UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

INSTABILIDADES CINÉTICAS E ATUADORES ELETROQUÍMICOS:
ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICOSE E EFEITOS VOLUMÉTRICOS EM
ELETRODOS MODIFICADOS

GRAZIELA DA COSTA ALVES FERREIRA
ORIENTADOR: PROF. DR. HAMILTON VARELA

SÃO CARLOS, JANEIRO DE 2018.

GRAZIELA DA COSTA ALVES FERREIRA

INSTABILIDADES CINÉTICAS E ATUADORES ELETROQUÍMICOS:
ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICOSE E EFEITOS VOLUMÉTRICOS EM
ELETRODOS MODIFICADOS

Tese apresentada no Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

SÃO CARLOS, JANEIRO DE 2018.

“Dedico este trabalho aos meus pais Dagmar e Paulo Roberto, à minha irmã Rosane, e aos meus tios Dalmo, Valcir, Luiz e Else Torrano, pelo apoio, incentivo e confiança.”

AGRADECIMENTOS

Eu enfatizo que esta tese de doutorado foi resultado da experiência adquirida continuamente desde que cheguei a São Carlos. A oportunidade de conhecer pessoas excepcionais e profissionais muito competentes me fez crescer no âmbito pessoal e profissional. Portanto, eu agradeço à minha família, por terem me incentivado, apoiado e contribuído para minha permanência em São Carlos, e poder estudar na Universidade de São Paulo.

Agradeço especialmente ao professor Dr. Hamilton Varela, pelo apoio, confiança e orientação em todos esses anos de trabalho, desde 2008, e por ter me ensinado tanto sobre pesquisa e área acadêmica, me incentivando a seguir seus passos. Agradeço também aos professores Teko Napporn e Boniface Kokoh pela hospitalidade e ensinamentos na Université de Poitiers.

Agradeço aos meus amigos de Graduação e Pós-Graduação, não só do Instituto de Química de São Carlos, mas também de outros Institutos e Departamentos, com quem tive a oportunidade de viver momentos agradáveis e ter boas discussões sobre o ambiente acadêmico e outras experiências. Agradeço especialmente aos meus amigos e colegas do Laboratório de Auto-Organização Dinâmica: Prof. Elton Sitta, Prof. Raphael Nagao, Emerson, Bruno Batista, Bruno Previdello, Eduardo, Prof. Murilo Cabral, Nickson, Prof. Marcelo Delmonde, Débora, Cristiane, Loriz, Alana, Fabian, Jéssica, Paula, Alfredo, Osmando, Lucas, Thais, Natália; do Grupo de Eletroquímica: Gabriel, Luíza, Patrícia, Pietro, Otávio, Martin, Julia, Amanda, Drielly, Nyccolas, Elenice, Amaury, Ricardo Sgarbi, Prof. Fábio Lima, Prof. Edson Ticianelli, Prof. Germano Tremiliosi, Prof. Ernesto Gonzalez, Prof. Joelma Perez, e outros que eu possa ter deixado de mencionar, com quem convivi ao longo desses 10 anos no Grupo de Eletroquímica. Agradeço também aos técnicos de laboratório e funcionários do IQSC/USP por serem sempre prestativos. Um agradecimento especial aos amigos, colegas e funcionários da Université de Poitiers, principalmente ao Jackson, que me apoiou em todos os momentos em Poitiers, e continua me apoiando e sendo companheiro até hoje.

Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação do IQSC/USP, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq processo: 143300/2012-1) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/PROEX, e PDSE processo: BEX7265/15-8) pelas bolsas concedidas.

EPÍGRAFE

“The scientist does not study nature because it is useful; he studies it because he delights in it, and he delights in it because it is beautiful. If nature were not beautiful, it would not be worth knowing, and if nature were not worth knowing, life would not be worth living.”

Henri Poincaré

RESUMO

Ferreira, G. C. A. **Instabilidades cinéticas e atuadores eletroquímicos: eletro-oxidação de glicose e efeitos volumétricos em eletrodos modificados**. 2018. Tese de Doutorado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

O estudo da eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, altamente energéticas e ecologicamente sustentáveis, tem ganhado importância no cenário tecnológico atual com o desenvolvimento de atuadores e dispositivos eletrônicos biomiméticos. Ao longo das últimas décadas, avanços no entendimento de mecanismos envolvidos na eletrocatalise destas moléculas levaram luz à existência de comportamento auto-organizado durante as reações destas sobre diversos catalisadores metálicos na ausência e presença de um suporte polimérico. Nesse contexto, a reação de eletro-oxidação de glicose é uma candidata interessante como fonte de elétrons em dispositivos eletrônicos, gerando 24 elétrons em sua oxidação total a CO_2 . Os objetivos desta tese foram, então, investigar a reação de eletro-oxidação da molécula de glicose, com foco na cinética não-linear sobre diferentes superfícies utilizando Pt, Au, Cu, e polianilina (PANI) (como material de suporte do eletrodo de trabalho de Pt) nas oscilações de potencial observadas. Para isso, foram utilizadas técnicas potencio/galvanodinâmicas, potencio/galvanostáticas, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e Nanobalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (EQCN). A reação de eletro-oxidação de glicose se mostrou uma rica fonte de oscilações periódicas de potencial (sobre Pt e Au) e de corrente (sobre Au) em meio alcalino, com oscilações periódicas estáveis, de longa duração e em uma ampla região de parâmetros, porém, a fraca adsorção dessa molécula sobre Cu pode ter sido o principal motivo da ausência de instabilidades neste catalisador. A propriedade das oscilações sobre Au e Pt, em meio alcalino, em apresentar altas amplitudes de potencial tem a capacidade de promover a autolimpeza periódica da superfície do catalisador, prolongando o tempo de vida deste e aumentando sua eficiência. Além disso, a sensibilidade das oscilações de potencial a diferentes adsorbatos permitiu o acesso a informações mecanísticas dificilmente obtidas por demais técnicas eletroquímicas. Estudos nanogravimétricos com a EQCN e eletrodos modificados com PANI mostraram que as variações de massa em condições oscilatórias são determinadas majoritariamente pelo fenômeno de compensação de cargas dentro do filme polimérico e que a oxidação da molécula orgânica é responsável pela variação majoritária de carga no mesmo. O aumento na

tolerância destes catalisadores em relação à adsorção de CO e outros intermediários e presença de oscilações de potencial mostra uma mudança no mecanismo reacional em eletrocatalisadores de PANI em comparação a Pt e Au. O processo volumétrico, de aumento e diminuição do volume do suporte polimérico durante as oscilações de potencial, pode ser considerado no *design* de atuadores auto-oscilantes em dispositivos autônomos. Por fim, a investigação da cinética não-linear na reação de eletro-oxidação de glicose sobre Au foi relatada por este trabalho pela primeira vez na literatura.

Palavras-chave: eletrocatalise, glicose, ácido fórmico, ouro, platina, cobre, polianilina, oscilações, nanogravimetria, EQCN.

ABSTRACT

Ferreira, G. C. A. **Kinetic instabilities and electrochemical actuators: electro-oxidation of glucose and volumetric effects on modified electrodes.** 2018. Doctoral Thesis – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

The study of the electro-oxidation of small organic molecules, highly energetic and ecologically sustainable, has gained importance in the current technological scenario with the development of actuators and biomimetic electronic devices. Over the last decades, advances in the understanding of the mechanisms involved in the electrocatalysis of these molecules have led light to the existence of self-organized behavior during their reactions on several metal catalysts and metal-polymer composites. In this context, the electro-oxidation reaction of glucose is an interesting candidate as electron source in electronic devices, generating 24 electrons in its complete oxidation to CO₂. The objectives of this thesis were to investigate the electro-oxidation reaction of glucose, focusing on the non-linear kinetics on different catalyst surfaces using Pt, Au, Cu and polyaniline (PANI) electrodes. For this, potentio/galvanodynamic, potentio/galvanostatic, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance (EQCN) techniques were used. The electro-oxidation reaction of glucose was shown to be a rich source of periodic potential (over Pt and Au) and current (over Au) oscillations in alkaline medium, with stable periodic oscillations of long duration and in a wide parameters range, but the low adsorption of this molecule on Cu may have been the main reason for the absence of instabilities in this catalyst. High amplitude oscillations on Au and Pt, in alkaline media, have the capacity of self-cleaning of the electrocatalyst surface, increasing life time and efficiency of the catalyst. Furthermore, the sensibility of potential oscillations over different adsorbates allows access to mechanistic information hardly obtained through other electrochemical techniques. Nanogravimetric studies with EQCN and polyaniline-modified electrodes under oscillatory conditions show that mass variations are determined by charge compensation effect within the polymeric film, and the oxidation of the organic molecule is responsible by charge variations. The increase in tolerance of Pt nanoparticles towards adsorption of CO and other intermediates and presence of potential oscillations are evidence of changes in the reaction mechanism on PANI electrocatalysts, compared to Pt and Au. The volumetric swelling and deswelling of polymeric supports during potential oscillations can be considered in the design

of self-oscillating actuators in autonomous devices. In addition, the non-linear kinetics of the electro-oxidation reaction of glucose on Au was reported by this work for the first time in the literature.

Keywords: electrocatalysis, glucose, formic acid, gold, platinum, copper, polyaniline, potential oscillations, nanogravimetry, EQCN, surface mass oscillations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação esquemática do circuito equivalente para um sistema eletroquímico típico.	22
Figura 1.2 – Gráfico da corrente total, I , em função do potencial para um sistema electrocatalítico genérico.....	24
Figura 1.3 – Efeito da forte adsorção de uma espécie genérica no valor de corrente da curva N.	25
Figura 1.4 – Ilustração esquemática de duas vias catalíticas para a eletro-oxidação de glicose sobre eletrodos de Au e Pt, independente do pH da solução.	28
Figura 1.5 – Distribuição dos produtos de oxidação da glicose sobre eletrodos de ouro e platina em meio alcalino.	29
Figura 1.6 – Perfis voltamétricos para eletrodos de Pt policristalina e nanopartículas de Pt depositadas sobre membrana de Nafion, na (a) ausência e (b) presença de metanol 1 mol L^{-1} , $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. (c) série galvanostática para eletrodo de Pt policristalina na presença de metanol 1 mol L^{-1} . Eletrólito tampão fosfato $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ e $\text{pH} = 7,0$. Corrente normalizada pela área ativa para o eletrodo de Pt policristalina, e pela área geométrica para o eletrodo de Nafion-Pt.....	35
Figura 2.1 – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos experimentos com eletrodos de trabalho de Pt, Au e Cu.	38
Figura 2.2 – Fotografia do arranjo experimental com a célula eletroquímica utilizada nos experimentos com os eletrodos de trabalho da EQCN.....	39
Figura 2.3 – Eletrodos de trabalho nanogravimétricos de Au (à esquerda) e Pt (no centro) utilizados, em escala de tamanho comparável a uma moeda.	39
Figura 2.4 – Esquema ilustrativo dos diferentes tipos de superfície recobertas com PANI.	42
Figura 3.1 – Perfil voltamétrico obtido para o eletrodo de Pt em eletrólito (a) H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$	48
Figura 3.2 – Perfis voltamétricos obtidos durante a eletro-oxidação de glicose em diferentes concentrações e eletrólitos, sobre Pt policristalina, com as varreduras positiva e negativa separadas: (a) varredura positiva e (b) negativa em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose (GO) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mol L^{-1} e $1,5 \text{ mol L}^{-1}$; e (c) varredura positiva e (d) negativa em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose (GO) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 1 mol L^{-1} . $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$	50
Figura 3.3 – Perfil voltamétrico obtido durante a eletro-oxidação de glicose sobre Pt policristalina, ao longo de 18h de experimento. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose (GO) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $dE/dt = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Setas rosas indicam a diminuição das densidades de corrente durante o tempo de experimento, e setas pretas indicam a direção de varredura do potencial.	52
Figura 3.4 – Varredura galvanodinâmica lenta nas diferentes condições analisadas, sobre Pt policristalina: em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com glicose (a) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, (b) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (c) 1 mol L^{-1} ; e em eletrólitos H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com glicose (d) 1 mol L^{-1} . $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $dI/dt = 0,1 \text{ } \mu\text{A s}^{-1}$	53
Figura 3.5 – Zoom em diferentes regiões de corrente durante a varredura galvanodinâmica lenta, sobre Pt policristalina. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose 1 mol L^{-1} . Trechos retirados da Figura 3.4 (c). $dI/dt = 0,1 \text{ } \mu\text{A s}^{-1}$	54
Figura 3.6 – Séries temporais galvanostáticas obtidas durante a eletro-oxidação de glicose sobre Pt, com diferentes valores de corrente aplicada. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose 1 mol L^{-1}	55
Figura 3.7 – Séries temporais galvanostáticas obtidas durante a eletro-oxidação de glicose sobre Pt, com diferentes valores de corrente aplicada. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose $0,05 \text{ mol L}^{-1}$	56

- Figura 3.8 – (a) Série temporal galvanostática obtida durante a eletro-oxidação de glicose sobre Pt, na densidade de corrente de $43 \mu\text{A cm}^{-2}$, por 19,5 horas. (b) Zoom em diferentes regiões da série temporal galvanostática obtida a $43 \mu\text{A cm}^{-2}$. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose 1 mol L^{-1}57
- Figura 3.9 – Mapa de distribuição da duração das séries temporais galvanostáticas, de acordo com a densidade de corrente aplicada, e em diferentes concentrações de glicose, obtidas durante a eletro-oxidação do orgânico sobre Pt. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose $0,5$, 1 e $1,5 \text{ mol L}^{-1}$59
- Figura 3.10 – Mapa de distribuição da duração das séries temporais galvanostáticas, de acordo com a densidade de corrente aplicada, e em diferentes concentrações de glicose, obtidas durante a eletro-oxidação do orgânico sobre Pt. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose $0,05$, $0,1$ e 1 mol L^{-1}60
- Figura 3.11 – (a) Perfil voltamétrico obtido durante a eletro-oxidação de glicose sobre eletrodo rotatório de Pt policristalina. $dE/dt = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (b) Variação do período das oscilações, no início das séries temporais, com o aumento da rotação do eletrodo de Pt. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$61
- Figura 3.12 – Derivada do potencial em relação ao tempo de um ciclo oscilatório, obtido da série temporal da Figura 3.7, a $43 \mu\text{A cm}^{-2}$. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose 1 mol L^{-1}61
- Figura 3.13 – Curvas de densidade de potência vs. densidade de corrente para a eletro-oxidação de glicose sobre Pt policristalina sob regime galvanodinâmico (vermelho) e potenciodinâmico (preto). Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose (GO) (a) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, (b) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (c) 1 mol L^{-1} . $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $dI/dt = 0,1 \mu\text{A s}^{-1}$64
- Figura 4.1 – Caracterização voltamétrica do eletrodo de Au (a) com e (b) sem a adição de glicose. Eletrólito: (b) solução aquosa de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e (a) após a adição de glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$69
- Figura 4.2 – Varreduras (a) potenciodinâmica ($dE/dt = 1 \text{ mV s}^{-1}$) e (b) galvanodinâmica ($dI/dt = 5 \mu\text{A s}^{-1}$) durante a eletro-oxidação de glicose sobre Au. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$71
- Figura 4.3 – Séries temporais galvanostáticas e respectivos mapas de potencial durante a eletro-oxidação de glicose sobre Au. Densidades de corrente aplicadas: (a) e (b) $5,0$; (c) e (d) $5,5$; e (e) e (f) $6,75 \text{ mA cm}^{-2}$. O atraso τ em cada mapa de potencial foi escolhido para promover a maior dimensão no ciclo limite reconstruído: (b) $0,09 \text{ s}$, (d) $0,1023 \text{ s}$, and (f) $0,0651 \text{ s}$. NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$72
- Figura 4.4 – Diagramas Nyquist para os potenciais selecionados entre I-IV na Figura 4.2. Potenciais aplicados: (a) $0,725$, (b) $0,825$, (c) $1,20$, and (d) $1,26 \text{ V vs. RHE}$. NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$74
- Figura 4.5 – (a) Diagrama de bifurcação obtido a partir de varreduras potenciodinâmicas ($dE/dt = 1 \text{ mV s}^{-1}$) com a adição de diferentes resistências externas; séries temporais potenciostáticas obtidas a (b) $2,7 \text{ V vs. RHE}$ com resistência de 300Ω , e (c) $5,15 \text{ V vs. RHE}$ com resistência de 700Ω . Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$76
- Figura 5.1 – Perfil voltamétrico obtido para o eletrodo de Cu policristalino na ausência e presença de glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$80
- Figura 5.2 – Varreduras galvanodinâmicas obtidas para o eletrodo de Cu policristalino na ausência e presença de glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $dI/dt = 1,5 \mu\text{A s}^{-1}$81
- Figura 5.3 – Diagramas Nyquist obtidos durante a eletro-oxidação de glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nos valores de potencial (a) $0,825 \text{ V}$, (b) $0,85 \text{ V}$, (c) 875 V e (d) $0,90 \text{ V vs. RHE}$, sobre eletrodo de Cu policristalino. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$83
- Figura 6.1 – Perfis voltamétrico e de massa obtidos para filmes policristalinos de (a) Pt e (b) Au. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$89

Figura 6.2 – Perfil voltamétrico e de massa obtido durante a polimerização da PANI sobre eletrodo de Au policristalino. Eletrólito: solução aquosa contendo anilina bidestilada 0,1 mol L ⁻¹ dissolvida em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ . dE/dt = 50 mV s ⁻¹	91
Figura 6.3 – Unidade repetitiva das estruturas da polianilina: leucoesmeraldina ($n = 1$ e $m = 0$), pernigranilina ($n = 0$ e $m = 1$) e esmeraldina ($n = m = 0,5$).	92
Figura 6.4 – Perfis voltamétrico e de massa obtidos para eletrodos de (a) Au/PANI e (b) Au/PANI/Pt. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ . dE/dt = 50 mV s ⁻¹	93
Figura 6.5 – MEV do eletrodo de Au/PANI/Pt apresentando as nanopartículas de Pt depositadas sobre o filme de PANI. Tamanho médio das nanopartículas depositadas: entre 100 nm e 200 nm.	94
Figura 6.6 – Perfis voltamétrico e de massa obtidos para eletrodos de (a) Pt e (b) Au/PANI/Pt. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e HCOOH 1 mol L ⁻¹ . dE/dt = 50 mV s ⁻¹ . Filtro empregado na redução de ruído na curva (a) para o perfil de massa foi o “ <i>Adjacent-Averaging</i> ”, 10 pontos. Áreas dos eletrodos normalizadas pela área ativa para o eletrodo de Pt, e pela área geométrica para os eletrodos modificados com PANI.	95
Figura 6.7 – Séries temporais galvanostáticas durante a eletro-oxidação de HCOOH sobre (a) Pt, a 1,29 mA cm ⁻² , e (b) Au/PANI/Pt, a 0,28 mA cm ⁻² . Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e HCOOH 1 mol L ⁻¹ . Filtro empregado na redução de ruído para o perfil de massa na curva (a) foi o “ <i>Adjacent-Averaging</i> ”, 5 pontos, e (b) “ <i>Adjacent-Averaging</i> ”, 50 pontos.	97
Figura 6.8 – Varredura galvanodinâmica obtida durante a eletro-oxidação de HCOOH sobre eletrodo de Pt/PANI. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e HCOOH 1 mol L ⁻¹ . dI/dt = 1,5 µA s ⁻¹	98
Figura 6.9 – Séries temporais galvanostáticas durante a eletro-oxidação de HCHO sobre Pt, a (a) 1,45 mA cm ⁻² e (b) 0,4 mA cm ⁻² . Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e HCHO 1 mol L ⁻¹	99
Figura 6.10 – Número de mols estimados de cátions + solvente e ânions + solvente, obtidos a partir do perfil voltamétrico do eletrodo de Au/PANI da Figura 6.4 (a). Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ . dE/dt = 50 mV s ⁻¹	104
Figura 6.11 – (a) Perfil voltamétrico obtido para o eletrodo de Au/PANI na presença de HCOOH. (b) Carga resultante da integração da curva de corrente/potencial para o eletrodo de Au na presença de HCOOH. E (c) perfil de massa para o eletrodo de Au/PANI na ausência e presença de HCOOH. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e HCOOH 1 mol L ⁻¹ . dE/dt = 50 mV s ⁻¹	105
Figura 6.12 – (a) Carga resultante da integração dos perfis voltamétricos para os eletrodos de Au/PANI e Au/PANI/Pt, e (b) respectivos perfis de massa, obtidos da Figura 6.4 (a). Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ . dE/dt = 50 mV s ⁻¹	106
Figura 6.13 – Perfis (a) voltamétrico e (b) de massa obtidos para eletrodos de Pt e Pt/PANI, na ausência de HCOOH. Perfis (c) voltamétrico e (d) de massa obtidos para eletrodos de Pt e Pt/PANI na presença de HCOOH. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e HCOOH 1 mol L ⁻¹ . dE/dt = 50 mV s ⁻¹	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Dados termodinâmicos para as reações de oxidação de H_2 e glicose, a 25 °C, para uma célula a combustível hipotética.	63
Tabela 6.1 – Comparação entre as características morfológicas das oscilações de potencial obtidas para diferentes eletrodos de Pt, durante a eletro-oxidação de HCHO e HCOOH.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Au	Ouro
CO _{ad}	Monóxido de carbono adsorvido
Cu	Cobre
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
EQCN	<i>Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance</i>
ER	Eley-Rideal
FTIR	<i>Fourier-transformed Infrared Spectroscopy</i>
H ₃ COH	Metanol
H _{ad}	Hidrogênio UPD adsorvido
HCOOH	Ácido fórmico
HN-NDR	<i>Hidden-N Negative Differential Resistance</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
LH	Langmuir-Hinshelwood
NDR	<i>Negative Differential Resistance</i>
OH _{ad}	Íon hidroxila adsorvido
PANI	Polianilina
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
Pd	Paládio
Pt	Platina
Ti	Titânio
UPD	<i>Under potential deposition</i>
WE	Eletrodo de trabalho
CE	Contra-eletrodo
RHE	Eletrodo de referência de hidrogênio

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Capacitância da dupla camada elétrica
Z_F	Impedância faradaica
φ	Potencial do eletrodo de trabalho
E	Potencial do sistema
R	Resistência total do sistema
R_{SOL}	Resistência da solução
R_{EXT}	Resistência externa
$d\varphi/dt$	Variação do potencial do eletrodo de trabalho num intervalo de tempo dt
I	Corrente total do sistema
I_C	Corrente capacitiva
I_F	Corrente faradaica
$E(i)$	Potencial de uma célula a combustível em modo operatório
E_{cel}^o	Potencial termodinâmico de circuito aberto
η	Sobrepotencial
$\eta_{ânodo}$	Sobrepotencial anódico
$\eta_{cátodo}$	Sobrepotencial catódico
iR	Queda ôhmica do sistema
ΔG	Energia livre de Gibbs
$E_{ânodo}^o$	Potencial padrão teórico do ânodo
ω	Frequência de perturbação na interface pela EIS
Δf	Variação da frequência de ressonância
A	Área geométrica do eletrodo de trabalho
f_o	Frequência fundamental do cristal de quartzo
μ_c	Módulo de cisalhamento
ρ_c	Densidade do quartzo

K	Sensibilidade teórica adimensional da nanobalança
q	Carga
Δm	Variação de massa
W_{H^+}	Massa molar de H^+
W_{A^-}	Massa molar de HSO_4^-
W_S	Massa molar do solvente H_2O
W_{HA}	Massa molar do eletrólito H_2SO_4
ξ_{H^+}	Número de mols de H^+
ξ_{A^-}	Número de mols de HSO_4^-
ξ_S	Número de mols do solvente
ν_+	Carga molar de H^+
ν_-	Carga molar de HSO_4^-
F	Constante de Faraday
NH^+	Número de cátions
NA^-	Número de ânions
$[GO]$	Concentração molar de glicose

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	19
1.1 Preâmbulo	20
1.2 Instabilidades dinâmicas na eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas	21
1.3 Atuadores Eletroquímicos	33
1.4 Objetivos	35
 Capítulo 2: Metodologia	37
2.1 Célula eletroquímica e eletrodos	38
2.2 Limpeza dos materiais utilizados	40
2.3 Reagentes utilizados	41
2.4 Preparo das soluções	41
2.5 Preparo dos eletrodos de PANI	41
2.6 Técnicas empregadas na obtenção dos resultados	43
2.7 Dispositivos utilizados na aquisição dos dados experimentais	44
 Capítulo 3: Eletro-oxidação de glicose sobre Pt	46
3.1 Introdução	47
3.2 Objetivo	47
3.3 Resultados e Discussão	48
3.4 Conclusões	66
 Capítulo 4: Eletro-oxidação de glicose sobre Au.....	67
4.1 Introdução	68
4.2 Objetivo	68
4.3 Resultados e Discussão	69
4.4 Conclusões	77

Capítulo 5: Eletro-oxidação de glicose sobre Cu.....	78
5.1 Introdução	79
5.2 Objetivo	79
5.3 Resultados e Discussão	80
5.4 Conclusões	84
 Capítulo 6: Efeitos volumétricos nas oscilações sobre eletrodos modificados com PANI	85
6.1 Introdução	86
6.2 Objetivo	88
6.3 Resultados e Discussão	89
6.4 Eletrocatalise em eletrodos modificados com PANI	94
6.5 Instabilidades dinâmicas durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas	96
6.6 Efeito da compensação de carga da matriz polimérica	101
6.7 Conclusões	108
 Capítulo 7: Conclusões.....	109
7.1 Conclusões	110
7.2 Perspectivas.....	112
7.3 Trabalhos publicados ou no prelo relacionados à tese.....	113
 Capítulo 8: Referências bibliográficas.....	114

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Neste Capítulo será apresentada a motivação científica do trabalho, juntamente com a fundamentação teórica e a revisão bibliográfica sobre o tema estudado.

1.1 Preâmbulo

Em eletroquímica, o estudo de reações catalisadas por uma superfície eletródica tem como objetivo a compreensão dos processos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, desde a dependência com fatores externos que possam exercer influência sobre suas propriedades até o mecanismo destes. Essas reações de transferência de elétrons são conhecidas como reações redox, de oxidação de uma espécie em solução, com consequente perda de elétrons, ou redução, em que há um ganho de elétrons pela molécula.¹

Os efeitos do uso prolongado de fontes de energia de elevado impacto poluente sobre a natureza têm gerado preocupação da comunidade científica e levado ao aumento da busca por fontes de energia renováveis, seguras e não poluentes.² Nesse contexto, a eletroquímica assume papel importante na busca de novas fontes de energia. Um exemplo dessa iniciativa é a pesquisa e desenvolvimento em células a combustível, dispositivos que transformam energia química em energia elétrica com maior eficiência teórica do que motores de combustão interna.³

A operação dos dispositivos que transformam energia química em energia elétrica está ligada intimamente à área de estudo conhecida como eletrocatalise. A eletrocatalise é o estudo das reações de pequenas moléculas orgânicas que ocorrem sobre superfícies eletródicas e está compreendida na eletroquímica.⁴ A importância das células a combustível, e indiretamente o da eletrocatalise, é reconhecida internacionalmente por este ser um meio de substituir as fontes de energia não-renováveis e poluentes, além de ser uma fonte segura para a sociedade.⁵

Devido à facilidade em controlar os parâmetros elétricos desses sistemas, é possível mantê-los afastados do estado de equilíbrio termodinâmico controlando potencial ou corrente aplicados e, ao fazer isso, observar que a evolução temporal do sistema nem sempre segue uma relação trivial.⁶ Durante o estudo de sistemas afastados do equilíbrio termodinâmico, a observação de comportamento complexo é bastante corriqueira.⁷ Fenômenos temporais complexos na forma de oscilações na concentração de alguns intermediários e dinâmica caótica são relativamente comuns em diversas reações químicas.⁷ Em sistemas químicos homogêneos, o exemplo mais conhecido é a chamada reação de Belousov-Zhabotinski (BZ), que apresenta oscilações nas concentrações dos intermediários (HBrO_2 , Br^- e Ce^{4+}) resultando na mudança periódica de cor da solução devido à presença de Ce^{4+} .⁸ Em sistemas heterogêneos, a grande maioria dos processos que ocorrem na interface eletrodo/solução pode, a princípio, apresentar instabilidades em uma certa faixa de parâmetros experimentais.^{6, 9} Em

especial, as reações eletrocatalíticas são susceptíveis a instabilidades dinâmicas devido à presença comum de competição por sítios ativos entre diferentes espécies, que se reflete na dependência no potencial das suas isotermas de adsorção resultando em oscilações de corrente e/ou potencial em experimentos eletroquímicos.^{10, 11}

Neste contexto, a presença de instabilidades dinâmicas durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas em dispositivos conversores de energia tem ganhado importância devido à propriedade de auto-limpeza do eletrodo de trabalho, que aumenta a tolerância deste ao envenenamento dos sítios ativos por espécies fortemente adsorvidas, prolongando seu tempo de vida e aumentando a eficiência energética da conversão.^{12, 13} Atualmente, o estudo de instabilidades cinéticas na eletro-oxidação de cada nova molécula revela uma nova gama de propriedades como morfologia, amplitude e frequência de oscilações. Portanto, a investigação de diversas moléculas e superfícies catalíticas é essencial para o estabelecimento de um cenário explicativo global.

1.2 Instabilidades dinâmicas na eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas

Sabe-se que a eletro-oxidação de algumas moléculas orgânicas pequenas pode apresentar cinética não-linear, em determinadas condições operacionais, que podem ser expressas em termos da dinâmica oscilatória em valores de potencial e/ou corrente.^{11, 14} Assim, é comum a presença de comportamento complexo durante a eletro-oxidação de metanol,¹⁵ ácido fórmico,¹² formaldeído,¹² 2-propanol,¹⁶ etileno glicol,¹⁷ glicerol,¹⁸ glicose,¹⁹ entre outras moléculas orgânicas pequenas, sobre superfície de platina. Dinâmica oscilatória em tais sistemas vem sendo explorada na investigação de aspectos mecanísticos,^{12, 20-23} e na observação de instabilidades eletroquímicas em dispositivos práticos, tais como células a combustível do tipo PEMFC (do inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), em baixa temperatura.²⁴⁻²⁶ As oscilações eletroquímicas observadas nesses sistemas geralmente resultam da competição entre diferentes espécies na superfície do catalisador, e a maioria das observações foram relatadas utilizando catalisador de Pt, superfícies à base de Pt e também de Pd. Dentre essas, comportamento oscilatório já foi relatado para a eletro-oxidação de glicose sobre eletrodo de Pt policristalina.¹⁹ Sobre Au, geralmente referido como superfície de químissorção fraca, foram relatadas oscilações durante a eletro-oxidação de tiosulfato apenas,²⁷ onde foram observadas dinâmicas extremamente ricas, incluindo estados oscilatórios de modo misto.

Nas últimas décadas, houve um grande avanço no entendimento desses processos para que ocorra auto-organização em reações eletroquímicas. A partir disso, os osciladores eletroquímicos foram classificados de acordo com suas características, sendo que álcoois de cadeia pequena são usualmente classificados como osciladores do tipo HN-NDR, como será discutido a seguir.⁶

Para se entender o mecanismo por trás da emergência de instabilidades cinéticas durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, primeiramente deve-se entender os conceitos envolvidos para a discussão.

Um esquema do eletrodo de trabalho (WE) e das resistências envolvidas no sistema eletroquímico é apresentado na Figura 1.1. O eletrodo de trabalho pode ser descrito como a associação em paralelo entre um capacitor de capacitância C , devido à capacitância da dupla camada, e um componente contendo uma impedância faradaica (Z_F), relacionada a todos os processos relativos à transferência de elétrons na interface eletrodo/solução. O potencial ϕ é o potencial do eletrodo de trabalho, entre as conexões de C e Z_F , e o potencial E engloba as variações de potencial devido à queda ôhmica, gerada pelas resistências da solução (R_{sol}), com origem na resistência do eletrólito suporte, e pela resistência externa (R_{ext}), que pode ser adicionada em série ao sistema.¹¹

Figura 1.1 – Representação esquemática do circuito equivalente para um sistema eletroquímico típico.

Fonte: Adaptado de KRISCHER, K.; VARELA, H. Oscillations and other dynamic instabilities. In: Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications. v. 2. Ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.¹¹

Analisando o sistema da Figura 1.1 como um todo e aplicando a Lei de Kirchhoff, tem-se que a corrente total (I) é a soma das parcelas de corrente capacitiva ($C \frac{d\varphi}{dt}$) e de corrente faradaica ($I_F(\varphi)$), como apresentado pela equação Eq.1.¹¹

$$I(\varphi) = C \frac{d\varphi}{dt} + I_F(\varphi) \quad (\text{Eq.1})$$

A equação Eq.2 pode se relacionar com os experimentos de duas maneiras: pelo controle potencioestático (controlando-se o potencial E) e pelo controle galvanostático (controlando-se a corrente I). A relação entre o potencial do eletrodo φ e a corrente total se dá pela equação Eq.2:¹¹

$$E = \varphi + RI \quad (\text{Eq.2})$$

onde E é o potencial aplicado ou medido pelo potencioestato, φ é o potencial na superfície do eletrodo de trabalho e R é a soma de todas as resistências do sistema ($R_{\text{ext}} + R_{\text{sol}}$).

A corrente capacitiva, I_C , é resultante do acúmulo de carga na dupla camada devido à variação de potencial na interface eletrodo/solução. Como a descrição da dupla camada do eletrodo de trabalho pode ser realizada de forma análoga a um capacitor de placas paralelas, podemos escrever a equação Eq.3:

$$I_C = C \frac{d\varphi}{dt} \quad (\text{Eq.3})$$

onde C é a capacitância do capacitor e $d\varphi$ é a variação do potencial do eletrodo de trabalho em um intervalo de tempo dt . A corrente faradaica, I_F , é resultante da transferência de elétrons durante a reação na interface eletrodo/solução.

Para se entender como surgem as oscilações de potencial observadas em modo galvanostático levamos em consideração que controlamos a corrente total, I , aplicada ao sistema. Para que a corrente total se mantenha constante, a corrente capacitiva (I_C) deve aumentar quando a corrente faradaica (I_F) diminuir, e vice-versa. A Figura 1.2 apresenta o comportamento da corrente total, I , em função do potencial do sistema para um modelo genérico. O gráfico é uma função contínua representando a oxidação de uma molécula orgânica pequena, com o pico de oxidação na varredura direta apresentando o formato da letra

N. Durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, principalmente sobre Pt, a corrente de oxidação (faradaica) é bem maior que a corrente capacitiva, e domina o comportamento da corrente total, I . Neste caso, observa-se que a corrente faradaica é crescente na região 1, decrescente na região 2 e crescente novamente na região 3, com o aumento do potencial.

Figura 1.2 – Gráfico da corrente total, I , em função do potencial para um sistema eletrocatalítico genérico.

Fonte: Adaptado de FERREIRA, G. C. A. Efeito do ânion TFMSA na eletro-oxidação oscilatória de metanol sobre platina. 2012. 52 f. Monografia (Bacharelado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.²⁸

Nas regiões de potencial onde a corrente faradaica é crescente, uma perturbação mínima no sistema, que aumente o valor do potencial, leva ao aumento do valor da corrente faradaica. De acordo com a equação Eq.1, para que a corrente total permaneça constante, o valor da corrente capacitiva diminui, levando à diminuição do valor de potencial. Esse balanço entre aumento e diminuição dos valores de potencial faz com que o sistema permaneça em estado estacionário, de forma que qualquer perturbação será prontamente amortecida pelo sistema, e este permanecerá estável. Por esse motivo, as regiões 1 e 3 são caracterizadas como regiões de estabilidade. Por outro lado, na região 2 da Figura 1.2, uma perturbação que leve ao aumento do potencial leva à diminuição da corrente faradaica. Para que a corrente total permaneça constante, o valor da corrente capacitiva aumenta, bem como o potencial. O mesmo ocorre após uma perturbação negativa no potencial. Qualquer variação no potencial do sistema leva a uma maior variação do potencial, fazendo com que o sistema se afaste do valor inicial, caracterizando o comportamento como instável. A variação negativa do potencial com a corrente faradaica é denominada resistência diferencial negativa (do inglês

negative differential resistance, NDR) e os osciladores eletroquímicos com essas características são classificados como do tipo NDR. Nessa região de potencial serão observadas oscilações, do tipo NDR.

Durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, é bastante comum a presença de adsorbatos fortemente adsorvidos. E a presença destas espécies ocasiona a ocorrência de oscilações auto-organizadas. Quando isso acontece, pode haver um erro na interpretação de assumir que a curva do voltamograma representa a curva N. A curva observada durante a voltametria cíclica, na verdade, representa a corrente total do sistema, e a curva N é normalmente escondida pelo bloqueio de sítios livres devido à presença de adsorbatos fortemente ligados à superfície. A Figura 1.3 apresenta as curvas de corrente total na presença e ausência de um adsorbato. Na ausência de uma espécie fortemente adsorvida, a oxidação do orgânico se inicia em potenciais bem menores, e a eficiência dos dispositivos conversores de energia química em elétrica é bem maior.

Figura 1.3 – Efeito da forte adsorção de uma espécie genérica no valor de corrente da curva N.

Fonte: Adaptado de FERREIRA, G. C. A. Efeito do ânion TFMSA na eletro-oxidação oscilatória de metanol sobre platina. 2012. 52 f. Monografia (Bacharelado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.²⁸

Em baixos potenciais, a espécie fortemente adsorvida ocupa sítios ativos do catalisador, bloqueando a reação de eletro-oxidação, e a corrente total se encontra próxima de zero, c.f. Figura 1.3. Ao longo da varredura de potencial, em potenciais elevados o suficiente,

a espécie fortemente adsorvida é oxidada, liberando sítios ativos na superfície do eletrodo que poderão então participar da reação de oxidação do orgânico em estudo, levando ao aumento da corrente total. Na ausência da espécie fortemente adsorvida, a curva de oxidação teria início em potenciais menos elevados e a região de instabilidade se iniciaria antecipadamente. A região de potencial onde observa-se instabilidades dinâmicas durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas muitas vezes encontra-se escondida em potenciais entre o pico da curva N e o pico da curva total, na Figura 1.3. E os osciladores com essa característica são denominados do tipo HN-NDR devido à nomenclatura em inglês, *hidden-N negative differential resistance*.

Mecanicamente, o comportamento dinâmico responsável pelo surgimento de oscilações pode ser representado por meio de dois ciclos de retroalimentação que relacionam as isothermas de adsorção de espécies oxigenadas presentes durante a reação de oxidação.¹¹ O primeiro ciclo está relacionado com a etapa autocatalítica, ou de retro-alimentação positiva, e o segundo ciclo está relacionado à etapa de envenenamento da superfície por uma espécie fortemente adsorvida, retro-alimentação negativa.¹¹ Em uma oscilação de potencial genérica, assumindo que o potencial do eletrodo ϕ sofre uma pequena variação $\delta_+\phi$ para valores mais positivos em torno de um valor fixo, em resposta a essa perturbação, a cobertura de espécies oxigenadas (θ_{OH}) adsorvidas (OH_{ad}) aumenta, acarretando a diminuição da corrente total, I . Essa variação leva o sistema a aumentar o potencial do eletrodo de forma auto-catalítica formando um ciclo de retro-alimentação positivo. Por outro lado, um aumento no recobrimento de OH_{ad} promove uma diminuição no recobrimento da espécie fortemente adsorvida, a variável inibidora, que reage com OH_{ad} disponibilizando sítios ativos na superfície do eletrodo. Porém, uma diminuição na cobertura da variável inibidora causa um aumento na corrente total do sistema, fazendo com que o potencial do eletrodo diminua, formando assim um ciclo de retro-alimentação negativo.¹¹

Uma das moléculas orgânicas mais estudadas na investigação do mecanismo da cinética não-linear é o ácido fórmico ($HCOOH$) devido ao seu papel como molécula modelo para a eletro-oxidação de outras moléculas orgânicas pequenas, muito investigadas pela potencial aplicação em células a combustível.^{12, 14, 21, 22, 29-39}

No entanto, nas últimas décadas, a eletroquímica da molécula de glicose vem sendo muito estudada para diversas aplicações como em biossensores,⁴⁰⁻⁴⁴ micro atuadores,⁴⁵ marca-passos,⁴⁶ entre outros, apesar de o ramo de sensores ser o mais ativo, onde ocupa aproximadamente 85% da indústria de biossensores.^{42, 47} Ademais, a molécula de glicose

assume importância ainda maior devido a sua potencial utilização em células a combustível enzimáticas, que convertem energia bioquímica em energia elétrica, por ser o carboidrato mais abundante na natureza, e presente em grande quantidade no corpo humano.⁴⁷⁻⁵⁰ Apesar do grande número de trabalhos publicados utilizando a glicose como molécula de interesse, apenas o trabalho de Zhang, Xie e Yao (2005) exploraram, ainda que superficialmente, a dinâmica oscilatória desta.⁵¹ Baseado no trabalho de Zhang, Xie e Yao (2005), sabe-se que a eletro-oxidação de glicose pode apresentar oscilações de potencial sob regime de corrente constante em meio ácido sobre platina.⁵¹

O desenvolvimento de eletrodos não-enzimáticos para glicose deu início a uma nova geração de sensores analíticos para a oxidação desta devido à dificuldade relativa de se trabalhar com os sensores enzimáticos.⁵² Walther Loeb foi o pioneiro, oxidando eletroquimicamente glicose em meio de ácido sulfúrico e, após décadas de pesquisa por Loeb e outros autores, muitos problemas impediram a aplicação prática desses sensores.^{47, 53} Entre estes, destacam-se a falta de seletividade dos eletrodos, a lenta cinética de oxidação da glicose e ao número limitado de sistemas que podem ser aplicados em meio fisiológico.⁴⁷ Recentemente, novas pesquisas surgiram com o desenvolvimento de células a combustível de glicose/oxigênio como fontes de energia para dispositivos elétricos.⁵⁴⁻⁵⁸

A eletro-oxidação da molécula de glicose varia consideravelmente de acordo com o material utilizado como eletrocatalisador, e uma certa quantidade de eletrodos já foram testados nas últimas décadas.⁴⁷ Devido à cinética lenta da reação de oxidação da glicose, os melhores resultados podem ser observados em eletrodos que apresentam uma boa atividade frente à oxidação de moléculas orgânicas pequenas, como platina, ouro, níquel, cobre, entre outros.⁴⁷ A cinética da reação de eletro-oxidação de glicose será investigada utilizando alguns destes materiais mais adiante neste trabalho. As diferentes cinéticas de oxidação da superfície dos catalisadores, em diferentes potenciais e diferentes pHs, afetam fortemente a cinética de oxidação da molécula de glicose.

O mecanismo de eletro-oxidação da glicose foi bastante explorado nas últimas décadas por diversos autores, utilizando diferentes catalisadores e pHs. A glicose é um carboidrato sustentável e ambientalmente amigável composto de uma cadeia de aldeído ciclizada em solução aquosa, isto é, um hemiacetal.⁵⁹ Conforme mostrado na Figura 1.4, sua oxidação seletiva pelo carbono anomérico na posição C1 é um processo de cogeração que permite sua conversão direta em eletricidade, calor e produtos químicos de valor agregado, como o ácido glucônico.^{56, 57, 60, 61}

Figura 1.4 – Ilustração esquemática de duas vias catalíticas para a eletro-oxidação de glicose sobre eletrodos de Au e Pt, independente do pH da solução.

Fonte: Retirado de 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, 2017.⁶²

De forma geral, o mecanismo para oxidação da glicose sobre eletrodos de Pt e Au se resume a três passos: (i) a glicose sofre desidrogenação do carbono anomérico C1 e adsorção na superfície do eletrodo em baixos potenciais, passo considerado determinante na reação; (ii) em potenciais intermediários, à medida que espécies OH são adsorvidas, ocorre a oxidação dos intermediários de glicose adsorvidos, gerando δ -gluconolactona e outros subprodutos; (iii) em potenciais altos, a oxidação da superfície do catalisador pode catalisar a oxidação da glicose e subprodutos, e a reação se torna limitada por processos difusionais em detrimento a processos superficiais.^{56-59, 63-75}

A transformação do carbono C6 de ácido glucônico em ácido glucárico, envolvendo 4 elétrons, é similar à eletroconversão de metanol para ácido fórmico.^{66, 76} O mecanismo de eletro-oxidação desta molécula orgânica altamente funcionalizada é de grande importância sob a perspectiva fundamental, bem como em aplicações para sensores de glicose^{41-44, 52} e células a combustível de glicose/oxigênio.^{54-58, 61, 77, 78} Desde o trabalho de Rao e Drake (1969),⁷⁰ muitos estudos sobre a oxidação eletrocatalítica de glicose tem explorado o efeito de parâmetros experimentais, a formação de adsorbatos e a distribuição de produtos desta reação.^{79, 80} A eletro-oxidação completa de glicose a CO_2 é um processo que envolve 24 elétrons,⁸¹ porém, esta reação raramente ocorre completamente.^{57, 82} Apesar disso, alguns trabalhos não descartam a presença de CO adsorvido e CO_2 como resultado da oxidação da glicose.^{75, 83}

Diversos autores investigaram o mecanismo de oxidação da glicose em meios ácido, neutro e alcalino, utilizando eletrodos de ouro e platina puros e modificados.^{56-58, 61, 62, 65, 66, 75, 79, 80, 84-88} E o esquema na Figura 1.5 apresenta a distribuição de produtos obtida por Kokoh et al. (1992b).

Figura 1.5 – Distribuição dos produtos de oxidação da glicose sobre eletrodos de ouro e platina em meio alcalino.

Fonte: Adaptado de KOKOH, K. B.; LÉGER, J. M.; BEDEN, B.; HUSER, H.; LAMY, C. "On line" chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of D-glucose on pure and adatoms modified Pt and Au electrodes – Part II alkaline medium. *Electrochimica Acta*, v. 37, n. 11, p. 1909, 1992.⁶⁶

De acordo com Kokoh et al. (1992b), em meio alcalino, a eletrólise da glicose sobre eletrodo de Pt a 0,8 V tem como produto principal ácido glucônico, e em menores concentrações ácido glucárico, ácido glucurônico, ácido 5-ketoglucônico, ácido 2-ketoglucônico, ácido hidróxi-malônico, ácido fórmico, ácido glicólico e ácido oxálico.⁶⁶ Ao utilizar o eletrodo modificado de Pt-Pb, os autores observaram o aumento da concentração de produtos, mas sem seletividade aparente. Em meio ácido, sobre eletrodo de Pt, Kokoh et al. (1992a) observaram que a molécula de glicose é pouco ativa e a cinética da oxidação é bem mais lenta, e traços de ácidos glucárico, glicólico e fórmico, e dióxido de carbono foram observados como produtos formados durante a reação.⁶⁵ Já em meio neutro, Kokoh et al. (1992a) observaram os mesmos picos que em meio ácido na voltametria cíclica, porém, com

correntes de oxidação bem mais intensas; ácidos glucônico, glucurônico, oxálico e glioxílico foram identificados como principais produtos formados, além de traços de ácidos glicólico e fórmico.⁶⁵ Em todos os meios analisados, Kokoh et al. (1992a, 1992b) identificaram a presença de intermediários desconhecidos em relação aos produtos utilizados como padrões nas medidas de HPLC realizadas, podendo indicar a presença de δ -gluconolactona.^{56-58, 61, 72-74, 82, 89}

Estudos potenciométricos utilizando eletrodo de Au na eletro-oxidação de glicose mostraram que este é o melhor catalisador para tal reação, em meio alcalino, devido à presença de maiores densidades de corrente e a menor chance de envenenamento comparado à platina.^{66, 82, 90} A maior eficiência dos catalisadores de ouro em relação aos de platina frente à oxidação de carboidratos, de acordo com Kokoh e outros autores, pode ser explicada pela oxidação da superfície do eletrodo, que está envolvida na transformação dos carboidratos.^{66, 68, 82, 91} As espécies OH formadas antecipadamente na superfície do eletrodo de ouro catalisam a oxidação e eliminação de espécies orgânicas fortemente adsorvidas.^{68, 73, 84, 90-93} Esse fato é corroborado pelo estudo da oxidação de glicose em meio ácido em diferentes superfícies monocristalinas de ouro, onde ânions de adsorção específica suprimem total ou quase que totalmente a oxidação da glicose por bloquearem a superfície do catalisador e inibirem a formação de OH_{ad} .⁹²

Acredita-se que a dificuldade na oxidação total da glicose e outras moléculas orgânicas sobre Au seja causada pela fraca adsorção destas moléculas devido aos orbitais d preenchidos nos átomos de Au.^{27, 59, 66, 94} Ainda assim, Kokoh et al. (1992b) observaram em eletrólise em meio alcalino a formação de subprodutos como ácido glucônico, como produto principal, e outros ácidos em menores concentrações como ácido glucurônico, ácido glicérico, ácido oxálico, ácido glicólico e ácido fórmico, devido à ausência de seletividade nos subprodutos produzidos durante a eletrólise.⁶⁶ A adição de adátomos de metais de transição na superfície do catalisador de ouro mostrou-se uma alternativa para obter maior seletividade na eletrólise da oxidação de glicose em meio alcalino.^{65, 66, 90, 95} Kokoh et al. (1992b) observaram que a concentração de ácido glucárico aumenta significativamente quando utilizado eletrodos de Au-Bi e Au-Pb, assim como a de ácido fórmico, quando utilizado eletrodos de Au-Bi; e, após 0,9V, que o ácido glucônico começa a ser oxidado a ácido glucárico, tornando este o produto majoritário da reação.⁶⁶ A eficácia na produção de ácido glucárico é acompanhada de uma etapa importante da reação, a quebra da ligação carbono-carbono, que leva à formação de produtos com menor massa molecular.⁶⁶ Do mesmo modo que em Pt, foram detectados

subprodutos desconhecidos em relação aos produtos utilizados como padrões nas medidas de HPLC realizadas, podendo indicar a presença de δ -gluconolactona.^{72-75, 82, 87, 88} Em meio ácido, Kokoh et al. (1992a) observaram que a cinética da oxidação da glicose sobre Au é baixa, do mesmo modo como sobre superfície de Pt, apresentando como principais produtos ácidos glucônico e fórmico, com traços de ácidos glicólico e tartárico.⁶⁵ Além disso, em meio neutro, Kokoh et al. (1992a) observaram que a cinética sobre eletrodo de Au é mais efetiva que em Pt, mas a distribuição de produtos formados é a mesma que em meio ácido.⁶⁵

Como modo de aumentar o tempo de vida do processo de eletrólise, alguns autores demonstraram que a utilização de pulsos de potencial para limpeza da superfície do catalisador de ouro aumentou o tempo de vida do catalisador em mais de quatro vezes.^{65, 66, 95} Essa informação é interessante do ponto de vista aplicado, pois uma das grandes dificuldades em eletrocatálise é tornar os catalisadores mais tolerantes ao envenenamento por espécies orgânicas fortemente adsorvidas. A presença do subproduto δ -gluconolactona é importante neste contexto devido à sua forte afinidade a superfícies de Au e Pt, sendo oxidada somente em potenciais altos.^{56-58, 72-75, 87, 88} Por isso, a δ -gluconolactona é um forte candidato a envenenar as superfícies de Au e Pt durante a eletro-oxidação de glicose.

Para fins de comparação, pode-se levar em consideração alguns mecanismos propostos para a eletro-oxidação de glicose sobre superfícies oxidadas de Cu.^{96, 97} Em geral, uma molécula de glicose sendo oxidada sobre catalisadores de Cu produz ácidos glucônico, glucurônico e glucárico, sendo que estes ácidos ainda podem gerar formatos e carbonatos.^{96, 97} Assim como ocorre com catalisadores de Au e Pt, o papel dos óxidos superficiais de Cu para reações de oxidação é essencial do ponto de vista mecanístico.^{98, 99} Sexton e Hughes (1984)¹⁰⁰ discutiram em seu trabalho a relação entre as energias dos elétrons de superfícies de Pt e de Cu separadamente, e relataram que pelos átomos de Pt terem uma maior densidade de elétrons *d* próximos ao nível de Fermi, 2-3 eV de diferença para o Cu, é mais fácil para a Pt manter adsorbatos ligados do que para o Cu, explicando porque este adsorve tão fracamente intermediários de reações com orgânicos. Em meio ácido, a adsorção de moléculas orgânicas sobre Cu é relativamente fraca, porém, este é um ótimo catalisador para redução de nitro compostos e para a reação de redução de oxigênio¹⁰¹ e dióxido de carbono^{102, 103}, de acordo com a literatura. Por outro lado, em meio alcalino, a eletrocatálise sobre o cobre é de grande interesse, pois o sistema é menos corrosivo para o catalisador quando comparado com o meio ácido.

Em busca de maior sensibilidade e estabilidade, compósitos de Cu-Nafion foram utilizados na eletro-oxidação de carboidratos, em meio alcalino, por Zadeii, Marioli e Kuwana (1991).¹⁰⁴ Danaee et al. (2008) empregaram eletrodos de Ni modificados com Cu na reação de eletro-oxidação de metanol em meio alcalino, pois o Cu suprime a formação da fase γ -NiOOH, diminuindo a oxidação irreversível e aumentando o ciclo de vida do catalisador.¹⁰⁵ Como resultado, tem-se grandes densidades de corrente que podem ser associadas à oxidação do orgânico sobre a camada de NiOOH e também sobre Ni. O mesmo foi feito por Yeo e Johnson (2001)¹⁰⁶ para a reação de eletro-oxidação de glicina e glicose sobre eletrodos de Ni modificados com Cu, e os autores também observaram o aumento da sensibilidade do eletrodo quando pequenas quantidades de Ni estavam presentes no eletrodo de Cu. Porém, no trabalho de Yeo e Johnson (2001), o eletrodo de cobre para a eletro-oxidação de glicose em meio alcalino é pouco sensível à detecção do orgânico. A densidade de corrente obtida após a adição de glicose é quase idêntica à obtida sem o orgânico em solução e os dados são utilizados para mostrar a eficiência de catalisadores bimetálicos de cobre, principalmente na presença de manganês.¹⁰⁷

Muitos trabalhos ainda relatam a existência de regiões com NDR na auto-organização de camadas de óxidos de Cu com o intuito de aplicar as técnicas de deposição auto-organizada na confecção de semicondutores e eletrodepósitos nanoestruturados para a futura geração de dispositivos eletrônicos.¹⁰⁸⁻¹¹⁴ Outros casos podem ser observados durante a eletrodeposição de Cu em líquidos iônicos¹¹⁵ e durante a eletrodissolução^{116, 117} e eletrodeposição de Cu.^{114, 115} No entanto, não há nenhum relato na literatura sobre a presença de NDR durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas sobre eletrodos contendo Cu, apesar de haver muitos relatos envolvendo eletrodos de Pt-Cu, sendo que a maioria utiliza o catalisador na forma de nanopartículas. E as nanopartículas de Pt são um catalisador com elevado potencial para o aparecimento de NDRs, como já relatado, por exemplo, por Cabello et al. (2017).¹¹⁸

A emergência de instabilidades dinâmicas durante a eletro-oxidação de Pt, relatada por Zhang, Xie e Yao (20015),¹⁹ é um fenômeno dependente da relação entre as cinéticas dos intermediários envolvidos durante a reação de oxidação do orgânico e da oxidação da superfície do catalisador.¹¹ Tal fenômeno pode vir a ser observado durante a eletro-oxidação da glicose sobre diferentes catalisadores, que apresentem mecanismo similar ao observado sobre Pt, como, por exemplo, para os catalisadores de Au e Cu, entre outros. Sendo assim, o estudo mais aprofundado da eletro-oxidação da glicose sobre Pt e outros catalisadores se faz necessário para uma visão geral da cinética oscilatória desta molécula, pouco explorada,

porém bastante interessante do ponto de vista aplicado, já que oferece um modo autônomo de limpeza periódica da superfície dos catalisadores e consequente aumento na eficiência destes.

1.3 Atuadores Eletroquímicos

Polímeros eletroativos têm sido extensivamente estudados desde a última década como geradores de movimento por serem capazes de gerar uma força em resposta a um potencial externo aplicado.¹¹⁹ Pode-se usar estes materiais para transformar energia elétrica (química) diretamente em energia mecânica com diversas aplicações, como no estudo de músculos artificiais ou em robôs.^{120, 121} Tais materiais poliméricos são importantes por apresentarem características únicas: podem ser eletricamente controlados, possuem alto poder de deformação (de 3% para deformação planar e mais de 30% se a deformação for a qualquer ângulo), alta resistência (tenciona até 1000 vezes mais que o músculo esquelético), são aplicáveis em baixos potenciais (1V ou menos), podem ficar estendidos continuamente entre os valores máximo e mínimo de tensão, mantêm a deformação razoavelmente constante sem perder força, trabalham a temperatura ambiente e a temperatura corporal (de organismos biológicos), possuem baixa massa, podem ser facilmente fabricados e podem ser operados em eletrólitos líquidos (incluindo fluídos corporais).¹¹⁹

A atuação desses materiais formados de bicamadas (eletrodos flexíveis em formato retangular) tem sido demonstrada com sucesso quando estes estão completamente imersos em diferentes eletrólitos.¹²²⁻¹²⁵ Por outro lado, podem ser usados também no estado seco como dispositivos flexionáveis.¹²⁶⁻¹²⁹ Um exemplo de propriedade importante desses materiais foi a que Martino e Randriamahazaka (2013) estudaram, a propriedade de memória capacitiva do eletrodo modificado com matriz de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) que pode ser usado como material ativo para o desenvolvimento de dispositivos capazes de simular sinapses biológicas.¹³⁰ Yoshida (2010) utilizou a reação de BZ no estudo de polímeros biomiméticos, fazendo com que o polímero se dilatasse e contraísse espontaneamente de acordo com a etapa da reação a qual estava submetido, sem necessitar de um estímulo externo.¹³¹ Adicionalmente, dispositivos mecânicos usando géis foram apresentados nas décadas de 80 e 90 como materiais funcionais utilizando mudanças na temperatura ou num dado campo elétrico para movimento de músculos artificiais ou braços robóticos.¹³² A capacidade de geração de movimento mecânico dos polímeros eletroativos se dá pela propriedade destes materiais que, ao serem submetidos à potenciais externos, fazem com que espécies iônicas se movam para

dentro e fora do material polimérico mantendo a eletroneutralidade devido à presença de espécies carregadas na estrutura do polímero.¹³³

Neste contexto, ao usar como base reações eletroquímicas oscilatórias, pode ser possível controlar por estímulos elétricos filmes e géis, a fim de se gerar uma resposta mecânica autônoma auto-oscilante. A presença de uma região de NDR na curva de corrente vs. potencial e a ocorrência de instabilidades cinéticas nos sistemas eletroquímicos sobre dadas condições experimentais é o ponto chave para obter esse tipo de controle sobre dispositivos poliméricos. O estudo do efeito de parâmetros como concentração, estrutura, quantidade de catalisador, pH e temperatura durante a dinâmica oscilatória são essenciais para avaliar o comportamento de reações eletroquímicas e osciladores mecânicos de matrizes poliméricas. Os resultados apresentados na Figura 1.6 mostram a eletrocatalise da oxidação de metanol 1 mol L^{-1} sobre uma membrana de Nafion com nanopartículas de Pt depositadas.

Os polímeros condutores, entre eles a polianilina (PANI), recebem destaque devido ao seu baixo custo, baixo impacto ambiental,^{134, 135} alta condutividade elétrica em seu estado dopado,¹³⁶ e fácil fabricação,¹³⁷ e são importantes para processos baseados no transporte de espécies iônicas, como baterias recarregáveis.¹³⁸ Porém, durante os processos de oxidação e redução na estrutura do polímero, observa-se o efeito de compensação de cargas devido ao processo de eletroneutralidade que surge quando a PANI encontra-se oxidada ou protonada.^{133, 138}

Além disso, eletrodos modificados com polímeros condutores têm se mostrado matrizes úteis para a imobilização de catalisadores dispersos devido à melhora na atividade catalítica frente a reações de oxidação de moléculas orgânicas pequenas. Gholamian, Sundaram e Contractor (1987) mostraram que um eletrocatalisador de nanopartículas de Pt disperso em PANI era mais eletroativo do que o eletrodo de Pt recoberto com o polímero (Pt/PANI) ou até mesmo Pt platinizada.¹³⁹ Ao estudar a dinâmica dos sítios livres de Pt durante a eletro-oxidação de metanol e monóxido de carbono (CO) sobre eletrodos de recobertos com PANI, Planes et al. (2003), encontraram evidências de que a área ativa de Pt é limitada e construíram uma curva mostrando a dependência da quantidade de sítios de Pt com a espessura de PANI sobre a superfície catalítica.¹⁴⁰ E concluíram ainda, por meio de técnicas espectroscópicas, que poderia haver uma importante diminuição da formação de CO adsorvido neste caso, com implicação direta na melhora da eficiência de mecanismos envolvendo este intermediário em reações de moléculas orgânicas sobre Pt.¹⁴⁰

Figura 1.6 – Perfis voltamétricos para eletrodos de Pt policristalina e nanopartículas de Pt depositadas sobre membrana de Nafion, na (a) ausência e (b) presença de metanol 1 mol L⁻¹, dE/dt = 50 mV s⁻¹. (c) Série galvanostática para eletrodo de Pt policristalina na presença de metanol 1 mol L⁻¹. Eletrólito tampão fosfato NaH₂PO₄/Na₂HPO₄ e pH = 7,0. Corrente normalizada pela área ativa para o eletrodo de Pt policristalina, e pela área geométrica para o eletrodo de Nafion-Pt.

Fonte: Produção do próprio autor.

1.4 Objetivos

O estudo apresentado nesta Tese teve como objetivos:

- ✓ Estudar a atividade catalítica de diferentes catalisadores na reação de eletro-oxidação de glicose em diferentes superfícies catalíticas;
- ✓ Entender os processos de variação de massa em eletrocatalisadores de platina modificados com polianilina durante a reação de eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas;

- ✓ Investigar o efeito da superfície modificada de eletrodos com matriz polimérica, utilizando experimentos potenciométricos e nanogravimétricos, na dinâmica oscilatória durante a eletro-oxidação de ácido fórmico e formaldeído.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA

Este capítulo apresenta a metodologia completa utilizada para a realização e reprodução deste trabalho de forma sistêmica.

2.1 Célula eletroquímica e eletrodos

A célula eletroquímica utilizada em todos os experimentos foi uma célula convencional de três eletrodos. A configuração utilizada variou de acordo com a necessidade do eletrodo de trabalho, pois o eletrodo de trabalho da Nanobalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (EQCN) necessitava de um aparato diferenciado. Como forma de ilustrar as configurações utilizadas, a Figura 2.1 é uma representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos experimentos com eletrodos de trabalho de Pt, Au e Cu imersos em solução. E a Figura 2.2 é uma fotografia da célula eletroquímica utilizada nos experimentos com a EQCN.

Figura 2.1 – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos experimentos com eletrodos de trabalho de Pt, Au e Cu.

O eletrodo de trabalho em formato de placa de Pt policristalina possui $0,47 \text{ cm}^2$ de área ativa, e o contra-eletrodo utilizado nos mesmos experimentos foi um eletrodo de Pt de 2 cm^2 .

O eletrodo de trabalho de Au policristalino em formato de placa possui área geométrica de $1,0 \text{ cm}^2$, e o contra-eletrodo utilizado nos mesmos experimentos foi um eletrodo de Au de área geométrica $4,0 \text{ cm}^2$.

O eletrodo de trabalho de Cu policristalino no formato de cilindro possui área geométrica de $0,5 \text{ cm}^2$ e foi embutido em uma peça de teflon, e o contra-eletrodo utilizado nos mesmos experimentos foi um cilindro de carbono vítreo de área geométrica $1,7 \text{ cm}^2$.

Figura 2.2 – Fotografia do arranjo experimental com a célula eletroquímica utilizada nos experimentos com os eletrodos de trabalho da EQCN.

Os eletrodos de trabalho de Pt e Au utilizados nos experimentos nanogravimétricos com a EQCN são compostos de um cristal de quartzo (AT-cut com 6MHz) com uma fina camada de Pt ou Au depositados, e área geométrica de $0,36 \text{ cm}^2$. Os eletrodos foram obtidos comercialmente, fornecidos pela Metrohm Autolab, e são apresentados na fotografia da Figura 2.3. O contra-eletródo utilizado foi uma placa de Au ou Pt com $1,6 \text{ cm}^2$ de área geométrica, para eletrodos de trabalho de Au ou Pt, respectivamente.

Figura 2.3 – Eletrodos de trabalho nanogravimétricos de Au (à esquerda) e Pt (no centro) utilizados, em escala de tamanho comparável a uma moeda.

O eletrodo de referência utilizado em todos os experimentos foi um eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) preparado no mesmo eletrólito de suporte utilizado, e localizado no mesmo compartimento onde se encontram os eletrodos de trabalho e contra-eletródo.

2.2 Limpeza dos materiais utilizados

Inicialmente, antes de todos os experimentos eletroquímicos, todos os materiais eram limpos de forma a garantir a reprodutibilidade dos resultados. A vidraria utilizada era limpa sempre na seguinte sequência: *i)* limpeza química pela imersão, por 12h, de todos os itens vítreos em uma solução de permanganato de potássio alcalina; *ii)* os materiais eram então retirados da solução anterior e imersos, por 30 minutos, em uma solução de peróxido de hidrogênio ácida; *iii)* por fim, os materiais eram retirados da solução anterior, imersos em água ultrapura, e colocados sobre uma chapa aquecedora até a fervura da água; o passo *iii)* era repetido quatro vezes, com a troca da água após cada fervura.

O eletrodo de trabalho de placa de Pt era limpo com água ultrapura fervente e, em seguida, tratado com chama de butano/propano até ficar rubro (*flame annealing*), sendo alocado dentro da célula para resfriar. O contra-eletrodo de Pt e o eletrodo de referência de hidrogênio eram limpos com bastante água ultrapura quente apenas.

O eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo de placa de Au eram limpos por imersão em solução sulfonítrica por 1 minuto e, após esse tempo, com água ultrapura quente.

O eletrodo de trabalho de Cu era limpo eletroquimicamente seguindo um procedimento bastante comum de eletropolimento, como descrito no trabalho de Tang et al. (2012):¹⁴¹ em um béquer pequeno era colocado o eletrodo de Cu e uma placa de Ti (como contra-eletrodo, de 4 cm²); estes foram imersos em ácido fosfórico puro até que o eletrodo de Cu ficasse totalmente imerso; o fluxo de corrente fluía do eletrodo de Cu (polo positivo) para o eletrodo de Ti (polo negativo); era então aplicada uma voltagem de 4 V ao eletrodo de Cu por 5 minutos; e, por fim, o eletrodo era retirado do ácido fosfórico e lavado com água ultrapura antes de ser seco em atmosfera de argônio e inserido na célula eletroquímica.

Os eletrodos da EQCN de Au e Pt eram limpos com solução sulfonítrica por aplicação desta com uma micropipeta apenas na parte metálica dos eletrodos, para remoção do filme de PANI e evitar a oxidação dos contatos. Por fim, o eletrodo era lavado com água ultrapura, da mesma forma, seco em atmosfera de argônio e armazenado ou inserido na célula eletroquímica.

O RHE era limpo com água ultrapura apenas, preenchido com o mesmo eletrólito de suporte utilizado no experimento e submetido a um potencial negativo para o desprendimento de gás oxigênio e oxidação de qualquer impureza. Este procedimento garantiu a estabilização e utilização do RHE em experimentos em meio alcalino.

2.3 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: ácido sulfúrico 95-97% (Merck), hidróxido de sódio 99,99% (Sigma-Aldrich), ácido fosfórico 85% (Sigma Aldrich), D-(+)-glicose 99,5% (Sigma-Aldrich), anilina (99,5%, Sigma-Aldrich) bidestilada, ácido hexacloroplatínico hexahidratado (99,9%, Alfa Aesar), ácido fórmico (98%, Sigma-Aldrich), formaldeído (37%, Sigma-Aldrich) e gás argônio (99,996%, White Martins). O formaldeído foi aquecido em banho-maria a 60 °C durante 10 minutos antes dos experimentos para evaporar resíduos de metanol dissolvido.

2.4 Preparo das soluções

Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura (Millipore Milli-Q 18MΩcm). Gás argônio foi borbulhado, na atmosfera da célula e no seio da solução, para evitar a presença de oxigênio. Utilizando eletrodo de trabalho de placa de Au policristalino, os experimentos foram realizados a temperatura de 20 °C, controlada por um banho termostático. Para medidas em eletrólito ácido foi utilizada solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e as concentrações de glicose 1,5 mol L^{-1} , 1 mol L^{-1} e 0,5 mol L^{-1} . Para medidas em eletrólito alcalino foi utilizada solução de NaOH 0,5 mol L^{-1} e as concentrações de glicose 1 mol L^{-1} , 0,1 mol L^{-1} e 0,05 mol L^{-1} . O preparo dos eletrodos da EQCN revestidos com PANI foi realizado com as soluções de anilina bidestilada 0,1 mol L^{-1} solubilizada em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . E a deposição das nanopartículas de Pt sobre PANI foi realizada em solução de ácido hexacloroplatínico hexahidratado 0,2 mmol L^{-1} , preparada em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

2.5 Preparo dos eletrodos de PANI

a) Preparo do filme de PANI: o procedimento foi realizado da mesma forma sobre os eletrodos de Au e Pt. Para preparar o filme sobre os eletrodos de trabalho da EQCN de Au ou Pt, anilina bidestilada 0,1 mol L^{-1} foi solubilizada em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Com a célula montada e a solução de anilina dentro da célula eletrolítica, a polimerização eletroquímica foi realizada pela sequência de vários ciclos voltamétricos a 50 mV s^{-1} : o primeiro ciclo entre 0,05 e 1,1 V vs. RHE, para permitir que as primeiras moléculas de anilina se liguem nas superfícies de Au ou Pt; e os ciclos seguintes entre 0,05 e 1,0 V vs. RHE, para evitar a

oxidação elevada do filme de PANI.¹⁴²⁻¹⁴⁴ O procedimento de polimerização era interrompido quando a densidade de corrente de pico no voltamograma atingia um certo valor, que pode ser relacionado à espessura desejada, 125 nm, aproximadamente, neste trabalho, calculada pelo método de Stiwell e Park (1988).¹⁴⁴ Eletrodos de Au ou Pt, recobertos com PANI, foram denominados Au/PANI e Pt/PANI, respectivamente. Após a polimerização o eletrodo de trabalho era suavemente enxaguado com água ultrapura, a célula eletroquímica era substituída por uma limpa, e vários ciclos voltamétricos eram realizados entre 0,05 e 0,9 V *vs.* RHE em solução eletrolítica, H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, até a superfície do eletrodo de Au/PANI ou Pt/PANI ser estabilizada.

b) Deposição de nanopartículas de Pt no eletrodo de Au/PANI: nanopartículas de Pt foram depositadas utilizando uma solução de ácido hexacloroplatínico hexahidratado 0,2 mmol L⁻¹, preparada em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ dentro da célula eletrolítica. A eletrodeposição das nanopartículas foi realizada aplicando-se um potencial fixo de 0,5 V *vs.* RHE por 90 segundos ao eletrodo de trabalho. Após a deposição das nanopartículas de Pt, a célula eletroquímica era substituída por uma limpa, e vários ciclos voltamétricos eram realizados entre 0,05 e 0,9 V *vs.* RHE em solução eletrolítica, H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, até a superfície do eletrodo ser estabilizada. O tamanho das nanopartículas depositadas foi de cerca de 100 a 200 nm. E a carga de Pt depositada foi estimada em aproximadamente 250 ng cm⁻². Eletrodos de Au/PANI recobertos com nanopartículas de Pt foram denominados Au/PANI/Pt. A Figura 2.4 apresenta um esquema ilustrativo dos eletrodos preparados com PANI. A estrutura da PANI permitiu uma deposição homogênea das nanopartículas de Pt e os resultados de MEV indicam uma boa dispersão e ausência de agrupamentos de Pt com tamanho significativo.

Figura 2.4 – Esquema ilustrativo dos diferentes tipos de superfície recobertas com PANI.

2.6 Técnicas empregadas na obtenção dos resultados

Experimentos potencio/galvanodinâmicos: a fim de se mapear as regiões nas quais as instabilidades dinâmicas encontram-se presentes, foram realizados experimentos nos quais o potencial ou a corrente são variados lentamente. Assim obteve-se a caracterização inicial do sistema por voltametria cíclica e as regiões nas quais os experimentos galvanostáticos seriam realizados foram discriminadas pela varredura galvanodinâmica. A varredura potenciodinâmica (voltametria cíclica) é realizada pela variação do potencial com o tempo, a uma taxa fixa, entre valores específicos de potencial, que variam para cada eletrodo utilizado. A varredura galvanodinâmica é realizada pela variação da corrente aplicada com o tempo, também a uma taxa fixa e baixa, entre valores específicos de corrente que normalmente se inicia no zero e se estende até o valor máximo de corrente de pico observado na varredura potenciodinâmica.

Experimentos galvanostáticos: os experimentos são baseados na aplicação de uma corrente fixa entre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo. Nesse experimento, aplica-se uma corrente de valor constante e observa-se a evolução do potencial do eletrodo de trabalho em função do tempo que pode apresentar comportamento oscilatório dependendo do valor de corrente a que o sistema é imposto.

Experimentos potencioestáticos: são baseados na aplicação de um potencial fixo entre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo, geralmente com a adição de uma resistência externa entre o eletrodo de trabalho e o potenciostato como forma de perturbar eletricamente o sistema. Nesse experimento, aplica-se um potencial de valor constante e observa-se a evolução da corrente do eletrodo de trabalho em função do tempo que pode apresentar comportamento oscilatório do mesmo modo como em modo galvanostático.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS): consiste na aplicação de um sinal *ac*, em uma ampla faixa de frequências, em determinada situação estacionária da superfície do catalisador, possibilitando diferenciar processos com tempos distintos e em diferentes potenciais. As medidas de EIS foram realizadas utilizando frequências entre 10 kHz e 50 mHz, no sentido decrescente, com 10

pontos por década, amplitude de 10 mV, e após polarização do eletrodo de trabalho por 600 segundos no potencial de interesse.

Nanobalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (do inglês *Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance*, EQCN) *in situ*: é uma técnica bastante útil no estudo de reações eletroquímicas por sua capacidade em detectar pequenas variações de massa em superfícies eletródicas. A base desta técnica é o efeito piezoelétrico, propriedade de certos materiais em gerar um campo elétrico quando submetidos a deformação ou pressão externa. Na EQCN, um campo elétrico é aplicado no eletrodo de trabalho, feito de um metal depositado sobre um cristal de quartzo. As mudanças na frequência de ressonância são detectadas quando há uma pequena variação de massa na superfície do material, e isso pode ser relacionado a vários processos superficiais, como por exemplo, adsorção e processos redox, corrosão, variações de volume em matrizes poliméricas, etc.¹⁴⁵ As variações na frequência de ressonância do cristal de quartzo podem ser relacionadas com variações de massa na superfície do eletrodo por meio da equação de Sauerbrey, como na equação Eq.6:¹⁴⁶

$$\Delta f = - \left(\frac{2f_o^2}{A\sqrt{\mu_c\rho_c}} \right) \Delta m = -K \Delta m \quad (\text{Eq.6})$$

onde Δf é a variação da frequência de ressonância em Hz, A é a área geométrica do eletrodo em cm^2 , f_o é a frequência fundamental do cristal de quartzo, μ_c é o módulo de cisalhamento (para um cristal de AT cut, $\mu_c = 2,947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$), ρ_c é a densidade do quartzo ($\rho_c = 2,648 \text{ g cm}^{-3}$) e K é a sensibilidade teórica adimensional da nanobalança ($K_{Au} = 0,091 \text{ Hz g}^{-1}$ e $K_{Pt} = 0,085 \text{ Hz g}^{-1}$).

Os resultados de variação de frequência adquiridos pela EQCN foram tratados pela equação de Sauerbrey e transformados em valores de variação de massa por meio da equação Eq.6, utilizados para a discussão deste trabalho.

2.7 Dispositivos utilizados na aquisição dos dados experimentais

Os dados de experimentos potencio/galvanodinâmicos, potencio/galvanostáticos, nanogravimétricos e de EIS apresentados neste trabalho, nos capítulos 3, 5 e 6, foram coletados por meio de um dispositivo potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT320N) e um módulo EQCN com resolução de 0,07 Hz.

Especialmente os resultados do capítulo 4 deste trabalho foram obtidos na Université de Poitiers, na França, em um potentiostato/galvanostato Solartron SI 1287 com módulo de impedância SI 1260.

CAPÍTULO 3

ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICOSE SOBRE PT

Este capítulo apresenta resultados obtidos durante a eletro-oxidação de glicose sobre platina em meios ácido e alcalino. A rica dinâmica oscilatória observada em regime galvanostático é caracterizada e relacionada a processos superficiais. Oscilações de alta amplitude de potencial são observadas em meios ácido e alcalino e a alternância entre valores altos e baixos de potencial pode representar o processo de autolimpeza da superfície catalítica. Tal processo possibilita a oxidação periódica de adsorbatos ligados fortemente à superfície e o aumento na densidade de potência de um eventual sistema prático de conversão de energia.

3.1 Introdução

A importância da reação de eletro-oxidação da glicose em diversos setores se deve às diversas aplicações potenciais desta molécula.^{40, 45, 46, 48-50} Esta reação assume importância maior na eletrocatalise devido a sua potencial utilização em células a combustível, enzimáticas⁴⁸⁻⁵⁰ e não-enzimáticas,^{55, 84, 85, 147} e em biossensores.^{40-44, 52} No entanto, a falta de seletividade dos eletrodos, a lenta cinética de oxidação da glicose e o número limitado de sistemas que podem ser aplicados em meio fisiológico fazem com que esta reação seja pouco utilizada para o desenvolvimento de células a combustível de glicose/oxigênio como fontes de energia para dispositivos elétricos.^{47, 54-58}

Avanços na área de eletrocatalise permitiram obter eletrodos mais seletivos por meio da associação de metais nobres com metais de transição.^{65, 66, 95} Além disso, alguns autores demonstraram que a utilização de pulsos de potencial é eficiente para limpeza da superfície de catalisadores por atingir altos potenciais e oxidar espécies adsorvidas fortemente, tornando os catalisadores mais tolerantes ao envenenamento da superfície.^{65, 66, 95}

Como apresentado no Capítulo 1, a emergência de instabilidades dinâmicas durante a eletro-oxidação de Pt foi relatada por Zhang, Xie e Yao (2005), porém, sem aprofundamento.¹⁹ Sendo assim, um estudo aprofundado sobre a eletro-oxidação de glicose sobre Pt é necessário para uma visão satisfatória da cinética oscilatória desta molécula.

Neste contexto, apresentamos neste Capítulo um estudo detalhado da cinética oscilatória presente durante a eletro-oxidação de glicose sobre Pt policristalina, em meios ácido e alcalino.

3.2 Objetivo

O estudo apresentado neste capítulo teve como objetivo investigar a atividade catalítica do eletrodo de platina policristalina durante a reação de eletro-oxidação de glicose em meios ácido e alcalino, explorando a cinética oscilatória e as implicações desta em sistemas aplicados.

3.3 Resultados e Discussão

Inicialmente, para a verificação da limpeza do sistema e da qualidade dos resultados, foi obtido o voltamograma base, representativo das superfícies de Pt, nos eletrólitos utilizados para o estudo, H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, como pode ser observado na Figura 3.1. Os perfis voltamétricos apresentados na Figura 3.1 para o eletrodo de Pt policristalina corroboram o fato de que o procedimento de limpeza é eficiente e garante a reprodução dos resultados. Os perfis apresentados são caracterizados pelas três regiões típicas de potencial para os eletrodos de Pt policristalina: a região de hidrogênio, a região de dupla camada elétrica e a região de óxidos.

Figura 3.1 – Perfil voltamétrico obtido para o eletrodo de Pt em eletrólito (a) H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A região de hidrogênio (região 1) é caracterizada pela presença de picos de adsorção/oxidação de hidrogênio, e estes picos podem variar de acordo com o arranjo superficial da estrutura de Pt. Em meio ácido, o processo redox nessa região de potencial, se dá pelos prótons em solução que, na varredura negativa, se adsorvem à superfície do eletrodo. O processo inverso ocorre durante a varredura positiva, onde o hidrogênio adsorvido é oxidado a próton e retorna à solução. Em meio alcalino, o processo é similar, porém, o hidrogênio envolvido na reação é proveniente de moléculas de água do solvente. Cada átomo de H, durante a adsorção, se liga a um átomo de Pt (Pt-H) e o hidrogênio adsorvido nessa condição é conhecido como H UPD (do inglês *under potential deposition*, UPD).

A ausência de transferência de elétrons entre o eletrodo e espécies em solução caracteriza a região de dupla camada elétrica (região 2). A corrente fluindo nessa região é

constante e decorrente do acúmulo de elétrons no metal e de íons na interface. Em meio ácido, a dupla camada se estende por uma região maior de potencial devido à oxidação da superfície se iniciar em potenciais mais altos, comparado ao meio alcalino, onde é possível observar um aumento da corrente em potenciais bem menores.

A região de óxidos (região 3) está associada ao processo de oxidação da superfície de Pt pela adsorção de água, em meio ácido, e de água e ânions hidroxila, em meio alcalino. Ao serem oxidadas, estas espécies geram óxidos de platina (Pt-O) na superfície do eletrodo. O processo de redução segue a mesma reação, porém, no sentido inverso à oxidação de água e redução de óxidos de platina, sendo que na varredura positiva tem-se a oxidação e na varredura negativa, a redução.

Após a caracterização inicial do sistema e do eletrodo de trabalho, foi dado início aos estudos de eletrocatalise da molécula de glicose. Os valores de concentração utilizados neste estudo foram escolhidos de forma a obter-se sistemas com dinâmica oscilatória variada, como será tratado adiante. O resultado dos perfis voltamétricos durante a eletro-oxidação de glicose, a diferentes concentrações, pode ser observado na Figura 3.2 em eletrólitos (a) e (b) H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e (c) e (d) NaOH 0,5 mol L^{-1} . As varreduras (a) e (c) positiva e (b) e (d) negativa foram separadas para facilitar a visualização dos picos.

O perfil voltamétrico da eletro-oxidação de glicose em meio ácido, durante a varredura positiva de potencial, Figura 3.2 (a), apresenta dois picos de oxidação. De acordo com trabalhos da literatura,⁶³⁻⁶⁵ o pico I, em baixos potenciais, refere-se à desidrogenação do carbono anomérico e subsequente adsorção de glicose sobre a superfície de Pt, como na reação r.1; e os picos II e III representam reações de oxidação da glicose adsorvida, limitadas por transporte de massa, pelo óxido de platina (Pt-OH) formado em altos potenciais, formando ácidos glucurônico ou glucárico, como nas reações r.2 e r.3.⁶³⁻⁶⁵ Na varredura reversa, Figura 3.2 (b), observa-se o pico IV de re-oxidação da glicose na superfície livre do óxido recém reduzido de Pt. As baixas densidades de corrente mostram que a molécula de glicose não é muito reativa em meio ácido.

Figura 3.2 – Perfis voltamétricos obtidos durante a eletro-oxidação de glicose em diferentes concentrações e eletrólitos, sobre Pt policristalina, com as varreduras positiva e negativa separadas: (a) varredura positiva e (b) negativa em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e glicose (GO) 0,5 mol L^{-1} , 1 mol L^{-1} e 1,5 mol L^{-1} ; e (c) varredura positiva e (d) negativa em NaOH 0,5 mol L^{-1} e glicose (GO) 0,05 mol L^{-1} , 0,1 mol L^{-1} e 1 mol L^{-1} . $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

O perfil voltamétrico da eletro-oxidação de glicose em meio alcalino, durante a varredura positiva de potencial, Figura 3.2 (c) e (d), apresenta características gerais bem diferentes do anterior. Observa-se que as taxas de reação são maiores em meio alcalino comparado com o meio ácido, e a reação procede por um mecanismo mais complexo, resultando na presença de um número maior de picos de oxidação durante a varredura de potencial. Durante a varredura positiva, Figura 3.2 (c), observa-se três picos de oxidação que foram descritos extensivamente na literatura.⁶³⁻⁶⁵ O pico I é caracterizado como resultado da desidrogenação do carbono anomérico da molécula de glicose seguido de adsorção desta sobre a superfície de Pt, como mostra a reação r.4; o pico II é resultado da oxidação da glicose adsorvida na superfície parcialmente oxidada do eletrodo de Pt, como na reação r.5; e o pico III é associado com uma etapa subsequente de oxidação da glicose pelo óxido de platina (Pt-

O) formado em altos potenciais.^{63, 64, 66} Os picos de re-oxidação presentes na varredura negativa são provenientes de espécies parcialmente oxidadas que voltaram a se adsorver e sofrer oxidação.

Um fato importante a ser considerado é a alta taxa de degradação da molécula de glicose em solução. Devido à baixa atividade catalítica do eletrodo de Pt para a reação de eletro-oxidação da molécula de glicose em meio ácido, esse efeito é mais pronunciado em meio alcalino. Como forma de demonstrar o quanto a molécula de glicose pode ser instável em meio alcalino e a rápida degradação desta, foram adquiridos diversos ciclos de potencial, durante 18h, como mostra a Figura 3.3. A rápida degradação da molécula de glicose leva à diminuição das correntes de oxidação durante os ciclos, porém, não invalida os experimentos. Observa-se que o perfil potenciométrico mantém sua característica original e há apenas a diminuição das correntes de oxidação. Por este motivo, os experimentos foram realizados seguindo-se sempre a mesma sequência de medidas experimentais, para fins de comparação entre os dados obtidos em diversas concentrações do orgânico, nas diferentes condições analisadas. Portanto, este procedimento garantiu a reprodutibilidade dos resultados apresentados a seguir, no estudo da emergência de instabilidades dinâmicas durante a eletro-oxidação de glicose.

As oscilações de potencial relatadas por Zhang, Xie e Yao (2005)¹⁹ foram observadas na literatura por diversos outros autores, em sistemas eletroquímicos variados. Como já discutido anteriormente, o grande problema em sistemas conversores de energia é a oxidação incompleta das moléculas orgânicas utilizadas como combustível, e que geram intermediários fortemente adsorvidos devido à grande afinidade pela superfície catalítica de Pt. Tais intermediários são oxidados somente em altos potenciais, diminuindo assim a eficiência dos catalisadores. Portanto, a estratégia investigativa utilizada em grande parte é a de se estudar novos catalisadores, resistentes a adsorção dessas moléculas, com o intuito de obter maior eficiência nas reações de oxidação de orgânicos e maior potência em células a combustível.

Figura 3.3 – Perfil voltamétrico obtido durante a eletro-oxidação de glicose sobre Pt policristalina, ao longo de 18h de experimento. Eletrólito: NaOH 0,5 mol L⁻¹ e glicose (GO) 0,05 mol L⁻¹. dE/dt = 100 mV s⁻¹. Setas rosas indicam a diminuição das densidades de corrente durante o tempo de experimento, e setas pretas indicam a direção de varredura do potencial.

A presença de cinética oscilatória durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas pode ser investigada por meio de experimentos potencio/galvanodinâmico bem lentos. Neste caso, é possível observar a emergência de padrões como oscilações nos valores de potencial na Figura 3.4 nas diversas concentrações de glicose analisadas, em meios ácido e alcalino. A Figura 3.4 apresenta varreduras galvanodinâmicas lentas (curva em vermelho), onde o valor de densidade de corrente é variado com o tempo, obtendo-se como resposta o respectivo valor de potencial do sistema naquele determinado valor de corrente aplicada. Foram obtidos perfis de oscilações de potencial para concentrações variadas de glicose e em eletrólitos de H₂SO₄ e NaOH. Desse modo, é possível observar que a região de valores de densidade de corrente no qual o sistema apresenta oscilações de potencial é dependente da concentração de glicose e do pH da solução.

Em meio alcalino, Figura 3.4 (a), (b) e (c), a eletro-oxidação de glicose apresenta dinâmica oscilatória rica, com oscilações de potencial de alta amplitude, maiores que 800 mV, e que se estendem por uma região de valores de corrente considerável. Em comparação, a eletro-oxidação de glicose em meio ácido, Figura 3.4 (d), não apresentou oscilações de potencial detectáveis experimentalmente pelo dispositivo utilizado, em nenhuma das concentrações analisadas, porém, este não é um impedimento para sua existência. Este resultado indica a região de correntes que podem ser aplicadas ao sistema em regime

galvanostático e que podem apresentar algum tipo de padrão temporal nos valores de potencial medidos. Além disso, os resultados apresentados na Figura 3.4 deixam claro como a presença de espécies oxigenadas influencia nas instabilidades dinâmicas deste sistema.

Figura 3.4 – Varredura galvanodinâmica lenta nas diferentes condições analisadas, sobre Pt policristalina: em NaOH 0,5 mol L⁻¹ com glicose (a) 0,05 mol L⁻¹, (b) 0,1 mol L⁻¹ e (c) 1 mol L⁻¹; e em eletrólitos H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ com glicose (d) 1 mol L⁻¹. dE/dt = 50 mV s⁻¹ e dI/dt = 0,1 μA s⁻¹.

Uma observação detalhada da varredura galvanodinâmica apresentada na Figura 3.4 (c) é apresentada na Figura 3.5, invertendo-se os eixos de potencial e densidade de corrente para uma melhor observação do desenvolvimento dos padrões de oscilações de potencial ao longo da varredura de corrente. Levando em consideração a região de valores de densidade de corrente onde são observadas oscilações de potencial, qualquer valor entre esses que seja imposto ao sistema poderá levar à emergência de oscilações dos valores de potencial medido. É interessante ressaltar que as características observadas no perfil das oscilações na Figura 3.5 se mantêm quando o sistema é submetido àquele determinado valor de densidade de corrente. Quando o sistema é submetido à uma densidade de corrente baixa, o perfil observado será similar ao representado na varredura galvanodinâmica da Figura 3.5, na região de densidade de corrente mais baixa. À medida que a densidade de corrente é aumentada, o sistema passa a

apresentar oscilações de potencial com maior frequência e que atingem maiores valores de máximos de potencial.

Figura 3.5 – Zoom em diferentes regiões de corrente durante a varredura galvanodinâmica lenta, sobre Pt policristalina. Eletrólito: NaOH 0,5 mol L⁻¹ e glicose 1 mol L⁻¹. Trechos retirados da Figura 3.4 (c). $dI/dt = 0,1 \mu A s^{-1}$.

A eletro-oxidação de glicose apresentou oscilações de potencial sob regime de corrente constante em todas as concentrações avaliadas. O conjunto de séries temporais obtidas durante a eletro-oxidação de glicose 1 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ é apresentado na Figura 3.6. E este comportamento é observado para todas as concentrações avaliadas.

Devido à baixa atividade da superfície de Pt para a oxidação de glicose em meio ácido em todas as concentrações avaliadas, as oscilações de potencial são instáveis com o tempo. Observa-se na Figura 3.6 que, com a diminuição da densidade de corrente aplicada, o tempo no qual o sistema passa por uma variação lenta no potencial, antes do início das oscilações, aumenta. Em todos os valores de densidade de corrente, após o sistema atingir 0,65 V vs. RHE, oscilações de potencial emergem de forma instável, onde os ciclos não se repetem, e a cada máximo de potencial a amplitude aumenta, até que o valor máximo de potencial atinja 0,8 V vs. RHE e o sistema deixa de oscilar. Nota-se também que as oscilações de potencial são possíveis quando o sistema é submetido a densidades de corrente muito baixas, da ordem de μA . Em todos os valores de concentração avaliados, não foi possível atingir o limite mínimo de densidade de corrente aplicada devido ao longo tempo necessário para o início das oscilações. Além disso, em alguns casos, optou-se por interromper as oscilações que

passavam de 9000 segundos. Para a caracterização do sistema, bastou conhecer a região onde a emergência de oscilações de potencial pode ser aplicável.

Figura 3.6 – Séries temporais galvanostáticas obtidas durante a eletro-oxidação de glicose sobre Pt, com diferentes valores de corrente aplicada. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose 1 mol L^{-1} .

Do mesmo modo, o conjunto de séries temporais obtidas durante a eletro-oxidação de glicose $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ é apresentado na Figura 3.7. Neste conjunto, optou-se por apresentar as oscilações de potencial obtidas para a menor concentração de glicose analisada em eletrólito NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Todos os valores de concentração de glicose avaliados apresentaram oscilações nos valores de potencial medidos sob corrente constante, porém, as concentrações de $0,1$ e 1 mol L^{-1} apresentaram oscilações de potencial bastante longas, e precisaram ser interrompidas ao redor de 9000 segundos.

Em meio alcalino o cenário das oscilações de potencial é bem diferente. É possível observar na Figura 3.7 oscilações de potencial em valores de densidade de corrente bem maiores do que em meio ácido, da ordem de mA. Observa-se que não existe uma região na qual o potencial aumenta lentamente. No geral, o potencial começa a oscilar desde o início da série temporal, com um aumento bem rápido de valores até próximo de $1,0 \text{ V vs. RHE}$

seguido de uma queda brusca para potenciais menores, ciclo que se segue repetidamente até que o potencial máximo atinja 1,1 V vs. RHE, aproximadamente, e o sistema deixa de oscilar.

Figura 3.7 – Séries temporais galvanostáticas obtidas durante a eletro-oxidação de glicose sobre Pt, com diferentes valores de corrente aplicada. Eletrólito: NaOH 0,5 mol L⁻¹ e glicose 0,05 mol L⁻¹.

Outra diferença importante é a estabilidade das oscilações de potencial em meio alcalino. Neste sistema, em todos os valores de concentração de glicose avaliados, os ciclos entre máximos e mínimos de potencial são estáveis, um após o outro, e podem se estender por longos períodos de tempo, pois com a diminuição da corrente aplicada há o aumento da duração das séries. Por isso, não foi possível atingir um limite mínimo de densidade de corrente aplicada e de tempo máximo de duração das séries temporais, optando-se por interromper as séries em, aproximadamente, 9000 segundos.

Um teste foi realizado para saber qual a duração máxima de uma série temporal em meio alcalino, com glicose 1 mol L⁻¹ e densidade de corrente aplicada baixa, 43 μA . A série temporal obtida é apresentada na Figura 3.8. A série temporal obtida no experimento da Figura 3.8 foi interrompida em 19,5 horas.

Figura 3.8 – (a) Série temporal galvanostática obtida durante a eletro-oxidação de glicose sobre Pt, na densidade de corrente de $43 \mu\text{A cm}^{-2}$, por 19,5 horas. (b) Zoom em diferentes regiões da série temporal galvanostática obtida a $43 \mu\text{A cm}^{-2}$. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose 1 mol L^{-1} .

Ainda assim foi possível obter um perfil de evolução dos padrões de oscilações de potencial interessante. A série é estável durante o todo o tempo de oscilação e possui um lento aumento no potencial máximo durante a série, um forte indicativo de que a duração desta seria muito mais longa do que o tempo onde foi interrompida. Por ser um processo superficial, dependente da variação da cobertura de espécies adsorvidas, a série temporal não depende do consumo de reagentes em solução, salvo na condição de duração extremamente longa, onde todo o reagente pode ser consumido. Além disso, uma análise dos ciclos em diferentes tempos de oscilação mostra a variação do perfil com o tempo. No início das oscilações, cada ciclo possui um período de aproximadamente 8 minutos. Após 9 horas de medida, observa-se que a série apresenta uma diminuição do período entre cada ciclo, para 1,5 minutos, e o sistema passa um tempo maior na região de potencial mais alto. Ainda, após 19 horas, observa-se que o período não varia tanto, permanecendo ao redor de 1,5 minutos, porém aumenta o tempo em que o sistema passa em altos potenciais. Isso indica um aumento no potencial médio do sistema, característica de osciladores do tipo HN-NDR sobre Pt, devido ao envenenamento da superfície do eletrodo, juntamente com o fenômeno de *place exchange*. A cada ciclo de aumento e diminuição do potencial, os altos valores de potencial que o sistema visita tornam possível a limpeza eletroquímica da superfície do catalisador, evitando que este sofra com a adsorção irreversível de adsorbatos fortemente ligados. No caso

da eletro-oxidação de glicose, o adsorbato em questão tem grandes chances de ser a espécie δ -gluconolactona.^{65, 66} Além disso, o fato de o eletrodo visitar potenciais tão altos, permite que óxidos de Pt se formem a cada ciclo, favorendo a troca de posição entre átomos de O e Pt na superfície, fenômeno conhecido como *place exchange*, e que leva a desativação dos sítios de Pt. A taxa de *place exchange* é pequena, porém, a cada ciclo, uma porcentagem cada vez maior da superfície de Pt é bloqueada por esse óxido. Assim, o acúmulo de adsorbatos que não são oxidados e o fenômeno de *place exchange* podem contribuir para o aumento do potencial médio durante as oscilações, levando ao ponto em que o sistema deixa de oscilar.

Outro fator que deve ser levado em consideração durante a eletro-oxidação de glicose em meio alcalino, é a velocidade de degradação da molécula. Como já apresentado na Figura 3.3, é importante considerar a degradação da glicose com o tempo, porém, esse fato não parece ter grande influência na dinâmica oscilatória, como pode ser observado na Figura 3.8. Uma explicação para esse comportamento é que a variação da cobertura superficial de adsorbatos e espécies oxigenadas durante a oscilação de potencial, ao longo do tempo, leva em consideração a isoterma de adsorção de várias espécies, e a variação da concentração destas com o tempo afeta pouco o perfil oscilatório.

Uma visão geral do comportamento oscilatório relacionado à concentração de glicose avaliada é apresentada nas Figuras 3.9 e 3.10, para meios ácido e alcalino, respectivamente. A Figura 3.9 apresenta um mapa de distribuição de regiões de densidade de corrente onde podem ser observadas oscilações de potencial, em meio ácido, de acordo com a concentração de glicose avaliada. E as cores representam a duração total das séries temporais oscilatórias. Em geral, o tempo total de oscilação da série temporal, como já apresentado na Figura 3.6, aumenta com a diminuição da densidade de corrente aplicada. Além disso, o tempo total aumenta com a diminuição da concentração de glicose utilizada. Esse comportamento pode ser explicado pela baixa atividade para oxidação de glicose em meio ácido, onde não há uma variação grande da eletrocatalise da molécula orgânica com o aumento da concentração. O mapa na Figura 3.9 não apresenta as cores correspondentes às oscilações com duração abaixo de 2000 segundos, pois as oscilações mais curtas detectadas possuem uma duração maior que esta. E, além disso, o mapa poderia apresentar maiores detalhes se a região de densidades de corrente e tempo de oscilação total fosse ampliada, pois, como discutido anteriormente, as séries temporais mais longas foram interrompidas pela dificuldade de aplicação desses casos em dispositivos comerciais.

Figura 3.9 – Mapa de distribuição da duração das séries temporais galvanostáticas, de acordo com a densidade de corrente aplicada, e em diferentes concentrações de glicose, obtidas durante a eletro-oxidação do orgânico sobre Pt. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose $0,5$, 1 e $1,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Do mesmo modo, a Figura 3.10 apresenta um mapa de distribuição de regiões de densidade de corrente onde podem ser observadas oscilações de potencial, de acordo com a concentração de glicose avaliada, em meio alcalino. As cores no gráfico representam a duração de tempo total das séries. Observa-se, em geral, que o tempo total de oscilação, como mostra a Figura 3.7, aumenta com a diminuição da densidade de corrente aplicada. Além disso, o tempo total aumenta com o aumento da concentração de glicose utilizada, ao contrário do observado em meio ácido. Esse comportamento pode ser explicado pela alta catálise da glicose em meio alcalino. E, do mesmo modo como na Figura 3.9, o mapa não é mais detalhista devido à alta duração das séries temporais, que precisaram ser interrompidas após um longo período de tempo.

O transporte de massa em meio alcalino foi analisado para se avaliar a presença de intermediários da reação de eletro-oxidação de glicose na dinâmica oscilatória. Para isso, foram realizados experimentos utilizando um eletrodo rotatório de platina em formato de disco. Os resultados destes experimentos são apresentados na Figura 3.11, para o perfil voltamétrico (a) e oscilatório (b).

Figura 3.10 – Mapa de distribuição da duração das séries temporais galvanostáticas, de acordo com a densidade de corrente aplicada, e em diferentes concentrações de glicose, obtidas durante a eletro-oxidação do orgânico sobre Pt. Eletrólito: NaOH 0,5 mol L⁻¹ e glicose 0,05, 0,1 e 1 mol L⁻¹.

O perfil voltamétrico apresentado na Figura 3.11 (a) mostra que, com o aumento da velocidade de rotação, a chegada de moléculas de glicose até a superfície do eletrodo é favorecida e leva a um ligeiro aumento no pico de adsorção e desidrogenação da glicose, pico I. Porém, os picos II e III, que dependem de intermediários adsorvidos diminuem devido à eventual expulsão de intermediários da região interfacial. Isso se reflete no perfil oscilatório, onde o período das oscilações aumenta com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo de trabalho, Figura 3.11 (b). As oscilações de potencial mantêm suas características morfológicas, porém, passam um tempo maior em potenciais mais altos.

A fim de se obter informações sobre a influência do potencial nas oscilações, a análise das taxas de envenenamento pode ser realizada derivando-se o potencial em relação ao tempo durante a série temporal sob regime galvanostático. Isso pode ser entendido como a velocidade com que o potencial aumenta com o tempo devido a variação de espécies que estão adsorvidas na superfície do eletrodo.¹²

Figura 3.11 – (a) Perfil voltamétrico obtido durante a eletro-oxidação de glicose sobre eletrodo rotatório de Pt policristalina. $dE/dt = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (b) Variação do período das oscilações, no início das séries temporais, com o aumento da rotação do eletrodo de Pt, Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Sob regime de corrente constante, o recobrimento de espécies bloqueantes varia com o tempo, levando ao aumento e diminuição periódicos do potencial. Quando o recobrimento dessas espécies aumenta, há o aumento do sobrepotencial do eletrodo para manter a corrente do sistema constante. Por isso, dE/dt pode ser compreendido como a velocidade de envenenamento superficial.¹² O resultado deste cálculo pode ser observado na Figura 3.12.

Figura 3.12 – Derivada do potencial em relação ao tempo de um ciclo oscilatório, obtido da série temporal da Figura 3.7, a $43 \mu\text{A cm}^{-2}$. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose 1 mol L^{-1} .

Pode-se observar que a velocidade de envenenamento, dE/dt , varia consideravelmente com o tempo, aumentando cerca de dez vezes ao longo de 19 horas de reação. Apesar disso, a tendência se mantém: ao longo dos valores de potencial pelos quais a oscilação passa, dE/dt é baixa em potenciais menores que $0,1 \text{ V vs. RHE}$ e, após esse valor, possui duas regiões de

potencial com máximos valores. Após 0,1 V vs. RHE, a velocidade de envenenamento aumenta até um máximo, em 0,4 V vs. RHE, aproximadamente, coincidindo com o pico de adsorção da glicose desidrogenada sobre Pt, e então diminui. E após 0,6 V vs. RHE há outro aumento até 0,85 V vs. RHE, coincidindo com o início da formação de óxido de Pt e oxidação de intermediários de glicose adsorvidos, como δ -gluconolactona e derivados desta.^{56-58, 65-67, 72-}

⁷⁵ O aumento das taxas de envenenamento observadas durante a série temporal galvanostática pode ser relacionado principalmente ao aumento de espécies fortemente adsorvidas sendo geradas.

Uma característica interessante do ponto de vista aplicado é a alta amplitude e estabilidade das oscilações de potencial observadas durante a eletro-oxidação de glicose em meio alcalino. Como mencionado anteriormente, um grave problema na utilização de moléculas orgânicas pequenas como fonte de elétrons em dispositivos de conversão de energia é a formação de intermediários fortemente adsorvidos. Esses intermediários possuem grande afinidade com os sítios ativos de Pt e são oxidados apenas em altos potenciais, levando a desativação da superfície do catalisador. Nos últimos anos, tem sido apresentada uma nova perspectiva para esses catalisadores, com a utilização do fenômeno de auto-limpeza da superfície do catalisador.¹² A alta amplitude das oscilações de potencial permite que, periodicamente, o eletrodo visite potenciais altos o suficiente para oxidar intermediários adsorvidos à superfície de Pt, como uma auto-limpeza periódica do eletrodo. Esse processo de pode promover um aumento considerável na eficiência de processos redox, em dispositivos de conversão de energia, como em células a combustível operando em regime oscilatório.

Assim, a eficiência de uma célula a combustível pode ser utilizada para comparar a eficiência do processo de auto-limpeza do catalisador. Podemos expressar a eficiência em termos do potencial atual $E(I)$ por meio da equação Eq.4:^{148, 149}

$$efici\tilde{e}ncia = \frac{E(I)}{E_{cel}^o} = \frac{E_{cel}^o - (|\eta_{\hat{a}nodo}| + |\eta_{c\hat{a}todo}| + iR)}{E_{cel}^o} \quad (Eq.4)$$

onde, $E(i)$ é o potencial da célula em modo operatório, e E_{cel}^o é o potencial termodinâmico de circuito aberto. O potencial da célula $E(i)$ depende da corrente que flui no sistema e seu valor, menor que U_{cel}^o , se deve aos sobrepotenciais anódico e catódico, e à queda ôhmica do sistema. A equação Eq.4 pode ser reescrita para experimentos em meia célula, desprezando-se as perdas, exceto aquela devido ao sobrepotencial da reação no ânodo, resultando na equação Eq.5:

$$eficiência = \frac{E_{cel}^o - [E(i) - E_{ânodo}^o]}{E_{cel}^o} \quad (Eq.5)$$

A Tabela 3.1 apresenta os dados termodinâmicos para as reações de oxidação de gás hidrogênio e glicose, para uma célula a combustível hipotética. ΔG é a energia livre, n é o número de elétrons envolvidos na reação global, E_{cel}^o é o potencial de circuito aberto termodinâmico para a célula e $E_{ânodo}^o$ é o potencial padrão teórico do ânodo.^{12, 148}

Tabela 3.1 – Dados termodinâmicos para as reações de oxidação de H₂ e glicose, a 25 °C, para uma célula a combustível hipotética.^{12, 148, 149}

Reações Globais	ΔG (kJ mol ⁻¹)	n	E_{cel}^o vs. RHE (V)	$E_{ânodo}^o$ vs. RHE (V)
H ₂ + 1/2O ₂ → H ₂ O	-237,3	2	1,23	0,00
C ₆ H ₁₂ O ₆ + 6O ₂ → 6CO ₂ + 18H ₂ O	-119,3	24	1,43	-0,20

A análise da eficiência de uma célula a combustível pode ser realizada utilizando-se as oscilações de potencial variando com o tempo, $E(t)$. Para todos os sistemas, a eficiência global aumenta com a diminuição da diferença ($E - E_{ânodo}^o$). A análise da Figura 3.4 evidencia que os valores mínimos de potencial representam uma diminuição do sobrepotencial da reação no ânodo. Essa diminuição é importante do ponto de vista aplicado, pois leva a um aumento na eficiência, juntamente com o processo de auto-limpeza da superfície do eletrodo, que minimiza a desativação deste.

Uma maneira de demonstrar o aumento da eficiência observada é por meio de um gráfico relacionando a densidade de potência ($\eta \times j$) e a densidade de corrente (j) para a eletro-oxidação de glicose em meio alcalino, utilizando como base de cálculo os dados obtidos da Figura 3.4.

O sobrepotencial η foi estimado em termos de E_{cel}^o de uma célula a combustível hipotética alimentada com glicose no ânodo e gás oxigênio no cátodo. Assim, $\eta = 1,43 - E$, em que 1,43 V vs. RHE é o potencial de circuito aberto termodinâmico para a célula completa, e E é o potencial da reação do ânodo. A reação de redução de oxigênio é assumida ocorrer em seu valor de equilíbrio, 1,23 V vs. RHE. Apesar de limitado, esse método possibilita a comparação das densidades de potência sob regimes oscilatório e regular. O resultado obtido por esse procedimento pode ser observado na Figura 3.13, para diferentes

concentrações de glicose em meio alcalino, e a densidade de potência é dada pelo produto do sobrepotencial pela densidade de corrente.

Figura 3.13 – Curvas de densidade de potência vs. densidade de corrente para a eletro-oxidação de glicose sobre Pt policristalina sob regime galvanodinâmico (vermelho) e potenciodinâmico (preto). Eletrólito: NaOH 0,5 mol L⁻¹ e glicose (GO) (a) 0,05 mol L⁻¹, (b) 0,1 mol L⁻¹ e (c) 1 mol L⁻¹. dE/dt = 50 mV s⁻¹ e dI/dt = 0,1 μA s⁻¹.

Os resultados apresentados na Figura 3.13 mostram que o efeito do aumento da densidade de potência em uma célula a combustível hipotética é mais pronunciado em soluções mais concentradas de glicose, onde a emergência de oscilações de potencial ocorre por uma região bem maior de densidades de corrente e com uma duração mais longa. Sendo assim, o processo de autolimpeza da superfície do eletrodo permite que o sistema visite regiões de densidade de potência maior, como observado na Figura 3.13 (c), e pode levar a uma sobrevida do catalisador, como evidenciado pelas longas séries temporais em meio alcalino nas Figuras 3.8 e 3.10.

3.4 Conclusões

Neste capítulo, foram apresentados os resultados obtidos durante a eletro-oxidação de glicose sobre Pt policristalina, em meios ácido e alcalino. As principais conclusões sobre esse tópico podem ser resumidas como seguinte:

- (a) A eletrocatalise de glicose é fortemente dependente do pH do eletrólito, apresentando maior atividade em meio alcalino e menor atividade em meio ácido;
 - (b) Emergência de oscilações de potencial foram observadas sob regime galvanostático e a dependência da oxidação de glicose com o pH se reflete nos padrões oscilatórios observados: em meio ácido, as oscilações de potencial são instáveis e duram poucos ciclos e, em meio alcalino, as oscilações são estáveis e podem durar milhares de ciclos;
 - (c) Oscilações de potencial foram observadas em todas as concentrações avaliadas: *i)* quanto menor a densidade de corrente aplicada, maior o tempo de oscilação; *ii)* quanto menor a concentração em meio ácido maior o tempo de oscilação; *iii)* e quanto menor a concentração em meio alcalino menor é o tempo de oscilação;
 - (d) Com a utilização de um eletrodo de trabalho rotatório, as oscilações passaram a apresentar um tempo maior entre cada ciclo, devido à dependência do mecanismo deste processo com a cobertura de intermediários e ao efeito do transporte de massa;
 - (e) A curva de densidade de potência de uma célula a combustível hipotética mostra que o processo de autolimpeza do eletrodo de trabalho leva a um aumento considerável na eficiência do dispositivo e traz luz a uma nova perspectiva de aplicação deste fenômeno em dispositivos comerciais.
-

CAPÍTULO 4

ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICOSE SOBRE AU

Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos durante o estágio sob supervisão dos professores Teko W. Napporn e Boniface Kokoh, realizado na Université de Poitiers, na França, pelo período de 1 ano, entre novembro de 2015 a outubro de 2016. Neste Capítulo, são apresentados e discutidos resultados envolvendo a emergência de instabilidades dinâmicas durante a eletro-oxidação de glicose sobre ouro em meio alcalino. A rica dinâmica oscilatória observada em regime galvanostático possui frequências abrangendo quatro ordens de magnitude e distintas amplitudes e regiões de potencial caracterizando as oscilações, com implicações em aspectos mecanísticos, na conversão de energia e em sensores. Os resultados apresentados foram publicados na referência: *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, 164 (9) H603-H607, 2017.*

4.1 Introdução

Não é recente que o catalisador de Au tem se mostrado muito eficiente na eletro-oxidação de carboidratos e outras moléculas orgânicas em meio alcalino.^{55, 59, 66, 82, 90, 94, 150} De acordo com diversos autores, isso se deve às espécies OH adsorvidas (OH_{ad}) na superfície do eletrodo, catalisando a oxidação e eliminação de espécies orgânicas fortemente adsorvidas, fato corroborado pelo estudo da adsorção de ânions que suprimem total ou quase que totalmente a oxidação da molécula de glicose por bloquearem a superfície do catalisador e inibirem a formação de OH_{ad} .^{27, 66, 68, 73, 82, 84, 90-94} Apesar do ácido glucônico ser o principal candidato a produto da reação de oxidação de glicose sobre Au, outras moléculas podem ser observadas em menor concentração, porém, a ausência de seletividade pode ser amenizada com o uso de ligas metálicas de Au e metais de transição.^{65, 66, 90, 95}

No entanto, a formação de espécies adsorvidas fortemente no catalisador de Au, do mesmo modo como Pt, bloqueia sítios ativos e diminui a eficiência do processo de oxidação de glicose sobre o catalisador. De modo a evitar isso, diversos autores relatam a utilização de pulsos de potencial durante a eletrólise de glicose para oxidar as espécies fortemente adsorvidas e aumentar a eficiência do catalisador.^{65, 66, 95}

Neste contexto, destaca-se o comportamento complexo bastante corriqueiro na eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, que apresenta variação periódica nos valores de corrente e/ou potencial. Tal comportamento foi observado sobre catalisador de Au apenas na oxidação de tiosulfato. Porém, a semelhança do mecanismo de oxidação da molécula de glicose sobre Pt e Au pode ser o elo para a existência de cinética não-linear sobre eletrodo de Au.

Desse modo, neste Capítulo relatamos, aparentemente pela primeira vez, a ocorrência de dinâmica oscilatória durante a eletro-oxidação de glicose sobre Au, caracterizamos o tipo de oscilador, exploramos as implicações mecanísticas e especulamos sobre aplicações em sistemas práticos.

4.2 Objetivo

O estudo apresentado neste capítulo teve como objetivo investigar a atividade catalítica do eletrodo de Au policristalino na reação de eletro-oxidação de glicose em meio alcalino com foco na cinética oscilatória desta reação.

4.3 Resultados e Discussão

Inicialmente, foi realizada a caracterização eletroquímica do sistema para obter-se o perfil voltamétrico e verificar a limpeza do arranjo experimental. A Figura 4.1 apresenta a caracterização voltamétrica do eletrodo de Au na (a) presença e (b) ausência de glicose 0,1 mol L⁻¹. Apesar do Au ser comumente conhecido como um metal de fraca quimissorção e bastante inerte,^{94, 151, 152} correntes consideráveis foram observadas em potenciais relativamente baixos. A alta atividade eletrocatalítica do Au, particularmente em meio alcalino, tem sido atribuída à coexistência de espécies oxidadas com baixa cobertura e a átomos ativos de Au⁰ a baixos potenciais.¹⁵²

Figura 4.1 – Caracterização voltamétrica do eletrodo de Au (a) com e (b) sem a adição de glicose. Eletrólito: (b) solução aquosa de NaOH 0,5 mol L⁻¹, e (a) após a adição de glicose 0,1 mol L⁻¹. dE/dt = 50 mV s⁻¹.

De acordo com Kokoh et al. (1992b),⁶⁶ a adsorção dissociativa de glicose sobre Au ocorre ao redor de 0,40 V:

e procede via o carbono anomérico.^{66, 75} A oxidação precoce da superfície de Au promove a oxidação da pré-camada (ou incipiente) de espécies oxidadas.¹⁵¹

A oxidação inicial da superfície pode ser descrita também como um composto hidróxil-metal, $Au^{\delta+}.OH^{\delta-}$, uma espécie polar covalentemente ligada à superfície.¹⁵¹ A histerese observada entre varreduras positiva e negativa, como pode ser observado na Figura 4.1 (b) é devido ao mecanismo de *place exchange* causado pela repulsão lateral de dipolos $Au^{\delta+}.OH^{\delta-}$, que resulta na formação de espécies oxigenadas sub-superficiais.^{151, 153} Dois tipos significativamente diferentes de espécies oxigenadas superficiais, monocamada (ou α) e óxido hidratado (ou β), são formados ao longo da faixa de potencial de oxidação e podem apresentar propriedades diferentes frente a oxidação de espécies adsorvidas e em solução, bem como na desativação da superfície.¹⁵²

As espécies oxigenadas formadas em baixos potenciais participam do mecanismo reacional, sendo necessárias na oxidação da glicose adsorvida. A etapa de reação entre o óxido de Au ($AuOH_{ad}$) formado e a glicose adsorvida, ocorre por meio de uma etapa Langmuir-Hinshelwood (LH), e resulta no primeiro pico de oxidação de glicose na Figura 4.1 (a), em 0,6 V vs. RHE:

Os picos seguintes, após 0,95 V vs. RHE, na Figura 4.1 (a) foram atribuídos à oxidação da glicose adsorvida a gluconato ou δ -gluconolactona, que, após a reação com um íon hidróxido, é transformada em gluconato.^{56-58, 66, 75, 154} Pequenas quantidades de CO_2 foram observadas por Bolzan e colaboradores em potenciais relativamente elevados na eletro-oxidação de glicose ($0,03 \text{ mol L}^{-1}$) sobre Au poroso em eletrólito tampão fosfato,⁸³ sendo presumivelmente formado via oxidação de glicose na solução pelo mecanismo Eley-Rideal (ER).¹⁵⁵

A Figura 4.2 (a) apresenta uma resposta quase estacionária de corrente para uma varredura de potencial linear lenta, e (b) o perfil galvanodinâmico correspondente para a eletro-oxidação de glicose sobre Au. Os círculos preenchidos indicados entre I-IV representam os potenciais seleccionados nos quais o sistema foi investigado usando EIS, como

será apresentado adiante. Na Figura 4.2 (b), ao longo da varredura galvanodinâmica, surgem oscilações de potencial com pequenas ($\sim 0,59$ a $0,87$ V vs. RHE, linhas pontilhadas) e, em sequência, grandes ($\sim 0,50$ a $1,28$ V vs. RHE, linha tracejada) amplitudes. A partir de 6 mA cm^{-2} , há uma sobreposição entre estes dois tipos de oscilações onde um tipo dá lugar a outro. E uma modulação de potencial adicional é encontrada em potenciais elevados: oscilações de pequena amplitude entre $1,1$ e $1,3$ V vs. RHE, surgem antes de cada oscilação de grande amplitude se repetir. Estes aspectos serão abordados mais a frente.

Figura 4.2 – Varreduras (a) potenciodinâmica ($dE/dt = 1 \text{ mV s}^{-1}$) e (b) galvanodinâmica ($dI/dt = 5 \text{ } \mu\text{A s}^{-1}$) durante a eletro-oxidação de glicose sobre Au. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 4.3 apresenta com detalhes as oscilações de potencial antecipadas na Figura 4.2, mas obtidas em modo galvanostático. Os painéis (a), (c) e (e) trazem séries temporais de potencial obtidas em diferentes correntes aplicadas, enquanto que os respectivos mapas de potencial são dados em (b), (d) e (f), representados como ciclos limites. Os ciclos limites são mapas de potencial construídos com base na variação de potencial das oscilações ao longo do tempo, sendo que o atraso é um valor específico para cada caso. O atraso utilizado para obter-se o mapa de potencial é o valor que promove a maior dimensão do ciclo limite reconstruído.

Figura 4.3 – Séries temporais galvanostáticas e respectivos mapas de potencial (ciclo limite) durante a eletro-oxidação de glicose sobre Au. Densidades de corrente aplicadas: (a) e (b) 5,0; (c) e (d) 5,5; e (e) e (f) 6,75 mA cm⁻². O atraso τ utilizado em cada mapa de potencial foi escolhido para promover a maior dimensão no ciclo limite reconstruído: (b) 0,09 s, (d) 0,1023 s, and (f) 0,0651 s. Eletrólito: NaOH 0,5 mol L⁻¹ com glicose 0,1 mol L⁻¹.

Na Figura 4.3, as oscilações de baixa amplitude, (a) e (b), são definidas aparentemente por meio de bifurcação subcrítica e têm frequências de aproximadamente 0,20 a 0,60 Hz para diferentes correntes aplicadas. As oscilações de grande amplitude ($\Delta E > 700$ mV, $\sim 0,50$ a 1,28 V vs. RHE) apresentadas na Figura 4.3 (e) e (f) possuem frequência na faixa de poucos mHz com pequenas modulações nas oscilações de potencial em torno do limite mais alto de potencial em cada ciclo. A combinação entre oscilações de pequenas e grandes amplitudes resulta em oscilações de modo misto, conforme indicado na Figura 4.3 (c) e (d). Em destaque, as oscilações de potencial em torno de 0,70 V vs. RHE (i) apresentam frequência de aproximadamente 1,4 Hz, e aquelas em torno de 1,23 V vs. RHE (ii), de aproximadamente 4,0 Hz. Padrões de baixa (na região de 0,70 V vs. RHE) e alta amplitude são claramente independentes, pois existem por conta própria, como pode ser observado nos gráficos (a) e (e)

na Figura 4.3, respectivamente. As diferentes amplitudes de oscilações de potencial são visivelmente discerníveis nos mapas de potencial ao lado da respectiva série temporal.

No intervalo de potencial entre 0,40 e 1,28 V vs. RHE, há uma transformação contínua dos estados de oxidação na interface eletrodo/eletrólito. Em geral, a oxidação gradual do Au que acompanha o aumento do potencial do eletrodo segue os seguintes passos: oxidação da pré-camada ($\text{Au}^{\delta+}.\text{OH}^{\delta-}$), α -(monocamada), espécies Au_2O_3 em β -(multicamadas), e espécies α e β podem possivelmente coexistir.¹⁵¹ Algumas dessas espécies são ativas, outras não, frente a eletro-oxidação de glicose. As espécies oxigenadas superficiais podem tanto auxiliar na oxidação de moléculas na solução (glicose ou algumas de suas espécies parcialmente oxidadas) por meio de uma etapa de ER, como envenenar a superfície do eletrodo em diferentes graus, e também oxidar os resíduos de glicose adsorvidos (como ácido glucônico, via r.8) pelo mecanismo de LH. Não só a natureza das espécies oxigenadas, mas também as velocidades relativas das etapas de reação podem depender fortemente do potencial do eletrodo. As oscilações encontradas aqui parecem inequivocamente conectadas a ciclos auto-organizados de envenenamento e limpeza da superfície (oxidação do veneno adsorvido), que periodicamente restauram a atividade do catalisador de forma semelhante à observada para Pt.^{22, 38, 39} Esta propriedade de auto-limpeza foi também explorada em células a combustível de membrana eletrolítica polimérica,^{13, 24, 25, 156} portanto, as oscilações apresentadas aqui dão luz à perspectiva de melhorar o desempenho do dispositivo de conversão de energia utilizando glicose como combustível.¹² Finalmente, a coexistência de duas faixas de potencial delimitando as regiões de oscilação, como observado na Figura 4.3 (c), sugere fortemente a coexistência de pelo menos duas espécies de envenenamento da superfície. Esta informação reforça o papel das instabilidades cinéticas na obtenção de informações mecanísticas relevantes e, às vezes, únicas.

É interessante que uma janela de frequência consideravelmente ampla, de cerca de quatro ordens de grandeza, $10^{-3} - 10$ Hz, tenha sido observada em condições experimentais quase idênticas. No que diz respeito à oxidação eletrocatalítica de moléculas orgânicas pequenas, as oscilações são geralmente restritas a intervalos de frequência mais limitados para um dado conjunto de parâmetros experimentais.^{14, 157}

Considerando-se a estabilidade dos estados oscilatórios apresentados na Figura 4.3, os seguintes tempos de oscilação e número de ciclos foram observados: (a) 3200 s e 980 ciclos, (b) 4500 s e 5 ciclos (alta amplitude) e (c) 820 s e 4 ciclos (alta amplitude). Estes números referem-se às séries apresentadas nestes gráficos; no entanto, as estabilidades relativas são

bastante representativas para cada padrão relatado. Na maioria dos casos, as oscilações prolongam a atividade superficial em contraste com estado não-oscilatório, em condições comparáveis.¹⁵⁸ Além da importância mencionada nos dispositivos de conversão de energia, a estabilidade a longo prazo assegurada pelas oscilações eletroquímicas é uma propriedade interessante a ser considerada para detecção eletroquímica.^{41, 147, 159, 160} Na verdade, um problema relevante nos sensores de glicose é o bloqueio da superfície, que diminui consideravelmente a capacidade de detecção. Assim, o uso de oscilações auto-organizadas pode ser considerado um meio para aumentar a estabilidade a longo prazo dos sensores.

Uma caracterização aprofundada da dinâmica oscilatória observada foi realizada por meio da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), como mostra a Figura 4.4.

Figura 4.4 – Diagramas Nyquist para os potenciais selecionados entre I-IV na Figura 4.2. Potenciais aplicados: (a) 0,725, (b) 0,825, (c) 1,20, and (d) 1,26 V vs. RHE. Eletrólito: NaOH 0,5 mol L⁻¹ com glicose 0,1 mol L⁻¹.

O estudo foi realizado sob controle potenciostático, em vários potenciais, e quatro resultados selecionados, apontados na Figura 4.2 (a), são apresentados na Figura 4.4.

Conforme indicado na Figura 4.2 (a), exceto para I, os potenciais marcados correspondem a regiões de resistência diferencial positiva na voltametria cíclica.

O primeiro diagrama de impedância, Figura 4.4 (a), mostra uma parte real negativa da impedância para $\omega \rightarrow 0$, ou seja, a frequência em que a interface é perturbada vai para zero. O diagrama em (b) atravessa a parte negativa do eixo Z' em uma frequência diferente de zero, ou seja, 3,16 Hz. Um conjunto semelhante de respostas é encontrado no ponto IV, com a intercepção em Z' entre 3,16 Hz e 2,51 Hz, e com valores consideravelmente menores de impedância. Para $E = 1,20 \text{ V vs. RHE}$, ponto III no gráfico (c), a resposta é restrita a $Z' > 0$.

A presença de uma resistência diferencial negativa (NDR) na curva corrente/potencial é a principal característica dos osciladores eletroquímicos.^{9, 161} Como evidenciado na Figura 4.4 (b) e (d), existem duas NDRs discerníveis em frequências diferentes de zero, porém, em ambos os casos, desaparecem em $\omega \rightarrow 0$. Estes casos são geralmente referidos a uma NDR escondida, determinada HN-NDR.^{9, 161}

Portanto, como já foi dito anteriormente, a janela de potencial entre aproximadamente 0,40 e 1,30 V vs. RHE, onde a eletro-oxidação de glicose ocorre sobre Au com densidades de corrente apreciáveis, pode ser descrita como uma ampla região de instabilidade. Como observação final, as oscilações de corrente também foram observadas em condições de controle potencioestático, quando uma resistência externa (de pelo menos 100 Ω) foi conectada entre o eletrodo de trabalho e o potencioestado. Este é um resultado esperado, uma vez que as oscilações em valores de potencial e corrente são comuns para os osciladores HN-NDR.^{9, 161} A região de valores de resistência externa utilizada e os potenciais onde podem ser observadas oscilações potencioestáticas estão representados pela região destacada na Figura 4.5 (a). E séries temporais potencioestáticas obtidas com diferentes resistências externas podem ser observadas nas Figuras 4.5 (b) e (c).

A região destacada na Figura 4.5 (a) representa os valores de resistência externa que podem ser adicionadas, resultando na emergência de oscilações de potencial. Conforme o valor de resistência externa aumenta, os valores máximos de potencial, que podem ser aplicados ao eletrodo de trabalho para oxidação da molécula de glicose, consequentemente aumentam, assim como os valores de potencial que podem ser aplicados em séries temporais com emergência de oscilações. As séries temporais potencioestáticas observadas na região de valores destacada no gráfico da Figura 4.5 (a) estão representadas pelas séries nas Figuras 4.5 (b) e (c). As oscilações de corrente em modo potencioestático diminuem de frequência e

duração com o aumento da resistência externa aplicada. E esta dependência pode ser analisada até seu limite por séries temporais galvanostáticas, como apresentado na Figura 4.3.

Figura 4.5 – (a) Diagrama de bifurcação obtido a partir de varreduras potenciodinâmicas ($dE/dt = 1 \text{ mV s}^{-1}$) com a adição de diferentes resistências externas; séries temporais potencioestáticas obtidas a (b) 2,7 V vs. RHE com resistência de 300Ω , e (c) 5,15 V vs. RHE com resistência de 700Ω . Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Por fim, a presença de oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de glicose sobre Au corrobora a presença de fortes adsorbatos sobre este catalisador, devido à presença de oscilações até potencial de 1,2 V vs. RHE, como mostra as Figuras 4.3 e 4.4. Este comportamento significa que, nesse potencial, espécies adsorvidas são oxidadas e o potencial cai abruptamente a potenciais bem menores, 0,5 V vs. RHE, dando prosseguimento aos ciclos oscilatórios, contradizendo alguns trabalhos da literatura que discordam com a possibilidade da oxidação de intermediários adsorvidos de glicose devido à taxa reduzida de envenenamento da superfície de Au, e a posição dos picos anódicos de Au e a dependência com o pH serem diferentes comparado à Pt.^{59, 67, 82, 83, 162, 163}

4.4 Conclusões

Neste capítulo, foram apresentados resultados obtidos durante a eletro-oxidação de glicose sobre eletrodo de Au policristalino em meio alcalino. As principais conclusões podem ser resumidas como:

- (a) Comportamento oscilatório foi observado sob controle potencioestático e galvanostático, e em uma ampla região de parâmetros;
 - (b) As oscilações observadas são restritas a janelas de potencial definidas, e com variação de frequência entre 10^{-3} e 10 Hz. Foram observadas oscilações em modo misto, preservando características individuais dos modos oscilatórios em regiões específicas de potencial;
 - (c) Regiões de NDR foram identificadas por espectroscopia de impedância eletroquímica como a fonte das instabilidades cinéticas observadas;
 - (d) A partir do ponto de vista mecanístico, as características das oscilações sugerem uma diversidade de espécies superficiais desativadoras no catalisador;
 - (e) As implicações da cinética oscilatória reportada aqui incluem benefícios potenciais na conversão de energia e sistemas de detecção.
-

CAPÍTULO 5

ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICOSE SOBRE CU

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos durante a eletro-oxidação de glicose sobre Cu, notadamente conhecido pela baixa energia de adsorção por moléculas orgânicas pequenas. A ausência de adsorbatos fortemente ligados à superfície deste catalisador impossibilita a emergência de instabilidades dinâmicas. Porém, os resultados obtidos durante a eletro-oxidação de glicose mostram que a baixa afinidade do orgânico pela superfície de Cu também prejudica a eficiência da reação.

5.1 Introdução

O estudo do Cu como material eletrocatalítico em reações eletroquímicas tem avançado significativamente nas últimas décadas devido às suas propriedades catalíticas demonstradas em meio alcalino com a utilização de ligas metálicas deste material. Apesar da fraca afinidade do Cu em relação à moléculas orgânicas pequenas, este é um ótimo catalisador em meio alcalino para reações de redução de nitro compostos e de oxigênio.¹⁰¹ As principais motivações para a utilização do Cu em meio alcalino são: a eletrodeposição de Cu para ser empregado na manufatura de dispositivos eletrônicos; redução de íons nitrato e compostos orgânicos, e a conversão de nitrobenzeno a anilina e p-aminofenol.¹⁰¹

Em eletrocatalise, há diversos registros na literatura do uso de eletrodos de Cu para detecção de moléculas orgânicas pequenas como ácido fórmico,¹⁶⁴ metanol,¹⁰⁵ etanol,¹⁶⁵⁻¹⁶⁷ 2-propanol,¹⁶⁷ glicose,^{106, 107, 168} entre outros carboidratos,^{104, 168} em meio alcalino, devido ao baixo custo do eletrocatalisador. Porém, é de maior interesse o aumento na eficiência do catalisador de Cu quando combinado com outros metais de transição. As ligas de Cu são muito utilizadas para aumentar o desempenho e durabilidade destes catalisadores devido a corrosão e baixa estabilidade destes materiais em meio ácido.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ A associação de Cu com outros materiais se mostrou eficiente em aumentar a estabilidade e sensibilidade dos catalisadores frente à oxidação de carboidratos.¹⁰⁴⁻¹⁰⁷

Apesar do Cu ser bastante utilizado mesmo associado à Pt, não há relatos da presença de NDRs durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas. Muitos trabalhos relatam NDRs apenas na auto-organização de camadas de óxidos de Cu¹⁰⁸⁻¹¹⁴ durante a eletrodissolução^{116, 117} e eletrodeposição desse metal.^{114, 115}

Neste Capítulo será discutida a eletro-oxidação de glicose sobre eletrodo de Cu policristalino, em meio alcalino, por meio de experimentos eletroquímicos, como varreduras potencio/galvanodinâmicas e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

5.2 Objetivo

O estudo apresentado neste capítulo teve como principal objetivo avaliar a atividade catalítica do eletrodo de Cu policristalino na reação de eletro-oxidação de glicose em meio alcalino.

5.3 Resultados e Discussão

Como passo inicial para verificar as condições gerais do eletrodo de Cu e a reprodutibilidade do sistema durante a eletro-oxidação de glicose, foi realizada uma série de voltametrias, até que a resposta do sistema se tornasse invariante com o tempo. O perfil obtido durante a varredura cíclica de potencial, na ausência e presença de glicose, é apresentado na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Perfil voltamétrico obtido para o eletrodo de Cu policristalino na ausência e presença de glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A curva apresentada na Figura 5.1 exibe o perfil voltamétrico do eletrodo de Cu em solução aquosa de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, representado pela linha tracejada no gráfico. O perfil apresenta dois picos de oxidação na varredura positiva, em $\sim 0,60 \text{ V}$ e $0,85 \text{ V vs. RHE}$, relacionados, respectivamente, à formação de óxidos de Cu(I) e Cu(II).¹⁰⁷ Durante a varredura negativa dois picos de redução são observados em $0,50 \text{ V}$ e $0,13 \text{ V vs. RHE}$ e podem ser associados à redução de óxido de Cu(II) a óxido de Cu(I) e óxido de Cu(I) a Cu^0 , respectivamente. A magnitude e posição dos picos catódicos (varredura negativa) são dependentes dos limites de potencial da varredura. Por exemplo, o uso de um limite baixo resulta em um deslocamento positivo dos potenciais de pico da varredura catódica e um correspondente decréscimo na magnitude destes.^{107, 165} E a oxidação da superfície de Cu

nessas condições é baixa, formando apenas algumas monocamadas de óxidos na superfície do catalisador.

Ao longo do tempo, parte do Cu sofre dissolução e a cada ciclo voltamétrico é depositado na superfície do eletrodo, aumentando a rugosidade do eletrodo e escurecendo a sua superfície.

Na varredura de potencial apresentada na Figura 5.1, após a adição de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ glicose, observa-se que há um pequeno deslocamento do potencial dos picos observados na voltametria cíclica e há uma significativa diminuição nas densidades de corrente de oxidação do catalisador de Cu. Esse resultado pode ser explicado pelo bloqueio de sítios de Cu por moléculas de glicose que impedem que espécies OH^- se adsorvam e, assim, a superfície de cobre possa ser oxidada. A baixa atividade do Cu frente à adsorção de moléculas orgânicas pequenas pode ser o motivo da ausência de densidades de corrente de oxidação da molécula de glicose. Consequentemente, não há picos de oxidação de glicose sobre o eletrodo de Cu nesta região de potencial, porém, pode haver um aumento na atividade do eletrodo em altos potenciais, caso este que não foi investigado por fugir da janela de potencial de formação e redução de óxidos de Cu.

A fim de investigar a possibilidade de cinética não linear, foi realizada a varredura de corrente galvanodinâmica para analisar regiões de potencial onde poderia haver adsorção de glicose e emergência de oscilações de potencial, e o resultado é apresentado na Figura 5.2.

Figura 5.2 – Varreduras galvanodinâmicas obtidas para o eletrodo de Cu policristalino na ausência e presença de glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito: $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $dI/dt = 1,5 \text{ } \mu\text{A s}^{-1}$.

As curvas apresentadas na Figura 5.2 são a resposta de uma varredura lenta de corrente, a $1,5 \mu\text{A s}^{-1}$, no sentido de aumento dos valores de corrente aplicada. Para o sistema contendo apenas eletrólito de suporte e glicose, observa-se que inicialmente o potencial aumenta rapidamente, até atingir $0,7 \text{ V vs. RHE}$, aproximadamente, região na qual se inicia um aumento lento do potencial com a variação da corrente aplicada. Esta região, em que o potencial aumenta lentamente, é caracterizada pela formação de óxidos de Cu(II) na superfície do eletrodo e coincide com o início da região do segundo pico de oxidação no voltamograma cíclico na Figura 5.1, após $0,65 \text{ V vs. RHE}$. Quando o sistema atinge $0,80 \text{ V vs. RHE}$, a formação de óxidos na superfície é tão rápida que o potencial aumenta abruptamente e continuamente. Verifica-se que, após a adição da glicose, o perfil da varredura é similar, e há apenas um pequeno aumento na extensão da região na qual o potencial apresenta um aumento lento conforme a varredura procede.

Em sistemas eletroquímicos nos quais podem ser observadas NDR e, conseqüentemente, oscilações em valores de corrente e/ou potencial, principalmente sobre catalisadores de Pt, a varredura galvanodinâmica é uma ferramenta útil para se obter dados sobre regiões de valores onde o comportamento dinâmico emerge. Neste caso, não foi observada nenhuma região de valores de corrente que apresentasse tal fenômeno e o motivo para isso é a fraca adsorção de glicose sobre a superfície de Cu, impedindo a formação de intermediários que possam ser adsorvidos fortemente.

Os espectros de EIS apresentados na Figura 5.3 mostram que a formação de óxidos na superfície do eletrodo de Cu, em potenciais acima de $0,875 \text{ V vs. RHE}$, Figura 5.3 (c), podem levar o sistema a apresentar valores negativos de resistência no eixo de valores reais, mostrando claramente a presença de uma NDR quando se extrapola a frequência para zero, o que pode ser observado também pela curva de potencial vs. corrente na Figura 5.1.

Apesar dos resultados de EIS mostrarem a presença de NDR, as varreduras galvanodinâmicas e galvanostáticas não apresentaram oscilações de potencial, como observado para os eletrodos de Pt e Au. No entanto, a ausência de evidência não significa a inexistência de tal fenômeno. Apenas que este não pôde ser acessado experimentalmente nessas condições.

A partir dos resultados obtidos, não se pode afirmar que há mudanças no mecanismo de eletro-oxidação da glicose sobre Cu, como há sobre eletrodo de Au, por conta da fraca adsorção de orgânicos. A fraca adsorção da glicose sobre Cu nos leva a acreditar que não ocorre reação de quebra da molécula de glicose e a diminuição nas correntes de oxidação no

voltamograma cíclico após a adição de glicose se deve ao fato de esta bloquear a superfície do catalisador apenas.

Figura 5.3 – Diagramas Nyquist obtidos durante a eletro-oxidação de glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nos valores de potencial (a) $0,825 \text{ V}$, (b) $0,85 \text{ V}$, (c) $0,875 \text{ V}$ e (d) $0,90 \text{ V}$ vs. RHE, sobre eletrodo de Cu policristalino. Eletrólito: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

De acordo com Tang et al. (2012),¹⁴¹ a morfologia da superfície do eletrodo de Cu possui um papel significante na oxidação/redução de orgânicos. Uma superfície lisa, obtida por eletropolimento, como a utilizada neste trabalho, consiste majoritariamente de regiões monocristalinas Cu(100) e Cu(111).^{103, 141} Entretanto, uma superfície rugosa contém significativamente mais sítios de baixa coordenação, como degraus, arestas e defeitos que parecem ser mais ativos frente à reação com orgânicos.^{103, 141} Sendo assim, a superfície lisa utilizada no eletrodo de trabalho empregado nestes experimentos é menos eficiente que outros tipos de superfície. O efeito da morfologia da superfície nos leva a acreditar que mais experimentos são necessários na investigação aprofundada deste sistema que pode apresentar respostas mais próximas aos eletrodos de Pt e Au frente à cinética não-linear da reação de eletro-oxidação de glicose.

5.4 Conclusões

Neste capítulo, a eletro-oxidação de glicose sobre eletrodo de Cu ocorre em uma velocidade muito baixa, ou não ocorre. Isso pode ser constatado pela diminuição nas densidades de corrente de oxidação observadas e está de acordo com o esperado. Pode-se concluir que:

- a) A fraca adsorção do orgânico sobre superfície de Cu não permite ocorrer a etapa de quebra das ligações carbono-carbono. Por isso, a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas sobre eletrodo de Cu não é favorecida, como observado para Au e Pt;
 - b) Apesar da presença de NDR observada no diagrama Nyquist a 0,88 V, não foram observadas oscilações de potencial nas medidas galvanodinâmicas e galvanostáticas, porém, isso não corrobora a ausência de instabilidades cinéticas durante a reação de oxidação de glicose;
 - c) E, como forma de complementar o trabalho, podem ser ainda realizadas análises em regiões de maiores valores de potencial e com eletrodos calcinados de forma a aumentar a camada de óxido superficial no catalisador de Cu.
-

CAPÍTULO 6

EFEITOS VOLUMÉTRICOS NAS OSCILAÇÕES SOBRE ELETRODOS MODIFICADOS COM PANI

Os resultados apresentados neste capítulo são discutidos com base em dados obtidos por meio de técnicas eletroquímicas e nanogravimétricas, e apresentam uma nova abordagem no estudo da influência do suporte no aumento da eficiência de reações de eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas. A presença de dinâmica oscilatória foi utilizada para reforçar a ideia da mudança de mecanismo reacional na oxidação de ácido fórmico sobre os eletrodos modificados, e constatou-se que o suporte polimérico utilizado domina a variação de massa na faixa de potencial analisada, porém, a carga é fortemente influenciada pelos processos superficiais a partir da oxidação do orgânico.

6.1 Introdução

Polímeros condutores orgânicos vêm sendo empregados com sucesso nas últimas décadas como matrizes para imobilização de catalisadores dispersos devido à sua alta área superficial e estrutura porosa. Essas propriedades permitem incorporar pequenas quantidades de material catalítico e criar eletrodos altamente ativos para melhorar a cinética de processos eletródicos na eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas.¹⁶⁹ Neste contexto, a polianilina (PANI) é particularmente interessante devido à sua facilidade de obtenção, alta área superficial, alta condutividade e estabilidade para aplicações em células a combustível a baixas temperaturas.¹⁷⁰ A atividade catalítica da platina dispersa sobre PANI tem sido de grande interesse para a eletro-oxidação de várias moléculas orgânicas pequenas.^{60, 61, 142, 143, 171-180}

A alta atividade catalítica de eletrodos de Pt/PANI, de acordo com vários autores, deve-se à diminuição do envenenamento por CO nestes eletrodos.^{60, 61, 139, 140, 181} Em seu trabalho, Planes et al. (2003) investigaram a eletro-oxidação de metanol (H_3COH) e CO sobre Pt recoberta com PANI (eletrodo de Pt/PANI) e observam a ausência de bandas CO adsorvido (CO_{ad}) em experimentos de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).¹⁴⁰ Os autores observaram as bandas de adsorção de CO somente quando o CO foi borbulhado na solução eletrolítica e oxidado, indicando que a adsorção de CO não é inibida pela camada de polímero, mas CO_{ad} não é observado como intermediário durante a oxidação de H_3COH em eletrodos de Pt/PANI. Esses resultados foram estendidos às nanopartículas de Pt depositadas no filme polimérico, e a consistência dos resultados levou os autores a sugerir uma mudança no mecanismo de oxidação do H_3COH em eletrodos de Pt modificados com PANI, por meio de uma via que não envolve CO_{ad} .¹⁴⁰

As evidências de diminuição da adsorção de CO são importantes para a eletrocatalise de moléculas orgânicas pequenas sobre Pt devido a sua grande potencialidade em aplicações que empregam reações de eletro-oxidação na conversão de moléculas orgânicas pequenas em energia elétrica e têm como maior problema o envenenamento da superfície de Pt por CO_{ad} , com consequente diminuição da atividade do catalisador. Em tais sistemas, o fenômeno da emergência de instabilidades dinâmicas tem sido relatado frequentemente na literatura, e é uma ferramenta útil em estudos fundamentais envolvendo aspectos mecanísticos, como relatado em alguns trabalhos anteriores.^{12, 20, 21, 23, 62}

Desde que os eletrodos modificados com polímeros condutores ou espécies metálicas foram apresentados como materiais promissores para eletrocatalise, o estudo das instabilidades dinâmicas nesses sistemas tem sido relatado.^{22, 33, 120, 133, 176, 182} No estudo das instabilidades dinâmicas em reações em eletrodos modificados com polímeros condutores, a influência da compensação de carga, fenômeno responsável pela inserção/expulsão de espécies iônicas de dentro da matriz polimérica, é importante e deve ser considerada. Uma técnica útil para este estudo é a Nanobalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (EQCN) devido à sua alta sensibilidade que permite a detecção de baixas variações de massa na superfície do eletrodo, como adsorção, processos redox, propriedades de polímeros condutores, etc.^{138, 145, 183, 184} Em polímeros condutores associados a eletrodos de Pt para a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, o processo de compensação de carga pode ser induzido por oscilações de potencial auto-organizadas. Assim, é muito importante estabelecer a natureza da troca iônica e da interação do solvente durante os processos de compensação de carga e sua influência na dinâmica oscilatória.

Inzelt e Kertész (1997)¹⁷⁶ estudaram as mudanças na frequência de ressonância da EQCN durante a eletro-oxidação de ácido fórmico (HCOOH) e 2-propanol sobre eletrodos de Pt (com rugosidade variando entre 45 a 400), revestidos com polianilina (Pt/PANI), em regime oscilatório, e obtiveram resultados contraditórios. As suas séries temporais, obtidas sob controle galvanostático, foram adquiridas simultaneamente com a variação de frequência na EQCN, e estavam em discordância. Tian e Conway, alguns anos depois, mostraram em seu trabalho que os resultados de Inzelt e Kertész não eram confiáveis devido à alta rugosidade dos eletrodos de trabalho da nanobalança, pois o aumento da rugosidade leva à diminuição da sensibilidade do eletrodo da EQCN, e apresentam uma nova perspectiva para oscilações de potencial e variações de massa durante a eletro-oxidação de HCOOH em Pt, sugerindo que os óxidos de superfície tem influência no comportamento oscilatório.²⁹

Neste Capítulo, propusemos uma abordagem diferente para investigar a influência do suporte na atividade do eletrodo de trabalho durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, levando em consideração as variações volumétricas devido ao efeito de compensação de carga e a interação superficial de adsorbatos com a superfície de Pt. Portanto, foram investigados os efeitos do suporte polimérico na eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas utilizando diferentes eletrodos: *i*) eletrodos de Au recobertos com PANI e nanopartículas de Pt depositadas (Au/PANI/Pt), *ii*) eletrodos de Pt recobertos com filmes de

PANI (Pt/PANI), *iii*) e eletrodo de Pt pura para a comparação dos resultados. HCOOH foi escolhido como molécula-modelo devido à literatura disponível para comparação.

6.2 Objetivo

O estudo apresentado neste capítulo teve como objetivo principal o estudo do efeito do suporte do eletrodo de trabalho nas reações de eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas. Para isso, foram estudados os processos de variação de massa em eletrocatalisadores modificados com PANI durante a eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico e formaldeído utilizando experimentos potenciométricos e nanogravimétricos, e eletrodos de trabalho de Pt recoberta com PANI (Pt/PANI) e nanopartículas de Pt depositadas no suporte (Au/PANI/Pt).

6.3 Resultados e Discussão

Todas as soluções utilizadas nos experimentos aqui apresentados foram deaeradas com gás argônio durante 15 minutos antes de cada medida e fluxo de gás foi interrompido durante as medidas para evitar o movimento da solução, que leva à interferências durante as medidas da EQCN. Com o objetivo de evitar-se a degradação do filme de PANI, todos os experimentos foram realizados na janela de potencial abaixo de 0,9 V vs. RHE, o que garantiu também a presença da forma mais condutora de PANI, esmeraldina. Todos os resultados obtidos com eletrodos modificados com PANI tiveram os valores de corrente normalizados pela área geométrica do eletrodo, para fins de comparação.

Para verificar a condição geral dos eletrodos de Pt e Au da EQCN, i.e. filmes depositados sobre quartzo, foram realizadas várias voltametrias cíclicas até que fosse atingida a forma estacionária do voltamograma. Os perfis obtidos são apresentados na Figura 6.1 com o respectivo perfil de variação de massa vs. potencial ($\Delta m - E$) registrado pela EQCN. As janelas de potenciais utilizadas para a caracterização dos eletrodos nos voltamogramas cíclicos iniciais foram diferentes de acordo com a superfície do eletrodo.

Figura 6.1 – Perfis voltamétrico e de massa obtidos para eletrodos policristalinos de (a) Pt e (b) Au. Eletrólito: H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

No perfil voltamétrico da Pt policristalina como eletrodo de trabalho, Figura 6.1 (a), as três regiões típicas de perfil de corrente e suas respectivas variações de massa podem ser observadas. Em baixos potenciais, de 0,05 a 0,40 V vs. RHE, a adsorção/dessorção de hidrogênio é caracterizada pelos picos conhecidos, entre 0,10 e 0,30 V vs. RHE, nas varreduras direta e inversa de potencial. O perfil de massa mostrou uma diminuição constante quando o potencial aumenta entre 0,05 e 0,20 V vs. RHE e, após esse ponto, a variação de massa começa a aumentar. De acordo com Wilde et al. (2000),¹⁸⁵ esse comportamento deve-

se às interações fortes e fracas do H upd adsorvido (H_{ad}) com a superfície. Na direção de valores de potencial menores que 0,20 V vs. RHE, a quantidade de átomos de hidrogênio adsorvido fracamente à Pt aumenta e a ligação existente entre H_{ad} e moléculas de água da interface leva a um aumento na viscosidade interfacial e a um aumento na massa. À medida que o potencial aumenta, a carga negativa na interface aumenta e predomina a espécie H_{ad} fortemente à Pt, que não interage com o solvente via ligação de hidrogênio, mas é presumivelmente uma espécie sub-superficial em que há uma inversão de posições entre os átomos de H e Pt superficiais. Outros fatores podem estar relacionados a esse curioso comportamento do sinal de massa na região de hidrogênio, com menor importância, como a natureza dos ânions na interface, a carga acumulada pelo eletrodo de acordo com o pH, a varredura de potencial prolongada da superfície do eletrodo, e o fator de rugosidade.¹⁸⁵ A seguir, na região de dupla camada elétrica, entre 0,40 e 0,85 V vs. RHE, aproximadamente, à medida que o potencial aumenta, a variação de massa cresce como reflexo do acúmulo de ânions e moléculas de água na interface. O contrário acontece na região da dupla camada, na varredura reversa de potencial, com a diminuição do potencial e da quantidade de ânions na interface. Por último, como o aumento potencial na varredura positiva, acima de 0,85 V vs. RHE inicia-se a região de formação de óxidos de Pt e, à medida que a oxidação de moléculas de água leva à formação de oxigênio quimicamente adsorvido (O_{chem}), é desencadeado o processo de *place exchange*, onde os átomos de Pt superficiais trocam de lugar com os adatomos de O_{chem} .¹⁸⁶ Na varredura reversa de potencial, o óxido de Pt formado superficialmente é parcialmente reduzido a partir de 1,1 V vs. RHE seguido da diminuição da massa.

A Figura 6.1 (b) mostra o perfil voltamétrico do eletrodo de trabalho de Au policristalino e sua duas regiões típicas de corrente, com a respectiva resposta da variação de massa. Desde baixos valores de potencial, estendendo-se por uma longa faixa de valores, até 1,1 V vs. RHE, pode ser observada a dupla camada elétrica, seguida por um aumento constante na variação de massa, que consiste em processos envolvendo a presença de ânions e moléculas de água na interface. Além de 1,1 V vs. RHE, na varredura positiva, a oxidação da superfície ocorre com um ligeiro aumento na variação de massa até 1,8 V vs. RHE, como discutido no Capítulo 4. Na varredura inversa, o perfil de massa permanece constante até atingir o potencial de redução de óxidos, a 1,15 V vs. RHE, e diminui abruptamente devido à redução do óxido superficial formado anteriormente. Devido à extensa região de dupla camada elétrica do eletrodo de Au, na qual existem apenas processos capacitivos na mesma

janela de potencial de trabalho dos eletrodos modificados com PANI, o Au é uma boa alternativa como matriz para estudos com compensação de carga e processos superficiais durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas.^{142, 187-189}

A polimerização de PANI nos eletrodos de Au e Pt foi realizada conforme descrito no capítulo 2. Depois de preparado, o eletrodo foi lavado suavemente com água ultrapura e submetido a vários ciclos de voltametria cíclica, entre 0,05 e 0,90 V vs. RHE, em solução eletrolítica, para a remoção completa de vestígios de anilina e oligômeros, até que o voltamograma atingisse a forma estacionária. O filme de PANI crescido tinha espessura de 125 nm, aproximadamente, calculada por meio da densidade de corrente do pico de oxidação em 0,42 V vs. RHE, pelo método de Stiwell e Park (1988).¹⁴⁴ O crescimento do filme sobre os eletrodos de Au e Pt possui o mesmo perfil e pode ser representado pelo gráfico da Figura 6.2, onde é possível observar o contínuo aumento da corrente e da massa superficial ao longo do processo de polimerização.

Figura 6.2 – Perfil voltamétrico e de massa obtido durante a polimerização da PANI sobre eletrodo de Au policristalino. Eletrólito: solução aquosa contendo anilina bidestilada 0,1 mol L⁻¹ dissolvida em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. dE/dt = 50 mV s⁻¹.

A estrutura da PANI é composta por três estados de oxidação dominantes e o polímero pode existir como um desses estados ou uma mistura destes, como mostrado no esquema da Figura 6.3. Na estrutura representada pela Figura 6.3, x refere-se a meio grau de polimerização e $n + m = 1$ sempre. A estrutura de leucoesmeraldina ($n = 1$ e $m = 0$, incolor) é o estado completamente reduzido da PANI, a pernigranilina ($n = 0$ e $m = 1$, azul/violeta) é o estado totalmente oxidado, e a esmeraldina ($n = m = 0,5$) pode ser observada na forma neutra (base esmeraldina, azul) ou protonada nos nitrogênios imina (sal esmeraldina, verde), a forma mais condutora da PANI.¹⁷⁰

Figura 6.3 – Unidade repetitiva das estruturas da polianilina: leucoesmeraldina ($n = 1$ e $m = 0$), pernigranilina ($n = 0$ e $m = 1$) e esmeraldina ($n = m = 0,5$).

A forma estacionária do perfil voltamétrico do eletrodo de trabalho com PANI depositada sobre o eletrodo de Au (Au/PANI), na Figura 6.4 (a), mostra um par de picos redox em 0,30 e 0,42 V vs. RHE, relacionados à conversão de leucoesmeraldina em esmeraldina.^{170, 190, 191} O pico redox da conversão entre as formas esmeraldina e pernigranilina está localizado em altos potenciais, em torno do par 0,95 e 1,00 V vs. RHE, e pode gerar espécies altamente oxidadas na cadeia polimérica.¹⁹⁰⁻¹⁹³ Além disso, o processo redox, não tão evidente no voltamograma cíclico, no par próximo de 0,68 e 0,70 V vs. RHE, está relacionado à formação de benzoquinona como produto secundário resultante da superoxidação da PANI.¹⁹⁰⁻¹⁹³ Assim, todos os experimentos foram realizados na janela potencial entre 0,05 e 0,90 V vs. RHE para evitar a degradação do polímero, que também garantiu a presença da forma mais condutora da PANI, a esmeraldina.

Juntamente com o voltamograma cíclico na Figura 6.4 (a), observa-se que a variação de massa do eletrodo de Au/PANI começa a aumentar, na varredura direta de potencial, após 0,42 V vs. RHE, logo após a oxidação de PANI para sal esmeraldina, protonada nos nitrogênios imina. A geração de cargas positivas na estrutura da PANI atrai ânions e, eventualmente, moléculas de solvente para o interior da matriz polimérica devido à necessidade em se manter a eletroneutralidade dentro do filme, levando a um aumento no volume do polímero, concomitantemente à expulsão de cátions, neste caso prótons, do filme

de PANI.^{133, 138} O inverso ocorre no sentido contrário da varredura de potencial. A quantidade de ânions dentro do polímero aumenta à medida que a carga positiva aumenta com a variação do potencial até o final da varredura direta e, na varredura inversa, deverá haver a diminuição da quantidade de ânions com a diminuição do potencial. Esse fenômeno é chamado de compensação de carga e é intrínseco a todos os materiais utilizados como suporte, que apresentem cargas positivas ou negativas em sua estrutura, como membranas seletivas (Nafion®) e polímeros condutores.^{138, 145} O papel da variação volumétrica e do movimento dos íons dentro do suporte na eletrocatalise de moléculas orgânicas pequenas sobre Pt (bulk e nanopartículas) será discutido adiante.

Figura 6.4 – Perfis voltamétrico e de massa obtidos para eletrodos de (a) Au/PANI e (b) Au/PANI/Pt. Eletrólito: H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A deposição de nanopartículas de Pt no filme de PANI recém-preparado foi realizada em sequência. O eletrólito foi trocado por uma solução de sal de Pt contendo ácido hexacloroplátinico hexahidratado ($\text{H}_2(\text{PtCl}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0,2 mmol L^{-1} , dissolvido em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . O potencial do eletrodo de trabalho foi fixado em 0,5 V vs. RHE por 90 segundos e, após o fim deste tempo, o eletrodo foi retirado desta solução, alocado em uma célula eletroquímica limpa contendo apenas eletrólito, e caracterizado por voltametria cíclica. A carga de metal depositado foi estimada utilizando dois métodos: *i*) a integração da carga obtida durante a eletrodeposição, e *ii*) a variação de massa obtida pela EQCN. A carga de Pt depositada foi estimada em aproximadamente 250 ng cm^{-2} . A Figura 6.4 (b) apresenta os perfis voltamétrico e de massa obtidos para o eletrodo Au/PANI com nanopartículas de Pt imobilizadas (Au/PANI/Pt). Fica claro que a adição de Pt sobre PANI não possui efeito significativo no perfil corrente/massa/potência, pois o perfil para os dois eletrodos, com e sem nanopartículas, é muito similar, o que indica que a carga de Pt depositada é baixa. A única evidência da deposição das nanopartículas é o ligeiro aumento da densidade de corrente em

baixos potenciais, devido à interação do hidrogênio com a superfície de Pt, e a leve diminuição da densidade de corrente no pico em 0,42 V vs. RHE, causada pela diminuição na superfície disponível de PANI adjacente às nanopartículas.¹⁹¹

A caracterização física do eletrodo de trabalho com Pt depositada foi realizada utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com um dispositivo disponível no IQSC/USP. A análise das fotos obtidas por MEV indicou que o tamanho médio das nanopartículas resultantes foi entre 100 nm e 200 nm, como pode ser observado na Figura 6.5.

Figura 6.5 – MEV do eletrodo de Au/PANI/Pt apresentando as nanopartículas de Pt depositadas sobre o filme de PANI. Tamanho médio das nanopartículas depositadas: entre 100 nm e 200 nm.

6.4 Eletrocatalise em eletrodos modificados com PANI

Durante a eletro-oxidação de moléculas como HCOOH, as oscilações em valores de corrente e/ou potencial emergem como uma resposta do sistema diante de um estado dinâmico composto por um processo autocatalítico e uma etapa de envenenamento (desativação) lenta, sendo este fenômeno capaz de servir como uma ferramenta útil no estudo do mecanismo de reações de eletroquímicas. A eletro-oxidação oscilatória de HCOOH é classificada como um

oscilador HN-NDR e este tipo de oscilador é conhecido por apresentar o perfil de potencial periódico em condições de corrente constante.^{194, 195}

No estudo do efeito do suporte de PANI na eletrocatalise dos eletrodos de Pt, a molécula de HCOOH foi escolhida pela disponibilidade de dados na literatura. Os resultados da eletro-oxidação de HCOOH 1 mol L⁻¹ são apresentados na Figura 6.6 para os eletrodos de Pt (a) e Au/PANI/Pt (b).

Figura 6.6 – Perfis voltamétrico e de massa obtidos para eletrodos de (a) Pt e (b) Au/PANI/Pt. Eletrólito: H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e HCOOH 1 mol L⁻¹. dE/dt = 50 mV s⁻¹. Filtro empregado na redução de ruído na curva (a) para o perfil de massa foi o “Adjacent-Averaging”, 10 pontos. Áreas dos eletrodos de trabalho normalizadas pela área ativa para o eletrodo de Pt, e pela área geométrica para os eletrodos modificados com PANI.

A eletro-oxidação de HCOOH, na Figura 6.6 (a), apresenta um perfil típico de voltamograma cíclico para o eletrodo de Pt. Na varredura direta, há uma longa faixa de potencial caracterizada por um perfil de baixa corrente, causado pela presença de CO_{ad} nos sítios ativos de Pt, levando ao bloqueio da superfície. Este processo é seguido por uma diminuição lenta na massa até que a varredura de potencial atinja 0,90 V vs. RHE, onde CO_{ad} é oxidado. Neste potencial, a massa diminui abruptamente devido à oxidação repentina do CO_{ad}, e a densidade de corrente aumenta como resultado da oxidação dessas espécies adsorvidas, liberando a superfície para que mais moléculas possam ser oxidadas. Após 1,05 V vs. RHE, há o aumento na variação de massa associada à formação de óxidos de Pt, estendendo-se até 1,50 V vs. RHE. Então, na varredura reversa, o perfil de massa varia lentamente como resultado do óxido de Pt formado anteriormente junto com HCOOH adsorvido, que é oxidado em 0,90 V vs. RHE, gerando um segundo pico de oxidação. Esse pico é seguido por uma diminuição abrupta de massa, devido à formação de mais CO_{ad}, que

bloqueia novamente os sítios de Pt, resultando no aumento lento da massa na superfície pelo acúmulo dessa espécie em baixos valores de potencial.

Os perfis voltamétricos e de massa durante a eletro-oxidação de HCOOH sobre nanopartículas de Pt, no eletrodo de Au/PANI/Pt, são mostrados na Figura 6.6 (b). A eletro-oxidação do HCOOH começa em potenciais baixos, perto de 0,10 V *vs.* RHE, e atinge valor de densidade de corrente 10 vezes maior do que antes da adição do orgânico, Figura 6.4 (b), para o mesmo eletrodo, Au/PANI/Pt. Ao mesmo tempo, o perfil de massa é semelhante entre os perfis de antes e depois da adição de HCOOH, para o mesmo eletrodo, indicando a prevalência do efeito volumétrico devido ao processo de compensação de cargas dentro do filme. Além disso, a razão entre os picos de oxidação nas varreduras direta e inversa para o mesmo eletrodo, Au/PANI/Pt, é de aproximadamente 1, enquanto que para o eletrodo de Pt a razão é de 0,26. O aumento na relação dos picos indica que o catalisador de Au/Pani/Pt é mais tolerante frente a adsorção de CO, que se adsorve fortemente sobre Pt bloqueando os sítios livres, na região de potencial avaliada.

6.5 Instabilidades dinâmicas durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas

Medidas galvanostáticas foram realizadas para a obtenção de séries temporais com oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de HCOOH sobre diferentes superfícies eletródicas, Pt e o eletrodo modificado Au/PANI/Pt. As séries temporais apresentadas na Figura 6.7 são parte dos resultados obtidos, e mostram trechos de séries temporais obtidas a corrente constante para os eletrodos de Pt e Au/PANI/Pt.

O surgimento de padrões nas séries temporais é observado para ambos os eletrodos de trabalho, Pt e Au/PANI/Pt, embora com diferenças significativas. A principal faixa de valores de potencial onde as oscilações podem ser observadas a corrente constante está representada região pela região cinza destacada na Figura 6.6 (a) e (b), para os dois eletrodos avaliados. As oscilações de potencial sobre o eletrodo de Pt, Figura 6.7 (a), possuem alta frequência (3,3 Hz), amplitude de 200 mV, pequena variação de massa por ciclo (menor que 6 ng cm^{-2}) e, o mais importante, estão fora de fase com a variação de massa (quando o potencial do eletrodo aumenta, a massa diminui).

Figura 6.7 – Séries temporais galvanostáticas durante a eletro-oxidação de HCOOH sobre (a) Pt, a $1,29 \text{ mA cm}^{-2}$, e (b) Au/PANI/Pt, a $0,28 \text{ mA cm}^{-2}$. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCOOH 1 mol L^{-1} . Filtro empregado na redução de ruído para o perfil de massa na curva (a) foi o “Adjacent-Averaging”, 5 pontos, e (b) “Adjacent-Averaging”, 50 pontos.

Já no eletrodo de Au/PANI/Pt, Figura 6.7 (b), as oscilações de potencial sobre nanopartículas de Pt possuem frequência muito menor (0,01 Hz), menor amplitude (cerca de 100 mV), maior variação de massa (cerca de 20 ng cm^{-2}) e estão em fase com as oscilações de massa (com o aumento do potencial de eletrodo, a massa também aumenta). A diferença no perfil de variação de massa junto com o comportamento oscilatório deve-se ao fluxo de íons no polímero, de acordo com a variação de potencial durante a medida, que se sobrepõe à variação de massa sobre a superfície das nanopartículas de Pt. Além disso, é interessante observar que a redução do início do pico de oxidação de HCOOH, Figura 6.6 (b), reflete-se no deslocamento da região das oscilações de potencial para menores valores de potencial. Em geral, existe uma alta dependência da origem e morfologia da superfície catalítica no comportamento das oscilações de potencial e massa durante a eletro-oxidação de HCOOH em Pt. A razão para esses dados estarem em desacordo com os dados publicados por Inzelt e Kertész (1997)¹⁷⁶ em seu trabalho deve-se provavelmente à alta rugosidade utilizada pelos autores em seu eletrodo de Pt (f entre 45 e 400), o que pode ter um efeito semelhante à incorporação do filme de PANI ao eletrodo de trabalho.²⁹

Para comparar o efeito do suporte nas superfícies de Pt, foram realizados experimentos de nanogravimetria em eletrodo de Pt com PANI eletrodepositada (Pt/PANI) pelo mesmo método utilizado para o eletrodo de Au e mesma espessura. A Figura 6.8 apresenta os perfis de potencial e massa obtidos durante a varredura galvanodinâmica durante a eletro-oxidação de HCOOH sobre o eletrodo de Pt/PANI. O perfil de corrente apresentado na Figura 6.8 ao longo da varredura galvanodinâmica durante a eletro-oxidação de HCOOH representa os valores de corrente que podem ser aplicadas ao sistema, nos quais oscilações de potencial podem ser observadas. Porém, as oscilações de potencial observadas para este sistema em modo galvanostático possuem frequência muito alta, e não foi possível observar dependência com a variação de massa, devido ao tempo de resposta necessário para estabilização do eletrodo da EQCN ser maior que o período entre cada valor máximo de potencial, durante as oscilações.

Figura 6.8 – Varredura galvanodinâmica obtida durante a eletro-oxidação de HCOOH sobre eletrodo de Pt/PANI. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCOOH 1 mol L^{-1} . $dI/dt = 1,5 \mu\text{A s}^{-1}$.

O perfil oscilatório obtido para o eletrodo de Pt/PANI, na Figura 6.8, apresentou perfil massa/corrente similar em comparação com o eletrodo de Au/Pani/Pt. As principais características das oscilações neste sistema são variações de massa e potencial com baixa frequência, alta amplitude e em fase entre Δm e E , e diminuição dos valores mínimos de potencial. Esses resultados corroboram o fato de que a compensação de cargas tem um efeito significativo nos perfis de massa e é altamente dependente do fluxo de ânions e cátions no suporte polimérico. No entanto, é interessante conhecer o efeito do suporte na dinâmica da adsorção de CO sobre Pt, pois eletrodos modificados com uma matrizes porosas e

nanopartículas são conhecidos por apresentarem uma maior eficiência na eletrocatalise de moléculas orgânicas pequenas. Planes et al. (2003),¹⁴⁰ em seu trabalho baseado em medidas de FTIR com H_3COH , propõem que o aumento da eficiência do catalisador de PANI se deve ao fato de que a presença desta é suficiente para mudar o mecanismo de oxidação da molécula, por uma via de oxidação que não envolva CO_{ad} , porém não há evidências espectroscópicas de que CO esteja ausente. Ainda assim, a maior atividade dos eletrodos baseados em PANI e a menor cobertura de CO_{ad} são fortes evidências de um mecanismo diferente para a eletro-oxidação de HCOOH .

Uma vez que as oscilações de potencial galvanostáticas observadas durante a eletro-oxidação de HCOOH sobre Pt possuem alta frequência e baixa amplitude de massa, o que torna a relação sinal-ruído alta e dificulta a observação dos resultados com detalhes, formaldeído (HCHO) foi utilizado como substrato orgânico para a investigação das instabilidades dinâmicas sobre Pt, Figura 6.9.

Figura 6.9 – Séries temporais galvanostáticas durante a eletro-oxidação de HCHO sobre Pt, a (a) $1,45 \text{ mA cm}^{-2}$ e (b) $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCHO 1 mol L^{-1} .

A eletro-oxidação de HCHO sobre Pt é também um oscilador do tipo HN-NDR e, por esse motivo, foi empregada com a finalidade de substituir HCOOH nos experimentos com Pt.^{194, 195} As séries temporais obtidas durante a eletro-oxidação de HCHO sobre Pt são apresentadas na Figura 6.9. A maior amplitude de potencial durante as oscilações resulta em uma maior variação de massa na superfície do eletrodo nanogravimétrico, diminuindo a relação sinal/ruído e tornando possível a observação da relação massa/potencial. Nota-se que, diferentemente dos eletrodos de Pt/PANI e Au/PANI/Pt, as oscilações de potencial são fora de fase com as oscilações de massa.

As características morfológicas observadas para os osciladores do tipo HN-NDR durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas sobre Pt em diferentes superfícies podem ser comparadas na Tabela 6.1. Os dados apresentados na Tabela 6.1 evidenciam como o efeito do suporte influencia as oscilações de potencial na variação de parâmetros como frequência, amplitude, e como a compensação de cargas representa majoritariamente a variação de massa durante as oscilações.

O trabalho de Planes et al. (2003)¹⁴⁰ mostrou que a presença do suporte de PANI impediu a formação de CO_{ad} durante a eletro-oxidação de metanol sobre a superfície de Pt. No entanto, para o HCOOH não há dados espectroscópicos suficientes para sustentar que há menos CO_{ad} sendo formado como intermediário na reação. No entanto, a diminuição do potencial de oxidação de HCOOH e a alta razão entre os picos de oxidação nas varreduras direta e inversa indicam uma forte tolerância dos catalisadores de PANI frente à adsorção de CO.

Tabela 6.1 – Comparação entre as características morfológicas das oscilações de potencial obtidas para diferentes eletrodos de Pt, durante a eletro-oxidação de HCHO e HCOOH.

	Pt+HCHO	Pt+HCOOH	Au/PANI/Pt+HCOOH
<i>Janela de potencial</i>	0,35 – 0,95 V vs. RHE	0,6 – 0,8 V vs. RHE	0,34 – 0,46 V vs. RHE
<i>Amplitude de potencial</i>	0,6 V	0,2 V	0,1 V
<i>Amplitude de massa</i>	10 ng cm ⁻²	6 ng cm ⁻²	20 ng cm ⁻²
<i>Frequência oscilatória</i>	0,4 – 0,7 Hz	3,3 Hz	0,01 Hz
<i>Relação potencial/massa</i>	Fora de fase	Fora de fase	Em fase

O surgimento de instabilidades dinâmicas como oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de HCOOH não depende exclusivamente da presença de CO_{ad}. No trabalho de Cuesta et al. (2011), a desidratação de HCOOH em Pt gera formiato adsorvido pelos dois

átomos de oxigênio, *bridged-bonded*, que pode seguir duas vias diferentes: *i*) redução de formiato a CO_{ad} , ou *ii*) desidratação de formiato e oxidação direta a CO_2 .³⁶ O mecanismo proposto pelos autores indica que o caminho direto, pelo intermediário reativo (formiato adsorvido), é a etapa lenta, que, juntamente com a etapa autocatalítica (promovida pela formação de Pt-OH e Pt-O), são elementos necessários para a emergência de dinâmica oscilatória nesses sistemas.^{36, 194} A possibilidade da existência de oscilações de potencial pela via de formação de formiato adsorvido, juntamente com os dados da literatura corroborando a baixa formação de CO_{ad} em eletrodos baseados em Pt-PANI, indicam que o mecanismo da eletro-oxidação de HCOOH sobre eletrodos modificados com PANI segue preferencialmente a via direta.

6.6 Efeito da compensação de carga da matriz polimérica

Para estabelecer a relação entre a interação iônica e eletrodos de PANI é importante avaliar a compensação de cargas neste catalisador. Durante a variação do potencial nas medidas de voltametria cíclica, a oxidação da PANI revela grupos imina carregados positivamente ao longo da estrutura. Esses grupos carregados forçam a inserção/expulsão de cátions e ânions para que se mantenha a eletroneutralidade dentro do filme. Tal processo é muito importante para várias aplicações devido à influência na degradação da densidade de energia que pode ocorrer, por exemplo, no caso da bateria de lítio, onde a participação majoritária de ânions no processo leva a diminuição na potência do dispositivo.¹³⁸

O efeito da compensação de cargas no filme polimérico pode ser estimado por meio da técnica de EQCN combinada com medidas de carga pela voltametria cíclica. O cálculo do fluxo de cargas positivas e negativas, e suas considerações, foi descrito na literatura por Varela, Torresi e Buttry (2000) e Maia et al (1996).^{138, 196} O cálculo é realizado por meio da derivação das equações de carga e massa, que podem ser obtidas pela integração do voltamograma cíclico e pela variação de massa durante a varredura de potencial, respectivamente. Os parâmetros de carga (q) e variação de massa (Δm), em função do potencial (E), podem ser descritos como se segue:

$$q(E) = -v_+ F \xi_{H^+}(E) - v_- F \xi_{A^-}(E) \quad (\text{Eq.7})$$

$$\Delta m(E) = W_{H^+} \xi_{H^+}(E) + W_{A^-} \xi_{A^-}(E) + W_S \xi_S(E) \quad (\text{Eq.8})$$

onde W_{H^+} é a massa molar do cátion H^+ (1 g mol^{-1}), W_{A^-} é a massa molar do ânion HSO_4^- (97 g mol^{-1} , assumindo apenas a primeira desprotonação com constante de dissociação alto, e desconsiderando a segunda desprotonação, com $K_a = 1,2 \cdot 10^{-2}$)¹⁹⁷, W_S é a massa molar do solvente H_2O (18 g mol^{-1}), W_{HA} é a massa molar do eletrólito H_2SO_4 (98 g mol^{-1}), ξ_{H^+} é o número de mols de prótons, ξ_{A^-} é o número de mols de ânions, ξ_S é o número de mols de solvente (em nmol cm^{-2}), ν_- é a carga molar do ânion (+1), ν_+ é a carga molar do cátion (-1), e F é a constante de Faraday ($96.486 \text{ C mol}^{-1}$).

Este tratamento é utilizado apenas para o sistema contendo eletrólito suporte (H_2SO_4) e o eletrodo de trabalho de Au/PANI para simplificação dos cálculos e redução das variáveis, como cátions e ânions presentes na solução. No caso mais simples, considera-se apenas o gradiente de espécies iônicas provenientes do eletrólito no cálculo do fluxo de espécies através do filme polimérico e utiliza-se como base os dados apresentados na Figura 6.4 (a). A carga (q) e o número de cátions (NH^+) e ânions (NA^-) se movendo para dentro e fora da estrutura da PANI podem ser representados em função do potencial (E) como se segue:

$$q(E) = -nF\xi_{H^+}(E) + nF\xi_{A^-}(E) \quad (\text{Eq.9})$$

$$NA^- = \frac{\Delta m(E)}{W_{HA}} + \frac{W_{H^+}}{W_{HA}} \frac{q(E)}{F} \quad (\text{Eq.10})$$

$$NH^+ = \frac{\Delta m(E)}{W_{HA}} + \frac{W_{A^-}}{W_{HA}} \frac{q(E)}{F} \quad (\text{Eq.11})$$

Isolando os números de mols de cátions (ξ_{H^+}) e ânions (ξ_{A^-}) na equação Eq.8, temos:

$$\xi_{H^+}(E) = -\frac{q(E)}{\nu_+ F} - \frac{\nu_- F}{\nu_+ F} \xi_{A^-}(E) \quad (\text{Eq.12})$$

$$\xi_{A^-}(E) = -\frac{\nu_+ F}{\nu_- F} \xi_{H^+}(E) - \frac{q(E)}{\nu_- F} \quad (\text{Eq.13})$$

Como resultado, o sistema a ser resolvido possui duas equações, de carga (Eq.7) e de variação de massa (Eq.3), com três parâmetros desconhecidos: número de mols de cátions (ξ_{H^+}), de ânions (ξ_{A^-}) e de solvente (ξ_S). Para resolver este sistema de equações, agrupamos as contribuições de cada íon com o solvente e obtemos:

(a) Agrupando as contribuições de ânions e solvente:

$$W_{A^-} \xi_{A^-}(E) + W_S \xi_S(E) = \Delta m(E) - W_{H^+} \xi_{H^+}(E)$$

$$= \Delta m(E) - W_{H^+} \left[-\frac{q(E)}{\nu_+ F} - \frac{\nu_- F}{\nu_+ F} \xi_{A^-}(E) \right]$$

$$= \Delta m(E) - \frac{W_{H^+}}{\nu_+ F} q(E) + W_{H^+} \frac{\nu_-}{\nu_+} \xi_{A^-}(E)$$

$$\text{Considerando } W_{A^-} + W_{H^+} = W_{HA}$$

$$W_{HA} = W_{A^-} \xi_{A^-}(E) - W_{H^+} \frac{\nu_-}{\nu_+} \xi_{A^-}(E) + W_S \xi_S(E) = \Delta m(E) + \frac{W_{H^+}}{\nu_+ F} q(E) \quad (\text{Eq.14})$$

$$\xi_{A^-}(E) + \frac{W_S}{W_{HA}} \xi_S(E) = \frac{\Delta m(E)}{W_{HA}} + \frac{W_{H^+}}{W_{HA}} \frac{q(E)}{\nu_+ F} \quad (\text{Eq.15})$$

(b) E agrupando as contribuições de cátions e solvente:

$$W_{H^+} \xi_{H^+}(E) + W_S \xi_S(E) = \Delta m(E) - W_{A^-} \xi_{A^-}(E)$$

$$= \Delta m(E) - W_{A^-} \left[-\frac{\nu_+ F}{\nu_- F} \xi_{H^+}(E) - \frac{q(E)}{\nu_- F} \right]$$

$$= \Delta m(E) - W_{A^-} \frac{\nu_+ F}{\nu_- F} \xi_{H^+}(E) + \frac{W_{A^-}}{\nu_- F} q(E)$$

$$W_{H^+} \xi_{H^+}(E) + W_S \xi_S(E) = \Delta m(E) + W_{A^-} \frac{\nu_+}{\nu_-} \xi_{H^+}(E) + \frac{W_{A^-}}{\nu_- F} q(E)$$

$$\text{Considerando } W_{A^-} + W_{H^+} = W_{HA}$$

$$W_{HA} = W_{H^+} \xi_{H^+}(E) - W_{A^-} \frac{\nu_+}{\nu_-} \xi_{H^+}(E) + W_S \xi_S(E) = \Delta m(E) + \frac{W_{A^-}}{\nu_- F} q(E) \quad (\text{Eq.16})$$

$$\xi_{H^+}(E) + \frac{W_S}{W_{HA}} \xi_S(E) = \frac{\Delta m(E)}{W_{HA}} - \frac{W_{A^-}}{W_{HA}} \frac{q(E)}{F} \quad (\text{Eq.17})$$

Como resultado do rearranjo das equações Eq.14 e Eq.16, temos como estimar os números de mols de cátions + solvente e ânions + solvente, durante a varredura de potencial para o eletrodo Au/PANI e avaliar o efeito da compensação de cargas nesse sistema.

Os números de mols estimados de cátions e ânions no eletrodo de Au/PANI são apresentados na Figura 6.10. A natureza das espécies em solução afeta fortemente o processo de compensação de carga, que tem influência na variação de massa em regime oscilatório. A Figura 6.10 evidencia como o fluxo de cátions e ânions estão relacionados às regiões de potencial onde ocorre a oxidação do polímero e a estrutura da PANI muda de leucoesmeraldina para esmeraldina, em 0,42 V vs. RHE. A mudança no estado oxidativo do

polímero é crucial para direcionar o fluxo de íons através da estrutura porosa deste. A direção negativa de ξ é referente à ejeção de íons, e a positiva, à incorporação de íons dentro do filme.

Figura 6.10 – Número de mols estimados de cátions + solvente e ânions + solvente, obtidos a partir do perfil voltamétrico do eletrodo de Au/PANI da Figura 6.4 (a). Eletrólito: H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

As contribuições de cátions e ânions apresentadas na Figura 6.10 mostram que de 0,05 a 0,42 V vs. RHE, com a PANI na estrutura leucoesmeraldina, neutra, o número de mols de cátions é positivo e estes são inseridos na matriz polimérica, enquanto o número de mols de ânions é próximo de zero. O tamanho pequeno do íon hidroxônio e a contribuição do solvente são responsáveis pelo número de mols positivo, pois estes são espécies pequenas e se movem facilmente pela estrutura polimérica, mesmo com o estado neutro da PANI. À medida que o potencial se aproxima de 0,42 V vs. RHE na varredura direta, a PANI é oxidada a esmeraldina, com seus grupos imina carregados positivamente, promovendo a repulsão dos cátions e atraindo ânions, o que causa a diminuição contínua do número de mols de cátions após 0,42 V vs. RHE. Enquanto isso, a partir de 0,42 V vs. RHE na varredura direta, o número de mols de ânions aumenta até 0,90 V vs. RHE, atraídos pela carga positiva no polímero e, na varredura reversa, diminui continuamente até zero, em baixos valores de potencial.

A Figura 6.11 traz a variação de carga em relação ao perfil de massa na solução contendo eletrólito e HCOOH , utilizando eletrodo de trabalho de Au/PANI, na faixa de potencial entre 0,05 e 0,90 V vs. RHE. A baixa eletro-oxidação de HCOOH sobre Au nesta

faixa de potencial resulta em uma variação insignificante de massa, apesar da grande variação de carga envolvida.

Figura 6.11 – (a) Perfil voltamétrico obtido para o eletrodo de Au/PANI na presença de HCOOH. (b) Carga resultante da integração da curva de corrente/potencial para o eletrodo de Au na presença de HCOOH. E (c) perfil de massa para o eletrodo de Au/PANI na ausência e presença de HCOOH. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCOOH 1 mol L^{-1} . $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Comparando a atividade nos eletrodos de Au/PANI, Au/PANI/Pt e Pt/PANI, é possível obter informações sobre a acessibilidade dos sítios de Pt às moléculas como HCOOH e HCHO ou outras moléculas orgânicas pequenas. A Figura 6.12 mostra os perfis de carga e massa dos eletrodos de Au/PANI e Au/PANI/Pt. À primeira vista, os processos superficiais afetam minimamente os perfis de carga e massa entre 0,05 e 0,9 V vs. RHE. A pequena

diminuição nos perfis de carga e massa em potenciais elevados deve-se à imobilização das nanopartículas de Pt que diminuem os sítios carregados na estrutura da PANI. O baixo efeito nos perfis de massa e carga pode ser um sinal da baixa massa de Pt depositada no filme ou da dificuldade do acesso às nanopartículas Pt no polímero pelas moléculas orgânicas.

Figura 6.12 – (a) Carga resultante da integração dos perfis voltamétricos para os eletrodos de Au/PANI e Au/PANI/Pt, e (b) respectivos perfis de massa, obtidos da Figura 6.4 (a). Eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A forma estacionária da voltametria cíclica e o perfil de massa para eletrodos de Pt e Pt/PANI são apresentados na Figura 6.13, na ausência e presença de HCOOH . A região de hidrogênio em Pt apresenta os picos característicos de adsorção e dessorção de hidrogênio, enquanto que o eletrodo de Pt/PANI apresenta os picos característicos de oxidação/redução da PANI e ausência dos mesmos picos. Isso indica a alta cobertura de Pt pelo filme de PANI e leva a uma situação semelhante a do eletrodo de Au/PANI/Pt, como observado na Figura 6.4 (b). No entanto, o eletrodo de Pt/PANI tem uma atividade maior para a eletro-oxidação de

HCOOH na faixa de potencial avaliada, e o perfil de corrente torna-se semelhante ao do eletrodo de Au/PANI/Pt, na Figura 6.6 (b). É notável o aumento de atividade e a variação de massa no eletrodo de Pt/PANI. E o aumento das densidades de corrente no eletrodo de Pt/PANI está relacionado à diminuição no início da oxidação de HCOOH.

Figura 6.13 – Perfis (a) voltamétrico e (b) de massa obtidos para eletrodos de Pt e Pt/PANI, na ausência de HCOOH. Perfis (c) voltamétrico e (d) de massa obtidos para eletrodos de Pt e Pt/PANI na presença de HCOOH. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCOOH 1 mol L^{-1} . $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Polímeros condutores com diferentes estruturas, funcionalidades químicas e propriedades eletrônicas podem exibir efeitos semelhantes nas propriedades eletrocatalíticas de eletrodos modificados com nanopartículas de Pt depositadas. Com base em aplicações emergentes da dinâmica oscilatória durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, é importante estudar a cinética dessas reações em diferentes superfícies e o efeito promotor em combinação com diferentes suportes.

6.7 Conclusões

Neste capítulo, a utilização de um polímero condutor orgânico mostrou que este é mais do que apenas um suporte inerte. A utilização da PANI proporciona também a diminuição da resistência à transferência de carga durante a oxidação de ácido fórmico devido à sua fase esmeraldina protonada altamente condutora. A partir dos resultados obtidos, conclui-se que:

- a) Os eletrodos modificados com PANI apresentam propriedades interessantes para a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, como maiores densidades de corrente e diminuição do início do potencial de oxidação. A redução do início da oxidação de HCOOH mostra que o suporte de PANI aumenta a resistência do catalisador de Pt frente a adsorção de CO;
 - b) As oscilações de potencial são altamente influenciadas pelos processos volumétricos dentro da matriz polimérica e a variação de massa durante as oscilações é dominada pelo processo de compensação de carga;
 - c) As séries temporais de oscilações de potencial, juntamente com dados da literatura corroborando a baixa formação de CO_{ad} em eletrodos baseados em PANI, indicam que o mecanismo de oxidação de HCOOH nessas condições segue a via indireta, por meio do intermediário reativo, formiato adsorvido;
 - d) O processo volumétrico, de aumento e diminuição de volume de acordo com o potencial aplicado ao eletrodo polimérico, pode ser considerado no *design* de atuadores auto-oscilantes, transformando energia de reações eletroquímicas em energia potencial em dispositivos autônomos;
 - a) As medidas com EQCN mostraram que as variações de massa em condições oscilatórias são determinadas majoritariamente pelo fenômeno de compensação de cargas dentro do filme polimérico. Porém, a oxidação da molécula orgânica é responsável pela variação majoritária de carga no mesmo.
-

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Este capítulo resume as conclusões parciais obtidas em todos os capítulos apresentados anteriormente em uma conclusão geral e apresenta as perspectivas futuras deste trabalho.

7.1 Conclusões

As diferenças entre as energias de adsorção resultantes das mudanças nas propriedades eletrônicas das diferentes superfícies catalíticas afetam a cinética da formação dos intermediários de glicose e outras moléculas orgânicas pequenas, levando a diferentes mecanismos de reação e densidades de corrente de oxidação.

A eletro-oxidação de glicose sobre Pt e Au apresentou altas taxas de reação em meio alcalino e oscilações de potencial de alta amplitude, longa duração e estabilidade e por uma ampla faixa de valores de corrente. Em meio ácido sobre Pt, as taxas de reação foram baixas devido à menor formação de óxidos metálicos na superfície, refletindo em oscilações de potencial instáveis e de menor duração. Sobre eletrodo de Cu, mesmo auxiliada pela maior formação de óxidos em meio alcalino, a reação apresentou uma diminuição nas taxas de corrente obtidas por voltametria cíclica após a adição de glicose, podendo representar uma competição por sítios de Cu entre moléculas de glicose e íons OH^- .

A utilização do polímero condutor polianilina (PANI) como suporte para nanopartículas de Pt levou luz ao entendimento do efeito deste nas oscilações de potencial em sistemas aplicados, por exemplo, em células a combustível. Os eletrodos modificados com PANI apresentaram propriedades interessantes para a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, como maiores densidades de corrente e diminuição do início do potencial de oxidação em acordo com dados da literatura que discutem sobre o aumento da resistência desses catalisadores frente à adsorção de CO. A diminuição do *onset* de potencial deslocou a região de oscilações de potencial para valores menores, e os processos volumétricos dentro da matriz polimérica e a variação de massa, ambos durante as oscilações, são dominados pelo processo de compensação de carga, responsável pela inserção e expulsão de íons no polímero de acordo com o potencial ou corrente aplicados. Por isso, o processo volumétrico pode ser utilizado no designe de atuadores auto-oscilantes, transformando química em energia potencial em dispositivos autônomos.

Do ponto de vista mecanístico, de acordo com a literatura, o mecanismo de oxidação de glicose sobre Pt, Au e Cu é similar, porém, a resposta observada sobre controle de corrente/potencial é bem diferente. A presença de intermediários como δ -gluconolactona e seus derivados, fortes adsorbatos em Pt e Au, pode ser a chave para a emergência de oscilações de potencial utilizando esses materiais como catalisadores. No entanto, a baixa energia de adsorção sobre Cu nos potenciais avaliados fez com que não fosse possível obter as

condições necessárias para a emergência de instabilidades cinéticas com este catalisador. Além disso, as características das oscilações sobre Pt e Au sugerem uma diversidade de espécies superficiais desativadoras ou venenos no catalisador devido às diferentes regiões de potencial onde os padrões podem ser observados. Ainda, a baixa formação de CO_{ad} em eletrodos baseados em PANI, indica que o mecanismo envolvido na oxidação de ácido fórmico pode seguir a via direta, por meio do intermediário reativo, formiato adsorvido, que também é um forte adsorbato e pode resultar nas oscilações de potencial observadas.

As implicações da cinética oscilatória reportada incluem benefícios potenciais na conversão de energia e sistemas de detecção, principalmente devido à propriedade de auto-limpeza da superfície do eletrodo devido às oscilações visitarem valores altos de potencial, onde é possível oxidar espécies orgânicas que bloqueiam a superfície e desativam o catalisador.

7.2 Perspectivas

O entendimento do comportamento complexo em sistemas eletroquímicos avança cada vez mais e nos mostra que a presença de instabilidades cinéticas não deve ser ignorada, pois pode servir como importante ferramenta na elucidação de mecanismos reacionais quando outras técnicas não são suficientes.

Além disso, a propriedade de moléculas orgânicas de apresentarem cinética não-linear em determinadas condições operacionais pode ser um importante fator a se considerar no desenvolvimento de sistemas mais eficientes e com maior tempo de vida. A curva de densidade de potência de uma célula a combustível hipotética mostra que o processo de auto-limpeza do eletrodo de trabalho leva a um aumento considerável na eficácia do dispositivo e traz luz a uma nova perspectiva de aplicação deste fenômeno em dispositivos comerciais.

Muito trabalho deve ser realizado nesta linha de pesquisa até que seja obtido um perfil completo desses sistemas e uma visão geral possa ser utilizada para a construção de modelos genéricos de estudo aplicando-se o comportamento complexo intrínseco de diversas reações de moléculas orgânicas pequenas.

Os conhecimentos adquiridos durante o desenvolvimento deste trabalho foram importantes por introduzir em nosso grupo os conceitos de atuadores e dispositivos biomiméticos. Atualmente, estes dispositivos são controlados externamente, porém, o uso de reações eletroquímicas oscilatórias pode direcionar o sistema em um movimento autônomo auto-organizado.

7.3 Trabalhos publicados ou no prelo relacionados a esta tese

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, p. H603-H607, **2017**.

Ferreira, G. C. A.; Benaudia, D.; Varela, H. Complex oscillatory kinetics in the electro-oxidation of glucose on platinum. **2018**.

Ferreira, G. C. A.; Varela, H. Self-organized surface and volumetric phenomena at polyaniline supported electrocatalysts. **2018**.

Detille, L. M.; **Ferreira, G. C. A.;** Varela, H. Activation energy in the electro-oxidation of glucose on platinum, gold and copper. **2018**.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. São Paulo: EdUSP, 2005. 2ª ed, 224 p.
2. VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a Combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, v. 15, p. 28-34, 2002.
3. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a Combustível: Uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v. 12, p. 268-272, 1989.
4. GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, p. 262-266, 2000.
5. WANG, Y.; CHEN, K. S.; MISHLER, J.; CHO, S. C.; ADROHER, X. C. A review of polymer electrolyte fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, p. 981-1007, 2011.
6. KRISCHER, K. Principles of Temporal and Spatial Pattern Formation in Electrochemical Systems. In: CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O'M.; WHITE, R. E. (Ed.) **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: Springer, 1999. 1st ed, p. 1-142.
7. VARELA, H. Da parte para o todo: Auto-organização dinâmica em sistemas físico-químicos. **Ciência e Cultura: Química**, v. 63, p. 23-25, 2011.
8. TAYLOR, A. F. Mechanism and Phenomenology of an oscillating chemical reaction. **Progress in Reaction Kinetics and Mechanism**, v. 27, p. 247-325, 2002.
9. KOPER, M. T. M. Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems. In: PRIGOGINE, I.; RICE, S. A. (Ed.) **Advances in Chemical Physics**. New Jersey: John Wiley & Sons, 1996. 1st ed, v. 92, p. 161-298.
10. VARELA, H.; KRISCHER, K. Nonlinear phenomena during electrochemical oxidation of hydrogen on platinum electrodes. **Catalysis Today**, v. 70, p. 411-425, 2001.
11. KRISCHER, K.; VARELA, H. Oscillations and other dynamic instabilities. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Ed.) **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. 1st ed, p. 679-701.
12. DELMONDE, M. V. F.; SALLUM, L. F.; PERINI, N.; GONZALEZ, E. R.; SCHLÖEGL, R.; VARELA, H. The electrocatalytic efficiency of the oxidation of small organic molecules under oscillatory regime. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 22365-22376, 2016.
13. LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A.; VARELA, H. Potential oscillations in a proton exchange membrane fuel cell with a Pd-Pt/C anode. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 84-89, 2011.
14. VARELA, H.; DELMONDE, M. V. F.; ZÜLKE, A. A. The oscillatory electrooxidation of small organic molecules. In: MAIYALAGAN, T.; SAJI, V. S. (Ed.) **Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells: Fundamentals and Recent Advancements**. Weinheim: Wiley-VCH, 2017. 1st ed, p. 145-163.
15. FERREIRA, G. C. A.; BATISTA, B. C.; VARELA, H. Experimental assessment of the sensitiveness of an electrochemical oscillator towards chemical perturbations. **Plos One**, v. 7, p. e50145-e50155, 2012.

-
16. INZELT, G.; KERTESZ, V.; LANG, G. Simultaneous oscillations of the surface mass and potential in the course of the galvanostatic oxidation of 2-propanol. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 6104-6106, 1993.
17. SITTA, E.; VARELA, H. Beta oscillations in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum. **Electrocatalysis**, v. 1, p. 19-21, 2010.
18. OLIVEIRA, C. P.; LUSSARI, N. V.; SITTA, E.; VARELA, H. Oscillatory electro-oxidation of glycerol on platinum. **Electrochimica Acta**, v. 85, p. 674-679, 2012.
19. ZHANG, L.-J.; XIE, Q.-J.; YAO, S.-Z. EQCM study on the potential oscillations during galvanostatic oxidation of glucose, galactose and ethanol. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 21, p. 977-981, 2005.
20. NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. The dual pathway in action: decoupling parallel routes for CO₂ production during the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 8294-8298, 2012.
21. ZÜLKE, A. A.; VARELA, H. The effect of temperature on the coupled slow and fast dynamics of an electrochemical oscillator. **Scientific Reports**, v. 6, p. 24553-24561, 2016.
22. PERINI, N.; BATISTA, B. C.; ANGELO, A. D. C.; EPSTEIN, I. R.; VARELA, H. Long-lasting oscillations in the electro-oxidation of formic acid on PtSn intermetallic surfaces. **ChemPhysChem**, v. 15, p. 1753-1760, 2014.
23. DELMONDE, M. V. F.; NASCIMENTO, M. A.; NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. Production of volatile species during the oscillatory electro-oxidation of small organic molecules. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 17699-17709, 2014.
24. MOTA, A.; LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. Complex oscillatory response of a PEM fuel cell fed with H₂/CO and oxygen. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, p. B1301-B1304, 2010.
25. NOGUEIRA, J. A.; ARIAS, I. K. P.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; VIDAKOVIC-KOCH, T.; VARELA, H.; SUNDMACHER, K. Autonomous voltage oscillations in a direct methanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 212, p. 545-551, 2016.
26. HANKE-RAUSCHENBACH, R.; MANGOLD, M.; SUNDMACHER, K. Nonlinear dynamics of fuel cells: a review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 27, p. 23-52, 2011.
27. BI, W.; HE, Y.; CABRAL, M. F.; VARELA, H.; YANG, J.; JIANG, R.; GAO, Q. Oscillatory electro-oxidation of thiosulfate on gold. **Electrochimica Acta**, v. 133, p. 308-315, 2014.
28. FERREIRA, G. C. A. **Efeito do ânion TFMSA na eletro-oxidação oscilatória de metanol sobre platina**. 2012. 52 f. Monografia (Bacharelado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
29. TIAN, M.; CONWAY, B. E. Electrocatalysis in oscillatory kinetics of anodic oxidation of formic acid: At Pt; nanogravimetry and voltammetry studies on the role of reactive surface oxide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 616, p. 45-56, 2008.
-

-
30. TIAN, M.; CONWAY, B. E. Phenomenology of oscillatory electro-oxidation of formic acid at Pd: role of surface oxide films studied by voltammetry, impedance spectroscopy and nanogravimetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, p. 176-189, 2005.
31. SELAND, F.; TUNOLD, R.; HARRINGTON, D. A. Impedance study of formic acid oxidation on platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6851-6864, 2008.
32. LÁNG, G. G.; SEO, M.; HEUSLER, K. E. Simultaneous oscillations of surface energy, superficial mass and electrode potential in the course of galvanostatic oxidation of formic acid. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, p. 347-353, 2005.
33. KIM, D.; KIM, K. J. Ionic polymer-metal composite actuators exhibiting self-oscillation. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 137, p. 129-134, 2007.
34. INZELT, G.; KERTÉSZ, V. Experimental evidence for the periodical changes of the amount of chemisorbed species accompanying the potential oscillations produced in the course of galvanostatic oxidation of formic acid on platinum. **Electrochimica Acta**, v. 38, p. 2385-2386, 1993.
35. CUESTA, A.; ESCUDERO, M.; LANOVA, B.; BALTRUSCHAT, H. Cyclic Voltammetry, FTIRS, and DEMS Study of the Electrooxidation of Carbon Monoxide, Formic Acid, and Methanol on Cyanide-Modified Pt(111) Electrodes. **Langmuir**, v. 25, p. 6500-6507, 2009.
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, p. 20091-20095, 2011.
37. BATISTA, B. C.; VARELA, H. Open circuit interaction of formic acid with oxidized Pt surfaces: experiments, modeling and simulations. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 18494-18500, 2010.
38. 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, p. 234701 1-9, 2014.
39. NAGAO, R.; SITTA, E.; VARELA, H. Stabilizing nonstationary electrochemical time series. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 22262-22268, 2010.
40. KATZ, E.; BUCKMANN, A. F.; WILLNER, I. Self-powered enzyme-based biosensors. **Journal of American Chemical Society**, v. 123, p. 10752-10753, 2001.
41. LI, C.; WANG, H.; YAMAUCHI, Y. Electrochemical deposition of mesoporous Pt-Au alloy films in aqueous surfactant solutions: towards a highly sensitive amperometric glucose sensor. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, p. 2242-2246, 2013.
42. WANG, J. Electrochemical glucose biosensors. **Chemical Reviews**, v. 108, p. 814-825, 2008.
43. KARRA, S.; WOOTEN, M.; GRIFFITH, W.; GORSKI, W. Morphology of gold nanoparticles and electrocatalysis of glucose oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 218, p. 8-14, 2016.
44. LIU, A.; REN, Q.; XU, T.; YUAN, M.; TANG, W. Morphology-controllable gold nanostructures on phosphorus doped diamond-like carbon surfaces and their electrocatalysis for glucose oxidation. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 162, p. 135-142, 2012.
-

-
45. TANAKA, Y.; MORISHIMA, K.; SHIMIZU, T.; KIKUSHI, A.; YAMATO, M.; OKANOBE, T.; KITAMORI, T. An actuated pump on-chip powered by cultured cardiomyocytes. **Lab on a Chip**, v. 6, p. 362-368, 2006.
46. MACVITTIE, K.; HALÁMEK, J.; HALÁMKOVA, L.; SOUTHCOTT, M.; JEMISON, W. D.; LOBEL, L.; KATZ, E. From “cyborg” lobsters to a pacemaker powered by implantable biofuel cells. **Energy Environmental Science**, v. 6, p. 81-85, 2013.
47. TOGHILL, K. E.; COMPTON, R. G. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: a perspective and an evaluation. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 5, p. 1246-1301, 2010.
48. VADDIRAJU, S.; TOMAZUS, I.; BURGUESS, D. J.; JAIN, F. C.; PAPADIMITRAKOPOLULOS, F. Emerging synergy between nanotechnology and implantable biosensors: a review. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, p. 1553-1565, 2010.
49. HABRIOUX, A.; SERVAT, K.; TINGRY, S.; KOKOH, B. Performances of enzymatic glucose/O₂ biofuel cells. In: BERNARDES, M. A. S. (Ed.) **Biofuel's Engineering Process Technology**. London: IntechOpen, 2011. 1st ed, p. 467-492.
50. DU TOIT, H.; DI LORENZO, M. Glucose oxidase directly immobilized onto highly porous gold electrodes for sensing and fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v. 138, p. 86-92, 2014.
51. ZHANG, L.-J.; XIE, Q.-J.; YAO, S.-Z. EQCM study on the potential oscillations during galvanostatic oxidation of glucose, galactose and ethanol. **Acta Physicochimica Sinica**, v. 21, p. 977-981, 2005.
52. PARK, S.; BOO, H.; CHUNG, T. D. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 556, p. 46-57, 2006.
53. LOEB, W. *Not Avaluable*. **Biochemische Zeitschrift**, v. 17, p. 132, 1909.
54. SLAUGHTER, G.; SUNDAY, J. A membraneless single compartment abiotic glucose fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 261, p. 332-336, 2014.
55. BROUZGOU, A.; TSIKARAS, P. Electrocatalysis for glucose electrooxidation reaction: a review. **Topics in Catalysis**, v. 58, p. 1311-1327, 2015.
56. HOLADE, Y.; SERVAT, K.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, K. B. Selective nanomaterials for glucose-to-gluconate oxidation in an electrochemical energy converter: cogenerating organic electrosynthesis. **ECS Transactions**, v. 77, p. 1547-1557, 2017.
57. HOLADE, Y.; SERVAT, K.; NAPPORN, T. W.; MORAIS, C.; BERJEAUD, J.-M.; KOKOH, K. B. Highly selective oxidation of carbohydrates in an efficient electrochemical energy converter: cogenerating organic electrosynthesis. **ChemSusChem**, v. 9, p. 252-263, 2016.
58. PASTA, M.; LA MANTIA, F.; RUFFO, R.; PERI, F.; DELLA PINA, C.; MARI, C. M. Optimizing operating conditions and electrochemical characterization of glucose–gluconate alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 1273-1278, 2011.
-

-
59. TOGHILL, K. E.; COMPTON, R. G. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: a perspective and an evaluation. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 5, p. 1246-1301, 2010.
60. NAPPORN, T. W.; LABORDE, H.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Electro-oxidation of C1 molecules at Pt-based catalysts highly dispersed into a polymer matrix: effect of the method of preparation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 404, p. 153-159, 1996.
61. KELAIPOPOULOU, A.; PAPOUTSIS, A.; KOKKINIDIS, G.; NAPPORN, T. W.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Electrooxidation of β -D(+)-glucose on bare and u.p.d. modified platinum particles dispersed in polyaniline. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, p. 101-107, 1999.
62. 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, p. H603-H607, 2017.
63. VASSILYEV, Y. B.; KHAZOVA, O. A.; NIKOLAEVA, N. N. Kinetics and mechanism of glucose electrooxidation on different electrode-catalyst: Part I: Adsorption and oxidation on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 196, p. 105-125, 1985a.
64. VASSILYEV, Y. B.; KHAZOVA, O. A.; NIKOLAEVA, N. N. Kinetics and mechanism of glucose electrooxidation on different electrode-catalyst: Part II. Effect of the nature of the electrode and the electrooxidation mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 196, p. 127-144, 1985b.
65. KOKOH, K. B.; LEGER, J.-M.; BEDEN, B.; LAMY, C. "On line" chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of D-glucose on Pt, Au and adatoms modified Pt electrodes - Part I acid and neutral medium. **Electrochimica Acta**, v. 37, p. 1333-1342, 1992a.
66. KOKOH, K. B.; LÉGER, J. M.; BEDEN, B.; HUSER, H.; LAMY, C. "On line" chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of D-glucose on pure and adatoms modified Pt and Au electrodes – Part II alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 37, p. 1909-1918, 1992b.
67. HSIAO, M. W.; ADZIC, R. R.; YEAGER, E. B. Electrochemical oxidation of glucose on single crystal and polycrystalline gold surfaces in phosphate buffer. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, p. 759-767, 1996.
68. BURKE, L. D. Premonolayer oxidation and its role in electrocatalysis. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1841-1848, 1994.
69. ERNST, S.; HEITBAUM, J.; HAMANN, C. H. The electrooxidation of glucose in phosphate buffer solutions: Part I. Reactivity and kinetics below 350 mV/RHE. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 100, p. 173-183, 1979.
70. RAO, M. L. B.; DRAKE, R. F. Studies of electrooxidation of dextrose in neutral media. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 116, p. 334-337, 1969.
71. SKOU, E. The electrochemical oxidation of glucose on platinum: I. The oxidation in 1M H₂SO₄. **Electrochimica Acta**, v. 22, p. 313-318, 1977.
72. BAI, Y.; YANG, W.; SUN, Y.; SUN, C. Enzyme-free glucose sensor based on a three-dimensional gold film electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, p. 471-476, 2008.
-

-
73. 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, p. 189-193, 2005.
74. WANG, J.; GONG, J.; XIONG, Y.; YANG, J.; GAO, Y.; LIU, Y.; LU, X.; TANG, Z. Shape-dependent electrocatalytic activity of monodispersed gold nanocrystals toward glucose oxidation. **Chemical Communications**, v. 47, p. 6894-6896, 2011.
75. 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, p. 701-709, 1996.
76. LEE, J.; SAHA, B.; VLACHOS, D. G. Pt catalysts for efficient aerobic oxidation of glucose to glucaric acid in water. **Green Chemistry**, v. 18, p. 3815-3822, 2016.
77. ORTON, D.; SCOTT, D. Temperature dependence of an abiotic glucose/air alkaline fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 295, p. 92-98, 2015.
78. RAPOPORT, B. I.; KEDZIERSKI, J. T.; SARPESHKAR, R. A glucose fuel cell for implantable brain-machine interfaces. **Plos One**, v. 7, p. e38436-e38450, 2012.
79. TONDA-MIKIELA, P.; NAPPORN, T. W.; MORAES, C.; SERVAT, K.; CHEN, A.; KOKOH, K. B. Synthesis of gold-platinum nanomaterials using bromide anion exchange-synergistic electroactivity toward CO and glucose oxidation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, p. H828-H833, 2012.
80. HEBIÉ, S.; NAPPORN, T. W.; MORAIS, C.; KOKOH, K. B. Size-Dependent Electrocatalytic Activity of Free Gold Nanoparticles for the Glucose Oxidation Reaction. **ChemPhysChem**, v. 17, p. 1454-1462, 2016.
81. BONFATTI, F.; FERRO, S.; LAVEZZO, F.; MALACARNE, M.; LODI, G.; DE BATTISTI, A. Electrochemical Incineration of glucose as a model organic substrate I. Role of the electrode material. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, p. 2175-2179, 1999.
82. LAREW, L. A.; JOHNSON, D. C. Concentration dependence of the mechanism of glucose oxidation at gold electrodes in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 262, p. 167-182, 1989.
83. BOLZAN, A. E.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. On the electrochemical oxidation of glucose: identification of volatile products by on-line mass spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 134, p. 3052-3058, 1987.
84. HABRIOUX, A.; SERVAT, K.; GIRARDEAU, T.; GUÉRIN, P.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, K. B. Activity of sputtered gold particles layers towards glucose electrochemical oxidation in alkaline medium. **Current Applied Physics**, v. 11, p. 1149-1152, 2011.
85. HEBIÉ, S.; HOLADE, Y.; MAXIMOVA, K.; SENTIS, M.; DELAPORTE, P.; KOKOH, K. B.; NAPPORN, T. W.; KABASHIN, A. V. Advanced electrocatalysts on basis of bare Au nanomaterials for biofuel cell applications. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 6489-6496, 2015.
86. HEBIÉ, S.; HOLADE, Y.; SERVAT, K.; KOKOH, K. B.; NAPPORN, T. W. Electrochemical Reactivity at Free and Supported Gold Nanocatalysts Surface. In: MISHRA, N. K. (Ed.) **Catalytic Application of Nano-Gold Catalysts**. London: IntechOpen, 2016. 1st ed, p. 101-130.
-

-
87. HEBIE, S.; KOKOH, K. B.; SERVAT, K.; NAPPORN, T. W. Shape-dependent electrocatalytic activity of free gold nanoparticles toward glucose oxidation. **Gold Bulletin**, v. 46, p. 311-318, 2013.
88. HEBIE, S.; CORNU, L.; NAPPORN, T. W.; ROUSSEAU, J.; KOKOH, K. B. Insight on the Surface Structure Effect of Free Gold Nanorods on Glucose Electrooxidation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 9872-9880, 2013.
89. ERNST, S.; HEITBAUM, J.; HAMANN, C. H. The Electrooxidation of Glucose in Phosphate Buffer Solutions: Kinetics and Reaction Mechanism. **Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 84, p. 50-55, 1980.
90. ADZIC, R. R.; HSIAO, M. W.; YEAGER, E. B. Electrochemical oxidation of glucose on single crystal gold surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 260, p. 475-485, 1989.
91. KOKOH, K. B.; ALONSO-VANTE, N. Electrocatalytic oxidation of lactose on gold nanoparticle modified carbon in carbonate buffer. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 147-151, 2006.
92. HSIAO, M. W.; ADZIC, R. R.; YEAGER, E. B. The effects of adsorbed anions on the oxidation of D-glucose on gold single crystal electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 37, p. 357-363, 1992.
93. AOUN, S. B.; BANG, G. S.; KOGA, T.; NONAKA, Y.; SOTOMURA, T.; TANIGUCHI, I. Electrocatalytic oxidation of sugars on silver-UPD single crystal gold electrodes in alkaline solutions. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 317-320, 2003.
94. RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Electrocatalysis on gold. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 13583-13594, 2014.
95. BELGSIR, E. M.; BOUHIER, E.; ESSIS YEL, H.; KOKOH, K. B.; BEDEN, B.; HUSER, H.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Electrosynthesis in aqueous medium: a kinetic study of the electrocatalytic oxidation of oxygenated organic molecules. **Electrochimica Acta**, v. 36, p. 1157-1164, 1991.
96. LUO, M. Z.; BALDWIN, R. P. Characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 387, p. 87-94, 1995.
97. MARIOLI, J.; KUWANA, T. Electrochemical characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 37, p. 1187-1197, 1992.
98. BURKE, L. D.; COLLINS, J. A.; MURPHY, M. A. Redox and electrocatalytic activity of copper in base at unusually low, premonolayer potentials. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 4, p. 34-41, 1999.
99. COUTINHO, C. F. B.; COUTINHO, L. F. M.; MAZO, L. H. Estudo do comportamento eletroquímico de substâncias complexantes utilizando eletrodo de cobre. **Química Nova**, v. 32, p. 228-233, 2009.
100. SEXTON, B. A.; HUGHES, A. E. A comparison of weak molecular adsorption of organic molecules on clean copper and platinum surfaces. **Surface Science**, v. 140, p. 227-238, 1984.
101. BURKE, L. D.; SHARNA, R. Surface active state involvement in electrocatalytic reductions at copper in acid solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 1119-1128, 2007.
-

-
102. HORI, Y.; TAKAHASHI, I.; KOGA, O.; HOSHI, N. Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 199, p. 39-47, 2003.
103. HORI, Y. Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes. In: VAYENAS, C. G.; WHITE, R. E.; GAMBOA-ALDECO, M. E. (Ed.) **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: Springer, 2008. 1st ed, p. 89-189.
104. ZADEII, J. M.; MARIOLI, J.; KUWANA, T. Electrochemical detector for liquid chromatographic determination of carbohydrates. **Analytical Chemistry**, v. 63, p. 649-653, 1991.
105. DANAEI, I.; JAFARIAN, M.; FOROUZANDEH, F.; GOBAL, F.; MAHJANI, M. G. Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4367-4366, 2008.
106. YEO, I.-H.; JOHNSON, D. C. Electrochemical response of small organic molecules at nickel-copper alloy electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 495, p. 110-119, 2001.
107. YEO, I.-H.; JOHNSON, D. C. Anodic response of glucose at copper based alloy electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 484, p. 157-163, 2000.
108. SWITZER, J. A.; MAUNE, B. M.; RAUB, E. R.; BOHANNAN, E. W. Negative differential resistance in electrochemically self-assembled layered nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 395-398, 1999.
109. LIN, J.; MA, D. Realization of negative differential resistance and switching devices based on copper phthalocyanine by the control of evaporation rate. **Organic Electronics**, v. 10, p. 275-279, 2009.
110. JOANNI, E.; GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. Co-eletrodeposição oscilatório de cobre e estanho. **Química Nova**, v. 31, p. 1444-1449, 2008.
111. MOFFAT, T. P.; JOSELL, D. Extreme bottom-up superfilling of through-silicon-vias by Damascene processing: suppressor disruption, positive feedback and Turing patterns. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, p. D208-D216, 2012.
112. NAKANISHI, S.; SAKAI, S.-I.; NAGAI, T.; NAKATO, Y. Macroscopically uniform nanoperiod alloy multilayers formed by coupling of electrodeposition with current oscillations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 1750-1755, 2005a.
113. NAKANISHI, S.; SAKAI, S.-I.; NISHIMURA, K.; NAKATO, Y. Layer-by-layer electrodeposition of copper in the presence of o-phenanthroline, caused by a new type of hidden NDR oscillation with the effective electrode surface area as the key variable. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 18846-18851, 2005b.
114. HAI, N. T. M.; ODERMATT, J.; GRIMAUDO, V.; KRÄMER, K. W.; FLUEGEL, A.; ARNOLD, M.; MAYER, D.; BROEKMANN, P. Potential oscillations in galvanostatic Cu electrodeposition: antagonistic and synergistic effects among SPS, chloride, and suppressor additives. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 6913-6924, 2012.
115. SCHALTIN, S.; BINNEMANS, K.; FRANSAER, J. Oscillating electrochemical reaction in copper-containing imidazolium ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 15448-15454, 2011.
-

-
116. KISS, I. Z.; KAZSU, Z.; GÁSPÁR, V. Scaling relationship for oscillating electrochemical systems: dependence of phase diagram on electrode size and rotation rate. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 7669-7677, 2009.
117. KISS, I. Z.; PELSTER, L. N.; WICKRAMASINGHE, M.; YABLONSKY, G. S. Frequency of negative differential resistance electrochemical oscillators: theory and experiments. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 5720-5728, 2009.
118. CABELLO, G.; DAVOGLIO, R. A.; HARTL, F. W.; MARCO, J. F.; PEREIRA, E. C.; BIAGGIO, S. R.; VARELA, H.; CUESTA, A. Microwave-Assisted Synthesis of Pt-Au Nanoparticles with Enhanced Electrocatalytic Activity for the Oxidation of Formic Acid. **Electrochimica Acta**, v. 224, p. 56-63, 2017.
119. SMELA, E. Conjugated polymer actuators for biomedical applications. **Advanced Materials**, v. 15, p. 481-493, 2003.
120. KIM, K. J.; TADOKORO, S. **Electroactive polymers for robotic applications: Artificial muscles and sensors**. London: Springer-Verlag, 2007. 1st ed, 281 p.
121. CARPI, F.; SMELA, E. **Biomedical applications of electroactive polymer actuators**. Chichester: John Wiley & Sons, 2009. 1st ed, 496 p.
122. SAREH, S.; ROSSITER, J.; CONN, A.; DRESCHER, K.; GOLDSTEIN, R. E. Swimming like algae: biomimetic soft artificial cilia. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 10, p. 20120666 1-12, 2013.
123. NAJI, L.; CHUDEK, J. A.; ABEL, E. W.; BAKER, R. T. Electromechanical behaviour of nafion-based soft actuators. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, p. 2502-2514, 2013.
124. ASAKA, K.; OGURO, K. Bending of polyelectrolyte membrane-platinum composite by electric stimuli III: self-oscillation. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 4517-4523, 2000.
125. MAEDA, S.; HASHIMOTO, S.; YOSHIDA, R. Design of chemo-mechanical actuator using self-oscillating gel. In: IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON ROBOTICS AND BIOMIMETICS, 2004, Shenyang - China. **Proceedings...** Shenyang: IEEE ROBIO, 2004. p.474.
126. NAFICY, S.; STOBOI, N.; WHITTEN, P. G.; SPINKS, G. M.; WALLACE, G. G. Evaluation of encapsulating coatings on the performance of polypyrrole actuators. **Smart Materials and Structures**, v. 22, p. 075005 1-8, 2013.
127. KANETO, K.; KANEKO, M.; MIN, Y.; MACDIARMID, A. G. "Artificial muscle": Electromechanical actuators using polyaniline films. **Synthetic Metals**, v. 71, p. 2211-2212, 1995.
128. BAUGHMAN, R. H. Conducting polymer artificial muscles. **Synthetic Metals**, v. 78, p. 339-353, 1996.
129. SANSIÑENA, J. M.; OLAZÁBAL, V.; OTERO, T. F.; POLO DA FONSECA, C. N.; DE PAOLI, M. A solid state artificial muscle based on polypyrrole and a solid polymeric electrolyte working in air. **Chemical Communications**, v. 22, p. 2217-2218, 1997.
-

-
130. MARTINO, N.; HANDRIAMAHAZAKA, H. N. Memcapacitive properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 28, p. 63-66, 2013.
131. YOSHIDA, R. Design of self-oscillating gels and application to biomimetic actuators. **Sensors**, v. 10, p. 1810-1822, 2010.
132. ASHLEY, S. Artificial Muscles. **Scientific American**, v. 289, p. 53-59, 2003.
133. SHAHINPOOR, M.; KIM, K. J. Ionic polymer-metal composites: III. Modeling and simulation as biomimetic sensors, actuators, transducers, and artificial muscles. **Smart Materials and Structures**, v. 13, p. 1362-1389, 2004.
134. WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 797-821, 2012.
135. WANG, Y.; TRAN, H. D.; LIAO, L.; DUAN, X.; KANER, R. B. Nanoscale Morphology, Dimensional Control, and Electrical Properties of Oligoanilines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 10365-10373, 2010.
136. SNOOK, G. A.; KAO, P.; BEST, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 1-12, 2011.
137. FAGGIOLI, E.; RENA, P.; DANIEL, V.; ANDRIEU, X.; MALLANT, R.; KAHLEN, H. Supercapacitors for the energy management of electric vehicles. **Journal of Power Sources**, v. 84, p. 261-269, 1999.
138. VARELA, H.; TORRESI, R. M.; BUTTRY, D. A. Study of charge compensation during the redox process of self-doped polyaniline in aqueous media. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, p. 32-38, 2000.
139. GHOLAMIAN, M.; SUNDARAM, J.; CONTRACTOR, A. Q. Oxidation of formic acid at polyaniline-coated and modified-polyaniline-coated electrodes. **Langmuir**, v. 3, p. 741-744, 1987.
140. PLANES, G. A.; RODRIGUEZ, J. L.; PASTOR, E.; BARBERO, C. Evidence of a Free Pt Surface under Electrodeposited Polyaniline (PANI) Films: CO Adsorption and Methanol Oxidation at PANI/Pt without Metal Particles. **Langmuir**, v. 19, p. 8137-8140, 2003.
141. TANG, W.; PETERSON, A. A.; VARELA, A. S.; JOVANOV, Z. P.; BECH, L.; DURAND, W. J.; DAHL, S.; NORSKOV, J. K.; CHORKENDORFF, I. The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO₂ electroreduction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 76-81, 2012.
142. LABORDE, H.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of methanol and C1 molecules on highly dispersed electrodes Part 1: Platinum in polyaniline. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, p. 219-226, 1994.
143. VENANCIO, E. C.; NAPPORN, T. W.; MOTHEO, A. J. Electro-oxidation of glycerol on platinum dispersed in polyaniline matrices. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 1495-1501, 2002.
-

-
144. STIWELL, D. E.; PARK, S.-M. Electrochemistry of Conductive Polymers III: Some physical and electrochemical properties observed from electrochemically grown polyaniline. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 135, p. 2491-2496, 1988.
145. VARELA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Técnicas *in situ* de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. **Química Nova**, v. 23, p. 664-679, 2000.
146. SAUERBREY, G. Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung. **Zeitschrift für Physik**, v. 155, p. 206-222, 1959.
147. HOLADE, Y.; MACVITTIE, K.; CONLON, T.; GUZ, N.; SERVAT, K.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, K. B.; KATZ, E. Wireless information transmission system powered by an abiotic biofuel cell implanted in a orange. **Electroanalysis**, v. 27, p. 276-280, 2015.
148. CALVO, E. J. Interfacial Kinetics and Mass Transport. In: BARD, A. J.; STRATMANN, M.; CALVO, E. J. (Ed.) **Encyclopedia of Electrochemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 1st ed, 563 p.
149. LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LEGER, J.-M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Jornal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 799-809, 2001.
150. BEDEN, B.; ÇETIN, I.; KAHYAOGU, A.; TAKKY, D.; LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of saturated oxygenated compounds on gold electrodes. **Journal of Catalysis**, v. 104, p. 37-46, 1987.
151. BURKE, L. D.; NUGENT, P. F. The electrochemistry of gold: I The redox behaviour of the metal in aqueous media. **Gold Bulletin**, v. 30, p. 43-53, 1997.
152. BURKE, L. D.; NUGENT, P. F. The electrochemistry of gold: II The electrocatalytic behaviour of the metal in aqueous media. **Gold Bulletin**, v. 31, p. 39-50, 1998.
153. CONWAY, B. E. Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process. **Progress in Surface Science**, v. 49, p. 331-452, 1995.
154. PASTA, M.; LA MANTIA, F.; CUI, Y. Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5561-5568, 2010.
155. LIMA, R. B.; VARELA, H. Catalytic oxidation of ethanol on gold electrode in alkaline media. **Gold Bulletin**, v. 41, p. 15-22, 2008.
156. KADYK, T.; KIRSCH, S.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; SUNDMACHER, K. Autonomous potential oscillations at the Pt anode of a polymer electrolyte membrane fuel cell under CO poisoning. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 10593-10602, 2011.
157. SITTA, E.; NASCIMENTO, M. A.; VARELA, H. Complex kinetics, high frequency oscillations and temperature compensation in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 15195-15206, 2010.
158. 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, p. 17-21, 2010.
-

-
159. CHEN, A.; CHATTERJEE, S. Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 5425-5438, 2013.
160. VIGDERMAN, L.; KHANAL, B. P.; ZUBAREV, E. R. Funcional gold nanorods: synthesis, self-assembly, and sensing applications. **Advanced Materials**, v. 24, p. 4811-4841, 2012.
161. STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; KOPER, M. T. M. Mechanistic classification of electrochemical oscillators - an operational experimental strategy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 478, p. 50-66, 1999.
162. BURKE, L. D. Scope for new applications for gold arising from the electrocatalytic behaviour of its metastable surface states. **Gold Bulletin**, v. 37, p. 125-135, 2004.
163. HARUTA, M.; YAMADA, N.; KOBAYASHI, T.; IIJIMA, S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. **Journal of Catalysis**, v. 115, p. 301-309, 1989.
164. MILLAR, G. J.; ROCHESTER, C. H.; WAUGH, K. C. Infrared study of the adsorption of formic acid on silica-supported copper and oxidised copper catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 87, p. 1491-1496, 1991.
165. PAIXÃO, T. R. L. C.; PONZIO, E. A.; TORRESI, R. M.; BERTOTTI, M. EQCM behavior of copper anodes in alkaline medium and characterization of the electrocatalysis of ethanol oxidation by Cu(III). **journal of Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 374-381, 2006.
166. PAIXÃO, T. R. L. C.; CORBO, D.; BERTOTTI, M. Amperometric determination of ethanol in beverages at copper electrodes in alkaline medium. **Analytica Chimica Acta**, v. 472, p. 123-131, 2002.
167. FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K.; PLETCHER, D. The kinetics and mechanism of the oxidation of amines and alcohols at oxide-covered nickel, silver, copper, and cobalt electrodes. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, v. 0, p. 1396-1403, 1972.
168. TORTO, N.; RUZGAS, T.; GORTON, L. Electrochemical oxidation of mono- and dissaccharides at fresh as well as oxidized copper electrodes in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 464, p. 252-258, 1999.
169. MALINAUSKAS, A. Electrocatalysis at conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 107, p. 75-293, 1999.
170. MACDIARMID, A. G. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, p. 2581-2590, 2001.
171. SUN, X.; ZHANG, N.; HUANG, X. Polyaniline-Coated Platinum Nanocube Assemblies as Enhanced Methanol Oxidation Electrocatalysts. **ChemCatChem**, v. 8, p. 3436-3440, 2016.
172. KESSLER, T.; CASTRO LUNA, A. M. Catalytic polyaniline-supported electrodes for application in electrocatalysis. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, p. 593-598, 2003.
173. CHEN, Z.; XU, L.; LI, W.; WAJE, M.; YAN, Y. Polyaniline nanofibre supported platinum nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells. **Nanotechnology**, v. 17, p. 5254-5259, 2006.
-

-
174. FIÇICIOĞLU, F.; KADIRGAN, F. Electrooxidation of methanol on platinum doped polyaniline electrodes: deposition potential and temperature effect. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 430, p. 179-182, 1997.
175. HABLE, C. T.; WRIGHTON, M. S. Electrocatalytic Oxidation of Methanol by Assemblies of Platinum/Tin Catalyst Particles in a Conducting Polyaniline Matrix. **Langmuir**, v. 7, p. 1305-1309, 1991.
176. INZELT, G.; KERTÉSZ, V. Effect of poly(aniline) pseudocapacitance on potential and EQCM frequency oscillations arising in the course of galvanostatic oxidation of formic acid on platinum. **Electrochimica Acta**, v. 42, p. 229-235, 1997.
177. MASCARO, L. H.; GONÇALVES, D.; BULHÕES, L. O. Electrocatalytic properties and electrochemical stability of polyaniline and polyaniline modified with platinum nanoparticles in formaldehyde medium. **Thin Solid Films**, v. 461, p. 243-249, 2004.
178. OLIVI, P.; BULHÕES, L. O. S.; LÉGER, J.-M.; HAHN, F.; BEDEN, B.; LAMY, C. The electrooxidation of formaldehyde on Pt(100) and Pt(110) electrodes in perchloric acid solutions. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 927-932, 1996.
179. FUNGARO, D. A.; OLIVEIRA-NETO, A.; LINARDI, M. Electrocatalytic oxidation of ethanol on platinum nanoparticles modified polyaniline electrode. **Latin American Applied Research**, v. 37, p. 223-226, 2007.
180. MOGHADDAM, R. B.; ALI, O. Y.; JAVASHI, M.; WARBURTON, P. L.; PICKUP, P. G. The Effects of Conducting Polymers on Formic Acid Oxidation at Pt Nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 162, p. 230-236, 2015.
181. BEDEN, B.; HAHN, F.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Electromodulated infrared spectroscopy of methanol electrooxidation on electrodispersed platinum electrodes: Enhancement of reactive intermediates. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 301, p. 129-138, 1991.
182. KIM, D.; KIM, K. J. A theoretical and experiment study for self-oscillatory ionic polymer-metal composite actuators. **Smart Materials and Structures**, v. 16, p. 1789-1795, 2007.
183. INZELT, G. Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance. In: SCHOLTZ, F. (Ed.) **Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications**. Berlin: Springer-Verlag, 2010. 2nd ed, 359 p.
184. ISPAS, A.; BUND, A. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. In: KREYSA, G.; OTA, K.-I.; SAVINELL, R. F. (Ed.) **Encyclopedia of Electrochemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 1st ed, p. 554-568.
185. WILDE, C. P.; CLIFF, S. V.; HUI, K. C. A.; BRETT, D. J. L. The influence of adsorbed hydrogen and extended cycling on the EQCM response of electrodeposited Pt electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 3649-3648, 2000.
186. JERKIEWICZ, G.; VATANKHAH, G.; LESSARD, J.; SORIAGA, M. P.; PARK, Y.-S. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄ Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 1451-1459, 2004.
-

-
187. NAPPORN, T. W.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of carbon monoxide at lower potentials on platinum-based alloys incorporated in polyaniline. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 408, p. 141-147, 1996.
188. INZELT, G. Simultaneous chronoamperometric and quartz crystal microbalance studies of redox transformations of polyaniline films. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 3865-3876, 2000.
189. CSAHÓK, E.; VIEIL, E.; INZELT, G. In situ dc conductivity study of the redox transformations and relaxation of polyaniline films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 482, p. 168-177, 2000.
190. POURNAGHI-AZAR, M. H.; HABIBI, B. Electropolymerization of aniline in acid media on the bare and chemically pre-treated aluminum electrodes A comparative characterization of the polyaniline deposited electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 4222-4230, 2007.
191. ABD EL-MOGHNY, M. G.; ALALAWY, H. H.; MOHAMMAD, A. M.; MAZHAR, A. A.; EL-DEAB, M. S.; EL-ANADOULI, B. E. Conducting polymers inducing catalysis: Enhanced formic acid electro-oxidation at a Pt/polyaniline nanocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 11166-11176, 2017.
192. CHEN, W.-C.; WEN, T.-C.; GOPALAN, A. Negative capacitance for polyaniline: an analysis via electrochemical impedance spectroscopy. **Synthetic Metals**, v. 128, p. 179-189, 2002.
193. MOULTON, S. E.; INNIS, P. C.; KANE-MAGUIRE, L. A. P.; NGAMNA, O.; WALLACE, G. G. Polymerisation and characterisation of conducting polyaniline nanoparticle dispersions. **Current Applied Physics**, v. 4, p. 402-406, 2004.
194. PRIGOGINE, I.; RICE, S. A. **Advances in Chemical Physics**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 1996. 1st ed, v. 92, 488 p.
195. KRISCHER, K. Nonlinear Dynamics in Electrochemical Systems. In: ALKIRE, R. C.; KOLB, D. M. (Ed.) **Advances in Electrochemical Science and Engineering**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 1st ed, p. 89-208.
196. MAIA, G.; TORRESI, R. M.; TICIANELLI, E. A.; NART, F. C. Charge Compensation Dynamics in the Redox Processes of Polypyrrole-Modified Electrodes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 15910-15916, 1996.
197. MAHAN, B. N.; MYERS, R. J. **Química: um curso universitário**. São Paulo: Blucher LTDA, 2002. 4th ed, 604 p.
-