadas no Anexo 5, e à seguir, os três sistemas que apresentam oscilações são discutidos com mais detalhes.

A Figura 33(a) mostra as varreduras de corrente para quatro concentrações de EG em solução com pH 0, onde observam-se oscilações de potencial ao longo de todas as séries. Devido à proximidade entre as regiões, as séries foram deslocadas no sentido horizontal e a linhas pontilhadas azuis representam o potencial de 0,8 V.

Figura 33 – (a) varredura linear de corrente, a $4 \mu\text{As}^{-1}\text{cm}^{-2}$ em diversas concentrações de EG. (b) corrente máxima obtida nas curvas em (a) em função da concentração de EG.

As oscilações desenvolvem-se sempre abaixo da linha azul, evidenciando que o processo oscilatório neste pH parece estar ligado aos processos de oxidação que ocorrem na região do pré pico observado na varredura de potencial. Tal observação fica também evidente na Figura 32(b), onde as oscilações tangenciam a curva de polarização sob controle de potencial e, quando tocam a região do pico de potencial, em 0,82 V, se extinguem. As

correntes máximas aumentam com o aumento da concentração do álcool, o plano (b) da figura mostra que a tendência $\log j$ versus $\log [EG]$ não é linear, assim como no pré pico.

A análise temporal das oscilações é realizada mantendo-se a corrente fixa no valor correspondente a 50% da janela de oscilações, ou $I_N = 0,5$, segundo a normalização introduzida por Nagao *et al.*³⁹ Foram utilizadas densidades de corrente de 0,12, 0,16, 0,2 e 0,26 mA.cm⁻² para as concentrações 0,05, 0,1, 0,2 e 0,5 M, respectivamente. A Figura 34 mostra as séries obtidas com concentração crescente de EG no sentido a para d.

Figura 34 – Séries temporais galvanostáticas em pH 0 para várias concentrações de EG. Detalhes no texto.

O primeiro ponto a ser considerando em relação às oscilações obtidas em meio ácido está relacionado com a frequências das oscilações. Quando comparadas às oscilações em meio alcalino, as obtidas são duas ordens de grandeza menores. Para a menor concentração de EG, Figura 34(a), observa-se um pico no início da série seguido de cerca de 80 s sem oscilações, que se iniciam já com intensidade relativamente alta, quando comparadas com as observadas em meio alcalino. Quando a concentração de EG aumenta, no sentido (a) para (d), observa-se que a região em que a série não apresentava oscilações depois do primeiro pico torna-se

instável, apresentando oscilações de baixa amplitude em 0,1 M de EG, seguido de um período misto em 0,2 M e se extinguindo por completa em 0,5 M, onde o padrão oscilatório dominante nas séries torna-se hegemônico.

Em relação à forma das oscilações, aqui não se observa o comportamento quase harmônico obtido em meio alcalino, mas sim um aumento de potencial quase linear até 0,6 V, seguido de um rápido aumento até 0,8 V, dado pela adsorção de espécies em solução. O aumento de potencial faz com que espécies como CO sejam oxidadas, e a superfície até então envenenada se torne altamente ativa de novo, causando, assim, um rápido decaimento do potencial e iniciando um novo ciclo. Tal formato oscilatório é encontrado na eletro-oxidação em meio ácido de ácido fórmico,³⁹ formaldeído^{57,58} e glicerol,^{*} sendo que, seguindo essas premissas, as oscilações de potencial foram simuladas com sucesso para a eletro-oxidação de ácido fórmico.^{87,88}

Apesar de morfologicamente similares, a frequência das oscilações varia ao longo das séries. Para observar tal tendência, a frequência de cada ciclo foi calculada como sendo o inverso do tempo de ocorrência entre dois máximos. Os resultados são mostrados na Figura 35 para as quatro séries, sendo seus tempos normalizados de modo que todas sejam iniciadas em $t = 0$ e terminem em $t = 1$.

* OLIVEIRA, C. P.; LUSSARI, N. V.; SITTA, E.; VARELA, H. Kinetic instabilities during the glycerol eletro-oxidation on platinum in acid and alkaline media. **Electrochimica Acta** *submitted* 2012.

Figura 35 – Frequências de oscilação em função do tempo normalizado para as séries temporais da Figura 34.

À medida que a concentração de EG aumenta, a frequência dos primeiros ciclos passa de 0,06 para 0,125 Hz, sendo que esses valores caem monotonicamente nas séries entre 0,05 a 0,2 M de EG. A exceção é a série em 0,5, onde as frequências aumentam até 25% do tempo total das séries, obtendo um valor de 0,15 Hz. A observação mais interessante em relação ao comportamento da frequência, é a diminuição rápida que ocorre entre $t = 0,5$ e $0,6$. Apesar das séries se estenderem por tempos e números de ciclos diferentes, quando normalizadas, apresentam o mesmo padrão de decaimento da frequência. Este comportamento reforça a ideia de que a dinâmica lenta do sistema resulta da evolução de algum parâmetro não controlável experimentalmente.

A Figura 36(a) mostra as curvas galvanodinâmicas obtidas no eletrólito de suporte com pH 2, nas mesmas concentrações de EG utilizadas acima. Assim como no pH 0, observam-se oscilações em todas as concentrações e o logaritmo da corrente máxima, obtida na varredura, não tem uma tendência linear com o logaritmo da [EG], como mostrado no plano (b). Neste pH, o sistema apresenta 2 picos bem definidos durante a varredura linear de

potencial e as oscilações ocorrem primeiramente na região do primeiro pico e, com o aumento da corrente, tangenciam o potencial correspondente ao início do segundo, em 0,78 V, *i.e.* 20 mV menor que em pH 0.

Figura 36 – (a) varredura linear de corrente, a $4 \mu\text{As}^{-1}\text{cm}^{-2}$, em diversas concentrações de EG. (b) corrente máxima obtida nas curvas em (a) em função da concentração de EG.

Vale ressaltar que, ao contrário do pH 0, as oscilações somente têm início quando um valor crítico de corrente é atingido. Neste caso, a normalização para a coleta das séries temporais leva em conta o início das oscilações. Com base nesse critério, as correntes aplicadas foram 0,21, 0,275, 0,34 e 0,42 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para os sistemas contendo 0,05, 0,1, 0,2 e 0,5 M de EG, respectivamente. As séries temporais obtidas são mostradas na Figura 37. O padrão oscilatório observado no início de todas as séries é similar ao encontrado em pH 0, porém, nestas séries, as oscilações evoluem para um padrão de período maior. Este segundo padrão, assim como o obtido em modo dinâmico, parece resultar do acoplamento do primeiro modo de oscilação com os processos que ocorrem no segundo pico do voltamograma.

Figura 37 – Séries temporais galvanostáticas em pH 2 para várias concentrações de EG. Detalhes no texto.

Com o aumento do pH, é esperado que espécies oxigenadas se adsorvam em potenciais menores, o que é condizente com o deslocamento de 20 mV observado no potencial máximo das oscilações da Figura 36. Além disso, quando o ciclo oscilatório visita a região de altos potenciais, as espécies adsorvidas que atuam como venenos catalíticos são oxidadas com maior eficiência, liberando maior quantidade de sítios, o que por sua vez aumenta a amplitude e o período oscilatório.

O aumento do pH também produz aumentos nas frequências das oscilações que ocorrem no início das séries, como mostra a Figura 38, onde o tempo foi normalizado em função do primeiro padrão. Em geral, o primeiro ciclo possui uma frequência maior que os posteriores, que se mantêm praticamente constantes, com exceção do sistema com 0,5 M, decaindo nos 25% finais do tempo antes do aparecimento do segundo padrão. Apesar dessas variações, as frequências de oscilação são sempre maiores que as obtidas em pH 0.

Figura 38 - Frequências de oscilação em função do tempo normalizado para as séries temporais da Figura 37.

As características das oscilações em pH 14 já foram discutidas na seção 4.3 e 4.4, e as frequências de oscilações são muito superiores às encontradas em meio ácido. As correntes máximas obtidas em modo galvanodinâmico em meio alcalino possuem variação linear em um gráfico do tipo $\log j$ *versus* $\log [EG]$, resultando em uma ordem de reação de $0,39 \pm 0,01$. A comparação deste valor com os $0,74 \pm 0,05$ obtidos por meio da corrente de pico em regime voltamétrico mostra que tal parâmetro é dependente do modo de controle no qual se realiza o experimento, *i.e.* galvanodinâmico ou potenciodinâmico.

Em meio ácido também é esperado que as oscilações acima descritas mudem a forma, a amplitude e a frequência se o ânion presente for alterado, como observado para eletro-oxidação de metanol.⁸⁹ A escolha de ácido sulfúrico para a realização dos experimentos em meio ácido foi feita com base na alta estabilidade, pureza, vasta literatura sobre o comportamento da platina neste meio⁹⁰ e, o mais importante: para utilização de um sal de potássio para manter a força iônica constante, não é possível a utilização de perclorado (o segundo ânion mais estudado) devido a baixa solubilidade deste sal.

As ordens de reação com relação ao pH não puderam ser calculadas por causa dos grandes desvios da linearidade do logaritmo da corrente *versus* o logaritmo da concentração de H^+ *i.e.* pH. Para o cálculo de tal grandeza é necessário manter todas as variáveis constante, com exceção do pH. Contudo, é esperado que o mecanismo, e consequentemente os produtos de reação, mudem com o pH. Ainda há a possibilidade da reação ocorrer via oxidação do alcóxido – como descrito na introdução – que, neste caso, terá a concentração fortemente influenciada pelo pH.

Em todos os experimentos realizados até o momento, a temperatura foi mantida em 20 °C, porém, como citado na introdução, sistemas oscilatório podem apresentar tendências não usuais quando submetidos a variações de temperatura. Os experimentos variando a temperatura do meio reacional são o tema da próxima seção.

4.6 – O EFEITO DA TEMPERATURA

Tão importante quando o pH, a temperatura (T), possui papel fundamental na velocidade das reações. Tipicamente, em temperaturas próximas da ambiente, a velocidade dobra ou triplica a cada acréscimo de 10 graus^{91,92}. Em 1889, Arrhenius notou que a velocidade de reação, $k(T)$, seguia, para diversos sistemas, a seguinte expressão:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{Equação 14}$$

em que A e E_a são constantes características de cada reação e R a constante dos gases.

E_a é chamada de energia de ativação de Arrhenius e A é o fator pré exponencial. Esta relação empírica é resultado da integração da equação 15, quando E_a não varia com a temperatura.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{Equação 15}$$

Dessa forma, se a equação de Arrhenius é obedecida, um gráfico do $\ln k$ *versus* $1/RT$ deve ser uma linha reta com coeficiente angular igual a $-E_a$. Um gráfico desse tipo leva o nome de “gráfico de Arrhenius” e representa uma forma simples e prática para a obtenção da energia de ativação. Como complicação experimental, em sistemas mais complexos, que envolvem várias etapas, a obtenção de k para cada etapa torna-se difícil e, muitas vezes, a variável acessada experimentalmente representa as médias ponderadas de todos os k 's envolvidos no processo. Para esses sistemas, E_a é chamada de energia de ativação aparente. O presente sistema pertence à essa classe, portanto todas as E_a tratadas aqui correspondem à energia de ativação aparente.

Para o estudo da influência da temperatura, a concentração de EG foi fixada em 0,5 M e a temperatura foi variada, de 5 em 5 graus, na faixa de 5 a 25 °C nos sistemas que apresentaram oscilações, isto é, pH 0, 2 e 14. Os resultados obtidos serão apresentados no início da seção e, no final, será feita uma discussão geral envolvendo todos os sistemas.

A Figura 39(a) mostra varreduras lineares de potencial a $0,01 \text{ V.s}^{-1}$ para T na faixa de 5 a 25°C no pH 0. As curvas foram medidas com relação ao eletrodo reversível de hidrogênio na mesma temperatura do meio reacional, e os dados corrigidos e apresentados em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, SHE.

Figura 39 – (a) Varredura linear de potencial, a $0,01 \text{ V.s}^{-1}$, para diferentes temperaturas e (b) respectivo gráfico de Arrhenius para a corrente de pico ou a potencial fixo, como indicado na figura. pH = 0.

Observa-se que em todos os casos, o aumento de T remete a maiores correntes de oxidação. O potencial de pico de corrente tem um deslocamento quase linear com o aumento de T, apresentando coeficiente de $-2,4 \pm 0,3 \text{ mV.K}^{-1}$, cuja tendência é apresentada no Anexo 6. No plano (b), foram traçados os gráficos de Arrhenius, considerando as correntes, a potencial constante ou de pico, ou a carga produzida entre 0,05 e 1,1 V, como proporcionais a k.

Os coeficientes angulares remetem a E_a 's, em kJ.mol^{-1} , de: 53 ± 1 para o potencial de pico; 89 ± 3 para $E = 0,8 \text{ V}$, 82 ± 5 para $E = 0,75 \text{ V}$ e 53 ± 2 para o cálculo envolvendo a carga. A relação em $0,7 \text{ V}$ não apresentou comportamento linear. Na verdade, em uma análise mais criteriosa, observa-se que o erro associado à determinação de E_a aumenta com a diminuição do potencial, como também é refletido nos valores de R^2 iguais a $0,996$ e $0,987$ para $0,8$ e $0,75 \text{ V}$, respectivamente. A regressão linear em $0,7 \text{ V}$ resulta em R^2 de $0,949$, um valor muito baixo.

A variação de temperatura também influencia a região onde o sistema apresenta oscilações. A Figura 40(a) mostra as varreduras lineares de corrente, para as cinco temperaturas estudadas no trabalho. A diminuição da temperatura causa basicamente dois efeitos: diminuição da janela de corrente onde o sistema apresenta oscilações e diminuição da frequência de oscilação. Utilizando a corrente máxima alcançada como parâmetro cinético, construiu-se o gráfico de Arrhenius mostrado na Figura 40(b), com E_a de $45 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Figura 40 – (a) Varredura linear de corrente, a $4 \mu\text{A.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, para diferentes temperaturas e (b) respectivo gráfico de Arrhenius. $[\text{EG}] = 0,5 \text{ M}$, $\text{pH} = 0$.

Utilizando as varreduras da Figura 40(a) como fator de normalização, foram coletadas séries temporais galvanostáticas nas correntes de 0,12; 0,14; 0,20; 0,26; e 0,49 mA.cm⁻² que correspondem a $I_N = 0,5$ nas temperaturas de 5, 10, 15, 20 e 25 °C, respectivamente. O início das séries é mostrado na Figura 41(a).

Figura 41 – (a) Séries temporais galvanostáticas em diversas temperaturas obtidas em $I_N = 0,5$. (b) gráfico de Arrhenius utilizando a frequência de oscilação (ω) como parâmetro cinético.

A série correspondente à temperatura de 20 °C é a mesma apresentada na seção anterior. Na Figura 34(d), quando comparou-se a influência da concentração. Aqui, a variação da temperatura modificou apenas a frequência das oscilações, e os padrões permanecem praticamente inalterados. O plano (b) da Figura 41 mostra a variação da frequência das oscilações em função da temperatura, em um gráfico de Arrhenius. Neste caso, o coeficiente angular obtido remete à E_a de 65 ± 3 kJ.mol⁻¹. Os critérios para se considerar a frequência de oscilação como parâmetro cinético na equação de Arrhenius serão apresentados ao final da seção.

Quando o pH é elevado para 2, observam-se dois picos de corrente durante a varredura linear de potencial, como já discutido na seção anterior. A Figura 42(a) mostra a influência da temperatura nas varreduras de potencial neste pH.

Figura 42 – (a) Varreduras lineares de potencial, a $0,01 \text{ V.s}^{-1}$, a diferentes temperaturas e (b) gráficos de Arrhenius calculados na região do primeiro (cinza) e segundo (preto) picos ou da carga total de oxidação (azul). Símbolos abertos representam as correntes nos potenciais indicados em (a) e os fechados as correntes no potencial de pico.

À medida que a temperatura aumenta, ocorre o aumento da corrente ao longo de toda a região de 0,4 a 1,5 V (*versus* SHE). Os potenciais dos picos de oxidação sofrem deslocamentos lineares com o aumento da temperatura, com valores de $1,47 \pm 0,08$ (primeiro) e $1,2 \pm 0,2 \text{ mV.K}^{-1}$ (segundo). As retas são mostradas no Anexo 6.

Para a construção do gráfico de Arrhenius, foram utilizados três variáveis como parâmetros cinéticos: corrente a potencial constante correspondente; corrente no potencial de

pico; e carga produzida do início da varredura até o potencial de 1,1 V. Foram encontradas tendências lineares em todos os casos supra citados, como mostrado na Figura 42(b), sendo os valores das E_a 's, em kJ.mol^{-1} , de: 82 ± 2 para $E = 0,57 \text{ V}$; 69 ± 2 em $E = E$ do pico 1; 51 ± 2 em $E = 0,67 \text{ V}$; 45 ± 1 em $E = E$ do pico 2; e 52 ± 2 para a carga de oxidação.

Observam-se maiores energias de ativação quando o gráfico é construído a potencial constante em relação às obtidas em potencial de pico; porém, mais importante é a diferença entre as energias de ativação correspondentes ao primeiro e ao segundo pico, independentemente do método utilizado para sua obtenção. Os valores obtidos através da carga estão mais próximos dos valores do segundo pico que do primeiro.

Analisando agora o comportamento galvanodinâmico do sistema, a Figura 43(a) mostra as varredura lineares de corrente em pH 2. São observados pequenos deslocamentos da janela de oscilação quando comparadas com o pH 0; no entanto, as frequências das oscilações são maiores e ao final das séries a 20 e 25 °C, é observado um pico com frequência e forma muito distintas das demais. O gráfico de Arrhenius com referência a corrente máxima de cada série apresenta um comportamento quase linear, com valor de E_a de $49 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Figura 43 – (a) Varredura linear de corrente, a $4 \mu\text{A.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, para diferentes temperaturas e (b) respectivo gráfico de Arrhenius. $[\text{EG}] = 0,5 \text{ M}$, $\text{pH} = 2$.

A Figura 44(a) mostra a influência da temperatura nas séries galvanostáticas, à $I_N = 0,5$. Ao contrário do observado em pH 0, mudanças na forma das oscilações, principalmente na amplitude, que diminui com o aumento da temperatura, são evidentes aqui. As frequências de oscilação variam em *c.a.* 0,1 à 0,7 Hz na faixa de T utilizada, e correspondem a frequências superiores às observadas em pH 0. O gráfico de Arrhenius, utilizando a frequência de oscilação, mostra uma E_a de $74 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Figura 44 – (a) Séries temporais galvanostáticas em diversas temperaturas obtidas em $I_N = 0,5$. (b) gráfico de Arrhenius utilizando a frequência de oscilação (ω) como parâmetro cinético.

Por fim, quando os experimentos são realizados com soluções com pH 14, a corrente de pico de oxidação aumenta quase 30 vezes nas varreduras de potencial com relação às mesmas medidas em meio ácido. O efeito da temperatura é mostrado na Figura 45. No plano (a), observa-se que antes do potencial de pico existem vários pré picos, ou ombros. Quando a velocidade de varredura é alta ($> 0,05 \text{ V.s}^{-1}$), tais estruturas não são observadas, sendo o comportamento restrito a apenas um pré pico, como já discutido em seções anteriores. O potencial de pico, em relação ao SHE, possui um deslocamento linear com a variação da temperatura de $-0,73 \pm 0,04 \text{ mV.K}^{-1}$. É importante ressaltar que as curvas foram corrigidas

pela queda ôhmica (IR), que gera deslocamentos positivos no potencial com o aumento da corrente. Apesar da resistência ôhmica ser pequena, as altas correntes registradas em meio alcalino deslocam o potencial de pico em até 23 mV. Dados da literatura para a eletro-oxidação de metanol em meio alcalino relatam deslocamentos positivos do pico de potencial com o aumento de T, porém nitidamente os dados são influenciados pela queda ôhmica.⁹³

Figura 45 – (a) Varredura linear de potencial, a $0,01 \text{ V.s}^{-1}$, para diferentes temperaturas e (b) respectivo gráfico de Arrhenius para a corrente de pico ou a potencial fixo como indicado na figura. pH = 14.

O plano (b) da Figura 45 mostra os gráficos de Arrhenius para a corrente no potencial de pico, para três potenciais fixos na região dos pré picos e para a carga produzida em cada ciclo na região de -0,4 a 0,4 V *versus* SHE. Em todos os casos, observam-se tendências lineares. As E_a 's extraídas dessas retas foram, em kJ.mol^{-1} : 37 ± 1 para $E = E$ de pico; 46 ± 2

para $E = -0,07 \text{ V}$; 42 ± 1 para $E = -0,10 \text{ V}$; 42 ± 1 para $E = -0,14 \text{ V}$ e 39 ± 1 para a carga de oxidação. Interessante notar que as E_a 's são pouco influenciadas pelo potencial, estando, na maioria dos casos, dentro da variação associada ao ajuste dos pontos a melhor reta.

A Figura 46(a) mostra o comportamento galvanodinâmico do sistema. Assim como visto nos voltamogramas, a corrente onde as oscilações ocorre é uma ordem de grandeza superior aos sistemas em meio ácido. A frequência de oscilação também é alta, e não é possível distinguir os padrões, tanto pela escala do gráfico quanto pela coleta dos pontos, que, neste modo de controle, sofre limitações no galvanostato utilizado.

Figura 46 – (a) Varredura linear de corrente, a $4 \mu\text{A.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, para diferentes temperaturas e (b) respectivo gráfico de Arrhenius. $[\text{EG}] = 0,51 \text{ M}$, $\text{pH} = 14$.

O gráfico de Arrhenius da Figura 46(b) apresenta comportamento complexo, se for considerado linear E_a teria um valor muito baixo, de 9 kJ.mol^{-1} , com $R^2 = 0,942$.

Para as medidas galvanostáticas, aplicou-se densidades de correntes de 4,12, 4,28, 4,72, 5,18 e 5,28 mA.cm^{-2} para temperaturas de 5, 10, 15, 20 e 25 °C, respectivamente. Estes valores representam uma corrente normalizada (I_N) de 0,5, como apresentado anteriormente.

O início de cada série é mostrado na Figura 47. Na concentração utilizada, as oscilações podem evoluir para períodos complexos (maiores que 1) e janelas caóticas, como já discutido. A evolução desses períodos é dependente da temperatura, de forma que, para comparar séries registradas em diferentes temperaturas, optou-se por discutir os resultados em função das oscilações de período 1, próximas ao início do processo oscilatório, região de características similares em todas as séries neste e nos outros valores de pH.

Figura 47 – (a) Séries temporais galvanostáticas em diversas temperaturas obtidas em $I_N = 0,5$. (b) gráfico de Arrhenius utilizando a frequência de oscilação (ω) como parâmetro cinético.

As características dessas oscilações já foram extensivamente discutidas nas seções anteriores. Nesta, só será salientado que: (i) frequência de oscilação é muito superior à encontrada em meio ácido; (ii) o padrão apresentado no início das séries é muito parecido em todas as temperaturas; e (iii) a amplitude das oscilações é pequena nesta região das séries quando comparadas com as observadas em meio ácido.

O gráfico de Arrhenius construído com a média das frequências das oscilações dos 50 primeiros ciclos não apresenta comportamento linear. Em geral, observa-se um aumento mais

acentuado da frequência entre as temperaturas de 5 para 10 °C, um aumento menos acentuado entre 10 e 20 °C e uma saturação entre 20 e 25 °C.

Apesar da carga gerada no processo de oxidação ser um parâmetro obtido por integração do fluxo de elétrons, *i.e.* a corrente, o cálculo da E_a com relação a essa grandeza representou bem os valores médios de E_a .

De acordo com Körös,⁹⁴ a frequência das oscilações, ω , pode ser comparada à constante de primeira ordem (k), o que permite que as frequências de oscilação a diferentes temperaturas possam ser utilizadas para a taxa reacional em condições oscilatórias, afastadas do equilíbrio. Sendo assim, os valores de E_a estimados através das frequências de oscilação também têm sentido físico.

Para sintetizar os resultados obtidos, utiliza-se aqui uma forma simples, porém muito útil, de expressar a dependência da cinética do sistema com a temperatura: o coeficiente de temperatura, definido como a razão entre a constante de reação k na temperatura $T+10$ °C e a mesma em T . Tipicamente, os valores desse coeficiente são da ordem de 2 ou 3 para reações homogêneas,^{91,92} diminuindo usualmente um pouco com o aumento da temperatura. Para um intervalo arbitrário de temperatura T_1 e T_2 , o coeficiente médio de temperatura, q_{10} , é definido por:

$$q_{10} = \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right)^{\frac{10}{(T_2-T_1)}} \quad \text{Equação 16}$$

Como já dito anteriormente, o valor de k é difícil de ser acessado em sistemas complexos e trabalha-se com grandezas proporcionais a esse valor. Utilizando essa definição, foram calculados os valores de q_{10} , usando como parâmetro cinético a carga e a frequência de oscilação para os três sistemas estudados.

Na Figura 48, os valores de q_{10} correspondentes à carga, apresentam valores de 1,5 a 2,5, dentro da faixa tipicamente encontrada em reações homogêneas. Resultados singulares são vistos quando o mesmo cálculo é efetuado para a frequência de oscilação. Enquanto para os valores de pH 0 e 2 os valores estão na faixa entre 2 e 4, q_{10} para o pH 14 está muito próximo a 1, com exceção do primeiro intervalo, onde o valor é próximo a 1,5. Estes resultados mostram de forma quantitativa a invariância da frequência com a temperatura.

Figura 48 – Valores de q_{10} estimados com a carga ou a frequência de oscilação para os pH 0, 2 e 14.

Os sistemas em pH ácido parecem ter comportamento similar, tanto em regime voltamétrico quanto oscilatório, portanto, serão discutidos em conjunto. As energias de ativação para esses sistemas variam de 82 a 69 kJ.mol⁻¹ na região do pré pico, que acontece em potenciais inferiores a 0,8 V vs ERH. Quando calculados na região do pico principal, as energias diminuem para a faixa de 45 a 53 kJ.mol⁻¹. Tal diminuição de E_a com o aumento do potencial na direção do pico de potencial não é comum em sistemas similares, como a eletro-oxidação de ácido fórmico³⁹ e metanol.⁹³ No caso do etileno glicol, como já mencionado, a

região em torno do pico de corrente é composta por várias reações que concorrem por sítios livres. O pré pico em pH 0 ou o primeiro pico em pH 2 são creditados, entre outras rotas, à oxidação de CO, previamente adsorvido.³³ Herrero *et al.*⁹⁵ calcularam a energia de ativação para a eletro-oxidação de CO em platina monocristalina, em 0,5 M de H₂SO₄, e encontraram valores de 130-140 kJ.mol⁻¹. Estes valores, segundo Rincón *et al.*,⁹⁶ são menores para eletrodos policristalinos e variam com potencial de adsorção do CO.

A variação do potencial do pico em pH 0 foi de $-2,4 \pm \text{mV.K}^{-1}$, valor bem próximo aos $-2,0 \pm 0,2 \text{ mV.K}^{-1}$ encontrados para a eletro-oxidação de CO em platina policristalina.⁹⁶ À medida que o pH aumenta, o deslocamento dos picos para a eletro-oxidação de EG diminui para $1,47 \pm 0,08$ e $0,73 \pm 0,03 \text{ mV.K}^{-1}$, nos valores de pH 2 e 14, respectivamente.

Trabalhos prévios mostram que as energias de ativação aparente para eletro-oxidação de EG em meio ácido sobre nanopartículas de Pt estão entre 30 kJ.mol⁻¹ (a 0,45 V) e 17 kJ.mol⁻¹ (a 0,60 V) em temperaturas entre 25 e 45 °C;⁹⁷ Contudo, podem se reduzir a 5 kJ.mol⁻¹ quando Ru é adicionado ao catalisador de Pt. Behm e colaboradores⁹⁸ estudaram a eletro-oxidação de EG em nanopartículas de Pt suportadas em carbono, em temperaturas entre 23 e 100 °C. Os autores observaram que os valores diminuem de 30 (a 0,5 V) para aproximadamente 20 kJ.mol⁻¹ com o aumento do potencial até 0,7 V. Utilizando espectrometria de massas eletroquímica diferencial, foi ainda possível calcular a energia de ativação em relação à rota que gera CO₂, sendo esta da ordem de 50 a 80 kJ.mol⁻¹, na região de potencial entre 0,5 e 0,7 V *versus* ERH. Tais trabalhos visam o uso de EG em dispositivos práticos, portanto a influência da temperatura não é explorada em potenciais maiores.

As oscilações de potencial são caracterizadas por E_a's de 65 e 75 kJ.mol⁻¹ nos valores de pH 0 e 2, respectivamente. Tais valores são intermediários entre as E_a's obtidas entre o pico e a região pré pico, uma vez que o potencial visita estas regiões durante o processo de oscilação.

Em pH 14, a E_a calculada no potencial de pico é de 37 kJ.mol^{-1} e possui valores de 42 a 46 kJ.mol^{-1} em potenciais inferiores ao de pico. Nota-se, portando, um comportamento bem mais homogêneo em relação ao observado em meio ácido. Assim como a adição de Ru,⁹⁷ como espécie provedora de espécies oxigenadas, diminui a E_a em meio ácido, aqui, a alta disponibilidade de espécies OH causa uma diminuição de quase 50% da E_a na região do pré pico. Além disso, os espectros de infravermelho, mostrados na Figura 11, indicam que próximo a 0,8 V, não há bandas de CO neste pH.

Em regime oscilatório, o valor de q_{10} é de aproximadamente 1, o que equivale a energias de ativação próximas a zero segundo a equação:

$$E_a = R \left(\frac{T_1 T_2}{10} \right) \ln q_{10} \quad \text{Equação 17}$$

A insensibilidade relativa da dinâmica do sistema em relação às mudanças de temperatura é contrastada com os valores expressivos da energia de ativação para o mesmo sistema em condições voltamétricas. Esta situação é referente à compensação de temperatura que é, em geral, característica de ritmos biológicos, os quais são apenas levemente afetados por variações de uma determinada faixa de temperatura. Sistemas como este são grandes candidatos a análogos químicos para serem empregados em estudos de processos emergentes mais complexos, como por exemplo, os observados em sistemas biológicos.

A forma na qual uma rede de reações químicas acopladas é influenciada pela temperatura pode diferir significativamente em relação à tendência usual de Arrhenius. Este tipo de sistema tem sido estudado e o fenômeno racionalizado em termos da combinação das contribuições individuais de várias etapas que, juntas, geram o processo oscilatório.^{99,100} Matematicamente, a energia de ativação aparente para um processo oscilatório pode ser expressa como:

$$-E_{a,osc} = \sum_{j(p+)}^n b_j E_{a,j} + \sum_{j(p-)}^m b_i E_{a,i} \quad \text{Equação 18}$$

Nesta formulação, a energia de ativação é dada pela combinação de n etapas elementares com energias de ativação que contribuem para o aumento do período e por m etapas que contribuem para a diminuição do período, sendo que todas as etapas tem seu peso (b) no processo global. O peso de cada processo, também chamado de coeficiente de controle, representa o quanto uma variação na constante cinética k de uma etapa influencia o período (P) das oscilações, como mostra a equação:

$$b_i = \frac{\partial \ln P}{\partial \ln k_i} \quad \text{Equação 19}$$

Etapas que contribuem para a diminuição o período possuem $b_i < 0$, o que significa que, com o aumento de k_i devido ao aumento da temperatura, o período diminui. Da mesma forma, $b_i > 0$ são esperados para etapas que contribuem para o aumento do período com o aumento da temperatura.

No presente trabalho foram encontrados E_a tão altas quanto 75 kJ.mol^{-1} , em pH 0, como próximas a zero, em pH 14. O mecanismo de oxidação em ambos os casos é diferente, portanto, sugere-se que, enquanto em meio ácido as etapas que diminuem o período com aumento de T ($b_i < 0$) sejam preponderantes, em meio alcalino elas se compensam com as etapas que contribuem para a diminuição do período ($b_i > 0$). Tal comportamento, até então, havia sido observado somente em sistemas eletro-químicos durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em platina policristalina³⁹ e ainda não está explicado em detalhes.

INTRODUÇÃO

OBJETIVOS

MATERIAIS E MÉTODOS

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CONCLUSÕES

REFERÊNCIAS

ANEXOS

5 – CONCLUSÕES

A eletro-oxidação de etileno glicol sobre platina foi estudada em condições próximas e afastada do equilíbrio termodinâmico. As interações entre as espécies oxigenadas adsorvidas e os cátions alcalinos apresentam grande impacto na eletro-oxidação de EG em meio alcalino. Entretanto, mais que uma simples extensão das observações já descritas na literatura, mostrou-se como estas interações afetam as rotas de reação para uma molécula contendo dois carbonos. A utilização de espectroscopia FTIR *in situ* permitiu observar que o aumento nas velocidades de reação de acordo com a natureza do cátion se deve, essencialmente, ao aumento da quebra da ligação C-C. Quanto mais forte a interação entre o cátion solvatado e as espécies adsorvidas, maior o bloqueio superficial e, assim, menor o número de sítios disponíveis para a adsorção e consequente quebra da ligação C-C.

Sob o ponto de vista dinâmico, foram observadas oscilações de corrente com o aumento da resistência externa, chegando ao limite que corresponde às oscilações em modo galvanostático. As frequências de oscilação encontradas para os primeiros segundos após a bifurcação foram as mais rápidas já medidas para eletro-oxidação de moléculas orgânicas. A variação das frequências de oscilação em função da resistência permitiu o cálculo da constante de envenenamento do eletrodo para os sistemas contendo KOH e NaOH. As oscilações apresentadas no sistema contendo LiOH não permitiram o cálculo de tal parâmetro, pois a presença de padrões de oscilação mais complexos inviabilizaram a aplicação do modelo proposto, baseado no comportamento de sistemas próximos à bifurcação de Hopf.

A variação da concentração de etileno glicol mostrou uma grande variedade de padrões oscilatórios em meio alcalino, incluindo caos, que, neste caso, foi alcançado através da duplicação de período. Após as janelas caóticas, foram observadas oscilações de modo misto que seguem a sequência descrita nas árvores de Farey.

O pH do sistema mostrou-se uma variável essencial para o surgimento das oscilações. Basicamente, observam-se instabilidades somente nos extremos da série, em valores de pH de 0, 2 e 14. Dentre esses valores de pH, o sistema apresenta comportamento muito distinto entre a região ácida e a básica. Especificamente em meio ácido, as correntes voltamétricas são da ordem de 1 mA.cm^{-2} , com oscilações de baixa frequência em modo galvanostático ($< 1 \text{ Hz}$), enquanto que em meio alcalino, as correntes voltamétricas são maiores que 20 mA.cm^{-2} e as frequências, com, pelo menos, uma ordem de magnitude maior. Nos valores de pH que não apresentaram oscilações, as correntes voltamétricas são intermediárias.

A variação da temperatura permitiu o cálculo da energia de ativação através da corrente de oxidação e da frequência de oscilação. Em meio ácido, a região que antecede o pico principal do voltamograma apresenta uma alta energia de ativação, provavelmente devido à presença de intermediários fortemente adsorvidos na superfície. À medida que o potencial atinge regiões próximas às da formação de óxidos de platina, o valor da energia de ativação diminui. Nestes sistemas, a energia de ativação calculada através da frequência de oscilação mostrou valores intermediários aos calculados em regime voltamétrico, tanto para pH 0 quanto para pH 2.

Por fim, apesar do sistema apresentar valores habituais de energia de ativação obtidos em pH 14, as oscilações neste pH mostraram-se quase invariantes quando o sistema foi submetido a variações de temperatura. Tal comportamento se dá pela compensação das diferentes etapas que geram as oscilações, comportamento este comparável à homeostase, característica comumente encontrada em sistemas biológicos.

INTRODUÇÃO

OBJETIVOS

MATERIAIS E MÉTODOS

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CONCLUSÕES

REFERÊNCIAS

ANEXOS

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- [1] CROSS, M. C.; HOHENBERG, P. C. Pattern formation outside of equilibrium. **Reviews of Modern Physics**, v. 65, p. 851-1112, 1993.
- [2] BALL, P. **The self-made tapestry: pattern formation in nature**. Oxford: Oxford University Press, 2001. 287 p
- [3] EPSTEIN, I. R.; POJMAN, J. A. **An introduction to nonlinear chemical dynamics: oscillations waves, patterns and chaos**, Oxford: Oxford University Press, 1998. 392 p.
- [4] ZHABOTINSKY, A. M. A history of chemical oscillations and waves. **Chaos**, v. 1, p. 379-386, 1991.
- [5] TICIANELLI, E.; GONZALEZ, E. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo: Edusp, 2002. 130 p.
- [6] STRMCNIK, D.; KODAMA, K.; VAN DER VLIET, D.; GREELEY, J.; STAMENKOVIC, V. R.; MARKOVIC, N. M. The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum. **Nature**, v.1, p. 466-472, 2009.
- [7] C. STOFFELSMA, C.; RODRIGUEZ, P.; GARCIA, G.; GARCIA-ARAEZ, N.; STRMCNIK, D.; MARKOVIC, N. M.; KOPER, M. T. M. Promotion of the oxidation of carbon monoxide at stepped platinum single-crystal electrodes in alkaline media by lithium and beryllium cations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 16127-16133, 2010.
- [8] STRMCNIK, D.; VAN DER VLIET, D. F.; CHANG, K.; KOMANICKY, V.; KODAMA, K.; YOU, H.; STAMENKOVIC, V. R.; MARKOVIC, N. M. Effects of Li^+ , K^+ and Ba^{2+} cations on the ORR at model and high surface area Pt and Au surfaces in alkaline solutions. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, p. 2733-2736, 2011.
- [9] LUCAS, C. A.; THOMPSON, P.; GRÜNDER, Y.; MARKOVIC N. M. The structure of the electrochemical double layer: Ag(111) in alkaline electrolyte. **Electrochemical Communications**, v. 13, p. 1205-1208, 2011.
- [10] GARCIA-ARAEZ, N.; CLIMENT, V.; ORTS, J. M.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. Effect of pH and alkaline metal cations on the voltammetry of Pt(111) single crystal electrodes in sulfuric acid solution. **ChemPhysChem**, v. 5, p. 1221-1227, 2004.
- [11] GARCIA-ARAEZ, N.; CLIMENT, V.; RODRIGUEZ, P.; FELIU, J. M. Thermodynamic evidence for $\text{K}^+\text{-SO}_4^{2-}$ ion pair formation on Pt(111). New insight into cation specific adsorption. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 12146-12152, 2010.
- [12] M. ESCUDERO-ESCRIBANO, M. E. Z. MICHOFF, E. P. M. LEIVA, N. M. MARKOVIC, C. GUTIERREZ, A. CUESTA **ChemPhysChem**, v. 12, p. 2230-2234, 2011.

- [13] KOPER, M. T. M. Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems. In: PRIGOGINE, I.; RICE, S. A. (Ed.). **Advances in chemical physics**. New York: Wiley, 1996. v. 92, p. 161-298.
- [14] KRISCHER, K. Principles of temporal and spatial pattern formation in electrochemical systems In: BOCKRIS, J. O. M.; CONWAY, B. E. (Ed.). **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Kluwer Academic, 1999. v. 32, p. 1-142.
- [15] KRISCHER, K.; VARELA, H. Oscillations and others dynamics instabilities. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals technology and applications**. Chichester: John Wiley, 2002. v. 2, p. 679-701.
- [16] MATSUDA, T.; HOMMURA, H.; MUKOUYAMA, Y.; YAE, S.; NAKATO, Y. New current and potential oscillations for reduction reactions on platinum electrodes in acid solutions containing high concentration hydrogen peroxide. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, p. 1988-1994, 1997.
- [17] MUKOUYAMA, Y.; NAKANISHI, S.; NAKATO, Y. Positive feedback mechanism, autocatalysis mechanism, and dependence on atomic-level surface structures in electrochemical oscillations for H_2O_2 reduction on Pt electrodes. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, p. 2573-2590, 1999.
- [18] FLATGEN, G.; WASLE, S.; LUBKE, M.; EICKES, C.; RADHAKRISHNAN, G.; DOBLHOFER, K.; ERTL, G. Autocatalytic mechanism of H_2O_2 reduction on Ag electrodes in acidic electrolyte: experiments and simulations. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 4499-4506, 1999.
- [19] EICKES, C.; WEIL, K. G.; DOBLHOFER, K. Faradaic impedance studies of the autocatalytic reduction of H_2O_2 on Ag electrodes in $HClO_4$. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, p. 5691-5697, 2000.
- [20] MUKOUYAMA, Y.; NAKANISHI, S.; KONISHI, H.; NAKATO, Y. Electrochemical oscillations of a new type in an $H_2O_2+H_2SO_4$ vertical bar Pt-electrode system, appearing by addition of small amounts of halide ions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 473, p. 156-165, 1999.
- [21] NAKANISHI, S.; MUKOUYAMA, Y.; NAKATO, Y. Catalytic effect of adsorbed iodine atoms on hydrogen peroxide reduction at single-crystal Pt electrodes, causing enhanced current oscillations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 5751-5756, 2001.
- [22] MUKOUYAMA, Y.; NAKANISHI, S.; CHIBA, T.; MURAKOSHI, K.; NAKATO, Y. Mechanisms of two electrochemical oscillations of different types, observed for H_2O_2 reduction on a Pt electrode in the presence of a small amount of halide ion. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 7246-7253, 2001.
- [23] WOLF, W.; YE, J.; PURGAND, M.; EISWIRTH, M.; DOBLHOFER, K. Modeling the oscillating electrochemical reduction of peroxodisulfate. **Berichte der Bunsen-Gesellschaft – Physical Chemistry Chemical Physical**, v. 96, p. 1797-1804, 1992.
- [24] SEROV, A.; KWAK, C. Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, p. 1-12, 2010.

- [25] LIMA, R. B.; PAGANIN, V.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. On the electrocatalysis of ethylene glycol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 85-91, 2003.
- [26] FALASE, A.; MAIN, C.; GARCIA, K.; SEROV, A.; LAU, C.; ATANASSOV, P. Electrooxidation of Ethylene Glycol and Glycerol by Platinum-Based Binary and Ternary Nano-structured Catalysts **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 295-301, 2012.
- [27] KWON, K.; LAI, S. C. S.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Electrocatalytic oxidation of alcohols on gold in alkaline media: Base or gold catalysis? **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 6914-6917, 2011.
- [28] SALCICCIOLI, M.; YU, W.; BARTEAU, M. A.; CHEN, J. G.; VLACHO D. J. Differentiation of O-H and C-H bond scission mechanism of ethylene glycol on Pt and Ni/Pt using theory and isotopic labeling experiments. **Journal of the American Chemical Society** v. 133, p. 7996-8004, 2011.
- [29] VIJH, A. K. Anodic oxidation of ethylene glycol on platinum. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 49, p. 78-88, 1971.
- [30] HAUFFE, W.; HEITBAUM, J. The eletrooxidation of ethylene glycol at platinum in potassium hydroxide. **Electrochimica Acta**, v. 23, p. 299-304, 1977.
- [31] CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A. The oxidation of ethylene glycol at platinum electrode in acid and base: an in situ FTIR study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 260, p. 347-359. 1989.
- [32] CHANG, S. C.; HO, Y.; WEAVER, M. J. Applications of real-time FTIR spectroscopy to the elucidation of complex electroorganic pathways: Electrooxidation of ethylene glycol on gold, platinum, and nickel in alkaline solution. **Journal of American Chemical Society**, v. 113, p. 9506-9513, 1991.
- [33] SCHNAIDT, J.; HEINEN, M.; JUSYS, J.; BEHM, R. J.; Electro-oxidation of ethylene glycol on a Pt-film electrode studied by combined in situ infrared spectroscopy and online mass spectrometry. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 2872-2883, 2012.
- [34] MATSUOKA, K.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; MATSUOKA, M.; OGUMI, Z. Electro-oxidation of methanol and ethylene glycol on platinum in alkaline solution: Poisoning effects and product analysis. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1085-1090, 2005.
- [35] WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Electrochemical oxidation kinetics and mechanism of ethylene glycol on a carbon supported Pt catalyst: A quantitative DEMS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 595, p. 23-36, 2006.
- [36] BAYER, D.; BERENGER, S.; JOOS, M.; CREMERS, C.; TÜBKE, J. Electrochemical oxidation of C2 alcohols at platinum electrodes in acidic and alkaline environment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 12660-12667, 2010.
- [37] HORANYI, G.; INZELT, G.; SZETÉY, E. Open circuit potential oscillations of platinum electrodes immersed in solutions of organic fuels and redox systems. Imitation of galvanostatic potential oscillations observed in the course of electrooxidation of organic fuels. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 81, p. 395-401, 1977.

- [38] SITTA, Elton. **Dinâmica oscilatória na electro-oxidação de etileno glycol**. 2008. 60 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- [39] NAGAO, R.; EPSTEIN, I. R.; GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. Temperature (over) compensation in an oscillatory surface reaction. **Journal of Physical Chemical A**, v. 112, p. 4617-4625, 2008.
- [40] ANGELUCCI, C. A.; VARELA, H.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Activation energies of the electrooxidation of formic acid on Pt(100). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 18835-18841, 2009.
- [41] CARBONIO, E. A.; NAGAO, R.; GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. Temperature effects on the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 665-670, 2009.
- [42] IWASITA, T.; NART, F. C. In situ spectroscopy at electrochemical interfaces. **Progress in Surface Science**, v. 55, p. 271-340, 1997.
- [43] GLASSTONE, S. **Textbook of physical chemistry**. London: Macmillan, 1962. 1320 p.
- [44] HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. p. 531.
- [45] IVES, D. J. G.; JANZ, G. J. **Reference electrodes**. New York: Academic Press, 1961. p. 651.
- [46] CONWAY, B. E.; ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; SHARP, W. B. A. Temperature and pressure effects on surface processes at noble metal electrodes. Part 1 – Entropy of chemisorption of H at Pt surfaces. **Journal of Chemical Society Faraday Transactions**, v. 174, p. 1373-1389, 1978.
- [47] SITTA, E.; VARELA, H. On the open-circuit interaction between methanol and oxidized platinum electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, p. 559-567, 2008.
- [48] CUESTA, A. At least three contiguous atoms are necessary for CO formation during methanol electrooxidation on platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 128, p. 13332-13333, 2006.
- [49] BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, p. 273-282, 2004.
- [50] COLMATI, F.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; BERNÁ, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Surface structure effects on the electrochemical oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 379-397, 2008.
- [51] LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M. The influence of surface structure on selectivity in the ethanol electro-oxidation reaction on platinum. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p. 1122-1125, 2010.
- [52] KOPER, M. T. M.; SLUYTERS, J. H. Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 371, p. 149-159, 1994.

- [53] HACHKAR, M.; BEDEN, B.; LAMY, L. Oscillating electrocatalytic systems.1 Survey of systems involving the oxidation of organic and detailed electrochemical investigation of formaldehyde oxidation on rhodium electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 287, p. 81-98, 1990.
- [54] KISS, I. Z.; LV, Q.; ORGAN, L.; HUDSON, J. L. Electrochemical bursting oscillations on a high-dimensional slow subsystem. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, p. 2707-2715, 2006.
- [55] BUCK, R. P.; GRIFFITH, L. R. Voltammetric and chronopotentiometric study of the anodic oxidation of methanol, formaldehyde, and formic acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 109, p. 1005-1013, 1962.
- [56] HUNGER, H. F. Participation of oxygen species in periodic anodic processes **Journal of the Electrochemical Society**, v. 116 p. 1519-1523, 1969.
- [57] OKAMOTO, H.; TANAKA, N.; NAITO, M. Chaos in the oxidation of formaldehyde and/or methanol. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, p. 7343-7352, 1998
- [58] OKAMOTO, H.; TANAKA, N.; NAITO, M. Chaotic and periodic potential oscillations in formaldehyde oxidation. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 101, p. 8480-8488, 1997.
- [59] KARANTONIS, A.; KOUTSAFTIS, D.; KOULOUMBI, N. Bistability, oscillations and bifurcations of the electrocatalytic oxidation of HCHO on Pt. **Chemical Physics Letters**, v. 422, p. 78-82, 2006.
- [60] TIAN, M.; CONWAY, B. E. Phenomenology of oscillatory electro-oxidation of formic acid at Pd: role of surface oxide films studied by voltammetry, impedance spectroscopy and nanogravimetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, p. 176-189, 2005.
- [61] RASPEL, F.; EISWIRTH, M. Current oscillations in the electrochemical oxidation of formic acid at Pt single crystal surfaces **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 7613-7618, 1994.
- [62] STRASSER, P.; LÜBKER, M.; RASPEL, F.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. Oscillatory instabilities during formic acid oxidation on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) under potentiostatic control: 1. Experimental. **Journal of Chemical Physics**, v. 107, p. 979-990, 1997.
- [63] VIELSTICH, W.; PAGANIN, V. A.; LIMA, F. H. B.; TICIANELLI, E. A. Nonelectrochemical pathway of methanol oxidation at a platinum-catalyzed oxygen gas diffusion electrode. **Journal of Electrochemical Society**, v. 148, p. A502-A505, 2001.
- [64] MARTINS, A. L.; BATISTA, B. C.; SITTA, E.; VARELA, H. Oscillatory instabilities during the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 679-687, 2008.
- [65] LEE, J.; EICKES, C.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. Electrochemical oscillations in the metanol oxidation on Pt. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2297-2301, 2002.
- [66] KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Potential oscillations during methanol oxidation at Pt-electrodes. 1. Experimental conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 399, p. 7-12, 1995.

- [67] HUANG, W.; LI, Z. L.; PENG, Y. D.; CHEN, S.; ZHENG, J. F.; NIU, Z. J. Oscillatory electrocatalytic oxidation of methanol on an $\text{Ni}(\text{OH})_2$ film electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, p. 284-289, 2005.
- [68] ZHANG, L. J.; XIE, Q. J.; YAO, S. Z. EQCM study on the potential oscillations during galvanostatic oxidation of glucose, galactose and ethanol. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 21, p. 977-982, 2005.
- [69] GILEADI, E. **Electrode kinetics for chemists, chemical engineers, and materials scientists**. New York: VHC, 1993. p. 597.
- [70] HOUSMANS, T. H. M.; KOPER, M. T. M. Methanol oxidation on stepped $\text{Pt}[n(111)\times 110]$ electrodes: a chronoamperometric study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 8557-8567, 2003.
- [71] GROZOVSKI, V.; CLIMENT, V.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Intrinsic activity and poisoning rate for HCOOH oxidation at $\text{Pt}(100)$ and vicinal surfaces containing monoatomic (111) steps. **ChemPhysChem**, v. 10, p. 1922-1926, 2009.
- [72] NAGAO, R.; SITTA, E.; VARELA, H.; Stabilizing nonstationary electrochemical time series. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 22262-22268, 2010.
- [73] KOPER, M.T.M.; GASPARD, P.; SLUYTERS, J. H. Mixed-mode oscillations and incomplete homoclinic scenarios to a saddle focus in the indium/thiocyanate electrochemical oscillator. **Journal of Chemical Physics**, v. 97, p. 8250-8260, 1992.
- [74] NASCIMENTO, M. A.; GALLAS, J. A. C.; VARELA, H. Self-organized distribution of periodicity and chaos in an electrochemical oscillator. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 441-446, 2011.
- [75] FREIRE, J. G.; GALLAS, J. A. C. Stern-Brocot trees in the periodicity of mixed-mode oscillations **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 12191-12198, 2011.
- [76] BARKLEY, D. Slow manifolds and mixed-mode oscillations in the Belousov-Zhabotinskii reaction. **Journal of Chemical Physics**, v. 89, p. 5547-5559, 1988.
- [77] VILLULLAS, H. M.; TEIJELO, M. L. Meniscus shape and lateral wetting at the hanging meniscus rotating disc (HMRD) electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, p. 353-359, 1996.
- [78] PARSONS, R.; VANDERNOOT, T.; The oxidation of small organic molecules. A survey of recent fuel cell related research. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 257, p. 9-45, 1988.
- [79] MORIN, M. C.; LAMY, C.; LEGER, J. M.; VASQUEZ, J. L.; ALDAZ, A. Structural effects in electrocatalysis – oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes – effect of pH **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 283, p. 287-302, 1990.
- [80] SOBKOWSKI, J.; FRANASZCZUK, K.; DOBROWOLSKA, K. Effect of anions and pH on the adsorption and oxidation of methanol on a platinum electrode **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 330, p. 529-540, 1992.

- [81] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of analytical chemistry**. 8th ed. Toronto: Thomson, 2004. p. 1051.
- [82] ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; SHARP, W. B. A. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 43, p. 9-36, 1973.
- [83] GISBERT, R.; GARCIA, G.; KOPER, M. T. M. Oxidation of carbon monoxide on ply-oriented and single-crystalline platinum electrodes over a wide range of pH. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 2443-2449, 2011.
- [84] LAI, S. C. S.; KLEIJN, E. F.; ÖZTÜRK, T. Z.; VAN REES VELLINGA, V. C.; KONING, J.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 154, p. 92-104, 2010.
- [85] KOPER, M. T. M. Electrocatalysis: theory and experiment at the interface. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 11-24, 2008
- [86] KOPER, M. T. M.; LAI, S. C. S. HERRERO, E. Carbon monoxide and small organic molecules at metal electrodes. In: KOPER, M. T. M. **Fuel Cells Catalysis: a surface science approach**. Hoboken: John Wiley, 2009. p. 159-207.
- [87] NAGAO, Rafael. **Efeito da temperature na eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico sobre platina: experimentos e simulações**. 2009. 67 f. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- [88] NAITO, M.; OKAMOTO, H.; TANAKA, N. Dynamics of potencial oscillations in the electrochemical oxidation of formic acid. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, p. 1193-1198, 2000.
- [89] BATISTA, B. C.; FERREIRA, G. C. A.; VARELA, H. The effect of poisoning species on the oscillatory dynamics of an electrochemical reaction. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 285, p. 1-8, 2011
- [90] CLIMENT, V.; FELIU, J. M. Thirty years of platinum single crystals electrochemistry. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, p. 1297-1315, 2011.
- [91] GLASSTONE, S. **Textbook of physical chemistry**. London: Macmillan, 1962. 1320 p.
- [92] LEVINE, I. N.; **Physical Chemistry**. 6^a ed. New York: McGraw-Hill, 2009. 994 p.
- [93] COHEN, J. L.; VOLPE, D. J.; ABRUÑA, H. D. Electrochemical determinations of activation energy for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acid and alkaline electrolytes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 49-77, 2007.
- [94] KOROS, E. Monomolecular treatment of chemical oscillations. **Nature**, v. 251, p. 703-704, 1974.
- [95] HERRERO, E.; ÁLVAREZ, B.; FELIU, J. M.; BLAIS, S.; RADOVIC-HRAPOVIC, Z.; JERKIEWICZ, G. Temperature dependence of the CO_{ads} oxidation on Pt(111), Pt(100) and Pt(110) electrodes **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 567, p. 139-149 2004

- [96] RINCÓN, A.; PÉREZ, M. C.; CUESTA, A.; GUTIÉRREZ, C. Dependence on the CO admission potential of the activation energy of the electrooxidation of adsorbed CO on Pt. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 1027-1032, 2005.
- [97] CHATTERJEE, M.; CHATTERJEE, A.; GHOSH, S.; BASUMALLICK, I. Electro-oxidation of ethanol and ethylene glycol on carbon-supported nano-Pt and -PtRu catalyst in acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 7299-7304, 2009.
- [98] HALSEID, M. C.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Electrooxidation of ethylene glycol on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperatures and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 644, p. 103-109, 2010.
- [99] HASTINGS, J. W.; SWEENEY, B. M. On the mechanism of temperature independence in a biological clock. **Proceedings of the National Academy of Sciences**. v. 43, p. 804-811, 1957.
- [100] RUOFF, P. Introducing temperature-compensation in any reaction kinetic oscillator model. **Journal of Interdisciplinary Cycle Research**, v. 23, p. 92-99, 1992.

INTRODUÇÃO

OBJETIVOS

MATERIAIS E MÉTODOS

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CONCLUSÕES

REFERÊNCIAS

ANEXOS

7 – ANEXOS

Anexo 1

Dependência entre frequência de oscilação e resistência externa

Seja f_1 e f_2 duas funções, com variáveis φ e θ , dadas por:

$$f_1 \rightarrow C_{DL} \frac{d\varphi}{dt} = \frac{E - \varphi}{AR} - I_F(\varphi, \theta)$$

$$f_2 \rightarrow \frac{d\theta}{dt} = k_p [\theta_0(\varphi) - \theta]$$

em que k_p é uma constante de envenenamento de primeira ordem e θ_0 é o recobrimento máximo do veneno em um dado potencial, A é a área do eletrodo e I_F a corrente faradáica dada por $I_F = nFk(\varphi)(1 - \theta)$. Note que ambas as equações dependem de φ e de θ .

De posse dessas equações, a estabilidade do sistema pode ser analisada através da Matriz Jacobiana do sistema, dada por:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial \varphi} & \frac{\partial f_1}{\partial \theta} \\ \frac{\partial f_2}{\partial \varphi} & \frac{\partial f_2}{\partial \theta} \end{bmatrix}$$

em que o determinante associado à matriz é dado por:

$$\det(J) = \frac{k_p}{ARC_{DL}} + \frac{k_p}{C_{DL}} \left(nF(1 - \theta_{Hopf}) \frac{dk(\varphi)}{d\varphi} \bigg|_{\varphi=\varphi_{Hopf}} - nFk(\varphi_{Hopf}) \frac{d\theta_0(\varphi)}{d\varphi} \bigg|_{\varphi=\varphi_{Hopf}} \right)$$

em que o subscrito “Hopf” significa o valor da variável calculada no ponto de Hopf e A representa a área do eletrodo.

O termo entre parênteses na equação é exatamente a derivada da corrente faradáica em relação ao potencial, sendo assim, a equação pode ser simplificada por:

$$\det(J) = \frac{k_p}{ARC_{DL}} + \frac{k_p}{C_{DL}A} \frac{dI(\varphi)}{d\varphi} \bigg|_{\varphi=\varphi_{Hopf}} = \frac{k_p}{C_{DL}} \left(\frac{1}{RA} + \frac{dj(\varphi)}{d\varphi} \bigg|_{\varphi=\varphi_{Hopf}} \right)$$

em que $j(\varphi)$ é a densidade de corrente *i.e.* I_F/A .

A frequência das oscilações nesse ponto é dada pela raiz quadrada do determinante, o que remete à seguinte equação que relaciona a resistência ôhmica com a frequência das oscilações:

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_p}{C_{DL}} \left(\frac{1}{RA} + \frac{dj}{d\varphi} \right) \bigg|_{\varphi=\varphi_{Hopf}}}$$

Anexo 2

Cálculo da capacitância da dupla camada

Para o cálculo da capacitância da dupla camada elétrica foram realizadas medidas de impedância eletroquímica no potencial de 0,5 V (vs ERH) em soluções contendo 0,5 M de EG. O potencial foi mantido por 120 s antes do início das perturbações senoidais com amplitude de 0,01 V na faixa de frequências de 10000 a 0,1 Hz. Os diagramas de impedância são mostrados abaixo

Utilizando programa Z-View versão 3.1c traçou-se as melhores curvas que ajustam os dados experimentais ao sistema eletrônico descrito abaixo:

em que R_{ext} é a resistência da solução, C_{DL} a capacitância da dupla camada e R_{tc} é a resistência à transferência de carga. O valores obtidos são mostrados na tabela abaixo:

	R_{ext} / Ω	$C_{DL} / \mu F.cm^{-2}$	R_{tc} / Ω
LiOH	2,7	40,9	2524
NaOH	2,9	34,3	1912
KOH	3,0	30,0	1434

Anexo 3

Voltamogramas cíclicos com base do eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) para diversos pH

Voltamogramas cíclicos da platina a $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ e (b) varredura linear de potencial (preto, a $0,01 \text{ Vs}^{-1}$) ou corrente (vermelho a $4 \mu\text{A.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) após adição de $0,5 \text{ M}$ de EG.

Anexo 4

Variação da corrente de oxidação em função da concentração de EG em diversos pH. Voltametria Cíclica

Voltamogramas cíclicos, a $0,01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, para [EG] de 0,05 a 0,5 M e respectivos valores de $\log i$ vs $\log[EG]$ para os picos observados na varredura no sentido positivo. pH 0; eletrólito suporte H_2SO_4 .

Voltamogramas cíclicos, a $0,01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, para [EG] de 0,05 a 0,5 M e respectivos valores de $\log i$ vs $\log[EG]$ para os picos observados na varredura no sentido positivo. pH 2; eletrólito suporte K_2SO_4 .

Voltamogramas cíclicos, a $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, para [EG] de 0,05 a 0,5 M e respectivos valores de $\log i$ vs $\log[EG]$ para os picos observados na varredura no sentido positivo. pH 4; eletrólito suporte K_2SO_4 .

Voltamogramas cíclicos, a $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, para [EG] de 0,05 a 0,5 M e respectivos valores de $\log i$ vs $\log[EG]$ para os picos observados na varredura no sentido positivo. pH 10; eletrólito suporte K_2SO_4 .

Voltamogramas cíclicos, a $0,01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, para [EG] de 0,05 a 0,5 M e respectivos valores de $\log i$ vs $\log[EG]$ para os picos observados na varredura no sentido positivo. pH 12; eletrólito suporte K_2SO_4 .

Voltamogramas cíclicos, a $0,01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, para [EG] de 0,05 a 0,5 M e respectivos valores de $\log i$ vs $\log[EG]$ para os picos observados na varredura no sentido positivo. pH 14; eletrólito suporte KOH .

Anexo 5

Variação da corrente de oxidação em função da concentração de EG em diversos pH. Galvanodinâmica.

Varreduras de corrente, a $4 \mu\text{A.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, para $[EG]$ de 0,05 a 0,5 M e respectivos valores de $\log i$ vs $\log[EG]$ para os picos observados na varredura no sentido positivo. pH 4; eletrólito suporte K_2SO_4 .

Varreduras de corrente, a $4 \mu\text{A.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, para $[EG]$ de 0,05 a 0,5 M e respectivos valores de $\log i$ vs $\log[EG]$ para os picos observados na varredura no sentido positivo. pH 10; eletrólito suporte K_2SO_4 .

Varreduras de corrente, a $4 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, para [EG] de 0,05 a 0,5 M e respectivos valores de $\log i$ vs $\log[\text{EG}]$ para os picos observados na varredura no sentido positivo. pH 12; eletrólito suporte K_2SO_4 .

Varreduras de corrente, a $4 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, para [EG] de 0,05 a 0,5 M e respectivos valores de $\log i$ vs $\log[\text{EG}]$ para os picos observados na varredura no sentido positivo. pH 14; eletrólito suporte KOH .

Anexo 6

Variação o potencial de pico em função da temperatura

Variação do potencial de pico com a temperatura obtidos em varreduras lineares a $0,01 \text{ V.s}^{-1}$ em diferentes pH.

Anexo 7

CURRICULUM VITAE

Pessoal

<i>Nome</i>	Elton Sitta
<i>Nascimento</i>	16 dezembro, 1982 em São Carlos (SP) Brasilou
<i>e-mail</i>	esitta@gmail.com

Educação

04/2002-12/2005	Bacharelado em Química Universidade de São Paulo (IQSC/USP), São Carlos (SP) Brasil Título da monografia: Eletro-oxidação de etileno glicol sobre níquel em soluções alcalinas. Supervisor: Prof. Dr. Teresa Iwasita
02/2006-02/2008	Mestrado em Ciências (físico-química) Universidade de São Paulo (IQSC/USP), São Carlos (SP) Brasil Título da dissertação: Dinâmica oscilatória durante a eletro-oxidação de etileno glicol Supervisor: Prof. Dr. Hamilton Varela
02/2008-	Doutoramento Universidade de São Paulo (IQSC/USP), São Carlos (SP) Brasil Título da tese: Efeito de cátions alcalinos e cinética complexa durante eletro-oxidação de etileno glicol. Supervisor: Prof. Dr. Hamilton Varela

Lista de Publicações

- [13] I.Z. Kiss, E. Sitta, H. Varela. On the limit of frequency of electrochemical oscillators and its relationship to kinetic parameters. *J. Phys. Chem. C*. doi: 10.1021/jp300714w (2012).
- [12] E.G. Machado, E. Sitta, F.H.B de Lima, J. Lee, H. Varela. Open circuit interaction of borohydride with oxidized platinum surfaces. *Electrochem. Comm.* v.16, p.107 (2012).
- [11] E. Sitta, B.C. Batista, H. Varela. The impact of the alkaline cation on the mechanism of the electro-oxidation of ethylene glycol on Pt. *Chem. Comm.* v.47, p.3775 (2011).
- [10] H. Varela, E. Sitta, E.G. Machado. Comment on “Electrochemical quartz crystal microbalance study of borohydride electro-oxidation on Pt: The effect of borohydride concentration and thiourea adsorption”. *J. Phys. Chem. C*. v.115, p.10310 (2011).
- [9] E. Sitta, M.A. Nascimento, H. Varela. Complex kinetics, high frequency oscillations and temperature compensation in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum. *Phys. Chem. Chem. Phys.* v.12, p.15195 (2010).
- [8] E. Sitta, H. Varela. Beta oscillations in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum. *Electrocal.* v.1, p.19 (2010).
- [7] R. Nagao, E. Sitta, H. Varela. Stabilizing nonstationary electrochemical time series. *J. Phys. Chem. C*. v.114, p.22262 (2010).
- [6] E. Sitta, A.L. Santos, R. Nagao, H. Varela. Nanogravimetric study of the complex voltammetric response in the electro-oxidation of methanol on platinum. *Electrochim. Acta.* v.55, p.404 (2009).
- [5] H. Varela, E. Sitta, B.C. Batista. Methanol oxidation on oxidized Pt surfaces. *Handbook of Fuel Cells – Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*. Edited by W. Vielstich, H. Gasteiger, A Lamm. v.5, p.215 (2009).
- [4] A.L. Martins, B.C. Batista, E. Sitta, H. Varela. Oscillatory instabilities during the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum. *J. Braz. Chem. Soc.* v.19, p.679 (2008).

As referências em negrito correspondem à temas discutidos na tese.

- [3] B.C. Batista, E. Sitta, M. Eiswirth, H. Varela. Autocatalysis in the open circuit interaction of alcohol molecules with oxidized Pt surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* v.10, p.6686 (2008).
- [2] E. Sitta, H. Varela. On the open-circuit interaction between methanol and oxidized platinum electrodes. *J. Solid State Electrochem.* v.12, p.559 (2008).
- [1] V.A. Paganin, E. Sitta, T. Iwasita, W. Vielstich. Methanol crossover effect on the cathode potential of a direct PEM fuel cell. *J. Appl. Electrochem.* v.35, p.1239 (2005).