

## Transições galvanodinâmicas em regime oscilatório durante a eletrooxidação de ácido fórmico.

Raphael Nagao(IC), Ernesto R. Gonzalez(PQ), Hamilton Varela(PQ)\*

\*varela@iqsc.usp.br

Instituto de Química de São Carlos, USP, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil.

Palavras Chave: oscilações, auto-organização, eletrocatalise.

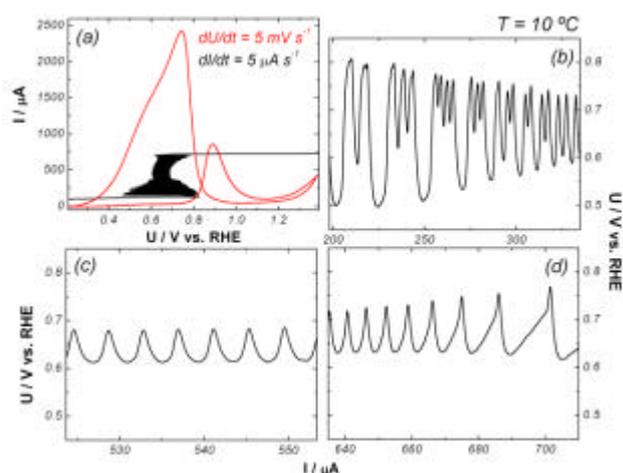
### Introdução

Dada sua relevância como sistema modelo em eletrocatalise, a reação de eletrooxidação de ácido fórmico (EAF) vem sendo bastante estudada sob o ponto de vista fundamental. Com o objetivo de mapear as regiões de parâmetros nas quais oscilações estáveis de corrente e potencial são observadas durante a EAF sobre platina, investiga-se no presente trabalho o impacto de algumas variáveis como a concentração de ácido fórmico, da composição e do eletrólito de suporte e temperatura na dinâmica do sistema.

### Resultados e Discussão

Instabilidades temporais na EAF sobre platina foram encontradas num grande intervalo de potencial e corrente com variados regimes em diferentes parâmetros. Exemplo da relação entre o perfil potencio- e galvanodinâmico é dada na Figura 1(a). Os ramos associados à histerese entre as varreduras positiva e negativa no voltamograma cíclico (linha vermelha, Figura 1(a)) caracteriza a região onde o potencial tem liberdade para oscilar em modo galvanodinâmico (linha preta, Figura 1(a)), sendo inclusive legítimo discutir a amplitude de oscilação durante essa varredura como relativa à histerese voltamétrica com os limites positivo e negativo representando os ramos ativo e passivo. Uma rica dinâmica oscilatória foi peculiarmente observadas em experimentos galvanodinâmicos a temperatura de 10°C (Figuras 1(b)-(d)). Esse quadro de oscilações foi encontrado durante varredura galvanodinâmica mostrando o intervalo das instabilidades temporais. As oscilações encontradas contém a princípio um caráter complexo (Figura 1(b)) não refletindo um padrão conciso até aproximar-se de oscilações com um único período (Figura 1(c)-(d)), no entanto aumentando a amplitude e diminuindo a frequência das oscilações a medida que a varredura galvanodinâmica evolui em função do tempo. O mecanismo responsável pelas transições observadas está sendo melhor estudado através de experimentos estacionários adicionais.

**Figura 1:** (a) Varreduras quase-estacionárias de voltagem ( $5 \text{ mV s}^{-1}$ ) e corrente ( $5 \mu\text{A s}^{-1}$ ). (b)-(d) Detalhes



das oscilações durante a varredura galvanodinâmica ilustrada em (a). Eletrólito:  $[\text{HCOOH}] = 0,63 \text{ M}$  e  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ M}$ .  $T = 10^\circ\text{C}$ .

### Conclusões

Oscilações complexas de corrente e potencial foram observadas numa grande faixa de parâmetros experimentais. Além do impacto na dinâmica do balanço sutil entre as coberturas superficiais das diferentes espécies envolvidas, os experimentos realizados parecem indicar que uma baixa concentração de ânions está relacionada a uma baixa estabilidade das oscilações sob controle potencioestático. O sistema estudado pode ser considerado um bom oscilador homogêneo a ser utilizado como modelo para investigações espaço-temporais<sup>1</sup> no futuro.

### Agradecimentos

FAPESP (04/04528-0 e 05/52788-4) e CNPq (119365/2004-9).

<sup>1</sup> K. Krischer, "Principles of spatial and temporal pattern formation in electrochemical systems", IN: *Modern Aspects of Electrochemistry*. B. E. Conway, J. Bockris, R. White R.(Eds.), no. 32, pp.1. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.