

- tinho Simões, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2327 (1982).
- <sup>17</sup> J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1729 (1976).
- <sup>18</sup> J. A. Connor, H. A. Skinner, *ACS Symp. Ser.* 1981, no. 155.
- <sup>19</sup> K. Prout, T. S. Cameron, R. A. Forder, *Acta Crystall.*, **B30**, 2290 (1974).
- <sup>20</sup> T. A. Albright, *Tetrahedron*, **38**, 1339 (1982).
- <sup>21</sup> J. A. Martinho Simões, J. L. Beauchamp, *Chem. Reviews* (em publicação) e refs. aí citadas.
- <sup>22</sup> Ver o artigo de revisão citado na nota 9.
- <sup>23</sup> M. S. Salema, Tese de Doutorado, Lisboa, 1984, e refs. aí citadas.
- <sup>24</sup> M. J. Calhorda, M. A. de C. T. Carrondo, A.R. Dias, A. M. T. S. Domingos, J. A. Martinho Simões, C. Teixeira, *Organometallics* (em publicação).
- <sup>25</sup> A. R. Dias, M. E. Minas da Piedade, M. S. Salema, J. A. Martinho Simões, resultados não publicados.
- <sup>26</sup> J. Halpern, *Pure Appl. Chem.*, **51**, 2171 (1979).
- <sup>27</sup> M. J. Calhorda, A. R. Dias, A. M. Galvão, J. A. Martinho Simões, *J. Organometal. Chem.* (em publicação).
- <sup>28</sup> *Chem. Eng. News*, **62**, 8 (1984).
- <sup>29</sup> Consultar, por exemplo, os exemplares das revistas *Organometallics* e *J. Am. Chem. Soc.* dos dois últimos anos.

## REVISÃO

### USOS E LIMITAÇÕES DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NA ANÁLISE DE REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA HOMOGÊNEAS E HETEROGÊNEAS.

Edson A. Ticianelli, Luis A. Avaca e Ernesto R. González

*Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo; Caixa Postal 369; 13.560 – São Carlos (SP).*

#### ABSTRACT

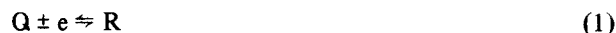
In this work, the competition between homogeneous and heterogeneous electron transfer in electrochemical processes are analyzed in the context of ECE/DISP and homogeneous redox catalysis mechanisms. For the ECE/DISP case, the theoretical treatments leading to several diagnostic criterias, are reviewed for three electrochemical techniques, namely, cyclic voltammetry, potential-step chronoamperometry and double-potential-step chronoamperometry. The main objective of this analysis is to establish the potentialities of each technique to identify the several kinetic possibilities of the ECE/DISP problem. In conclusion, a general procedure is proposed in order to apply the theoretical treatments to analyse experimental results.

#### 1. INTRODUÇÃO

Nos processos eletroquímicos são frequentes os exemplos de mecanismos em que estão envolvidas etapas de transferência de mais de um elétron a uma ou mais espécies que participam do conjunto global de reações. Porém, são bastante raros os casos onde está demonstrada a transferência simultânea de mais de um elétron para uma mesma espécie que participa de um determinado mecanismo. Em particular em Eletroquímica Orgânica tem-se observado que a transferência simultânea de dois elétrons para uma mesma molécula resulta bastante improvável devido à repulsão

eletrônica a qual não pode ser compensada por um simples aumento da solvatação<sup>1</sup>. Dessa forma, na maioria dos casos onde mais de um elétron está envolvido no processo eletroquímico, reações químicas estão normalmente intercaladas entre as várias etapas de transferência eletrônica.

Neste contexto, o conceito de mecanismo ECE (do inglês: Electrochemical, Chemical, Electrochemical) tem sido muito útil para explicar porque os processos de redução ou oxidação multieletrônicos tem sido tão frequentemente encontrados em eletroquímica. Genericamente, nesse mecanismo o produto de uma primeira reação de transferência eletrônica é envolvido numa reação química, formando um composto mais fácil de reduzir (ou oxidar) que a espécie inicial e levando a uma aparente transferência eletrônica simultânea de dois elétrons:



Entretanto, nos últimos anos, a segunda reação de transferência eletrônica desse mecanismo ECE (reação (3)) tem sido postulada como também possível em fase homogênea, através de uma reação do tipo:



Assim, a seqüência de reações (1), (2) e (3), correspondente ao clássico mecanismo ECE, tem sido substituída pela seqüência (1), (2) e (4) que constitui um mecanismo de desproporcionamento (DISP) uma vez que R e C estão num mesmo estado de oxidação.

Os mecanismos redox de catálise homogênea são um segundo exemplo em que a aparente transferência simultânea de vários elétrons é explicada com base na interpretação de reações homogêneas. Nesse caso o produto de uma reação eletrônica é envolvido numa reação de transferência eletrônica homogênea na qual o elétron recebido (ou transferido) do eletrodo é transferido (ou recebido) para um terceiro componente do sistema:



A espécie P é regenerada nas vizinhanças do eletrodo, resultando num ciclo catalítico em que a espécie Q atua como uma ponte de transferência de elétrons do eletrodo para a espécie R e vice-versa. O número total de elétrons que é transferido no ciclo, será o resultado da soma das várias etapas individuais, podendo atingir valores da ordem de 20, dependendo da magnitude da constante de velocidade da reação (6) e da concentração da espécie R<sup>2-8</sup>.

Por outro lado, particularmente em sistemas envolvendo substâncias orgânicas, a espécie S é eletroquimicamente instável, e pode ser reduzida (ou oxidada) na superfície do eletrodo e/ou em solução:



Dessa forma, também o mecanismo redox de catálise homogênea se insere na problemática já discutida no mecanismo ECE, em que uma reação de transferência eletrônica heterogênea (reação (7)) pode competir com uma reação equivalente em solução (reação (8)), ambas levando ao mesmo produto final (espécie T).

Os dois exemplos mencionados, que apresentam uma competição entre uma reação homogênea com uma heterogênea, tem sido intensivamente estudados para vários tipos de sistemas experimentais, particularmente em eletroquímica orgânica. Assim, dentro da problemática ECE/DISP, os seguintes tipos de reações já foram estudadas: a eletrohidrogenação de compostos aromáticos<sup>9-14</sup>, a carboxilação reductiva de compostos orgânicos insaturados<sup>15-17</sup>, a clivagem reductiva de haletos de arila<sup>18,19</sup>, etc. Por outro lado, nos processos redox de catálise homogênea, os sistemas experimentais mais comumente estudados são a redução de haletos orgânicos por radicais ânions aromáticos<sup>2-7</sup>, a redução de triorganohalogenmânios por 9,10-difenilantraceno e antraceno<sup>8</sup>, a redução de difenil-sulfeto por terfenilo<sup>20</sup>, etc.

Diversas técnicas eletroquímicas tem sido utilizadas para a realização desses estudos experimentais. Para isso, cada uma delas tem sido tratada teoricamente abordando especificamente o mecanismo na qual a competição reação heterogênea vs. reação homogênea está inserida.

No presente trabalho será feito um resumo dos principais desenvolvimentos teóricos para as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, cronoamperometria simples e cronoamperometria de duplo degrau de potencial. O problema será tratado especificamente para o caso ECE/DISP, considerando um processo global de redução (a transposição dos resultados para um processo de oxidação é imediata). O enfoque principal do trabalho está voltado espe-

cificamente à potencialidade que cada uma dessas três técnicas apresentam com relação ao estudo da competição entre a reação de transferência eletrônica homogênea e a reação de transferência eletrônica heterogênea que forma parte do mecanismo ECE/DISP.

## 2. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Na investigação da problemática ECE/DISP, o mecanismo completo com suas correspondentes constantes de velocidade, constantes de equilíbrio e potenciais de redução é descrito pelo seguinte esquema genérico de reações:



O problema principal é avaliar o grau de competição entre as reações (III) e (IV). Entretanto, muito pouco tem sido desenvolvido a respeito da solução geral do problema e portanto, sobre os casos em que as reações (III) e (IV) competem dentro de uma mesma situação experimental. No contexto de uma grande variedade de técnicas eletroquímicas, esse problema tem sido investigado para diversos casos limites do esquema global acima apresentado. A seguinte terminologia tem sido adotada para representar as várias situações limites:

ECE<sub>rev</sub>: o mecanismo é composto pelas reações (I), (II) e (III), com a reação (II) reversível;

ECE<sub>irr</sub>: idem ao caso anterior, porém com a reação (II) irreversível;

DISP 1: o mecanismo é composto pelas reações (I), (II) e (IV) com a reação (II) irreversível e etapa determinante de velocidade;

DISP 2: idem ao caso anterior, com a reação (II) reversível sendo a reação (IV) a etapa determinante de velocidade.

Adicionalmente, um outro tipo de situação limite tem sido incorporado a essas acima descritas. Esta é atingida quando as reações químicas são suficientemente rápidas para que um estado estacionário seja atingido através da competição mútua das velocidades de difusão com as das reações químicas<sup>1</sup>. O processo é então globalmente irreversível e corresponde a uma aparente transferência simultânea de dois elétrons.

O problema fundamental das análises teóricas, para as várias técnicas eletroquímicas, é determinar como as concentrações de A, B e C dependem do tempo (t) e da distância do eletrodo (x). A análise é então feita com base no seguinte esquema de equações diferenciais (difusão linear semi-infinita):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + k_d C_B C_C \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - k_d C_B C_C - k_b C_B + k_f C_C \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} - k_d C_B C_C + k_b C_B - k_f C_C \quad (11)$$

satisfazendo as condições iniciais e de contorno características do sistema experimental e da técnica eletroquímica que está sendo analisada. A seguir será apresentado um resumo dos principais resultados obtidos nas análises teóricas efetuadas para voltametria cíclica, cronoamperometria simples e cronoamperometria de duplo degrau de potencial que representam as técnicas mais usadas para a solução do problema ECE/DISP.

## II.1. Voltametria cíclica:

Para a voltametria cíclica<sup>1,11,21-23</sup> o conjunto de equações iniciais e de contorno é dado pelas seguintes expressões:

$$t = 0, x > 0: C_A = C_A^0, C_B = C_C = 0 \quad (12)$$

$$t > 0, x \rightarrow 0: C_A = C_A^0, C_B = C_C = 0 \quad (13)$$

$$t > 0, x = 0: \left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial C_B}{\partial x}\right) = 0, C_C = 0 \quad (14a)$$

$$C_A = C_B \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E^0)\right) \quad (14b)$$

onde  $C_A^0$  é a concentração inicial da espécie A na solução, E é o potencial do eletrodo de trabalho e  $E^0$  o potencial padrão de redução da espécie A.

O problema é calcular a expressão da corrente  $i = i_1 + i_2$  com  $i_1 = \text{FSD}_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)_{x=0}$  e  $i_2 = \text{FSD}_C \left(\frac{\partial C_C}{\partial x}\right)_{x=0}$  como função do potencial do eletrodo ( $S = \text{área do eletrodo}$ ).

Para facilitar a análise matemática do problema, os coeficientes de difusão das espécies A, B e C são supostos como iguais entre si ( $D_A = D_B = D_C = D$ ). Adicionalmente é feita a seguinte mudança de variáveis:

$$\tau = \frac{Fvt}{RT}, y = x \left(\frac{Fv}{RTD}\right)^{1/2}, a = \frac{C_A}{C_A^0}, b = \frac{C_B}{C_A^0}, c = \frac{C_C}{C_A^0},$$

$$\psi = \frac{i}{FS C_A^0 D^{1/2}} \left(\frac{Fv}{RT}\right)^{1/2}, \psi_1 = \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_{y=0}, \psi_2 = \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0},$$

$$\lambda = \frac{RTk}{Fv}, \lambda_D = \frac{RTk_d C_A^0}{Fv},$$

$k = k_f + k_b$ ,  $K = \frac{k_f}{k_b}$ ,  $\xi = -\left(\frac{F}{RT}\right)(E - E^0)$ , onde  $v$  é a velocidade de varredura do potencial. Assim sendo, o sistema de equações diferenciais com as condições iniciais e de contorno

no (Equações (9) - (14)), pode ser resumido no seguinte sistema de equações adimensionais:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial \tau}\right) = \frac{\partial^2 a}{\partial y^2} + \lambda_D bc \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial b}{\partial \tau}\right) = \frac{\partial^2 b}{\partial y^2} - \lambda(1+K)^{-1}(b - Kc) - \lambda_D bc \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \tau}\right) = \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \lambda(1+K)^{-1}(b - Kc) - \lambda_D bc \quad (17)$$

$$\tau = 0, y > 0: a = 1, b = c = 0 \quad (18)$$

$$\tau = 0, y \rightarrow \infty: a = 1, b = c = 0$$

$$\tau > 0, y = 0: \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial b}{\partial y}\right) = 0, c = 0 \quad (19a)$$

$$a = b \exp(-\xi) \quad (19b)$$

Esse conjunto de equações diferenciais representa a análise global da problemática ECE/DISP sem situá-la dentro do contexto dos mecanismos limites já mencionados anteriormente. Na verdade cada um dos casos limites resultam como casos particulares das equações (15) a (19).

Nos mecanismos  $ECE_{rev}$  e  $ECE_{irr}$  considera-se que a reação (IV) não contribui significativamente e portanto os termos  $\lambda_D bc$  das equações (15) - (17) podem ser desprezados com relação aos demais. O caso  $ECE_{rev}$  se manifesta quando  $K \rightarrow \infty$  (equilíbrio da reação II deslocado para a esquerda) e o  $ECE_{irr}$  quando  $K \rightarrow 0$  ( $k_f \rightarrow 0$ ). Por outro lado, no mecanismo DISP 1 considera-se que a reação (III) não é expressiva e que a reação II é irreversível e a etapa determinante de velocidade, podendo-se considerar que  $\lambda b \gg \lambda K(1+K)^{-1}$ . O DISP 2 corresponde à situação inversa do DISP 1 em que  $\lambda b \ll \lambda K(1+K)^{-1}$  sendo a reação (IV) a etapa determinante de velocidade e a reação (II) um pré-equilíbrio.

Sob essas condições limites as respostas em corrente do voltamograma cíclico não são grandezas muito úteis para serem medidas, uma vez que se tornam praticamente indistinguíveis entre si<sup>1</sup>. A atenção é então focalizada sobre os potenciais de pico da varredura catódica ( $E_p$ ).

Para os casos limites mencionados, a solução numérica das equações diferenciais características de cada situação, levou as seguintes expressões para  $E_p$  em função das diversas variáveis experimentais, para  $T = 29^\circ\text{C}$ ,  $E_p$  e  $E^0$  em volts e  $v$  em  $\text{Vs}^{-1}$ :

$$ECE_{rev}: E_p = E^0 - 0,068 + 0,06 \log |k^{1/2}/(1+K)| - 0,03 \log v \quad (20)$$

$$ECE_{irr}: E_p = E^0 - 0,068 + 0,06 \log k_b - 0,03 \log v \quad (21)$$

$$DISP: E_p = E^0 - 0,077 + 0,03 \log |k/(1+K)| - 0,03 \log v \quad (22)$$

$$DISP 2: E_p = E^0 - 0,065 + 0,02 \log (k_D/K) - 0,02 \log \frac{v}{C_A^0} \quad (23)$$

As equações acima mostram que os potenciais de pico  $E_p$ , quando graficados com relação ao logaritmo das variáveis experimentais  $v$  e  $C_A^0$  fornecem retas cujos coeficientes angulares são característicos de cada caso limite. Os valores dos coeficientes angulares são resumidos na Tabela I.

TABELA I

Coeficientes angulares teóricos para os vários casos limites. Voltametria cíclica.

	ECE <sub>rev</sub>	ECE <sub>irr</sub>	DISP 1	DISP 2
$\partial E_p / \partial \log v$ (mV)	-30	-30	-30	-30
$\partial E_p / \partial \log C_A^0$ (mV)	0	0	0	+20

Assim, observa-se através da Tabela I que os gráficos de  $E_p$  vs.  $\log v$  e de  $E_p$  vs  $\log C_A^0$ , para um dado sistema experimental, apenas permitem a distinção do mecanismo DISP 2 com relação aos demais. Se o sistema se enquadra dentro das previsões feitas para o mecanismo DISP 2, resulta claro que a reação C formando D se processa em fase homogênea (reação IV). Por outro lado, se as características experimentais forem compatíveis com os outros três casos, nenhuma conclusão pode ser obtida a esse respeito.

## 2.2. Cronoamperometria simples:

No tratamento teórico desenvolvido para cronoamperometria simples<sup>9,24-27</sup> foi considerado que o salto potencios-tático se verifica do pé da onda polarográfica para o platô da mesma, onde as condições  $(C_A)_x=0=0$  e  $(C_C)_x=0=0$  são cumpridas. Assim as condições iniciais e de contorno para essa técnica são:

$$t = 0, x \geq 0: C_A = C_A^0, C_B = C_C = 0 \quad (24)$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty: C_A = C_A^0, C_B = C_C = 0 \quad (25)$$

$$t > 0, x = 0: \left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial C_B}{\partial x}\right) = 0 \quad (26a)$$

$$C_A = 0, C_C = 0 \quad (26b)$$

As correntes são dadas pelas mesmas expressões que no caso da voltametria cíclica e as respostas finais são normalmente calculadas em termos de  $n_{ap} = \frac{i}{id} = \text{FSD}^{1/2}$

$C_A^0 (\pi\theta)^{-1/2}$ ,  $\theta$  é o tempo onde a medida de  $i$  é efetuada, e  $t$  nessa notação designa qualquer tempo situado entre 0 e  $\theta$ .

A formulação adimensional do problema envolve as seguintes mudanças de variáveis:

$$\tau = \frac{t}{\theta}, y = x(D\theta)^{-1/2}, a = \frac{C_A}{C_A^0}, b = \frac{C_B}{C_A^0}, e = \frac{C_C}{C_A^0}, \lambda = k\theta,$$

$$\lambda_D = k_C C_A^0 \theta, \psi_1 = \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_{y=0}, \psi_2 = \left(\frac{\partial b}{\partial y}\right)_{y=0},$$

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 = i\theta^{1/2} D^{-1/2}$$

$(FSC_A^0)^{-1}$ . Nessas circunstâncias, o sistema de equações diferenciais resulta idêntico aquele apresentado para voltametria cíclica (equações (15) a (19a)), exceto pelas condições  $a = 0$ , e  $c = 0$  para a condição  $\tau > 0$  e  $y = 0$  (equação (19b)).

As situações para os diversos casos limites ECE<sub>rev</sub>, ECE<sub>irr</sub>, DISP 1 e DISP 2, resultam idênticas aquelas mencionadas para o caso da voltametria cíclica e as soluções numéricas das equações diferenciais, para cada caso, resultaram:

$$ECE_{rev}: n_{ap} = 1 + \pi^{1/2} (k\theta)^{1/2} K^{-1} e^{k\theta K^{-2}} \text{erfc}[(k\theta)^{1/2} K^{-1}] \quad (27)$$

$$ECE_{irr}: n_{ap} = 2 - e^{-k\theta} \quad (28)$$

$$DISP 1: n_{ap} = 2 - (2k\theta)^{-1} |1 - \exp(-2k\theta)| \quad (29)$$

$$DISP 2: \text{não há solução analítica} \quad (30)$$

A partir das expressões para  $n_{ap}$  são construídas curvas de trabalho teóricas de variação de  $n_{ap}$  em função dos parâmetros cinéticos e de  $\theta$  conforme estão apresentados na Figura 1. No caso DISP 2 o mesmo tipo de curva pode ser obtido por cálculo numérico de  $n_{ap}$  vs.  $\log(k_d \theta K^{-1})$ . Essa curva está apresentada na Figura 2 e foi extraída da Referência 9, Figura 3.

Através das Figuras 1 e 2 observa-se que cada uma das situações limites fornecem curvas de trabalho distintas entre si porém localizadas muito próximas uma das outras. A maior diferença é obtida para o caso ECE<sub>rev</sub> enquanto que as curvas ECE<sub>irr</sub>, DISP 1 e DISP 2 são coincidentes dentro de uma precisão de  $n_{ap}$  de  $\pm 5\%$ . Assim a discriminação entre esses três últimos casos limites deve requerer uma precisão na obtenção dos resultados experimentais que nem sempre é possível de ser atingida na prática. Porém se o caso ECE<sub>rev</sub> ficar diagnosticado, resultará claro que a reação de C formando D se processa heterogeneamente (reação IV) e o problema reação homogênea vs. reação heterogênea estará resolvido.

## 2.3. Cronoamperometria de duplo degrau de potencial:

Na cronoamperometria de duplo degrau de potencial<sup>10,11</sup> o sinal de potencial aplicado ao eletrodo de trabalho (Figura 3) é escolhido de tal forma que  $E_2^0 > E_i > E_1^0 > E_f$ . Nessas circunstâncias as concentrações das espécies A, B e C na superfície do eletrodo serão:

$$(C_A)_{x=0} = 0, \text{ durante a varredura catódica } (E = E_f)$$

$(C_B)_{x=0} = 0$ , durante a varredura anódica ( $E = E_i$ )

$(C_C)_{x=0} = 0$ , para os dois casos.

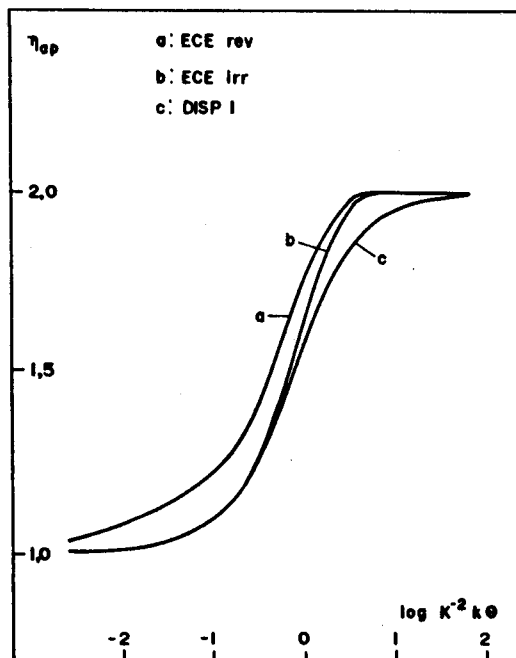


Fig. 1 Curvas de trabalho para os mecanismos  $ECE_{rev}$ ,  $DISP 1$  ( $K = 1$ ) e  $ECE_{irr}$  ( $K = 1$ ). Cronoamperometria simples.

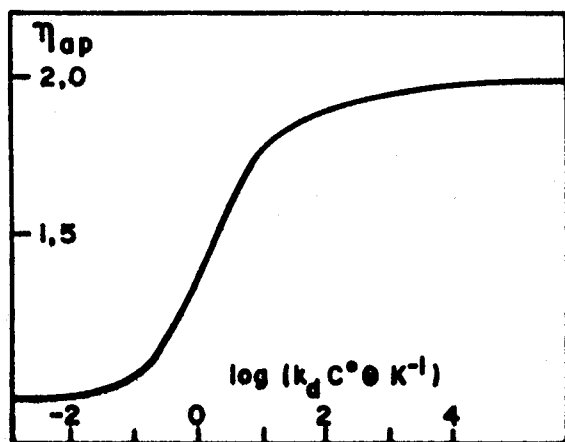


Fig. 2 Curva de trabalho teórica para o mecanismo  $DISP 2$ . Cronoamperometria simples.

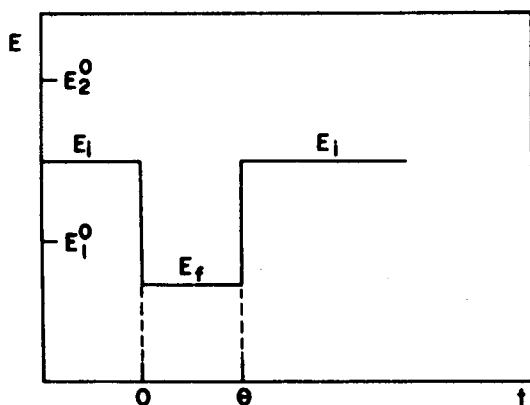


Fig. 3 Sinal de Potencial aplicado ao eletrodo de trabalho Cronoamperometria de duplo degrau.

Nessas circunstâncias as condições iniciais e de contorno para esta técnica serão:

$$t = 0, x \geq 0: C_A = C_A^0; C_B = C_C = 0$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty: C_A^0 = C_A^0; C_B = C_C = 0$$

$$0 < t \leq \theta, x = 0: \left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial C_B}{\partial x}\right) = 0$$

$$C_A = 0, C_C = 0$$

$$t > \theta, x = 0: \left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial C_B}{\partial x}\right) = 0$$

$$C_B = 0, C_C = 0$$

onde  $\theta$  representa o tempo onde o potencial do eletrodo é mudado de  $E_i$  para  $E_f$  (Figura 3) e que pode variar de alguns segundos até frações de milissegundo, dependendo do sistema experimental.

Como no caso da cronoamperometria simples as expressões para as correntes são iguais as da voltametria cíclica sendo que nesse caso as respostas finais são calculadas em termos da relação entre a corrente observada a um tempo igual a  $2\theta$  e aquela observada a um tempo igual a  $\theta$  ( $R = \frac{i(2\theta)}{i(\theta)}$ ).

A formulação adimensional do problema envolve a mesma mudança de variáveis que no caso da cronoamperometria simples e portanto o conjunto de equações diferenciais são idênticos aos descritos pelas equações (15) a (18) acrescentando-se:

$$0 < \tau \leq 1, y = 0: \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial b}{\partial y}\right) = 0, a = 0, b = 0$$

$$\tau > 1, y = 0: \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial b}{\partial y}\right) = 0, b = 0, c = 0$$

Nesse caso não é possível obter nenhuma solução analítica para as equações diferenciais dos diferentes casos limites. Os resultados finais dos desenvolvimentos teóricos são apresentados diretamente em termos de curvas de trabalho de variação de  $R$  como função dos parâmetros cinéticos ( $k_f, k_b, k, K$ , etc.) e experimental ( $\theta$ ). Esses resultados estão apresentados na Figura 4 e foram extraídos das referências 10 e 11, Figuras 3 e 10, respectivamente. No caso da cronoamperometria de duplo degrau de potencial o caso limite  $ECE_{rev}$  não foi resolvido teoricamente até o presente momento.

Através da Figura 4, observa-se que cada um dos três casos limites analisados forneceram curvas de trabalho distintas entre si. A maior diferença entre as três curvas é observada para o caso  $ECE_{irr}$ , enquanto que as curvas  $DISP 1$  e  $DISP 2$  estão bastante mais próximas uma da outra. O ponto mais importante que deve ser destacado se refere ao ombro observado no caso  $ECE_{irr}$  com uma mudança de sinal nos valores de  $R$ . Isto significa que a corrente  $i(2\theta) -$  que é sempre menor que zero nos casos  $DISP 1$  e

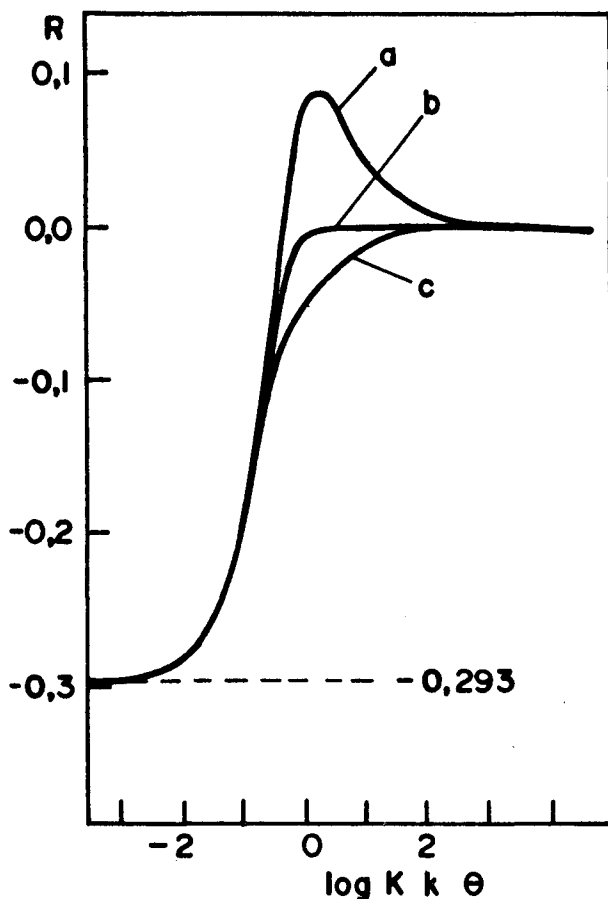


Fig. 4 Curvas de trabalho teóricas para os mecanismos (a)  $ECE_{irr}$  ( $K = 1$ ); (b) DISP 1 ( $K = 1$ ) e (d) DISP 2. Cronoamperometria de duplo degrau de potencial.

DISP 2 (correntes anódicas) – atinge valores maiores que zero (correntes catódicas) no caso  $ECE_{irr}$  e portanto deverão ser facilmente distinguíveis experimentalmente, mesmo que haja um considerável nível de dispersão durante a obtenção dos resultados experimentais.

Assim, a conclusão dessa análise é que, embora a distinção entre os mecanismos DISP 1 e DISP 2 possa não ser possível através de cronamperometria de duplo degrau de potencial, o caso  $ECE_{irr}$  certamente poderá ser distinguido dos demais.

## II. CONCLUSÃO

Com base nas discussões apresentadas nas seções precedentes a aplicação dos resultados teóricos para a solução de um determinado problema experimental deve obedecer ao seguinte esquema de trabalho:

Primeiramente o sistema deve ser analisado através da voltametria cíclica com o levantamento dos correspondentes gráficos de  $E_p$  vs.  $\log v$  e  $E_p$  vs.  $\log C_A^0$ . Se os valores dos coeficientes angulares das retas obtidas resultarem compatíveis com as previsões do mecanismo DISP 2 (Tabela 1), o problema estará resolvido sendo que o mecanismo deverá conter a reação homogênea prevalecendo sobre a heterogê-

nea. Mais ainda, será possível concluir que a etapa determinante de velocidade é a reação (IV) sendo a reação (II) um pré-equilíbrio.

Por outro lado, se os valores experimentais de  $\frac{d E_p}{d \log v}$  e  $\frac{d E_p}{d \log C_A^0}$  resultam iguais a  $-30$  mV e zero, respectivamente,

não será possível distinguir entre a ocorrência dos mecanismos  $ECE_{rev}$ ,  $ECE_{irr}$  e DISP 1 e a problemática aqui abordada não poderá ser resolvida. Entretanto, ficará descartado, sem nenhuma dúvida, a possibilidade de ocorrência do caso DISP 2.

Nos casos onde os mecanismos  $ECE_{rev}$ ,  $ECE_{irr}$  e DISP 1 forem igualmente prováveis, a etapa seguinte da investigação prática deverá ser o estudo do sistema através da cronamperometria simples. Nesse caso devem ser levantados os gráficos experimentais de  $n_{ap}$  vs.  $\log \theta$  para várias concentrações de  $C_A^0$  e a forma das curvas obtidas deverá ser comparada com aquela obtida para os casos não resolvidos através da voltametria cíclica. Se essa análise mostrar uma congruência dos resultados, dentro de erros experimentais que podem ser estimados para essa técnica em  $\pm 5\%$ , com a curva de trabalho desenvolvida para o mecanismo  $ECE_{rev}$ , certamente esse mecanismo poderá ser adotado como correspondendo ao sistema em estudo. A problemática – reação homogênea vs. reação heterogênea – ficará então resolvida em favor da segunda possibilidade. Se, por outro lado, a congruência se mostrar maior com os casos  $ECE_{irr}$  ou DISP 1 com erros experimentais da ordem de  $\pm 5\%$  nenhuma conclusão mecanística deve ser apontada com segurança.

Finalmente, para os casos onde a dúvida entre os mecanismos  $ECE_{irr}$  e DISP 1 ainda persista, a etapa seguinte da investigação deverá envolver o uso da cronamperometria de duplo degrau de potencial. Assim, deverão ser levantados os gráficos de R em função de  $\log \theta$  experimentais, os quais devem ser comparados com as correspondentes curvas teóricas de trabalho. Esse confronto deverá permitir a solução do problema considerado e o mecanismo será concluído como DISP 1 ou  $ECE_{irr}$ , de acordo com a melhor congruência encontrada.

## IV. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. Amatore and J.M. Savéant, J. Electroanal. Chem., 85, 27 (1977).
2. E.A. Ticianelli, E.R. González e L.A. Avaca, Anais do 1º Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, São Paulo, 1978 p. 24.
3. E.A. Ticianelli, Dissertação de Mestrado IFQSC/USP, 1980.
4. L.A. Avaca, E.R. González and E.A. Ticianelli, Electrochim. Acta, 28, 1473 (1983).
5. M.S. Ribeiro, E.A. Ticianelli, L.A. Avaca e E.R. González, IV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, São Carlos, SP, 1984 p. 13.
6. C.P. Andrieux, J.M. Dumas-Bouchiat and J.M. Savéant, J. Electroanal. Chem., 87, 55 (1978).

- <sup>7</sup> C.P. Andrieux, C. Blocman, J.M. Dumas-Bouchiat and J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **113**, 1(1980).
- <sup>8</sup> G. Dabosi and M. Martineau, *J. Electroanal. Chem.*, **139**, 211(1982).
- <sup>9</sup> C. Amatore, J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **102**, 21 (1979).
- <sup>10</sup> C. Amatore and J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 353(1980).
- <sup>11</sup> C. Amatore, M. Gareil and J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **147**, 1(1983).
- <sup>12</sup> V.D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, **B35**, 583(1981).
- <sup>13</sup> E. Ahlberg and V.D. Parker, *J. Electroanal. Chem.*, **121**, 57(1981).
- <sup>14</sup> O. Lerflaten and V.D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, **B36**, 193(1982).
- <sup>15</sup> E. Lamy, L. Nadjo and J.M. Savéant, *Nouv. J. Chim.*, **3**, 21(1979).
- <sup>16</sup> L.A. Avaca, E.R. González and E.A. Ticianelli, "Cathodic Processes in solutions containing CO<sub>2</sub> and aromatic hydrocarbons", The Electrochemical Society Meeting, San Francisco, California, May. 1983.
- <sup>17</sup> F.A. Ticianelli, Tese de Doutorado, IFQSC/USP, 1985.
- <sup>18</sup> F.M'Halla, J. Pinson and J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4120(1980).
- <sup>19</sup> C. Amatore, F.M'Halla and J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **123**, 219(1981).
- <sup>20</sup> L. Griggio, *J. Electroanal. Chem.*, **140**, 155(1982).
- <sup>21</sup> R.S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **37**, 178 (1965).
- <sup>22</sup> R.S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **37**, 190 (1965).
- <sup>23</sup> L. Nadjo and J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **48**, 113(1973).
- <sup>24</sup> M.D. Hawley and S.W. Feldberg, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3459(1966).
- <sup>25</sup> S.W. Feldberg and L. Jestic, *J. Phys. Chem.*, **76**, 138 (1972).
- <sup>26</sup> D.H. Evans, T.W. Rosanske and P.J. Jiménez, *J. Electroanal. Chem.*, **51**, 449(1974).
- <sup>27</sup> L.F. Whiting and P.W. Carr, *J. Electroanal. Chem.*, **81**, 1 (1977).

## EDUCAÇÃO

### O MERCADO DE TRABALHO PARA O QUÍMICO DE NÍVEL SUPERIOR VISTO ATRAVÉS DE ANÚNCIOS CLASSIFICADOS EM "O ESTADO DE S. PAULO"

Romeu C. Rocha-Filho e Ricardo C. Carlsen\*

*Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos; Caixa Postal 676; 13560 - São Carlos (SP).*

#### ABSTRACT

A survey of the classified advertisements for chemists in the sunday editions (1983 and 1984) of "O Estado de S. Paulo" is reported, trying to characterize the job market for this professional. The monthly distribution of advertisements is analyzed in the following aspects: state where the announcing company is located, exclusiveness or not of the job offer, solicitation or not of a period of past experience, solicitation or not of knowledge of a foreign language, and identification or not of the announcing company. The monthly number of advertisements in the twelve job areas of greatest demand in each year is also reported and analyzed.

As instituições de ensino superior no Brasil formam diferentes profissionais da química, cujos currículos escolares são distinguidos pelo Conselho Federal de Química como de três naturezas diferentes: "Química", "Química Tecno-

lógica" e "Engenharia Química"<sup>1</sup>. Entretanto, inexistem publicações que analisem qual é a demanda do mercado de trabalho para estes profissionais. Assim, não se tem idéia que tipos de indústrias estão absorvendo estes profissionais e que perfil profissional vem sendo requisitado. No intuito de colaborar para uma modificação deste quadro, relata-se aqui, para os profissionais cujo currículo é de natureza "Química" e "Química Tecnológica"<sup>\*\*</sup> (não se inclui, portanto o de "Engenharia Química"), um levantamento dos anúncios classificados publicados nas edições dominicais do jornal "O Estado de S. Paulo" durante os anos de 1983 e 1984.

Assim, apresenta-se um levantamento do número de anúncios publicado mês a mês durante estes anos, inclusive separando-os por estados da federação e diferenciando os anúncios só para estes profissionais daqueles comuns para estes profissionais e outros. Analisa-se também, aspectos

\* Aluno do curso de Bacharelado e Licenciatura em Química da UFSCar.

\*\* A partir daqui, neste artigo, estes profissionais serão referidos como "Químicos de Nível Superior".