

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

# Acoplamento elétrico de osciladores eletrocatalíticos individuais

Rafael Luiz Romano

São Carlos, SP  
2020

Rafael Luiz Romano

Acoplamento elétrico de osciladores eletrocatalíticos individuais

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

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

São Carlos, SP  
2020

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço aos meus pais, à minha prima Karina e à minha namorada Akacia por todo apoio, carinho, confiança e paciência.

Agradeço especialmente ao professor Hamilton Varela por sua excepcional orientação.

Não posso deixar de agradecer ao professor Daniel Varela Magalhães (Escola de Engenharia de São Carlos, EESC-USP) e ao seu aluno Luiz Paulo Damaceno, cuja colaboração foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho. Ainda, sou grato ao professor Punit Parmananda (Indian Institute of Technology Bombay), que nos auxiliou no entendimento do setup experimental e na interpretação de parte dos resultados obtidos.

Agradeço também à todos os meus colegas de laboratório, em especial, ao Gabriel Melle, por todas as discussões e atividades que desenvolvemos juntos e por toda a ajuda.

Gostaria de agradecer ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo por disponibilizar toda a infraestrutura necessária para a elaboração deste trabalho.

Finalmente, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro (processo 2018/23942-5).

## RESUMO

Instabilidades dinâmicas podem ocorrer em sistemas eletroquímicos que se encontram afastados do estado de equilíbrio termodinâmico. Dependendo das condições experimentais, oscilações de corrente ou de potencial podem ser observadas durante a eletro-oxidação catalítica de moléculas orgânicas pequenas, tais como metanol, ácido fórmico e glicose, sobre platina. Quando dois ou mais sistemas são acoplados, torna-se possível modificar a dinâmica oscilatória individual de cada sistema, de modo que a resultante dependerá da natureza do acoplamento e também de sua intensidade. Adicionalmente, o acoplamento possibilita o estudo de um fenômeno de grande importância para vários processos físicos e químicos: a sincronização. Neste trabalho, estudou-se o acoplamento unidirecional de osciladores eletrocatalíticos. Em particular, investigou-se como a identidade do oscilador *Master* afeta a dinâmica oscilatória do *Slave* em termos da frequência, amplitude e morfologia das oscilações. Foram considerados dois conjuntos de osciladores: *Master(metanol)-Slave(metanol)* e *Master(ácido fórmico)-Slave(metanol)*. Foi observado que tanto a identidade do oscilador *Master* quanto a magnitude e o sinal da constante de acoplamento ( $k$ ) têm impacto direto sobre o potencial aplicado ao *Slave* e, conseqüentemente, afetam a evolução temporal deste oscilador. Para o acoplamento *Master(metanol)-Slave(metanol)*, diferentes estados de sincronização foram identificados ao variar a constante  $k$ : os osciladores exibiram as sincronizações de atraso e completa quando se utilizou  $k$  iguais a -150 e -850 V/A, respectivamente. Já para o acoplamento *Master(ácido fórmico)-Slave(metanol)*, identificou-se a sincronização de fase quando  $k = 150$  V/A: os osciladores apresentaram *phase-locking* com razão de 2:3 (*Slave:Master*). O mesmo tipo de sincronização foi identificado quando  $k = 300$  V/A, mas neste caso, *Master* e *Slave* exibiram *phase-locking* com razão de 1:2. Além disso, as sincronizações de atraso e completa foram observadas quando se utilizou  $k$  igual a -500 e -850 V/A, respectivamente. De maneira geral, a morfologia e os valores de frequência, amplitude e potencial médio das oscilações do *Slave* puderam ser modificadas por meio do acoplamento unidirecional. Mesmo acoplando osciladores *Master* e *Slave* quimicamente distintos, diferentes comportamentos foram induzidos no *Slave*, havendo condições em que sua dinâmica se assemelhou à do *Master*.

## ABSTRACT

Dynamic instabilities can occur in electrochemical systems that are far from the state of thermodynamic equilibrium. Depending on the experimental conditions, current and potential oscillations can be observed during the catalytic electro-oxidation of small organic molecules, such as methanol, formic acid and glucose, on platinum. When two or more systems are coupled, it is possible to modify the individual oscillatory dynamics of each system, so that the resultant will depend on the nature and the intensity of the coupling. Additionally, the coupling allows studying a phenomenon of great importance for many physical and chemical processes: the synchronization. In this work, the unidirectional coupling of electrocatalytic oscillators was studied. Particularly, we investigated how the identity of the *Master* oscillator affects the oscillatory dynamics of the *Slave* in terms of frequency, amplitude and waveform of the oscillations. Two sets of oscillators were considered: *Master(methanol)-Slave(methanol)* and *Master(formic acid)-Slave(methanol)*. We observed that both the identity of the *Master* oscillator and the magnitude and sign of the coupling constant have a direct impact on the potential applied to the *Slave* and, consequently, affect the temporal evolution of this oscillator. For the *Master(methanol)-Slave(methanol)* coupling, different synchronization states could be identified by varying the constant  $k$ : the oscillators shown lag and complete synchronization when using  $k$  equal to -150 and -850 V/A, respectively. For the *Master(formic acid)-Slave(methanol)* coupling, phase synchronization was identified when  $k = 150$  V/A: the oscillators shown a phase-locking with 2:3 ratio (*Slave:Master*). The same type of synchronization was identified when  $k = 300$  V/A, but in this case, *Master* and *Slave* shown phase-locking with 1:2 ratio. Additionally, the lag and complete synchronization were observed by using  $k$  equal to -500 and -850 V/A, respectively. In general, the waveform and values of frequency, amplitude and mean potential of the *Slave* oscillations could be modified by means of unidirectional coupling. Even by coupling chemically distinct *Master* and *Slave* oscillators, different behaviors could be induced on the *Slave*, with conditions in which its dynamics were similar to that of the *Master*.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Etapas reacionais envolvidas na eletro-oxidação do ácido fórmico sobre platina, considerando o mecanismo de via dupla. ....14
- Figura 2:** Etapas reacionais envolvidas na eletro-oxidação do metanol sobre platina, considerando o mecanismo de via dupla. ....15
- Figura 3:** Estados de sincronização identificados ao variar a constante acoplamento  $k$ . As séries temporais dos osciladores *Master* (—) e *Slave* (···) foram registradas para valores de  $k$  iguais a (a)  $0 \text{ V A}^{-1}$ , (c)  $0,012 \text{ V A}^{-1}$ , (e)  $0,025 \text{ V A}^{-1}$  e (g)  $0,12 \text{ V A}^{-1}$ . As dinâmicas resultantes encontram-se nos seguintes domínios: sem sincronização, de fase, de atraso e completa, respectivamente. Os respectivos atratores ((b), (d), (f) e (h)), também são apresentados. ....19
- Figura 4:** Setup experimental utilizado para realizar o acoplamento unidirecional de osciladores electrocatalíticos. Uma conexão do tipo ethernet permitiu a troca de informação entre os dois computadores, de modo que o potencial do oscilador *Slave* ( $E_s$ ) fosse modulado de acordo com a equação destacada em vermelho.....24
- Figura 5:** Voltamograma cíclico da platina policristalina em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  obtido a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....27
- Figura 6:** Voltamogramas cíclicos da platina policristalina em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  após a adição de (a) ácido fórmico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e (b) metanol  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , obtidos a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....28
- Figura 7:** Efeito da resistência externa ( $R_{ext}$ ) sobre as varreduras potenciodinâmicas realizadas para os sistemas contendo (a) ácido fórmico e (b) metanol. Foram explorados 16 valores de  $R_{ext}$ , compreendidos entre 0 e  $3000 \text{ } \Omega$ . Os valores de resistência foram variados de  $200 \text{ } \Omega$ . Velocidade de varredura:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ ; Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . ....29
- Figura 8:** Diagramas de bifurcação no plano  $R_{ext}$  vs.  $E$  para os sistemas contendo ácido fórmico (cinza) e metanol (azul). ....30
- Figura 9:** Varredura potenciodinâmica (preto) realizada a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  para o sistema contendo ácido fórmico, utilizando  $R_{ext} = 2,8 \text{ k}\Omega$ . Em azul, representa-se a variação do potencial do eletrodo  $\varphi$  em função do potencial aplicado  $E$  à medida que a varredura é executada. ....31
- Figura 10:** Séries temporais obtidas durante a eletro-oxidação do metanol ao aplicar  $R_{ext} = 1,2 \text{ k}\Omega$  e  $E = 1,285 \text{ V}$ , sendo (a) oscilações de corrente e (c) oscilações do potencial  $\varphi$ . (b) e (d) Trechos

das séries temporais apresentadas em (a) e (c), respectivamente. A Equação 2 foi utilizada para calcular $\varphi$ a partir de $I$ .	32
<b>Figura 11:</b> Séries temporais obtidas durante a eletro-oxidação de metanol sobre platina para diferentes combinações de resistência externa ( $R_{ext}$ ) e potencial ( $E$ ).	33
<b>Figura 12:</b> (a) Série temporal obtida durante a eletro-oxidação de metanol sobre platina, com $R_{ext} = 2,8 \text{ k}\Omega$ e $E = 1,965 \text{ V}$ . (b) – (g) Diferentes trechos da série temporal apresentada em (a), evidenciando as mudanças na morfologia e na amplitude das oscilações ao longo do tempo.	34
<b>Figura 13:</b> Mudanças no potencial $\varphi_{médio}$ do eletrodo ao longo das séries temporais apresentadas nas Figuras 11 e 12. O tempo associado a cada valor de $\varphi_{médio}$ foi normalizado para uma escala $t_N$ , de modo que $t_N = 0$ e $t_N = 1$ correspondem, respectivamente, aos tempos de início e de término de cada série temporal.	36
<b>Figura 14:</b> (a) Velocidade de mudança de $\varphi$ ( $d\varphi/dt$ ) ao longo de um ciclo oscilatório. Os pontos do lado esquerdo indicam o início do ciclo oscilatório e as setas cinzas indicam a direção da evolução de $d\varphi/dt$ . (b) Oscilações utilizadas para o cálculo de $d\varphi/dt$ apresentado em (a). Todas as oscilações foram retiradas da série temporal obtida durante a eletro-oxidação do metanol quando $R_{ext} = 2,8 \text{ k}\Omega$ e $E = 1,965 \text{ V}$ (Figura 12).	37
<b>Figura 15:</b> Efeito da resistência externa sobre os valores médios da frequência e da amplitude das oscilações de período 1 que ocorrem ao longo das séries temporais apresentadas nas Figuras 11 e 12.	38
<b>Figura 16:</b> Séries temporais obtidas durante a eletro-oxidação de ácido fórmico sobre platina para diferentes combinações de resistência externa ( $R_{ext}$ ) e potencial ( $E$ ).	39
<b>Figura 17:</b> (a) Série temporal obtida durante a eletro-oxidação de ácido fórmico sobre platina, com $R_{ext} = 2,8 \text{ k}\Omega$ e $E = 2,588 \text{ V}$ . (b) – (g) Diferentes trechos da série temporal apresentada em (a), evidenciando as mudanças na morfologia e na amplitude das oscilações ao longo do tempo.	40
<b>Figura 18:</b> Mudanças no potencial $\varphi_{médio}$ do eletrodo ao longo das séries temporais apresentadas nas Figuras 16 e 17. O tempo associado a cada valor de $\varphi_{médio}$ foi normalizado para uma escala $t_N$ , de modo que $t_N = 0$ e $t_N = 1$ correspondem, respectivamente, aos tempos de início e de término de cada série temporal.	41
<b>Figura 19:</b> (a) Velocidade de mudança de $\varphi$ ( $d\varphi/dt$ ) ao longo de um ciclo oscilatório. Os pontos do lado esquerdo indicam o início do ciclo oscilatório e as setas cinzas indicam a direção da evolução de $d\varphi/dt$ . (b) Oscilações utilizadas para o cálculo de $d\varphi/dt$ apresentado em (a). Todas as	

oscilações foram retiradas da série temporal obtida durante a eletro-oxidação do ácido fórmico quando  $R_{ext} = 2,8 \text{ k}\Omega$  e  $E = 2,588 \text{ V}$  (Figura 17).....42

**Figura 20:** Efeito da resistência externa sobre os valores médios da frequência e da amplitude das oscilações que ocorrem ao longo das séries temporais apresentadas nas Figuras 16 e 17. Para este cálculo, tomou-se 10 ciclos oscilatórios e considerou-se oscilações semelhantes às aquelas apresentadas na Figura 17(b).....44

**Figura 21:** Efeitos do sinal e da magnitude da constante de acoplamento ( $k$ ) sobre a evolução do potencial aplicado ao oscilador *Slave* ( $E_s$ ), sendo (a)  $k > 0$  e (b)  $k < 0$ . O tempo foi normalizado para uma escala  $t_N$ , em que  $t_N = 0$  e  $t_N = 1,0$  correspondem ao início e ao término da cronoamperometria, respectivamente. ....46

**Figura 22:** Evolução temporal do potencial  $E_s$  em função do tempo para (a)  $k = -850 \text{ V/A}$  e (b)  $k = 850 \text{ V/A}$ . (c) Trecho das oscilações de  $E_s$  apresentadas em (a) e (b). Séries temporais dos osciladores *Master* e *Slave* para quando (d)  $k = -850 \text{ V/A}$  e (e)  $k = 850 \text{ V/A}$ . (f) Trechos das oscilações de corrente mostradas em (d) e (e). O tempo foi normalizado para uma escala  $t_N$ , em que  $t_N = 0$  e  $t_N = 1,0$  correspondem ao início e ao término da cronoamperometria, respectivamente. .47

**Figura 23:** Estados de sincronização identificados durante o acoplamento *Master(metanol)-Slave(metanol)*. Os domínios de (a)-(b) sem sincronização, (c)-(d) sincronização de atraso e (e)-(f) sincronização completa foram observados ao aplicar valores de  $k$  iguais a  $-1,0$ ,  $-150$  e  $-850 \text{ V/A}$ , respectivamente. ....48

**Figura 24:** Efeitos do acoplamento sobre o oscilador *Slave* em termos da (a) amplitude, (b) frequência e (c) potencial médio das oscilações. Os parâmetros de uma série temporal representativa do oscilador *Master* também são mostrados.....49

**Figura 25:** Efeitos do sinal e da magnitude da constante de acoplamento ( $k$ ) sobre a evolução do potencial aplicado ao oscilador *Slave* ( $E_s$ ), sendo (a)  $k > 0$  e (b)  $k < 0$ . O tempo foi normalizado para uma escala  $t_N$ , em que  $t_N = 0$  e  $t_N = 1,0$  correspondem ao início e ao término da cronoamperometria, respectivamente.. Utilizou-se  $R_{ext} (\text{Master}) = 1,2 \text{ k}\Omega$ ,  $E_m = 1,683 \text{ V}$ ,  $R_{ext} (\text{Slave}) = 2,0 \text{ k}\Omega$  e  $E_{s,i} = 1,635 \text{ V}$ . ....51

**Figura 26:** Séries temporais ( $I$  vs.  $t$ ) dos osciladores *Master(ácido fórmico)* e *Slave(metanol)* para diferentes valores de  $k$ . A série temporal do *Master* (preto) é apenas uma série representativa, obtida quando o acoplamento foi realizado com  $k = 0 \text{ V/A}$ . ....52



**Figura 27:** Estados de sincronização identificados durante o acoplamento *Master(ácido fórmico)-Slave(metanol)*. Os domínios de (a) sincronização de fase 2:3, (b) sincronização de fase 1:2, (c) sincronização de atraso e (d) sincronização completa foram observados ao aplicar valores de k iguais a 150, 500, -500 e -850 V/A, respectivamente.....53

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Composição de cada sistema estudado, evidenciando a concentração dos orgânicos, o eletrólito de suporte utilizado e as características dos WE e CE.....	22
<b>Tabela 2:</b> Combinações de osciladores <i>Master</i> e <i>Slave</i> utilizadas para estudar o acoplamento unidirecional de osciladores eletroquímicos. São apresentados os valores de potencial e de resistência externa aplicados a cada sistema. ....	25

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>1.1 Eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas: considerações mecanísticas</b> .	13
1.1.1 Eletro-oxidação de ácido fórmico sobre platina .....	13
1.1.2 Eletro-oxidação de metanol sobre platina .....	15
<b>1.2 Sistemas afastado do equilíbrio termodinâmico: a emergência de instabilidades dinâmicas durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas</b> .....	16
<b>1.3 Acoplamento e sincronização de osciladores eletrocatalíticos</b> .....	17
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	21
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	22
3.1 Considerações gerais .....	22
3.2 Caracterização voltamétrica.....	23
3.3 Diagramas de bifurcação ( $R_{ext}$ vs. $E$ ) .....	23
3.4 Dinâmica oscilatória em regime potencioestático .....	23
3.5 Acoplamento unidirecional de osciladores eletroquímicos.....	24
3.5.1 Setup experimental .....	24
3.5.2 Procedimento experimental .....	25
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	27
<b>4.1 Eletro-oxidação de metanol e ácido fórmico sobre platina</b> .....	27
4.1.1 Caracterização voltamétrica.....	27
4.1.2 Diagramas de bifurcação ( $R_{ext}$ vs. $E$ ) .....	29
4.1.3 Dinâmica oscilatória em regime potencioestático.....	32
<b>4.2 Acoplamento unidirecional de osciladores eletrocatalíticos</b> .....	44
4.2.1 Acoplamento <i>Master(metanol)-Slave(metanol)</i> .....	45
4.2.2 Acoplamento <i>Master(ácido fórmico)-Slave(metanol)</i> .....	51
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	55
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	56

# 1 INTRODUÇÃO

A busca por formas sustentáveis de atender à demanda energética global tem se tornado um dos maiores desafios da sociedade moderna. Atualmente, grande parte da energia utilizada provém de fontes não renováveis, o que é algo preocupante quando se pensa a longo prazo. Neste sentido, o uso de fontes renováveis e menos poluentes tem se apresentado como um recurso de fundamental importância.<sup>[1],[2]</sup>

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de dispositivos capazes de armazenar e/ou fornecer energia elétrica cresceu substancialmente. Dentre os sistemas de maior interesse, situam-se as células a combustível, dispositivos eletroquímicos que permitem a conversão de energia química em elétrica por meio da eletro-oxidação de um combustível. Sendo constituída, basicamente, por dois eletrodos separados por um eletrólito, uma célula a combustível apresenta uma eficiência teórica superior à de um motor a combustão interna, uma vez que o processo de eletro-oxidação não é limitado pelo Ciclo de Carnot.<sup>[2],[3]</sup>

Existem diferentes tipos de células, as quais variam de acordo com o combustível utilizado, meio eletrolítico e temperatura de operação.<sup>[4]</sup> No entanto, aquelas capazes de operar com metanol, etanol ou ácido fórmico (conhecidas como DLFCs, do inglês *Direct Liquid Fuel Cells*) têm se destacado: elas são bastante atrativas por conta da densidade de energia que as espécies mencionadas fornecem. Adicionalmente, estes combustíveis são líquidos, de fácil transporte e armazenamento e podem ser produzidos a partir de fontes renováveis.<sup>[1],[2]</sup>

Além da tecnologia das células a combustível, é imprescindível mencionar o processo de reforma eletroquímica para a produção de hidrogênio,<sup>[5-7]</sup> processo que requer um sistema constituído por dois eletrodos separados por um eletrólito. Ao aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos, o álcool é eletro-oxidado no ânodo enquanto  $H_2$  é produzido no cátodo.<sup>[8]</sup>

É válido ressaltar que a eficiência do processo de reforma e o desempenho das DLFCs é afetado diretamente pela formação de intermediários reacionais (como o monóxido de carbono) que envenenam a superfície do eletrodo.<sup>[9-11]</sup> Dessa forma, estudar como determinadas variáveis afetam a reação de eletro-oxidação e obter informações mecanísticas são essenciais para o desenvolvimento dessas tecnologias, o que torna evidente a importância da pesquisa em eletrocatalise tanto do ponto de vista fundamental quanto aplicado.

Nos últimos anos, parte da pesquisa na eletrocatalise das reações anódicas tem se concentrado no estudo da eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, como metanol, ácido fórmico, glicose e etileno glicol.<sup>[12-19]</sup> Os efeitos do pH, da temperatura e do material do eletrodo vêm sendo investigados.<sup>[20-26]</sup> Ainda, estudos em regime oscilatório têm fornecido informações mecanísticas que, muitas vezes, são inacessíveis em experimentos convencionais.<sup>[27-29]</sup>

## 1.1 Eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas: considerações mecanísticas

### 1.1.1 Eletro-oxidação de ácido fórmico sobre platina

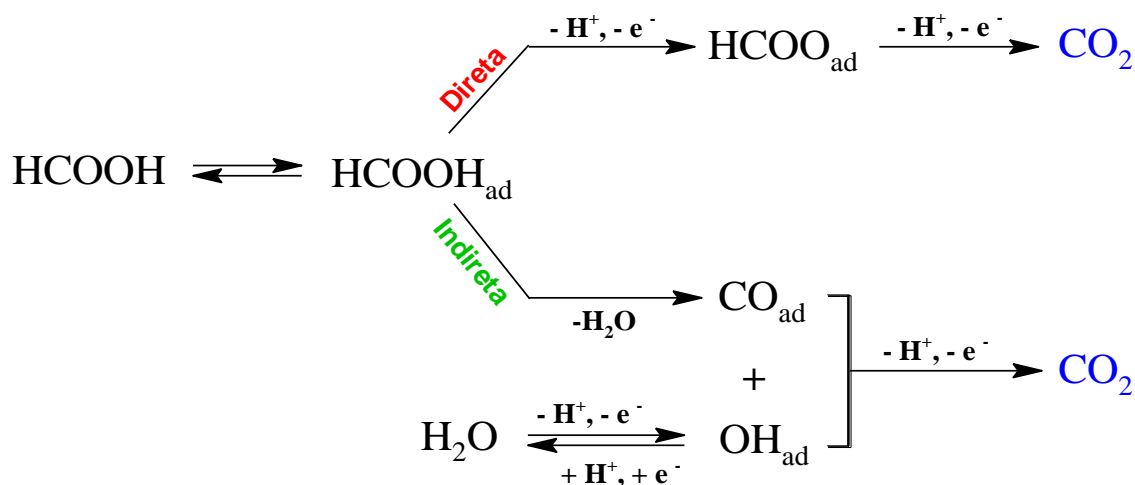
Além de ser uma molécula importante para aplicação em células a combustível, o ácido fórmico tem sido amplamente empregado como molécula modelo no estudo da eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas. Entretanto, apesar da grande quantidade de estudos envolvendo a eletro-oxidação do ácido fórmico, ainda não há um consenso sobre seu mecanismo e diferentes propostas têm sido apresentadas.<sup>[29]</sup>

Na primeira proposta mecanística amplamente aceita, é postulado que a eletro-oxidação de ácido fórmico sobre platina se processa por um mecanismo de via dupla, sendo uma via direta e outra indireta.<sup>[30-32]</sup> No entanto, existe certa controvérsia com relação às espécies que participam de cada uma das vias reacionais e, também, como elas atuam.

Samjeské *et al.*<sup>[33-35]</sup> propuseram que o formiato seria o intermediário ativo da via direta. Essa espécie estaria ligada em ponte, adsorvida por meio dos átomos de oxigênio. Por outro lado, Cuesta *et al.*<sup>[36]</sup> propuseram que o formiato seria, na verdade, um intermediário comum às duas vias. Com relação à via indireta, o monóxido de carbono adsorvido foi identificado como sendo o intermediário reacional.<sup>[37]</sup> O  $\text{CO}_{\text{ad}}$  estaria adsorvido de forma linear e em ponte ( $\text{CO}_{\text{L}}$  e  $\text{CO}_{\text{B}}$ , respectivamente), sendo oxidado a  $\text{CO}_2$  em valores elevados de sobrepotencial quando reage com espécies oxigenadas por um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H).<sup>[34]</sup>

A Figura 1 apresenta as etapas reacionais envolvidas na eletro-oxidação do ácido fórmico sobre platina, considerando o mecanismo de via dupla. Como pode ser observado, o formiato adsorvido é o intermediário que participa da via direta. Tal espécie seria diretamente oxidada a  $\text{CO}_2$ . Por outro lado, a via indireta envolve a formação do  $\text{CO}_{\text{ad}}$ , espécie que é oxidada a  $\text{CO}_2$  quando reage com espécies oxigenadas ( $\text{OH}_{\text{ad}}$ ) formadas a partir da água.

**Figura 1:** Etapas reacionais envolvidas na eletro-oxidação do ácido fórmico sobre platina, considerando o mecanismo de via dupla.



**Fonte:** Adaptado de: MUKOUYAMA, Y.; KIKUCHI, M.; SAMJESKÉ, G.; OSAWA, M.; OKAMOTO, H. Potential oscillations in galvanostatic electrooxidation of formic acid on platinum: a mathematical modeling and simulation. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 24, p. 11912-11917, 2006. <sup>[27]</sup>

Embora o mecanismo de via dupla tenha sido amplamente aceito, outras propostas mecanísticas foram apresentadas. Chen *et al.*<sup>[38]</sup> sugeriram um mecanismo de três vias, no qual há uma via direta, uma indireta e a *via do formiato*. Os autores consideram que a reação se inicia com uma molécula de ácido fórmico fracamente adsorvida: tal molécula poderia ser oxidada diretamente a CO<sub>2</sub> (via direta), ser oxidada a formiato (via do formiato) ou sofrer desidratação formando CO (via indireta). As três vias levariam a formação de CO<sub>2</sub> como produto final.

Recentemente, Calderón-Cárdenas *et al.*<sup>[29]</sup> combinaram simulações numéricas e resultados experimentais, em regimes voltamétrico e oscilatório, para modelar a eletro-oxidação de ácido fórmico sobre platina e em meio ácido. Os autores utilizaram um mecanismo de três vias, em que o formiato adsorvido seria um intermediário comum a duas vias: em uma delas, o formiato seria oxidado diretamente a CO<sub>2</sub> e na outra, ele seria reduzido a CO<sub>ad</sub>, espécie que é posteriormente oxidada a CO<sub>2</sub> ao reagir com espécies oxigenadas. Já na terceira via, classificada como sendo a mais ativa, ocorreria a rápida oxidação do íon formiato a CO<sub>2</sub>.

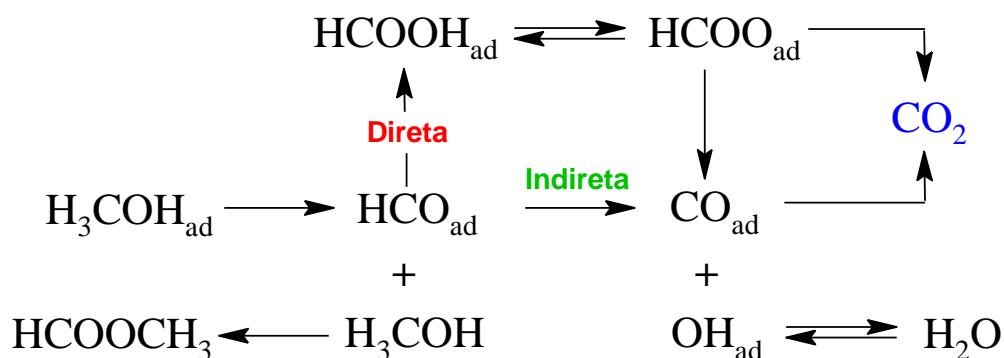
### 1.1.2 Eletro-oxidação de metanol sobre platina

A eletro-oxidação de metanol sobre platina, em meio ácido, se processa por um mecanismo de via dupla, que consiste de rotas paralelas direta e indireta. A via direta envolve a formação de intermediários reativos, tais como formaldeído e ácido fórmico, os quais podem ser oxidados a  $\text{CO}_2$  ou difundir para o seio da solução. Por outro lado, a via indireta envolve a formação de  $\text{CO}_{\text{ad}}$  adsorvido, que envenena a superfície do eletrodo. A oxidação de  $\text{CO}_{\text{ad}}$  a  $\text{CO}_2$  ocorre apenas em elevados valores de sobrepotencial, quando reage com espécies oxigenadas adsorvidas por um mecanismo de L-H. <sup>[28],[39]</sup>

Chen *et al.* <sup>[40]</sup> utilizaram-se da técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho intensificada por superfície *in situ* na configuração de reflexão total atenuada do tipo Kretschmann para estudar a reação de eletro-oxidação do metanol sobre platina, utilizando ácido perclórico como eletrólito de suporte. Os autores identificaram o formiato ( $\text{HCOO}_{\text{ad}}$ ) como sendo um intermediário ativo que participa da via direta da eletro-oxidação do metanol. Além disso, a técnica permitiu identificar que o formiato apresenta seus dois átomos de oxigênio ligados à superfície do eletrodo.

A Figura 2 apresenta as etapas reacionais envolvidas na eletro-oxidação do metanol. Por simplificação, as etapas de dessorção e difusão para o seio da solução não foram mostradas.

**Figura 2:** Etapas reacionais envolvidas na eletro-oxidação do metanol sobre platina, considerando o mecanismo de via dupla.



**Fonte:** Adaptado de: NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. The dual pathway in action: decoupling parallel routes for  $\text{CO}_2$  production during the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP**, v. 14, n. 23, p. 8294-8298, 2012. <sup>[28]</sup>

O processo de eletro-oxidação inicia-se com a adsorção da molécula de metanol na superfície do eletrodo. Em seguida, tem-se uma etapa de desidrogenação parcial da molécula,<sup>[28]</sup> havendo a formação do intermediário adsorvido  $\text{HCO}_{\text{ad}}$ , a partir do qual desenvolvem-se as vias direta e indireta e a formação de metilformiato, o qual é produto do ataque nucleofílico de uma molécula de metanol ao  $\text{HCO}_{\text{ad}}$ .<sup>[41]</sup>

Na via direta, o ácido fórmico atua como precursor do formiato,<sup>[40],[42]</sup> o qual pode ser oxidado a  $\text{CO}_2$  ou reduzido a  $\text{CO}_{\text{ad}}$ .<sup>[36]</sup> Já na via indireta, o  $\text{HCO}_{\text{ad}}$  é oxidado a  $\text{CO}$ , espécie que é posteriormente oxidada a  $\text{CO}_2$  ao reagir com espécies oxigenadas formadas a partir da água.

## **1.2 Sistemas afastados do estado de equilíbrio termodinâmico: a emergência de instabilidades dinâmicas durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas**

Dependendo das condições experimentais, oscilações de corrente ou de potencial podem ocorrer durante a eletro-oxidação catalítica de moléculas orgânicas pequenas. Essas oscilações podem ser descritas em termos de sua frequência, amplitude e morfologia (*waveform*), características que dependem da identidade da molécula orgânica, potencial (ou corrente) aplicado, natureza e estado superficial do catalisador, eletrólito, temperatura, entre outros.<sup>[43],[44]</sup>

De maneira geral, a emergência de instabilidades dinâmicas nesses sistemas se deve à competição entre intermediários reacionais e espécies oxigenadas por sítios ativos na superfície do eletrodo. Por exemplo, para oscilações de potencial que ocorrem em regime galvanostático, tem-se a seguinte situação: conforme a reação se processa, o eletrodo é envenenado por espécies que se adsorvem fortemente (como o  $\text{CO}$ ), o que levaria a uma redução da corrente total. No entanto, o potencial do eletrodo é aumentado no sentido de manter a corrente constante. O potencial continua a crescer até que se atinge uma condição em que espécies oxigenadas adsorvidas são formadas. Tais espécies reagem com o  $\text{CO}_{\text{ad}}$  por um mecanismo de L-H, promovendo a reativação da superfície do eletrodo. Com isso, o potencial diminui e o processo recomeça.<sup>[43]</sup>

O fenômeno descrito envolve processos autocatalíticos e de autolimpeza<sup>[45],[46]</sup> que diminuem a velocidade de desativação da superfície do eletrodo, afetando o desempenho do sistema a longo prazo. Estudos têm demonstrado que o sobrepotencial da reação anódica pode ser diminuído quando o sistema opera em regime oscilatório.<sup>[47]</sup> Tais características são bastante atrativas do ponto de vista aplicado.



Nas últimas décadas, o entendimento sobre a emergência de instabilidades dinâmicas e cinética complexa cresceu substancialmente. Neste sentido, as oscilações têm sido utilizadas na obtenção de informações mecanísticas de uma série de reações. Nagao *et al.*<sup>[28]</sup> estudaram a reação de eletro-oxidação de metanol em regime oscilatório. Por meio de modelagem, simulações numéricas e resultados experimentais, os autores puderam desacoplar as vias reacionais direta e indireta, identificando a contribuição de cada via para a produção e  $\text{CO}_2$ .

De forma análoga, instabilidades dinâmicas foram observadas durante a eletro-oxidação do ácido fórmico sobre platina.<sup>[15],[22],[48]</sup> Considerando o mecanismo de via dupla, Mukouyama *et al.*<sup>[27]</sup> desenvolveram um modelo matemático para simular as oscilações de potencial e propuseram que o  $\text{CO}_{\text{ad}}$  bloqueia sítios ativos e afeta diretamente as etapas de adsorção e oxidação do formiato.

Ferreira *et al.*<sup>[14]</sup> observaram oscilações de potencial e de corrente durante a eletro-oxidação da glicose em meio alcalino, sobre ouro. Em regime galvanostático, foram encontradas oscilações de baixa e alta amplitudes, diferentes morfologias e uma faixa de frequência de quatro ordens de magnitude. Os resultados obtidos permitiram que os autores explorassem aspectos do mecanismo da reação.

### 1.3 Acoplamento e sincronização de osciladores eletrocatalíticos

A emergência de instabilidades dinâmicas durante reações como a eletro-dissolução de metais ou a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas permite que diversos sistemas eletroquímicos sejam utilizados no estudo de um fenômeno em particular: a sincronização. Sendo de grande importância para diversos processos físicos e químicos,<sup>[49]</sup> a sincronização pode ser definida como uma condição em que dois ou mais sistemas exibem uma ação coordenada, ajustando uma dada propriedade de modo que ela evolua de forma comum aos sistemas.<sup>[50],[51]</sup>

A observação de estados sincronizados torna-se possível ao acoplar dois osciladores, o que pode ser feito de duas formas: uni- ou bidirecionalmente. No acoplamento unidirecional, tem-se uma configuração do tipo *Master-Slave* (Mestre-Escravo), em que o oscilador *Master* evolui livremente enquanto o *Slave* evolui sob a influência da dinâmica do *Master*. Já no acoplamento bidirecional, há uma influência mútua por parte dos osciladores, de modo que um afeta a dinâmica do outro e vice-versa.<sup>[50]</sup>

Dependendo das condições iniciais, diferentes estados sincronizados poderão surgir, tais como: sincronização de fase, de atraso, completa, etc.<sup>[50]</sup> No entanto, a dinâmica oscilatória resultante dependerá não somente da natureza do acoplamento, mas também de sua força, a qual pode ser controlada de diferentes maneiras (exploradas mais à frente nesta seção).<sup>[52]</sup>

Cruz *et al.*<sup>[53]</sup> investigaram os diferentes estados de sincronização que dois osciladores não-idênticos poderiam exibir sob acoplamento unidirecional. Ao conectar eletricamente duas células eletroquímicas, a troca de informações entre elas tornou-se possível e os autores puderam reproduzir a configuração *Master-Slave*. Os estudos foram realizados em regime potencioestático e a corrente resultante da eletro-dissolução do eletrodo de trabalho (feito de ferro) foi registrada.

No setup experimental utilizado pelos autores, o potencial do oscilador *Master* ( $E_m$ ) foi mantido constante, enquanto que o potencial do oscilador *Slave* ( $E_s$ ) foi continuamente influenciado de acordo com a Equação 1:

$$E_s = E_{s,i} + k(I_m - I_s) \quad (1)$$

sendo  $E_{s,i}$  o potencial inicialmente aplicado ao oscilador *Slave*,  $k$  a constante de acoplamento,  $I_m$  a corrente do oscilador *Master* e  $I_s$  a corrente do *Slave*. Os valores de  $E_m$  e de  $E_{s,i}$  utilizados foram de 1315 e 1300 mV, respectivamente.<sup>[53]</sup> As condições foram ajustadas de modo que a dinâmica oscilatória permanecesse em modo caótico.

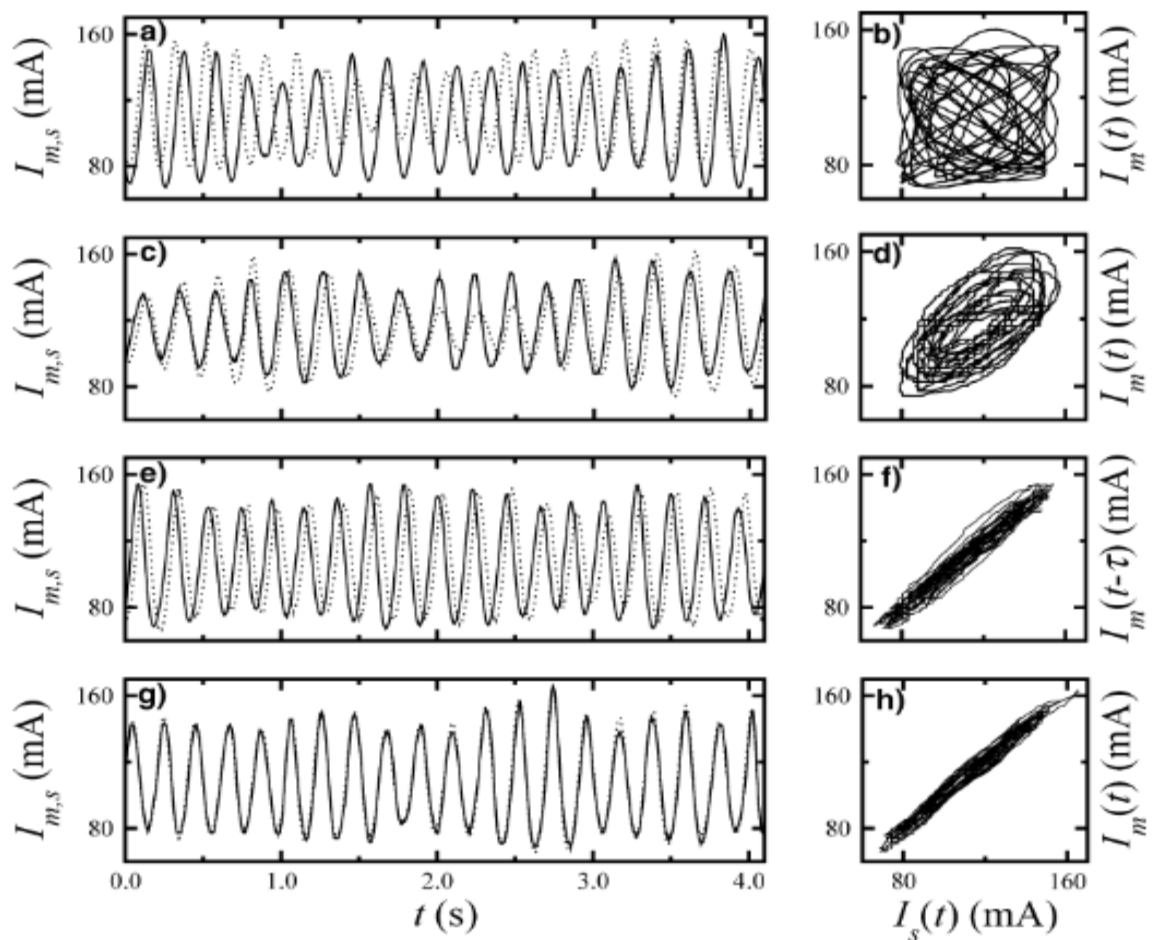
Ao variar a constante  $k$ , que é uma medida da intensidade do acoplamento, os autores puderam identificar diferentes estados de sincronização, os quais são apresentados na Figura 3. As dinâmicas dos osciladores *Master* e *Slave* são mostradas em linhas cheia e pontilhada, respectivamente.

Como mostra a Figura 3(a), não há correlação entre frequência, amplitude ou morfologia das oscilações quando  $k = 0 \text{ VA}^{-1}$ . Nesta condição, cada sistema evolui livremente e não há sincronização. Por outro lado, quando  $k = 0,012 \text{ VA}^{-1}$  (Figura 3(c)), a sincronização de fase é observada: a relação de fase das oscilações é constante ao longo do tempo (*phase locked*), mas não há correlação em amplitude. Quando o valor de  $k$  é aumentado para  $0,025 \text{ VA}^{-1}$  (Figura 3(e)), a sincronização de atraso é observada: a relação de fase é constante e as oscilações evoluem com a mesma amplitude, mas há um tempo de atraso entre cada dinâmica. Finalmente, quando  $k = 0,12$

$\text{VA}^{-1}$  (Figura 3(g)), a sincronização completa é observada: fase, frequência, amplitude e morfologia são idênticas em ambos os sistemas.

Nas Figuras 3(b), (d), (f) e (h) são apresentados os atratores resultantes para cada estado de sincronização identificado. Estes atratores são representações gráficas de  $I_m$  vs.  $I_s$  que mostram a correlação entre as dinâmicas dos osciladores *Master* e *Slave*. Conforme as dinâmicas se aproximam da sincronização completa, o atrator tende a uma reta.<sup>[54]</sup>

**Figura 3:** Estados de sincronização identificados ao variar a constante acoplamento  $k$ . As séries temporais dos osciladores *Master* (—) e *Slave* (···) foram registradas para valores de  $k$  iguais a (a)  $0 \text{ V A}^{-1}$ , (c)  $0,012 \text{ V A}^{-1}$ , (e)  $0,025 \text{ V A}^{-1}$  e (g)  $0,12 \text{ V A}^{-1}$ . As dinâmicas resultantes encontram-se nos seguintes domínios: sem sincronização, de fase, de atraso e completa, respectivamente. Os respectivos atratores ((b), (d), (f) e (h)), também são apresentados.



**Fonte:** Reproduzido com permissão de (CRUZ, J. M.; RIVERA, M.; PARMANANDA, P. Chaotic synchronization under unidirectional coupling: numerics and experiments. *Journal of Physical Chemistry*, v. 113, n. 32, p. 9051-9056, 2009).<sup>[53]</sup> Copyright (2009) American Chemical Society.

Em um segundo trabalho, Cruz *et al.*<sup>[49]</sup> investigaram o acoplamento bidirecional de dois osciladores eletroquímicos não-idênticos. Ao inserir os eletrodos de trabalho (feitos de ferro) em um eletrólito em comum, os autores puderam reproduzir uma configuração que permitiu acoplar os osciladores bidirecionalmente. Para este caso, a distância entre os eletrodos ( $d$ ) torna-se um fator importante: ela é uma medida da intensidade do acoplamento, a qual é tão maior quanto menor a distância  $d$ .

De forma análoga ao caso do acoplamento unidirecional, os dois osciladores foram submetidos a potenciais ligeiramente diferentes (750 e 755 mV). Porém, na condição de acoplamento bidirecional, diferentes estados de sincronização foram observados ao variar a distância entre os eletrodos de trabalho. Para valores de  $d$  iguais a 5, 3,5, 2,4 e 1,35 cm, as dinâmicas resultantes encontravam-se nos seguintes domínios: sem sincronização, de fase, de atraso e completa, respectivamente.

Utilizando um setup experimental semelhante ao de Cruz *et al.*<sup>[49]</sup> para estudar o acoplamento bidirecional de osciladores eletroquímicos, Tajima *et al.*<sup>[55]</sup> investigaram os efeitos da inserção de uma placa metálica (cobre e platina) entre os eletrodos de trabalho (ferro). Os autores observaram que a placa metálica aumenta a intensidade do acoplamento: osciladores que interagiam fracamente passaram a exibir sincronização após o uso da placa.

Como pode ser observado, o acoplamento de osciladores eletroquímicos pode provocar mudanças na frequência, amplitude e morfologia das oscilações de corrente (ou de potencial), o que pode ser interessante para a área de eletrocatalise: acoplar sistemas eletroquímicos de modo que o conjunto exiba sincronização surge como uma oportunidade de se melhorar a eficiência catalítica, algo atrativo do ponto de vista aplicado.

Da perspectiva fundamental, o acoplamento de osciladores eletrocatalíticos também se torna interessante, dada a relação entre os processos catódicos e anódicos que ocorrem em um sistema eletroquímico. Recentemente, Nogueira *et al.*<sup>[56]</sup> investigaram a evolução do potencial do cátodo e do ânodo de células a combustível que operam a metanol e a ácido fórmico. Em regime oscilatório, foram observadas oscilações de potencial no cátodo, o que foi atribuído ao acoplamento das dinâmicas do ânodo e do cátodo por meio dos prótons. Além disso, os autores identificaram que o potencial do cátodo estaria sincronizado com o potencial da célula.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar o acoplamento unidirecional de osciladores eletrocatalíticos. Em particular, tem-se interesse em investigar como a identidade do oscilador *Master* afeta a dinâmica oscilatória do *Slave*, em termos da frequência, amplitude e morfologia (*waveform*) das oscilações. Foram considerados dois conjuntos de osciladores: *Master(metanol)-Slave(metanol)* e *Master(ácido fórmico)-Slave(metanol)*.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Considerações gerais

Foram utilizadas duas células eletroquímicas convencionais, de compartimento único e entrada para três eletrodos na parte superior. Os eletrodos de trabalho (WE) e os contra eletrodos (CE) eram placas de platina policristalina. Como eletrodo de referência, utilizou-se o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE), preparado com solução eletrolítica idêntica à contida na célula. A temperatura das células foi mantida a 25 °C com o auxílio de dois termostatos (Marconi, modelo MA-184 e Micro, modelo MQBTC99-20).

Ao longo do trabalho, utilizou-se dois compostos orgânicos: metanol (Qhemis, 99,8%) e ácido fórmico (Panreac, 98%), ambos a 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Como eletrólito de suporte, utilizou-se ácido sulfúrico (Merck, 96%) a 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Todas as soluções foram preparadas com água de alta pureza (Millipore – Milli-Q System, 18MΩ cm).

A Tabela 1 mostra a composição de cada sistema estudado, evidenciando a concentração dos orgânicos, o eletrólito de suporte utilizado e as características (geometria, material e área) dos eletrodos de trabalho e contra eletrodos.

**Tabela 1:** Composição de cada sistema estudado, evidenciando a concentração dos orgânicos, o eletrólito de suporte utilizado e as características dos WE e CE.

Sistema	Orgânico	Eletrólito de suporte	WE	CE
A	[HCOOH] 1,0 mol L <sup>-1</sup>	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] 0,5 mol L <sup>-1</sup>	Placa Pt, 0,21 cm <sup>2</sup>	Placa Pt, 0,84 cm <sup>2</sup>
B	[H <sub>3</sub> COH] 1,0 mol L <sup>-1</sup>		Placa Pt, 0,28 cm <sup>2</sup>	Placa Pt, 0,91 cm <sup>2</sup>

As medidas foram realizadas com o auxílio de dois potenciostatos AUTOLAB, modelos PGSTAT302N e PGSTAT204, os quais foram controlados por meio dos softwares NOVA 1.11, LabVIEW ® e AUTOLAB SDK (*Software Development Kit*). Nos experimentos em que foi

necessário aplicar uma resistência externa entre o WE e o potenciostato, utilizou-se décadas resistivas com precisão de  $\pm 0,5 \Omega$  (Minipa, modelos MDR610 e MDR611).

Antes de iniciar as medidas, os seguintes procedimentos foram adotados: **(1)** Em cada célula, argônio (White Martins, 99,996%) foi borbulhado diretamente na solução por 20 minutos para remover o oxigênio dissolvido. **(2)** Os WE de platina foram tratados com chama (butano/ar) e resfriados em atmosfera inerte. **(3)** Realizou-se 250 ciclos voltamétrico a  $200 \text{ mVs}^{-1}$  entre 0,05 e 1,40 V com o WE imerso apenas no eletrólito de suporte (*Electrochemical Annealing*).

### 3.2 Caracterização voltamétrica

Antes e depois de adicionar o composto orgânico, obteve-se os voltamogramas cíclicos da platina policristalina a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Foram registrados 15 ciclos, quantidade suficiente para que se pudesse obter uma curva voltamétrica estável, isto é, invariante no tempo.

### 3.3 Diagramas de bifurcação ( $R_{ext}$ vs. $E$ )

Varreduras potenciodinâmicas foram realizadas com diferentes valores de resistência externa ( $R_{ext}$ ), compreendidos entre 0 e  $3000 \Omega$ . As medidas foram iniciadas com  $R_{ext} = 3000 \Omega$  e este valor foi modificado em intervalos de  $200 \Omega$ . A velocidade de varredura foi de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Antes de cada medida, realizou-se uma voltametria cíclica (10 ciclos, a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ), sem aplicação de resistência externa. Os experimentos foram realizados em triplicata.

### 3.4 Dinâmica oscilatória em regime potencioestático

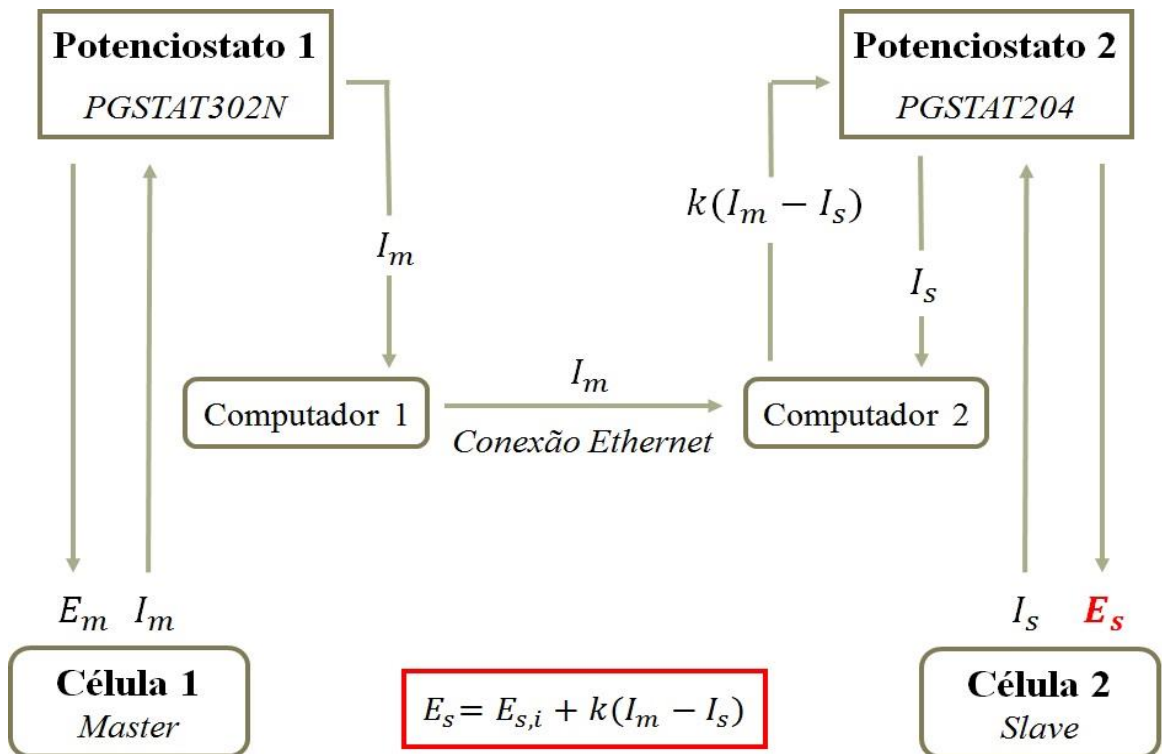
Medidas cronoamperométricas foram realizadas para diferentes combinações de resistência e potencial, registrando-se a corrente resultante em função do tempo. Utilizou-se os diagramas de bifurcação construídos para escolher os valores de  $R_{ext}$  e  $E$ . Antes de cada medida, realizou-se uma voltametria cíclica (10 ciclos, a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ), sem aplicação de resistência externa.

### 3.5 Acoplamento unidirecional de osciladores eletrocatalíticos

#### 3.5.1 Setup experimental

Uma metodologia semelhante à descrita por Cruz *et. al.*<sup>[53]</sup> foi empregada para estudar o acoplamento unidirecional de osciladores eletrocatalíticos. A Figura 4 apresenta um esquema do setup experimental utilizado, evidenciando as conexões e as informações trocadas entre cada componente.

**Figura 4:** Setup experimental utilizado para realizar o acoplamento unidirecional de osciladores eletrocatalíticos. Uma conexão do tipo ethernet permitiu a troca de informação entre os dois computadores, de modo que o potencial do oscilador *Slave* ( $E_s$ ) fosse modulado de acordo com a equação destacada em vermelho.



Neste setup experimental, o ramo da esquerda está associado ao oscilador *Master*: uma célula eletroquímica (Célula 1) é conectada a um potenciostato (PGSTAT302N), que por sua vez é conectado ao Computador 1. Neste caso, o potencial da célula ( $E_m$ ) é mantido constante durante todo o experimento, sendo que o valor da corrente resultante ( $I_m$ ) é registrado pelo computador.



O ramo da direita está associado ao oscilador *Slave*: de forma análoga, uma célula eletroquímica (Célula 2) é conectada a um potenciostato (PGSTAT204), que por sua vez é conectado ao Computador 2. Porém, o potencial da célula ( $E_s$ ) é variável e foi modificado de acordo com a Equação 1, apresentada na Seção 1.3 e em destaque na Figura 4.

Para modular o potencial  $E_s$  de acordo com a Equação 1, foi necessário utilizar dois softwares: o AUTOLAB SDK e o LabVIEW. O uso conjunto destes softwares tornou possível a programação de procedimentos experimentais, de modo que a Equação 1 pudesse ser aplicada e as variáveis  $E_{s,i}$  e  $k$  pudessem ser alteradas quando necessário.

Finalmente, a troca de informações entre os computadores foi realizada através de um cabo de rede. Para que o Computador 1 enviasse os dados de  $I_m$  para o Computador 2, foi necessário ajustar as configurações de rede: utilizando o sistema operacional *Windows 10*, implementou-se uma rede Ethernet local, com um computador atuando como servidor e o outro como cliente.

Neste ponto, é válido destacar que a colaboração do professor Daniel Varela Magalhães (Escola de Engenharia de São Carlos, EESC-USP) e de seu aluno Luiz Paulo Damaceno, foi de fundamental importância para esta etapa do projeto. Ambos têm participação direta na programação dos procedimentos experimentais e na implementação da rede Ethernet local.

### 3.5.2 Procedimento experimental

A Tabela 2 apresenta as diferentes combinações de osciladores *Master* e *Slave* utilizadas para estudar o acoplamento unidirecional de osciladores eletrocatalíticos. São mostrados também os valores de potencial e de resistência externa aplicados a cada sistema.

**Tabela 2:** Combinações de osciladores *Master* e *Slave* utilizadas para estudar o acoplamento unidirecional de osciladores eletrocatalíticos. São apresentados os valores de potencial e de resistência externa aplicados a cada sistema.

Acoplamento	Oscilador <i>Master</i>	Oscilador <i>Slave</i>	Potencial <i>Master</i> , $E_m$ (V)	Potencial inicial <i>Slave</i> , $E_{s,i}$ (V)	$R_{ext}$ <i>Master</i> (k $\Omega$ )	$R_{ext}$ <i>Slave</i> (k $\Omega$ )
(1)	Metanol	Metanol	1,645	1,635	2,0	2,0
(2)	Ácido fórmico	Metanol	1,683	1,635	1,2	2,0

Como apresentado nas Seções 1.3 e 3.5.1, o potencial aplicado ao oscilador *Slave* é modulado e depende de um termo de acoplamento,  $k(I_m - I_s)$ , sendo que  $k$  pode assumir valores positivos ou negativos. Neste sentido, o primeiro passo foi investigar os efeitos do sinal e da magnitude da constante de acoplamento sobre  $E_s$  para cada combinação de osciladores *Master* e *Slave*. No início de cada medida, a constante de acoplamento foi mantida igual a zero. Assim que o *Slave* começava a oscilar, aplicava-se um  $k \neq 0$ .

A partir dessa análise, diferentes valores de  $k$  foram aplicados, buscando identificar diferentes estados de sincronização (fase, atraso ou completa). Os detalhes do procedimento adotado para cada combinação de osciladores serão apresentados nas Seções 4.2.1 e 4.2.2.

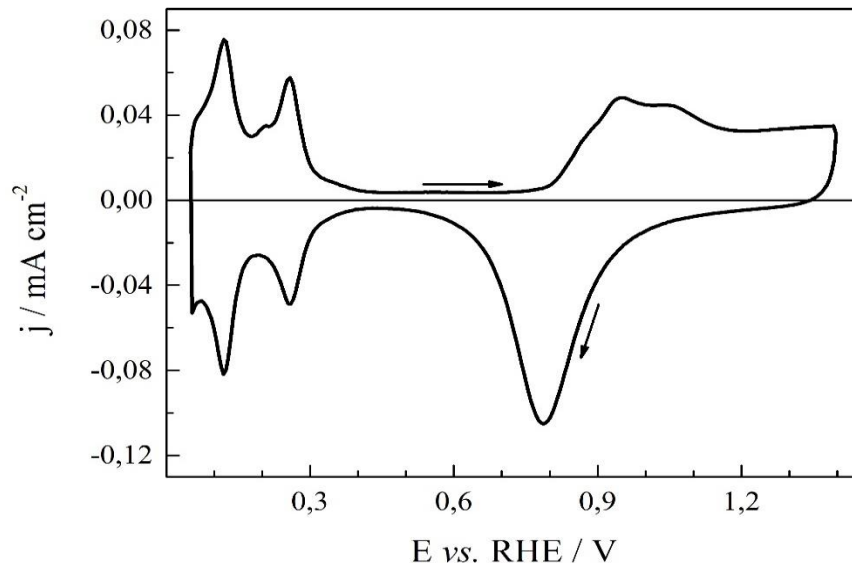
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Eletro-oxidação de metanol e ácido fórmico sobre platina

#### 4.1.1 Caracterização voltamétrica

A Figura 5 mostra o voltamograma cíclico da platina policristalina em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . A corrente foi normalizada por meio da área eletroativa do eletrodo, a qual foi estimada a partir da carga envolvida no processo de dessorção de hidrogênio. O valor de  $210 \mu\text{C cm}^{-2}$  foi utilizado como a densidade de carga resultante da adsorção/dessorção de uma monocamada de hidrogênio sobre platina policristalina.<sup>[57]</sup>

**Figura 5:** Voltamograma cíclico da platina policristalina em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  obtido a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

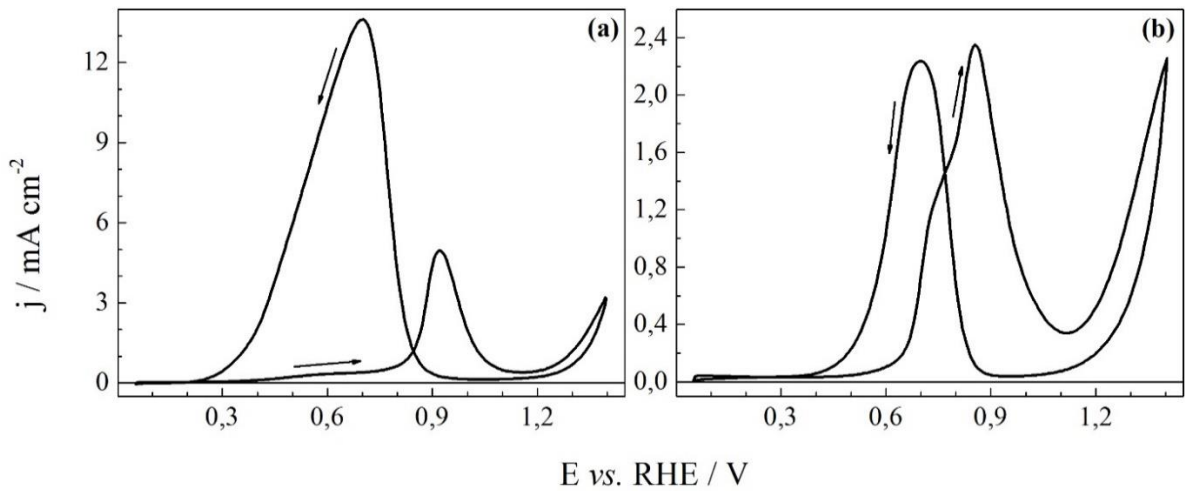


Regiões características de potencial podem ser observadas neste voltamograma. A primeira região (0,05 a  $\sim 0,40 \text{ V}$ ) inclui os processos de adsorção e dessorção de hidrogênio. A segunda ( $\sim 0,40 \text{ V}$  a  $\sim 0,80 \text{ V}$ ) trata-se da região da dupla camada elétrica, a qual inclui processos não-Faradaicos. Já a terceira ( $\sim 0,80$  a  $1,40 \text{ V}$ ) inclui os processos de oxidação da superfície da platina. Finalmente, a quarta região ( $\sim 0,60$  a  $\sim 1,0 \text{ V}$ , varredura reversa) inclui o processo de redução da superfície oxidada da platina.<sup>[57]</sup>

A presença de picos bem definidos entre 0,05 e ~0,40 V e a simetria da região da dupla camada com relação à linha de base mostram que o sistema está limpo e sem oxigênio, condição de fundamental importância para os experimentos subsequentes. O perfil voltamétrico obtido encontra-se de acordo com dados já publicados.<sup>[57],[58]</sup>

A Figura 6 apresenta os voltamogramas cíclicos da platina policristalina em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  após a adição de (a) ácido fórmico e (b) metanol.

**Figura 6:** Voltamogramas cíclicos da platina policristalina em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  após a adição de (a) ácido fórmico 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e (b) metanol 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , obtidos a 50  $\text{mV s}^{-1}$  e 25 °C.



Na Figura 6(a), o pico em ~0,60 V se deve à eletro-oxidação do ácido fórmico pela via direta, em que o formiato é o intermediário reativo (mecanismo de via dupla).<sup>[35]</sup> Os baixos valores de corrente seriam resultado da pequena fração de sítios disponíveis, já que a cobertura de  $\text{CO}_{\text{ad}}$  é elevada nessa região de potencial. Com o aumento do potencial, espécies oxigenadas começam a ser formadas e o  $\text{CO}_{\text{ad}}$  é oxidado. Após este processo, mais sítios ativos tornam-se disponíveis e a oxidação do ácido fórmico ocorre predominantemente pela via direta.<sup>[35],[59]</sup> Como resultado, tem-se o pico em ~0,90 V, o qual também carrega uma pequena contribuição da oxidação do  $\text{CO}_{\text{ad}}$ .<sup>[38]</sup>

Em potenciais elevados, o grau de recobrimento do eletrodo por espécies oxigenadas é alto, o que desfavorece a decomposição do formiato.<sup>[35]</sup> Porém, conforme o potencial decresce durante a varredura reversa, a superfície do eletrodo é reduzida. Assim, a eletro-oxidação do ácido fórmico pode se processar sobre uma superfície de Pt reduzida e livre de  $\text{CO}_{\text{ad}}$ , resultando no pico de alta intensidade em ~0,70 V.

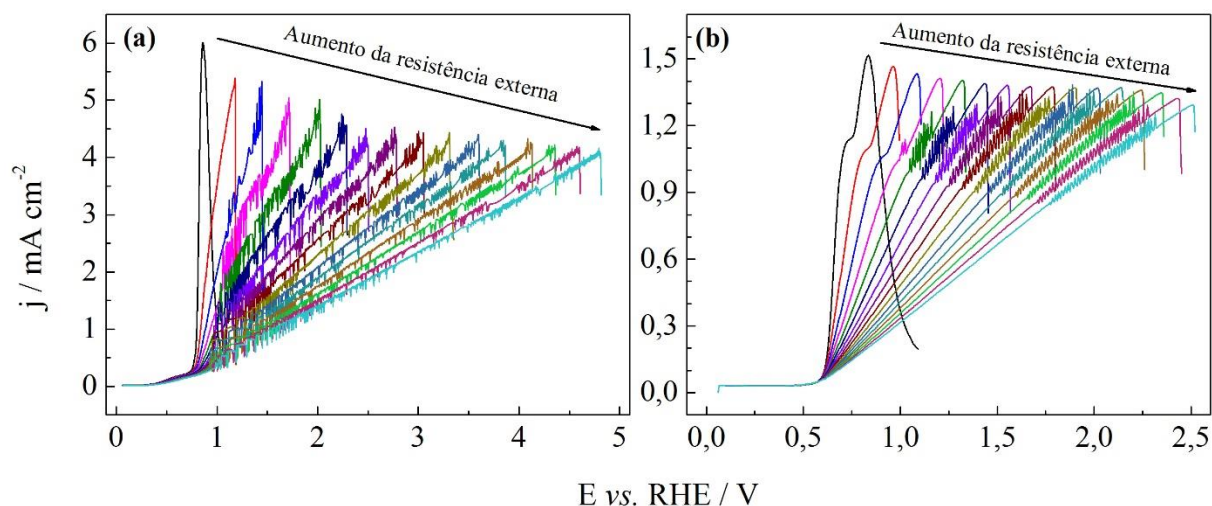
De forma análoga ao caso anterior, baixos valores de corrente são observados no início da voltametria apresentada na Figura 6(b), o que se deve à formação de  $\text{CO}_{\text{ad}}$ . O grau de recobrimento do eletrodo por  $\text{CO}_{\text{ad}}$  permanece aproximadamente constante até  $\sim 0,50$  V,<sup>[40]</sup> mas com o aumento do potencial aplicado, espécies oxigenadas adsorvidas começam a ser formadas, viabilizando a oxidação do  $\text{CO}_{\text{ad}}$ . Assim, o pico com máximo em  $\sim 0,90$  V surge como resultado de pelo menos dois processos: a oxidação do  $\text{CO}_{\text{ad}}$  e a oxidação do metanol pela via direta.<sup>[40],[60–62]</sup>

Com o potencial acima de  $\sim 1,10$  V, a superfície da Pt está livre de CO e predominantemente oxidada. Assim, a oxidação do metanol ocorre sobre uma camada de óxidos, dando origem ao pico que tem início em  $\sim 1,15$  V.<sup>[63]</sup> Finalmente, a redução dos óxidos de Pt durante a varredura reversa aumenta a disponibilidade de sítios ativos e a eletro-oxidação do metanol se processa pela via direta, resultando no pico em  $\sim 0,70$  V.<sup>[40],[64],[65]</sup>

#### 4.1.2 Diagramas de bifurcação ( $R_{\text{ext}}$ vs. E)

A Figura 7 mostra o efeito da resistência externa sobre as varreduras potenciodinâmicas realizadas para os sistemas contendo (a) ácido fórmico e (b) metanol. Foram explorados 16 valores de  $R_{\text{ext}}$ , compreendidos entre 0 e 3000  $\Omega$ .

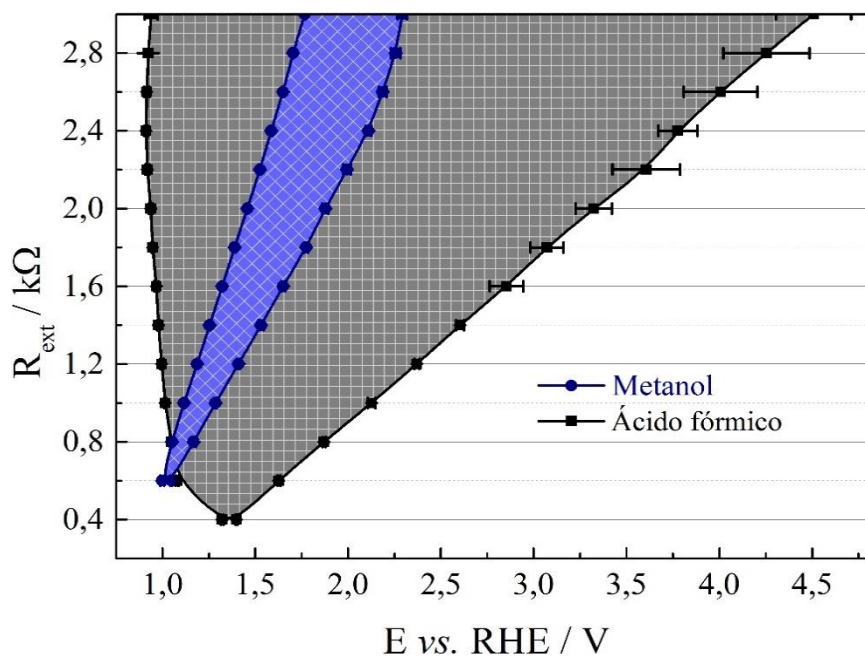
**Figura 7:** Efeito da resistência externa ( $R_{\text{ext}}$ ) sobre as varreduras potenciodinâmicas realizadas para os sistemas contendo (a) ácido fórmico e (b) metanol. Foram explorados 16 valores de  $R_{\text{ext}}$ , compreendidos entre 0 e 3000  $\Omega$ . Os valores de resistência foram variados de 200  $\Omega$ . Velocidade de varredura: 5  $\text{mV s}^{-1}$ ; Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5  $\text{mol L}^{-1}$ .



Observa-se que o máximo de corrente é deslocado para potenciais mais positivos conforme a resistência é aumentada. Além disso, a emergência de oscilações de corrente ocorre somente quando se aplica um valor mínimo de  $R_{ext}$ : para o sistema contendo ácido fórmico, este valor é de  $400 \Omega$ , enquanto que para o sistema contendo metanol, o valor mínimo de  $R_{ext}$  é de  $600 \Omega$ .

Ao representar graficamente os valores de resistência externa em função dos potenciais de início e de término das oscilações, torna-se possível construir os diagramas de bifurcação no plano  $R_{ext}$  vs.  $E$  de cada sistema, os quais são apresentados na Figura 8.

**Figura 8:** Diagramas de bifurcação no plano  $R_{ext}$  vs.  $E$  para os sistemas contendo ácido fórmico (cinza) e metanol (azul).



Estes diagramas mostram para quais combinações de resistência e potencial cada sistema apresentará oscilações de corrente. Em outras palavras, ao fixar valores de  $R_{ext}$  e  $E$  que se encontram nas regiões azul e cinza, torna-se possível estudar as reações de eletro-oxidação do metanol e do ácido fórmico, respectivamente, em regime oscilatório.

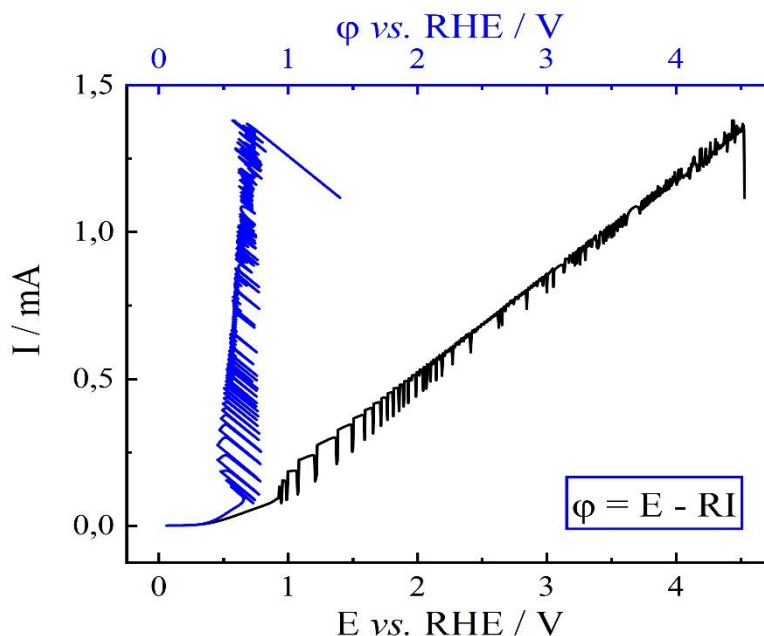
Como mostram as Figuras 7 e 8, um aumento no valor da resistência leva a um correspondente aumento dos valores máximos de potencial que são aplicados. No caso do diagrama representado em cinza, o potencial aplicado ultrapassa  $4,0 \text{ V}$  para resistências maiores que  $2,4 \text{ k}\Omega$ .

No entanto, vale destacar que o potencial do eletrodo não atinge valores tão elevados por conta da queda ôhmica, como mostra a Equação 2:

$$\varphi = E - RI \quad 2$$

onde  $\varphi$  é o potencial do eletrodo,  $E$  é o potencial aplicado,  $R$  é a resistência externa e  $I$  é a corrente resultante. A Figura 9 mostra a dependência de  $I$  com  $\varphi$  e com o potencial aplicado ( $E$ ), evidenciando o efeito do termo  $RI$  sobre a varredura potenciodinâmica.

**Figura 9:** Varredura potenciodinâmica (preto) realizada a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  para o sistema contendo ácido fórmico, utilizando  $R_{\text{ext}} = 2,8 \text{ k}\Omega$ . Em azul, representa-se a variação da corrente em função do potencial do eletrodo  $\varphi$  à medida que a varredura é executada.

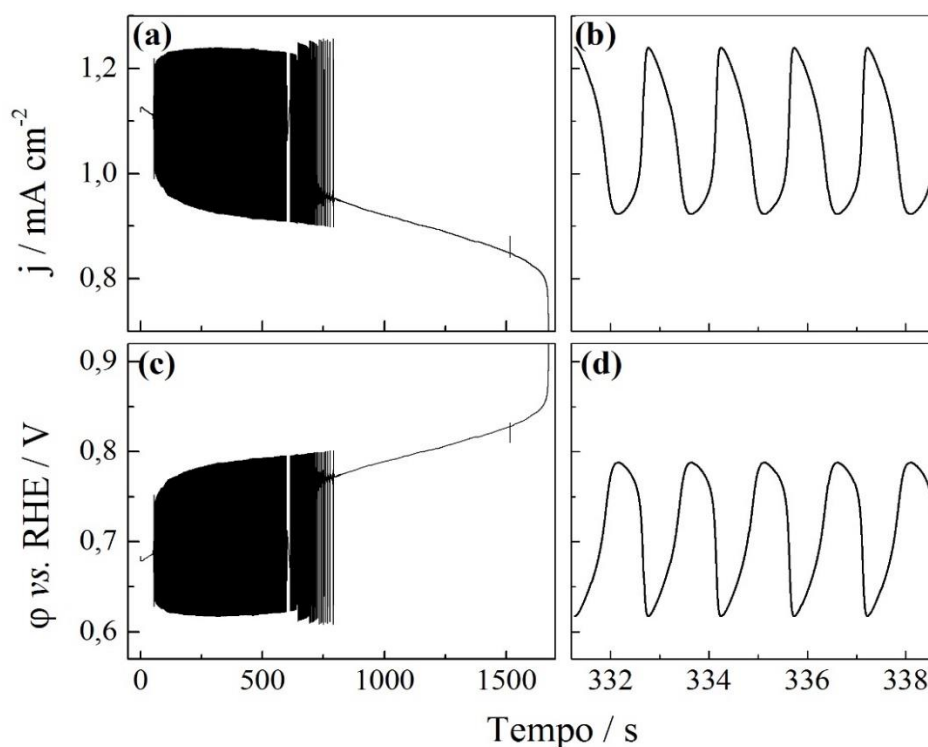


Como pode ser observado, ainda que o valor máximo de  $E$  seja de aproximadamente  $4,5 \text{ V}$ , o valor máximo de  $\varphi$  não ultrapassa  $1,5 \text{ V}$ . Além disso, deve-se notar que o potencial  $\varphi$  apresenta um comportamento oscilatório durante a varredura potenciodinâmica: para  $R$  constante,  $\varphi$  aumenta (ou diminui) quando  $I$  diminui (ou aumenta). A dependência de  $\varphi$  com o termo  $RI$  torna-se ainda mais evidente ao final da varredura potenciodinâmica, quando a corrente cai abruptamente e o potencial  $\varphi$  aumenta de  $\sim 0,70 \text{ V}$  para  $\sim 1,40 \text{ V}$ .

### 4.1.3 Dinâmica oscilatória em regime potencioestático

Considerando os diagramas de bifurcação apresentados na Figura 8, tomou-se diferentes combinações de resistência e potencial para estudar as reações de eletro-oxidação do ácido fórmico e do metanol em regime oscilatório. A Figura 10 mostra de forma comparativa as oscilações de corrente ( $j$ ) e de potencial  $\varphi$  obtidas durante a eletro-oxidação do metanol ao aplicar  $R_{ext} = 1,2 \text{ k}\Omega$  e  $E = 1,285 \text{ V}$ . A Equação 2 foi utilizada para calcular  $\varphi$  a partir de  $I$ .

**Figura 10:** Séries temporais obtidas durante a eletro-oxidação do metanol ao aplicar  $R_{ext} = 1,2 \text{ k}\Omega$  e  $E = 1,285 \text{ V}$ , sendo (a) oscilações de corrente e (c) oscilações do potencial  $\varphi$ . (b) e (d) Trechos das séries temporais apresentadas em (a) e (c), respectivamente. A Equação 2 foi utilizada para calcular  $\varphi$  a partir de  $I$ .



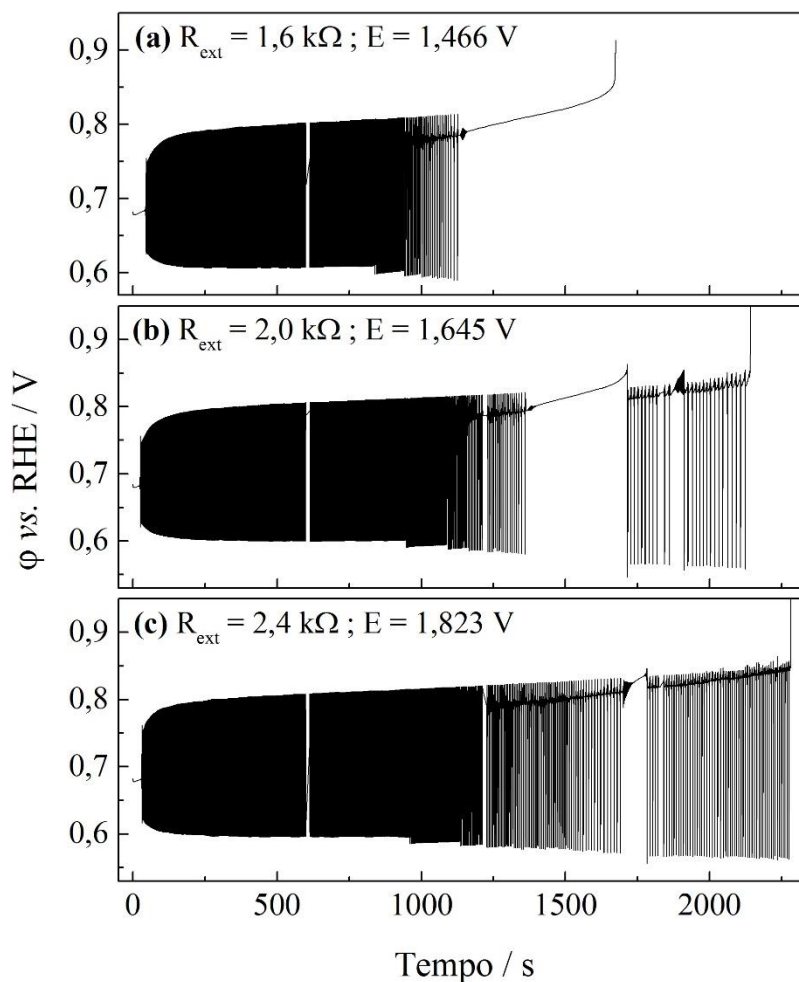
Como pode ser observado, as oscilações de corrente iniciam-se em  $\sim 1,10 \text{ mA cm}^{-2}$  e desenvolvem-se entre  $\sim 0,90$  e  $\sim 1,30 \text{ mA cm}^{-2}$ . Por outro lado, as oscilações de potencial  $\varphi$  iniciam-se em  $\sim 0,70 \text{ V}$  e desenvolvem-se entre  $\sim 0,50$  e  $\sim 0,90 \text{ V}$ . Ao comparar as oscilações apresentadas nas Figuras 10(b) e (d), nota-se que a relação entre  $j$  e  $\varphi$  é a mesma da descrita na Seção 4.1.2: para  $R_{ext}$  constante,  $\varphi$  aumenta quando  $j$  diminui e vice-versa.



A partir deste ponto, as séries temporais obtidas em regime potencioestático serão apresentadas como oscilações de potencial  $\varphi$  e não como oscilações de corrente. Com esta representação, será possível comparar sistemas com diferentes valores de  $R_{ext}$ .

A Figura 11 apresenta as séries temporais obtidas durante a eletro-oxidação de metanol sobre platina para diferentes combinações de resistência externa e potencial. Em todos os casos, as oscilações iniciam-se em aproximadamente 0,70 V após um curto período de indução e então, desenvolvem-se entre  $\sim 0,50$  e  $\sim 0,90$  V.

**Figura 11:** Séries temporais obtidas durante a eletro-oxidação de metanol sobre platina para diferentes combinações de resistência externa ( $R_{ext}$ ) e potencial ( $E$ ).

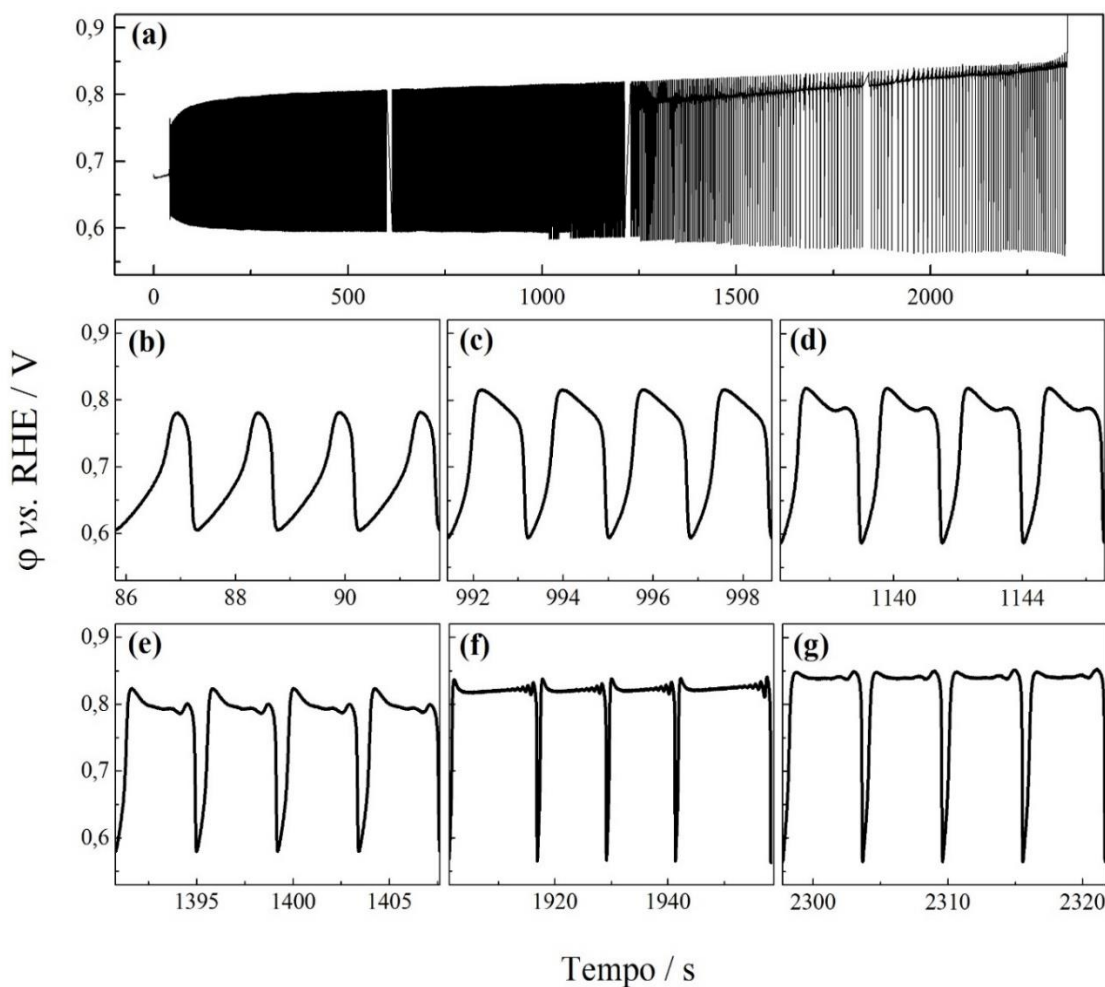


De maneira geral, não se nota uma forte dependência do período de indução com a  $R_{ext}$ , diferentemente do que é observado para a eletro-oxidação do etileno glicol sobre platina em meio

alcalino.<sup>[66]</sup> Além disso, nota-se que a amplitude das oscilações tende a aumentar ao longo do tempo, até que o potencial  $\varphi$  aumenta rapidamente e o sistema deixa de oscilar.

De forma mais detalhada, a Figura 12 mostra a série temporal obtida ao aplicar valores de  $R_{ext}$  e  $E$  iguais a 2,8 k $\Omega$  e 1,965 V, respectivamente. São apresentadas algumas regiões da série temporal, evidenciando as mudanças na morfologia e na amplitude das oscilações.

**Figura 12:** (a) Série temporal obtida durante a eletro-oxidação de metanol sobre platina, com  $R_{ext} = 2,8$  k $\Omega$  e  $E = 1,965$  V. (b) – (g) Diferentes trechos da série temporal apresentada em (a), evidenciando as mudanças na morfologia e na amplitude das oscilações ao longo do tempo.



Diferentes padrões oscilatórios podem ser observados ao longo da série temporal apresentada na Figura 12(a). Nos primeiros 1000 s, nota-se a emergência de oscilações simples, também conhecidas como de período 1. Inicialmente, o máximo das oscilações é mais agudo

(Figura 12(b)). Porém, há uma mudança na morfologia ao longo do tempo (Figura 12(c)). Neste segundo caso, o potencial  $\varphi$  passa mais tempo próximo de  $\sim 0,80$  V. Após  $\sim 1050$  s, dinâmicas mais complexas começam a surgir (Figuras 12(d) a 12(g)): mudanças de período, oscilações com modulações e padrões de modo misto são observados.

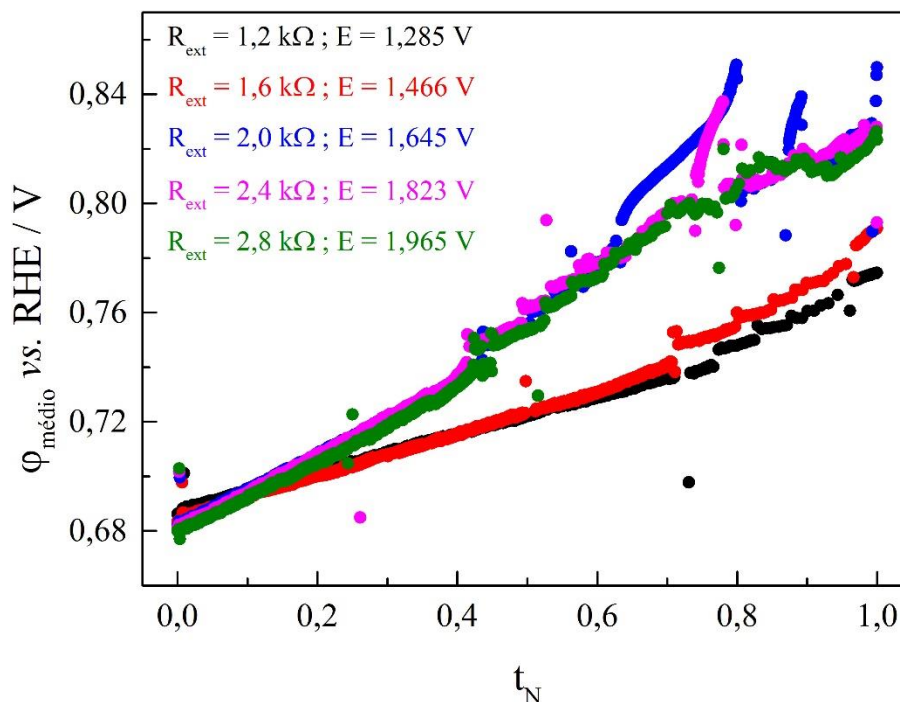
Como apresentado na Seção 1.2, a emergência de instabilidades dinâmicas comumente está associada à competição entre intermediários reacionais e espécies oxigenadas por sítios ativos na superfície do eletrodo. No caso da platina, são formadas espécies do tipo  $\text{PtO}(\text{H})_x$ , por exemplo, as quais têm papel fundamental nos processos autocatalíticos que ocorrem durante a eletro-oxidação do metanol em regime oscilatório.

Neste ponto, um fenômeno de grande importância deve ser mencionado: o *place exchange*. Para uma reação que se processa sobre platina, tem-se o *place exchange* quando um átomo de oxigênio é inserido na rede do metal por meio da troca de posição entre átomos de O e Pt. Quando este processo ocorre, o átomo de Pt se torna um sítio indisponível, condição que pode ser revertida somente quando o eletrodo é submetido a baixos valores de potencial.<sup>[67–69]</sup>

Estudos têm demonstrado que o *place exchange* estaria intimamente relacionado com a emergência de oscilações não compensadas, mudanças de período e extinção das oscilações.<sup>[66],[67]</sup> Neste sentido, nota-se que as oscilações dependem não só dos valores de potencial, corrente e resistência aplicados, mas também de parâmetros de difícil controle, os quais provocam mudanças na dinâmica oscilatória ao longo do tempo. A exemplo do que foi descrito, a Figura 13 mostra as mudanças no  $\varphi_{\text{médio}}$  do eletrodo ao longo das séries temporais apresentadas nas Figuras 11 e 12. O tempo associado a cada valor de  $\varphi_{\text{médio}}$  foi normalizado para uma escala  $t_N$ , de modo que  $t_N = 0$  e  $t_N = 1$  correspondem, respectivamente, aos tempos de início e de término de cada série temporal.

Como mostra a Figura 13, o potencial médio do eletrodo no início de cada série temporal é de  $\sim 0,68$  V. Em todos os casos, o  $\varphi_{\text{médio}}$  tende a aumentar a cada ciclo oscilatório, mas sua evolução depende diretamente da combinação de  $R_{\text{ext}}$  e  $E$  considerada. De maneira geral, o  $\varphi_{\text{médio}}$  cresce de forma aproximadamente linear num dado intervalo de tempo, sendo que tal crescimento é mais rápido quando  $R_{\text{ext}} \geq 2,0$  k $\Omega$ . Os desvios do comportamento linear são observados quando há mudanças de período ao longo da série temporal. Nas proximidades de  $t_N = 1$ , o  $\varphi_{\text{médio}}$  é de  $\sim 0,77$  e  $\sim 0,79$  V quando a  $R_{\text{ext}}$  é de 1,2 e 1,6 k $\Omega$ , respectivamente. Porém, quando  $R_{\text{ext}} \geq 2,0$  k $\Omega$ , o potencial médio é de  $\sim 0,83$  V

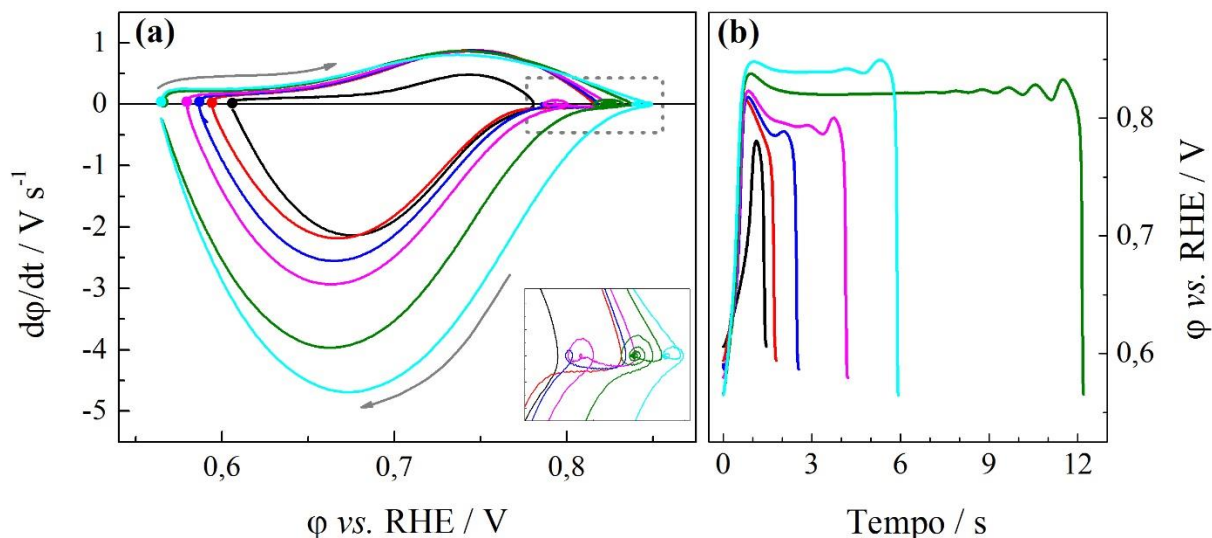
**Figura 13:** Mudanças no potencial  $\varphi_{\text{médio}}$  do eletrodo ao longo das séries temporais apresentadas nas Figuras 11 e 12. O tempo associado a cada valor de  $\varphi_{\text{médio}}$  foi normalizado para uma escala  $t_N$ , de modo que  $t_N = 0$  e  $t_N = 1$  correspondem, respectivamente, aos tempos de início e de término de cada série temporal.



O aumento no potencial  $\varphi_{\text{médio}}$  pode ser associado a mudanças no grau de recobrimento de espécies adsorvidas ao longo das oscilações.<sup>[13],[67]</sup> A cada ciclo, o eletrodo é submetido a potenciais que favorecem a formação de espécies oxigenadas, o que permite a ocorrência do *place exchange*. Este fenômeno, como já mencionado, promove a desativação de átomos de Pt, tornando-os indisponíveis para participar da eletro-oxidação de intermediários como o  $\text{CO}_{\text{ad}}$ . Como consequência da redução dos sítios ativos, o potencial  $\varphi_{\text{médio}}$  deve aumentar.

Um outro parâmetro interessante de ser analisado é a evolução de  $d\varphi/dt$  ao longo de um ciclo oscilatório. A dependência de  $d\varphi/dt$  em função de  $\varphi$  é apresentada na Figura 14(a), considerando oscilações com diferentes morfologias (Figura 14(b)). Os pontos do lado esquerdo na Figura 14(a) indicam o início do ciclo oscilatório e as setas cinzas indicam a direção da evolução de  $d\varphi/dt$ . As oscilações foram retiradas da série temporal obtida durante a eletro-oxidação do metanol quando  $R_{\text{ext}} = 2,8 \text{ k}\Omega$  e  $E = 1,965 \text{ V}$  (Figura 12).

**Figura 14:** (a) Velocidade de mudança de  $\varphi$  ( $d\varphi/dt$ ) ao longo de um ciclo oscilatório. Os pontos do lado esquerdo indicam o início do ciclo oscilatório e as setas cinzas indicam a direção da evolução de  $d\varphi/dt$ . (b) Oscilações utilizadas para o cálculo de  $d\varphi/dt$  apresentado em (a). Todas as oscilações foram retiradas da série temporal obtida durante a eletro-oxidação do metanol quando  $R_{\text{ext}} = 2,8 \text{ k}\Omega$  e  $E = 1,965 \text{ V}$  (Figura 12)



O módulo de  $d\varphi/dt$  representa a velocidade com que o potencial  $\varphi$  varia ao longo de um ciclo oscilatório: quanto maior o módulo, mais rápida é a mudança. Por outro lado, o sinal de  $d\varphi/dt$  indica a direção dessa mudança: quando  $d\varphi/dt$  é positivo, tem-se um aumento do potencial e quando  $d\varphi/dt$  é negativo, o potencial diminui ao longo do ciclo oscilatório.

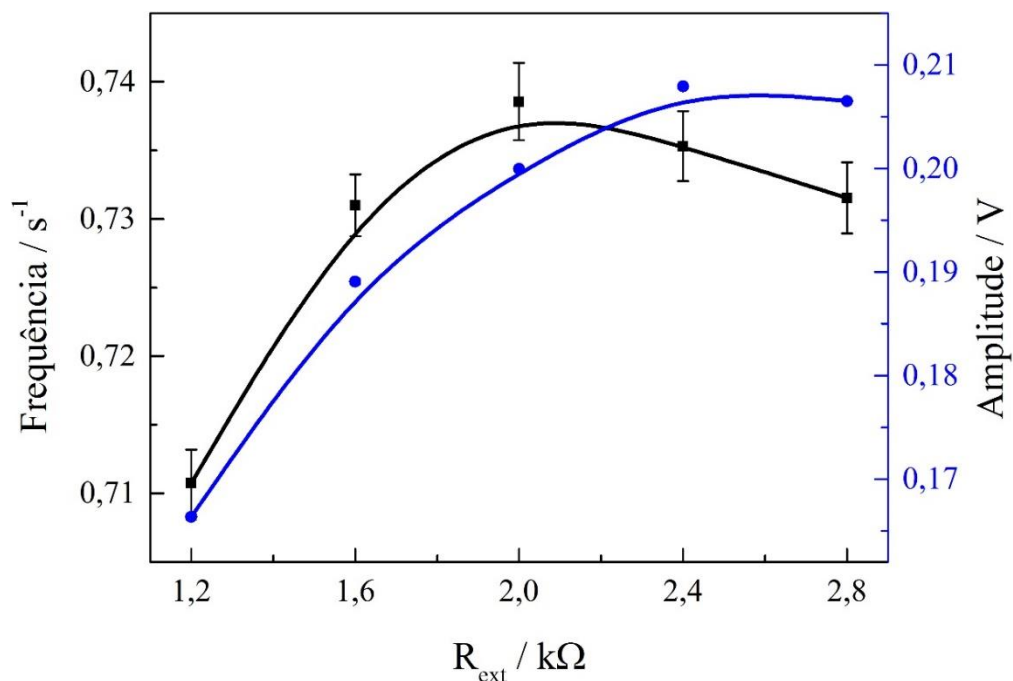
Sabe-se que a variação do potencial  $\varphi$  ao longo de uma série temporal está intimamente relacionado aos processos de envenenamento e de limpeza da superfície do eletrodo: o aumento de  $\varphi$  pode ser entendido com uma consequência do envenenamento do eletrodo por intermediários reacionais, como o CO. Já a diminuição de  $\varphi$  deve ocorrer após a eletro-oxidação de espécies fortemente adsorvidas, com a liberação de sítios ativos. Neste sentido, torna-se possível relacionar o parâmetro  $d\varphi/dt$  às velocidades desses processos.<sup>[21]</sup>

Na Figura 14(a), nota-se que as curvas apresentadas são assimétricas com relação ao zero, o que sugere uma diferença nos mecanismos de envenenamento e de limpeza da superfície do eletrodo. Um segundo ponto a se destacar é que, de maneira geral, o perfil das curvas de  $d\varphi/dt$  vs.  $\varphi$  é semelhante para todos os ciclos oscilatórios considerados. Porém, a presença de modulações provoca um comportamento diferenciado de  $d\varphi/dt$  em valores mais elevados de  $\varphi$ , como mostra a região em destaque.

Além disso, nota-se que as oscilações que ocorrem mais ao final da série temporal apresentam valores de  $d\phi/dt$  cada vez mais negativos. Essa tendência sugere que com o aumento do tempo de oscilação, o processo de limpeza da superfície do eletrodo (oxidação de  $\text{CO}_{\text{ad}}$  por espécies oxigenada) torna-se cada vez mais rápido, até que se tenha a extinção das oscilações. Isso pode ser entendido como um reflexo do aumento do número de espécies oxigenadas adsorvidas com o tempo, devido ao aumento do potencial médio.

A Figura 15 mostra a relação entre a resistência externa e os valores médios da frequência e da amplitude das oscilações de período 1 que ocorrem ao longo das séries temporais apresentadas nas Figuras 11 e 12. Para este cálculo, foram considerados 10 ciclos oscilatórios.

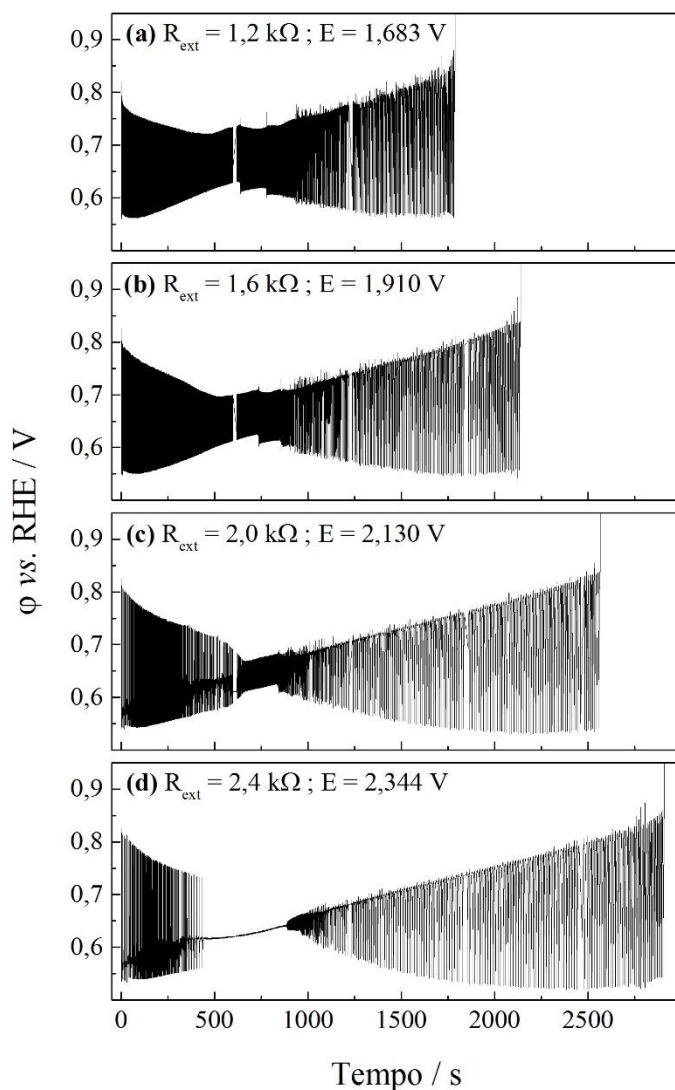
**Figura 15:** Efeito da resistência externa sobre os valores médios da frequência e da amplitude das oscilações de período 1 que ocorrem ao longo das séries temporais apresentadas nas Figuras 11 e 12.



Nota-se que a frequência média das oscilações aumenta de  $\sim 0,71$  para  $\sim 0,74 \text{ s}^{-1}$  quando a resistência aplicada passa de 1,2 para 2,0  $\text{k}\Omega$ . A partir deste ponto, a frequência começa a diminuir, atingindo  $\sim 0,73 \text{ s}^{-1}$  quando  $R_{\text{ext}} = 2,8 \text{ k}\Omega$ . Com relação à amplitude, observa-se que há um aumento de  $\sim 40 \text{ mV}$  quando a resistência passa de 1,2 para 2,8  $\text{k}\Omega$ , alcançando  $\sim 0,205 \text{ V}$ .

Até este ponto, foram apresentados somente os estudos em regime oscilatório envolvendo a eletro-oxidação do metanol. Porém, uma investigação semelhante também foi realizada com o ácido fórmico. A Figura 16 mostra as séries temporais obtidas durante a eletro-oxidação do ácido fórmico sobre platina para diferentes combinações de resistência externa e potencial.

**Figura 16:** Séries temporais obtidas durante a eletro-oxidação de ácido fórmico sobre platina para diferentes combinações de resistência externa ( $R_{ext}$ ) e potencial ( $E$ ).

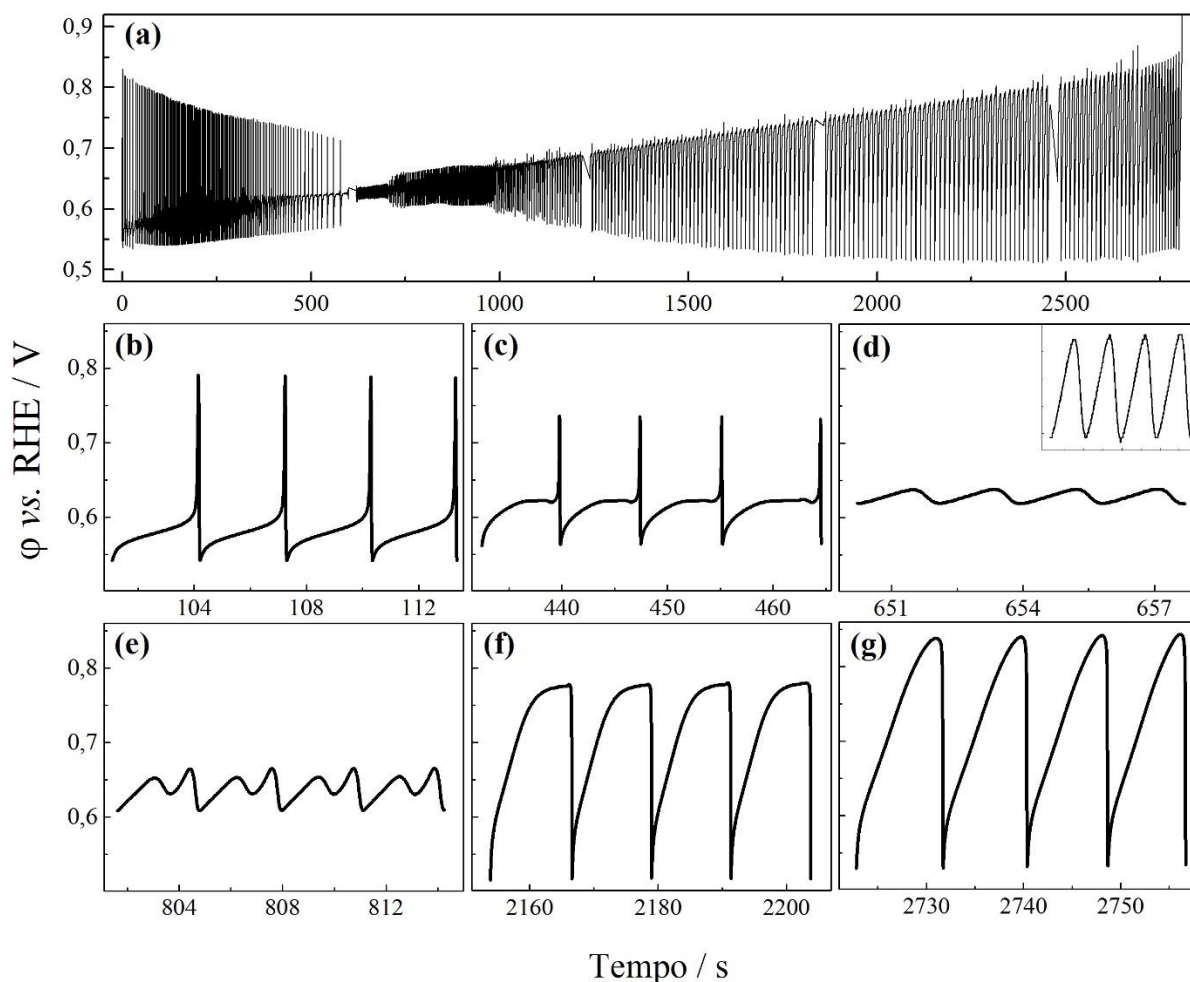


De maneira geral, não se observa um período de indução no início das séries temporais apresentadas, de modo que o potencial  $\phi$  começa a oscilar já em  $t = 0$ . Além disso, nota-se que as oscilações desenvolvem-se entre 0,50 e 0,90 V e exibem grande variação de amplitude ao longo de

cada série temporal. Tais comportamentos diferem daqueles observados durante a eletro-oxidação do metanol (Figura 11).

De forma mais detalhada, a Figura 17 mostra a série temporal obtida ao aplicar valores de  $R_{ext}$  e  $E$  iguais a  $2,8 \text{ k}\Omega$  e  $2,588 \text{ V}$ , respectivamente. São apresentadas algumas regiões da série temporal, evidenciando as mudanças na morfologia e na amplitude das oscilações.

**Figura 17:** (a) Série temporal obtida durante a eletro-oxidação de ácido fórmico sobre platina, com  $R_{ext} = 2,8 \text{ k}\Omega$  e  $E = 2,588 \text{ V}$ . (b) – (g) Diferentes trechos da série temporal apresentada em (a), evidenciando as mudanças na morfologia e na amplitude das oscilações ao longo do tempo.



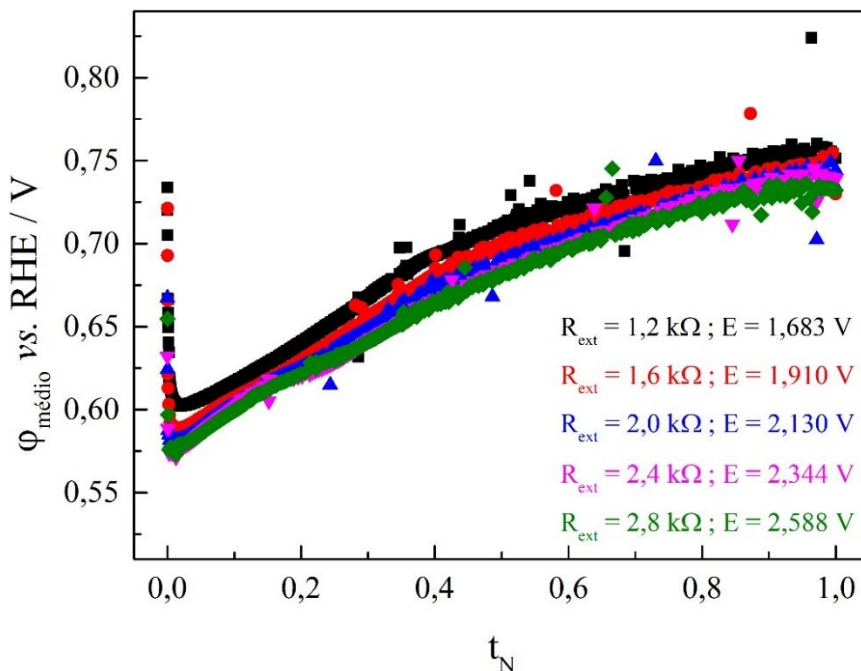
Diferentes padrões oscilatórios podem ser observados ao longo da série temporal mostrada na Figura 17(a), os quais são apresentados em destaque nas Figuras 17(b)-(g). Além disso, nota-se mudanças expressivas na amplitude das oscilações: inicialmente, a amplitude diminui lentamente



até ~600 segundos, quando sofre uma queda brusca. A partir deste momento, a amplitude aumenta até que se tenha a extinção das oscilações.

A Figura 18 mostra as mudanças no potencial  $\varphi_{m\u00e9dio}$  do eletrodo ao longo das s\u00e9ries temporais apresentadas nas Figuras 16 e 17. O tempo associado a cada valor de  $\varphi_{m\u00e9dio}$  foi normalizado para uma escala  $t_N$ , de modo que  $t_N = 0$  e  $t_N = 1$  correspondem, respectivamente, aos tempos de in\u00edcio e de t\u00e9rmino de cada s\u00e9rie temporal.

**Figura 18:** Mudanças no potencial  $\varphi_{m\u00e9dio}$  do eletrodo ao longo das s\u00e9ries temporais apresentadas nas Figuras 16 e 17. O tempo associado a cada valor de  $\varphi_{m\u00e9dio}$  foi normalizado para uma escala  $t_N$ , de modo que  $t_N = 0$  e  $t_N = 1$  correspondem, respectivamente, aos tempos de in\u00edcio e de t\u00e9rmino de cada s\u00e9rie temporal.



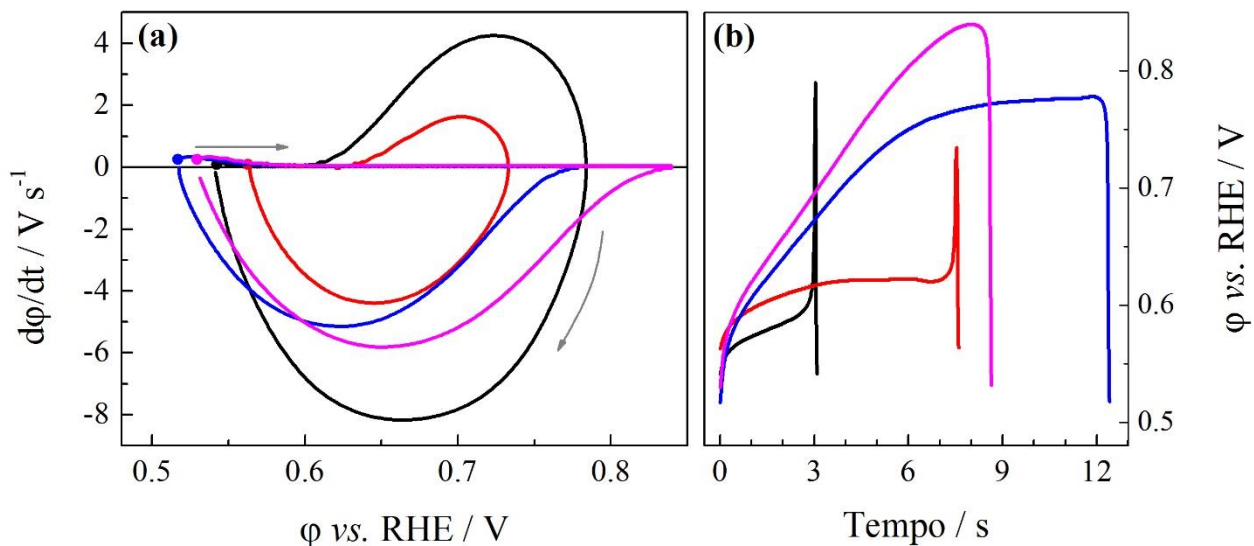
Nota-se que nas proximidades de  $t_N = 0$ , o potencial m\u00e9dio do eletrodo diminui rapidamente para ~0,60 V. Este comportamento se deve a uma mudan\u00e7a de morfologia que ocorre logo no in\u00edcio das s\u00e9ries temporais: o  $\varphi_{m\u00e9dio}$  \u00e9 mais elevado ao longo de ~3 ciclos oscilat\u00f3rios, mas sofre uma queda quando as oscila\u00e7\u00f5es se tornam semelhantes \u00e0quelas apresentadas na Figura 17(b). A partir deste ponto, o potencial m\u00e9dio cresce de forma aproximadamente linear em todos os casos estudados, sendo que a velocidade de aumento \u00e9 fracamente dependente de  $R_{ext}$ . Quando  $t_N \sim 1$ , o

$\varphi_{médio}$  do eletrodo atingiu valores maiores quando se aplicou resistências menores: para  $R_{ext}$  iguais a 1,2 e 2,8  $k\Omega$ , observou-se potenciais médios de  $\sim 0,75$  e  $\sim 0,73$  V, respectivamente.

Assim como discutido para o metanol, o aumento de  $\varphi_{médio}$  ao longo das séries temporais pode ser explicado pelas mudanças no grau de recobrimento de espécies adsorvidas e pela ocorrência do *place exchange*. A cada ciclo, o *place exchange* ocorre em uma pequena extensão, levando a uma diminuição no número de sítios ativos. Como consequência, o  $\varphi_{médio}$  deve aumentar, suprimindo a redução da corrente.

Na Figura 19(a) apresenta-se a dependência de  $d\varphi/dt$  em função de  $\varphi$ , considerando oscilações com diferentes morfologias (Figura 19(b)). Os pontos do lado esquerdo na Figura 19(a) indicam o início do ciclo oscilatório e as setas cinzas indicam a direção da evolução de  $d\varphi/dt$ . As oscilações foram retiradas da série temporal obtida durante a eletro-oxidação do ácido fórmico quando  $R_{ext} = 2,8$   $k\Omega$  e  $E = 2,588$  V (Figura 17).

**Figura 19:** (a) Velocidade de mudança de  $\varphi$  ( $d\varphi/dt$ ) ao longo de um ciclo oscilatório. Os pontos do lado esquerdo indicam o início do ciclo oscilatório e as setas cinzas indicam a direção da evolução de  $d\varphi/dt$ . (b) Oscilações utilizadas para o cálculo de  $d\varphi/dt$  apresentado em (a). Todas as oscilações foram retiradas da série temporal obtida durante a eletro-oxidação do ácido fórmico quando  $R_{ext} = 2,8$   $k\Omega$  e  $E = 2,588$  V (Figura 17)



Como mencionado anteriormente, o parâmetro  $d\varphi/dt$  pode ser relacionado com os processos de envenenamento e de limpeza da superfície do eletrodo. Nota-se que as curvas

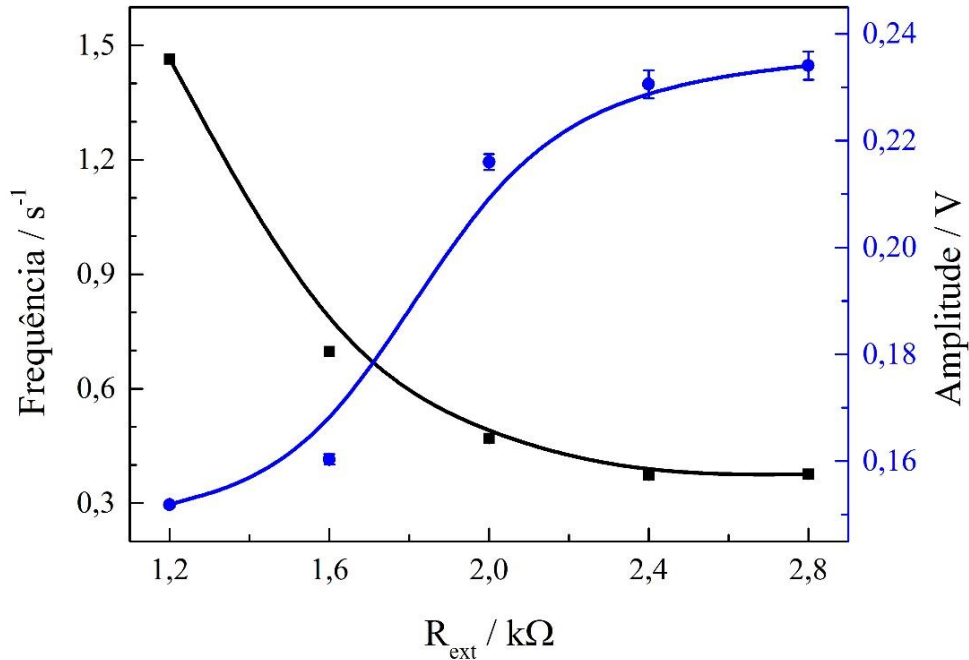
apresentadas na Figura 17(a) são assimétricas com relação à linha de base, o que sugere uma diferença nos mecanismos dos processos supracitados.

No início da série temporal, os processos de envenenamento e de limpeza do eletrodo são mais rápidos, como mostra a curva preta (os módulos de  $d\phi/dt$  alcançados são maiores). No entanto, quando há uma mudança na morfologia das oscilações (curva vermelha), a velocidade destes processos é reduzida. Quando a morfologia das oscilações muda novamente (curva azul), a velocidade de envenenamento torna-se bastante lenta ( $d\phi/dt$  assume valores próximos de zero), enquanto que a velocidade de limpeza da superfície aumenta. Finalmente, quando a morfologia muda mais uma vez (curva rosa), a velocidade de envenenamento se mantém praticamente a mesma, mas a de limpeza aumenta.

Muito embora a velocidade de limpeza da superfície do eletrodo tenha se mostrado mais elevada no início da série temporal, a velocidade de envenenamento também era alta. Porém, mais ao final na série temporal, a velocidade de limpeza da superfície é muito maior do que a de envenenamento: nesta condição, o grau de recobrimento do eletrodo por espécies oxigenadas é muito maior do que por CO, de modo que o sistema caminha em direção à extinção do comportamento oscilatório.

A Figura 20 mostra a relação entre a resistência externa e os valores médios da frequência e da amplitude das oscilações que ocorrem ao longo das séries temporais apresentadas nas Figuras 16 e 17. Para este cálculo, tomou-se 10 ciclos oscilatórios e considerou-se oscilações semelhantes às apresentadas na Figura 17(b).

**Figura 20:** Efeito da resistência externa sobre os valores médios da frequência e da amplitude das oscilações que ocorrem ao longo das séries temporais apresentadas nas Figuras 16 e 17. Para este cálculo, tomou-se 10 ciclos oscilatórios e considerou-se oscilações semelhantes àsquelas apresentadas na Figura 17(b).



Como pode ser observado, a frequência das oscilações é de  $\sim 1,5 s^{-1}$  quando  $R_{ext} = 1,2 k\Omega$ . No entanto, com o aumento da resistência externa, a frequência diminui e atinge  $\sim 0,4 s^{-1}$  quando  $R_{ext} = 2,8 k\Omega$ . Por outro lado, a amplitude das oscilações aumenta com  $R_{ext}$ , passando de  $\sim 0,15$  para  $\sim 0,23 V$  quando a resistência aumenta de 1,2 para 2,8  $k\Omega$ .

## 4.2 Acoplamento unidirecional de osciladores eletrocatalíticos

Antes de dar continuidade à discussão, é válido recapitular as principais questões acerca do acoplamento unidirecional. Como já apresentado na Seção 1.3, dois osciladores independentes passam a exibir um configuração do tipo *Master-Slave* quando são acoplados unidirecionalmente. Nesta condição, o *Master* evolui livremente enquanto o *Slave* evolui sob a influência da dinâmica do *Master*.

Tratando-se de sistemas eletroquímicos, o acoplamento unidirecional pode ser reproduzido ao conectar eletricamente os osciladores e estabelecer um parâmetro de interação entre eles. Seguindo o trabalho de Cruz *et al.*,<sup>[53]</sup> este parâmetro de interação é refletido numa expressão (Equação 1) que modula o potencial aplicado ao *Slave* da seguinte maneira:

$$E_s = E_{s,i} + k(I_m - I_s) \quad (1)$$

sendo  $E_{s,i}$  o potencial inicialmente aplicado ao oscilador *Slave*,  $k$  a constante de acoplamento,  $I_m$  a corrente do oscilador *Master* e  $I_s$  a corrente do *Slave*. Nesta expressão,  $k(I_m - I_s)$  é o termo que permite a interação entre os osciladores, sendo que a constante  $k$  determina a força do acoplamento, podendo assumir valores positivos ou negativos.

Diferentemente de  $I_m$  e  $I_s$ , os parâmetros  $E_{s,i}$  e  $k$  podem ser facilmente controlados. O primeiro pode assumir qualquer valor, desde que seja possível observar oscilações de corrente em regime potencioestático. Por outro lado, a escolha do segundo exige uma análise mais detalhada do comportamento do sistema em função  $k$ .

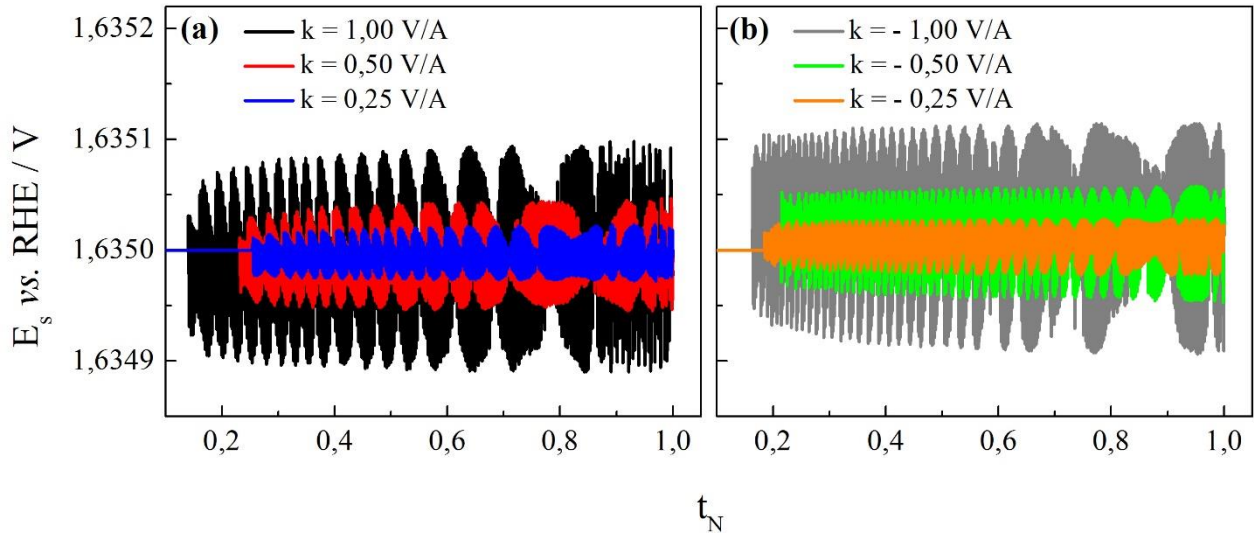
#### 4.2.1 Acoplamento *Master(metanol)-Slave(metanol)*

Depois de configurar o setup experimental, o maior desafio foi determinar valores adequados de  $k$  para realizar o acoplamento. Como ponto de partida, investigou-se os efeitos do sinal e da magnitude da constante de acoplamento sobre o potencial aplicado ao oscilador *Slave* ( $E_s$ ). A Figura 21 mostra a evolução temporal de  $E_s$  para diferentes valores de  $k$ , utilizando  $R_{ext} = 2,0 \text{ k}\Omega$ ,  $E_{s,i} = 1,635 \text{ V}$  e  $E_m = 1,645 \text{ V}$ .

Como pode ser observado,  $E_s$  exibe comportamento oscilatório durante o acoplamento, o que se deve ao termo  $(I_m - I_s)$  da Equação 1. Os valores de corrente oscilam ao longo do tempo, de modo que  $E_s$  é recalculado e aplicado para cada nova combinação de  $I_m$  e  $I_s$ . Neste caso, a forma de atuação de  $(I_m - I_s)$  sobre  $E_s$  é determinada pela constante de acoplamento.

Nota-se que  $k$  exerce impacto direto sobre os limites de potencial em que  $E_s$  oscila: de maneira geral, tais limites aumentam com a magnitude de  $k$ . Para os casos apresentados na Figura 21(a), por exemplo,  $E_s$  oscila com amplitudes de  $\sim 0,05$ ,  $\sim 0,09$  e  $\sim 0,2 \text{ mV}$  para  $k$  iguais a 0,25, 0,50 e 1,00 V/A, respectivamente.

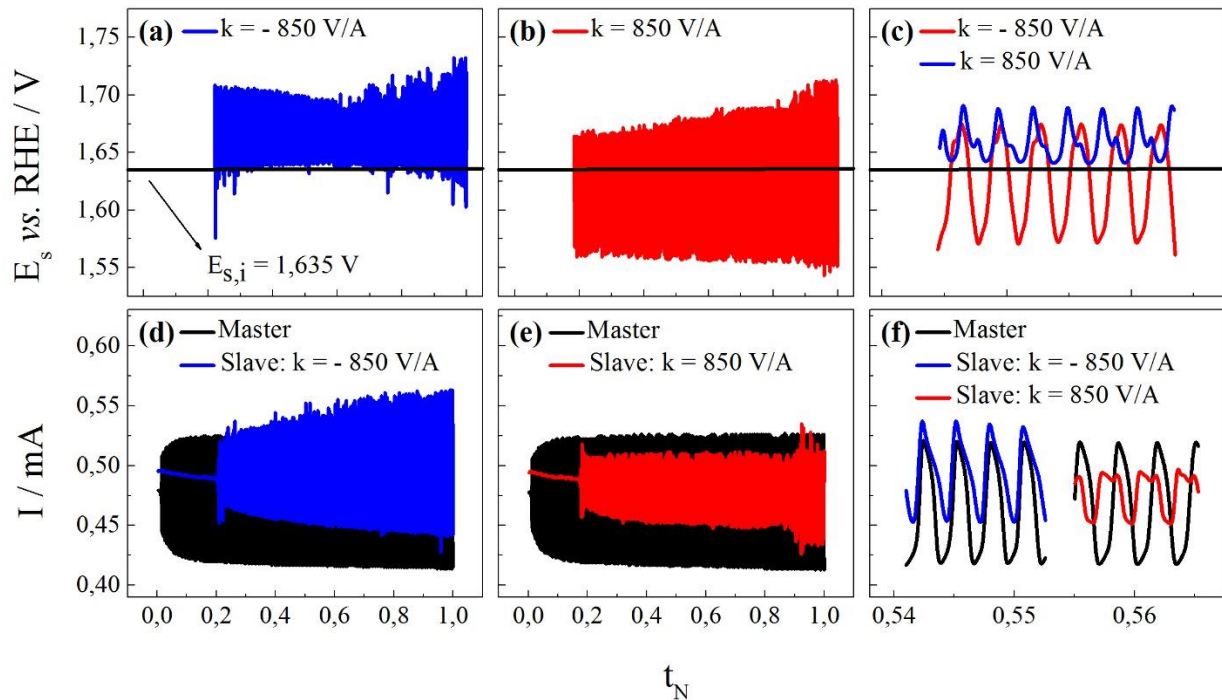
**Figura 21:** Efeitos do sinal e da magnitude da constante de acoplamento ( $k$ ) sobre a evolução do potencial aplicado ao oscilador *Slave* ( $E_s$ ), sendo (a)  $k > 0$  e (b)  $k < 0$ . O tempo foi normalizado para uma escala  $t_N$ , em que  $t_N = 0$  e  $t_N = 1,0$  correspondem ao início e ao término da cronoamperometria, respectivamente.



Comparando as Figuras 21(a) e (b), nota-se que o sinal de  $k$  exerce pouca influência sobre a evolução de  $E_s$ , principalmente no que diz respeito à amplitude das oscilações. Porém, vale destacar que, dependendo da magnitude de  $k$ , os efeitos de seu sinal podem ser mais expressivos, como mostra a Figura 22. Para cada caso (Figuras 22(a) e (b)), observa-se diferenças nas regiões de potencial em que  $E_s$  oscila. Quando  $k = 850$  V/A, as oscilações ocorrem entre  $\sim 1,56$  e  $\sim 1,68$  V e quando  $k = -850$  V/A,  $E_s$  oscila entre aproximadamente 1,63 e 1,71 V, sofrendo alterações ao longo do tempo. Além disso, a morfologia das oscilações é bastante distinta (Figura 22(c)).

De maneira geral,  $E_s$  assume valores maiores que  $E_{s,i}$  quando  $k = -850$  V/A (Figura 22(a)). Para que isso ocorra, é necessário que o termo  $(I_m - I_s)$  seja negativo e, portanto,  $I_s > I_m$ . Esta condição pode ser verificada ao analisar as séries temporais dos osciladores. Considerando a Figura 22(d), nota-se que  $I_s$  apresenta valores maiores que  $I_m$  em alguns momentos. Porém, deve-se analisar também como as oscilações do *Master* e do *Slave* estão relacionadas no tempo: como mostra a Figura 22(f), a relação de fase dos osciladores permite que  $I_s$  seja maior que  $I_m$  na maior parte do tempo, de tal forma que  $E_s > E_{s,i}$  durante o acoplamento. Uma análise semelhante pode ser feita para quando  $k = 850$  V/A.

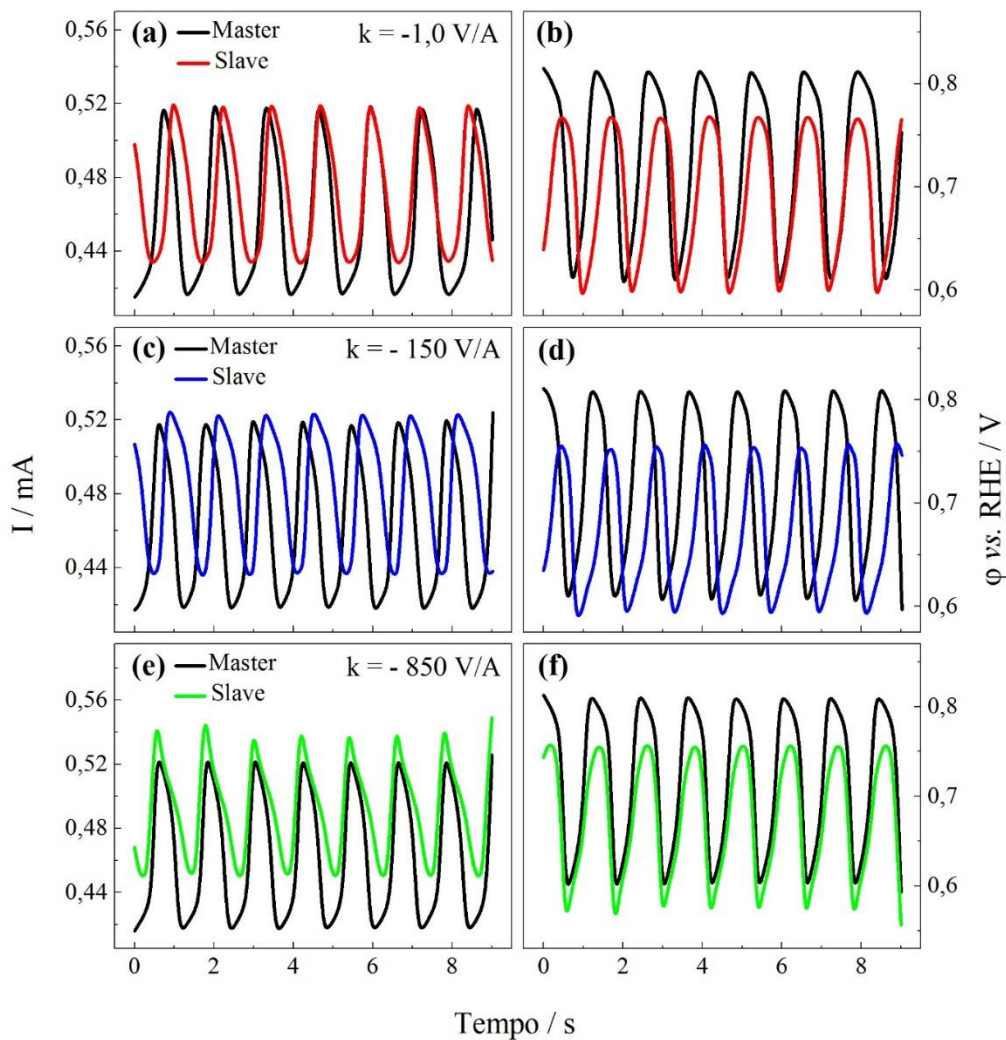
**Figura 22:** Evolução temporal do potencial  $E_s$  em função do tempo para (a)  $k = -850$  V/A e (b)  $k = 850$  V/A. (c) Trecho das oscilações de  $E_s$  apresentadas em (a) e (b). Séries temporais dos osciladores *Master* e *Slave* para quando (d)  $k = -850$  V/A e (e)  $k = 850$  V/A. (f) Trechos das oscilações de corrente mostradas em (d) e (e). O tempo foi normalizado para uma escala  $t_N$ , em que  $t_N = 0$  e  $t_N = 1,0$  correspondem ao início e ao término da cronoamperometria, respectivamente.



Depois de analisar os efeitos da constante de acoplamento sobre o potencial  $E_s$ , buscou-se por valores de  $k$  que levassem à emergência de diferentes estados de sincronização. Na Figura 23, são apresentadas regiões de (a)-(b) sem sincronização, (c)-(d) sincronização de atraso e (e)-(f) sincronização completa, observados ao aplicar  $k$  iguais a  $-1,0$ ,  $-150$  e  $-850$  V/A, respectivamente.

Quando se utilizou  $k = -1,0$  V/A, não se observou correlação entre as dinâmicas dos osciladores *Master* e *Slave*. Neste caso, a constante de acoplamento é muito pequena, de modo que a força de acoplamento é baixa. Por outro lado, quando se utilizou  $k = -150$  V/A, observou-se a existência de um tempo de atraso aproximadamente constante entre as dinâmicas ( $\sim 0,33$  s), caracterizando a sincronização de atraso. Finalmente, quando  $k = -850$  V/A (força de acoplamento elevada), a sincronização completa foi identificada.

**Figura 23:** Estados de sincronização identificados durante o acoplamento *Master(metanol)-Slave(metanol)*. Os domínios de (a)-(b) sem sincronização, (c)-(d) sincronização de atraso e (e)-(f) sincronização completa foram observados ao aplicar valores de  $k$  iguais a  $-1,0$ ,  $-150$  e  $-850$  V/A, respectivamente.

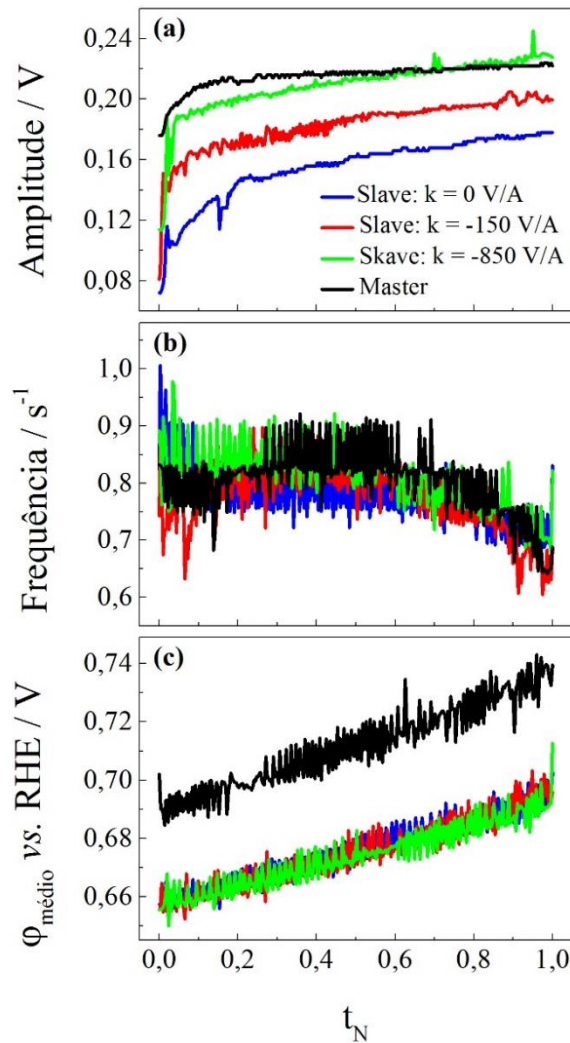


Diferentemente do que foi observado por Cruz *et al.*<sup>[53]</sup>, que estudaram o acoplamento de osciladores caóticos, a morfologia e a amplitude das oscilações do *Master* e do *Slave* não se tornaram idênticas durante as sincronizações de atraso e completa (Figura 23). Esta diferença pode ser atribuída à maior facilidade com que oscilações caóticas podem ser controladas comparativamente às oscilações periódicas.<sup>[70]</sup>



Na Figura 24 são apresentados os efeitos do acoplamento sobre o oscilador *Slave*, em termos da (a) amplitude, (b) frequência e (c) potencial médio das oscilações. Os resultados são mostrados de forma comparativa, considerando as dinâmicas dos osciladores *Master* e *Slave* para quando  $k = 0, -150$  e  $-850$  V/A.

**Figura 24:** Efeitos do acoplamento sobre o oscilador *Slave* em termos da (a) amplitude, (b) frequência e (c) potencial médio das oscilações. Os parâmetros de uma série temporal representativa do oscilador *Master* também são mostrados.



Como já mencionado, o *Master* controla a evolução temporal do *Slave*. Porém, a extensão com que isso ocorre depende da força do acoplamento, ou seja, da magnitude de  $k$ . Considerando a Figura 24(a), nota-se que a amplitude das oscilações do *Slave* aumenta conforme  $k$  aumenta, atingindo  $\sim 0,22$  V quando  $k = -850$  V/A, aproximando-se da amplitude das oscilações do *Master*.

Por outro lado, a frequência das oscilações do *Slave* é pouco afetada pelo valor de  $k$  (Figura 24(b)). Quando  $k = 0$  V/A, a frequência é de  $\sim 0,75$  s<sup>-1</sup> ao longo da série temporal. Já quando  $k$  é igual a -150 ou -850 V/A, a frequência se mantém em  $\sim 0,80$  s<sup>-1</sup> e sofre uma queda para  $0,65$  s<sup>-1</sup> ao final da série. Este mesmo comportamento também foi observado para o oscilador *Master*.

Já o potencial médio das oscilações (Figura 24(c)) também é fracamente dependente de  $k$ . Para os três valores de  $k$  considerados, o  $\varphi_{\text{médio}}$  é de  $\sim 0,66$  V no início de cada série temporal, valor que aumenta de forma aproximadamente linear até atingir  $\sim 0,69$  V ao final da série. No caso do oscilador *Master*, as oscilações iniciam com  $\varphi_{\text{médio}}$  de  $\sim 0,69$  V, valor que aumenta até  $\sim 0,74$  V no final da série temporal.

A velocidade de variação do potencial médio das oscilações ( $d\varphi_{\text{médio}}/dt$ ) foi calculado para os quatro sistemas apresentados na Figura 24. Para o *Master* obteve-se  $d\varphi_{\text{médio}}/dt = 0,124$  mV s<sup>-1</sup> e para o oscilador *Slave*, obteve-se  $d\varphi_{\text{médio}}/dt$  iguais a  $0,107$  mV s<sup>-1</sup> ( $k = 0$  V/A),  $0,088$  mV s<sup>-1</sup> ( $k = -150$  V/A) e  $0,104$  mV s<sup>-1</sup> ( $k = -850$  V/A). Nagao *et al.*<sup>[69]</sup> obtiveram  $d\varphi_{\text{médio}}/dt = 0,192$  mV s<sup>-1</sup> para oscilações de período 1 que ocorrem durante a eletro-oxidação de  $0,50$  mol L<sup>-1</sup> de metanol em  $0,1$  mol L<sup>-1</sup> de HClO<sub>4</sub>.

Para todos os casos mostrados na Figura 24, nota-se que os valores de frequência, amplitude e potencial médio das oscilações variaram ao longo do tempo. Em outras palavras, observou-se a emergência de oscilações não compensadas durante o acoplamento. Tais oscilações já foram exploradas na Seção 4.1.3: em resumo, elas estão relacionadas com o fenômeno de *place exchange* e ocorrem quando a cobertura de adsorbatos não retorna às condições iniciais depois de um ciclo oscilatório.<sup>[69]</sup> Sob acoplamento unidirecional, portanto, deve-se considerar também o papel de  $E_s$  (que oscila ao longo do tempo e cuja evolução depende de  $k$ ) sobre tais processos.

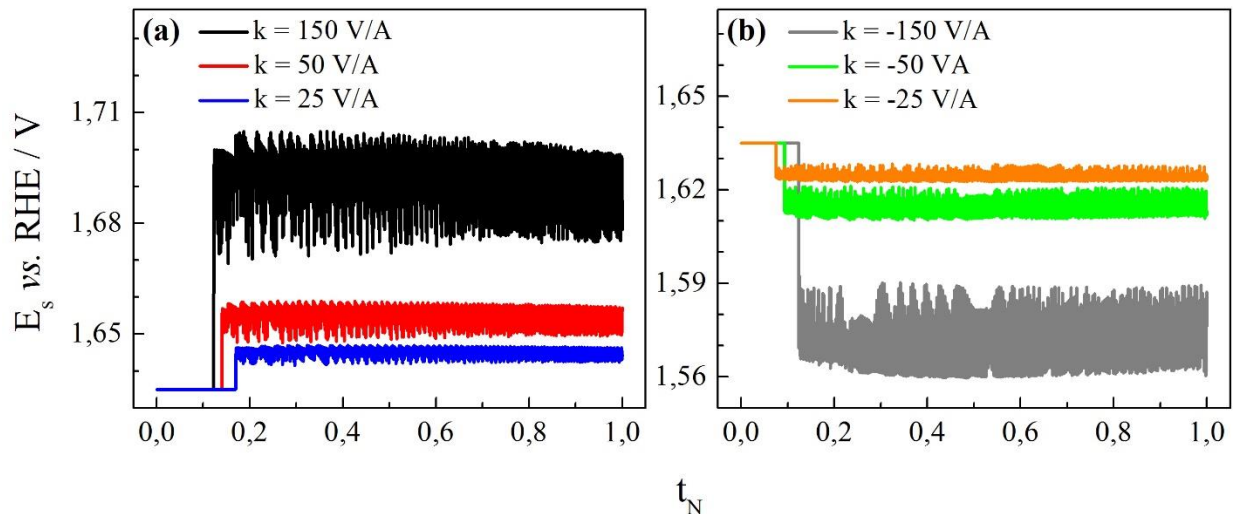
Neste ponto é válido destacar que um dado estado de sincronização não está associado a um único valor de  $k$ . Na verdade, os valores de  $k$  que permitem a emergência de um estado de sincronização estão contidos em um intervalo que depende da natureza do acoplamento e da identidade dos osciladores (definida por  $E_m$ ,  $E_{s,i}$ ,  $R_{ext}$ , etc.). No caso do acoplamento *Master(metanol)-Slave(metanol)*, por exemplo, as sincronizações de atraso e completa também foram observadas para  $k$  iguais a -300 e -500 V/A, respectivamente.

Para todas as constantes de acoplamento consideradas, somente as negativas levaram à emergência de estados sincronizados. Valores de  $k$  positivos compreendidos entre 0 a +850 V/A foram explorados, mas não se observou correlação entre as dinâmicas dos osciladores.

#### 4.2.2 Acoplamento *Master*(ácido fórmico)-*Slave*(metanol)

O acoplamento a ser discutido nessa seção envolve sistemas não-idênticos em termos de composição. Como será mostrado a seguir, esta particularidade provoca mudanças na dependência de  $E_s$  em função de  $k$  e, conseqüentemente, leva o *Slave* a evoluir de forma completamente diferente. Na Figura 25 são apresentados os efeitos do sinal e da magnitude da constante de acoplamento sobre  $E_s$ , utilizando-se  $R_{ext}(Master) = 1,2 \text{ k}\Omega$ ,  $E_m = 1,683 \text{ V}$ ,  $R_{ext}(Slave) = 2,0 \text{ k}\Omega$  e  $E_{s,i} = 1,635 \text{ V}$ .

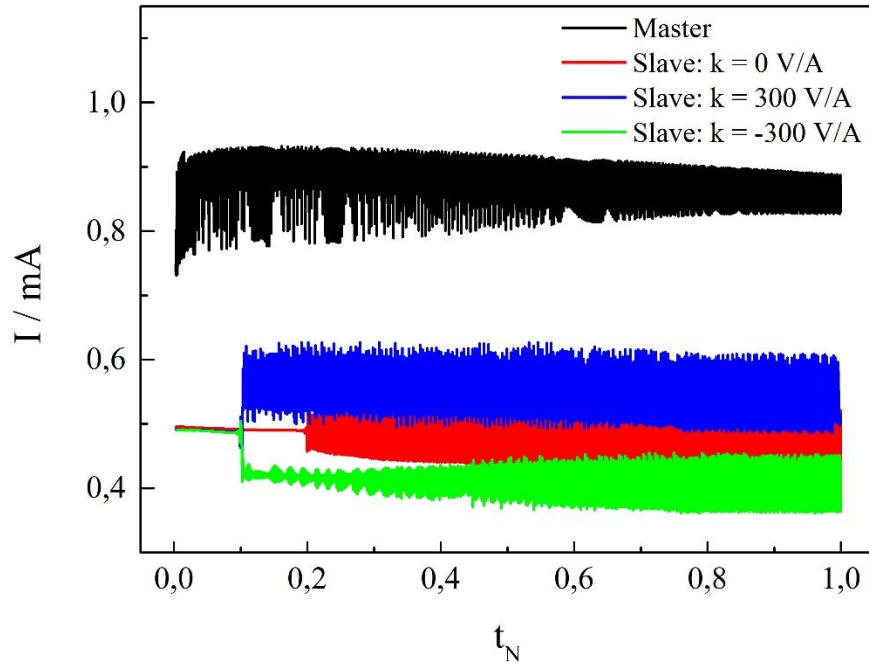
**Figura 25:** Efeitos do sinal e da magnitude da constante de acoplamento ( $k$ ) sobre a evolução do potencial aplicado ao oscilador *Slave* ( $E_s$ ), sendo (a)  $k > 0$  e (b)  $k < 0$ . O tempo foi normalizado para uma escala  $t_N$ , em que  $t_N = 0$  e  $t_N = 1,0$  correspondem ao início e ao término da cronoamperometria, respectivamente.. Utilizou-se  $R_{ext}(Master) = 1,2 \text{ k}\Omega$ ,  $E_m = 1,683 \text{ V}$ ,  $R_{ext}(Slave) = 2,0 \text{ k}\Omega$  e  $E_{s,i} = 1,635 \text{ V}$ .



Como pode ser observado,  $E_s$  exibe comportamento oscilatório e sua evolução depende da constante de acoplamento. A região de potencial em que  $E_s$  oscila é definida pelo sinal de  $k$ , sendo acima ou abaixo de  $E_{s,i} = 1,635 \text{ V}$  quando  $k > 0$  ou  $k < 0$ , respectivamente. Já a magnitude de  $k$  afeta a amplitude das oscilações de  $E_s$  e o quão afastado de  $E_{s,i}$  as oscilações se desenvolvem.

Esta dependência de  $E_s$  com a constante de acoplamento pode ser melhor entendida ao analisar as séries temporais ( $I$  vs.  $t$ ) dos osciladores *Master* e *Slave* para diferentes valores de  $k$ . Tais séries para  $k$  iguais a 0, 300 e  $-300 \text{ V/A}$  são apresentadas na Figura 26.

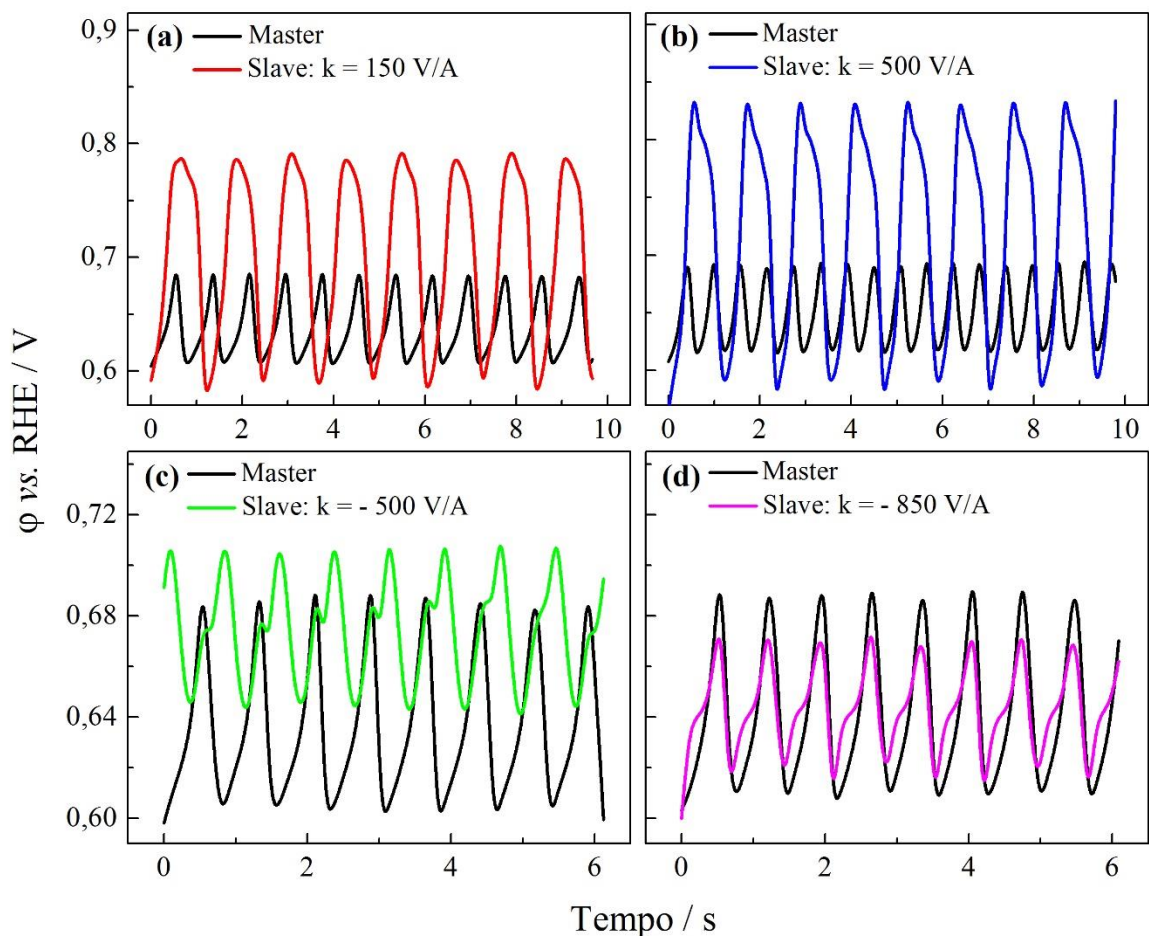
**Figura 26:** Séries temporais ( $I$  vs.  $t$ ) dos osciladores *Master*(ácido fórmico) e *Slave*(metanol) para diferentes valores de  $k$ . A série temporal do *Master* (preto) é apenas uma série representativa, obtida quando o acoplamento foi realizado com  $k = 0$  V/A.



Para os três casos apresentados, a corrente do oscilador *Master* é maior que a do *Slave* durante o acoplamento, de modo que  $(I_m - I_s)$  é sempre positivo. Nessas condições,  $E_s$  é maior que  $E_{s,i}$  quando  $k > 0$  e menor que  $E_{s,i}$  quando  $k < 0$ , comportamento observado na Figura 25. Vale destacar que a série temporal do *Master* mostrada na Figura 26 é apenas uma série representativa, obtida quando o acoplamento foi realizado com  $k = 0$  V/A. Na verdade, a dinâmica oscilatória do *Master* (e também do *Slave*) não é idêntica em todas as medidas: frequência, amplitude, região de oscilação, etc. podem sofrer pequenas variações de uma medida para outra.

Da mesma forma como realizado para o acoplamento *Master*(metanol)-*Slave*(metanol), buscou-se por valores de  $k$  que levassem à emergência de diferentes estados de sincronização. Na Figura 27, são apresentados os domínios de (a) sincronização de fase 2:3, (b) sincronização de fase 1:2, (c) sincronização de atraso e (d) sincronização completa, observados ao aplicar valores de  $k$  iguais a 150, 500, -500 e -850 V/A, respectivamente.

**Figura 27:** Estados de sincronização identificados durante o acoplamento *Master*(ácido fórmico)-*Slave*(metanol). Os domínios de (a) sincronização de fase 2:3, (b) sincronização de fase 1:2, (c) sincronização de atraso e (d) sincronização completa foram observados ao aplicar valores de  $k$  iguais a 150, 500, -500 e -850 V/A, respectivamente.



Quando  $k = 150$  V/A, o comportamento dos osciladores é completamente distinto: a dinâmica oscilatória do *Slave* não se assemelha à do *Master* em termos de morfologia, amplitude ou frequência. No entanto, nota-se uma relação de fase entre os osciladores: a cada 3 ciclos oscilatórios do *Master* há dois do *Slave*. Assim, diz-se que os osciladores apresentam *phase-locking* com uma razão de 2:3 (*Slave:Master*) no intervalo de tempo mostrado na Figura 27(a).<sup>[71–73]</sup>

De forma análoga, uma relação de fase também foi identificada quando se utilizou  $k$  igual a 300 V/A (Figura 27(b)). Neste caso, porém, *Master* e *Slave* exibiram *phase-locking* com razão de 1:2 (*Slave:Master*). Já quando se utilizou  $k = -500$  V/A, observou-se a existência de um tempo

de atraso aproximadamente constante entre as dinâmicas ( $\sim 0,22$  s), caracterizando a sincronização de atraso. Finalmente, quando  $k = -850$  V/A, a sincronização completa foi identificada.

Neste ponto, vale destacar algumas diferenças frente aos resultados obtidos por Cruz *et al.*<sup>[53]</sup>. Para o acoplamento de osciladores caóticos não-idênticos, o aumento do valor de  $k$  a partir de 0 V/A levou à emergência de sincronização de fase, atraso e completa, nessa ordem. Porém, para o acoplamento *Master(ácido fórmico)-Slave(metanol)*, um comportamento distinto foi obtido: a sincronização de fase foi observada somente quando  $k > 0$ , havendo uma mudança na relação de fase (de 2:3 para 1:2) ao aumentar a magnitude de  $k$ . Já as sincronizações de atraso e completa foram observadas somente quando  $k < 0$ . Além disso, analogamente ao acoplamento explorado na Seção anterior, a amplitude, a frequência e a morfologia das oscilações do *Master* e do *Slave* não se tornaram idênticas durante tais estados de sincronização.

Para cada valor de  $k$  explorado, observou-se variações dos valores de frequência, amplitude e potencial médio das oscilações do *Master* e do *Slave*. Porém, por conta de limitações dos softwares utilizados (Labview e Autolab SDK) frente ao registro de pontos, o cálculo de tais parâmetros torna-se pouco preciso para os sistemas utilizados no acoplamento *Master(ácido fórmico)-Slave(metanol)*. Isso se deve ao fato de que a variação de corrente durante um ciclo oscilatório (para o *Master* e para alguns osciladores *Slave*) é muito rápida e o software não é capaz de registrar completamente todos os ciclos.

Como pode ser observado, mudanças na dinâmica oscilatória do *Slave* tornaram-se possíveis por meio do acoplamento unidirecional, muito embora a emergência de oscilações esteja associada a mecanismos reacionais e a processos cinéticos distintos em cada oscilador. Tais mudanças são mais ou menos expressivas dependendo da força do acoplamento e do sinal de  $k$  (Figura 27), havendo condições em que a dinâmica do *Slave* se torna semelhante a do *Master*.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, estudou-se o acoplamento unidirecional de osciladores electrocatalíticos. Em particular, investigou-se como a identidade do oscilador *Master* afeta a dinâmica oscilatória do *Slave* em termos da frequência, amplitude e morfologia das oscilações. Dois conjuntos de osciladores foram considerados: *Master(metanol)-Slave(metanol)* e *Master(ácido fórmico)-Slave(metanol)*. Foi observado que tanto a identidade do oscilador *Master* quanto a magnitude e o sinal da constante de acoplamento ( $k$ ) têm impacto direto sobre o potencial aplicado ao *Slave* e, conseqüentemente, afetam a evolução temporal deste oscilador.

Para o acoplamento *Master(metanol)-Slave(metanol)*, diferentes estados de sincronização puderam ser identificados ao variar a constante  $k$ . Os osciladores exibiram as sincronizações de atraso e completa quando se utilizou  $k$  iguais a -150 e -850 V/A, respectivamente. Dentre as constantes de acoplamento consideradas, somente as negativas levaram à emergência de estados sincronizados. Valores de  $k$  positivos compreendidos entre 0 a +850 V/A foram explorados, mas não se observou correlação entre as dinâmicas dos osciladores.

Já para o acoplamento *Master(ácido fórmico)-Slave(metanol)*, que envolveu o uso sistemas não idênticos em termos de composição, observou-se uma dependência diferente da dinâmica do *Slave* em função do  $k$  aplicado. Quando  $k = 150$  V/A, a sincronização de fase foi identificada: os osciladores exibiram *phase-locking* com razão de 2:3 (*Slave:Master*). O mesmo tipo de sincronização foi identificado quando  $k = 300$  V/A, mas neste caso, *Master* e *Slave* exibiram *phase-locking* com razão de 1:2. Além disso, as sincronizações de atraso e completa foram observadas quando se utilizou  $k$  iguais a -500 e -850 V/A, respectivamente.

De maneira geral, a morfologia e os valores de frequência, amplitude e potencial médio das oscilações do *Slave* puderam ser modificadas por meio do acoplamento unidirecional. Mesmo acoplando osciladores *Master* e *Slave* quimicamente distintos, diferentes comportamentos puderam ser induzidos no *Slave*, havendo condições em que sua dinâmica se assemelhou à do *Master*.

Além de possibilitar a indução de comportamentos desejados no oscilador *Slave*, o acoplamento unidirecional permite que a atividade deste oscilador seja modificada dependendo da identidade do oscilador *Master* e também da força do acoplamento, a qual é determinada pela magnitude e sinal da constante de acoplamento.

## REFERÊNCIAS

- [1] JOGHEE, P.; MALIK, J. N.; PYLYPENKO, S.; O'HAYRE, R. A review on direct methanol fuel cells – In the perspective of energy and sustainability. **MRS Energy & Sustainability**, v. 2, p. 1–31, 2015.
- [2] VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, v. 40, n. 1–4, p. 111–121, 2006.
- [3] LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells ( DAFC ). **Journal of Power Sources**, v. 105, 2002.
- [4] LARMINIE, J.; DICKS, A. *Fuel cell systems explained: Second edition. Fuel Cell Systems Explained: Second Edition* (2013). doi:10.1002/9781118878330.
- [5] BATISTA, M. S.; SANTOS, R. K. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M.; TICIANELLI, E. A. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. **Journal of Power Sources**, v. 124, n. 1, p. 99–103, 2003.
- [6] HOU, T.; ZHANG, S.; CHEN, Y.; WANG, D.; CAI, W. Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 132–148, 2015.
- [7] PROFETI, L. P. R.; TICIANELLI, E. A.; ASSAF, E. M. Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted by noble metals. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 12, p. 5049–5060, 2009.
- [8] SAPOUNTZI, F. M.; TSAMPAS, M. N.; FREDRIKSSON, H. O. A.; GRACIA, J. M.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. Hydrogen from electrochemical reforming of C1–C3 alcohols using proton conducting membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 10762–10774, 2017.
- [9] BATISTA, M. S.; SANTOS, R. K. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M.; TICIANELLI, E. A. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 134, n. 1, p. 27–32, 2004.
- [10] BATISTA, B. C.; SITTA, E.; EISWIRTH, M.; VARELA, H. Autocatalysis in the open circuit interaction of alcohol molecules with oxidized Pt surfaces. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 10, n. 44, p. 6686–92, 2008.
- [11] CAMARGO, A. P. M.; PREVIDELLO, B. A. F.; VARELA, H.; GONZALEZ, E. R. The impact of water concentration on the catalytic oxidation of ethanol on platinum electrode in concentrated phosphoric acid. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 1, p. 140–143, 2010.
- [12] OKAMOTO, H.; GOJUKI, T.; OKANO, N.; KUGE, T.; MORITA, M.; MARUYAMA, A.; MUKOUYAMA, Y. Oxidation of formic acid and methanol and their potential oscillations under no or little water conditions. **Electrochimica Acta**, v. 136, p. 385–395, 2014.
- [13] SITTA, E.; NAGAO, R.; VARELA, H. The Electro-Oxidation of Ethylene Glycol on Platinum over a Wide pH Range: Oscillations and Temperature Effects. **PLoS ONE**, v. 8, n. 9, p. 1–10, 2013.
- [14] FERREIRA, G. C. A.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, K. B.; VARELA, H. Complex Oscillatory Kinetics in the Electro-Oxidation of Glucose on Gold. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 9, p. H603–H607, 2017.
- [15] NAGAO, R.; EPSTEIN, I. R.; GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. Temperature (over)



- compensation in an oscillatory surface reaction. **Journal Of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 20, p. 4617–4624, 2008.
- [16] ROMANO, R. L.; OLIVEIRA, M. G.; VARELA, H. The Impact of Water Concentration on the Electro-Oxidation of Methanol on Platinum. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 4, p. 046506, 2020.
- [17] MELLE, G. B.; MACHADO, E. G.; MASCARO, L. H.; SITTA, E. Effect of mass transport on the glycerol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 296, p. 972–979, 2019.
- [18] BEDEN, B.; LARGEAUD, F.; KOKOH, K. B.; LAMY, C. Fourier transform infrared reflectance spectroscopic investigation of the electrocatalytic oxidation of D-glucose: Identification of reactive intermediates and reaction products. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 5 SPEC. ISS., p. 701–709, 1996.
- [19] KRAUS, M.; VIELSTICH, W. Potential oscillations during methanol oxidation at Pt-electrodes Part 1: experimental conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 399, n. 1–2, p. 7–12, 1995.
- [20] MARKOVIĆ, N. M.; ROSS, P. N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. **Surface Science Reports**, v. 45, n. 4–6, p. 117–229, 2002.
- [21] MELLE, G. B.; HARTL, F. W.; VARELA, H.; SITTA, E. The effect of solution pH on the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 826, p. 164–169, 2018.
- [22] HARTL, F. W.; VARELA, H. The Effect of Solution pH and Temperature on the Oscillatory Electro-Oxidation of Formic Acid on Platinum. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 27, p. 8679–8685, 2017.
- [23] FIORI, I. A.; MELLE, G. B.; SITTA, E. Halide adsorption effect on methanol electro-oxidation reaction studied by dynamic instabilities. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 856, p. 113657, 2020.
- [24] CAMARGO, A. P. M.; PREVIDELLO, B. A. F.; VARELA, H.; GONZALEZ, E. R. Effect of temperature on the electro-oxidation of ethanol on platinum. **Quimica Nova**, v. 33, n. 10, p. 2143–2147, 2010.
- [25] TOMINAGA, M.; SHIMAZOE, T.; NAGASHIMA, M.; TANIGUCHI, I. Electrocatalytic oxidation of glucose at gold nanoparticle-modified carbon electrodes in alkaline and neutral solutions. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 2, p. 189–193, 2005.
- [26] TOMINAGA, M. *et al.* Electrocatalytic oxidation of glucose at gold-silver alloy, silver and gold nanoparticles in an alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 590, n. 1, p. 37–46, 2006.
- [27] MUKOUYAMA, Y.; KIKUCHI, M.; SAMJESKÉ, G.; OSAWA, M.; OKAMOTO, H. Potential oscillations in galvanostatic electrooxidation of formic acid on platinum: A mathematical modeling and simulation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 24, p. 11912–11917, 2006.
- [28] NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. The dual pathway in action: decoupling parallel routes for CO<sub>2</sub> production during the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 23, p. 8294–8, 2012.
- [29] CALDERÓN-CÁRDENAS, A.; HARTL, F. W.; GALLAS, J. A. C.; VARELA, H. Modeling the triple-path electro-oxidation of formic acid on platinum: Cyclic voltammetry and oscillations. **Catalysis Today**, 2019 doi:10.1016/j.cattod.2019.04.054.
- [30] CAPON, A.; PARSONS, R. The oxidation of formic acid on noble metal electrodes. II. A comparison of the behaviour of pure electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 239–254, 1973.

- [31] CAPON, A.; PARSONS, R. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes. I. Review of previous work. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 65, n. 1, p. 285–305, 1975.
- [32] CAPON, A.; PARSONS, R. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes Part III. Intermediates and mechanism on platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 45, n. 2, p. 205–231, 1973.
- [33] SAMJESKÉ, G.; OSAWA, M. Current oscillations during formic acid oxidation on a Pt electrode: Insight into the mechanism by time-resolved IR spectroscopy. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 35, p. 5694–5698, 2005.
- [34] SAMJESKÉ, G. *et al.* Potential oscillations in galvanostatic electrooxidation of formic acid on platinum: A time-resolved surface-enhanced infrared study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 49, p. 23509–23516, 2005.
- [35] OSAWA, M.; SAMJESKE, G.; MIKI, A.; YE, S. Mechanistic study of electrocatalytic oxidation of formic acid at platinum in acidic solution by time-resolved surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 33, p. 16559–16566, 2006.
- [36] CUESTA, A.; CABELLO, G.; GUTIÉRREZ, C.; OSAWA, M. Adsorbed formate: The key intermediate in the oxidation of formic acid on platinum electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 45, p. 20091–20095, 2011.
- [37] BEDEN, B.; BEWICK, A.; LAMY, C. A study by electrochemically modulated infrared reflectance spectroscopy of the electrosorption of formic acid at a platinum electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 148, n. 1, p. 147–160, 1983.
- [38] CHEN, Y. X.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid - Spectroelectrochemical studies in a flow cell. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 6, p. 981–985, 2006.
- [39] NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. Influence of anion adsorption on the parallel reaction pathways in the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 29, p. 15098–15105, 2013.
- [40] CHEN, Y. X.; MIKI, A.; YE, S.; SAKAI, H.; OSAWA, M. Formate, an active intermediate for direct oxidation of methanol on Pt electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 13, p. 3680–3681, 2003.
- [41] ABD-EL-LATIF, A. A.; BALTRUSCHAT, H. Formation of methylformate during methanol oxidation revisited: The mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 662, n. 1, p. 204–212, 2011.
- [42] OSAWA, M.; KOMATSU, K.; SAMJESKÉ, G.; UCHIDA, T.; IKESHOJI, T.; CUESTA, A.; GUTIÉRREZ, C. The role of bridge-bonded adsorbed formate in the electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 5, p. 1159–1163, 2011.
- [43] VARELA, H.; DELMONDE, M. V. F.; ZÜLKE, A. A. The oscillatory electro-oxidation of small organic molecules. In: **Maiyalagan, T.; Saji, S. V. (Ed.) Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells: Fundamentals and Recent Advancements**, p. 145–163, 2017.
- [44] MACHADO, E. G.; VARELA, H. Kinetic Instabilities in Electrocatalysis. in: **K. Wandelt (Ed.), Encyclopedia of Interfacial Chemistry**, p. 701–718, 2018.
- [45] STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; KOPER, M. T. M. Mechanistic classification of electrochemical oscillators - An operational experimental strategy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 478, n. 1–2, p. 50–66, 1999.
- [46] SOUSA, R. N. Efeito da temperatura na eletro - oxidação oscilatória de ácido fórmico

- sobre platina: experimentos e simulações.** 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- [47] DELMONDE, M. V. F. *et al.* Electrocatalytic efficiency of the oxidation of small organic molecules under oscillatory regime. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 39, p. 22365–22374, 2016.
- [48] ANGELUCCI, C. A.; VARELA, H.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Activation energies of the electrooxidation of formic acid on Pt(100). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 43, p. 18835–18841, 2009.
- [49] CRUZ, J. M.; RIVERA, M.; PARMANANDA, P. Experimental observation of different types of chaotic synchronization in an electrochemical cell. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 75, n. 3, p. 1–4, 2007.
- [50] PARLITZ, U.; JUNGE, L. Synchronization of chaotic systems. in *European Control Conference, ECC 1999 - Conference Proceedings* vol. 366 p. 4637–4642, (2015).
- [51] VERMA, D. K.; SINGH, H.; CONTRACTOR, A. Q.; PARMANANDA, P. Synchronization in autonomous mercury beating heart systems. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 26, p. 4647–4651, 2014.
- [52] PRASAD, A.; DANA, S. K.; KARNATAK, R.; KURTHS, J.; BLASIUS, B.; RAMASWAMY, R. Universal occurrence of the phase-flip bifurcation in time-delay coupled systems. **Chaos**, v. 18, n. 2, 2008.
- [53] CRUZ, J. M.; RIVERA, M.; PARMANAN, P. Chaotic synchronization under unidirectional coupling: Numerics and experiments. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 32, p. 9051–9056, 2009.
- [54] STROGATZ, S. H. *Nonlinear Dynamics and Chaos: with applications to physics, biology, chemistry, and engineering.* (Perseus Books, 1994).
- [55] TAJIMA, S.; SINGH, H.; NAKABAYASHI, S.; SINGLA, T.; PARMANANDA, P. The emergence of synchrony behavior in weakly coupled electrochemical oscillators via a ‘metallic plate’. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 769, p. 16–20, 2016.
- [56] NOGUEIRA, J. A.; KRISCHER, K.; VARELA, H. Coupled Dynamics of Anode and Cathode in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. **ChemPhysChem**, v. 20, n. 22, p. 3081–3088, 2019.
- [57] LUKASZEWSKI, M.; SOSZKO, M.; CZERWIŃSKI, A. Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes - an overview. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 6, p. 4442–4469, 2016.
- [58] SITTA, E.; VARELA, H. On the open-circuit interaction between methanol and oxidized platinum electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, p. 559–567, 2008.
- [59] OKAMOTO, H.; KON, W.; MUKOUYAMA, Y. Stationary Voltammogram for Oxidation of Formic Acid on Polycrystalline Platinum. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 14, p. 4432–4438, 2004.
- [60] KUNIMATSU, K.; HANAWA, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Role of adsorbed species in methanol oxidation on Pt studied by ATR-FTIRAS combined with linear potential sweep voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 632, n. 1–2, p. 109–119, 2009.
- [61] HARTL, F. W. The dependence of temperature, the bulk solution pH and other parameters in the electro-oxidation of small organic molecules. 2018. Tese (Doutorado em Ciências na área de Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

- [62] HSING, I.-M.; WANG, X.; LENG, Y.-J. Electrochemical Impedance Studies of Methanol Electro-oxidation on Pt/C Thin Film Electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 5, p. A615, 2002.
- [63] CHUNG, D. Y.; LEE, K. J.; SUNG, Y. E. Methanol electro-oxidation on the Pt surface: Revisiting the cyclic voltammetry interpretation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 17, p. 9028–9035, 2016.
- [64] LEE, J.; EICKES, C.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. Electrochemical oscillations in the methanol oxidation on Pt. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 13–14, p. 2297–2301, 2002.
- [65] BOSCHETO, E.; BATISTA, B. C.; LIMA, R. B.; VARELA, H. A surface-enhanced infrared absorption spectroscopic (SEIRAS) study of the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 642, n. 1, p. 17–21, 2010.
- [66] SITTA, E. **Efeito de Cátions Alcalinos e Cinética Complexa durante a Eletro-Oxidação de Etileno Glicol**. 2012. Tese (Doutorado em Ciências na área de Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- [67] CABRAL, M. F.; NAGAO, R.; SITTA, E.; EISWIRTH, M.; VARELA, H. Mechanistic aspects of the linear stabilization of non-stationary electrochemical oscillations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 5, p. 1437–1442, 2013.
- [68] NASCIMENTO, M. A.; NAGAO, R.; EISWIRTH, M.; VARELA, H. Coupled slow and fast surface dynamics in an electrocatalytic oscillator: Model and simulations. **Journal of Chemical Physics**, v. 141, n. 23, p. 0–9, 2014.
- [69] NAGAO, R.; SITTA, E.; VARELA, H. Stabilizing nonstationary electrochemical time series. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 50, p. 22262–22268, 2010.
- [70] OTT, E.; GREBOGI, C.; YORKE, J. A. Controlling Chaos. **Physical Review Letters**, v. 64, n. 11, p. 1196–1199, 1990.
- [71] KOYAMA, H.; NAKAO, H.; YOSHIKAWA, H. Y.; NAKABAYASHI, S. Magnetic field induced hopping among Arnold entrainment tongues of coupled iron electrochemical oscillators. **Chemical Physics Letters**, v. 555, p. 268–273, 2013.
- [72] NAKATA, S.; MIYAZAKI, K.; IZUHARA, S.; YAMAOKA, H.; TANAKA, D. Arnold tongue of electrochemical nonlinear oscillators. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 25, p. 6876–6879, 2009.
- [73] MONTOYA, F.; RIVERA, M.; ESCALONA, J.; PARMANANDA, P. Construction of Arnold tongue structures for coupled periodic oscillators. **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, v. 377, n. 43, p. 3124–3127, 2013.