UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Química de São Carlos

Programa de Pós Graduação em Química

DISSERTAÇÃO

Para obter o grau de

MESTRE EM QUÍMICA

Área de concentração: Físico-Química

Apresentada por

GABRIEL MELLE BAPTISTA

Título:

**Eletrocatalise e Instabilidades Cinéticas em
superfícies de Paládio**

Dissertação orientada pelo **Prof. Dr. Hamilton Varela**

Preparada no **Grupo de Eletroquímica**

do **Instituto de Química de São Carlos - USP**

São Carlos, julho de 2021

Gabriel Melle Baptista

Eletrocatalise e Instabilidades Cinéticas em superfícies de Paládio

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

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

São Carlos, SP
2021

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Baptista, Gabriel Melle

Eletrocatalise e instabilidades cinéticas em superfícies de paládio / Gabriel Melle Baptista. — São Carlos, 2021.
90 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Brandão Varela de Albuquerque

1. Eletroquímica. I. Título.

Sonia Alves - CRB: 4280/8

PREFÁCIO

Essa dissertação sumariza parte do meu trabalho desenvolvido durante o mestrado em química, sob orientação do Prof. Hamilton Varela, no IQSC-USP. Em linhas gerais o trabalho centra em uma análise exploratória do comportamento eletroquímico do eletrodo de paládio, bem como sua aplicação na eletrocatálise de oxidação de algumas moléculas orgânicas. Mais especificamente, a catálise da reação de eletro-oxidação de formaldeído e de ácido fórmico são exploradas com ênfase no surgimento espontâneo de instabilidades cinética durante certas condições de controle de potencial/corrente. Por fim a interação da molécula de metanol com a superfície de paládio oxidada é estudada por transientes de potencial de circuito aberto, trazendo elucidacões mecanísticas da oxidação de metanol.

O desenvolvimento desse mestrado passou por muitas fases, algumas boas e outras não tão boas, inclusive por uma pandemia (COVID-19) que nos fez ficar em confinamento e com fortes restrições em acessar o laboratório, prejudicando em muito o andar desse trabalho. Porém, pude compartilhar de momentos bons (e outros não tão bons) com familiares e amigos, de longa datas e também com os que surgiram nessa caminhada. Devo meus agradecimentos a todos eles.

Em especial agradeço:

À Deus por sua bondade e por ter me dado força;

À minha mãe, meu pai e minhas duas irmãs pelo carinho e apoio emocional;

Ao professor Hamilton Varela pela oportunidade e confiança;

Ao professor Elton Sitta (LIEC-UFSCar) pela “bagagem científica” e conhecimentos experimentais concedidos durante meus 2,5 anos de iniciação científica (IC).

Aos colegas “Kawabanga”: Dyovani, Evaldo, Fagiani, Hugo, João Pedro, Leandro, Marcos, Murilo, Nelson, Renato, Wosiak e Wyllian pelos bons momentos regados por pizza e descontração (ocorridos em alguns fins de semanas sem pandemia);

Aos colegas do Grupo de Eletroquímica (IQSC) pelos bons momentos no laboratório, em especial ao Rafa Romano, Thiago Altair e Prof. Vinícius (UFAL) pelas discussões científicas, aprendizado, colaborações e principalmente por estarem sempre prontos a ajudar.

A CAPES, pela bolsa de estudos (88887.341974/2019-00) e ao CNPq e FAPESP, pelo apoio financeiro.

Gabriel Melle Baptista

julho de 2021

SUMÁRIO

RESUMO.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Comportamento Eletroquímico do Eletrodo de Paládio.	1
1.1.1 A interação entre o eletrodo de Pd e hidrogênio.....	1
1.1.2 Correntes voltamétricas de caráter capacitivas - A região da dupla camada elétrica.	3
1.1.3 Crescimento e redução de óxidos de superfície – Óxidos α	6
1.1.4 Crescimento e redução de óxidos espessos e hidratados – Óxidos β	10
1.2 Instabilidade Cinéticas em Sistemas eletroquímicos.	12
1.3 A Reação de Eletro-Oxidação de Formaldeído, Ácido Fórmico e Metanol em Paládio.	15
1.3.1 Eletro-Oxidação de Formaldeído.....	15
1.3.2 Eletro-Oxidação de Ácido Fórmico.....	19
1.3.3 Eletro-Oxidação de Metanol.....	21
2. Objetivos.....	24
3. Materiais e Métodos.	25
2.1 Reagentes e limpeza do sistema eletroquímico	25
2.2 Sistema eletroquímico.....	25
3.3 Caracterização do sistema.....	26
4. Resultados e discussão.....	28
3.1 A reação de eletro-oxidação de formaldeído (REOF) catalisada por Pd em regime voltamétrico.	28
3.3 Eletro-oxidação de formaldeído catalisado por Pd em regime oscilatório.	31
3.4 A reação de eletro-oxidação de ácido fórmico catalisada por Pd.	42
3.5 Interação de circuito aberto entre metanol e superfícies oxidadas de paládio	50

5. CONCLUSÕES	62
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
7. ANEXOS	77
Anexo 1: Determinação da área real do eletrodo de Paládio.....	77
Anexo 2: Determinação da área real do eletrodo de Platina.....	78
Anexo 3: Determinação da resistência do eletrólito de suporte por espectroscopia de impedância eletroquímica.....	79
Anexo 4: Efeito do aumento da resistência externa na curva de polarização	80
Anexo 5: Curriculum	81
Anexo 6: Lista de publicações	82

RESUMO

MELLE, G. B. **ELETROCATÁLISE E INSTABILIDADES CINÉTICAS EM SUPERFÍCIES DE PALÁDIO** - 2021. Dissertação – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

O paládio é um metal nobre com propriedades únicas associadas à sua boa capacidade de adsorver e absorver H, bem como para formar óxidos superficiais compactos e estáveis. Além de seu comportamento eletroquímico que não é totalmente elucidado, sua aplicação em eletrocatalise tem sido bastante visada por apresentar grande eficiência catalítica em certos sistemas, como na eletro-oxidação de ácido fórmico. Apesar de muitos esforços para desvendar o comportamento eletroquímico e catalítico do eletrodo de paládio, esse sistema está totalmente longe de ter sido compreendido. Nessa dissertação é apresentado o estudo exploratório das reações de eletro-oxidação de algumas moléculas orgânicas pequenas, especificamente formaldeído e ácido fórmico, catalisadas por eletrodo de paládio policristalino em eletrólito ácido. A emergência de instabilidades eletroquímicas foi identificada e explorada sob regime dinâmico e estático, em controle de potencial e corrente. Os resultados obtidos são discutidos em termos de rotas reacionais presente no mecanismo de oxidação dessas moléculas quando catalisadas por eletrodo de Pd. Por fim, é apresentado um estudo voltamétrico da eletro-oxidação de metanol e formiato em meio reacional alcalino e também sobre a interação de metanol com superfície de Pd oxidada, em termos da dinâmica do potencial de circuito aberto. Considerações mecanísticas da reação de eletro-oxidação do metanol associadas ao efeito de transporte de massa foram possíveis estabelecer pelo uso de eletrodo de disco rotatório, bem como a diferença catalítica de óxidos superficiais por metanol e seus intermediários de reação à oxidação do metanol a CO₂.

Palavra-Chave: Eletrocatalise, Paládio, instabilidades cinéticas, oscilações

ABSTRACT

MELLE, G. B **ELECTROCATALYSIS AND KINETIC INSTABILITIES ON PALLADIUM SURFACES** - 2021. Dissertation - São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Carlos, 2021.

Palladium is a noble metal with unique properties associated with its good ability to adsorb and absorb H, as well as to form compact and stable surface oxides. Its application in electrocatalysis has been widely sought for presenting great catalytic efficiency in certain systems, such as in the electro-oxidation of formic acid. Despite many efforts to unravel the electrochemical and catalytic behavior of the palladium electrode, this system is not fully understood. This dissertation presents an exploratory study of the electro-oxidation reactions of C1 molecules, specifically formaldehyde and formic acid, catalyzed by a polycrystalline palladium electrode in an acid electrolyte. The emergence of electrochemical instabilities was identified and explored under dynamic and static regime, in potential and current control, and the results obtained are discussed in terms of the reaction mechanism of these molecules. Finally, a study in an alkaline reaction medium is presented concerning the interaction of methanol with oxidized Pd surface, in terms of the dynamics of the open circuit potential. Mechanistic considerations of the methanol electro-oxidation reaction associated with the mass transport effect were possible to establish by the use of rotating disk electrode, as well as the catalytic difference of surface oxides by methanol and the formate, an intermediary for the reaction of methanol oxidation to CO₂.

Keywords: Electrocatalysis, Palladium, kinetic instabilities, oscillations

ÍNDICE DE FIGURAS

figura 1 voltamograma cíclico do eletrodo de pd em meio ácido. o potencial máximo foi mantido em 0,7 v e o mínimo foi variado. $de/dt = 0,1 \text{ v s}^{-1}$; $[hclo_4] = 0,10 \text{ mol l}^{-1}$. figura elaborada pelo autor.	2
figura 2 esquema dos caminhos paralelos para a absorção de h no eletrodo de pd (setas pretas) e dessorção por combinação eletroquímica ou química produzindo h_2 (setas vermelhas). esquema adaptado da referência [9].	3
figura 3 (linha preta) voltamograma cíclico do eletrodo de pd em eletrólito ácido e sua respectiva (linha vermelha) derivada voltamétrica. varredura (a) positiva e (b) negativa de potencial. $de/dt = 0.02 \text{ v s}^{-1}$; $[h_2so_4] = 0,50 \text{ mol l}^{-1}$; $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{c}$. figura elaborada pelo autor.	4
figura 4 (a) representação da região de camada dupla com ânions especificamente adsorvidos e (b) variações do potencial ao longo da dupla camada. adaptado da referência [15].	5
figura 5 voltamogramas de eletrodos de (esquerda) $pd(s)-[n(111)\times(100)]$ e (direita) $pd(s)-[n(100)\times(110)]$ em $0,50 \text{ mol l}^{-1}$ de h_2so_4 . figura adaptada da referência [19].	7
figura 6 perfil voltamétrico do eletrodo de pd em eletrólito ácido. a região de formação e redução de óxidos de $pd(ii)$ e $pd(iv)$ são destacadas por setas. $de/dt = 0,1 \text{ vs}^{-1}$; $[hclo_4] = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$; $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{c}$. figura elaborada pelo autor com base na ref.[17]	9
figura 7 voltamograma cíclico do eletrodo de pd antes (linha pontilhada) e após (linha contínua) o crescimento de óxidos β . figura original e maiores informações na ref. [27].	10
figura 8 modelo da estrutura de óxido superficial espesso. o óxido α é anidro e consiste em pdo e pdo_2 e o óxido β é hidratado e tem uma estrutura colunar. figura adaptada da ref. [27]	11
figura 9 esquema eletrônico da (a) célula convencional com eletrodo de trabalho (w.e.), contra (c.e.) e referência (r.e.) e do (b) eletrodo de trabalho. os resistores r_1 e r_2 representam a resistência da solução (queda ôhmica) e externa, respectivamente e z_f e c_{dl} a impedância faradaica e o potencial sem queda ôhmica, respectivamente.	13
figura 10 (a) oxidação potenciodinâmica de espécies fortemente ligadas ao eletrodo de pd e (b) detecção de espectrometria de massas do produto de oxidação co_2 , ($m/e = 44$). figura adaptada da ref.[52].	16
figura 11 representação esquemática da célula eletroquímica de três eletrodos utilizada.	26
figura 12 voltamograma ciclo para do eletrodo de pd imerso em h_2so_4 (cinza) e $h_2so_4 + hcho$ (preto). linhas contínuas e trastejadas referem a varredura positiva e negativa de potencial. $[h_2so_4] = 0.5 \text{ mol l}^{-1}$; $[hcho] = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$; $de/dt = 0.02 \text{ v s}^{-1}$, $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{c}$	28
figura 13 esquema de reação para a oxidação de formaldeído em pd em ácido. esquema proposto pelo autor.	30
figura 14 (a) voltamogramas obtidos para diferentes valores de r_{ext} entre os eletrodos de trabalho e referência. (b) diagrama de bifurcação r_{ext} vs. e extraído dos voltamogramas mostrando a região de instabilidade. $de/dt = 0,005 \text{ v s}^{-1}$; $[h_2so_4] = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$; $[hcho] = 0,5$ e $1,0 \text{ mol l}^{-1}$	31

figura 15 séries temporais potenciostáticas registradas para distintos valores de r_{ext} e e .	33
figura 16 séries temporais potenciostáticas extraídas da figura 15 com a resistência corrigida. insere em vermelho no canto superior direito ilustra as oscilações de padrões s e l . as cores das séries remetem às condições da figura 15.	35
figura 17 frequência de oscilação das séries temporais potenciostáticas mostradas figura 16.	36
figura 18 eletro-oxidação de formaldeído para o sistema sob varredura linear de (preto) potencial ou (vermelho) corrente. $[H_2CO] = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$, $de/dt = 0,02 \text{ vs}^{-1}$ $dj/dt = 1,45 \mu\text{a cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.	38
figura 19 representação da oxidação do formaldeído em pd e seus intermediários (coad e hcoad) sob regime oscilatório.	39
figura 20 séries temporais galvanoestáticas obtidas a (a) 0,11, (b) 0,13, (c) 0,16 e (d) 0,18 macm^{-2} .	40
figura 21 (a) perfis de/dt vs. e para os padrões de oscilações (b) s e (c) l observados nas séries galvanoestáticas.	41
figura 22 voltamograma cíclico obtidos a $0,05 \text{ v s}^{-1}$, para o eletrodo de (preto) pd e (azul) pt imerso em H_2SO_4 $0,50 \text{ mol l}^{-1}$.	42
figura 23 voltamograma cíclico da eletro-oxidação de ácido fórmico em (a) pd ou (b) pt em meio ácido. as curvas contínuas e pontilhadas são referentes a varredura com aumento e diminuição de potencial, a $0,05 \text{ v s}^{-1}$, respectivamente. $[H_2SO_4] = 0,50 \text{ mol l}^{-1}$; $[HCOOH] = 1,00 \text{ mol l}^{-1}$.	44
figura 24 varredura potenciodinâmica para diferentes valores de r_{ext} . voltamogramas com (coluna 2) queda ôhmica corrigida. planos (a) e (b) para eletrodo de pd e pt, respectivamente. setas azuis indicam o sentido do aumento da resistência externa. $de/dt = 0,005 \text{ v s}^{-1}$, $[H_2SO_4] = 0,50 \text{ mol l}^{-1}$; $[HCOOH] = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$.	46
figura 25 (a1) e (b1) curvas potenciostáticas com resistência externa de (preto) 1,6, (vermelho) 2,0 e (azul) 2,4 $k\omega$ em série com eletrodos de pd e pt, respectivamente. curvas com a resistência corrigida para o sistema com (a2) pd e (b2) pt. o potencial aplicado foi escolhido com base na região oscilatória da figura 24.	48
figura 26 padrões oscilatórios extraídos das séries potenciostática com 2,4 $k\omega$ da figura 25, para os eletrodos de (a) pd e (b) pt.	49
figura 27 frequências de oscilação das séries temporais potenciostáticas para (a) pd e (b) pt.	50
figura 28 voltamograma ciclo obtido a $0,02 \text{ vs}^{-1}$, entre 0,20 e 1,45 v para o eletrodo de pd imerso em $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ de koh.	51
figura 29 (a) assinatura voltamétrica da eletro-oxidação de meoh em pd em um meio alcalino a $0,1 \text{ v s}^{-1}$. (b) transiente de pca durante a interação de meoh com a superfície de pd oxidada, onde as linhas pontilhadas e contínuas indicam $\omega = 0$ e 900 rpm, respectivamente. $ de / dt = 0,1 \text{ v s}^{-1}$; $[meoh]$ e $[koh] = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$.	52
figura 30 assinatura voltamétrica da eletro-oxidação de fo em pd em meio alcalino. (b) transiente de pca durante a interação de fo com a superfície de pd oxidada. as condições experimentais são informadas no texto.	56

figura 31 (a) assinatura voltamétrica da eletro-oxidação de meoh + fo sob pd em meio alcalino. (b) transientes de pca obtidos pela interação de meoh + fo com a superfície de pd oxidada. as condições experimentais são as mesmas descritas para figura 29, exceto pelos combustíveis. [meoh] = 0,50 mol l ⁻¹ ; [hcoo ⁻] = 0,05 mol l ⁻¹	59
figura 32 (a) tempo médio (τ) necessários para os transientes de pca alcançarem o potencial mínimo em função do potencial de crescimento de oxido na superfície do eletrodo (ep). (b) estimativa da quantidade de hcoo ⁻ produzida pela interação do meoh e a superfície oxidada.....	60
figura 33 voltamograma cíclico do eletrodo de pd em meio ácido. de/dt = 0,02 v s ⁻¹ ; [h ₂ so ₄] = 0,50 mol l ⁻¹	77
figura 34 voltamograma cíclico do eletrodo de pt em meio ácido. de/dt = 0,05 v s ⁻¹ ; [h ₂ so ₄] = 0,50 mol l ⁻¹	78
figura 35 espectros de impedância eletroquímica.	79
figura 36 voltamograma para o eletrodo de pd imerso em solução ácida com formaldeído, sob diferentes valores de resistência. de/dt = 5 mv s ⁻¹ ; [h ₂ so ₄] = 0,5 mol l ⁻¹ ; [h ₂ co] = 1,0 mol l ⁻¹	80

1. INTRODUÇÃO

1.1 Comportamento Eletroquímico do Eletrodo de Paládio.

O paládio, como outros metais do grupo da platina, exhibe alta atividade catalítica em vários processos eletroquímicos, como a reação de produção de hidrogênio (GRDEŇ, Michal e colab., 2008), eletro-oxidação e redução de moléculas orgânicas simples, tais como o ácido fórmico e CO₂, respectivamente. (CAPON e PARSON, 1973; SARGEANT e colab., 2020). Nos tópicos a seguir o comportamento eletroquímico do paládio é discutido, com ênfase na absorção de hidrogênio e na formação e redução de óxidos.

1.1.1 A interação entre o eletrodo de Pd e hidrogênio.

A resposta eletroquímica referente ao eletrodo de Pd absorver hidrogênio chamou muita atenção da comunidade científica no final do século XX. Dois cientistas estadunidenses anunciaram a fundição de núcleos de deutério em experimento eletroquímico envolvendo eletrodo de paládio, em água deuterada a 27 °C, sendo assim uma fusão a frio dos núcleos (FLEISCHMANN, M. e colab., 1994; FLEISCHMANN, Martin e PONS, 1989). Condições ambientais semelhantes ao centro de estrelas são necessárias para ocorrer fusão desses átomos, tornando duvidosa a possível fusão a frio. Como já conhecido hoje, a grande liberação energética observada no experimento de hidrólise estava ligada à grande absorção de hidrogênio atômico pelo Pd.

A principal diferença entre o Pd e os outros metais do grupo Pt se deve, majoritariamente, à capacidade de absorver hidrogênio. O processo de absorção de H por Pd pode ocorrer sob condições eletroquímicas e em fase gasosa (EICHENAUER, 1967). Na Figura 1 é mostrado o voltamograma cíclico do eletrodo de Pd obtido na região de hidrogênio e pode-se observar que a adsorção/absorção eletroquímica de H tem início em torno de 0,40 V.

O paládio pode absorver grandes quantidades de hidrogênio, chegando até 900 vezes de seu volume (em condições ambiente). Em regime voltamétrico, a saída oxidativa de hidrogênio do Pd resulta em altos valores de correntes anódicas, e esse processo se sobrepõe a correntes associadas a processos superficiais, como a adsorção de ânions. Esse comportamento

eletroquímico do Pd impossibilita a determinação da área eletroativa do eletrodo pela carga de oxidação da região H_{UPD} , como utilizado em eletrodos de Pt (CORREIA e colab., 1997).

Figura 1 Voltamograma cíclico do eletrodo de Pd em meio ácido. O potencial máximo foi mantido em 0,7 V e o mínimo foi variado. $dE/dt = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $[HClO_4] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Figura elaborada pelo autor.

A saída oxidativa do hidrogênio decorre por duas etapas envolvendo hidrogênio absorvido (H_{ab}), localizado na parte interna do retículo do Pd, e hidrogênio adsorvido (H_{ad}), localizado na superfície do paládio (CONWAY, Brian E., 1981). A transição do hidrogênio da parte interna para a superfície pode ser descrita pelas seguintes reações:

Após a transição do hidrogênio da parte interna para a superfície do paládio, finalmente o hidrogênio desprende do eletrodo e vai para a solução na forma de H^+ . Combinando-se facilmente com um par de elétrons de uma molécula de água, é formado o íon hidrônio (H_3O^+). A ligação H_2O-H^+ é bastante forte, com valor de entalpia igual a -754 kJmol^{-1} (CONWAY, Brian E., 1981). O íon hidrônio por sua vez é hidratado a $H_9O_4^+$, por interação íon dipolo-solvente com grande alcance de moléculas de água. Esse processo possui uma entalpia de estabilização adicional de -356 kJmol^{-1} (CONWAY, Brian E., 1981).

O processo descrito pela reação 1 é referente à transferência interfacial de H, que ocorre concomitante a reação de desprendimento de gás hidrogênio. Essa particularidade do eletrodo de paládio é observada também para algumas ligas com capacidade de absorver hidrogênio (CONWAY, B.E. e JERKIEWICZ, 1993). Os caminhos paralelos para a absorção de H no eletrodo e dessorção do gás H₂ são esquematizados na Figura 2 por setas pretas e vermelhas, respectivamente.

Figura 2 Esquema dos caminhos paralelos para a absorção de H no eletrodo de Pd (setas pretas) e dessorção por combinação eletroquímica ou química produzindo H₂ (setas vermelhas). Esquema adaptado da referência (CONWAY, B.E. e JERKIEWICZ, 1993).

Conway *et al.* (CONWAY, B.E. e JERKIEWICZ, 1993; CONWAY, B.E. e WOJTOWICZ, 1992; GAO e CONWAY, 1994) ao estudar a fundo o comportamento eletroquímico do eletrodo de Pd, sugeriram que esses processos ocorrem em diferentes etapas, guiadas pelo gradiente de potencial eletroquímico estabelecido na interface eletrodo/eletrólito ou no seio do eletrodo. A difusão tridimensional do H no eletrodo é a etapa determinante da absorção de hidrogênio, levando à limitação da cinética de carga/descarga, refletindo diretamente nos valores de densidade de corrente.

Em potenciais superiores ao início do processo de absorção de hidrogênio pelo eletrodo de Pd, correntes capacitivas são observadas. No tópico seguinte uma discussão é dada sobre essa região do voltamograma.

1.1.2 Correntes capacitivas - A região da dupla camada elétrica.

A Figura 3 mostra o (linha preta) perfil voltamétrico do eletrodo de Pd policristalino em meio ácido, obtido por varredura linear de potencial a 0,02 V s⁻¹. O voltamograma de ida (aumento de potencial) e de volta (diminuição de potencial) são mostradas separadamente em planos (a) e (b), respectivamente, juntamente a (linha vermelha) derivada voltamétrica. Semelhante ao comportamento voltamétrico da platina (CONWAY, Brian E. e CURRIE, 1978; JACOBSE e

colab., 2018), três principais regiões são observadas na varredura de ida e na de volta, que foram nomeadas de região I, II, III, IV, V e VI.

Figura 3 (Linha preta) Voltamograma cíclico do eletrodo de Pd em eletrólito ácido e sua respectiva (linha vermelha) derivada voltamétrica. Varredura (a) positiva e (b) negativa de potencial. $dE/dt = 0.02 \text{ V s}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Figura elaborada pelo autor.

Como já introduzido no tópico anterior (1.1.1), o eletrodo de Pd tem grande capacidade de absorver hidrogênio e o comportamento voltamétrico das regiões I e VI da Figura 3, são respostas a esse processo. Nas regiões (II) e (V), a resposta voltamétrica surge como correntes capacitivas, sem alteração em seu valor, sendo zero o valor das derivas nessa região. Zhang (ZHANG, Aubrey J. e colab., 1994) ao caracterizar filmes de Pd por espectroscopia de impedância eletroquímica, observou que nessa região o eletrodo se ajusta para um circuito equivalente composto por uma resistência (R_1) ligada por uma bifurcação a um capacitor (C) e a outra resistência (R_2), ou seja, um circuito $R(RC)$.

Elementos elétricos representam particularidades de fenômenos da interface eletrodo/solução. R_1 e R_2 representam a resistência ôhmica causada pelo eletrólito e a resistência à transferência de carga, respectivamente. O capacitor C representa os processos capacitivos da dupla camada elétrica, decorrente da interação de íons e água com a superfície do eletrodo, o que atribui o nome dessa região no voltamograma de dupla camada elétrica.

O modelo mais aceito e recente para os fenômenos ocorrentes na dupla camada foi proposto com base em estudos realizados com eletrodo de mercúrio (BARD, Allen J. e FAULKNER, 2004). A representação da dupla camada elétrica e das variações de potencial ao longo da dupla camada são representados em (a) e (b) da Figura 4, respectivamente, onde P.I e P.E. são os planos internos e externos de Helmholtz, ϕ_{Metal} e ϕ_{Sol} são os potenciais do metal e no seio da solução, respectivamente e $\Delta\phi_{\text{H}}$ e $\Delta\phi_{\text{dif}}$ são as variações de potencial nos planos de Helmholtz e da camada de difusão, respectivamente.

Figura 4 (a) Representação da região de camada dupla com ânions especificamente adsorvidos e (b) variações do potencial ao longo da dupla camada. Adaptado da referência (BARD, Allen J. e FAULKNER, 2004).

Na representação da dupla camada (Figura 4(a)) o eletrodo carregado atrai as moléculas de água, íons e cátions hidratados, que estão representados por círculos azuis, vermelhos e amarelos, respectivamente. A variação do potencial em função do distanciamento da superfície do eletrodo (Figura 4 (b)), inicialmente ocorre como uma queda linear e então assintótica. A queda linear de potencial decorre da interação de adsorção das moléculas com o eletrodo na região dos planos de Helmholtz, resultando em um comportamento capacitivo. A queda assintótica de potencial é observada após a região do P.E. de Helmholtz, onde o potencial cai até atingir o potencial na solução (ϕ_{sol}).

O comportamento do eletrodo de Pd em eletrólito ácido na região de potencial da dupla camada também foi estudado por Miyake e colaboradores (MIYAKE e colab., 2008). Os autores usaram espectroscopia de infravermelho para monitorar a superfície do eletrodo Pd em condições voltamétricas, e observaram que íons do eletrólito de suporte (HSO_4^-) interagem fortemente com a superfície, chamada adsorção específica, onde os ânions encontram-se diretamente adsorvidos no paládio.

Apesar da observação apenas de correntes capacitivas na região da dupla camada elétrica do voltamograma da Figura 3, correntes faradaicas podem ser observadas nessa região em certas condições voltamétricas. Normalmente essas correntes estão associadas à saída oxidativa de hidrogênio ocluído ao Pd ou a redução de óxidos de Pd que foram crescido em potenciais muito superior ao da oxidação da superfície.

Além do eletrodo de Pd se destacar pela grande capacidade de absorver hidrogênio, a formação de óxidos superficiais compactos e estáveis é outra característica eletroquímica desse metal. A polarização positiva do Pd resulta na formação de óxido superficial, assim, processos anódicos podem ocorrer não somente em uma superfície metálica, mas também em uma superfície com óxido (ZHANG, Aubrey J. e colab., 1994). O crescimento e redução de óxidos de Pd em regime voltamétrico são detalhados no próximo tópico.

1.1.3 Crescimento e redução de óxidos de superfície – Óxidos α

Os óxidos α são definidos como compactos, com espessura de algumas monocamadas e seu crescimento é limitado pelo mecanismo de troca de lugar interfacial (*place exchange*) (DALL'ANTONIA e colab., 2001). No voltamograma do eletrodo de Pd, em potenciais superiores ao da região da dupla camada, é observado um novo aumento de corrente quando o potencial atinge em torno de 0,70 V (confirmação na Figura 3). Nessa região inicia a eletro-oxidação da superfície do paládio, em que íons hidroxila são adsorvidos em um estágio inicial de formação dos óxidos e em maiores potenciais são oxidados a PdO. Uma outra proposta diz que a oxidação da superfície do eletrodo de paládio em meio ácido ocorre igual a oxidação da Pt, onde a formação de PtO é direta, sem a formação do intermediário PtOH (CONWAY, B.E. e colab., 2003).

Além dos picos de oxidação observados entre 0,70 e 0,90 V, um pequeno pico é observado em torno de 1,10 V. Hoshi e colaboradores (HOSHI e colab., 2002) ao estudar o comportamento voltamétrico do eletrodo de Pd(S)-[n(111)×(100)] e Pd(S)-[n(100)×(110)] em eletrólito ácido, observaram que a intensidade desse pico diminui com o estreitamento da largura do terraço da superfície. Na Figura 5 são apresentados esses resultados voltamétricos obtidos para os eletrodos Pd(S)-[n(111)×(100)] e Pd(S)-[n(100)×(110)], nas colunas (a) e (b) respectivamente.

Figura 5 Voltamogramas de eletrodos de (esquerda) Pd(S)-[n(111)×(100)] e (direita) Pd(S)-[n(100)×(110)] em 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Figura adaptada da referência (HOSHI e colab., 2002).

Czerwiński e colaboradores (CZERWIŃSKI, 1994) ao estudar a oxidação eletroquímica de Pd policristalino observaram que a formação da primeira monocamada do óxido de Pd (II) é realizada em cerca de 1,45 V. Essa conclusão foi baseada na análise de medidas de deslocamento de CO e no valor da densidade de carga de redução de óxido determinada por meio de voltametria. Esse aspecto é de suma importância já que a redução da primeira monocamada de PdO é comumente usada para determinar a área real da superfície do eletrodo.

Analisando os voltamogramas da Figura 5, durante a varredura de volta um único pico de redução é observado, centrado em torno de 0,70 V. Esse pico também é observado em voltamogramas de Pd policristalino estudados nessa mesma faixa de potencial (DALL'ANTONIA e colab., 2001). A presença desse único pico assegura a ausência de óxidos de Pd⁴⁺ e óxidos de alta ordem (GRDENÍ, Michal e colab., 2008), em quantidades significativas. A redução do óxido de Pd²⁺, ocorre pela interação da superfície com o eletrólito, produzindo água além da superfície metálica, como descrito na reação 4 (r4):

Os óxidos formados em potenciais menores que o potencial da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) contêm principalmente Pd²⁺, como demonstrado pelas análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) (HU e WEN, 1996). De acordo com o diagrama de Pourbaix (POURBAIX, MARCEL, 1973), o potencial padrão do par redox Pd²⁺/Pd⁴⁺, está na faixa de 1,20 – 1,28 V (vs. ERH), enquanto o potencial padrão do par Pd⁴⁺/Pd⁰ é relatado em torno de 1,47 V (BARD, AllenJ, 2017). Como o último valor é maior que 1,23 V, é evidente que os óxidos de Pd⁴⁺ não devem se formar sobre polarização em que $E < E_{\text{RDO}}$. No entanto, vários autores relataram a formação desse óxido em potenciais inferiores ao de início da RDO. A Figura 6 trás o perfil voltamétrico do eletrodo de Pd obtido dentre 0,20 e 1,60 V, com destaque na região de crescimento e redução de óxidos.

Figura 6 Perfil voltamétrico do eletrodo de Pd em eletrólito ácido. A região de formação e redução de óxidos de Pd(II) e Pd(IV) são destacadas por setas. $dE/dt = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$; $[\text{HClO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Figura elaborada pelo autor com base na ref.(DALL'ANTONIA e colab., 2001)

A natureza do óxido Pd^{4+} formado em potenciais inferiores ao potencial RDO também é pouco compreendida e as discrepâncias surgem da aplicação de diferentes regimes para gerá-lo, tais como o voltamétrico cíclico e o potenciostático. Foi relatado que os óxidos de Pd^{4+} formados em eletrólitos ácidos são anidros e podem formar complexos com ânions presentes no eletrólito (SOLOMUN, 1988). Uma outra proposta baseada em dados de XPS (CHAUSSE e colab., 1987) e EQCM (GRDEŇ, M. e CZERWIŃSKI, 2008) sugerem que o óxido Pd^{4+} é hidratado com estrutura molecular $\text{Pd}(\text{OH})_4$ e $\text{PdO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Como já introduzido, classifica-se como óxidos α os óxidos de Pd^{2+} e Pd^{4+} por serem compactos e terem apenas algumas camadas de espessura. À medida que a espessura desses óxidos aumenta, o escape do cátion é a etapa limitante. A Zhang *et al.* (ZHANG, Aubrey J. e colab., 1995) evidenciaram que o aumento do crescimento desses óxidos, a cobertura da superfície do eletrodo por óxidos α de espessura inalterada diminui lentamente, atingindo um estado estacionário, enquanto que óxidos espessos e hidratados se alongam em estruturas tridimensionais. Esses óxidos hidratados e densos são classificados como óxidos β e uma breve introdução sobre suas características é apresentada no próximo tópico.

1.1.4 Crescimento e redução de óxidos espessos e hidratados – Óxidos β

Os óxidos β são definidos como óxidos densos, hidratados e provavelmente porosos e essa classificação é baseada principalmente em medições eletroquímicas que envolve a identificação de picos específicos em perfis voltamétricos (ZHANG, Aubrey J. e colab., 1995). Na Figura 7 é mostrado o perfil voltamétrico do eletrodo de Pd antes (linha pontilhada) e após (linha contínua) o crescimento de óxidos β em condições potencioestáticas.

Figura 7 Voltamograma cíclico do eletrodo de Pd antes (linha pontilhada) e após (linha contínua) o crescimento de óxidos β . Figura original e maiores informações na ref. (ZHANG, Aubrey J. e colab., 1995).

Além da onda de redução de óxido na faixa de potencial de 1,00–1,30 V, observadas para o voltamograma do Pd obtido antes e após o crescimento de óxidos β , há outras características nos perfis de redução de óxido. Um pico de redução acentuado dentre 0,50 e 0,90 V é atribuído à redução de óxidos e múltiplos picos localizados em potenciais menores que 0,50 V, que aparecem apenas no caso de polarização em altos potenciais e são atribuídos à redução de óxidos β .

O crescimento de óxidos β também foi observado para o eletrodo de Pd condicionado a regime voltamétrico cíclico com o limite de potencial superior (potencial máximo) sendo maior que o potencial RDO(ZHANG, Aubrey J. e colab., 1995). Os autores observaram que uma camada espessa de óxidos de ALFA (cerca de cinco monocamadas) devem estar presentes antes que os óxidos β possam crescer(GRDEN, Michal e colab., 2008). Óxidos β espessos são relatados como sendo hidratados, amorfos e podem conter cátions ou ânions incorporados(GABRIELLI e colab., 2004; GRDEN, Michal e colab., 2008; ZHANG, Aubrey J. e colab., 1995). Além disso, eles são altamente porosos e revelam baixa condutividade eletrônica(BIRSS e colab., 1997; ZHANG, Aubrey J. e colab., 1995).

A morfologia das camadas de óxido é outro aspecto importante que afeta suas propriedades. Os óxidos β são relatados na forma de colunas ou ilhas no topo da camada de óxido α criando assim uma estrutura de bicamada. Na Figura 8 é mostrado o modelo de estrutura de óxidos superficial espessos proposto por A. J. Zhang *et al.* (ZHANG, Aubrey J. e colab., 1995). Nesse modelo o óxido α é anidro e formado por PdO e PdO₂. O PdO está entre o Pd metálico e o PdO₂, já o óxido β é hidratado e tem uma estrutura colunar e o PdO anidro está imprensado entre o Pd metálico e o PdO₂ hidratado.

Figura 8 Modelo da estrutura de óxido superficial espesso. O óxido α é anidro e consiste em PdO e PdO₂ e o óxido β é hidratado e tem uma estrutura colunar. Figura adaptada da ref. (ZHANG, Aubrey J. e colab., 1995)

Devido à estrutura em crescimento 3D do óxido de Pd^{4+} , os óxidos α de Pd podem permanecer em contato com o eletrólito e a camada interna de óxido é fina, enquanto a externa é espessa. Esta informação estrutural e os potenciais fornecidos acima dos pares Pd^{2+}/Pd e Pd^{4+}/Pd levam G. Tremiliosi-Filho *et al.* (DALL'ANTONIA e colab., 2001) à conclusão de que a camada de PdO_2 reside no topo da camada de PdO , ou seja, o PdO está imprensado entre PdO_2 e Pd.

O comportamento eletroquímico do Pd vem sendo estudado a anos, proporcionando uma literatura rica. Para não tornar a introdução dessa dissertação longa, nos tópicos a seguir não serão mais discutidos aspectos fundamentais do comportamento eletroquímico do eletrodo de Pd. Porém, informações sobre eletrodissolução (GRDEŇ, M. e CZERWIŃSKI, 2008; HARRISON e WHITFIELD, 1983; ZHANG, Aubrey J. e colab., 1995), adsorção de íons (“Kulezneva, M. I., and N. A. Balashova. ‘Adsorption of ions on Pd. Pt. 2. Dependence of the adsorption of bromine and iodine ions on the potential and concentration in acidified solutions.’ *Elektrokimia* 7.3 (1971): 448-452.”, [S.d.]; “R.H. Burshteyn, V.S. Vilinskaya, M.R. Tarasevich, *Elektrokhimiya* 7 (1971) 112.”, [S.d.]), potencial de carga zero (ÁLVAREZ e colab., 2001; SEO e AOMI, 1993) e determinação da área do eletrodo de Pd (GRDEŇ, Michal e colab., 2008) estão disponíveis na literatura.

1.2 Instabilidade Cinéticas em Sistemas eletroquímicos.

A discussão apresentada nesse tópico é bastante detalhada na literatura (KOPER, Marc T.M., 1996; KRISCHER, Katharina, 2005; STRASSER, Peter e colab., 1999), bem como em dissertações e teses produzidas no Grupo de Eletroquímica do IQSC/USP. Sendo de grande importância para entender os processos oscilatórios emergentes nos estudos de eletro-oxidação de moléculas orgânicas, nos próximos tópicos é introduzida a emergência de instabilidades em sistemas eletroquímicos.

Osciladores eletroquímicos podem ser classificados quanto as condições experimentais que as oscilações aparecem. Koper (KOPER, Marc T.M., 1996) categorizou esses osciladores em três classes: classe 1, onde oscilações de corrente ocorrem sob condições verdadeiramente potencioestáticas; Classe 2, oscilações emergem apenas sob condições potencioestáticas com queda ôhmica suficientemente grande e classe 3, onde as oscilações ocorrem sob condições galvanostáticas e sob condições potencioestáticas com queda ôhmica suficientemente grande.

A célula eletroquímica pode ser representada por circuitos eletrônicos equivalentes onde elementos elétricos desse circuito representam os fenômenos da interface eletrodo/solução. Na Figura 9 é esquematizado o circuito eletrônico para a (a) célula eletroquímica e para (b) o eletrodo de trabalho.

Figura 9 Esquema eletrônico da (a) célula convencional com eletrodo de trabalho (W.E.), contra (C.E.) e referência (R.E.) e do (b) eletrodo de trabalho. Os resistores R_1 e R_2 representam a resistência da solução (queda ôhmica) e externa, respectivamente e Z_f e C_{DL} a impedância faradaica e o potencial sem queda ôhmica, respectivamente.

Analisando a Figura 9 podemos observar que o potencial do circuito (E) é dado pelo potencial real do eletrodo (ϕ) somado ao produto da corrente total (I) pela resistência da solução (R_1) e resistência externa (R_2). Assim o potencial E pode ser obtido pela seguinte equação:

$$E = \phi + R_{\Omega}I + R_{ext}I \quad \text{Eq. 1}$$

Na Figura 9 (b) é mostrado que o potencial real do eletrodo (ϕ) é dado pelas contribuições de correntes capacitivas (I_C) e faradaicas (I_F). A corrente capacitiva está associada aos fenômenos da dupla-camada elétrica que estão representados por um capacitor (C_{DL}). As correntes faradaicas estão associadas a resistência de transferência de carga e aos processos de fusão, representados por um componente resistivo de impedância (Z_F). A ligação entre o C_{DL} e o Z_F nos permite determinar a corrente total que flui pelo eletrodo de trabalho através da soma das correntes capacitivas e

faradaicas. Como o C_{DL} e o Z_F estão ligados em paralelos, a lei de Kirchhoff estabelece que a corrente total que passa no eletrodo de trabalho é dada pela seguinte soma:

$$I = C_{DL} \frac{d\varphi}{dt} + I_F(\varphi) \quad \text{Eq. 2}$$

Reorganizando a equação 1(Eq. 1) de forma que a corrente total fique isolada, a seguinte equação é obtida:

$$I = \frac{E - \varphi}{R_{\Omega} + R_{ext}} \quad \text{Eq. 3}$$

Ao substituir a equação 2 (Eq. 2) na equação 3 (Eq. 3), tem-se a seguinte igualdade:

$$C_{DL} \frac{d\varphi}{dt} + I_F(\varphi) = \frac{E - \varphi}{R_{\Omega} + R_{ext}} \quad \text{Eq. 4}$$

Com essa nova organização das equações, é dada uma relação de todos os parâmetros do sistema em uma única equação (Eq. 4). Aplicando um potencial E constante seguido de uma perturbação ($\delta\varphi$) é possível examina o potencial se afastar da estabilidade do sistema ($d\delta\varphi/dt$), ou seja, a variação do potencial no tempo.

Para analisar o efeito temporal dessas perturbações, a equação que descreve o comportamento do sistema é expressa em uma série de Taylor, onde é desprezado os termos não-lineares frente a perturbações pequenas. Assim a equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$C_{DC} \frac{d\delta\varphi}{dt} = -\frac{\partial I_F(\varphi)}{\partial \varphi} \delta\varphi - \frac{\delta\varphi}{R} \quad \text{Eq. 5}$$

O termo $\frac{\partial I_F(\varphi)}{\partial \varphi}$ é definido como Z_F^{-1} . Assim a equação 5 (Eq. 5) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$C_{DC} \frac{d\delta\varphi}{dt} = -(Z_F^{-1} + R^{-1})\delta\varphi \quad \text{Eq. 6}$$

Analizando a equação 6 (Eq. 6) quando R é pequeno, ou seja, sua inversa (R^{-1}) é alta, se o termo $(Z_F^{-1} + R^{-1})$ for positivo o efeito da perturbação diminuirá no tempo correspondendo ao comportamento de um sistema estável e qualquer perturbação no potencial do sistema tende a desaparecer.

Para o sistema com R grande, ou seja, sua inversa (R^{-1}) é baixa, o termo Z_F dita o comportamento do sistema. Nessas condições quando Z_F é positivo o termo $(Z_F^{-1} + R^{-1})$ é positivo e $C_{DC} \frac{d\delta\varphi}{dt}$ é negativo, assim as perturbações são suprimidas, porém para Z_F negativo, o termo $(Z_F^{-1} + R^{-1})$ é negativo e $C_{DC} \frac{d\delta\varphi}{dt}$ positivo onde consequentemente o sistema amplifica as perturbações, elevando rapidamente o potencial.

As regiões onde Z_F é negativo são chamadas de região de Resistência Diferencial Negativa (RDN). A região onde ocorre a resistência diferencial negativa é um ponto singular do sistema e são basicamente três os motivos que levam a esse fenômeno: Diminuição da superfície ativa do eletrodo, diminuição da taxa de transferência de elétrons e diminuição da população de espécie eletroativa.

De uma forma geral, as instabilidades eletroquímicas, podem resultar no surgimento de um regime oscilatório, sendo conhecidas por serem determinadas por cada elemento do circuito eletroquímico, que inclui a resistência externa (K. KRISCHER AND H. VARELA, 2010). Uma dependência em forma de N da corrente, no potencial do eletrodo, configura a região de NDR, sendo um pré-requisito necessário para as instabilidades eletroquímicas (KOPER, M. T.M. e SLUYTERS, 1991; KOPER, Marc T.M., 1992). Isso está associado ao loop de feedback positivo, no mecanismo de reação, que tem que interagir com um ou mais loops de feedback negativo adicionais para emergir um fenômeno eletroquímico oscilatório (KRISCHER, K. e VARELA, 2010a).

1.3 A Reação de Eletro-Oxidação de Formaldeído, Ácido Fórmico e Metanol em Paládio.

1.3.1 Eletro-Oxidação de Formaldeído.

Nas últimas décadas, a reação de eletro-oxidação de formaldeído (REOF) tem sido amplamente estudada em diferentes metais nobres, como platina (CABRAL e colab., 2013; DELMONDE e colab., 2016a), paládio (GOR'KOV e colab., 2020; WANG, Bei e colab., 2019), ouro (BEŁTOWSKA-BRZEZINSKA, 1985; YAN e JIN, 2013), prata (BEŁTOWSKA-BRZEZINSKA, 1985) e ródio (KOPER, M. T. M. e colab., 1996; SOLOMUN, 1986). Devido à relativa simplicidade estrutural, o formaldeído tem sido utilizado como modelo de estudo na elucidação da atividade de intermediários da reação de oxidação de pequenas moléculas orgânicas

que têm o potencial de serem utilizadas como combustíveis em células a combustível de baixa temperatura (CHEN e colab., 2003; SAMIMI e RAHIMPOUR, 2018). O eletrodo de Pd se destaca por ter maior atividade catalítica que a platina em certos sistemas, como a oxidação de ácido fórmico, em meio ácido, porém tem se mostrado ineficiente para catalisar metanol, etanol, etileno glicol e glicerol (WANG, Bei e colab., 2019) em eletrólito ácido. Apesar de muitos estudos, o comportamento eletrocatalítico do Pd não está bem compreendido.

Pavese e Solís (PAVESE e SOLÍS, 1991) estudaram REOF catalisada por paládio em regime voltamétrico com monitoramento *on-line* de espectrometria de massas. Em potenciais inferiores a 0,7 V, a ausência de corrente faradaica é notada devido ao bloqueio das superfícies por H ($E < 0,4$ V vs. ERH) e adsorbatos orgânicos derivados da decomposição eletroquímica do formaldeído (PAVESE e SOLÍS, 1991). Um pico voltamétrico foi observado em torno de 0,90 V (vs. ERH) onde fragmentos de CO_2 começaram a ser detectados pelo espectrômetro de massas.

Pavese e Solís (PAVESE e SOLÍS, 1991) também estudaram a REOF catalisada por paládio usando um sistema composto por uma célula eletroquímica em fluxo. Nesse sistema, o eletrodo de paládio foi polarizado por 5 minutos em 0,20 V (vs. ERH) na presença do eletrólito e formaldeído. Um fluxo de eletrólito de suporte sem formaldeído foi passado através da célula por vários minutos e uma voltametria foi realizada. Na Figura 10 é mostrado os resultados obtidos na (a) voltametria cíclica e (b) espectrometria de massas.

Figura 10 (a) Oxidação potenciodinâmica de espécies fortemente ligadas ao eletrodo de Pd e (b) detecção de espectrometria de massas do produto de oxidação CO_2 , ($m/e = 44$). Figura adapta da ref. (PAVESE e SOLÍS, 1991)

O voltamograma obtido na presença apenas do eletrólito de suporte revelou um pico em torno de 0,90 V (*vs.* ERH) e as medidas espectrometria de massas detectaram CO₂, comprovando a oxidação de intermediários parcialmente oxidados e fortemente adsorvidos no eletrodo de Pd. Com base nesses resultados, os autores propuseram que a eletro-oxidação do formaldeído em Pd passa por um intermediário de reação que adsorve fortemente ao Pd. Os autores ainda propuseram que o CO é esse intermediário e que sua oxidação efetiva ocorre em potenciais maiores que 0,90 V (*vs.* ERH) de acordo com a seguinte reação:

Com a finalidade de estudar a natureza dessas espécies que se adsorvem ao eletrodo de paládio provenientes da eletro-oxidação do formaldeído em meio ácido, Solomun (SOLOMUN, 1986) utilizou espectroscopia de infravermelho *in situ* combinada com voltametria pulsada. Nesse experimento o potencial era variado a 8,5 Hz entre o potencial mínimo (0,25 V *vs.* ERH) e potencial máximo (variado entre 0,45 e 0,95 V *vs.* ERH). As medidas de infravermelho confirmaram que o CO era o intermediário fortemente adsorvido e que sua adsorção ao eletrodo de Pd ocorria em vários modos de coordenação. Agora com resultados mais finos, os autores sugeriram que a eletro-oxidação de formaldeído catalisada por paládio passa por pelo menos duas diferentes vias de reação, onde o CO_{ad} é um produto parcialmente oxidado por via indireta de reação.

A eletro-oxidação do gliceraldeído pode ocorrer diretamente a CO₂, ou indiretamente, via espécies parcialmente oxidadas. A oxidação indireta pode levar a formação de intermediários fracamente adsorvidos ao eletrodo, bem como intermediários que se adsorvem fortemente. A competição de diferentes espécies por sítios do eletrodo em uma mesma faixa de potencial, pode resultar na emergência de oscilações dinâmicas no sistema (MACHADO e VARELA, 2018; XU e SCHELL, 1990). Na Tabela I é apresentado um panorama geral sobre a emergência de oscilações durante a REOF catalisada por diferentes materiais em diferentes eletrólitos de suporte.

Tabela I Revisão bibliográfica sobre o tema: eletro-oxidação de formaldeído em regime oscilatório.

Superfície	Eletrólito	Oscilação	ω / Hz	Ref.
Pt black	H_2SO_4	E	0.2 – 0.6	(BUCK e GRIFFITH, 1962)
			0.16 – 0.53	(HUNGER, 1969)
Pt			*	(SCHELL e colab., 1989)
			1 – 3	(XU e SCHELL, 1990)
Rh	NaOH	I	1 - 6	(HACHKAR e colab., 1990)
Pt black		I / E	*	(KOPER, M. T. M. e colab., 1996)
Pt (rede)	H_2SO_4	E		(OKAMOTO e colab., 1997)
				(OKAMOTO e colab., 1998)
				(KIKUCHI e colab., 2008)
Pt (filme em Si)				(SAMJESKÉ, e colab., 2007)
Pt (rede)	$H_2SO_4 + Cl^-$			(KIKUCHI e colab., 2008)
Pt-TiOx/Ti	H_2SO_4	I / E		(ZHAO e colab., 2008)
Pt		E		(CABRAL e colab., 2013)
			3,2 – 3,5	(DELMONDE e colab., 2016b)
Pd			I / E	0,1 – 0,5

*Frequência não encontrada; ** No presente trabalho

Recentemente, Nogueira *et al.* (NOGUEIRA, Jéssica Alves e VARELA, 2017) estudaram a emergência de oscilações de voltagem em uma célula a combustível de membrana de eletrólito polimérico (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEMFCs) com ânodo de paládio suportado em carbono. O sistema era alimentado por H₂ contaminado com CO. Monitorando os fragmentos de massa associados a CO e CO₂ por espectrometria de massas *on line*, os autores observaram que as oscilações de potencial do ânodo estão correlacionadas às oscilações dos sinais de CO e CO₂.

Apesar do formaldeído apresentar uma estrutura simples e semelhante a do ácido fórmico, a eletrocatalise dessas moléculas em Pd diferem de forma acentuada. A reação de eletro-oxidação do ácido fórmico (REOAF) catalisada por Pd sob regime voltamétrico, apresenta altas correntes em potenciais inferiores a 0,4 V (*vs.* ERH), contrastando com observado para a REOF em Pd ou com a eletro-oxidação de ácido fórmico em Pt (MELLE BAPTISTA e colab., 2020). No próximo tópico é apresentada a reação de eletro-oxidação de ácido fórmico em paládio, com ênfase na comparação com platina.

1.3.2 Eletro-Oxidação de Ácido Fórmico

Nas últimas décadas, a reação de eletro-oxidação de ácido fórmico (REOAF) foi amplamente estudada por diferentes abordagens e técnicas. A motivação para esses estudos giram em torno da substituição dos combustíveis fósseis por fontes alternativas de energia, enfatizando a importância das células a combustível (LIANG e colab., 2020). Alguns aspectos aplicados e fundamentais da eletro-oxidação do ácido fórmico ainda têm questões a serem esclarecidas.

Do ponto de vista aplicado, o ácido fórmico (AF) tem sido apontado como uma das moléculas mais promissoras para uso em células a combustível. A oxidação do AF é conhecida por ter uma alta densidade de potência. (CHANG e colab., 2008; LIANG e colab., 2020; MOHAMMAD e colab., 2015) Além disso, o AF é um eletrólito forte com fácil transporte de prótons e eletrônico e baixo envenenamento em eletrocatalisadores à base de Pt e Pd (MOHAMMAD e colab., 2015; RHEE e colab., 2003; RICE e colab., 2002; SHEN e colab., 2020). Assim, a eletro-oxidação de ácido é aplicada em células a combustível de membrana eletrolítica polimérica (PEMFC) (UHM e colab., 2009).

Em condições de operações das células a combustível diretas de baixas temperaturas, o uso de ácido fórmico resulta em rendimentos consideravelmente melhores em relação ao metanol, uma

espécie orgânica bastante usada em células a combustível (MOHAMMAD e colab., 2015; RICE e colab., 2002; TORRESI e WASMUS, 2010; YU e PICKUP, 2008). Por outro lado, do ponto de vista fundamental, o ácido fórmico tem sido utilizado como sistema modelo para estudar a eletro-oxidação de outras moléculas orgânicas pequenas (CALDERÓN-CÁRDENAS e colab., 2021; YU e PICKUP, 2008). O exemplo mais notável é o próprio mecanismo de eletro-oxidação do metanol, no qual o ácido fórmico é um intermediário da reação (CALDERÓN-CÁRDENAS e colab., 2021; LIN, 1997; MARTINS e colab., 2008a).

Apesar da grande quantidade de estudos sobre a eletro-oxidação de ácido, algumas questões mecanísticas de reação ainda precisam ser esclarecidas. Detalhes relacionados ao número de vias, sua contribuição em cada condição ou intermediários de reações são exemplos dessas questões. Assim, sabe-se que estudos da oxidação de AF em regime oscilatório complementa as investigações cinéticas clássicas (KISS e colab., 2012; MOTA-LIMA e colab., 2014; STRASSER, Peter e colab., 1999; VARELA, Hamilton e colab., 2017), trazendo detalhes sobre essa reação. Na Tabela II é mostrado um panorama da emergência de oscilações durante a oxidação de ácido fórmico e diferentes meios reacionais.

Tabela II Descrição de oscilações na eletro-oxidação de ácido fórmico em diferentes superfícies e eletrólitos.

Superfície	Eletrólito de suporte	Frequência de oscilação (Hz)	Referência
Rh	$\text{NaClO}_4 + \text{Rh}^{3+}$	0.65	(BEDEN e BEWICK, 1980)
Pd	HClO_4	$(0.8-16) \times 10^{-3}$	(TIAN e CONWAY, 2005)
Pt	HClO_4	1.2	(RASPEL e EISWIRTH, 1994)
	H_2SO_4	0.01–3	(NAGAO e colab., 2008a; ZÜLKE e VARELA, 2016)
	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$	0.05 – 0.01	(SWAMY e colab., 2009)
Pt(110)	HClO_4	0.05–0.2	(STRASSER, P. e colab., 1997)
	H_2SO_4	0.3–1	(STRASSER, P. e colab., 1997)
Pt(111)	H_2SO_4	0.05	(STRASSER, P. e colab., 1997)

Pt3Sn	H ₂ SO ₄	0.005–0.16	(PERINI e colab., 2013)
PtSn	H ₂ SO ₄	0.001–0.03	(PERINI e colab., 2014)
Pt/C	H ₂ SO ₄	(9-2,34) x 10 ⁻³	(MOTA-LIMA e colab., 2017)
Pt/Ti	H ₂ SO ₄	~1 x 10 ⁻³	(ZHANG, Y; e colab., 2018)

Várias técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas para estudar a emergência de instabilidades dinâmicas durante a REOAF e novas respostas podem ser fornecidas à esse sistema. A análise da forma e da frequência das oscilações quando comparadas a voltamogramas, por exemplo, podem fornecer dependências mecanicistas sobre os parâmetros reacionais, como por exemplo a cinética de envenenamento do catalisador.

Tian e Conway(TIAN e CONWAY, 2005) e Mota-Lima *et al.*(MOTA-LIMA e colab., 2014) ao estudar a REOAF em Pd, em eletrólito ácido, observaram que em certas condições de controle de potencial ou corrente, o sistema entra, de forma espontânea, em oscilatório. As oscilações observadas para a REOAF em Pd, são mais lentas e duradouras que as oscilações observadas para REOAF em Pt(MELLE BAPTISTA e colab., 2020). Essas diferenças entre ambas as superfícies são atribuídas a diferentes cinéticas e preferencia de rota reacional.

1.3.3 Eletro-Oxidação de Metanol.

Os esforços cada vez maiores em direção a fontes de energia mais limpas e sustentáveis proveniente de matrizes renováveis levaram ao desenvolvimento das células a combustível, um dispositivo desenvolvido por William Grove no século XIX. Nesse dispositivo a geração de energia elétrica vem da transformação de energia química, que ficam armazenadas nas ligações atômicas de moléculas de H₂ e O₂ (VILLULLAS e colab., 2002). De forma mais simplista a célula a combustível é constituída por um cátodo, onde ocorrem reações de reduções, e um ânodo, onde ocorrem reações de oxidação, chamado de célula unitária. Atualmente a célula à combustível que opera com gás hidrogênio e oxigênio em seu anodo e catodo, respectivamente é o dispositivo que melhor proporciona energia elétrica de interesse prático (BOCCHI e colab., 2000).

O gás hidrogênio é um combustível de grande periculosidade, devido a sua alta inflamabilidade, e com difícil armazenamento, devido a seu pequeno tamanho molecular, que

exige cuidados específicos. Frente a esses pontos negativos ao uso de gás hidrogênio na célula a combustível e uma certa abundância de alguns compostos orgânicos, muitos estudos vêm sendo feito para substituição de hidrogênio por moléculas orgânicas, tais como ácido fórmico (UHM e colab., 2009), metanol (NOGUEIRA, Jéssica A. e colab., 2016), etanol (DATTA e colab., 2009) e glicerol (LO FARO e colab., 2011). Apesar da existência dessas células que usam diretamente combustíveis orgânicos, sua eficiência ainda é relativamente baixas para fins práticos.

Dentre as células a combustível que operam com uso direto de moléculas orgânicas, a principal limitação a aquisição de boa eficiência está associada ao cruzamento do combustível do anodo para o catodo. A interação do combustível orgânico com o catodo acarreta o desperdício improdutivo de combustível e no deslocamento negativo do potencial do eletrodo de redução de oxigênio. Esse processo pode ser descrito por reações de redução e de oxidação que ocorrem no mesmo eletrodo (catodo) e competem entre si. Dessa forma o potencial no catodo é dado pela soma do potencial das reações de oxidação do orgânico com o de reação de redução do oxigênio, resultando em um potencial misto que diminui drasticamente a eficiência da célula.

Estudos de interação de moléculas orgânicas com superfície de Pt oxidada vem sendo realizado em circuito aberto e tem fornecido informações mecanísticas da oxidação do orgânico e da redução da superfície do eletrodo (MANZHOS e colab., 2005, 2006; PODLOVCHENKO, B. I. e colab., 2006; PODLOVCHENKO, Boris I. e colab., 1999). Por meio de medidas de transientes de potencial de circuito aberto, Sita e Varela (SITTA e VARELA, 2008) estudaram a interação entre a superfície de Pt oxidada e metanol na presença de eletrólito com diferentes ânions anion (HSO_4^- , ClO_4^- e Cl^-) e observaram que a duração do transiente aumenta com a energia de quimissorção do ânion sem uma mudança na morfologia do transientes, implicando que sítios livres do eletrodo estão disponíveis na camada superior da superfície durante todo o transiente (processo de *place-exchange*).

Batista e colaboradores (BATISTA e colab., 2008) estudaram a interação de metanol com superfície de Pt oxidada com monitoramento de espectroscopia de infravermelho *in-situ* e observaram que o ácido fórmico e o monóxido de carbono são as principais espécies em altos e baixos potenciais, ou seja, antes e após a queda rápida de potencial, respectivamente. Eles também interpretaram que a queda abrupta do potencial está ligada a produção autocatalítica de sítios livre e consumo de óxidos.

Apesar dos experimentos de interação em circuito aberto entre o combustível redutor e catalisador oxidado ter se mostrado um método interessante para investigar o efeito do cruzamento de combustível em células a combustível, a maioria dos trabalhos se concentram no eletrodo de Pt em meio ácido.

Experimentos espectroeletroquímico de infravermelho(YANG e colab., 2013) com a finalidade de investigar a dissociação e oxidação de Metanol em eletrodo de paládio em solução alcalina indicaram que o metanol se dissocia em CO_{ad} em um eletrodo de Pd acompanhado por uma "queda" no potencial de circuito aberto, enquanto o metanol substituído por deutério não, dando indício que a quebra da ligação C – H é a etapa de limitação de taxa para a adsorção dissociativa do metanol.

A via de reação de oxidação de metanol proposta no eletrodo de Pd é até certo ponto semelhante à do eletrodo de Pt em meio alcalino(MELLE e colab., 2018; YANG e colab., 2013). No entanto, Yang *et al.*(YANG e colab., 2013) observaram que potenciais maiores são necessários para oxidar CO_{ad} e formiato, e a taxa de conversão de formiato em CO₂ no eletrodo de Pd é menor do que no eletrodo de Pt, deixando mais formiato na solução como subproduto em eletrólito alcalino.

2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo estudar a cinética de reação de eletro-oxidação de formaldeído, ácido fórmico e metanol em superfície de paládio policristalino sob condições convencionais em eletrocatalise e em condições em regime oscilatório. Com isso, pretende-se estabelecer uma relação entre a resposta voltamétrica e oscilatória com o mecanismo de reação.

3. Materiais e Métodos.

2.1 Reagentes e limpeza do sistema eletroquímico

Todos os reagentes utilizados são de alta pureza e foram empregados para a limpeza do sistema experimental ou para a confecção do eletrólito de suporte e dos combustíveis de estudo. Os reagentes são: Água ultrapura (Millipore - Milli-Q System, 18 MΩ cm), Permanganato de potássio (P.A.-A.C.S. 100% – SYNTH), Peróxido de hidrogênio (50% Puro – SYNTH), hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich, reagente ACS), hidróxido de potássio (Sigma-Aldrich, reagente ACS), ácido sulfúrico (Merck, 96%), argônio (White Martins 5 N), Formaldeído (Mallinckrodt Baker, p.a. quality), Ácido fórmico (Panreac, 98%) e metanol (J. T. Baker, 99,97%).

Todos os componentes que entraram em contato com o eletrólito de suporte foram imersos em solução alcalina de permanganato de potássio, onde permaneceram por pelo menos 12 horas. A retirada de resíduos de permanganato dos componentes foi feita por lavagens com solução ácida de peróxido de hidrogênio seguido de banho em água fervente por pelo menos quatro vezes.

Os eletrodos de Pd e carbono foram limpos por imersão ácido sulfúrico e lavagens com água quente. Apesar do eletrodo de Pd não catalisar a eletro-oxidação de metanol em meio ácido (KADIRGAN e colab., 1981), a solução de formaldeído (Mallinckrodt Baker, p.a.) foi submetida à purificação térmica para remover vestígios de metanol, conforme o protocolo utilizado em nosso grupo e descrito na referência (DELMONDE e colab., 2016b). Esses procedimentos foram adotados em todos os experimentos.

2.2 Sistema eletroquímico

Os experimentos foram conduzidos em células eletroquímicas convencionais de vidro na configuração de três eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho (W.E.), contra eletrodo (C.E.) e eletrodo de referência (E.R.). Foram considerados dois sistemas eletroquímicos diferentes (denominados Sistemas 1 e 2), que diferiam pelos eletrodos de trabalho e contra eletrodo. Para o Sistema 1: o eletrodo de trabalho era Pd policristalino (Alfa AESAR, 99,997%, base de metal) e o contra eletrodo era um cilindro de carbono (Alfa AESAR, 99%, metal basis) com área geométrica maior que a do eletrodo de trabalho (em torno de 10 vezes). O contato elétrico do contra eletrodo foi feito por um fio de Pd que não tocava o meio reacional. Para o sistema 2: o eletrodo de trabalho e contra eletrodo era Pt policristalina (Alfa AESAR, 99,9%, base metálica). Em ambos sistemas, o eletrodo de referência foi um eletrodo de hidrogênio reversível (ERH) preparado com solução

idêntica à do eletrólito de suporte. O contato do eletrodo de referência com o eletrólito de suporte foi feito por um capilar de Luggin de vidro. Na Figura 11 é ilustrada a célula eletroquímica com a configuração espacial dos três eletrodos e do fluxo de gás Ar.

Figura 11 Representação esquemática da célula eletroquímica de três eletrodos utilizada.

O eletrólito de suporte sempre foi preparado momentos antes da montagem da célula eletroquímica e o combustível de estudo (formaldeído, ácido fórmico ou metanol) foi inserido diretamente na célula eletroquímica. Nos experimentos com adição de resistência externa utilizou-se um sistema de resistências variáveis da Minipa (Resistor Box MDR610) com precisão de $0,5 \, \Omega$ conectado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

Um potenciostato/galvanostato PGSTAT302N Autolab equipado com o modo analógico scan 250 e de espectroscopia de impedância eletroquímica (FRA) foi usado como controlador e medidor de potencial e corrente. A temperatura da célula eletroquímica foi mantida a $25 \, ^\circ\text{C}$ por um banho termostático (Marconi, modelo MA-184, precisão $\pm 1 \, ^\circ\text{C}$).

3.3 Caracterização do sistema

Antes dos experimentos, foram feitas voltametrias cíclicas em eletrólito de suporte sem combustível e previamente desaerado com argônio. O perfil do voltamograma em eletrólito suporte (voltamograma branco) serviu para atestar a limpeza do sistema, devido sua reprodutibilidade ao

que é estabelecido na literatura. Com base no voltamograma branco (Anexo 1), a área eletroativa do eletrodo de paládio e do eletrodo de Pt foi determinada.

Para o cálculo da área eletroativa do eletrodo de Pd, foi considerado que o valor de 424 μC é a carga associada à redução de uma mono camada de PdO (RAND e WOODS, 1971) que cobria 1 cm^2 do eletrodo.

A área eletroativa do eletrodo de Pt foi medida através da região de oxidação de hidrogênio adsorvido na região de H_{UPD} , nas condições estabelecido por Łukaszewski *et al.* (LUKASZEWSKI e colab., 2016). Foi considerado que o valor de 212 μC é a carga para recobrir 1 cm^2 de Pt.

O combustível de estudo foi adicionado diretamente no eletrólito de suporte da célula eletroquímica e voltamogramas cíclicos foram obtidos e comparado com o resultado da literatura. Como pré-tratamento para cada medida, foram realizadas 10 voltametrias cíclicas a 50 mV s^{-1} entre 0,20 a 1,45 V, sendo pelo menos o voltamograma dos quatro últimos ciclos idênticos.

A região de instabilidade de corrente foi mapeada por varredura lenta de potencial, a 5 mV s^{-1} , para o sistema eletroquímico com diferentes valores de resistências externa acoplada entre o eletrodo de trabalho e de referência. Mapeada a região de potencial onde emergem as oscilações de corrente para cada resistência externa, o regime oscilatório foi explorado por séries temporais potenciostáticas. De forma semelhante as oscilações de corrente, o mapeamento das oscilações de potenciais foi feito por varredura lenta de corrente (1 $\mu\text{A s}^{-1}$) e exploradas por séries temporais galvanoestáticas. Nas séries galvanoestáticas a escolha da corrente aplicada feita de acordo com o protocolo descrito na ref. (NAGAO e colab., 2010) e utilizado frequentemente em diversos trabalhos (FIORI e colab., 2020; MELLE e colab., 2021; SITTA e colab., 2010, 2013).

4. Resultados e discussão

3.1 A reação de eletro-oxidação de formaldeído (REOF) catalisada por Pd em regime voltamétrico.

Na Figura 12 é mostrado o voltamograma cíclico do eletrodo de Pd imerso em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (cinza) e 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol L⁻¹ de formaldeído (preto). Os voltamogramas foram registrados a 0,02 V s⁻¹ e as linhas contínuas e trastejadas referem a varredura positiva e negativa de potencial, respectivamente.

Figura 12 Voltamograma ciclo para do eletrodo de Pd imerso em H₂SO₄ (cinza) e H₂SO₄ + HCHO (preto). Linhas contínuas e trastejadas referem a varredura positiva e negativa de potencial. [H₂SO₄] = 0.5 mol L⁻¹; [HCHO] = 1,0 mol L⁻¹; dE/dt = 0.02 V s⁻¹, T = 25 °C.

Durante a varredura positiva de potencial (linha contínua), dois principais processos de oxidação (nomeados de 1 e 2) são observados sob a superfície metálica. O processo 1 surge como um umbro ao processo 2 e são notados em torno de 0,87 e 0,93 V, respectivamente. Em $E > 1,10$ V, um novo processo (nomeado de 3) surge como resultado da oxidação do formaldeído concomitante à oxidação da superfície do Pd.

A REOF dificulta a formação de óxidos superficiais, haja visto que maiores valores de corrente são observados dentre 0,74 a 0,82 V para o voltamograma branco.

A região de absorção de hidrogênio é inibida, resultando em uma diminuição da corrente. Como já introduzido, esse processo decorre por intermediários adsorvidos fortemente ao eletrodo, inibindo o catalisador. Dessa forma, a REOF durante a varredura de ida pode ser descrita por etapas paralelas com intermediários inativos e ativos (PAVESE e SOLÍS, 1991).

A oxidação do formaldeído inicia por sua interação com a água, sendo hidratado a metileno glicol (MG) (SAMJESKÉ, e colab., 2007). O metileno glicol adsorve ao eletrodo e é oxidado a CO_{ad} e HCOO_{ad} e ambos os intermediários são oxidados a HCOOH e/ou CO_2 . Essas vias reacionais podem ser apresentadas pelas seguintes reações:

Após a hidratações do formaldeído a metileno glicol, ele será oxidado a CO_2 por uma rota indireta que passa pela formação de CO_{ad} como um intermediário inativo da reação:

Uma outra rota ocorre por uma via direta, onde o MG adsorve e passa pela formação de HCOO_{ad} , um intermediário ativo que é facilmente oxidado:

Na Figura 12 durante a varredura negativa de potencial (linha pontilhada), um único pico de corrente de oxidação é observado na mesma região de redução do óxido de Pd (cf. voltamograma branco). Esse pico de oxidação é chamado de pico de reativação (Reat.), devido a reativação do processo de oxidação do formaldeído após a superfície oxidada ser reduzida a Pd metálico. As correntes mais altas e o potencial mais baixo desse pico (histerese) em comparação com o pico de oxidação observado na varredura positiva ocorre devido à camada de óxido na região do potencial antes do pico de reativação, evitando assim intermediários fortemente adsorvidos ou ânions do eletrólito, que inibem a REOF (HAISCH e colab., 2020).

Apesar do CO_2 ser o produto final da oxidação do formaldeído em Pd, estudos de FTIR evidenciam a redução do CO_2 a CO_{ad} em $E < 0,40 \text{ V}$ (WANG, Jin-Yi e colab., 2011). Assim a reação de eletro-oxidação de formaldeído em Pd pode ser descrita por duas vias reacionais cineticamente acopladas, como esquematizado na Figura 13.

Figura 13 Esquema de reação para a oxidação de formaldeído em Pd em ácido. Esquema proposto pelo autor.

Como já mencionado, a oxidação do formaldeído pela via indireta leva a formação de CO_{ad} , um intermediário inativo. O CO_{ad} atua como um veneno na superfície do eletrodo, afetando o caminho direto que ocorre via formiato. Como proposto no esquema da Figura 13, a oxidação do CO_{ad} requer fonte de espécies oxigenadas (H_2O ou OH) que por sua vez dependem de sítios livres (mecanismo Langmuir-Hinshelwood). O formiato adsorvido reduz o número de sítios livres e assim, a via direta suprime a formação de CO_{ad} .

Finalmente pode ser observado no esquema da REOF que as vias reacionais diretas e indiretas são cineticamente acopladas. Esse acoplamento cinético leva a competições entre espécies por mesmos sítios catalíticos, levando a emergência de instabilidades cinéticas no sistema.

3.3 Eletro-oxidação de formaldeído catalisado por Pd em regime oscilatório.

Na Figura 14(a) é mostrado o voltamograma, obtido a $0,005 \text{ V s}^{-1}$ na presença de resistência externa (R_{ext}) acoplada entre o eletrodo de referência e trabalho. O voltamograma em cinza foi obtido para $R_{\text{ext}} = 0 \text{ } \Omega$, sendo $1,72 \text{ } \Omega$ o valor da resistência da solução do sistema eletroquímico medido por espectroscopia de impedância eletroquímica (ver anexo 3).

A região de oscilação foi mapeada por varredura linear de potencial com diferentes valores de R_{ext} . Os valores de R_{ext} foi variado entre 0 e $3000 \text{ } \Omega$ com espaçamento de $200 \text{ } \Omega$. A figura com todas as curvas voltamétricas pode ser observada no anexo 4.

Figura 14 (a) Voltamogramas obtidos para diferentes valores de R_{ext} entre os eletrodos de trabalho e referência. (b) Diagrama de bifurcação R_{ext} vs. E extraído dos voltamogramas mostrando a região de instabilidade. $dE/dt = 0,005 \text{ V s}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HCHO}] = 0,5 \text{ e } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 14(a) é observado que para o aumento da resistência externa maiores valores de potenciais são necessários para emergência de oscilações. Outro efeito do aumento da R_{ext} é a diminuição das amplitudes e o prolongada da região de potencial que surgem oscilações de corrente. A queda abrupta de corrente observada após a extinção das oscilações, em altos potenciais, leva à queda do produto resistência (R) pela corrente (i), fazendo com que a diferença de potencial do circuito (E) e do potencial real do eletrodo (ϕ) diminua, levando assim ϕ a altos valores.

A oxidação do formaldeído via formato (caminho direto) é afetada pelo CO adsorvido bem como a oxidação do CO é suprimida pela adsorção do formato. Uma vez que a oxidação de CO requer uma fonte de oxigênio (H_2O ou OH) e sua taxa é proporcional a cobertura de CO (θ_{CO}) e de sítios livres (θ_{L}), o formiato adsorvido suprime a oxidação de CO ao consumir sítios durante sua adsorção. Os altos valores do potencial real do eletrodo (potencial máximo da oscilação) iniciam a formação de espécies oxigenadas na superfície, que então reage com o CO_{ad} , liberando novos sítios catalíticos ao oxidar o CO_{ad} a CO_2 .

Na Figura 14(b) é mostrado o diagrama de bifurcação R_{ext} vs. E ilustrando a região de instabilidade (região cinza), ou seja, a região de potencial entre o início e a extinção das oscilações para cada R_{ext} aplicada. O diagrama de bifurcação tem sido bastante usado para auxiliar no estudo de instabilidades dinâmicas em sistemas eletroquímicos, como por exemplo, na emergência de oscilações durante a oxidação de metanol (MARTINS e colab., 2008b) e eletrodissolução de ligas de Ni/Aço (DOS SANTOS e colab., 2019).

Com base na região de instabilidade ilustrada no diagrama da Figura 14(b), pontos dentro dessa região do diagrama foram escolhidos para estudar o sistema por séries temporais potenciostáticas (STP). Cinco valores de R_{ext} e de E foram escolhidos, ou seja, para um valor de R_{ext} , um valor de E foi fixado e a série foi registrada. Na Figura 15 são mostradas as séries temporais para diferentes valores de E e R_{ext} onde é observado a variação da corrente para satisfazer as condições de potencial fixo impostas ao sistema.

Figura 15 Séries temporais potenciostáticas registradas para distintos valores de R_{ext} e E .

O valor do potencial do circuito, E , na presença de altos valores de resistência, é muito afastado do valor real do potencial do eletrodo, ϕ . Aplicando a equação $\phi = E - RI$, a queda ôhmica imposta ao sistema foi corrigida e a STP é dada em função de ϕ na Figura 16. Dois principais padrões característicos de oscilações são observados ao longo das séries. Um primeiro padrão oscilatório de período 1 com amplitude de $\sim 0,20\text{V}$ entre $0,65$ e $0,85\text{ V}$ é observado. Esse padrão de oscilação, aqui chamado de S, também foi observado para eletro-oxidação de formaldeído em Pt, porém com maior amplitude de oscilação (CABRAL e colab., 2013).

Aumentando a resistência do sistema, uma transição entre as oscilações S para mistas é observada. Dentre essas oscilações mistas, oscilações que apresentam maiores amplitudes ($\sim 0,37\text{ V}$) varrem dentre $0,50$ e $0,87\text{ V}$ e são aqui chamadas de oscilação L. Ambos os padrões oscilatórios S e L são mostrados no inserte da Figura 16. Outra característica das oscilações mistas está associada aos ciclos de oscilação, em que ciclos de alta amplitude, são separados por pequenas oscilações de amplitude menores. Padrões complexos de oscilações são habitualmente observados para a oxidação de moléculas orgânicas, como metanol (MELLE e colab., 2018), etanol (SALLUM e colab., 2016), etileno glicol (GABRIEL B. MELLE e colab., 2020), glicerol (OLIVEIRA e colab., 2012) e glicose (FERREIRA e colab., 2017).

Mais especificamente, para $3,6\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$, a série se inicia de modo misto e muda para oscilações com morfologia S, que aparecem em maior parte da série. Ao final das oscilações S é

observada oscilações mistas (S e L) que por sua vez são extintas quando o sistema visita potenciais superiores que 0,90 V. As oscilações para 4,8 ou 6,0 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ se assemelham ao comportamento da curva obtida para 3,6 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$. Já para 7,2 e 8,4 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$, a série apresenta maior quantidade de oscilações mistas, com amplitudes atingindo 0,50 V.

Figura 16 Séries temporais potenciostáticas extraídas da figura 15 com a resistência corrigida. Inserte em vermelho no canto superior direito ilustra as oscilações de padrões S e L. As cores das séries remetem às condições da Figura 15.

A partir das oscilações observadas na STP foram estimadas as frequências de oscilação (ω) pelo inverso do tempo entre dois potenciais máximos em um ciclo. O tempo foi normalizado para uma escala de zero a um, sendo zero e um a frequência da primeira e da última oscilação, respectivamente, e os resultados são mostrados na Figura 17. As frequências de oscilação estão distribuídas entre 0,10 e 0,45 Hz. O aumento da R_{ext} impacta diretamente nos padrões oscilatórios, onde maiores quantidades de oscilações mistas são observadas para as séries com maiores valores de R_{ext} , porém outra característica do sistema na presença de diferentes valores de R_{ext} está associada à visita de maiores valores de ω com o aumento das oscilações mistas na série. Devido a essas características, não foi possível estabelecer uma relação clara entre ω e R_{ext} . Esse comportamento contrasta ao observado para eletro-oxidação de etileno glicol sobre platina em meio alcalino (KISS e colab., 2012), em que as oscilações são comportadas e a variação de $0,84 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ chegam a diminuir em torno de 4 vezes a frequência das oscilações.

Figura 17 frequência de oscilação das séries temporais potenciostáticas mostradas Figura 16.

Como mencionado anteriormente, a eletro-oxidação oscilatória de etileno glicol catalisada por Pt em meio alcalino (KISS e colab., 2012), resultou em oscilações de período 1 e apresentavam mudanças drásticas na frequência de oscilação quando a resistência do sistema era mudada. Esse comportamento foi fundamental para os autores determinarem parâmetros cinéticos, como a constante de velocidade do envenenamento do eletrodo durante a oxidação de etileno glicol. Infelizmente, no trabalho aqui apresentado não foram observadas oscilações comportadas na

região de bifurcação e nem mudanças significativas na frequência de oscilação com a variação da resistência externa, não sendo possível ajustar os resultados para o modelo matemático utilizado na eletro-oxidação de etileno glicol catalisada por Pt em meio alcalino e descrito na ref. (KISS e colab., 2012).

A emergência de oscilações sob controle de corrente, também foi analisada sob regime dinâmico e estático. Para mapear a região de oscilações, o sistema foi submetido a varreduras lentas de corrente (medidas galvanodinâmica). Esse procedimento é similar ao usado anteriormente para mapear a região de instabilidades do sistema sob controle de potencial. Na Figura 18 é mostrado a curva (vermelha) galvanodinâmica da REOF obtida a $1,45 \mu\text{A cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Por questões de comparação, a curva (preta) voltamétrica foi plotada no mesmo gráfico.

Sob controle de corrente, o início da curva é marcado por um período de indução que se estende até $0,012 \text{ mAcm}^{-2}$, dando início as primeiras instabilidades do sistema (bifurcação de Hopf)(KRISCHER, K. e VARELA, 2010b). As oscilações são mais acentuadas em $j > 0,10 \text{ mAcm}^{-2}$ e extintas por um salto para potenciais superior a $1,10 \text{ V}$, quando a varredura de corrente atinge $0,26 \text{ mAcm}^{-2}$.

Figura 18 Eletro-oxidação de formaldeído para o sistema sob varredura linear de (preto) potencial ou (vermelho) corrente. $[H_2CO] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $dE/dt = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$ $dj/dt = 1,45 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Comparando a resposta oscilatória com a voltamétrica mostrada na Figura 18, é possível observar que o potencial máximo das oscilações ($\sim 0,90$) coincide com o potencial de corrente máxima do ombro voltamétrico. Esse potencial também foi observado por Mota *et al.* (MOTALIMA e colab., 2014) como sendo o potencial de ignição do CO_{ad} . Dessa forma, o potencial máximo das oscilações, bem como a região de maior corrente do ombro voltamétrico podem estar relacionados com o potencial de oxidação do CO_{ad} e da formação de pequenas quantidades de sítio hidratados (Pd-OH_2) ou óxidos superficiais (PdO). Uma vez que o potencial de ignição do CO_{ad} é atingido, os sítios catalíticos inibidos pelo CO_{ad} são liberados pela oxidação do CO_{ad} a CO_2 , e consequentemente o potencial cai, gerando nova oscilação. Na Figura 19 é ilustrado a eletro-oxidação do formaldeído em superfície de Pd, onde HCOO_{ad} e CO_{ad} são intermediários que competem por sítios catalíticos.

Figura 19 Representação da oxidação do formaldeído em Pd e seus intermediários (COad e HCOOad) sob regime oscilatório.

Comportamento oscilatório também foi observado para a reação de eletro-oxidação de formaldeído em Pt sob regime galvanodinâmico (CABRAL e colab., 2013), porém, o potencial mínimo das oscilações visitavam valores menores de potenciais, atingindo em torno de 0.15 V, ou seja, 300 mV abaixo do observado para a catalise em Pd. Uma possível explicação para essa diferença de comportamento entre os catalisadores de Pt e de Pd, pode estar relacionado com um possível envenenamento lento da superfície do Pd em $E < 0.5$ V, ou seja, há predominância no mecanismo oxidativo que ocorre por via direta, que força o potencial se ajustar rapidamente para satisfazer a condição imposta ao sistema (controle de corrente).

Empregando o procedimento semelhante ao usado por Nagao e colaboradores (NAGAO e colab., 2008b), séries galvanoestáticas foram realizadas para monitorar a forma como o potencial se comporta para satisfazer a corrente fixada na região de oscilação. Essas séries foram realizadas para quatro valores de corrente, sendo elas: 0,11, 0,13, 0,16 e 0,18 mAcm⁻² e são mostradas na Figura 20.

Figura 20 Séries temporais galvanostáticas obtidas a (a) 0,11, (b) 0,13, (c) 0,16 e (d) 0,18 mAcm^{-2} .

Em $j = 0,11 \text{ mAcm}^{-2}$ (Figura 20(a)) um rápido salto de potencial é observado de 0,70 a 0,90 V ao início da curva que então entra em queda lenta até 0,80 V. Uma oscilação de longa amplitude (tipo L) ocorre após esse período de indução e o comportamento oscilatório evolui para oscilações de amplitudes pequenas (tipo S) nos primeiros 200 segundos. Ao final da série ($t > 305$ segundos) o aumento rápido do potencial ocorre atingindo a região de formação de óxido ($E > 1,1 \text{ V}$) extinguindo as oscilações. Aumentando j para $0,13 \text{ mAcm}^{-2}$ (Figura 20(b)) o comportamento oscilatório se assemelha ao da condição anterior. O salto de potencial ocorrente no início da curva é registrado de 0,77 V a 0,90V e então um decaimento de potencial por 22 s é observado até o início das oscilações, que por fim são extintas pelo aumento rápido do potencial após 232 s. Para $j = 0,16 \text{ mAcm}^{-2}$ (Figura 20(c)) o salto de potencial inicial ocorre entre 0,80 e 0,90 V que então decai por 6 segundos até iniciar as oscilações do tipo S. Semelhante a curva com $j = 0,13 \text{ mAcm}^{-2}$, após as oscilações de tipo S o padrão oscilatório evolui para oscilações L seguida para períodos mistos. Por fim, para $j = 0,18 \text{ mAcm}^{-2}$ (Figura 20(d)) o salto de potencial ao início se restringe entre 0,84

e 0,90 V seguindo para um decaimento rápido de potencial, originando as oscilações. As oscilações iniciais são do tipo S e seguem para oscilações do tipo L até a extinção total das oscilações após 160 s.

O mecanismo oscilatório envolve a competição entre espécies inativas e ativas em uma mesma janela de potencial e pequenas mudanças na população de superfície podem extinguir as oscilações. As contribuições da variação de potencial no tempo (dE/dt) ao longo de um ciclo de oscilação S e L foram calculadas e plotadas em termos de potencial visitada durante as oscilações e são mostrados na Figura 21.

Figura 21 (a) Perfis dE/dt vs. E para os padrões de oscilações (b) S e (c) L observados nas séries galvanoestáticas.

A velocidade em que o potencial muda durante a oscilação está associada com as taxas de envenenamento e liberação da superfície pois a corrente é mantida constante e o potencial deve se ajustar com o tempo para manter a taxa de reação (FIORI e colab., 2020; HARTL e colab., 2017; MELLE e colab., 2018). Variações positivas de dE/dt representam o aumento de potencial em um ciclo de oscilação para compensar a adsorção de espécies envenenadoras. Por outro lado, os valores negativos de dE/dt refletem a diminuição do potencial após atingir seu valor máximo no ciclo, refletindo assim, a remoção de adsorbatos de bloqueio de sítios catalíticos e a consequente liberação da superfície. Os perfis assimétricos dE/dt versus E indicam que o envenenamento e a

liberação da superfície ocorrem por mecanismos distintos, com o último provavelmente conectado com processos autocatalíticos de redução de (hidro)óxidos por interação química com o formaldeído (BATISTA e colab., 2008; BATISTA e VARELA, 2010).

3.4 A reação de eletro-oxidação de ácido fórmico catalisada por Pd.

Os voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pd (preto) e Pt (azul) policristalina obtidos em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e registrado a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ são mostrados na Figura 22. Os perfis voltamétricos apresentados estão de acordo com os resultados da literatura (DALL'ANTONIA e colab., 2001; LUKASZEWSKI e colab., 2016), assegurando as condições de limpeza do sistema.

Figura 22 Voltamograma cíclico obtidos a $0,05 \text{ V s}^{-1}$, para o eletrodo de (preto) Pd e (azul) Pt imerso em H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

O perfil voltamétrico do eletrodo de Pd e de Pt, ambos policristalino, se assemelham e exibem três principais regiões: Região de hidrogênio, região da dupla camada elétrica e região de formação/redução de óxido. Essas regiões foram melhores apresentadas na introdução da dissertação.

Uma comparativa da reação de eletro-oxidação de ácido fórmico (REOAF) em regime voltamétrico em Pd e Pt é apresentada pelos perfis voltamétricos mostrados na Figura 23. Os voltamogramas foram obtidos em eletrólito de ácido sulfúrico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) com ácido fórmico

(1,0 mol L⁻¹) e registrados a 0,05 V s⁻¹. As linhas sólidas e pontilhadas representam a varredura de ida e de volta, respectivamente.

No voltamograma cíclico da REOAF em Pd, é possível distinguir três picos de oxidação na varredura direta: pico I em torno de 0,40 V, II (aparecendo como um ombro) em torno de 0,80 e III em E > 1,35 V. O pico I tem um valor máximo de corrente de 7,95 mA cm⁻² e o pico II ocorre como um ombro no final do pico I na faixa de até 1,05 V. O pico III, por outro lado, quase não é percebido e resulta de processos oxidativos que ocorrem simultaneamente com a eletro-oxidação de Pd a PdO. Durante a varredura de volta (linha pontilhada), o pico III se mantém inalterado, enquanto dois novos picos, IV e V, são observados em torno de 0,70 e 0,40 V, respectivamente. É digno de nota que o pico V se assemelha ao pico I mostrando uma pequena histerese de ~0,1 V, ou seja, o potencial de pico tem uma diferença de ~ 0,1 V para os picos I e V.

O menor sobrepotencial e a corrente mais alta do pico IV em comparação com o pico II são resultantes de duas condições necessárias. Em primeiro lugar, é a necessidade da redução da superfície oxidada formando sítios livres de metal para a reativação da superfície. Em segundo lugar, há uma proporção maior de sítios disponíveis, decorrente da ausência de intermediários fortemente adsorvidos. Além disso, o pico V se assemelha ao pico I, uma vez que ambos apresentam uma pequena histerese, indica que o pico V resulta da oxidação do ácido fórmico em uma superfície livre de adsorbatos que bloqueiam a superfície.

Figura 23 Voltamograma cíclico da eletro-oxidação de ácido fórmico em (a) Pd ou (b) Pt em meio ácido. As curvas contínuas e pontilhadas são referentes a varredura com aumento e diminuição de potencial, a $0,05 \text{ V s}^{-1}$, respectivamente. $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HCOOH}] 1,00 \text{ mol L}^{-1}$.

Nos estudos da REOAF catalisado por Pd com eletrólito suporte ácido, Miyake e colaboradores (MIYAKE e colab., 2008) monitoraram o mecanismo de reação por espectroscopia de infravermelho e identificaram intermediários como CO_{ad} , carbonato e formiato. Apesar desses intermediários detectados, o íon bissulfato do eletrólito de suporte se liga fortemente à superfície de Pd a partir de potenciais superiores a 0,40 V. A adsorção do íon (bi)sulfato afeta negativamente a REOAF, já a decomposição do ácido fórmico em CO_{ad} tem uma cinética lenta, o que torna o envenenamento por CO_{ad} insignificante para Pd. Em contraste, o formiato adsorve fracamente na superfície do Pd a partir de 0,60 V, com uma saturação de cobertura máxima em 0,80 V (MIYAKE e colab., 2008).

Considerando o comportamento voltamétrico para Pd quando $E < 0,40 \text{ V}$, é aceitável afirmar que nesta região de potencial, prevalece a via direta na REOAF para formar CO_2 (YÄ©PEZ, 2002) devido à alta capacidade de desidrogenação e elevada absorção de hidrogênio em Pd na região de potencial mencionada. Assim, o ácido fórmico é oxidado diretamente a CO_2 e o eletrodo absorve o hidrogênio. Além disso, na região em que $E > 0,40 \text{ V}$, a eletrocatalise da formação de CO_2 a partir do ácido fórmico é suprimida pelas adsorções de bissulfato e formiato, o que resulta em mais sítios catalíticos ocupados.

Na análise do eletrodo de Pt, dois picos de oxidação (I e II) são observados durante a varredura de ida (linha contínua). O pico I está centrado em torno de 0,55 V, enquanto o pico II, em 0,90 V. Na varredura de volta (linha pontilhada), apenas um pico de oxidação (IV) é observado, e mostra alta intensidade e seu máximo de corrente está em 0,70 V.

Osawa *et al.* (OSAWA e colab., 2006) exploraram questões mecanísticas da REOAF em Pt policristalina por voltametria cíclica combinada com monitoramento da superfície por espectroscopia de infravermelho intensificada por superfície com técnicas de reflexão total atenuada (ATR-SEIRAS). Considerando o mecanismo de dupla via que consiste na rota direta, via intermediários ativos e a rota indireta, via intermediários inativos (espécie envenenadora), os autores sugeriram que o pico I é um efeito da via direta de reação, em que o formiato é o intermediário reativo. Os baixos valores de corrente seriam consequência da pequena fração de sítios livres que conseguem catalisar a REOAF, visto que em baixo potencial, a cobertura CO_{ad} é elevada, inibindo os sítios do catalisador.

Portanto, aumentando o potencial aplicado, espécies oxigenadas são formadas e o CO_{ad} é oxidado. Assim, mais sítios ficam disponíveis para catalisar a REOAF. No potencial de 0,70 V, a cobertura de CO_{ad} em Pt cai drasticamente (OSAWA e colab., 2006). Nas condições mencionadas, o caminho direto prevalece na REOAF e, como efeito, um segundo pico (II) é observado, em 0,90 V. A oxidação CO_{ad} tem uma pequena contribuição para o valor atual do pico II (CHEN e colab., 2006).

Na varredura de volta, ou seja, durante a diminuição do potencial, ocorre a redução da superfície oxidada do eletrodo, o que aumenta a disponibilidade dos sítios ativos. Neste caso, a superfície Pt é livre de CO_{ad} e o pico IV aparece como resultado de REOAF via caminho direto. Enquanto o potencial diminui, o CO_{ad} é formado novamente e, consequentemente, a corrente cai.

O comportamento da REOAF sob regime oscilatório foi explorado sob regime potenciométrico e a Figura 24 mostra o efeito da resistência externa para a eletro-oxidação do ácido fórmico em Pd (a) e Pt (b). Para cada caso, a corrente medida é mostrada em função do potencial aplicado (E) e do potencial ϕ , ou seja, o potencial do eletrodo compensado pela resistência externa (onde $\phi = E - RI$).

Figura 24 Varredura potenciodinâmica para diferentes valores de R_{ext} . Voltamogramas com (coluna 2) queda ôhmica corrigida. Planos (a) e (b) para eletrodo de Pd e Pt, respectivamente. Setas azuis indicam o sentido do aumento da resistência externa. $dE/dt = 0,005 \text{ V s}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HCOOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Considerando as Figura 24(a1) e (b1), podem ser observadas as seguintes tendências: ao aumentar a resistência externa a corrente máxima é afastada para potenciais mais positivos e a extensão da região oscilatória é aumentada. Além disso, as oscilações de corrente só surgem quando um valor mínimo de R_{ext} é aplicado.

O comportamento oscilatório é muito diferente em função do catalisador (Pd ou Pt). No Pd, as oscilações começam apenas em potenciais elevados. Além disso, as regiões oscilatórias são mais estreitas em comparação com o caso do eletrodo de Pt, com uma faixa de potencial máxima de 0,17 V quando $R_{\text{ext}} = 3,0 \text{ k}\Omega$. Por outro lado, o comportamento oscilatório começa em potenciais menos positivos na platina e as regiões oscilatórias são mais amplas.

Ao corrigir o potencial pela queda ôhmica (Figura 24 (a2) e (b2)), diferentes informações podem ser acessadas. No Pd, as oscilações ocorrem em torno de 0,45 V e se desenvolvem em uma faixa de potencial que fica na região do pico de oxidação observado durante a varredura sem resistência externa (curva cinza). Por outro lado, as oscilações ocorrem em torno de 0,65 V em Pt e se desenvolvem em uma faixa de potencial que fica anterior ao pico de oxidação observado durante a varredura sem resistência externa (curva cinza). Na verdade, essa faixa de potencial coincide com a região do pico I mostrado na Figura 23.

Com base na região de oscilação observada para REOAF em regime potenciométrico (Figura 24) o sistema também foi explorado em regime potenciostático. O potencial aplicado foi escolhido considerando a região oscilatória para $R_{\text{ext}} = 1,6, 2,0$ e $2,4 \text{ k}\Omega$. Na Figura 25 é mostrado a evolução da corrente em função do tempo para os sistemas com (a) Pd e (b) Pt sem correção da resistência.

Na Figura 25 (a2), observa-se que a evolução do potencial através de um longo período de indução com início em torno de 0,27 V e final em torno de 0,40 V. Como já discutido, nesta região de potencial, REOAF ocorre por um caminho direto formando CO_2 . Em potenciais acima de 0,4 V, REOAF ocorre simultaneamente a adsorção de íons bissulfato e formiato no eletrodo.

Figura 25 (a1) e (b1) Curvas potenciostáticas com resistência externa de (preto) 1,6, (vermelho) 2,0 e (azul) 2,4 k Ω em série com eletrodos de Pd e Pt, respectivamente. Curvas com a resistência corrigida para o sistema com (a2) Pd e (b2) Pt. O potencial aplicado foi escolhido com base na região oscilatória da Figura 24.

Na Figura 26 é possível observar as mudanças morfológicas das oscilações ao longo do tempo para os sistemas com eletrodo de (a) Pd e (b) Pt. Vale ressaltar que a amplitude das oscilações aumenta para Pd (Figura 26(a)), porém o padrão é mantido. Esse padrão consiste basicamente em um aumento de potencial rápido na faixa do potencial mínimo até c.a. 0,40 V e depois um aumento menos pronunciado até o pico da oscilação. Finalmente o ciclo oscilatório termina com uma queda abrupta de potencial. Durante a evolução da série, o potencial máximo de cada ciclo oscilante aumenta e o padrão da oscilação é mais discernível.

Figura 26 Padrões oscilatórios extraídos das séries potenciostática com 2,4 k Ω da Figura 25, para os eletrodos de (a) Pd e (b) Pt.

Na superfície Pt (Figura 26(b)) as oscilações de potencial ϕ apresentam um perfil totalmente diferente ao observado para o Pd. Pode-se notar um lento aumento do potencial a partir de 0,55 V para 0,62 V. Assim, há um aumento rápido até 0,80 V seguido por uma queda abrupta de potencial até 0,55 V. Esse comportamento pode ser explicado da seguinte maneira: a formação de CO_{ad} resulta em um aumento lento do potencial de 0,55 a 0,62 V. No entanto, em potenciais próximos a 0,60 V, a saturação da cobertura da superfície do formiato começa a aumentar de forma significativa e a adsorção desse intermediário inibe sua própria oxidação, levando a um rápido aumento do potencial. Em valores ϕ altos ($\sim 0,7$ V), CO_{ad} e formiato são rapidamente oxidados, levando a queda de potencial e restauração do ciclo oscilatório (SAMJESKÉ e colab., 2005).

As oscilações com período 1 prevalecem na série potenciostática seja com eletrodo de Pd ou Pt. Assim, sua frequência é estimada ao longo do tempo entre dois potenciais mínimos em um ciclo oscilatório. A duração das oscilações com período 1 foi, então, normalizada para um intervalo de 0 a 1, em que 0 e 1 é o tempo das frequências da primeira e da última oscilação, respectivamente. A variação de frequência ao longo da série é mostrada na Figura 27.

Figura 27 Frequências de oscilação das séries temporais potenciostáticas para (a) Pd e (b) Pt.

No caso do sistema Pd (Figura 27(a)), as oscilações tornam-se ainda mais lentas com o passar do tempo, apresentando frequências na faixa de 0,45 a 0,04 Hz. Além disso, a variação da R_{ext} não mostra mudanças significativas na evolução da frequência. Já, no caso do sistema com Pt, as oscilações tornam-se ainda mais lentas com o passar do tempo, com pequeno efeito de R_{ext} conectada. Entretanto, a diminuição é mais intensa no início da série em que a frequência cai de aproximadamente 12,0 para 1,39, 1,47 e 2,04 Hz para $R_{ext} = 2,4, 2,0$ e $1,6$ k Ω , respectivamente. Após a queda abrupta de frequência, ela retorna ao seu valor atingindo até 3,22, 2,94 e 2,86 Hz, para $R_{ext} = 1,6, 2,0$ e $2,4$ k Ω , respectivamente e finalmente cai novamente.

3.5 Interação de circuito aberto entre metanol e superfícies oxidadas de paládio

Na Figura 28 é mostrado o perfil voltamétrico do eletrodo de Pd policristalino imerso em meio alcalino ($[KOH] = 0,5$ mol L⁻¹). O voltamograma foi obtido sob varredura linear de potencial, a $0,02$ V s⁻¹, no intervalo de 0,02 e 1,45 V e seu perfil concorda com o observado na literatura (GRDEN, Michal e colab., 2008), assegurando a pureza do sistema.

Figura 28 Voltamograma ciclo obtido a $0,02 \text{ Vs}^{-1}$, entre 0,20 e 1,45 V para o eletrodo de Pd imerso em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH.

A Figura 29(a) retrata o comportamento voltamétrico referente a reação de eletro-oxidação de metanol (REOM) catalisada por paládio em meio alcalino. A concentração de eletrólito e a temperatura do sistema são as mesmas utilizadas para a aquisição do voltamograma base (Figura 28). As linhas contínuas e pontilhadas são referentes as varreduras lineares de potencial com aumento ou decréscimo de $0,10 \text{ V s}^{-1}$, na faixa de 0,20 a 1,45 V, respectivamente. Na Figura 29(b) são mostrados os transientes de potencial de circuito aberto (PCA) medidos com o eletrodo de trabalho a 0 (linha contínua) ou 900 (linha pontilhada) rotações por minutos, durante a interação de MeOH com a superfície Pd oxidada após a superfície ter sido oxidada em regime potencioestático a (preto) 1,35, (azul) 1,40 ou (vermelho) 1,45 V, por 10 s na presença da molécula orgânica com o eletrodo a 0 rpm.

Figura 29 (a) Assinatura voltamétrica da eletro-oxidação de MeOH em Pd em um meio alcalino a $0,1 \text{ V s}^{-1}$. (b) Transiente de PCA durante a interação de MeOH com a superfície de Pd oxidada, onde as linhas pontilhadas e contínuas indicam $\omega = 0$ e 900 rpm , respectivamente. $|dE / dt| = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $[\text{MeOH}]$ e $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Para o sistema sob regime voltamétrico cíclico (Figura 29 (a)) foi observado que a reação ocorre significativamente a partir de $0,45 \text{ V}$, atingindo seu valor máximo de corrente em torno de $0,80 \text{ V}$ durante a varredura de ida. Yang et al. (YANG e colab., 2013) ao usar espectroscopia de infravermelho no estudo da REOM em paládio em solução alcalina, mostrou que as taxas de reação (quase) desprezíveis ocorrendo abaixo de $0,45 \text{ V}$ são devidas à forte adsorção de monóxido de carbono (CO_{ad}) ao eletrodo, resultante da decomposição eletroquímica do MeOH. A regeneração da superfície do eletrodo começa quando o potencial é suficiente para iniciar a oxidação do CO_{ad} . A partir de $0,45 \text{ V}$ a quantidade de CO_{ad} (θ_{CO}) é reduzida devido ao início de sua oxidação eletroquímica, onde o eletrodo começa a ser desvenenado, refletindo o aumento da taxa catalítica do sistema.

Em potenciais superiores a $0,80 \text{ V}$, observa-se que há uma queda na atividade catalítica do eletrodo. Esse processo decorre da formação de hidróxidos e óxidos superficiais que passivam o eletrodo, inibindo a REOM. Após $1,2 \text{ V}$, uma leve inversão positiva na curva voltamétrica, é observada, mostrando que a superfície volta a aumentar sua taxa catalítica com o aumento do potencial. Embora a região acima de $1,20 \text{ V}$ aqui estudada esteja distante da região de formação de oxigênio (onde ocorre a produção acentuada de PdO_2) esse comportamento voltamétrico sugere

que pequenas quantidades de PdO₂ podem ser formadas junto com a formação de PdO, conforme já observado por outros autores (GRDEŇ, Michal e colab., 2008; SCHALENBACH e colab., 2018) em sistemas ausentes de moléculas orgânicas, e que o PdO₂ pode ser ativo na catálise de MeOH. Assim, a REOM, durante a varredura de potencial com variação positiva, pode ser descrito pelas seguintes equações:

O processo de oxidação do metanol sob a superfície do paládio começa com a adsorção do metanol, onde o carbono se liga ao sítio do Pd livre e segue para a desidrogenação, até formar o PdCO_{ad}, conforme descrito nas reações r10 e r11 (KADIRGAN e colab., 1981). O mecanismo de formação do CO_{ad} na Pt, em regime voltamétrico, foi estudado por Zhou e colaboradores (ZHOU e colab., 2004) onde observaram que após a etapa de desidrogenação, o CO_{ad} está ligado a três sítios Pt durante uma curta vida, seguindo por adsorção em dois átomos de Pt (CO ponte) e finalmente, liga-se a um único átomo de Pt (CO linear) antes de ser oxidado a CO₂.

Após reverter a varredura de potencial positivo para negativo (início da varredura de volta), a corrente cai, com seu valor mínimo atingido em torno de 0,70 V. Esse processo é uma resposta à (eletro)redução da superfície oxidada, que passa a reativar o catalisador metálico, refletindo em uma corrente de pico positiva centrada em 0,67 V. Esse pico presente na varredura com diminuição de potencial é também chamado de pico de reativação. Após o valor máximo da corrente, o potencial começa a ser insuficiente para oxidar o CO_{ad} proveniente da (eletro)decomposição do MeOH, que por sua vez inibe a superfície novamente. Assim, o mecanismo da REOM que ocorre durante a varredura de volta pode ser descrito pelas equações:

O resultado da interação entre o MeOH e a superfície de Pd oxidada (Figura 29 (b)) ocorre através da oxidação do MeOH concomitante à redução da superfície oxidada, em circuito aberto. Em geral, o comportamento dos transientes de potencial de circuito aberto é semelhante ao observado para o eletrodo de Pt oxidado em meio ácido (BATISTA e colab., 2008; OXLEY e colab., 1964; SITTA e VARELA, 2008), e a morfologia do transiente pode ser dividida em três regiões principais. No início do transiente, aqui chamado de primeira região, observa-se um lento declínio do potencial seguido por uma queda abrupta do potencial na região do potencial abaixo de 0,70 V até atingir o potencial mínimo, $E_{\min}$, (aqui chamado de segunda região). Finalmente, o potencial de circuito aberto aumenta, se afastando do $E_{\min}$ em direção ao potencial de equilíbrio (aqui chamado de terceira região).

O aumento do potencial de crescimento do óxido leva a uma duração mais longa da região transitória inicial, primeira região. Esse comportamento está associado a uma maior presença de óxido crescido na superfície, exigindo mais tempo para que seu consumo total ocorra. A mudança de uma queda lenta para uma queda abrupta no potencial reflete o consumo total de óxido da superfície, formando uma superfície totalmente metálica.

Batista *et al.* (BATISTA e colab., 2008) estudaram a autocatálise que ocorreu durante a interação do metanol com a superfície oxidada de Pt em meio ácido, usando espectroscopia de infravermelho, descobriram que o ácido fórmico é formado na região inicial dos potenciais dos transientes de circuito aberto.

Yao-Yue *et al.* (YANG e colab., 2013) ao estudar a eletrocatalise do metanol em Pd por voltametria com monitoramento de microscopia infravermelha in situ, eles mostraram que os mecanismos de oxidação do metanol sob Pd ou Pt, em meio alcalino são muito semelhantes, onde o formiato é um intermediário solúvel também presente em potenciais onde a superfície apresenta óxidos. Cruzando as informações citadas anteriormente com os resultados apresentados nas figuras anteriores, é aceitável que o mecanismo de reação que ocorreu na primeira região dos transientes de potencial de circuito aberto, pode ser descrito pelas seguintes reações:

A presença de OPdO e PdO resulta do consumo inicial do óxido formado pelo processo de troca de lugar entre o Pd e o O (*Place Exchange*)(VARELA, H. e colab., 2010) seguido do consumo dos óxidos ancorados sob a superfície metálica (PdO). Na presença de óxidos que compõem a monocamada única, a interação da superfície (PdO) com o MeOH (e seus intermediários de reação) leva ao aparecimento da superfície metálica. Este processo pode ser escrito usando as seguintes equações:

Apesar das reações citadas apresentarem o formaldeído como possível intermediário solúvel da reação de oxidação do metanol, Koper e colaboradores (SANTASALO-AARNIO e colab., 2011) ao comparar o mecanismo de eletro-oxidação do metanol em Pt e Pd e monitorar os produtos da reação por cromatografia líquida (HPLC), observaram que formaldeído e formiato são detectados na reação que ocorre na superfície de Pt, e apenas formiato na superfície de Pd, sugerindo que o formaldeído é apenas um intermediário de curta duração da oxidação do metanol em formiato quando catalisado pelo eletrodo de Pd.

Um fato curioso é observado nos transientes de PCA da Figura 29(b) quando o eletrodo possui a mesma quantidade de óxido. É nítido que é necessário mais tempo para que $E_{\min}$ seja alcançado quando $\omega = 900$ rpm. Embora a rotação do eletrodo facilite a chegada do MeOH à superfície, ela também dificulta o retorno dos intermediários de oxidação do MeOH em CO_2 a superfície, ou seja, a remoção desse intermediário da vizinhança da superfície pode ser vista como a remoção de um agente redutor dos óxidos superficiais. O equilíbrio entre a maior quantidade de MeOH que chega à superfície oxidada não é compensada pela menor interação do formiato com a superfície oxidada. Assim, as reações 17 e 21 são facilitadas pelo fluxo de massa axial no eletrodo e as reações 18, 19, 22, e 23 são dificultadas pelo fluxo radial ao eletrodo. Simplificando essas reações para a formação direta de formiato, podemos ilustrar esse mecanismo pelas seguintes reações:

onde $k_2 \gg k_1$.

Quando apenas uma camada de óxido permanece:

Onde $k_4 \gg k_3$

A eletrocatalise do formiato (FO) pelo eletrodo de Pd também foi estudada e na Figura 30(a) mostra o comportamento voltamétrico cíclico para a eletro-oxidação do formiato. Na Figura 30(b), são mostrados os transientes PCA medidos durante a interação do formiato com a superfície oxidada do Pd. As condições experimentais na Figura 30 são iguais às descritas na Figura 29, exceto pela presença de 0,50 M de MeOH, que foi substituído por 0,05 M de FO.

Figura 30 Assinatura voltamétrica da eletro-oxidação de FO em Pd em meio alcalino. (b) Transiente de PCA durante a interação de FO com a superfície de Pd oxidada. As condições experimentais são informadas no texto.

Diferente do observado para a eletro-oxidação de MeOH em regime voltamétrico cíclico onde a reação ocorre significativamente a partir de 0,45 V, na eletro-oxidação FO correntes são observadas desde o início da varredura de potencial, isso é, em 0,20 V. Hidrogênio absorvido pelo eletrodo facilita a oxidação do formiato, que se adsorve fracamente no Pd (intermediário ativo), contribuindo para sua oxidação direta a CO_2 desde potenciais baixos (0,2 V). Esse ocorrido acaba

dificultando o envenenamento da superfície, assim a (eletro)decomposição do HCOO^- , ocorrendo preferencialmente pela reação direta, formando CO_3^{2-} sem a presença significativa de adsorbatos que inibem o eletrodo. Em linhas gerais, o formiato adsorve fracamente ao sítio catalítico e é rapidamente oxidado a carbonato(YÃ©PEZ, 2002), sendo um intermediário ativo da REOM. Portanto, este caminho de reação pode ser escrito pela seguinte equação:

onde $k_5 \ll k_6$.

Mota-Lima e colaboradores(MOTA-LIMA e colab., 2014) ao estudar a eletro-oxidação de ácido fórmico em Pd, em meio fortemente ácido ($\text{pH} \ll \text{pKa HCOOH}$), observaram a presença de instabilidades dinâmicas de potencial quando o sistema era submetido a regime galvanostático. A presença das oscilações deixa indício da presença de diferentes intermediários que competem por sítios ativos do catalizador. Em meio ácido o mecanismo de eletro-oxidação de HCOOH sob superfície de paládio segue a mesma rota de HCOOH oxidado em superfície de platina(MOTA-LIMA e colab., 2014), sendo o HCOO^- um intermediário ativo e de vida curta, que se adsorve pelos oxigênios, formando uma ponte com dois átomos de Pt e então é oxidado, pela via direta de reação, a CO_2 ou a CO_{ad} por uma via mais lenta de reação (via indireta)(CALDERÓN-CÁRDENAS e colab., 2021).

A eletro-oxidação do formiato em regime voltamétrico é semelhante ao comportamento voltamétrico observado para o MeOH em potenciais acima de 0,45 V, com um pico de oxidação centrado em torno de 0,70 V e uma nova inversão de corrente positiva levemente acentuado em 1,20 V. Como mencionado anteriormente, a queda e aumento de corrente após o pico e potenciais acima de 1,20 V, respectivamente, estão ligados à inibição do eletrodo por espécies (hidro) oxigenadas e à oxidação da molécula orgânica sob a superfície oxidada.

O resultado da varredura voltamétrica sob diminuição de potencial mostrado na Figura 30(a), também se assemelha ao voltamograma obtido para o MeOH, em potenciais maiores que 0,50 V, com um pico de redução em torno de 0,70 V seguido de um pico de reativação centrado em torno de 0,65 V. Em potenciais abaixo do potencial de absorção de hidrogênio ($E \sim 0,40 \text{ V}$) o eletrodo não é inibido como visto para o MeOH, uma vez que a presença de hidrogênio ocluído

auxilia na oxidação de FO diretamente a CO₂. Assim, na eletro-oxidação do FO durante a varredura com diminuição de potencial, na região onde não houve absorção de hidrogênio, as reações podem ser descritas das seguintes formas:

onde k7, k8 e k9 são as constantes de velocidade das reações de redução eletroquímica da superfície oxidada, adsorção de formiato à superfície metálica e eletro-oxidação de FO, respectivamente. Em potenciais abaixo do potencial de início de absorção de hidrogênio, $E < 0,40$ V, a oxidação do formiato pode ser descrita pelas seguintes reações:

onde $k11 \gg k10$ e H_n representa hidrogênio ocluído na rede Pd.

A Figura 30(b) mostra os transientes PCA para o sistema com 0,05 M de HCOO⁻. Apesar da semelhança morfológica com os transientes na Figura 29(a), a transição da região de altos para potenciais baixos é muito mais rápida. Como mencionado anteriormente, o formiato é muito ativo na superfície oxidada, reduzindo rapidamente o tempo que o sistema leva para atingir o potencial mínimo (τ). Ao comparar o potencial mínimo visitado entre o sistema com MeOH e o sistema com FO, é nítido que o potencial mínimo é menor na presença de FO. Esta diferença possivelmente se deve à quantidade de adsorbatos no eletrodo proveniente da (eletro)decomposição do orgânico (MeOH ou FO), onde o sistema MeOH causa uma quantidade maior de adsorbatos do que o FO devido à diferente interação entre os adsorbatos com distinta natureza e o hidrogênio ocluído no Pd. Esse comportamento também é observado quando comparado a ω , onde o potencial mínimo é menor para $\omega = 0$, tanto no sistema com MeOH quanto no sistema com FO. A interação entre os intermediários e o hidrogênio ocluído é dependente da quantidade de transporte de massa que chega ao eletrodo, onde a rotação do eletrodo facilita um maior número de espécies chegarem ao eletrodo, promovendo a adsorção de intermediários, que leva ao deslocamento do potencial.

A Figura 31(a) mostra o comportamento voltamétrico cíclico para a eletro-oxidação de MeOH + FO em Pd e a Figura 31(b) mostra os transientes PCA. As condições experimentais na Figura 31 são as mesmas descritas na Figura 29, exceto pelo combustível que é composto pela mistura de MeOH e FO.

Figura 31 (a) Assinatura voltamétrica da eletro-oxidação de MeOH + FO sob Pd em meio alcalino. (b) Transientes de PCA obtidos pela interação de MeOH + FO com a superfície de Pd oxidada. As condições experimentais são as mesmas descritas para Figura 29, exceto pelos combustíveis. $[MeOH] = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$; $[HCOO^-] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Assim como a eletro-oxidação do FO em regime voltamétrico apresenta correntes desde o início da varredura de potencial (0,20 V), a adição de MeOH ao sistema com FO não foi suficiente para inibir totalmente o eletrodo em potenciais abaixo de 0,5 V. o voltamograma da Figura 31(a) mostra uma taxa catalítica mais baixa do que a Figura 29(a), em $E < 0,45 \text{ V}$, as correntes refletem a inibição parcial do eletrodo pela decomposição eletroquímica de $MeOH_{ad}$ em CO_{ad} e a oxidação de $HCOO^-_{ads}$ em CO_3^{2-} .

A partir das reações propostas para descrever o mecanismo de interação de MeOH com superfície de Pd oxidada, foi possível estimar a quantidade de formiato produzido pela oxidação de metanol em regime de circuito aberto. Na Figura 32(a) é mostrada o tempo (τ) necessário para o transiente de potencial de circuito aberto alcançar o potencial mínimo, na presença de (preto) MeOH, (azul) FO ou (verde) MeOH + FO, com o eletrodo a (linha) 0 ou (linha pontilhada) 900 rpm. Nesta representação, para o sistema com MeOH (azul), uma relação linear é observada entre

E_p e τ médio. Uma relação linear é observada entre E_p e τ médio, para todos os sistemas, sendo os valores distribuídos entre 18 e 30 s para MeOH e 4 e 8 s para MeOH + FO. Para o sistema contendo apenas FO, τ é independente de E_p e ω , o que sugere que a velocidade de oxidação do formiato é muito maior que a do metanol.

Figura 32 (a) Tempo médio (τ) necessários para os transientes de PCA alcançarem o potencial mínimo em função do potencial de crescimento de oxido na superfície do eletrodo (E_p). (b) Estimativa da quantidade de HCOO^- produzida pela interação do MeOH e a superfície oxidada

Na Figura 32(b), é mostrado a quantidade de formiato estimada pela interação de MeOH com a superfície oxidada a $\omega = 0$ rpm em PCA, em função do potencial de crescimento de óxido no eletrodo. As barras de erro foram determinadas pelos valores máximo e mínimo de τ obtidos nas repetições dos experimentos. Para a estimativa da quantidade de formiato produzido foram utilizadas as seguintes considerações:

- I. A quantidade de óxido crescido no sistema com MeOH, FO ou MeOH + FO é a mesma quando E_p é o mesmo;
- II. Para o sistema apenas de MeOH, o óxido de superfície é consumido conforme descrito pelas reações (r9) - (r14) quando $\omega = 0$ rpm e apenas pelas equações (r9) e (r13) quando $\omega = 900$ rpm;
- III. O tempo diminui linearmente com o aumento de $[\text{HCOO}^-]$.

Os resultados da Figura 32(b) mostram que a diferença de quantidade de formiato produzida pela polarização do eletrodo em 1,35 e 1,40 V se distinguem, diferente do observado entre 1,40 e 1,45 V, onde a quantidade são próximas. Apesar dessa estimativa ser simplista quanto a sua precisão, é possível que ocorra uma diferença de quantidade e reatividade de PdO e PdO₂ com o formiato durante o crescimento de óxidos superficiais em diferentes potenciais. Essas observações abrem perspectivas para trabalhos teóricos que possam elucidar parâmetros cinéticos do mecanismo, bem como para trabalhos experimentais com técnicas de monitoramento da superfície in situ as medidas eletroquímicas.

5. CONCLUSÕES

O comportamento eletrocatalítico do eletrodo de Pd foi estudado para as reações de eletro-oxidação de formaldeído, ácido fórmico e metanol por diferentes técnicas eletroquímicas clássicas. A reação de eletro-oxidação de formaldeído catalisada por Pd em eletrólito ácido foi estudada sob regime voltamétrico e oscilatório. Sob diferentes valores de resistência externa conectada em série entre eletrodo de trabalho e de referência, foi possível mapear a região de instabilidade do sistema, onde valores de resistência superiores a $810 \Omega \text{ cm}^2$ foram necessários para observar oscilação de corrente sob varredura de potencial a 5 mVs^{-1} . Oscilações de potenciais também foram observadas durante varredura galvanodinâmica, classificando o sistema aqui estudado como pertencente à classe de osciladores do tipo HN-NDR. As oscilações de potenciais ocorrem dentre 0,40 e 0,90 V, coincidindo com o potencial máximo de início de absorção de hidrogênio (sob varredura decrescente de potencial) e de ignição de CO_{ad} , respectivamente. Séries temporais galvanostáticas permitiu analisar parâmetros como a frequência de oscilação, taxa de inibição/ativação da superfície (dE/dt). Por fim, as características oscilatórias desses sistemas trouxeram alguma luz sobre o mecanismo de oxidação de formaldeído em Pd, como a lenta cinética de envenenamento desse sistema em comparação a Pt e as diferentes rotas reacionais que compõem a REOFA em Pd.

A reação de eletro-oxidação de ácido fórmico também foi estudada em eletrólito ácido sob regime oscilatório e uma comparativa dessa reação foi feita usando Pd e Pt policristalino como catalisadores. Para o uso de ambos catalisadores (Pd ou Pt), dois picos principais de oxidação foram observados durante a varredura linear de potencial com variação positiva e negativa de potencial. Esses picos são em torno de 0,40 e 0,90 V para Pd e 0,55 e 0,90 V para Pt. Um terceiro pico é observado para ambos os sistemas em $E > 1,30 \text{ V}$, ocorrendo concomitante a oxidação superficial do eletrodo. Para Pd, o pico em 0,40 V é mais intenso que o pico em 0,90 V e o oposto é observado para Pt, indicando a baixa cinética de envenenamento no eletrodo de Pd frente ao eletrodo de Pt. As oscilações de corrente são observadas para Pd e Pt sob varredura lenta de potencial, bem como, para potencial fixo quando uma resistência externa é acoplada entre o eletrodo de trabalho e de referência. O potencial do eletrodo (ϕ) oscila entre 0,20 e 0,75 V para Pd e entre 0,55 e 0,85 V para Pt, ambos os intervalos de potencial coincidindo com a região do respectivo pico de oxidação observado nos voltamogramas. Apenas oscilações de período 1 são observadas para Pd e oscilações de período 1 e de período misto são observadas para Pt. As frequências oscilatórias médias não se alteram significativamente durante a REOAF catalisada por

Pd, variando entre 0,05 e 0,40 Hz. Por outro lado, para Pt a frequência oscilatória cai abruptamente de 12 para 2,5 Hz no início da série temporal, mas a frequência média permanece em cerca de 3 Hz. A resposta da frequência de oscilação dá indícios que o ciclo de envenenamento e desinibição no eletrodo de Pt apresenta uma cinética maior que ao eletrodo de Pd.

As reações de eletro-oxidação de metanol e formiato catalisadas por Pd oxidada foram estudadas por voltametria e por transientes de potencial de circuito aberto em soluções alcalinas de KOH. Sob regime voltamétrico cíclico, na varredura de ida, a eletro-oxidação do metanol é desprezível a $0,45\text{ V} > E > 1,0\text{ V}$ devido à inibição do eletrodo por CO_{ad} e (hidro)óxidos superficiais, respectivamente. Durante a varredura de volta, a reativação da eletrocatalise ocorre no início da redução da superfície oxidada, refletindo em um pico de corrente intermediária a redução de PdO e a formação de Pd-CO. Em baixos potenciais onde o eletrodo contém H ocluído, a oxidação do FO em Pd é facilitada, com taxas catalíticas observadas desde o início do voltamograma. A formação de óxidos superficiais, em regime voltamétrico, inibi a reação de oxidação do FO e sua redução reativa o processo de oxidação. Estudos de potencial de circuito aberto mostraram que a reatividade do formiato com a superfície oxidada é maior que a do MeOH e que o formiato é um intermediário solúvel para a oxidação do MeOH, fortemente ativo a superfície do Pd oxidado e sua remoção por rotação do eletrodo, tornando os transitórios PCA mais duradouros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁLVAREZ, B.; CLIMENT, V.; RODES, A.; FELIU, J. M. Potential of zero total charge of palladium modified Pt(111) electrodes in perchloric acid solutions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 3, n. 16, p. 3269–3276, 2001. DOI: 10.1039/b100482o.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: Wiley, 2001.

BATISTA, B. C.; SITTA, E.; EISWIRTH, M.; VARELA, H. Autocatalysis in the open circuit interaction of alcohol molecules with oxidized Pt surfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 10, n. 44, p. 6686, 2008. DOI: 10.1039/b811787j.

BATISTA, B. C.; VARELA, H. Open circuit interaction of formic acid with oxidized Pt surfaces: experiments, modeling, and simulations. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 114, n. 43, p. 18494–18500, 2010. DOI: 10.1021/jp104650x.

BEDEN, B.; BEWICK, A. Oscillatory kinetics in the electrochemical oxidation of formate ions during the deposition of rhodium electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 107, n. 1, p. 127–145, 1980. DOI: 10.1016/S0022-0728(79)80013-3.

BELTOWSKA-BRZEZINSKA, M. Electrochemical oxidation of formaldehyde on gold and silver. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 30, n. 9, p. 1193–1198, 1985. DOI: 10.1016/0013-4686(95)80012-3.

BIRSS, V. I.; BECK, V. H.; ZHANG, A. J.; VANÝSEK, P. Properties of thin, hydrous Pd oxide films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 429, n. 1–2, p. 175–184, 1997. DOI: 10.1016/S0022-0728(96)05007-3.

BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 11, p. 3–9, 2000.

BUCK, R. P.; GRIFFITH, L. R. Voltammetric and chronopotentiometric study of the anodic oxidation of methanol, formaldehyde, and formic acid. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 109, n. 11, p. 1005, 1962. DOI: 10.1149/1.2425226.

BURSHTEIN, R. K.; VILINSKAYA, V. S.; TARASEVICH, M. R. Adsorption of cations on palladium. **Elektrokhimiya**, Moscow, v. 7, n. 1, p. 112–115, 1971.

CABRAL, M. F.; NAGAO, R.; SITTA, E.; EISWIRTH, M.; VARELA, H. Mechanistic aspects of the linear stabilization of non-stationary electrochemical oscillations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 15, n. 5, p. 1437–1442, 2013. DOI: 10.1039/C2CP42890C.

CALDERÓN-CÁRDENAS, A.; HARTL, F. W.; GALLAS, J. A. C.; VARELA, H. Modeling the triple-path electro-oxidation of formic acid on platinum: cyclic voltammetry and oscillations. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 359, p. 90–98, 2021. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.04.054.

CAPON, A.; PARSON, R. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 44, n. 1, p. 1–7, 1973. DOI: 10.1016/S0022-0728(73)80508-X.

CHANG, L.; ROBERTS, A. P.; TANG, Y.; RAINFORD, B. D.; MUXWORTHY, A. R.; CHEN, Q. Fundamental magnetic parameters from pure synthetic greigite (Fe₃S₄). **Journal of Geophysical Research: solid earth**, Hoboken, v. 113, n. 6, p. 1–16, 2008. DOI: 10.1029/2007JB005502.

CHAUSSE, V.; REGULL, P.; VICTORI, L. Formation of a higher palladium oxide in the oxygen evolution potential range. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 238, n. 1–2, p. 115–128, 1987. DOI: 10.1016/0022-0728(87)85169-0.

CHEN, Y. X.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid—spectroelectrochemical studies in a flow cell. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 45, n. 6, p. 981–985, 2006.

CHEN, Y. X.; MIKI, A.; YE, S.; SAKAI, H.; OSAWA, M. Formate, an active intermediate for direct oxidation of methanol on pt electrode. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 125, n. 13, p. 3680–3681, 2003. DOI: 10.1021/ja029044t.

CONWAY, B. E.; JERKIEWICZ, G. Thermodynamic and electrode kinetic factors in cathodic hydrogen sorption into metals and its relationship to hydrogen adsorption and poisoning. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 357, n. 1–2, p. 47–66, 1993. DOI: 10.1016/0022-0728(93)80373-P.

CONWAY, B. E.; WOJTOWICZ, J. Time-scales of electrochemical desorption and sorption of H in relation to dimensions and geometries of host metal hydride electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 326, n. 1–2, p. 277–297, 1992. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80516-7.

CONWAY, B. E.; ZOLFAGHARI, A.; PELL, W. G.; JERKIEWICZ, G. Voltammetry, nanogravimetry and double-layer capacitance studies on chemisorption of Cl[–] and Br[–], competitive with potential-dependent electrosorption of O species at Pt electrodes. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 48, n. 25–26, p. 3775–3778, 2003. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00510-3.

CONWAY, B. E. **Ionic hydration in chemistry and biophysics**. New York: Elsevier, 1981.

CONWAY, B. E.; CURRIE, J. C. Temperature and pressure effects on surface processes at noble metal electrodes. Part 2 - volume of adsorbed H and oxygen species at Pt and Au. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: physical chemistry in condensed phases**, Cambridge, v. 74, p. 1390, 1978. DOI: 10.1039/f19787401390.

CORREIA, A. N.; MASCARO, L. H.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Active surface area determination of Pd-Si alloys by H-adsorption. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 42, n. 3, p. 493–495, 1997. DOI: 10.1016/S0013-4686(96)00232-0.

CZERWIŃSKI, A. The adsorption of carbon oxides on a palladium electrode from acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 379, n. 1–2, p. 487–493, 1994. DOI: 10.1016/0022-0728(94)87173-6.

DALL'ANTONIA, L. H.; TREMILIOSI-FILHO, G.; JERKIEWICZ, G. Influence of temperature on the growth of surface oxides on palladium electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 502, n. 1–2, p. 72–81, 2001. DOI: 10.1016/S0022-0728(00)00505-2.

DATTA, J.; SINGH, S.; DAS, S.; BANDYOPADHYAY, N. R. A comprehensive study on the effect of Ru addition to Pt electrodes for direct ethanol fuel cell. **Bulletin of Materials Science**, Bangalore, v. 32, n. 6, p. 643–652, 2009. DOI: 10.1007/s12034-009-0099-4.

DEL COLLE, V.; VARELA, H.; TREMILIOSI-FILHO, G. Electrocatalytic oxidation of small organic molecules on well-defined Pt single-crystal surfaces with controlled density of electrochemically generated defects. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 23, p. 123–130, 2020. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.06.010.

DELMONDE, M. V. F.; SALLUM, L. F.; PERINI, N.; GONZALEZ, E. R.; SCHLÖGL, R.; VARELA, H. Electrocatalytic efficiency of the oxidation of small organic molecules under oscillatory regime. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 120, n. 39, p. 22365–22374, 2016. a. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06692.

DOS SANTOS, C. G. P.; MACHADO, E. G.; KISS, I. Z.; NAGAO, R. Investigation of the oscillatory electrodisolution of the nickel–iron alloy. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 123, n. 39, p. 24087–24094, 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06423.

LEWIS, F. A. **The palladium hydrogen system**. New York: Academic Press, 1967. DOI: 10.1002/bbpc.19670710933.

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**, Pennington, v. 164, n. 9, p. H603–H607, 2017. DOI: 10.1149/2.072179jes.

FIORI, I. A.; MELLE, G. B.; SITTA, E. Halide adsorption effect on methanol electro-oxidation reaction studied by dynamic instabilities. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 856, p. 113657, 2020. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113657.

FLEISCHMANN, M.; PONS, S.; PREPARATA, G. Possible theories of cold fusion. **II Nuovo Cimento A**, Bologna, v. 107, n. 1, p. 143–156, 1994. DOI: 10.1007/BF02813078.

FLEISCHMANN, M.; PONS, S. Electrochemically induced nuclear fusion of deuterium. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 261, n. 2, p. 301–308, 1989. DOI: 10.1016/0022-0728(89)80006-3.

GABRIELLI, C.; GRAND, P. P.; LASIA, A.; PERROT, H. Investigation of hydrogen adsorption-absorption into thin palladium films. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 151, n. 11, p. A1925, 2004. DOI: 10.1149/1.1797033.

GAO, L.; CONWAY, B. E. Absorption and adsorption of H in the H₂ evolution reaction and the effects of co-adsorbed poisons. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 39, n. 11–12, p. 1681–1693, 1994. DOI: 10.1016/0013-4686(94)85154-9.

GOR'KOV, K. V.; TALAGAEVA, N. V.; KLEINIKOVA, S. A.; DREMOVA, N. N.; VOROTYNTSEV, M. A.; ZOLOTUKHINA, E. V. Palladium-polypyrrole composites as prospective catalysts for formaldehyde electrooxidation in alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 345, p. 136164, 2020. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136164.

GRDEŃ, M.; CZERWIŃSKI, A. EQCM studies on Pd–Ni alloy oxidation in basic solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Heidelberg, v. 12, n. 4, p. 375–385, 2008. DOI: 10.1007/s10008-007-0452-8.

GRDEŃ, M.; ŁUKASZEWSKI, M.; JERKIEWICZ, G.; CZERWIŃSKI, A. Electrochemical behaviour of palladium electrode: oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 53, n. 26, p. 7583–7598, 2008. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.05.046.

HACHKAR, M.; BEDEN, B.; LAMY, C. Oscillating electrocatalytic systems. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 287, n. 1, p. 81–98, 1990. DOI: 10.1016/0022-0728(90)87161-C.

HAISCH, T.; KUBANNEK, F.; NIKITINA, L.; NIKITIN, I.; POTT, S.; CLEES, T.; KREWER, U. The origin of the hysteresis in cyclic voltammetric response of alkaline methanol electrooxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 22, n. 29, p. 16648–16654, 2020. DOI: 10.1039/D0CP00976H.

HARRISON, J. A.; WHITFIELD, T. A. The dissolution of palladium in various electrolytes. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 28, n. 9, p. 1229–1236, 1983. DOI: 10.1016/0013-4686(83)85010-5.

HARTL, F. W.; ZÜLKE, A. A.; FONTE, B. J.; VARELA, H. Temperature dependence of the evolving oscillations along the electrocatalytic oxidation of methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 800, p. 99–105, 2017. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.11.032.

HOSHI, N.; KURODA, M.; HORI, Y. Voltammograms of stepped and kinked stepped surfaces of palladium: Pd(S)-[n(111)×(100)] and Pd(S)-[n(100)×(110)]. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 521, n. 1–2, p. 155–160, 2002. DOI: 10.1016/S0022-0728(02)00687-3.

HU, C.-C.; WEN, T.-C. Voltammetric investigation of palladium oxides III: effects of hydration and pH on the electrocatalytic properties of and the reduction behaviour of palladous oxide. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 41, n. 9, p. 1505–1514, 1996. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00402-5.

HUNGER, H. F. Participation of oxygen species in periodic anodic processes. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 116, n. 11, p. 1519, 1969. DOI: 10.1149/1.2411592.

JACOBSE, L.; HUANG, Y.-F.; KOPER, M. T. M.; ROST, M. J. Correlation of surface site formation to nanoisland growth in the electrochemical roughening of Pt(111). **Nature Materials**, London, v. 17, n. 3, p. 277–282, 2018. DOI: 10.1038/s41563-017-0015-z.

KADIRGAN, F.; BEDEN, B.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Synergistic effect in the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum+palladium alloy electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 125, n. 1, p. 89–103, 1981. DOI: 10.1016/S0022-0728(81)80326-9.

KIKUCHI, M.; MUKOUYAMA, Y.; OKAMOTO, H. Chloride ion influencing potential oscillation generated by formaldehyde oxidation. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 53, n. 27, p. 7817–7824, 2008. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.05.056.

KISS, I. Z.; SITTA, E.; VARELA, H. On the limit of frequency of electrochemical oscillators and its relationship to kinetic parameters. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 116, n. 17, p. 9561–9567, 2012. DOI: 10.1021/jp300714w..

KOPER, M. T. M.; HACHKAR, M.; BEDEN, B. Investigation of the oscillatory electro-oxidation of formaldehyde on Pt and Rh electrodes by cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and the electrochemical quartz crystal microbalance. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, Cambridge, v. 92, n. 20, p. 3975, 1996. DOI: 10.1039/ft9969203975.

KOPER, M. T. M.; SLUYTERS, J. H. Electrochemical oscillators: their description through a mathematical model. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 303, n. 1–2, p. 73–94, 1991. DOI: 10.1016/0022-0728(91)85117-8.

KOPER, M. T. M. The theory of electrochemical instabilities. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 37, n. 10, p. 1771–1778, 1992. DOI: 10.1016/0013-4686(92)85080-5.

KOPER, M. T. M. Stability study and categorization of electrochemical oscillators by impedance spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 409, n. 1–2, p. 175–182, 1996. DOI: 10.1016/0022-0728(95)04391-8.

KRISCHER, K.; VARELA, H. Oscillations and other dynamic instabilities. *In*: HANDBOOK of fuel cells. Chichester: John Wiley & Sons, 2010. DOI: 10.1002/9780470974001.f206052.

KRISCHER, K. Principles of temporal and spatial pattern formation in electrochemical systems. **Modern Aspects of Electrochemistry**, New York, n. 32, p. 1–142, 2005. DOI: 10.1007/0-306-46916-2_1.

KULEZNEVA, M. I.; BALASHOVA, N. A. Ion adsorption on palladium. II. Adsorption of bromide and iodide ions dependent on potential and concentration in acidified solutions. **Elektrokhimiya**, Moscow, n. 3, p. 448-452, 1971.

LEWIS, F. A. **The palladium hydrogen system**. New York: Academic Press, 1967. DOI: 10.1002/bbpc.19670710933.

LIANG, Z.; SONG, L.; ELNABAWY, A. O.; MARINKOVIC, N.; MAVRIKAKIS, M.; ADZIC, R. R. Platinum and palladium monolayer electrocatalysts for formic acid oxidation. **Topics in Catalysis**, New York, n. 0123456789, 2020. DOI: 10.1007/s11244-020-01264-5.

LIN, W. F. On-Line FTIR spectroscopic investigations of methanol oxidation in a direct methanol fuel cell. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 144, n. 6, p. 1917, 1997. DOI: 10.1149/1.1837721.

LO FARO, M.; MINUTOLI, M.; MONFORTE, G.; ANTONUCCI, V.; ARICÒ, A. S. Glycerol oxidation in solid oxide fuel cells based on a Ni-perovskite electrocatalyst. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 35, n. 3, p. 1075–1084, 2011. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.11.018.

LUKASZEWSKI, M.; SOSZKO, M.; CZERWIŃSKI, A. Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes - an overview. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 11, n. 6, p. 4442–4469, 2016. DOI: 10.20964/2016.06.71.

MACHADO, E. G.; VARELA, H. Kinetic instabilities in electrocatalysis. *In*: WANDELT, K. (ed.). **Encyclopedia of interfacial chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 701–718. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13369-4.

MANZHOS, R. A.; MAKSIMOV, Y. M.; PODLOVCHENKO, B. I. Transients of the open-circuit potential observed during the interaction of formic acid with preliminarily adsorbed oxygen on a platinized platinum electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, Moscow, v. 41, n. 8, p. 832–837, 2005. DOI: 10.1007/s11175-005-0142-8.

MANZHOS, R. A.; PODLOVCHENKO, B. I.; MAKSIMOV, Y. M. Specific features of interaction between formic acid and oxygen adsorbed on smooth polycrystalline platinum: transients of the open-circuit potential. **Russian Journal of Electrochemistry**, Amsterdam, v. 42, n. 6, p. 658–664, 2006. DOI: 10.1134/S1023193506060103.

MARTINS, A. L.; BATISTA, B. C.; SITTA, E.; VARELA, H. Oscillatory instabilities during the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 679–687, 2008. a. DOI: 10.1590/S0103-50532008000400011.

MELLE BAPTISTA, G.; ROMANO, R.; ALTAIR, T.; VARELA, H. Comparative oscillatory electro-oxidation of formic acid on palladium and on platinum. **ECS Meeting Abstracts**, Pennington, v. MA2020-02, n. 68, p. 3676–3676, 2020. DOI: 10.1149/MA2020-02683676mtgabs.

MELLE, G. B.; ALTAIR, T.; ROMANO, R. L.; VARELA, H. Electrocatalytic efficiency of the oxidation of ethylene glycol, glycerol, and glucose under oscillatory regime. **Energy & Fuels**, Washington, v. 35, n. 7, p. 6202–6209, 2021. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c00203.

MELLE, G. B.; HARTL, F. W.; VARELA, H.; SITTA, E. The effect of solution pH on the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 826, p. 164–169, 2018. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.08.033.

MIYAKE, H.; OKADA, T.; SAMJESKÉ, G.; OSAWA, M. Formic acid electrooxidation on Pd in acidic solutions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 10, n. 25, p. 3662, 2008. DOI: 10.1039/b805955a.

MOHAMMAD, A. M.; EL-NAGAR, G. A.; AL-AKRAA, I. M.; EL-DEAB, M. S.; EL-ANADOULI, B. E. Towards improving the catalytic activity and stability of platinum-based anodes in direct formic acid fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 40, n. 24, p. 7808–7816, 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.11.108.

MOTA-LIMA, A.; GONZALEZ, E. R.; EISWIRTH, M. Complex electrooxidation of formic acid on palladium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 25, n. 7, p. 1208–1217, 2014. DOI: 10.5935/0103-5053.20140098.

MOTA-LIMA, A.; SILVA, D. R.; GASPAROTTO, L. H. S.; GONZALEZ, E. R. Stationary and damped oscillations in a direct formic acid fuel cell (DFAFC) using Pt/C. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 235, p. 135–142, 2017. DOI:

10.1016/j.electacta.2017.03.056.

NAGAO, R.; EPSTEIN, I. R.; GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. Temperature (over) compensation in an oscillatory surface reaction. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 112, n. 20, p. 4617–4624, 2008. a. DOI: 10.1021/jp801361j.

NAGAO, R.; SITTA, E.; VARELA, H. Stabilizing nonstationary electrochemical time series. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 114, n. 50, p. 22262–22268, 2010. DOI: 10.1021/jp109554r.

NOGUEIRA, J. A.; PEÑA ARIAS, I. K.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; VIDAKOVIC-KOCH, T.; VARELA, H.; SUNDMACHER, K. Autonomous voltage oscillations in a direct methanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 212, p. 545–552, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.07.050.

NOGUEIRA, J. A.; VARELA, H. Voltage oscillations in a polymer electrolyte membrane fuel cell with pd-pt/c and pd/c anodes. **ChemistryOpen**, Weinheim, v. 6, n. 5, p. 629–636, 2017. DOI: 10.1002/open.201700098.

OKAMOTO, H.; TANAKA, N.; NAITO, M. Chaos in the oxidation of formaldehyde and/or methanol. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 101, n. 45, p. 8480–8488, 1997. DOI: 10.1021/jp971858m.

OKAMOTO, H.; TANAKA, N.; NAITO, M. Intermittencies and related phenomena in the oxidation of formaldehyde at a constant current. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 102, n. 38, p. 7353–7361, 1998. DOI: 10.1021/jp981293+.

OLIVEIRA, C. P.; LUSSARI, N. V.; SITTA, E.; VARELA, H. Oscillatory electro-oxidation of glycerol on platinum. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 85, p. 674–679, 2012. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.08.087.

OSAWA, M.; SAMJESKE, G.; MIKI, A.; YE, S. Mechanistic study of electrocatalytic oxidation of formic acid at platinum in acidic solution by time-resolved surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 110, n. 33, p. 16559–16566, 2006. DOI: Doi 10.1021/Jp0618911.

OXLEY, J. E.; JOHNSON, G. K.; BUZALSKI, B. T. The anodic oxidation of methanol : open-circuit transient reactions. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 9, p. 897–910, 1964.

PAVESE, A.; SOLÍS, V. Comparative investigation of formic acid and formaldehyde oxidation on palladium by a rotating ring-disc electrode and on-line mass spectroscopy in acidic solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 301, n. 1–2, p. 117–127, 1991. DOI: 10.1016/0022-0728(91)85463-Y.

PERINI, N.; BATISTA, B. C.; ANGELO, A. C. D.; EPSTEIN, I. R.; VARELA, H. Long-

lasting oscillations in the electro-oxidation of formic acid on PtSn intermetallic surfaces. **ChemPhysChem**, Weinheim, v. 15, n. 9, p. 1753–1760, 2014. DOI: 10.1002/cphc.201301186.

PERINI, N.; SITTA, E.; ANGELO, A. C. D.; VARELA, H. Electrocatalytic activity under oscillatory regime: the electro-oxidation of formic acid on ordered Pt₃Sn intermetallic phase. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 30, p. 23–26, 2013. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.10.019.

PODLOVCHENKO, B. I.; MANZHOS, R. A.; MAKSIMOV, Y. M. Kinetics and mechanism of interaction between methanol and adsorbed oxygen on a smooth polycrystalline platinum electrode: transients of the open-circuit potential. **Russian Journal of Electrochemistry**, Moscow, v. 42, n. 10, p. 1061–1066, 2006. DOI: 10.1134/S1023193506100119.

PODLOVCHENKO, B. I.; GLADYSHEVA, T. D.; SMOLIN, A. V. Transients of current at the adsorption of carbon monoxide on platinum and palladium electrodes. **Mendeleev Communications**, Amsterdam, v. 9, n. 3, p. 97–98, 1999. DOI: 10.1070/MC1999v009n03ABEH001076.

POURBAIX, M.; STAEHLE, R. W. Electrochemical equilibria. *In*: POURBAIX, M. **Lectures on electrochemical corrosion**. New York: Plenum Press, 1973. p. 83–183. DOI: 10.1007/978-1-4684-1806-4.

RAND, D. A. J.; WOODS, R. The nature of adsorbed oxygen on rhodium, palladium and gold electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 31, n. 1, p. 29–38, 1971. DOI: 10.1016/S0022-0728(71)80039-6.

RASPEL, F.; EISWIRTH, M. Current oscillations in the electrochemical oxidation of formic acid at pt single crystal surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 98, n. 31, p. 7613–7618, 1994. DOI: 10.1021/j100082a036.

RHEE, Y.-W.; HA, S. Y.; MASEL, R. I. Crossover of formic acid through Nafion® membranes. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 117, n. 1–2, p. 35–38, 2003. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00352-5.

RICE, C.; HA, S.; MASEL, R. I.; WASZCZUK, P.; WIECKOWSKI, A.; BARNARD, T. Direct formic acid fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 111, n. 1, p. 83–89. 2002.

SALLUM, L. F.; GONZALEZ, E. R.; FELIU, J. M. Potential oscillations during electro-oxidation of ethanol on platinum in alkaline media: the role of surface sites. **Electrochemistry Communications**, Philadelphia, v. 72, p. 83–86, 2016. DOI: 10.1016/j.elecom.2016.09.005.

SAMIMI, F.; RAHIMPOUR, M. R. Direct methanol fuel cell. *In*: BASILE, A.; DALENA, F. (ed.). **Methanol: science and engineering**. Amsterdam : Elsevier, 2018. p. 381–397. DOI: 10.1016/B978-0-444-63903-5.00014-5.

SAMJESKÉ, G.; MIKI, A.; OSAWA, M. Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on platinum under galvanostatic and potential sweep conditions studied by time-resolved surface-enhanced infrared spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 111, n. 41, p. 15074–15083, 2007. DOI: 10.1021/jp0743020.

SAMJESKÉ, G.; MIKI, A.; YE, S.; YAMAKATA, A.; MUKOUYAMA, Y.; OKAMOTO, H.; OSAWA, M. Potential oscillations in galvanostatic electrooxidation of formic acid on platinum: a time-resolved surface-enhanced infrared study. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 109, n. 49, p. 23509–23516, 2005. DOI: 10.1021/jp055220j.

SANTASALO-AARNIO, A.; KWON, Y.; AHLBERG, E.; KONTTURI, K.; KALLIO, T.; KOPER, M. T. M. Comparison of methanol, ethanol and iso-propanol oxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline media studied by HPLC. **Electrochemistry Communications**, Philadelphia, v. 13, n. 5, p. 466–469, 2011. DOI: 10.1016/j.elecom.2011.02.022.

SARGEANT, E.; KOLODZIEJ, A.; LE DUFF, C. S.; RODRIGUEZ, P. Electrochemical conversion of CO₂ and CH₄ at subzero temperatures. **ACS Catalysis**, Washington, v. 10, n. 14, p. 7464–7474, 2020. DOI: 10.1021/acscatal.0c01676.

SCHALENBACH, M.; KASIAN, O.; LEDENDECKER, M.; SPECK, F. D.; MINGERS, A. M.; MAYRHOFER, K. J. J.; CHEREVKO, S. The electrochemical dissolution of noble metals in alkaline media. **Electrocatalysis**, New York, v. 9, n. 2, p. 153–161, 2018. DOI: 10.1007/s12678-017-0438-y.

SCHELL, M.; ALBAHADILY, F. N.; SAFAR, J.; XU, Y. Characterization of oscillatory states in the electrochemical oxidation of formaldehyde and formate/formic acid. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 93, n. 12, p. 4806–4810, 1989. DOI: 10.1021/j100349a025.

SEO, M.; AOMI, M. Piezoelectric response to changes in surface stress of a palladium electrode in perchloric acid solution containing chloride ions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 347, n. 1–2, p. 185–194, 1993. DOI: 10.1016/0022-0728(93)80087-X.

SHEN, T.; ZHANG, J.; CHEN, K.; DENG, S.; WANG, D. Recent progress of palladium-based electrocatalysts for the formic acid oxidation reaction. **Energy & Fuels**, Washington, v. 34, n. 8, p. 9137–9153, 2020. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01820.

SITTA, E.; NAGAO, R.; VARELA, H. The electro-oxidation of ethylene glycol on platinum over a wide pH range: oscillations and temperature effects. **PLoS ONE**, San Francisco, v. 8, n. 9, p. e75086, 2013. DOI: 10.1371/journal.pone.0075086.

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**, Cambridge, v. 12, n. 46, p. 15195, 2010. DOI: 10.1039/c002574g.

SITTA, E.; VARELA, H. On the open-circuit interaction between methanol and oxidized platinum electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Heidelberg, v. 12, n. 5, p. 559–567, 2008. DOI: 10.1007/s10008-007-0349-6.

SOLOMUN, T. The nature of strongly adsorbed species in electrocatalytic oxidation of formaldehyde on palladium, platinum and rhodium electrodes in acidic media. **Surface Science**, Amsterdam, v. 176, n. 3, p. 593–602, 1986. DOI: 10.1016/0039-6028(86)90057-9.

SOLOMUN, T. Electro-oxidation of the Pd (100) surface. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 255, n. 1–2, p. 163–177, 1988. DOI: 10.1016/0022-0728(88)80012-3.

STRASSER, P.; LÜBKE, M.; RASPEL, F.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. Oscillatory instabilities during formic acid oxidation on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) under potentiostatic control. I. Experimental. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 107, n. 3, p. 979–990, 1997. DOI: 10.1063/1.474450. Acesso em: 20 mar. 2021.

STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; KOPER, M. T. M. Mechanistic classification of electrochemical oscillators — an operational experimental strategy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 478, n. 1–2, p. 50–66, 1999. DOI: 10.1016/S0022-0728(99)00412-X.

SWAMY, B. E. K.; VANNOY, C.; MAYE, J.; KAMALI, F.; HUYNH, D.; BRITT LITTLE II, B.; SCHELL, M. Potential oscillations in formic acid oxidation in electrolyte mixtures: efficiency and stability. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 625, n. 1, p. 69–74, 2009. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.10.001.

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**, Amsterdam, v. 581, n. 2, p. 176–189, 2005. DOI: 10.1016/j.jelechem.2004.12.029.

TORRESI, R. M.; WASMUS, S. Product analysis. *In*: HANDBOOK of fuel cells. Chichester: John Wiley & Sons, 2010. DOI: 10.1002/9780470974001.f203018.

UHM, S.; LEE, H. J.; LEE, J. Understanding underlying processes in formic acid fuel cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 11, n. 41, p. 9326–9336, 2009. DOI: 10.1039/b909525j.

VARELA, H.; SITTA, E.; BATISTA, B. C. Methanol oxidation on oxidized Pt surface. *In: HANDBOOK of fuel cells*. Chichester: John Wiley & Sons, 2010. p. 1–9. DOI: 10.1002/9780470974001.f500013.

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 trends*, Weinheim: Wiley-VCH, 2017. p. 145–163, 2017. DOI: 10.1002/9783527803873.ch5.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 15, p. 28–34, 2002. DOI: 10.1590/S0100-40422000000400018.

WANG, B.; TAO, L.; CHENG, Y.; YANG, F.; JIN, Y.; ZHOU, C.; YU, H.; YANG, Y. Electrocatalytic oxidation of small molecule alcohols over Pt, Pd, and Au catalysts: the effect of alcohol's hydrogen bond donation ability and molecular structure properties. **Catalysts**, Basel, v. 9, n. 4, p. 387, 2019. DOI: 10.3390/catal9040387.

WANG, J.-Y.; ZHANG, H.-X.; JIANG, K.; CAI, W.-B. From HCOOH to CO at Pd electrodes: a surface-enhanced infrared spectroscopy study. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 133, n. 38, p. 14876–14879, 2011. DOI: 10.1021/ja205747j.

XU, Y.; SCHELL, M. Bistability and oscillations in the electrocatalyzed oxidation of formaldehyde. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 94, n. 18, p. 7137–7143, 1990. DOI: 10.1021/j100381a036.

YAN, R.-W.; JIN, B.-K. Study of the electrochemical oxidation mechanism of formaldehyde on gold electrode in alkaline solution. **Chinese Chemical Letters**, London, v. 24, n. 2, p. 159–162, 2013. DOI: 10.1016/j.cclet.2013.01.023.

YANG, Y.-Y.; REN, J.; ZHANG, H.-X.; ZHOU, Z.-Y.; SUN, S.-G.; CAI, W.-B. Infrared spectroelectrochemical study of dissociation and oxidation of methanol at a palladium electrode in alkaline solution. **Langmuir**, Washington, v. 29, n. 5, p. 1709–1716, 2013. DOI: 10.1021/la305141q.

YÉPEZ, O.; SCHARIFKER, B. R. Oxidation of formate on hydrogen-loaded palladium. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 27, n. 1, p. 99–105, 2002. DOI: 10.1016/S0360-3199(01)00086-6.

YU, X.; PICKUP, P. G. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 182, n. 1, p. 124–132, 2008. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.03.075.

ZHANG, A. J.; GAUR, M.; BIRSS, V. I. Growth of thin, hydrous oxide films at Pd electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 389, n. 1–2, p. 149–159, 1995. DOI: 10.1016/0022-0728(95)03888-N.

ZHANG, A. J.; BIRSS, V. I.; VANÝSEK, P. Impedance characterization of thin electrochemically formed palladium oxide films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 378, n. 1–2, p. 63–75, 1994. DOI: 10.1016/0022-0728(94)87057-8.

ZHANG, Y; YI, Q; ZUO, G; ZOU, T; LIU, X;; ZHOU, X. Lead modified nanoporous platinum electro-catalysts for formic acid oxidation. **Journal of Electrochemistry**, Beijing, v. 24, n. 3, p. 270–278, 2018. DOI: 10.13208/j.electrochem.170707.

ZHAO, G.; TANG, Y.; CHEN, R.; GENG, R.; LI, D. Potential and current oscillations during formaldehyde oxidation on platinum particles dispersed in three-dimensional pore networks of TiOx/Ti. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 53, n. 16, p. 5186–5194, 2008. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.02.035.

ZHOU, Z.-Y.; TIAN, N.; CHEN, Y.-J.; CHEN, S.-P.; SUN, S.-G. In situ rapid-scan time-resolved microscope FTIR spectroelectrochemistry: study of the dynamic processes of methanol oxidation on a nanostructured Pt electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 573, n. 1, p. 111–119, 2004. DOI: 10.1016/j.jelechem.2004.07.003.

ZÜLKE, A. A.; VARELA, H. The effect of temperature on the coupled slow and fast dynamics of an electrochemical oscillator. **Scientific Reports**, London, v. 6, n. 1, p. 24553, 2016. DOI: 10.1038/srep24553.

7. ANEXOS

Anexo 1: Determinação da área real do eletrodo de Paládio.

A área eletroativa do eletrodo de paládio foi determinada considerando que o valor de $424 \mu\text{C}$ é a carga de redução de uma monocamada de PdO que recobre 1 cm^2 . A monocamada de óxido de PdO foi crescida em regime voltamétrico conforme descrito no procedimento experimental. A área de integração referente a redução de uma camada de PdO foi de $0,668 \text{ mC}$. Na figura abaixo é mostrado o voltamograma do Pd obtido a $0,020 \text{ V s}^{-1}$ em $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . A corrente capacitiva não foi descontada no calcula da carga de uma camada de PdO.

Figura 33 Voltamograma cíclico do eletrodo de Pd em meio ácido. $dE/dt = 0,02 \text{ V s}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

Anexo 2: Determinação da área real do eletrodo de Platina

A área eletroativa do eletrodo de platina foi determinada considerando que o valor de $212 \mu\text{C}$ é a carga necessária para recobrir 1 cm^2 do eletrodo de platina com hidrogênio. Na Figura 34 abaixo é mostrado o voltamograma do Pt obtido a $0,050 \text{ V s}^{-1}$ em $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . A região de dessorção de hidrogênio é destacada na figura. A corrente capacitiva não foi descontada no cálculo e a área real.

Figura 34 Voltamograma cíclico do eletrodo de Pt em meio ácido. $dE/dt = 0,05 \text{ V s}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

Anexo 3: Determinação da resistência do eletrólito de suporte por espectroscopia de impedância eletroquímica

A resistência do eletrólito de suporte foi determinada por impedância eletroquímica. O sistema foi submetido à voltametria cíclica e polarização em 0,55 V por 240s antes do começo das perturbações senoidais com amplitude de 0,01 V na faixa de frequências de 10000 a 0,1 Hz. Utilizando programa Nova® versão 2.1.4 foi determinado o circuito equivalente. O diagrama de impedância para os (preto) dados experimentais e (vermelho) simulado são mostrados abaixo.

Figura 35 Espectros de impedância eletroquímica.

O circuito equivalente determinado foi o $[R'(RC)]$, em que R' é a resistência da solução, R é a resistência à transferência de carga e C a capacitância da dupla camada. Os valores obtidos são mostrados na tabela abaixo:

R' / Ω	$R / \text{k}\Omega$	$C / \mu\text{F}$
1,72	533	39,5

Anexo 4: Efeito do aumento da resistência externa na curva de polarização

Na Figura 36 é mostrado o voltamograma para o eletrodo de Pd imerso em solução ácida com formaldeído, sob diferentes valores de resistência acoplada entre o W.E. e o E.R. Os valores de resistência são entre 0 e 3000 Ω , com salto de 200 Ω . A seta indica o aumento da resistência.

Figura 36 voltamograma para o eletrodo de Pd imerso em solução ácida com formaldeído, sob diferentes valores de resistência. $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{CO}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Anexo 5: Curriculum

CURRICULUM VITAE

Pessoal

Nome	Gabriel Melle Baptista
E-mail	gabrielmellebaptista@gmail.com

Educação

04/2014 – 12/2018	Licenciatura em Química Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil
02/2019 – 07/2021	Mestrado em Ciências (físico-química) Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, Brasil. Título da dissertação: Eletrocatalise e Instabilidades Cinéticas em superfícies de Paládio. Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

Anexo 6: Lista de publicações

- [1] **G.B. Melle**, F.W. Hartl, H. Varela, E. Sitta, The effect of solution pH on the oscillatory electro-oxidation of methanol, *J. Electroanal. Chem.* 826 (2018) 164–169. doi:10.1016/j.jelechem.2018.08.033.
- [2] **G.B. Melle**, E.G. Machado, L.H. Mascaro, E. Sitta, Effect of mass transport on the glycerol electro-oxidation, *Electrochim. Acta.* 296 (2019) 972–979. doi:10.1016/j.electacta.2018.11.085.
- [3] I.A. Fiori, **G.B. Melle**, E. Sitta, Halide adsorption effect on methanol electro-oxidation reaction studied by dynamic instabilities, *J. Electroanal. Chem.* 856 (2020) 113657. doi:10.1016/j.jelechem.2019.113657.
- [4] **G.B. Melle**, T. Altair, R.L. Romano, H. Varela, Electrocatalytic Efficiency of the Oxidation of Ethylene Glycol, Glycerol, and Glucose under Oscillatory Regime, *Energy & Fuels*. 1 (2021) acs.energyfuels.1c00203. doi:10.1021/acs.energyfuels.1c00203