BRUNO CARREIRA BATISTA

Efeito do envenenamento superficial na dinâmica de osciladores
eletroquímicos: Experimentos, modelagem e simulações.

Tese apresentada ao Instituto de Química de São
Carlos da Universidade de São Paulo como parte
dos requisitos para a obtenção do título de Doutor
em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

São Carlos

2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meu irmão Leonardo, a minha mãe
Maria e à memória de meu pai Afonso

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Hamilton Varela por esses muitos anos de ensinamentos acadêmicos e humanistas, por compartilhar não apenas conhecimentos, mas sua filosofia e postura de trabalho e de fazer ciência. Pela oportunidade de trabalhar num grupo de excelência.

Aos meus familiares pelo apoio e carinho.

A todos os amigos, colegas e pessoas queridas com quem tive o privilégio de dialogar, conviver e colaborar: Amanda, André, Andressa, Aniélli, Betânia, Bi Wen Yan, Caio, Cristiane, Debora, Drielly, Eduardo Ciapina, Eduardo Machado, Elton, Emilia, Flávio, Guilherme, Gustavo Metzker, Jairo, Janaina, Jéssica, Leandro, Liliane, Lucélia, Marcio, Manuel, Marcelo, Marlene Bocchi, Mauricio, Murilo, Nickson, Orlando, Patricia, Rafael Frederice, Rafael Mori, Paulo, Ranylson, Regina, Renata, Roberto, Silvia, Viviana, Waldemir, Wilney.

Um agradecimento especial aos grandes amigos Daniel, Emerson, Graziela, Hyrla, Melke, Pietro e Raphael.

À Graziela por ceder parte de seus resultados experimentais para esta Tese.

Aos técnicos Jonas, Mauro e Valdecir por sua dedicação e amizade.

A todos os funcionários do IQSC.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

RESUMO

Comportamento oscilatório manifesta-se em diversas escalas da experiência humana estando presente desde sistemas vivos, como no caso dos ritmos biológicos, até estruturas artificiais como a evolução de preços na bolsa de valores. Em eletroquímica e, em particular, na área de eletrocatalise, oscilações de potencial do eletrodo ou corrente que flui através deste são facilmente observáveis, requerendo apenas condições simples de controle experimental como a aplicação de uma corrente constante ou a utilização de uma resistência externa. Diversos trabalhos na literatura exploram as especificidades do comportamento oscilatório durante a oxidação de moléculas orgânicas importantes para a tecnologia de células a combustível, como metanol, ácido fórmico, etanol, entre outros, algumas vezes fazendo uso de simulações com modelos específicos. Por outro lado, é interessante o uso de modelos gerais para que se possa entender como propriedades comuns a todos os sistemas oscilatórios como frequência oscilatória e amplitude estão relacionadas, por exemplo, com o envenenamento do eletrodo e a recuperação autocatalítica de sítios livres. O presente trabalho foi desenvolvido tanto no âmbito experimental investigando as propriedades da oxidação oscilatória de metanol e etanol, quanto com o uso de simulações utilizando modelos generalistas e avaliando o resultado da introdução de efeitos específicos como o bloqueio da superfície por um veneno catalítico e respectiva liberação através da oxidação da espécie. Determinou-se, especificamente para o estudo de simulação, que o aumento das constantes de bloqueio e oxidação relativas ao veneno produziu duplicação no número de bifurcações encontradas em regime potencioestático, e levou ao aumento da frequência e diminuição da amplitude oscilatórias em regime galvanostático. Ferramentas numéricas foram propostas e validadas para avaliar a velocidade de envenenamento e o grau de harmonicidade das séries temporais. Os experimentos oscilatórios com metanol e etanol revelaram que a primeira molécula apresenta oscilações de maior frequência e menor amplitude. Esse comportamento foi explicado pela maior velocidade de envenenamento observada para a reação de metanol e os resultados demonstraram experimentalmente os achados de simulação numérica. Finalmente, o efeito do bloqueio da superfície por ânions foi estudado através de análise numérica. Determinou-se que a diminuição do tempo total oscilatório quando da adição da espécie é função da maior velocidade de variação do potencial médio e uma expressão relacionando concentração do ânion e tal velocidade foi encontrada.

ABSTRACT

Oscillatory behavior can be seen at several levels of the human experience stemming from living systems, in the case of biological rhythms, to artificial structures such as the evolution of prices at the market stock. In electrochemistry and, particularly, in the field of electrocatalysis, oscillations of the electrode potential or current can be easily observed and requires only simple experimental control conditions such as applying a fixed value of current or through the use of an external resistance. Several studies found in the literature explore the specificities of oscillatory behavior found during the oxidation of organic molecules that are important for the development of the technology of fuel cells, such as methanol, formic acid, ethanol, among several others, some of those studies even making use of numerical simulations for specific models. On the other hand, it is interesting to explore general models that can embrace oscillatory properties that are common to several systems such as how frequency and amplitude relate to the dynamics of surface poisoning and the autocatalytic recovery of free sites. The work presented in this thesis was developed on an experimental basis with the investigation of oscillatory properties for the reactions of methanol and ethanol, as well as theoretical one, with the proposal and use of general models and the evaluation of specific effects such as surface blockage by a catalytic poison and surface recovery through its oxidation. The simulation study determined specifically that increasing the rates of surface blockage and poison oxidation would duplicate the amount of oscillatory regions found in the bifurcation diagrams for potentiostatic conditions. For the galvanostatic one, it was found that the increase in the rate of those velocities would increase the frequency of oscillations and decrease their amplitudes. Numerical tools were proposed and validated to evaluate the velocity of poisoning and the degree of harmonicity of the time series. Oscillatory experiments employing methanol and ethanol revealed that the first molecule display oscillations with higher frequency and lower amplitude than for ethanol. This behavior was explained by the greater degree of self-poisoning observed for the methanol reaction and the results were comparable to those found in the numerical study. Finally, the effect of a surface blocking anion was studied with the use of numerical analysis. It was determined that the decrease in total oscillatory duration when the anion was added was the result of a greater rate of change of the average potential. An expression relating both quantities was devised.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Relação entre produção de entropia e auto-organização.....	14
Figura 2 - Estado de um sistema em função do grau de afastamento do equilíbrio.	14
Figura 3 - Circuito equivalente para um sistema eletroquímico genérico.	17
Figura 4 – A) Curva estacionária de atividade do eletrodo, com formato N, em função do potencial aplicado. B) Curva N de atividade do eletrodo após adição de uma resistência externa. Os valores foram normalizados pela intensidade de pico.....	18
Figura 5 – Atividade total do eletrodo (azul), recobrimento com veneno catalítico (preto) e curva de atividade resultante (vermelho) em função do potencial da dupla camada. Os valores foram normalizados.	20
Figura 6 - A) Evolução do potencial e do recobrimento com um veneno catalítico durante um ciclo oscilatório. B) Ciclos de retro-alimentação responsáveis pelo comportamento.	21
Figura 7 - Voltamogramas cíclicos simulados para um oscilador eletroquímico do tipo HN-NDR utilizando A) modelo original e B) modelo modificado. No detalhe oscilações potencioestáticas obtidas com $U = 300$ e $\rho = 150$	30
Figura 8 - A) Curva de equilíbrio de ϕ , em função do potencial e resistência, para ambos os modelos e B) região de multi-estabilidade encontrada para ϕ_{EE}	33
Figura 9 - Diagramas de bifurcação U vs ρ para diversos conjuntos de valores k_{bloq} k_{ox} . A região em branco corresponde à presença de oscilações.	36
Figura 10 - Mapas potencioestáticos comparando o comportamento dos modelos original, à esquerda, e modificado, à direita, em função do potencial total U e da resistência ρ . (A,B) Mapas de amplitude, (C,D) Mapas de morfologia.	39
Figura 11 – Oscilações das variáveis ϕ , θ e c obtidas com o modelo modificado potencioestático usando k_{bloq} e k_{ox} iguais a 1. Os valores de $\{U, \rho\}$ foram $\{300, 120\}$	40
Figura 12 - Oscilações da variável ϕ obtidas com o modelo modificado potencioestático usando k_{ox} igual a 1 e diversos valores de k_{bloq} . Os valores de $\{U, \rho\}$ foram $\{300, 120\}$	41
Figura 13 - Mapas galvanostáticos identificando como as propriedades oscilatórias do modelo novo serão função da corrente aplicada e as constantes de adsorção (à esquerda) e dessorção do veneno catalítico (à direita). (A,B) Diagramas de estabilidade, (C,D) Mapas de morfologia, (E,F) Mapas de frequência e (G,H) Mapas de amplitude	46

Figura 14 – Evolução temporal do potencial do eletrodo ϕ , potencial médio integral $\phi_{m,integral}$ e aritmético $\phi_{m,aritm.}$ para A) $k_{bloq} = 1$; B) $k_{bloq} = 6$. Nas figuras C e D é representada a evolução do recobrimento com veneno para $k_{bloq} = 1$ e $k_{bloq} = 6$, respectivamente.	49
Figura 15 - Evolução temporal do potencial do eletrodo ϕ , potencial médio integral $\phi_{m,integral}$ e aritmético $\phi_{m,aritm.}$ para A) $k_{ox} = 1$; B) $k_{ox} = 20$. Nas figuras C e D é representada a evolução do recobrimento com veneno para $k_{ox} = 1$ e $k_{bloq} = 20$, respectivamente.	52
Figura 16 – Evolução da frequência oscilatória em função de k_{bloq} (A), k_{ox} (B); Evolução da amplitude oscilatória em função de k_{bloq} (C) k_{ox} (D); Evolução do potencial do eletrodo ϕ , potencial médio integral $\phi_{m,integral}$ e aritmético $\phi_{m,aritm.}$ para k_{bloq} (E) e k_{ox} (F).	54
Figura 17 – A) Variação imposta a k_{bloq} B) Resposta do potencial do eletrodo em face à perturbação.....	56
Figura 18 – A) Efeito da variação de k_{bloq} na região de potencial ascendente. B) Efeito da variação de k_{bloq} na região de potencial descendente. C) Efeito da variação de k_{ox} na região de potencial ascendente. D) Efeito da variação de k_{ox} na região de potencial descendente.....	57
Figura 19 – A) Efeito da variação de k_{bloq} na região ascendente de potencial. B) Efeito de k_{bloq} na taxa de variação do potencial em função do potencial, durante a curva ascendente. C) Evolução do recobrimento em função de k_{bloq} . D) Evolução da corrente faradaica em função de k_{bloq}	59
Figura 20 – Exemplo de curva relativa à derivada segunda do potencial para o valor final de k_{bloq} igual a 6.....	62
Figura 21 – Relação entre o valor de k_{bloq} inserido no modelo, e o valor aparente calculado usando a equação 4.12.....	63
Figura 22 – Oscilações galvanostáticas durante a oxidação de metanol, à esquerda, e etanol, à direita. As concentrações dos orgânicos utilizados foram (A, B) de $5 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$, (C,D) $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$, (E,F) 1 molL^{-1}	67
Figura 23 – Transientes de potencial obtidos após salto de polarização começando em 1.1V e avaliando diversos valores finais de polarização. Os experimentos foram realizados com metanol, à esquerda, e etanol, à direita. As concentrações utilizadas foram, para (A,C) $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$ e para (B,D) 1 molL^{-1}	70
Figura 24 – (A,B) Razão entre a corrente de máximo e a corrente de mínimo para diversos valores de potencial, durante saltos potencioestáticos obtidos para metanol e etanol nas concentrações de $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$ e 1 molL^{-1} . (C,D) Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mVs^{-1} durante a oxidação de metanol e etanol nas concentrações de $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$ e 1 molL^{-1}	71

Figura 25 – Oscilações galvanostáticas obtidas com corrente aplicada de 0,4mA para a reação de metanol 0,1molL⁻¹ em platina policristalina. Eletrólito suporte HClO₄ 0,1molL⁻¹. As concentrações de ânion apresentadas foram 0, 0,01, 0,1 e 0,5 molL⁻¹. 75

Figura 26 – Em cinza, destaque na região de oscilações simples obtidas nas mesmas condições indicadas na Figura 25 para as concentrações de ânion de A) 0; B) 0,01; C) 0,1 e D) 0,5 molL⁻¹. Os pontos em preto representam os valores de máximo e mínimo durante os ciclos oscilatórios ao longo das séries temporais. Em azul é mostrada a evolução do potencial médio integral e em vermelho o comportamento do potencial médio aritmético. 77

Figura 27 – Mapas representando a dependência de A) período de indução; B) tempo de duração das oscilações; C) velocidade de variação do potencial no tempo de indução e D) velocidade de variação do potencial médio durante o desenvolvimento das oscilações para 4 x 4 condições de corrente aplicada e concentração de ânion. 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores das constantes utilizadas no modelo	28
Tabela 2 - Valores do potencial médio aritmético ($\phi_{m,aritm.}$), potencial médio integral ($\phi_{m,integral}$), amplitude e a razão entre essas grandezas para oscilações galvanostáticas típicas com constante de adsorção igual a 1 ou 6.	51
Tabela 3 - Valores do potencial médio aritmético ($\phi_{m,aritm.}$), potencial médio integral ($\phi_{m,integral}$), amplitude e a razão entre essas grandezas para oscilações galvanostáticas típicas com constante de oxidação igual a 1 ou 20.	53
Tabela 4 – Tabela de valores de k_{bloq} e k_{ox} utilizados na simulação de transientes de constantes de velocidade.	56
Tabela 5 - Valores do período de indução e tempo total oscilatório em função da concentração do ânion para experimentos oscilatórios obtidos a 0,4mA.....	76

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 Preâmbulo: uma visão pessoal.....	13
1.2 Sistemas químicos e eletroquímicos	15
1.3 Instabilidades em sistemas eletroquímicos	16
1.4 Osciladores do tipo HN-NDR	19
1.5 O estudo experimental das reações de metanol e etanol	22
1.6 Metanol	22
1.7 Etanol	23
1.8 Estado-da-arte.....	24
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
2.1 Resultados numéricos e de simulação	27
2.1.1 O modelo e sua variante	27
2.1.2 Comparando os modelos	29
2.1.3 Análise de estabilidade	31
2.1.4 Mapas de parâmetros	37
2.1.5 Análise da frequência de Hopf galvanostática para o novo modelo	42
2.1.6 Resultados numéricos	45
2.1.7 Avaliando propriedades de séries temporais.....	47
2.1.8 Variações impostas a k_{bloq} e k_{ox}	55
2.1.9 Metodologia para avaliar o envenenamento aparente	60
2.1.10 Validação	61
2.1.11 Dependência com a corrente aplicada:	63
2.1.12 Conclusões parciais	64
2.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA AS REAÇÕES DE METANOL E ETANOL	65
2.2.1 Procedimento experimental	65
2.2.2 Resultados oscilatórios.....	66
2.2.3 Transientes de potencial	69
2.2.4 Conclusões parciais	72

2.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O EFEITO DOS ÂNIONS	73
2.3.1 Contextualização	73
2.3.2 Resultados experimentais e tratamento de dados	74
2.3.3 Derivação analítica	79
2.3.4 Conclusões parciais	83
3. CONCLUSÕES GERAIS	84
5. REFERÊNCIAS	85

1. INTRODUÇÃO

1.1 Preâmbulo: uma visão pessoal

Fenômenos complexos e oscilatórios permeiam o mundo observável e representam parte fundamental de nossa interação com esse. A evolução do dia e da noite, das estações do ano, de períodos de seca e de chuva pauta intervalos de repouso e atividade para a humanidade e influencia, por sua conta, a criação de processos cíclicos artificiais como a rotina de trabalho e alimentação, de entretenimento e os períodos letivo e de férias. No entanto, como dito por Heráclito “ninguém pode banhar-se duas vezes no mesmo rio” e o acontecimento de processos cíclicos está necessariamente associado a um gradual envelhecimento, uma alteração contínua de algumas propriedades importantes do sistema.

Embora a descrição acima diga respeito ao cotidiano humano ela é válida como metáfora para o que acontece em sistemas físico-químicos. A formulação da termodinâmica clássica produziu conceitos como o de energia livre e entropia que auxiliam na explicação desses processos. Um sistema físico-químico afastado do equilíbrio termodinâmico contém uma grande quantidade de energia livre disponível associada à distribuição de reagentes e produtos, gradientes de concentração, pressão e temperatura, entre outros. À medida que o tempo passa, a soma desses gradientes decresce e o grau de desordem do sistema, medido pela entropia, aumenta. No equilíbrio a energia livre atinge um valor mínimo enquanto que a entropia um valor máximo.

O postulado da termodinâmica de aumento contínuo da entropia total levou inicialmente a ideia de um universo cada vez mais desorganizado. No entanto, um rápido olhar a nosso redor revela ordem e organização em diversas escalas. Essa dicotomia aparente foi estudada e compreendida por Prigogine e sua escola em Bruxelas, os quais expandiram os conceitos da termodinâmica clássica e mostraram que, embora a entropia total sempre aumente, um sistema aberto afastado do equilíbrio pode eventualmente se organizar de forma que ocorra uma diminuição da entropia local ao custo de um aumento dessa quantidade nas vizinhanças. Dessa forma fenômenos complexos como oscilações são possíveis. A Figura 1 ilustra esse cenário.

Figura 1 - Relação entre produção de entropia e auto-organização

A ideia de *auto-organização* implícita no parágrafo anterior é central na descrição de complexidade. Embora seja complicado definir sistema complexo é relativamente fácil citar algumas de suas características. Este é normalmente constituído por diversas unidades que interagem entre si. No entanto, o comportamento global que apresenta não pode ser explicado simplesmente pela soma do comportamento dessas unidades. O afastamento do equilíbrio pode fazer com que um sistema complexo se auto-organize, o que significa que ocorre uma mudança qualitativa de suas propriedades sem que haja uma ordem externa ditando especificamente como isso irá ocorrer. Diz-se que ocorreu a *emergência* de um novo estado e que o sistema passou por uma *bifurcação*. A Figura 2 traz uma caricatura desse comportamento.

Figura 2 - Estado de um sistema em função do grau de afastamento do equilíbrio.

À medida que um parâmetro de controle λ que mede o afastamento do sistema com respeito ao equilíbrio é aumentado, uma propriedade P do sistema sofre alteração de forma contínua, como representado na região 1 da Figura 2. Essa propriedade pode ser exemplificada pela cor da solução, a concentração de uma dada espécie, a viscosidade do meio, entre vários. Quando da passagem para a região 2 ocorre uma bifurcação, e, no caso específico, aumenta o número de estados possíveis em que o sistema pode existir para um mesmo parâmetro. A isso se dá o nome de *multi-estabilidade*. Outros comportamentos também podem ocorrer como, por exemplo, o desenvolvimento de oscilações.

As ideias discutidas até aqui estão presentes nos mais diversos contextos. Talvez o mais emblemático deles seja a bolsa de valores em que há inúmeros agentes, os acionistas, que, atuando individualmente ou, em alguns momentos, coletivamente, determinam o preço de certo produto. O preço pode oscilar entre valores máximo e mínimo, de maneira regular ou imprevisível, ou, em condições adversas sofrer uma mudança substancial passando a orbitar outra faixa de valores. O corpo humano também contém diversos exemplos de osciladores como os ciclos bioquímicos de Krebs, em escala microscópica, e os batimentos cardíacos, ondas cerebrais α, β, γ , concentração hormonal em escala macroscópica, entre muitos outros.

O leitor interessado nos conceitos apresentados nessa síntese pode encontra-los com profundidade nos textos-base de dinâmica não-linear como Strogatz¹, Hillborn², Prigogine³.

1.2 Sistemas químicos e eletroquímicos

Quando um sistema químico é afastado do estado de equilíbrio termodinâmico, fenômenos curiosos podem emergir⁴. Embora o cenário mais estudado seja aquele no qual a concentração de reagentes e produtos se aproxima de forma monótona ao valor estacionário ou ao de equilíbrio, a existência de novos graus de liberdade em reações fora do equilíbrio eventualmente pode levar à observação de fenômenos não-lineares como biestabilidade, oscilações temporais, e formação de padrões espaciais^{5,6}. O prêmio Nobel conferido a Ilya Prigogine em função de seus estudos nessa temática⁷ mostrou que a análise experimental e teórica do comportamento complexo se tornara uma área intelectualmente respeitável e importante da ciência. O estudo de sistemas dinâmicos expandiu para diferentes áreas do conhecimento humano eventualmente ganhando destaque na química experimental através dos experimentos com reações oscilantes de Belousov-Zhabotinsky⁸. A química de superfície também foi beneficiada por essa abordagem e a importância de reações superficiais oscilatórias ganhou destaque em função do prêmio Nobel recebido por Gerhard Ertl em 2007.⁹

Por sua vez, fenômenos não lineares como oscilações, autocatálise, formação de padrões espaciais, entre outros, têm sido observados corriqueiramente em eletroquímica¹⁰⁻¹². Por exemplo, foram relatadas oscilações de corrente ou potencial durante experimentos de eletrodissolução¹³ e eletrodeposição de metais.¹⁴ Contextos tecnológicos como o das células a combustível também revelaram a presença de oscilações de sobrepotencial do eletrodo.¹⁵

A área de eletrocatalise de moléculas orgânicas pequenas tem se mostrado terreno especialmente fértil para observação de fenômenos complexos. Muitas das moléculas estudadas até agora já apresentaram, em alguma condição específica, fenômenos oscilatórios. Dentre os exemplos pode-se citar oscilações nas reações de ácido fórmico¹⁶, formaldeído¹⁷, metanol¹⁸, etileno glicol¹⁹ entre muitos outros. O único requerimento para observação desse comportamento diz respeito à forma de controle do experimento, que é feito com aplicação de uma corrente constante através do eletrodo (*controle galvanostático*) ou utilizando o controle de potencial com uso de uma resistência externa acoplada à célula eletroquímica (*controle potenciostático*).

1.3 Instabilidades em sistemas eletroquímicos

Num sistema eletroquímico, quando o eletrodo de trabalho é imerso na solução eletrolítica forma-se uma região comumente conhecida como dupla camada elétrica, em que propriedades tais como concentrações de reagentes e potenciais elétricos absolutos diferem dos valores encontrados no seio da solução e do metal. A diferença de potencial na dupla camada elétrica pode ser variada através do controle externo com um potenciostato e o sistema como um todo pode ser representado pelo circuito equivalente mostrado na Figura 3. Nela vemos que a diferença de potencial total U é composta por duas contribuições: ao longo da dupla camada (ϕ) devido à anisotropia de forças que por sua vez gera anisotropia na distribuição de cargas através da interface, e a contribuição da queda ôhmica (RI) que naturalmente ocorre devido à resistividade intrínseca do eletrólito R_{elet} , mas que pode ser manipulada diretamente através da adição de uma resistência em série entre o eletrodo de trabalho e o potenciostato R_{ext} . A resistência total R corresponderá a soma dessas duas grandezas.

Figura 3 - Circuito equivalente para um sistema eletroquímico genérico.

Na modelagem adotada a corrente pode fluir pela dupla camada através de dois caminhos, um capacitivo e um faradaico. No caso capacitivo não ocorre transferência de elétrons entre o metal e a solução, mas apenas acúmulo de cargas em cada uma das fases. Associa-se um valor de capacitância C a esse elemento do circuito. No caso faradaico elétrons verdadeiramente fluem através da interface com consequentes processos associados de oxidação-redução de espécies químicas em solução. Z_F que recebe o nome de impedância faradaica representa a resistência à transferência de carga no sistema. A equação de conservação de carga para este circuito equivalente gera a seguinte relação para o caso galvanostático:

$$C \cdot A \frac{d\varphi}{dt} = I - I_F(\varphi) \quad \text{E1.1}$$

Onde C corresponde à capacitância do eletrodo e A , à área do eletrodo, I_F , a corrente faradaica, representa como sua atividade catalítica será função da polarização e I corresponde à corrente que é imposta através do circuito. Para o caso potencioestático:

$$C \cdot A \frac{d\varphi}{dt} = \frac{U - \varphi}{R} - I_F(\varphi) \quad \text{E1.2}$$

Diz-se que o caso galvanostático corresponde ao limite do caso potencioestático quando R e U tendem ao infinito.

Uma primeira abordagem fenomenológica para explicar a origem de instabilidades em sistemas eletroquímicos pode ser associada ao formato da curva reacional C_R em função do

potencial. Caso ela tenha um formato do tipo *N*, como exemplificado na Figura 4A existirá um intervalo de valores de potencial em que a atividade diminuirá com o aumento de φ . Se agora uma resistência externa entre o eletrodo de trabalho e o potenciostato é adicionada e for de magnitude suficiente, a curva dobrará sobre si mesma como se observa na Figura 4B. A região em azul claro mostra que toda a extensão da curva que inicialmente correspondia à situação de resistência diferencial negativa agora apresenta o comportamento fisicamente não realizável em que o aumento do potencial total do eletrodo U está associado com a diminuição do potencial da dupla camada φ . Um sistema análogo que talvez seja mais familiar ao universo químico é a isoterma PV de um gás de van der Waals abaixo da temperatura crítica. Nessa condição, existe uma fração da curva em que um aumento do volume está associado com aumento da pressão do gás o que, de maneira análoga, não pode acontecer naturalmente e não se observa experimentalmente.

Figura 4 – A) Curva estacionária de atividade do eletrodo, com formato *N*, em função do potencial aplicado. B) Curva *N* de atividade do eletrodo após adição de uma resistência externa. Os valores foram normalizados pela intensidade de pico.

A Figura 4B mostra como multi-estabilidade emerge em sistemas eletroquímicos. Observa-se que para um mesmo valor de U , há três soluções possíveis para o sistema, na condição em que a curva azul ciano está presente. Para avaliarmos rigorosamente a estabilidade na região de resistência diferencial negativa (ciano) é necessário determinar como uma pequena perturbação ou flutuação irá evoluir a partir do estado estacionário, condição essa que ocorre quando as velocidades de variação do potencial e das grandezas químicas como recobrimento e concentração têm valor nulo. Para tanto façamos a expansão em série de Taylor da corrente faradaica estacionária:

$$I_F(\varphi) = I_F(\varphi_{EE}) + \left. \frac{dI_F(\varphi)}{d\varphi} \right|_{EE} \cdot (\varphi - \varphi_{EE}) + p.o.s. \quad \text{E1.3}$$

Substituindo as expressões de I_F por aquelas na equação E1. 2 e desconsiderando os polinômios de ordem superior (*p.o.s.*) temos como resultado final:

$$C \frac{d\delta\varphi}{dt} = - \left. \frac{dI_F(\varphi)}{d\varphi} \right|_{EE} \cdot \delta\varphi - \frac{\delta\varphi}{R} \quad \text{E1.4}$$

Em que $\delta\varphi$ representa a perturbação do potencial da dupla camada em torno do estado estacionário. Como a variação da corrente faradaica em função do potencial corresponde ao inverso da impedância faradaica Z_F , destacada na Figura 3, segue:

$$C \frac{d\delta\varphi}{dt} = - \left(\frac{1}{Z_F} + \frac{1}{R} \right) \delta\varphi \quad \text{E1.5}$$

A expressão 1.5 é uma equação diferencial ordinária que mostra como uma pequena variação no valor do potencial irá evoluir ao longo do tempo. Note que caso $Z_F < 0$ e $R > |Z_F|$ o valor do termo à direita da igualdade se torna positivo e consequentemente qualquer flutuação será amplificada autocataliticamente. Dessa forma fica demonstrado que quando o sistema apresenta uma curva de atividade catalítica com formato N, e está presente uma resistência com valor grande o suficiente para dobrar a curva sobre ela mesma, um ramo de instabilidade aparece.

É interessante notar a correspondência entre a situação discutida no parágrafo anterior e aquela representada na Figura 2. Em sistemas eletroquímicos a variação dos parâmetros de controle como resistência externa, potencial total e corrente aplicada dá origem a bifurcações e comportamento oscilatório. No caso específico discutido na Figura 4 um aumento gradual da resistência faz com que o sistema passe de um único valor de I_F possível para três. O ponto em que ocorre a bifurcação é denominado sela-nó¹.

1.4 Osciladores do tipo HN-NDR

Discutiu-se até aqui como instabilidades surgem em sistemas eletroquímicos que apresentam uma curva de atividade catalítica em formato N. Na maioria dos sistemas

eletrocatalíticos, no entanto, essa descrição não encerra a discussão de estabilidade. As reações de oxidação de metanol, etanol, ácido fórmico, etc. geram vários intermediários adsorvidos que bloqueiam a superfície do eletrodo e que somente serão oxidados em potenciais em geral superiores a 0,6V vs. RHE. Essas espécies bloqueantes fazem com que o eletrodo não desenvolva sua máxima atividade para valores baixos de potencial.

A situação discutida é ilustrada na Figura 5 que mostra como a curva de atividade catalítica total C_R (azul), já apresentada em figuras anteriores, será inibida pela presença de um veneno catalítico adsorvido em baixos potenciais, cujo recobrimento representado pela curva preta. O resultado final é a curva vermelha que teria como equivalente experimental uma curva de polarização ou um voltamograma obtido a baixas velocidades de varredura.

Figura 5 – Atividade total do eletrodo (azul), recobrimento com veneno catalítico (preto) e curva de atividade resultante (vermelho) em função do potencial da dupla camada. Os valores foram normalizados.

A região de potenciais em que ocorre aumento da atividade na curva vermelha, mas decréscimo de atividade na curva N original é chamada de região de HN-NDR (do inglês “Hidden N-shaped - Negative Differential Resistance”).

A descrição feita mostrou a origem de instabilidades em sistemas eletroquímicos típicos. Quando *ciclos de retroalimentação* se somam a essas instabilidades existe a possibilidade de comportamento oscilatório ser observado. Na Figura 6 A são mostradas oscilações típicas de potencial do eletrodo e de recobrimento com o veneno catalítico. A Figura 6 B mostra o

esquema de retroalimentação positiva e negativa que é utilizado para compreender o fenômeno oscilatório.

Figura 6 - A) Evolução do potencial e do recobrimento com um veneno catalítico durante um ciclo oscilatório. B) Ciclos de retro-alimentação responsáveis pelo comportamento.

Quando o potencial se encontra em trajetória ascendente devido à resistência diferencial negativa ocorre gradativamente o decréscimo da corrente faradaica o que faz com que o potencial continue a subir (região 1-2). Eventualmente o potencial se torna tão elevado que os venenos superficiais são oxidados e sítios livres são produzidos (região 2-4) correspondendo ao ciclo de retroalimentação negativo. A partir dessa região a tendência de evolução do potencial se inverte e o sistema pode ser explicado agora pelo outro conjunto de ciclos. Pela característica NDR um decréscimo do potencial faz aumentar a corrente faradaica o que leva a decréscimos maiores do potencial. No entanto, valores pequenos de potencial permitem que veneno se acumule gradativamente na superfície do eletrodo (região 4-1). Eventualmente a tendência se inverte e o potencial volta novamente a subir.

1.5 O estudo experimental das reações de metanol e etanol

A oxidação de metanol e etanol tem sido objeto de estudo intenso na área de eletrocatalise durante os últimos vinte anos devido à relativa simplicidade dessas moléculas associada ao esquema reacional comparativamente complexo que apresentam. O entendimento dessas reações possibilita a criação de idéias para compreensão de efeitos em eletrocatalise como a influência de ânions adsorventes, número de sítios mínimos necessários para reação²⁰, influência do impedimento estérico entre adsorbatos e estrutura superficial do catalisador^{21,22}.

1.6 Metanol

A oxidação oscilatória de metanol foi estudada em diversos trabalhos encontrados na literatura. Krausa e Vielstich⁴³ mostraram em um dos primeiros artigos sobre o assunto que metanol desenvolvia oscilações eletroquímicas em regime galvanostático, em que se exerce controle sobre a corrente aplicada, e estabeleceram as condições básicas de estudo desse sistema. No trabalho dois tipos de oscilações foram observados: o primeiro conjunto apresentava morfologia quase-harmônica com período temporal próximo a 1s e amplitude próxima a 200mV enquanto o segundo era constituído de oscilações não-harmônicas com período superior a 5s e amplitude maior que 300mV.

Lee e colaboradores investigaram o mesmo sistema com o uso de espectroscopia de impedância eletroquímica e concluíram que era representado pela classe de osciladores do tipo HN-NDR²³, em que o comportamento complexo surge da existência de uma região de potenciais em que a corrente decresce com o potencial, e que é parcialmente escondida pelo efeito de um bloqueante superficial, como discutido na introdução deste texto.

Nosso grupo iniciou as investigações da oxidação oscilatória de metanol com Martins e colaboradores, os quais observaram oscilações de potencial e corrente com morfologias mais complexas que as relatadas até então na literatura²⁴. Um experimento galvanostático típico inicia com um período de indução em que o potencial em geral aumenta monotonicamente ao longo do tempo. O sistema passa então por uma bifurcação e oscilações de potencial manifestam-se inicialmente com morfologia harmônica 1⁰. Após certo intervalo de tempo o sistema passa por novas bifurcações e a morfologia evolui para 1¹, 1², 1³ etc.

Posteriormente, em um estudo espectroscópico realizado por Boscheto et al. investigou-se o papel que CO adsorvido tem como veneno catalítico para as oscilações de metanol²⁵. Nesse trabalho foi determinada a evolução temporal das bandas de infravermelho associadas a intermediários reacionais importantes, como CO, e explorou-se também a noção

de que séries temporais eletroquímicas tem duração finita e sofrem uma gradual variação de suas propriedades até o sistema deixar de oscilar.

Nagao et al.²⁶ investigaram rigorosamente a não-estacionariedade das séries temporais associadas à oxidação de metanol e, partindo do pressuposto de que esse efeito podia ser explicado por um gradual bloqueio da superfície por espécies não participantes do ciclo oscilatório, como óxidos, os autores foram capazes de compensar parcialmente o efeito reduzindo linearmente os valores de corrente aplicados ao sistema. Em um trabalho recente Ferreira e colaboradores²⁷ mostraram que ânions adsorvidos também manifestam uma influência marcante nesse efeito de envenenamento e consequentemente no tempo que o sistema passa oscilando e o grau de complexidade das oscilações desenvolvidas.

Alguns trabalhos recentes têm explorado a potencialidade de sistemas oscilatórios eletroquímicos em fornecer informações importantes para problemas da atualidade em eletrocatalise. Nagao e colaboradores estudando a reação de metanol com o uso de espectrometria diferencial de massas on line observaram uma duplicação dos picos relativos à produção de CO₂ quando o sistema apresentava oscilações de potencial em regime galvanostático³⁴. Através do uso de modelagem e simulação numérica os autores foram capazes de mostrar que os picos estavam relacionados, distintamente, ao processo de oxidação direta de metanol e ao de oxidação indireta via CO, conseguindo dessa forma discriminar claramente dois processos que há muito tempo eram motivo de debate na comunidade científica especializada.

1.7 Etanol

Dados sobre a oxidação oscilatória de etanol são escassos na literatura. Chen e Schell²⁸ realizaram um dos primeiros estudos sobre o sistema e identificaram que etanol apresentava amplitudes oscilatórias em geral superiores a 400mV, enquanto que seu período temporal podia variar desde a escala de poucos segundos até horas dependendo do pré-tratamento realizado com o eletrodo de trabalho. As oscilações foram explicadas por um mecanismo de excitabilidade no qual ocorre produção autocatalítica de sítios livres levando a um decréscimo rápido do potencial do eletrodo, seguido por um aumento lento associado a processos de envenenamento com CO e outros intermediários da reação de etanol. Han e colaboradores²⁹ realizaram estudo recente sobre o comportamento oscilatório de etanol chegando a observações semelhantes às encontradas por Chen.

1.8 Estado-da-arte

Nosso Grupo de pesquisa no IQSC/USP especializou-se no estudo de reações oscilatórias em sistemas eletrocatalíticos. Foi objeto de estudo, por exemplo, o efeito da temperatura nas oscilações durante a eletroxidação de metanol³⁰, ácido fórmico³¹ e etileno glicol¹⁹ em que foi observado aumento da frequência oscilatória em função do aumento da temperatura para todos os casos e, surpreendentemente, (sobre)compensação de temperatura para ácido fórmico e etileno glicol em determinados valores de corrente aplicada. Aspectos mecanísticos também foram explorados em trabalhos utilizando as técnicas de infravermelho ATR-SEIRAS para metanol¹⁸ e etanol³². A interação entre resultados experimentais, técnicas *in situ* e on line, e simulações numéricas foi explorada em trabalho investigando a interação entre óxidos superficiais e ácido fórmico³³, e também no estudo de oscilações para a reação de metanol³⁴. Em resumo, uma grande quantidade de informação e conhecimento foi adquirida a respeito de aspectos específicos para a oxidação de diversas espécies orgânicas.

Por outro lado, fenômenos oscilatórios possuem propriedades gerais que são comuns a diversos tipos de reações. Por exemplo, um ciclo oscilatório consiste de um processo gradual de envenenamento da superfície que promove a elevação do potencial do eletrodo, até um valor no qual o veneno é consumido e a superfície recuperada autocataliticamente. Amplitude e frequência oscilatória serão função dessa dinâmica e, visto que ela ocorre com velocidades distintas para moléculas orgânicas diferentes, há variabilidade nas séries temporais de diferentes espécies. Resultados puramente numéricos mostraram que há propriedades e estruturas gerais comuns a diferentes sistemas não-lineares.³⁵

Ao longo do período de doutorado exploramos sistematicamente aspectos relacionados ao bloqueio da superfície por diversas moléculas e sua influência nas propriedades eletroquímicas convencionais e oscilatórias. O papel do CO como veneno catalítico e um dos principais responsáveis pelo bloqueio da superfície em potenciais inferiores a 0,6V foi explorado em parcerias com colegas de Grupo²⁵ e da UFMS³². A influência de cátions com diferentes forças de interação com a superfície de platina foi estudada em colaboração com Sitta³⁶. O efeito da adsorção de ânions e seu efeito nas oscilações da reação de metanol foi explorado teoricamente³⁷ e experimentalmente²⁷ em colaboração com Ferreira.

Em um trabalho apresentado em congresso³⁸ investigamos a modificação de um modelo geral, de forma a incluir especificamente as etapas de formação de veneno superficial e liberação da superfície. O modelo resultante foi investigado através da construção de diagramas de bifurcação analíticos e numéricos e avaliou-se também o efeito das constantes de envenenamento e oxidação na frequência e amplitude das oscilações. Os resultados

mostraram que a constante de envenenamento está diretamente relacionada à frequência oscilatória. Como implicações desse achado numérico espera-se que para uma mesma molécula orgânica, o aumento da concentração leve a um aumento da frequência oscilatória e, quando duas espécies distintas forem comparadas, que aquela com velocidade de envenenamento maior desenvolva oscilações mais rápidas.

A idéia central deste trabalho consiste em avaliar as características numéricas do novo modelo e, com base no cenário descrito anteriormente, estabelecer correlações entre frequência, amplitude e morfologia das oscilações e aspectos gerais da oxidação de moléculas orgânicas pequenas como a velocidade de envenenamento da superfície e características voltamétricas.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Resultados numéricos e de simulação

2.1.1 O modelo e sua variante

O modelo originalmente proposto por Koper³⁹ e posteriormente explorado por Krischer⁴⁰ e Nascimento³⁵ é composto de três equações diferenciais ordinárias (EDOs) que representam a evolução temporal do potencial do eletrodo (φ), do recobrimento de uma espécie adsorvida que bloqueia a superfície (θ) e da concentração de uma espécie eletroativa no plano reacional (c), como representado em E2.1. 1-3. As equações serão analisadas no que segue, mas para um entendimento completo de sua derivação é recomendada a leitura das referências supracitadas.

Modelo original

$$\epsilon \frac{d\varphi}{dt} = -ck(\varphi)(1 - \theta) + \frac{U - \varphi}{\rho} \quad \text{E2.1. 1}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = [1 + \exp(\frac{\varphi - \varphi_0}{b})]^{-1} - \theta \quad \text{E2.1. 2}$$

$$\mu \frac{dc}{dt} = -ck(\varphi)(1 - \theta) + (1 - c) \quad \text{E2.1. 3}$$

Com:

$$k(\varphi) = 0.00002\varphi^3 - 0.0094\varphi^2 + 1.12\varphi \quad \text{E2.1. 4}$$

A evolução do potencial é descrita pela equação E2.1. 1 que deriva da lei de conservação de carga no sistema, de acordo com a Figura 3. Na expressão ϵ uma constante proporcional à capacitância e à área do eletrodo, φ representa a diferença de potencial na dupla camada elétrica, enquanto que U a diferença total de potencial e ρ a resistência associada ao sistema. O termo intermediário corresponde a uma etapa de oxidação que gera elétrons no sistema e cuja velocidade é proporcional à concentração da espécie eletroativa no seio da solução, c , a uma função que determina a reatividade em função do potencial, $k(\varphi)$ (curva N), e ao número de sítios livres ($1-\theta$). A expressão para a curva N é encontrada em E2.1. 4.

A expressão E2.1. 2 mostra como o recobrimento com um veneno θ irá evoluir no tempo. O primeiro termo após a igualdade corresponde a uma isoterma de adsorção que seria

observada na condição de equilíbrio. Dessa maneira a expressão mostra que a velocidade de variação do recobrimento é linearmente proporcional ao afastamento da isoterma, o que corresponde à diferença $\theta_{EE} - \theta$, e atua no sentido de retornar o valor de θ para a condição estacionária θ_{EE} .

Finalmente a expressão E2.1. 3 mostra como a concentração de uma espécie eletroativa é função de seu consumo através da reação de oxidação, no primeiro termo após a igualdade e de sua recuperação através da difusão vinda do seio da solução (1-c).

Cabe uma ressalva importante neste ponto. As variáveis φ , θ e c se encontram adimensionalizadas no modelo utilizado como esqueleto e, dessa maneira, seus valores não refletem exatamente as escalas de potencial, recobrimento e concentração usuais. O enfoque neste trabalho foi na tendência do comportamento e um estudo quantitativo ainda faz-se necessário.

O conjunto de valores das constantes utilizadas foi o mesmo que o utilizado por Nascimento³⁵, e está representado na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores das constantes utilizadas no modelo

Constantes	ε	μ	b	φ_0
Valores	0,001	50	7,12	124,6

Neste trabalho de doutorado foi estudada particularmente uma modificação que diz respeito ao recobrimento do veneno. A modificação consiste na inclusão de etapas de bloqueio da superfície por um veneno catalítico e da liberação da superfície através da oxidação da espécie, que podem ser traduzidas matematicamente na expressão E2.1. 5:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{bloq} (1 - \theta) - k_{ox} \theta \exp\left(\frac{\varphi - \varphi_0}{b}\right) \quad \text{E2.1. 5}$$

Na expressão E2.1. 5 o termo de envenenamento corresponde ao primeiro elemento após a igualdade e sua velocidade é proporcional à constante de velocidade de bloqueio k_{bloq} e ao número de sítios livres $(1-\theta)$. Já a liberação da superfície é tratada como um processo eletroquímico proporcional à velocidade de oxidação do veneno, k_{ox} , ao recobrimento da espécie e ao potencial do eletrodo.

Há duas justificativas para tal modificação: primeiramente a aproximação de dependência linear da velocidade com o grau de afastamento do estado de equilíbrio só é válida quando essa distância é pequena. A inclusão direta das etapas cinéticas resolve essa questão já que não se baseia em relações lineares. Em segundo, a elaboração direta das etapas de bloqueio e oxidação permite a variação dos parâmetros k_{bloq} e k_{ox} tornando possível a avaliação de como essas velocidades influenciam propriedades oscilatórias como frequência e amplitude e habilitando a comparação direta com resultados experimentais.

O conjunto final de EDOs para o modelo modificado fica:

Modelo modificado

$$\epsilon \frac{d\varphi}{dt} = -ck(\varphi)(1 - \theta) + \frac{U - \varphi}{\rho} \quad \text{E2.1. 1}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{bloq} (1 - \theta) - k_{ox} \theta \exp\left(\frac{\varphi - \varphi_0}{b}\right) \quad \text{E2.1. 5}$$

$$\mu \frac{dc}{dt} = -ck(\varphi)(1 - \theta) + (1 - c) \quad \text{E2.1. 3}$$

2.1.2 Comparando os modelos

Na seção anterior foram introduzidos dois modelos que representam reações oscilatórias eletroquímicas para sistemas do tipo HN-NDR, os quais são os mais comumente encontrados no contexto experimental.

Para comparar o comportamento dos dois modelos frente a variações de parâmetros é desejável estabelecer uma condição em que estes apresentem propriedades semelhantes. Como as equações E2.1. 1 e E2.1. 3 são aplicáveis aos dois modelos é possível encontrar uma condição em que as equações de evolução de recobrimento sejam as mesmas. Tal condição acontece quando igualamos as duas velocidades de variação do recobrimento a zero, o que corresponde à condição de equilíbrio, e isolamos o recobrimento de equilíbrio. Dessa forma obtém-se, respectivamente, para a formulação original e modificada:

$$\theta_{EE}^{mod.orig.} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varphi_{EE} - \varphi_0}{b}\right)} \quad \text{E2.1. 6}$$

$$\theta_{EE}^{mod.mod.} = \frac{1}{1 + \frac{k_{ox}}{k_{bloq}} \exp\left(\frac{\varphi_{EE} - \varphi_0}{b}\right)} \quad \text{E2.1. 7}$$

Percebe-se, em E2.1. 7, que quando as constantes de envenenamento e oxidação são iguais ambos os modelos apresentam o mesmo estado de equilíbrio. Essa igualdade pode ser, portanto explorada para estabelecer uma base de comparação.

A Figura 7 mostra voltamogramas simulados utilizando-se velocidade de variação do potencial total, U , igual a 5 e resistência ρ igual a 0.01. No quadro A é mostrado o resultado para o modelo original enquanto que em B se encontra aquele para o modelo modificado. Ambas as curvas apresentam um pico intenso durante a varredura positiva centrado em 130

Observa-se que a diferença entre as duas curvas é pequena e se mostra mais evidente na intensidade do pico, durante o ciclo de varredura positivo.

Figura 7 - Voltamogramas cíclicos simulados para um oscilador eletroquímico do tipo HN-NDR utilizando A) modelo original e B) modelo modificado. No detalhe oscilações potenciostáticas obtidas com $U = 300$ e $\rho = 150$.

No detalhe da Figura 7 são mostradas curvas potenciostáticas obtidas com $U = 300$ e $\rho = 150$. Nessa condição, a diferença entre o comportamento dos modelos é bem mais significativa. O modelo original apresenta oscilações compostas de um ciclo com amplitude alta e dois ciclos com amplitude baixa (1^2) e com frequência quase 3 vezes superior à apresentada pelo modelo modificado, o qual também apresentou diferença no número de ciclos de baixa amplitude.

A análise para o conjunto de valores ($U = 300$, $\rho = 150$) revelou mudanças significativas no comportamento entre os dois modelos embora os voltamogramas simulados tenham mostrado grande semelhança. Essa situação é bastante conhecida de quem trabalha com sistemas oscilatórios eletroquímicos. Em geral, diversas moléculas orgânicas apresentam

voltamogramas cíclicos semelhantes com algumas variações na intensidade, potencial e largura dos picos. No entanto o comportamento oscilatório pode variar desde a presença apenas de oscilações simples até a observação de comportamento caótico¹⁹ e também diferenças em propriedades gerais como o comportamento frente a variações de temperatura tipo Arrhenius para metanol³⁰ e anti-Arrhenius no caso de ácido fórmico³¹.

Para uma visão geral das diferenças entre os dois modelos é necessário, no entanto, acompanhar vários valores de potencial total e resistência e seus efeitos nas propriedades oscilatórias como amplitude e morfologia. Para tal fim é feita a construção de mapas de parâmetros, mas antes de apresentar esses resultados introduziremos o estudo de análise de estabilidade dos dois modelos e como seus resultados ajudam a determinar os valores de parâmetros que geram oscilações.

Modelo potencioestático

2.1.3 Análise de estabilidade

A construção de diagramas de bifurcação numéricos exige uma quantidade substancial de tempo de cálculo. Dentre os passos envolvidos, cita-se a resolução numérica das equações diferenciais, que é acompanhada da identificação dos máximos e mínimos da série temporal calculada e então análise da amplitude, frequência ou morfologia associados. Em média, um mapa de amplitude de 400x400 pontos leva cerca de 2 dias para ser calculado, utilizando-se um computador com processador Intel® Core™ i3 @ 2,53GHz e 3GB de memória RAM. É interessante, portanto, conhecer a priori a região de parâmetros a ser investigada e algumas de suas propriedades, de tal forma a focar o cálculo numérico em regiões com características específicas, e.g. oscilatórias.

Felizmente há uma forma de analisar simplificada o comportamento das EDOs para um certo conjunto de valores de parâmetros, com tempo de cálculo bastante reduzido. Essa é chamada de análise de estabilidade e consiste em avaliar a estabilidade das soluções de equilíbrio do sistema estudado. Em palavras simples, a análise indica se um ponto próximo ao de equilíbrio vai se aproximar ou se afastar deste, e se o fará de forma oscilatória ou direta.¹

Para realizar a análise de estabilidade é necessário inicialmente obter a curva de equilíbrio para os dois modelos estudados igualando o sistema de EDOs a 0. Como, no entanto, o comportamento estacionário é o mesmo para os dois modelos, desde que k_{bloq} e k_{ox} sejam iguais, ambos os sistemas possuirão a mesma curva.

$$\epsilon \frac{d\varphi}{dt} = -ck(\varphi)(1 - \theta) + \frac{U - \varphi}{\rho} = 0 \quad \text{E2.1. 8}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{1 + \exp(\frac{\varphi - \varphi_0}{b})} - \theta = 0 \quad \text{E2.1. 9}$$

$$\mu \frac{dc}{dt} = -ck(\varphi)(1 - \theta) + 1 - c = 0 \quad \text{E2.1. 10}$$

Resolvendo pode-se obter a concentração e o recobrimento de equilíbrio em função do potencial:

$$\theta_{eq} = \frac{1}{1 + \exp(\frac{\varphi_{eq} - \varphi_0}{b})} \quad \text{E2.1. 11}$$

$$c_{eq} = 1 - \frac{U - \varphi_{eq}}{\rho} \quad \text{E2.1. 12}$$

E o potencial de equilíbrio pode ser obtido resolvendo-se o seguinte sistema:

$$-(c_{eq})k(\varphi_{eq})(1 - \theta_{eq}) + \frac{U - \varphi_{eq}}{\rho} = 0 \quad \text{E2.1. 13}$$

Observa-se que o potencial de equilíbrio será função do potencial externo U e da resistência externa associada ρ . A resolução deste sistema foi feita através da construção e uso de uma rotina específica desenvolvida no software Mathematica[®].

A Figura 8A apresenta a curva de equilíbrio para o potencial φ_{EE} em função de U e ρ . Em B a região de parâmetros em que ocorre multi-estabilidade para φ_{EE} é discriminada em vermelho, enquanto que a região branca corresponde a situações em que um único ponto de equilíbrio é encontrado.

Figura 8 - A) Curva de equilíbrio de ϕ , em função do potencial e resistência, para ambos os modelos e B) região de multi-estabilidade encontrada para ϕ_{EE} .

Na Figura 8 A vemos que o aumento do potencial total aplicado faz aumentar o valor estacionário do potencial da dupla camada enquanto que a resistência tem um papel oposto. Observa-se também que para certa região de parâmetros a curva estacionária dobra sobre si mesma, fato que já foi observado e explicado na introdução deste texto. O resultado dessa dobra é uma região no gráfico U vs ρ em que há mais de um ponto de equilíbrio para o potencial da dupla camada como pode ser observado na Figura 8B. A linha que separa a região branca da vermelha é conhecida como bifurcação de sela-nó tipo II e discrimina a região em que há apenas um ponto fixo, daquela em que há três.¹

Apenas parte da curva de equilíbrio pode ser obtida experimentalmente. O ramo da curva em que ocorre diminuição de ϕ quando U é elevado não é estável. Dessa forma, hipotetizando um experimento em que uma resistência com valor elevado está sendo utilizada, se o eletrodo é inicialmente polarizado em baixos potenciais e faz-se U subir gradativamente, o resultado é um aumento gradual do valor de ϕ até o momento em que a curva sofre sua inversão. Nesse ponto o valor de potencial salta verticalmente para o ramo de cima. Tal comportamento é conhecido em dinâmica de populações biológicas como “outbreak” e está relacionado, por exemplo, com os surtos na população de mosquitos e pragas⁴¹.

Além de conhecer os pontos de equilíbrio para um dado sistema é possível também avaliar sua estabilidade local, ou seja, se pequenas flutuações que afastam o sistema ligeiramente da situação estacionária crescem exponencialmente com o tempo ou são amortecidas. Para compreender como funciona essa análise vamos renomear (ϕ, θ, c) cuja evolução temporal é dada pelas funções (f, g, h) :

$$\begin{aligned}
\frac{d\varphi}{dt} &= f(\varphi, \theta, c) \\
\frac{d\theta}{dt} &= g(\varphi, \theta, c) \\
\frac{dc}{dt} &= h(\varphi, \theta, c)
\end{aligned}
\tag{E2.1. 14}$$

A análise de estabilidade é feita considerando-se a evolução temporal de uma pequena perturbação no estado estacionário. Exemplificando para a variável φ , podemos fazer a expansão em série de Taylor de f :

$$\begin{aligned}
\frac{d\Delta\varphi}{dt} &= f(\varphi - \varphi_{EE}, \theta - \theta_{EE}, c - c_{EE}) \\
&= f(\varphi_{EE}, \theta_{EE}, c_{EE}) + \left(\frac{df(\varphi, \theta, c)}{d\varphi} \right)_{EE} \cdot (\varphi - \varphi_{EE}) \\
&\quad + \left(\frac{df(\varphi, \theta, c)}{d\theta} \right)_{EE} \cdot (\theta - \theta_{EE}) + \left(\frac{df(\varphi, \theta, c)}{dc} \right)_{EE} \\
&\quad \cdot (c - c_{EE}) + p.o.s.
\end{aligned}
\tag{E2.1. 15}$$

Considerando os termos de ordem superior como irrelevantes e lembrando que por definição $f(\varphi_{EE}, \theta_{EE}, c_{EE})$, $g(\varphi_{EE}, \theta_{EE}, c_{EE})$, $h(\varphi_{EE}, \theta_{EE}, c_{EE})$ são iguais a zero, resta:

$$\begin{aligned}
\frac{d\Delta\varphi}{dt} &= \left(\frac{df}{d\varphi} \right)_{EE} \cdot \Delta\varphi + \left(\frac{df}{d\theta} \right)_{EE} \cdot \Delta\theta + \left(\frac{df}{dc} \right)_{EE} \cdot \Delta c \\
\frac{d\Delta\theta}{dt} &= \left(\frac{dg}{d\varphi} \right)_{EE} \cdot \Delta\varphi + \left(\frac{dg}{d\theta} \right)_{EE} \cdot \Delta\theta + \left(\frac{dg}{dc} \right)_{EE} \cdot \Delta c \\
\frac{d\Delta c}{dt} &= \left(\frac{dh}{d\varphi} \right)_{EE} \cdot \Delta\varphi + \left(\frac{dh}{d\theta} \right)_{EE} \cdot \Delta\theta + \left(\frac{dh}{dc} \right)_{EE} \cdot \Delta c
\end{aligned}
\tag{E2.1. 16}$$

O conjunto de equações diferenciais lineares em E2.1. 17 mostra como pequenas flutuações ao longo do estado estacionário ($\Delta\varphi$, $\Delta\theta$, Δc) irão evoluir ao longo do tempo.

Colocando na forma matricial temos:

$$\begin{bmatrix} \frac{d\Delta\varphi}{dt} \\ \frac{d\Delta\theta}{dt} \\ \frac{d\Delta c}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{df}{d\varphi} & \frac{df}{d\theta} & \frac{df}{dc} \\ \frac{dg}{d\varphi} & \frac{dg}{d\theta} & \frac{dg}{dc} \\ \frac{dh}{d\varphi} & \frac{dh}{d\theta} & \frac{dh}{dc} \end{bmatrix}_{EE} \cdot \begin{bmatrix} \Delta\varphi \\ \Delta\theta \\ \Delta c \end{bmatrix}
\tag{E2.1. 17}$$

Em que a matriz intermediária é conhecida como matriz jacobiana. O sistema linear mostrado acima pode ser facilmente resolvido através da construção e resolução da equação característica, produzindo a solução:

$$\begin{aligned}\Delta\varphi(t) &= a_1 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} + a_2 \cdot e^{\lambda_2 \cdot t} + a_3 \cdot e^{\lambda_3 \cdot t} \\ \Delta\theta(t) &= a_4 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} + a_5 \cdot e^{\lambda_2 \cdot t} + a_6 \cdot e^{\lambda_3 \cdot t} \\ \Delta c(t) &= a_7 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} + a_8 \cdot e^{\lambda_2 \cdot t} + a_9 \cdot e^{\lambda_3 \cdot t}\end{aligned}\tag{E2.1. 18}$$

As constantes a_i dependem da intensidade e sinal da perturbação inicial. O importante nesse conjunto são os auto-valores λ_i que são números que podem ser puramente reais, ou imaginários. Se a parte real de um determinado auto-valor tem sinal negativo, a perturbação referente àquele termo irá decrescer em magnitude. Caso o sinal seja positivo, o sistema é instável frente à perturbação. Caso o auto-valor seja puramente imaginário diz-se que se trata de um ponto de Hopf.

A linha delimitada pela bifurcação de Hopf separa regiões de parâmetros oscilatórias de regiões não-oscilatórias. Foi realizada a análise dessa região levando-se em conta que a curva de equilíbrio é sempre a mesma dado que k_{bloq} e k_{ox} tenham o mesmo valor. Uma função própria do software utilizado faz a avaliação dos auto-valores, A Figura 9 mostra o resultado dessa análise para o modelo original e para o modelo modificado com diferentes valores das constantes de velocidade. A região em branco corresponde à presença de oscilações e a região em azul a sua ausência.

Figura 9 - Diagramas de bifurcação U vs ρ para diversos conjuntos de valores k_{bloq} k_{ox} . A região em branco corresponde à presença de oscilações.

Observa-se na Figura 9 para todos os casos uma separação de regiões em que branco corresponde a conjuntos de parametros U e ρ que geram séries temporais oscilatórias e azul corresponde a comportamento monotônico. A comparação entre o comportamento do modelo original com aquele desenvolvido pelo conjunto de constantes igual a 0,001 revela grande semelhança embora a última apresente uma região de instabilidade mais aberta. A grande surpresa ocorre, no entanto, à medida que os valores das constantes são aumentados gradualmente. Nota-se uma separação da região oscilatória em duas que fica mais evidente

com o aumento das constantes. Eventualmente, quando seu valor atinge 2 a bifurcação superior abandona a janela de parâmetros estudada.

Existem na literatura científica relatos de sistemas em que ocorrem mais de uma região oscilatória em função do parâmetro de controle utilizado. Zhao e colaboradores, por exemplo, observaram duas regiões oscilatórias durante uma varredura positiva de potencial para a reação de oxidação de sulfeto⁴². Krausa e Vielstich identificaram duas zonas de oscilações ao longo do tempo de experimento para a reação oscilatória de metanol.⁴³

Os resultados de estabilidade apresentados na Figura 9 mostram que não é necessário propor um novo modelo de oscilador para explicar o surgimento de novas regiões oscilatórias. Zhao et al., por exemplo, argumentam que as regiões observadas correspondem respectivamente a osciladores do tipo NDR e HN-NDR⁴². Como o modelo estudado neste trabalho também apresenta estes dois comportamentos, pode-se especular que a mesma explicação seja possível.

Para compreender o significado do resultado é conveniente escrever a igualdade das constantes. Adaptando a equação E2.1. 5 de forma a explicitar $k_{bloq} = k_{ox} = k$, têm-se:

$$\frac{d\theta}{dt} = k \left((1 - \theta) - \theta \exp\left(\frac{\varphi - \varphi_0}{b}\right) \right) \quad \text{E2.1. 19}$$

Na equação nota-se que k é uma constante multiplicativa que irá definir a escala de tempo da resposta do recobrimento. Isso significa que valores maiores de k fazem com que a variação do recobrimento seja mais rápida e vice-versa. Dessa forma, conclui-se que a escala relativa de tempo de resposta de recobrimento comparada aquela para o potencial é determinante na separação das duas regiões.

2.1.4 Mapas de parâmetros

Nas seções anteriores foi feita uma análise comparativa dos dois modelos estudados para fundamentação das condições de parâmetros em que tal comparação é aceitável. Argumentou-se que a condição em que k_{bloq} e k_{ox} assumem o mesmo valor é a preferida, uma vez que gera curvas de equilíbrio iguais para ambos os modelos.

A análise de estabilidade revelou duplicação na região em que oscilações são encontradas quando os valores de k_{bloq} e k_{ox} são superiores a 0,1. Para formalizar esse achado e estender a comparação entre os dois modelos escolheu-se fazer a análise da amplitude das

oscilações e de sua morfologia em função dos parâmetros de controle U e ρ , tanto para o modelo original, quanto para o modificado usando a condição $k_{bloq} = k_{ox} = 1$.

Uma rotina específica foi desenvolvida no programa Mathematica[®] para o cálculo de mapas de amplitude e morfologia. Inicialmente seleciona-se um conjunto de valores $\{U, \rho\}$ e calcula-se as séries temporais associadas a ϕ , θ e c , com o uso das EDOs representadas nas equações E2.1. 1-5 e o método de integração de Runge-Kutta com passo variável. A série temporal da variável ϕ no intervalo de 500 a 1000 é então selecionada para as análises subsequentes.

A rotina em seguida faz a discriminação dos máximos e mínimos da série temporal, conta seu número e avalia a magnitude da diferença entre eles. Se a amplitude for inferior a um valor mínimo de discriminação a série é considerada não oscilatória. Caso contrário a amplitude é computada e passa-se à análise da morfologia.

A morfologia, da forma como a definimos, mede quantos máximos e mínimos estão contidos num único ciclo oscilatório. Nomeamos, arbitrariamente, de *período morfológico* o número de máximos contidos num ciclo oscilatório. Por exemplo, na Figura 7 A, a oscilação mostrada no detalhe corresponde à morfologia de tipo período-3, pois cada ciclo oscilatório tem 3 máximos. Para avaliar a morfologia inicialmente seleciona-se os valores dos máximos de ϕ . Então é feita a seleção do primeiro valor dessa lista e este é comparado gradativamente com o segundo máximo, o terceiro, assim por diante. Quando os valores são correspondentes, a rotina avalia o número de saltos e esse número corresponderá à morfologia da série temporal.

Finalmente, após essas operações a rotina guarda os valores calculados e passa para um novo conjunto $\{U, \rho\}$. A Figura 10 mostra mapas de 400x400 pontos identificando como amplitude e morfologia das oscilações são função de U e ρ , para os modelos original e modificado. Nos gráficos as regiões em branco correspondem a condições em que oscilações não são observadas. As regiões coloridas correspondem a séries temporais oscilatórias e a magnitude da amplitude e morfologia das oscilações é determinada pela intensidade da cor, de acordo com a escala de cores ao lado.

Figura 10 - Mapas potenciostáticos comparando o comportamento dos modelos original, à esquerda, e modificado, à direita, em função do potencial total U e da resistência ρ . (A,B) Mapas de amplitude, (C,D) Mapas de morfologia.

Iniciando com o modelo original nota-se que, em geral, o aumento do potencial e diminuição da resistência leva ao aumento da amplitude e aumento do período morfológico. Nota-se que as regiões de troca de período morfológico na figura C podem ser identificados parcialmente no diagrama da amplitude na figura de linhas de transição. Tal resultado é idêntico ao encontrado por Nascimento nas mesmas condições³⁵.

Para o modelo modificado observa-se novamente a separação da região oscilatória em duas. Os mapas de parâmetros, no entanto, trazem informações adicionais a respeito do que ocorre dentro da bifurcação. Observa-se que, na região oscilatória de menor área a amplitude varia pouco e nota-se que são observadas somente oscilações de período 1, simples. Na região oscilatória expandida permanece a tendência de variação da morfologia ao longo de $\{U, \rho\}$. É interessante na proposição de um novo modelo que propriedades presentes em versões anteriores sejam contempladas na nova formulação. Dessa forma é importante notar que o

novo modelo manteve a característica oscilatória, como se observou durante a análise de estabilidade e conservou as propriedades básicas dos diagramas de parâmetros apresentados na Figura 10. Além disso, a nova proposição permite a variação direta das constantes de formação e oxidação do veneno catalítico e avaliação do papel dessas constantes nas características gerais do oscilador.

A Figura 11 mostra oscilações de potencial φ , recobrimento θ e concentração c , para o modelo modificado com constantes de bloqueio e oxidação iguais a 1. As condições de potencial aplicado e resistência foram $U = 300$ e $\rho = 120$ e o resultado como um todo diz respeito a um dos conjuntos de valores $\{U, \rho\}$ apresentados na Figura 10 B e D. Nota-se que os ciclos de potencial apresentam uma oscilação de amplitude alta que contém cerca de 10 oscilações de amplitude pequena (1^{10}). O perfil do recobrimento com veneno é essencialmente semelhante ao de φ . A concentração, no entanto, não demonstra oscilações de baixa amplitude. Dessa forma, pode-se afirmar que as oscilações de pequena amplitude estão relacionadas a uma dinâmica intrínseca às duas primeiras variáveis.

Figura 11 – Oscilações das variáveis φ , θ e c obtidas com o modelo modificado potenciostático usando k_{bloq} e k_{ox} iguais a 1. Os valores de $\{U, \rho\}$ foram $\{300, 120\}$.

A Figura 12 apresenta oscilações de potencial φ , obtidas com o uso do modelo modificado e com $U = 300$, $\rho = 120$ e $k_{\text{ox}} = 1$, para diferentes valores da constante de bloqueio superficial. Nota-se que o aumento da constante de velocidade de bloqueio pouco influencia

na oscilação de grande amplitude, mas promove o aumento do número de oscilações de baixa amplitude. Além disso, a frequência dessas oscilações, que corresponde ao inverso do tempo entre um máximo e outro, também aumenta com k_{bloq} . Finalmente observa-se que a variação da constante de oxidação do veneno k_{ox} apresenta comportamento semelhante.

Figura 12 - Oscilações da variável φ obtidas com o modelo modificado potencioestático usando k_{ox} igual a 1 e diversos valores de k_{bloq} . Os valores de $\{U, \rho\}$ foram $\{300, 120\}$.

Os resultados apresentados nas Figura 11 e 12, em conjunto, mostram que a variação das constantes de bloqueio e liberação da superfície tem influência direta na dinâmica do recobrimento com veneno catalítico e, conseqüentemente, o aumento de seus valores promove o aumento do número de oscilações de baixa amplitude e da frequência oscilatória dessas. A presença de oscilações de modo misto no modelo potencioestático dificulta, no entanto, uma análise mais detalhada do papel das constantes nas propriedades oscilatórias.

Neste ponto encerra-se o estudo dos modelos potencioestáticos e em seguida é descrito um estudo aprofundado apenas do modelo modificado em regime galvanostático.

Modelo galvanostático

2.1.5 Análise da frequência de Hopf galvanostática para o novo modelo

Em casos simplificados é possível fazer uma análise analítica de modelos oscilatórios, com o uso de ferramentas matemáticas da teoria de sistemas dinâmicos, e prever como propriedades oscilatórias tais como frequência e amplitude serão função de parâmetros existentes no modelo. A análise da frequência de Hopf é feita inicialmente construindo-se a matriz jacobiana. No caso do modelo estudado observa-se que a variável concentração é praticamente constante e o sistema pode ser reduzido para apenas duas equações diferenciais ordinárias representando a evolução do potencial φ e do recobrimento com veneno θ , de acordo com as equações E2.1. 1 e E2.1. 5.

Constrói-se então a matriz jacobiana que corresponde às derivadas parciais do modelo:

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta f}{\delta \varphi} & \frac{\delta f}{\delta \theta} \\ \frac{\delta g}{\delta \varphi} & \frac{\delta g}{\delta \theta} \end{pmatrix} \quad \text{E2.1. 20}$$

$$\begin{pmatrix} \frac{-c \cdot (1 - \theta)}{\epsilon} \cdot \frac{\delta k(\varphi)}{\delta \varphi} & \frac{c \cdot k(\varphi)}{\epsilon} \\ \frac{-k_{ox} \theta \exp\left[\frac{\varphi - \varphi_0}{b}\right]}{b} & -k_{bloq} - k_{ox} \exp\left[\frac{\varphi - \varphi_0}{b}\right] \end{pmatrix} \quad \text{E2.1. 21}$$

Na condição de Hopf, o traço da matriz é igual a zero e temos a igualdade:

$$\begin{aligned} \frac{-c.(1-\theta)}{\epsilon} \cdot \frac{\delta k(\varphi)}{\delta \varphi} - k_{bloq} \\ - k_{ox} \exp\left[\frac{\varphi - \varphi_0}{b}\right] = 0 \end{aligned} \quad \text{E2.1. 22}$$

$$\frac{-c.(1-\theta)}{\epsilon} \cdot \frac{\delta k(\varphi)}{\delta \varphi} = k_{bloq} + k_{ox} \exp\left[\frac{\varphi - \varphi_0}{b}\right] \quad \text{E2.1. 23}$$

Além disso, como o jacobiano é avaliado na condição de estado estacionário podemos usar simplificações advindas de igualar as equações E2.1. 1 e E2.1. 5 a zero:

$$\frac{-ck(\varphi_{EE})(1-\theta_{EE}) + j}{\epsilon} = 0 \rightarrow \frac{ck(\varphi_{EE})}{\epsilon} = \frac{j}{\epsilon(1-\theta_{EE})} \quad \text{E2.1. 24}$$

E

$$\begin{aligned} k_{bloq}(1-\theta_{EE}) - k_{ox} \theta_{EE} \exp\left[\frac{\varphi_{EE} - \varphi_0}{b}\right] \\ = 0 \end{aligned} \quad \text{E2.1. 25}$$

$$\frac{-k_{ox} \theta_{EE} \exp\left[\frac{\varphi_{EE} - \varphi_0}{b}\right]}{b} = \frac{-k_{bloq}(1-\theta_{EE})}{b} \quad \text{E2.1. 26}$$

A matriz jacobiana já com as considerações de estado estacionário fica:

$$\begin{pmatrix} k_{bloq} + k_{ox} \exp\left[\frac{\varphi_{EE} - \varphi_0}{b}\right] & \frac{j}{\epsilon(1-\theta_{EE})} \\ \frac{-k_{bloq}(1-\theta_{EE})}{b} & -\left(k_{bloq} + k_{ox} \exp\left[\frac{\varphi_{EE} - \varphi_0}{b}\right]\right) \end{pmatrix} \quad \text{E2.1. 27}$$

E o determinante fica:

$$\frac{j k_{bloq}}{\epsilon b} - \left(k_{bloq} + k_{ox} \exp\left[\frac{\varphi_{EE} - \varphi_0}{b}\right]\right)^2 \quad \text{E2.1. 28}$$

Isolando em termos de k_{bloq} :

$$k_{ox} \exp \left[\frac{\varphi_{EE} - \varphi_0}{b} \right] = \frac{k_{bloq} (1 - \theta_{EE})}{\theta_{EE}} \quad \text{E2.1. 29}$$

$$\Delta = \frac{j k_{bloq}}{\epsilon b} - \left(k_{bloq} + \frac{k_{bloq} (1 - \theta_{EE})}{\theta_{EE}} \right)^2 \quad \text{E2.1. 30}$$

$$\Delta = \frac{j k_{bloq}}{\epsilon b} - k_{bloq}^2 \left(\frac{\theta_{EE} + (1 - \theta_{EE})}{\theta_{EE}} \right)^2 \quad \text{E2.1. 31}$$

$$\Delta = \frac{j k_{bloq}}{\epsilon b} - k_{bloq}^2 \left(\frac{1}{\theta_{EE}} \right)^2 \quad \text{E2.1. 32}$$

A frequência de Hopf, ω , elevada ao quadrado é dada por¹:

$$\omega^2 = \frac{j k_{bloq}}{\epsilon b} - k_{bloq}^2 \left(\frac{1}{\theta_{EE}} \right)^2 \quad \text{E2.1. 33}$$

Observa-se que há duas contribuições para a variação da frequência, uma positiva associada à corrente aplicada e outra negativa associada à constante de adsorção.

$$\frac{d(\omega^2)}{d k_{bloq}} = \frac{j}{\epsilon b} - 2 k_{bloq} \left(\frac{1}{\theta_{EE}} \right)^2 \quad \text{E2.1. 34}$$

É possível fazer uma estimativa do valor do recobrimento estacionário que geraria compensação no aumento da frequência. Usando os valores $\epsilon = 0,001$, $b = 7,14$, já utilizados na análise numérica, e o valor de corrente $j = 0,714$, o primeiro termo de E2.1. 34 assume magnitude de 100:

$$2 k_{bloq} \left(\frac{1}{\theta} \right)^2 = 100 \quad \text{E2.1. 35}$$

$$\theta = \sqrt[2]{\frac{k_{bloq}}{50}} \quad \text{E2.1. 36}$$

Com um valor de k_{bloq} igual a 6,5, θ assume um valor de 0,36. Ou seja, o valor de theta estacionário teria que ser menor que 0,25 para que se observasse decréscimo da frequência com o aumento de k_{bloq} .

2.1.6 Resultados numéricos

Para iniciar um paralelo com resultados experimentais, partiu-se então para a análise do modelo galvanostático modificado. Este era composto das mesmas equações utilizadas na versão potencioestática (E2.1. 1-3 e E2.1. 5), substituindo, no entanto, o termo de potencial pelo de corrente aplicada, como se vê nas equações E1. 1 e E1. 2.

Diagramas de estabilidade, morfologia, frequência e amplitude foram construídos como descrito anteriormente. No caso galvanostático, porém, os parâmetros variados foram a corrente aplicada, e o valor das constantes k_{bloq} e k_{ox} . A Figura 13 mostra os resultados dessa análise.

Uma análise geral dos quadros na Figura 13 mostra que a região de bifurcação definida pela análise de estabilidade (A e B) corresponde exatamente à região oscilatória definida pelos outros mapas numéricos. A análise de morfologia apresentada em (C e D) revelou que somente oscilações simples de período morfológico-1 são observadas na condição galvanostática.

Tratando especificamente dos mapas de amplitude e frequência nota-se tendências semelhantes em ambas as classes de mapas. O aumento de k_{bloq} e k_{ox} está associado ao aumento da frequência das oscilações e à diminuição de sua amplitude. De fato, quando comparamos os mapas de amplitude e frequência para ambas constantes nota-se que eles correspondem à imagem negativa um do outro.

Figura 13 - Mapas galvanostáticos identificando como as propriedades oscilatórias do modelo novo serão função da corrente aplicada e as constantes de adsorção (à esquerda) e dessorção do veneno catalítico (à direita). (A,B) Diagramas de estabilidade, (C,D) Mapas de morfologia, (E,F) Mapas de frequência e (G,H) Mapas de amplitude

O resultado apresentado pela frequência e amplitude é de grande importância e algumas previsões podem ser feitas a seu respeito. O processo de adsorção, da forma como foi modelado neste trabalho, faz com que a constante de adsorção traga incluída em si o valor da concentração da espécie precursora do veneno. Dessa forma, uma das previsões deste trabalho é que, no caso de reações auto-envenenantes, comuns em eletrocatalise, o aumento da concentração da espécie orgânica leve ao aumento da frequência oscilatória. Tal resultado foi observado experimentalmente por Sitta e colaboradores, por exemplo, durante o estudo de oscilações na reação de etileno-glicol¹⁹.

Outra maneira de alterar o valor da constante de envenenamento é através de modificações superficiais. Em eletrocatalise é comum a introdução de um segundo e até mesmo terceiro metal na composição do eletrodo de trabalho para promover reações específicas⁴⁴. Neste caso, Perini, um aluno atual de nosso grupo tem estudado comparativamente eletrodos de platina e ligas PtSn para a reação oscilatória de ácido fórmico. Perini e colaboradores observaram que a adição de estanho à composição do eletrodo gera como resultado final oscilações com menor frequência⁴⁵. Tal resultado foi interpretado como sendo consequência da menor velocidade de envenenamento que a liga apresenta.

Finalmente a forma escolhida de avaliar o efeito de diferentes constantes de adsorção neste trabalho foi através do estudo de oscilações comparando diferentes moléculas orgânicas. Reações de metanol e etanol, devido à maneira distinta como essas moléculas interagem com a superfície de platina, possuirão velocidades de auto-envenenamento da superfície distintas.

2.1.7 Avaliando propriedades de séries temporais

Na seção anterior foi avaliado como a frequência e amplitude oscilatórias são funções das constantes de adsorção e oxidação do veneno catalítico. Observou-se, nos mapas de parâmetros calculados, uma correlação positiva entre a frequência oscilatória e as constantes de velocidade, e uma correlação negativa no caso da amplitude. Para um entendimento superior de como as constantes de velocidade atuam nas séries temporais é interessante, no entanto, avaliar outras propriedades oscilatórias. Para tanto serão apresentadas, nos próximos parágrafos, algumas grandezas representativas em sistemas oscilatórios.

Durante um ciclo oscilatório, os valores de potencial do eletrodo percorrem uma região definida pela amplitude oscilatória, entre um certo mínimo e máximo de potencial. O valor mínimo acontece quando o processo de envenenamento tem velocidade expressiva, enquanto o máximo de potencial está associado a uma taxa significativa de liberação da superfície com respeito ao veneno catalítico. Entre os valores de mínimo e máximo pode-se

definir valores médios de potencial que identificam o comportamento global da série temporal, como ficará claro nos próximos parágrafos.

Existem diferentes formas de avaliar o potencial médio do eletrodo numa série temporal oscilatória. Utilizou-se neste trabalho duas metodologias para realizar essa análise. O potencial médio integral $\varphi_{m,integral}$ foi calculado através da integração da série de potencial durante um ciclo oscilatório e consequente divisão pelo intervalo de tempo entre um máximo e o seguinte.

$$\varphi_{m,integral} = \frac{\int_t^{t+período} \varphi(t) dt}{período} \quad E2.1. 37$$

Essa grandeza é bastante representativa do comportamento médio da série temporal já que avalia a quantidade de tempo que o eletrodo passa em cada faixa de potencial. No contexto eletroquímico experimental, em que a série temporal sofre uma alteração gradual de suas propriedades ao longo do tempo em função do lento e irreversível acúmulo de um bloqueante superficial²⁶, o potencial médio integral tem sido usado para avaliar qualitativamente a velocidade desse processo⁴⁶ e comparar sistemas com diferentes velocidades de bloqueio irreversível²⁷. Em contextos tecnológicos, como o das células à combustível atuando em regime oscilatório, o potencial médio integral ditará o rendimento do dispositivo.

O potencial médio aritmético $\varphi_{m, aritm.}$ foi calculado através da simples média dos valores de máximo e mínimo de potencial durante o ciclo oscilatório:

$$\varphi_{m,aritm.} = \frac{\varphi_{máximo} + \varphi_{mínimo}}{2} \quad E2.1. 38$$

Esta grandeza é menos informativa que o valor integrado, mas seu conhecimento, em conjunto com o da amplitude das oscilações, determina a região de valores de potencial em que as oscilações são desenvolvidas. No que segue, ficará demonstrado também como a comparação entre o valor de potencial médio aritmético e integral pode fornecer informações sobre a morfologia da série temporal.

A Figura 14 mostra, para o modelo modificado em regime galvanostático, a evolução do potencial e do recobrimento em condições típicas de constante de bloqueio baixa ($k_{bloq} = 1$) e elevada ($k_{bloq} = 6$), utilizando-se um mesmo valor de k_{ox} igual a 1. Nota-se, nas séries de

potencial, que o principal efeito do aumento da velocidade de envenenamento é o aumento do potencial de mínimo das oscilações, associado à diminuição da amplitude oscilatória e aumento da frequência. A análise do recobrimento mostra, em geral, encolhimento da região de valores onde as oscilações se desenvolvem.

Figura 14 – Evolução temporal do potencial do eletrodo φ , potencial médio integral $\varphi_{m,integral}$ e aritmético $\varphi_{m,aritm.}$ para A) $k_{bloq} = 1$; B) $k_{bloq} = 6$. Nas figuras C e D é representada a evolução do recobrimento com veneno para $k_{bloq} = 1$ e $k_{bloq} = 6$, respectivamente.

Importante ressaltar também que, para valores baixos de k_{bloq} , nota-se uma assimetria apreciável nas escalas de tempo de ascensão e decréscimo do potencial, sendo que o sistema passa mais tempo na parte ascendente da curva, conferindo, dessa forma, uma morfologia não-harmônica ao ciclo oscilatório. Com o aumento da constante de envenenamento as escalas de tempo de bloqueio e liberação da superfície se tornam mais próximas e as oscilações passam a ter um perfil harmônico.

Como discutido anteriormente, o valor médio integral representa o valor de potencial ao longo do qual a série temporal passa a maior parte do tempo. Quando comparamos graficamente, na Figura 14, os valores médios integral e aritmético, percebe-se que para a condição de constante de adsorção pequena (A), a diferença entre essas grandezas é substancial. Isso acontece porque durante o ciclo oscilatório o potencial assume valores inferiores aos de $\varphi_{m,aritm.}$ durante uma fração maior de tempo. No caso apresentado em (B) a série temporal é quase-harmônica e a distribuição de tempo passado acima e abaixo da média aritmética é parecida, fazendo com que a média integral se aproxime desse valor.

Assim, percebe-se que a diferença entre os valores médio integral e aritmético pode informar sobre a morfologia das oscilações. Tal resultado pode não parecer importante à primeira vista, já que no caso apresentado a comparação visual é imediata, mas constitui ferramenta importante para avaliar alterações morfológicas num conjunto grande de séries temporais, obtidos, por exemplo, para vários valores de k_{bloq} como se demonstrará adiante. Além disso, ao longo de uma série oscilatória experimental, a morfologia das oscilações também pode sofrer alterações que seriam passíveis de avaliação através da metodologia proposta.

Finalmente, para formalizar o uso dessa ferramenta e torná-la quantitativa é importante normalizar a diferença entre $\varphi_{m,aritm.}$ e $\varphi_{m,integral}$ pela amplitude das oscilações. Isso porque a diminuição da diferença entre essas duas grandezas poderia ser simples consequência da diminuição da amplitude oscilatória observada na Figura 14 B, por exemplo. A Tabela 2 mostra que, no caso em que $k_{bloq} = 1$, a diferença entre os potenciais médios é de 12,7 que corresponde a 14,4% da amplitude oscilatória observada. Quando a constante de adsorção assume o valor 6, a diferença entre os potenciais cai para 0,4 e corresponde a 3,5% da magnitude da amplitude. Assim, nota-se um decréscimo real da diferença entre $\varphi_{m,aritm.}$ e $\varphi_{m,integral}$ que se relaciona com a alteração da morfologia, de não-harmônica para harmônica.

Tabela 2 - Valores do potencial médio aritmético ($\varphi_{m,aritm.}$), potencial médio integral ($\varphi_{m,integral}$), amplitude e a razão entre essas grandezas para oscilações galvanostáticas típicas com constante de adsorção igual a 1 ou 6.

	(Figura 14A)	(Figura 14B)
$\varphi_{m, aritm.}$	83.8	122.5
$\varphi_{m, integral}$	71.1	122.1
Amplitude	89.0	11.4
$(\varphi_{m, aritm.} - \varphi_{m, integral}) / amp$	14.4%	3.5%

A Figura 15 traz séries temporais de potencial e recobrimento obtidas para um mesmo valor de $k_{bloq} = 1$, mas agora para duas condições distintas de k_{ox} . Nota-se que o aumento do valor dessa constante de 1 para 20 promove o aumento da frequência oscilatória e atua tanto na diminuição do potencial de máximo como no aumento do potencial de mínimo. O comportamento do recobrimento frente ao aumento da constante de oxidação é análogo ao observado para k_{bloq} , na Figura 15.

Figura 15 - Evolução temporal do potencial do eletrodo ϕ , potencial médio integral $\phi_{m,integral}$ e aritmético $\phi_{m,aritm.}$ para A) $k_{ox} = 1$; B) $k_{ox} = 20$. Nas figuras C e D é representada a evolução do recobrimento com veneno para $k_{ox} = 1$ e $k_{bloq} = 20$, respectivamente.

A variação da constante de oxidação também revelou alteração na morfologia oscilatória. É possível estabelecer a comparação entre $\phi_{m,aritm.}$ e $\phi_{m,integral}$ para a situação apresentada na Figura 15. No caso em que k_{ox} é igual 1 a situação corresponde à já apresentada na Tabela 2 e a diferença normalizada entre os potenciais é de 14,4%. Já quando k_{ox} assume o valor de 20 essa diferença é de 3,9%. Novamente, de não-harmônica para harmônica.

Tabela 3 - Valores do potencial médio aritmético ($\phi_{m,aritm.}$), potencial médio integral ($\phi_{m,integral}$), amplitude e a razão entre essas grandezas para oscilações galvanostáticas típicas com constante de oxidação igual a 1 ou 20.

	k_{ox} 1 (Figura 15A)	k_{ox} 20 (Figura 15B)
$\phi_{m, aritm.}$	83.8	86.4
$\phi_{m, integral}$	71.1	85.8
Amplitude	89,0	15,3
Diferença normalizada	14,4%	3,9%

De forma geral os resultados obtidos usando-se condições extremas das constantes de oxidação e adsorção mostraram que o aumento da velocidade dessas reações leva a aumento da frequência oscilatória e diminuição da amplitude. Além disso, observou-se um aumento do caráter harmônico das séries temporais. A razão entre os potenciais médios aritmético e integral diminuiu com o aumento das constantes e seu valor normalizado pela amplitude revelou-se grandeza importante para avaliação quantitativa da morfologia oscilatória.

Os gráficos que seguem foram obtidos fazendo-se a variação individual de k_{bloq} e k_{ox} . Quando a primeira constante era manipulada, a segunda era fixada no valor 1, e vice versa. Amplitude oscilatória, frequência e os valores de potencial médio foram analisados em função da variação dos valores dessas constantes. Os valores de potencial aritmético e integral foram avaliados segundo a metodologia descrita anteriormente.

Como previsto pelos mapas de parâmetros, observa-se na Figura 16A o aumento de k_{bloq} e k_{ox} promove o aumento da frequência oscilatória e, em geral, a diminuição da amplitude oscilatória, com exceção de uma pequena faixa de valores baixos de k_{bloq} . Além disso, vê-se na Figura 16B que o efeito de k_{bloq} na frequência oscilatória é mais expressivo que o exercido pela variação de k_{ox} .

Figura 16 – Evolução da frequência oscilatória em função de k_{bloq} (A), k_{ox} (B); Evolução da amplitude oscilatória em função de k_{bloq} (C) k_{ox} (D); Evolução do potencial do eletrodo φ , potencial médio integral $\varphi_{\text{m,integral}}$ e aritmético $\varphi_{\text{m,aritm.}}$ para k_{bloq} (E) e k_{ox} (F).

A Figura 16E,F mostra a dependência dos potenciais de mínimo, máximo, e médios em função dos valores das constantes de velocidade. Nota-se que o aumento das taxas de bloqueio e oxidação leva eventualmente ao fechamento da região oscilatória. A observação feita na seção anterior a respeito do efeito das constantes de velocidade na diferença entre os potenciais médios é formalizada na figura. Observa-se, agora para uma ampla faixa de valores de k_{bloq} e k_{ox} que o aumento do valor dessas constantes faz a diferença $\phi_{m,aritm.}$ e $\phi_{m,integral}$ diminuir. Como argumentado anteriormente, a diferença se dá por uma assimetria entre o ciclo oscilatório ascendente e descendente, que está relacionada a uma série temporal não-harmônica, e a Figura 16E,F revela que com o aumento das constantes de velocidade as oscilações passam a ter um caráter mais harmônico. A Figura 16G,H mostra o valor da diferença entre os potenciais médios normalizada pela respectiva amplitude oscilatória e revela um decréscimo contínuo dessa grandeza indicando de fato alteração na morfologia oscilatória.

2.1.8 Variações impostas a k_{bloq} e k_{ox}

Para avaliar o efeito específico das constantes de adsorção e oxidação do veneno catalítico nas regiões de ascensão e descida do potencial durante o ciclo oscilatório foi proposto um experimento de simulação em que, num certo momento durante o cálculo da série temporal, o valor de uma dessas constantes era variado deliberadamente. O momento de transição era escolhido de tal forma que a série temporal se encontrasse numa posição de mínimo ou máximo.

A Figura 17A mostra um exemplo desse procedimento. No exemplo, a série temporal é calculada até o tempo de transiente usando-se o valor de k_{bloq} igual a 0,66. A partir desse momento, o valor da constante é deliberadamente aumentado (para o valor 6, no exemplo específico) e dá-se continuidade à integração do sistema. O resultado é uma série temporal de potencial como se mostra na Figura 17 B.

Figura 17 – A) Variação imposta a k_{bloq} B) Resposta do potencial do eletrodo em face à perturbação.

Foram realizados saltos nos valores de k_{bloq} e k_{ox} para diferentes valores finais e avaliado o primeiro ciclo após o transiente. A Tabela 4 mostra os intervalos de valores utilizados nesse experimento.

Tabela 4 – Tabela de valores de k_{bloq} e k_{ox} utilizados na simulação de transientes de constantes de velocidade.

	k_{bloq}	k_{ox}
Variando k_{bloq}	0,5 a 6 em intervalos de 0,5	1
Variando k_{ox}	1	0,2 a 20 em intervalos de 0,2 e 2.

A Figura 18 mostra o resultado da aplicação dessa metodologia para variações nas condições de adsorção e oxidação do veneno catalítico a partir do mínimo e também para o máximo das séries temporais. Na escala de tempo, 0 marca o momento em que a transição é efetuada.

Façamos uma análise individual dos resultados. Na Figura 18 A nota-se que o aumento gradual da constante de adsorção antecipa a subida de potencial. O aumento do envenenamento neste caso faz com que o potencial se eleve mais rapidamente para compensar a diminuição da atividade do eletrodo, que é função do número de sítios livres. Na Figura 18 B, vê-se que o efeito de k_{bloq} é atrasar a queda de potencial e antecipar o valor no qual a série

temporal passa por um mínimo. Os resultados mostrados estão em sintonia com aquilo já observado na seção 3 em que foi notado o aumento da região de valores de potencial onde as oscilações irão acontecer.

Figura 18 – A) Efeito da variação de k_{bloq} na região de potencial ascendente. B) Efeito da variação de k_{bloq} na região de potencial descendente. C) Efeito da variação de k_{ox} na região de potencial ascendente. D) Efeito da variação de k_{ox} na região de potencial descendente.

Na Figura 18 C observa-se que a variação da constante de oxidação não apresenta influência ao longo da maior parte da curva ascendente de potencial. Apenas nos instantes finais nota-se que o valor máximo de potencial é reduzido com o aumento de k_{ox} . Na Figura 18 D, no entanto, a influência do aumento do valor da constante se faz notar desde os primeiros instantes de transiente fazendo com que a velocidade da queda de potencial seja acentuada.

Em resumo, dadas condições iniciais iguais de recobrimento com veneno catalítico e concentração da espécie eletroativa, o aumento da constante de adsorção antecipou o processo de subida do potencial a partir do ponto de mínimo e atrasou sua descida, a partir do ponto de

máximo. A variação da constante de oxidação do veneno não teve influência apreciável na curva ascendente de potencial, porém, no ramo descendente um aumento de k_{ox} levou a um aumento da velocidade de queda.

Como nosso foco neste trabalho tem sido particularmente o estudo da região ascendente de potencial, que é a maior responsável pela diferença de frequências oscilatórias em sistemas eletrocatalíticos experimentais, segue uma análise detalhada de outras grandezas que são alteradas. A Figura 19 mostra, em conjunto com uma ampliação do transiente de k_{bloq} a partir do mínimo de potencial em (A), como a derivada do potencial (B), o recobrimento com adsorvente (C) e a corrente faradaica serão função do aumento da constante de adsorção.

Na discussão anterior identificou-se a correlação entre a constante de adsorção e a consequente elevação na velocidade de aumento do potencial, como implícito na Figura 19 A. Em (B) é possível observar diretamente essa relação. Este tipo de gráfico tem sido utilizado por Perini e colaboradores para avaliar qualitativamente a velocidade de envenenamento em reações oscilatórias eletroquímicas acontecendo sobre ligas de platina e metais não-nobres⁴⁵.

Figura 19 – A) Efeito da variação de k_{bloq} na região ascendente de potencial. B) Efeito de k_{bloq} na taxa de variação do potencial em função do potencial, durante a curva ascendente. C) Evolução do recobrimento em função de k_{bloq} . D) Evolução da corrente faradaica em função de k_{bloq} .

A Figura 19 C apresenta a relação entre a evolução do recobrimento com veneno e o aumento de k_{bloq} e corrobora a expectativa de que a velocidade de envenenamento final, observada após integração das equações, guarda relação direta com a constante de velocidade. Finalmente, a Figura 19 D revela que, associado ao aumento da cobertura com o adsorbato, ocorre uma diminuição da atividade do eletrodo, medida pela corrente faradaica.

É digno de nota o fato de que as curvas apresentadas em C e D revelam comportamento quase linear em regiões de tempo próximas do transiente e que sua dependência com k_{bloq} nessa região seja bastante regular, ou seja, aumento/decréscimo contínuo em função do aumento da constante. Tal comportamento leva naturalmente à ideia de que o ponto de mínimo de potencial, onde o transiente passa a ter efeito, tem alguma característica especial. Para avaliar as características desse ponto, segue uma abordagem analítica.

2.1.9 Metodologia para avaliar o envenenamento aparente

No ponto de mínimo do potencial temos:

$$C \frac{d\varphi}{dt} = I - I_F = 0 \quad \text{E2.1. 39}$$

Na condição de mínimo, nota-se que o valor da corrente faradaica iguala o da corrente total aplicada. Utilizando-se uma dependência simples da atividade com o número de sítios livres, já utilizada na construção do modelo, tem-se:

$$I = I_F = k_{atv} \cdot c \cdot (1 - \theta) \quad \text{E2.1. 40}$$

Essa expressão implica que a velocidade de oxidação da molécula orgânica é proporcional a uma constante intrínseca de atividade k_{atv} , que pode depender do potencial, à concentração da espécie eletroativa c , e ao número de sítios livres $(1 - \theta)$.

Podemos usar essa condição para determinar uma relação entre a constante de oxidação e a corrente I .

$$c \cdot k_{atv} = \frac{I}{(1 - \theta)} \quad \text{E2.1. 41}$$

Avaliando agora a segunda derivada do potencial temos:

$$C \frac{d^2\varphi}{dt^2} = - \frac{dI_F}{dt} \quad \text{E2.1. 42}$$

Logicamente, essa expressão vale também para a condição de mínimo de potencial. Utilizando a expressão para I_F obtida anteriormente ficamos com:

$$C \frac{d^2\varphi}{dt^2} = k_{atv} \cdot c \cdot \frac{d\theta}{dt} \quad \text{E2.1. 43}$$

Nota-se que a velocidade de envenenamento, representada pela derivada de θ , é proporcional à derivada segunda de φ . Substituindo a constante de atividade k_{atv} , temos:

$$C \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = \frac{I}{(1 - \theta)} \times \frac{d\theta}{dt} \quad \text{E2.1. 44}$$

Quando a velocidade de oxidação do veneno não é elevada, é possível descrever a variação do recobrimento apenas com o uso de termos de adsorção:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ad}(1 - \theta) \quad \text{E2.1. 45}$$

Essa expressão implica que a velocidade de envenenamento é diretamente proporcional ao número de sítios livres. A suposição de que a oxidação do veneno catalítico é desprezível no ponto de mínimo pode ser corroborada empiricamente pela observação na Figura 18 de que a constante de oxidação praticamente não influencia a região ascendente da curva oscilatória.

A substituição resulta em:

$$C \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = \frac{I}{(1 - \theta)} \times k_{bloq}(1 - \theta) \quad \text{E2.1. 46}$$

$$C \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = k_{bloq} \times I \quad \text{E2.1. 47}$$

Descobriu-se, dessa forma, uma expressão que relaciona diretamente a constante de envenenamento com a derivada segunda do potencial, no ponto de mínimo.

2.1.10 Validação

Na seção anterior foi determinada uma expressão que avalia a constante de envenenamento experimental em função da derivada segunda do potencial. Nesta seção faremos a validação do método utilizando séries temporais calculadas diretamente do modelo. A metodologia utilizada foi calcular curvas de evolução temporal do potencial para diferentes valores de k_{bloq} , da mesma forma como mostrado na Figura 19, e salvar os pontos da curva ascendente na memória do computador. As curvas salvas eram então importadas no software e submetidas a um processo de interpolação e avaliação da respectiva derivada segunda em função do tempo, para tempo de transiente tendendo a zero, exemplificada na Figura 20.

Figura 20 – Exemplo de curva relativa à derivada segunda do potencial para o valor final de k_{bloq} igual a 6.

A importância da metodologia utilizada é a de garantir que qualquer série temporal, incluindo resultados obtidos numericamente ou experimentalmente receba o mesmo tratamento. No caso específico desta seção utilizamos resultados numéricos para fins de validação da metodologia.

A equação 4.11, delineada na seção anterior, foi adaptada para corresponder às características do sistema eletroquímico modelado. Nesse caso a capacitância C foi substituída pelo valor ε , e o valor de corrente, I , utilizado em todos os casos foi de 0,8. A equação resultante ficou:

$$k_{bloq}^{ap} = \frac{\varepsilon}{I} \cdot \frac{d^2\varphi}{dt^2} \quad \text{E2.1. 48}$$

O valor da derivada segunda registrado anteriormente era então inserido na equação acima para extrair um valor de k_{bloq} aparente. O valor de k_{bloq}^{ap} foi então comparado com o valor original de k_{bloq} utilizado na simulação. O resultado é apresentado na Figura 21.

Figura 21 – Relação entre o valor de k_{bloq} inserido no modelo, e o valor aparente calculado usando a equação 4.12

O resultado mostra uma dependência linear entre o valor da constante aparente, calculado, e o valor de k_{bloq} utilizado na integração das equações. De forma geral, o gráfico valida a metodologia aplicada para determinação da constante de envenenamento.

2.1.11 Dependência com a corrente aplicada:

Atingimos a seguinte expressão após várias considerações:

$$C \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = k_{bloq} \times I \quad \text{E2.1. 49}$$

Dentre as considerações feitas está:

$$C \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = k_{atv} \cdot c \cdot \frac{d\theta}{dt} \quad \text{E2.1. 50}$$

Mesclando as duas expressões e lembrando que o resultado obtido será válido para a condição de mínimo de potencial temos:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{k_{bloq}}{k_{atv} c} \times I \quad \text{E2.1. 51}$$

Lembrando que taxas maiores de aumento de θ estão associadas a frequências oscilatórias superiores, chegamos à relação entre corrente aplicada e frequência oscilatória.

$$freq \sim \text{envenenamento} \sim I \quad \text{E2.1. 52}$$

Essa relação fenomenológica entre frequência oscilatória e corrente aplicada é observada em diversos sistemas eletrocatalíticos oscilatórios. Em particular, explica os resultados de Perini que mostrou que num eletrodo Pt3Sn o envenenamento é 11 vezes mais lento que platina, e que o aumento de corrente faz esse valor diminuir para 2^{45} .

2.1.12 Conclusões parciais

Nesta seção foi mostrado um estudo comparativo entre o modelo original existente na literatura e uma nova formulação que incorpora diretamente as etapas cinéticas de adsorção e dessorção oxidativa de um veneno catalítico.

Observou-se que a nova formulação mantém algumas tendências mostradas nos mapas potencioestáticos como a evolução do período morfológico em função da resistência, e o aumento da amplitude em função do potencial. A análise de estabilidade revelou, por outro lado, a possibilidade de degenerescência no número de regiões oscilatórias.

A análise do modelo galvanostático mostrou que apenas oscilações simples são observadas para a nova formulação e determinou que o aumento das constantes de velocidade associadas ao veneno fazem a frequência das oscilações aumentar e sua amplitude ser reduzida.

2.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA AS REAÇÕES DE METANOL E ETANOL

2.2.1 Procedimento experimental

Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) utilizando solução aquosa de HClO_4 $0,1\text{molL}^{-1}$ (Merck 99,99%) como eletrólito, preparadas com água MilliQ e utilizando uma célula eletroquímica convencional que continha um eletrodo de trabalho de platina com área de $0,8\text{cm}^2$, um contra-eletrodo de platina de elevada área superficial e um eletrodo reversível de hidrogênio imerso no eletrólito. Previamente aos experimentos eletroquímicos, a condição de limpeza do eletrodo de trabalho e do eletrólito era testada com o uso de uma voltametria cíclica sem a presença dos orgânicos. Após isso, adicionava-se o orgânico de interesse (metanol ou etanol J.T. Baker 99%) à célula até atingir a concentração de trabalho e os estudos eletroquímicos tinham início.

Detalhes específicos dos experimentos realizados serão fornecidos ao longo do texto e, no que segue, será dada uma apresentação geral das técnicas utilizadas. O estudo da oxidação oscilatória de metanol e etanol foi realizado utilizando-se três abordagens distintas. A técnica de voltametria cíclica, na qual o potencial do eletrodo é variado linearmente entre dois valores, inicial e final, a certa velocidade de varredura foi utilizada para comparar a atividade dos orgânicos.

Curvas potenciostáticas, em que o potencial do eletrodo é fixado em um valor e se acompanha a evolução temporal da corrente desenvolvida nele foram utilizadas para avaliar qualitativamente o envenenamento do eletrodo. Para tanto, inicialmente polarizava-se o potencial do eletrodo em $1,1\text{V}$ durante 1minuto para remoção de eventuais espécies adsorvidas, principalmente CO. Após era realizado um salto para o potencial de interesse e a curva potenciostática era coletada durante 5min. O procedimento era então repetido usando um valor distinto de potencial aplicado que estaria compreendido no intervalo entre $0,9$ e $0,4\text{V}$ em intervalos de $0,05\text{V}$.

Finalmente, curvas galvanostáticas, obtidas quando se faz fluir uma quantidade fixa de corrente através do eletrodo, foram levantadas para avaliar o comportamento dinâmico de

metanol e etanol em diferentes concentrações. As curvas foram coletadas para diversos valores de corrente aplicada e o seguinte pré-tratamento foi observado para sua obtenção: inicialmente o eletrodo era submetido a uma voltametria cíclica de 10 ciclos a 50mVs^{-1} entre os potenciais de 0,05 e 1,5V. Após isso, o potencial era fixado em 50mV durante 1min e em seguida o valor desejado de corrente aplicada era imposto. Repetia-se então este procedimento utilizando outros valores de corrente sempre iniciando o conjunto de experimentos em correntes elevadas e gradativamente diminuindo.

2.2.2 Resultados oscilatórios

A Figura 22 apresenta oscilações de potencial durante a oxidação de metanol ou etanol nas concentrações de $0,05\text{molL}^{-1}$ (A,D), $0,1\text{molL}^{-1}$ (B,E) e 1molL^{-1} (C,F), obtidas para diversos valores de corrente aplicada. Em termos gerais algumas semelhanças podem ser notadas entre os diversos conjuntos apresentados. Uma dada curva sempre inicia com um aumento contínuo e monótono dos valores de potencial, cuja duração se expande durante o chamado *tempo de indução*. Ao longo das séries, o tempo de indução aumenta com a diminuição da corrente aplicada.

Segue então a emergência de oscilações de potencial e durante o intervalo de tempo em que elas existem há uma mudança contínua no perfil dos ciclos com gradual aumento da amplitude e período oscilatórios. O tempo de oscilação em geral aumenta com a diminuição dos valores de corrente, com exceção dos menores valores em alguns dos casos estudados. Finalmente observa-se um gradual aumento do valor médio do potencial ao longo do tempo para todos os experimentos, o qual foi explicado na literatura por um acúmulo de óxidos e ânions e que eventualmente leva o sistema a uma condição em que deixa de oscilar e segue para a região de potenciais em que há formação de óxidos.

Figura 22 – Oscilações galvanostáticas durante a oxidação de metanol, à esquerda, e etanol, à direita. As concentrações dos orgânicos utilizados foram (A, B) de $5 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$, (C,D) $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$, (E,F) 1 molL^{-1} .

Iniciando a discussão específica dos resultados de metanol nota-se que a dinâmica das curvas apresentadas nas Figuras 1 A, B e C tem início com oscilações de morfologia 1^0 ,

período próximo a 1s e amplitude começando em zero e crescendo para 200mV nos primeiros ciclos. Com o passar do tempo oscilações de morfologia mais complexa como 1^1 , 1^2 , 1^3 podem surgir, sendo mais comuns para valores de corrente elevados e concentração de metanol menor.

Na Figura 22B nota-se que o decréscimo da corrente de 0,7 para 0,6 e 0,5 dá origem a uma divisão na região oscilatória, separação essa que ficará completamente definida para o valor de concentração de 1molL^{-1} . O resultado mostrado na Figura 22C é equivalente aquele observado por Krausa e Vielstich⁴³, em que há duas regiões oscilatórias distintas numa mesma série temporal, a primeira contendo oscilações harmônicas de período próximo a 1s e amplitude inferior a 200mV e a segunda com ciclos de período próximo a 10s e amplitude superior a 300mV.

O conjunto da Figura 22 A – C revela que o aumento da concentração de metanol leva a oscilações mais simples e faz aumentar os limites inferiores e superiores de corrente nas quais o fenômeno se manifesta. A separação das regiões oscilatórias é função da concentração de metanol e da corrente aplicada.

A Figura 22 D – F apresenta os resultados oscilatórios obtidos durante a reação de etanol. As séries temporais em geral iniciam na região de período de indução e observa-se que esse período decresce com o aumento da corrente aplicada. O comportamento oscilatório geral não é significativamente influenciado pela concentração da espécie, e em todos os casos apenas oscilações simples foram observadas, sendo que para algumas condições pequenas modulações eram observadas na região de potências elevadas do ciclo oscilatório. O aumento da concentração de etanol, no entanto, leva a um aumento considerável dos valores de corrente em que oscilações são observadas.

Numa primeira comparação com os resultados mostrados para metanol observa-se que no caso da molécula de 2 carbonos as escalas de tempo do experimento, como se observa nas abscissas dos gráficos, são relativamente superiores. Esse fato, aliado ao número de ciclos relativamente pequeno observado para etanol nos menores valores de corrente aplicada faz com que o período temporal das oscilações dessa molécula seja em média 10 vezes superior ao observado para metanol. Ou seja, a frequência das oscilações de metanol é em média 10 vezes superior.

Além disso a amplitude das oscilações orbita a faixa de valores de 0,1V até 0,4V, enquanto que para etanol valores típicos estão situados entre 0,3V e 0,5V.

2.2.3 Transientes de potencial

O conjunto dos resultados experimentais apresentados revelou que a reação de metanol desenvolve oscilações de potencial com período temporal e amplitude inferiores às observadas para etanol. Por outro lado, o estudo de simulação numérica mostrou que o aumento do valor da constante de adsorção levou a um aumento da frequência e diminuição da amplitude oscilatória. É possível, tentativamente, pensar em uma correlação entre essas observações e com base nessa hipótese, planejar experimentos para investigar a relação entre a velocidade de envenenamento nas reações de metanol e etanol e suas respectivas propriedades oscilatórias.

Experimentos para avaliar a velocidade de envenenamento de eletrodos de paládio frente à reação de etileno-glicol foram introduzidos em nosso grupo por Salmazo e Sitta⁴⁷. Neste trabalho foi utilizada uma metodologia semelhante à utilizada pelos pesquisadores, e que foi descrita na seção de materiais e métodos.

A Figura 23 mostra curvas potenciostáticas obtidas para metanol e etanol nas concentrações de $0,1\text{molL}^{-1}$ e 1molL^{-1} de acordo com procedimento descrito anteriormente. Observa-se de forma geral que os valores de corrente iniciam elevados e decrescem ao longo do tempo com exceção dos potenciais compreendidos entre 0,8 e 0,9V.

Figura 23 – Transientes de potencial obtidos após salto de polarização começando em 1.1V e avaliando diversos valores finais de polarização. Os experimentos foram realizados com metanol, à esquerda, e etanol, à direita. As concentrações utilizadas foram, para (A,C) $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$ e para (B,D) 1 molL^{-1} .

Nas Figura 23 A e B são mostradas as curvas obtidas para metanol nas concentrações de $0,1$ e 1 molL^{-1} respectivamente. Observa-se que para potenciais inferiores a $0,8 \text{ V}$ o valor da corrente no final do transiente (5min) decai rapidamente com a diminuição do potencial. Já para etanol, Figura 23 C e D o decréscimo só passa a ser expressivo em potenciais inferiores a $0,7 \text{ V}$.

Além de aspectos relacionados à difusão de reagentes até a superfície do eletrodo, a diminuição do valor da corrente ao longo do tempo também está associada ao envenenamento gradual da superfície por CO e outras espécies carbonáceas oriundas das reações parciais de metanol e etanol. Dessa forma o fato de que a corrente final de etanol decresce mais lentamente com o potencial, quando se compara com o caso de metanol indica que a taxa de envenenamento para a última molécula é mais expressiva.

Para tentar avaliar qualitativamente o efeito das diferentes velocidades de envenenamento fez-se, para cada uma das curvas apresentadas na Figura 23, a razão entre o valor da corrente após 5 minutos de transiente e a corrente máxima atingida nesse experimento. A Figura 24 A e B mostra o resultado para os dois valores de concentração utilizada. Nas Figura 24 C e D são apresentados voltamogramas cíclicos obtidos com velocidade de varredura de $0,05\text{Vs}^{-1}$, para metanol e etanol nas concentrações de interesse.

Figura 24 – (A,B) Razão entre a corrente de máximo e a corrente de mínimo para diversos valores de potencial, durante saltos potenciostáticos obtidos para metanol e etanol nas concentrações de 10^{-1}molL^{-1} e 1molL^{-1} . (C,D) Voltamogramas cíclicos obtidos a 50mVs^{-1} durante a oxidação de metanol e etanol nas concentrações de 10^{-1}molL^{-1} e 1molL^{-1} .

As Figura 24 A e B apresentam comportamento semelhante e serão discutidas em conjunto. Nota-se que para a maioria dos potenciais estudados, com exceção de 0,8 e 0,75V a razão entre corrente mínima e máxima é maior para etanol do que metanol. Esse resultado

formaliza a ideia de que o envenenamento para etanol é mais lento, principalmente quando se avalia potenciais abaixo de 0,7V. Uma consequência desse envenenamento mais lento pode ser observada nas voltametrias cíclicas apresentadas em C e D durante as varreduras negativas de potencial, em que os valores de corrente para etanol se estendem para potenciais menores que metanol em aproximadamente 0,1 V.

2.2.4 Conclusões parciais

Os resultados experimentais mostraram que as oscilações de período simples durante a oxidação de metanol apresentam em geral, frequência superior e amplitude inferior que aquelas desenvolvidas durante a oxidação oscilatória de etanol.

Experimentos potencioestáticos revelaram que o envenenamento do eletrodo em potenciais baixos é relativamente rápido e uma análise comparativa mostrou que esse processo é mais rápido no caso de metanol.

Os resultados voltamétricos corroboraram a conclusão anterior, como observado durante a varredura negativa de potencial, em que a atividade do eletrodo frente à oxidação de etanol se estende até potenciais 0,1V menos positivos que os observados para metanol.

2.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O EFEITO DOS ÂNIONS

2.3.1 Contextualização

Durante o período de doutorado foi desenvolvido um trabalho em conjunto com a, então, aluna de iniciação científica Graziela da Costa Alves Ferreira, a respeito da influência da adição de um ânion específico no ambiente eletroquímico, para a reação oscilatória de oxidação de metanol. O ânion, além de fazer parte do eletrólito suporte e ser, portanto, um portador de carga em solução, garantindo a passagem de corrente elétrica, pode desempenhar diversos outros papéis, como discutido na introdução. Nesse trabalho, especificamente, foi de nosso interesse entender como sua função de bloqueante superficial influenciaria propriedades oscilatórias como frequência, amplitude e duração total. O estudo adquiriu duas vertentes, uma teórica e outra experimental.

O estudo teórico foi o primeiro a amadurecer³⁷ e teve como metodologia utilizar um modelo da reação oscilatória de metanol existente na literatura⁴⁸, e modificá-lo através da incorporação de uma isoterma de adsorção que representava como o recobrimento do ânion na superfície do eletrodo aumentava em função do aumento da concentração da espécie e do potencial aplicado. As conclusões do trabalho foram de que o aumento da influência do ânion leva, em geral, a uma diminuição da região de parâmetros em que oscilações são observadas e a uma diminuição da frequência oscilatória da reação de metanol. Esse segundo efeito foi interpretado como função do bloqueio da superfície por ânion que leva a uma diminuição do número de sítios livres e, consequentemente, diminuição das velocidades de reações específicas envolvidas durante a oxidação de metanol, como, por exemplo, a oxidação de CO.

O estudo experimental exigiu maior dedicação de tempo, mas eventualmente produziu publicação²⁷ com resultados importantes e generalizantes sobre o efeito de ânions em reações oscilatórias eletroquímicas. Os experimentos realizados são de mérito total da pesquisadora Graziela e consistiram na montagem de um sistema eletroquímico convencional para a reação de oxidação de metanol em eletrodo de platina policristalina, de forma semelhante à descrita na seção 2.2 desta Tese. Além do eletrólito suporte HClO_4 $0,1\text{molL}^{-1}$ cuja concentração foi

sempre a mesma em todos os experimentos, era também adicionado à solução eletrolítica quantidades definidas do ânion trifluorometanosulfonato (TFMSA). Essa espécie é conhecida por se adsorver de forma simples sobre platina bloqueando sítios livres, sem processos de transferência de carga envolvidos.

Minha participação nesse estudo foi através do acompanhamento do trabalho da aluna no laboratório, tratamento de dados utilizando as ferramentas numéricas demonstradas na seção 2.1 desta Tese e através da elaboração de um esquema conceitual e derivação de equações para explicar e generalizar o efeito experimental observado para a adição do ânion. Como o foco deste documento tem sido a exploração de fenômenos gerais em sistemas eletroquímicos oscilatórios fez-se a opção de contemplar o segundo trabalho, em detrimento do teórico que tem escopo mais limitado.

No que segue, alguns resultados experimentais selecionados são mostrados para introduzir os principais efeitos que o ânion promove nas oscilações eletroquímicas de metanol e demonstrar o uso das ferramentas numéricas para entendimento do sistema.

2.3.2 Resultados experimentais e tratamento de dados

A Figura 25 apresenta um conjunto de curvas galvanostáticas obtidas para o valor de corrente aplicada de 0,4mA durante a eletroxidação de metanol em platina, para quatro condições de influência do ânion. O conjunto apresentado é representativo do efeito geral do ânion, observado para outros valores de corrente, e.g. 0,3, 0,5 e 0,6mA, também estudados neste trabalho. Na figura, as curvas foram deslocadas no eixo da ordenada para facilitar a visualização das escalas temporais associadas ao desenvolvimento das oscilações.

Figura 25 – Oscilações galvanostáticas obtidas com corrente aplicada de 0,4mA para a reação de metanol $0,1\text{molL}^{-1}$ em platina policristalina. Eletrólito suporte HClO_4 $0,1\text{molL}^{-1}$. As concentrações de ânion apresentadas foram 0, 0,01, 0,1 e $0,5\text{molL}^{-1}$.

Começando a descrição da Figura 25 com comportamentos gerais, observa-se que as séries temporais iniciam com um processo de evolução lenta do potencial, de maneira não-oscilatória, ao longo do chamado período de indução, como já observado na seção anterior. Esse tempo de indução tem seu maior valor na situação em que o ânion está ausente, e a adição crescente da espécie no ambiente eletroquímico leva ao decréscimo daquela quantidade. A Tabela 5 detalha a diminuição exponencial do tempo de indução em função da composição do eletrólito. Eventualmente, comportamento oscilatório nos valores de potencial emerge. Nota-se, neste caso, que o tempo que o sistema passa desenvolvendo oscilações é reduzido com o aumento da concentração de ânion, como se pode observar na Tabela 5. Além disso, a complexidade observada para o sistema puro, na forma de evolução da morfologia oscilatória de 1^1 , 1^2 , 1^3 e modo-misto, é completamente eliminada quando se adiciona a espécie no meio eletroquímico. Finalmente o sistema atinge uma região de potenciais elevada o suficiente e as oscilações chegam a um final.

Tabela 5 - Valores do período de indução e tempo total oscilatório em função da concentração do ânion para experimentos oscilatórios obtidos a 0,4mA.

[Ânion] / molL ⁻¹	0	0,01	0,1	0,5
Período de indução / s	89	27	7,8	6,1
Tempo oscilando / s	566	246	35	27

Nas seções anteriores foi desenvolvida a idéia de que os valores de potencial médio aritmético e integral podem trazer informações importantes a respeito do formato das oscilações. As ferramentas desenvolvidas naquela ocasião foram utilizadas para avaliar as séries temporais obtidas durante a oxidação de metanol na presença de ânions para as diversas condições de corrente aplicada estudadas. A Figura 26 traz o resultado para as séries obtidas a 0,4mA, apresentadas anteriormente. Nela os pontos de máximo das séries temporais estão representados em preto, enquanto o valor médio aritmético está em vermelho, e o integral em azul.

Figura 26 – Em cinza, destaque na região de oscilações simples obtidas nas mesmas condições indicadas na Figura 25 para as concentrações de ânion de A) 0; B) 0,01; C) 0,1 e D) 0,5 molL⁻¹. Os pontos em preto representam os valores de máximo e mínimo durante os ciclos oscilatórios ao longo das séries temporais. Em azul é mostrada a evolução do potencial médio integral e em vermelho o comportamento do potencial médio aritmético.

A grande diferença que se nota ao comparar os resultados apresentados na Figura 26 com a abordagem de simulação numérica, apresentada em seção anterior, é a de que, no caso experimental, tanto as séries temporais como as grandezas médias e pontos de extremo evoluem ao longo do tempo. Observa-se, na figura, que o valor de potencial de máximo das oscilações e o valor médio integral sempre aumentam ao longo do tempo de experimento, enquanto a tendência do potencial de mínimo e do valor aritmético não é bem definida.

Além disso, um fato que se revelará importante para análises posteriores é o de que as oscilações têm início e final aproximadamente nos mesmos valores de potencial médio integral, 0,71 e 0,75 respectivamente, para todas as condições de concentração de ânion

utilizada. Esse comportamento curioso e completamente inesperado, em conjunção com a observação de que o tempo total oscilatório é reduzido quando da adição do ânion, revela que o efeito da espécie é acelerar a passagem do sistema através da região oscilatória. Essa conclusão fenomenológica será investigada na próxima seção através de uma abordagem analítica.

Quando se compara o comportamento do potencial médio aritmético (vermelho) e integral (azul) na Figura 26, nota-se em (A) que na ausência do ânion aditivo as duas grandezas são quase coincidentes. Como descrito anteriormente, a grandeza integral descreve aproximadamente a distribuição de tempo para cada região de valores de potencial, e o fato de as duas curvas se sobreporem indica alto grau de harmonicidade no formato das oscilações.

A Figura 27 mostra mapas que sintetizam as informações mais importantes coletadas neste estudo para séries temporais coletadas em 4x4 condições distintas de corrente aplicada e concentração do ânion. Em (A) é apresentado o comportamento do período de indução e em (B) o tempo total oscilatório. Os quadros C e D correspondem a velocidades de variação do potencial e foram obtidos através de um ajuste linear das respectivas variáveis. Assim, (C) traz a velocidade de variação do potencial durante o período de indução e (D) a velocidade de aumento do potencial médio integral. Em cada um dos mapas as magnitudes das variáveis foram normalizadas pelo respectivo valor máximo e a escala normal de cores é apresentada do lado direito.

Figura 27 – Mapas representando a dependência de A) período de indução; B) tempo de duração das oscilações; C) velocidade de variação do potencial no tempo de indução e D) velocidade de variação do potencial médio durante o desenvolvimento das oscilações para 4 x 4 condições de corrente aplicada e concentração de ânion.

Na Figura 27 A e B nota-se que o período de indução e o tempo total oscilatório estão diretamente correlacionados, e esses valores decrescem com o aumento da concentração do ânion e da corrente aplicada. Já a velocidade de variação do potencial nessas duas regiões apresenta comportamento inverso e seus valores aumentam com corrente e ânion. O resultado apresentado generaliza as idéias discutidas na Figura 26, formalizando o resultado de que menores tempos de indução e de duração oscilatórios estão associados a maior velocidade de variação do potencial.

2.3.3 Derivação analítica

Novamente, iniciando com a equação do circuito equivalente temos que a corrente total I , é constituída da soma de processos faradaicos e capacitivos:

$$I = I_F + I_C \quad \text{E2.3. 1}$$

E lembrando que a corrente capacitiva corresponde à velocidade de variação do potencial multiplicada pela capacidade C tem-se:

$$I - I_F(t) = C \frac{d\varphi(t)}{dt} \quad \text{E2.3. 2}$$

O comportamento não estacionário neste modelo corresponde à evolução, a longo prazo, de uma variável importante, no caso o potencial, dessa forma é necessário transformar a expressão E2.3. 3 de tal forma que ela passe a representar comportamentos médios. Para tanto definimos valor médio de uma grandeza como dado pela integral:

$$a_m = \frac{\int_{t_1}^{t_2} a \cdot dt}{t_2 - t_1} \quad \text{E2.3. 3}$$

é introduzir o potencial do eletrodo como uma variável com comportamento oscilatório descrito por uma função periódica $f_{\text{periódica}}$, que sofre uma alteração gradual de seu valor médio φ_m :

$$\varphi(t) = \varphi_m(t) + f_{\text{periódica}}(t) \quad \text{E2.3. 4}$$

Substituindo essa expressão na equação obtém-se:

$$I - I_F(t) = C \left(\frac{d\varphi_m(t)}{dt} + \frac{df_{\text{periódica}}(t)}{dt} \right) \quad \text{E2.3. 5}$$

Definindo arbitrariamente dois tempos t_1 e t_2 que podem corresponder, por exemplo, a dois pontos de máximo em regiões distintas da série oscilatória, tem-se que t_2 equivale a soma de t_1 e um múltiplo inteiro do período oscilatório.

$$t_2 = t_1 + n \cdot \text{período oscilatório} \quad \text{E2.3. 6}$$

Fazendo a integração da equação E2.3. 5 de t_1 a t_2 e normalizando pelo intervalo de tempo tem-se:

$$\frac{\int_{t_1}^{t_2} (I - I_F(t)) \cdot dt}{t_2 - t_1} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} C \left(\frac{d\varphi_m(t)}{dt} + \frac{df_{periódica}(t)}{dt} \right) \cdot dt}{t_2 - t_1} \quad \text{E2.3. 7}$$

$$I - \frac{\int_{t_1}^{t_2} I_F(t) \cdot dt}{t_2 - t_1} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} C \left(\frac{d\varphi_m(t)}{dt} \right) \cdot dt}{t_2 - t_1} \quad \text{E2.3. 8}$$

O resultado da primeira integral, do lado esquerdo da equação E2.3. 8, dividido pelo intervalo de tempo corresponde, por definição, ao valor médio da corrente faradaica. A integral de uma grandeza diferencial, apresentada do lado direito é de fácil resolução:

$$I - (I_F)_m = C \frac{\varphi_m(t_2) - \varphi_m(t_1)}{t_2 - t_1} \quad \text{E2.3. 9}$$

Observando que o termo do lado direito da equação E2.3. 9 corresponde à variação do valor médio do potencial num dado intervalo de tempo temos:

$$I - (I_F)_m = C \frac{\Delta\varphi_m}{\Delta t} \quad \text{E2.3. 10}$$

A expressão E2.3. 10 mostra que o comportamento não-estacionário ($\Delta\varphi_m/\Delta t \neq 0$) em uma série temporal eletroquímica oscilatória se relaciona a um desbalanço entre a atividade média do eletrodo $(I_F)_m$ e o valor de corrente exigido pelo aparelho. No caso específico dos ânions, descrito acima, observa-se que a variação do potencial médio é sempre positiva. Além disso, o aumento da concentração do ânion aumenta a velocidade com que o potencial médio é alterado. Dessa forma segundo a expressão E2.3. 10 o efeito da presença de quantidades cada vez maiores de ânion pode ser entendido como uma gradual desativação da reação de eletroxidação de metanol, como se observa na equação E2.3. 11.

$$I - (I_F)_m \downarrow = C \frac{\Delta\varphi_m}{\Delta t} \uparrow \quad \text{E2.3. 11}$$

Na faixa de potenciais em que oscilações ocorrem, acima de 0,3V, o eletrodo se encontra acima do potencial de carga zero, e assume um excesso de carga positiva. Nessa condição a adsorção de ânions é favorecida levando a um bloqueio da superfície pela espécie. Em geral a adsorção de ânions pode ser descrita por uma isoterma de Langmuir, que relaciona a quantidade adsorvida à concentração da espécie em solução (conc.) e a um termo exponencial que incorpora o efeito do afastamento do potencial do eletrodo em relação ao valor de referência.

$$\frac{\theta_{\hat{a}nion}}{1 - \theta_{\hat{a}nion}} = conc. \cdot e^{\left(\frac{nF}{RT}(\varphi - \varphi_0)\right)} \quad \text{E2.3. 12}$$

Em termos gerais a adsorção de ânions ocorrerá com maior intensidade em potenciais elevados e a quantidade adsorvida será tanto maior quanto maior a concentração de ânions em solução. Um dos efeitos fundamentais dos ânions é, portanto, bloquear parte da superfície do eletrodo, inibindo reações de eletroxidação. Podemos propor essa inibição como sendo proporcional ao número de sítios livres e considerando somente o efeito do bloqueio por ânions nesta abordagem, pode-se escrever a seguinte expressão para a atividade do eletrodo:

$$(I_F)_m = k(1 - \theta_{\hat{a}nion})_m \quad \text{E2.3. 13}$$

Substituindo esta expressão em E2.3. 11, temos:

$$I - k(1 - \theta_{\hat{a}nion})_m = C \frac{\Delta\varphi_m}{\Delta t} \quad \text{E2.3. 14}$$

A expressão final estabelece a relação de proporcionalidade entre o recobrimento médio do eletrodo com ânion e a velocidade de variação de φ_m . Dado que o recobrimento é proporcional à concentração como mostrado em E2.3. 12, explica-se finalmente o resultado apresentado na Figura 27, em que se observou aumento da velocidade de variação do potencial médio em função do aumento da concentração de ânion no eletrodo.

Como discutido anteriormente, os valores de potencial médio no início e final das séries temporais são relativamente independentes das condições de corrente aplicada e

concentração de ânion. Dessa forma, intuitivamente, espera-se que o sistema que tenha maior valor de variação do potencial médio transiente entre os potenciais limites mais rapidamente e em consequência o tempo oscilatório total é menor. Essa lógica, em conjunto com a observação de que uma maior adsorção do ânion leva a um maior valor de $(\Delta\phi_m / \Delta t)$ explica a diminuição do tempo oscilatório com o aumento da concentração de ânion.

2.3.4 Conclusões parciais

O estudo do efeito do ânion TFMSA na oxidação oscilatória de metanol revelou que sua presença leva à diminuição do tempo de indução necessário para o surgimento das oscilações e diminuição da duração total das oscilações. Os mapas de corrente e composição da solução mostram uma correlação positiva entre tempo de indução e oscilatório e uma correlação negativa entre essas grandezas e as respectivas velocidades de variação do potencial instantâneo e médio.

Através do desenvolvimento de equações avaliando a dependência do potencial médio com grandezas importantes do sistema foi possível determinar que a velocidade de aumento do potencial médio está relacionada a um desbalanço entre a corrente aplicada e o valor médio da corrente faradaica. A expressão final atingida mostra que é esperado que maiores valores de concentração com ânion levem a maiores velocidades para o potencial médio fazendo com que o sistema acesse mais rapidamente a região de potenciais em que oscilações são observadas.

3. CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foi estudado, através de experimentos, simulação e análise numérica, o efeito de bloqueantes superficiais no comportamento oscilatório de algumas reações eletroquímicas importantes.

O estudo do bloqueante superficial que participa diretamente do ciclo oscilatório revelou, no âmbito teórico, duplicação do número de bifurcações encontradas em regime potencioestático quando as velocidades de bloqueio pelo veneno e de sua oxidação eram aumentadas. A mesma variação nas velocidades produziu aumento da frequência oscilatória e diminuição da amplitude oscilatória para o modelo em regime galvanostático.

Ferramentas numéricas desenvolvidas permitiram avaliar o grau de harmonicidade das séries temporais galvanostáticas e determinar que essa propriedade diminui com o aumento das velocidades de reação relacionadas ao veneno catalítico. Desenvolveu-se também uma metodologia para avaliar a velocidade de envenenamento aparente partindo de um conjunto de séries temporais obtidas em condições específicas.

No âmbito experimental, as reações oscilatórias de metanol e etanol sobre platina foram estudadas. Observou-se, para metanol, oscilações com frequência superior e amplitude inferior às encontradas no caso de etanol. Experimentos para avaliar a velocidade de auto-envenenamento foram propostos, e determinaram que esse processo é mais rápido para a reação de metanol corroborando assim a conclusão teórica de que a constante de envenenamento e a frequência oscilatória estão diretamente relacionadas, e estas se relacionam inversamente à amplitude.

Finalmente, o estudo de um bloqueante que atua como espectador, sem participar diretamente do ciclo oscilatório mostrou que o efeito da adição de um ânion em ambiente eletroquímico é o de reduzir o tempo de indução das oscilações e o tempo total que o sistema passa oscilando. Através de derivação analítica correlacionou-se a concentração do ânion aditivo ao aumento da velocidade de variação do potencial médio.

5. REFERÊNCIAS

- ¹ Strogatz, S. H. “Nonlinear dynamics and chaos” Perseus books, Cambridge, 1994.
- ² Hillborn, R. “Chaos and nonlinear dynamics” Oxford University Press, New York, 2000.
- ³ Kondepudi, D.; Prigogine, I. “Modern thermodynamics from heat engines to dissipative structures” John Wiley & Sons, Chichester, 2007.
- ⁴ Varela, H. *Ciência e Cultura*, 63, 2011, pp23-25.
- ⁵ Prigogine, I.; Nicolis, G.; Babloyantz, A. *Physics Today*, 25, 1972, pp23-28.
- ⁶ Prigogine, I.; Babloyantz, A.; Nicolis, G. *Physics Today*, 25, 1972, pp38-44.
- ⁷ Prigogine, I. “Time, Structure and Fluctuations”, Nobel Lecture, 1977.
- ⁸ Gray, P.; Scott, S. K. “Chemical oscillations and instabilities”, Oxford University Press, New York, 1990.
- ⁹ Ertl, G. “Reaction at surfaces: From atoms to complexity”, Nobel Lecture, 2007.
- ¹⁰ Hudson, J. L.; Tsotsis T. T., *Chemical Engineering Science*, 49, 1994, pp1493-1572.
- ¹¹ Koper, M. T. M.; “Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems” in: *Advances in Chemical Physics*, Prigogine, I.; Rice, S. A. (Eds), John Wiley & Sons, Inc, 1996, vol. 92 pp. 161-298.
- ¹² Krischer, K. “Chapter 2: Nonlinear dynamics in electrochemical systems” in: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Alkire, R. C.; Kolb, D. M., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, vol. 8, pp89-208.
- ¹³ Hudson, J. L.; Bassett, M. R., *Reviews in Chemical Engineering*, 7, 1991, pp109-170.
- ¹⁴ Koper, M. T. M.; Sluyters, H. H., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 303, 1991, pp65-72.
- ¹⁵ Zhang, J.; Datta, R., *Journal of the electrochemical society*, 149, 2002, A1423-A1431.
- ¹⁶ Okamoto, H., *Electrochimica Acta*, 37, 1992, pp37-42.
- ¹⁷ Samjeské, G.; Miki, A.; Osawa, M. *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 2007, pp15074-15083.
- ¹⁸ Boscheto, E.; Batista, B. C.; Lima, R. B.; Varela, H., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 642, 2010, pp17-21.
- ¹⁹ Sitta, E.; Nascimento, M. A.; Varela, H. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 2010, pp15195-15206.
- ²⁰ Cuesta, A. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 2006, pp13332-13333.

- ²¹ Batista, E. A.; Malpass, G. R. P.; Motheo, A. J.; Iwasita, T., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 571, 2004, pp273-282.
- ²² Housmans, T. H. M.; Wonders, A. H.; Koper, M. T. M., *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 2006, pp10021-10031.
- ²³ Lee, J.; Eickes, C.; Eiswirth, M.; Ertl, G., *Electrochimica Acta*, 47 (2002) pp2297-2301.
- ²⁴ Martins, A. L.; Batista, B. C.; Sitta, E.; Varela, H., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19, 2008, pp679-687.
- ²⁵ Boscheto, E.; Batista, B. C.; Lima, R. B.; Varela, H., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 642, 2010, pp17-21.
- ²⁶ Nagao, R.; Sitta, E.; Varela, H., *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 2010, pp22262-22268.
- ²⁷ Ferreira, G. C. A.; Batista, B. C.; Varela, H., *Plos One*, 7, 2012, e50145, pp1-11.
- ²⁸ Chen, S.; Schell, M.; *Electrochimica Acta*, 44, 1999, pp4773-4780.
- ²⁹ Han, L.; Ju, H.; Xu, Y., *International Journal of hydrogen energy*, 37, 2012, pp15156-15163.
- ³⁰ Carbonio, E. A.; Nagao, R.; Gonzalez, E. R.; Varela, H., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 2009, pp665-670.
- ³¹ Nagao, R.; Epstein, I. R.; Gonzalez, E. R.; Varela, H., *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 2008, pp4617-4624.
- ³² Silva, M. F.; Batista, B. C.; Boscheto, E.; Varela, H.; Camara, G. A., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23, (2012), pp831-837.
- ³³ Batista, B. C.; Varela, H., *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 2010, pp18494-18500.
- ³⁴ Nagao, R.; Cantane, D. A.; Lima, F. H. B.; Varela, H., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 2012, pp8294-8298.
- ³⁵ Nascimento, M. A.; Gallas, J. A. C.; Varela, H., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 2011, pp441-446.
- ³⁶ Sitta, E.; Batista, B.C.; Varela, H. *Chemical Communications*, 47, 2011, pp3775-3777.
- ³⁷ Batista, B.C.; Ferreira, G.C.A., Varela, H. *Journal of Physics: Conference Series*, 285, 2011, 012003 pp1-8.
- ³⁸ Batista, B. C.; Nascimento, M. A.; Varela, H. “Efeito do recobrimento de um veneno catalítico na dinâmica de osciladores eletroquímicos”, XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Bento Gonçalves, 2011.

- ³⁹ Koper, M. T. M.; Sluyters, J. H. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 371, 1994, pp149-159.
- ⁴⁰ Krischer, K. "Principles of temporal and spatial pattern formation in electrochemical systems" in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Conway, B.E.; Bockris, J. O'M., White, R. E. (Eds), Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999, vol. 32, pp.1-142.
- ⁴¹ Murray, J.D. "Mathematical Biology. I: An Introduction" Springer, New York, 2003.
- ⁴² Zhao, Y.; Wang, S.; Varela, H.; Gao, Q; Hu, X.; Yang, J.; Epstein, I. R., *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 2011, pp12965-12971.
- ⁴³ Krausa, M.; Vielstich, W., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 399, 1995, pp7-12.
- ⁴⁴ Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A. (Eds), "Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications", Wiley, Chichester, 2003, vol 2.
- ⁴⁵ Perini, N.; Sitta, E.; Angelo, A. C. D.; Varela, H., *Catalysis Communications*, 30, 2013, pp23-26.
- ⁴⁶ Cabral, M.F.; Nagao, R.; Sitta, E.; Eiswirth, M.; Varela, H. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 2013, pp1437-1442.
- ⁴⁷ Salmazo, D., *Monografia de conclusão de curso*, IQSC, 2011.
- ⁴⁸ Sauerbrei, S.; Nascimento, M.; Eiswirth, M.; Varela H. *Journal of Chemical Physics*, 132, 2010, 154901-1.