

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DISSERTAÇÃO
**ESTUDO NANOGRAVIMÉTRICO DA
OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE GLICOSE**

ARYANNE VIANA (MESTRANDA)
PROF. HAMILTON VARELA (ORIENTADOR)

São Carlos, SP
Outubro de 2022

ARYANNE VIANA

**ESTUDO NANOGRAVIMÉTRICO DA
OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE GLICOSE**

TRABALHO APRESENTADO AO INSTITUTO DE
QUÍMICA DE SÃO CARLOS COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIAS NA ÁREA DE
CONCENTRAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

São Carlos, SP
Outubro de 2022

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

Viana, Aryanne

Estudo nanogravimétrico da oxidação eletrocatalítica de glicose / Aryanne Viana. — São Carlos, 2022.

77 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2022.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

1. Glicose. 2. Eletro-oxidação. 3. Platina. 4. Ouro. 5. EQCN. I. Título.

Wilneide do Carmo Marchi Maiorano - CRB: 3978/8



Dedicatória

À memória de minha mãe, Eliana Perpétua Paschoalotto Viana e do meu avô, Geraldo Paschoalotto por todos os ensinamentos e por todo amor que recebi de vocês.

Agradecimentos

À minha mãe, Eliana, por ter sido minha inspiração na vida e continuar sendo na ausência. Sinto falta do seu cheiro, do seu abraço e da sua voz. Espero que esteja acompanhando tudo isso onde quer que esteja. Obrigada por acreditar e ter incentivado os meus sonhos por mais impossíveis que parecessem. Você faz falta!

Ao meu avô, Geraldo, por ter sido a minha figura paterna durante o tempo que estive aqui conosco. Foi com o senhor que aprendi a ser mais humana e bondosa e entendi que o amor está nas pequenas coisas do dia-a-dia. Ao se fazer comida, ao sentar para ver televisão junto, ao acordar cedo para me ensinar a ler, a escrever e a fazer contas. O amor estava em tudo o que o senhor fazia! Obrigada, vovô!

À minha irmã, Anna, por ser a minha companhia em literalmente todos os momentos da vida. Sou eternamente grata por ter você ao meu lado nos momentos bons e ruins. Juntas construímos caminhos lindos e juntas vencemos e venceremos todos os percalços desta vida tão incerta.

Agradeço a você, Lucas, por ter sido uma surpresa deliciosa na minha vida e por ter permanecido apesar de todas as circunstâncias e turbulências. Espero continuar compartilhando minha vida com você e, claro, com a Marieta e com o Toninho.

Aos amigos que essa vida me proporcionou ter por perto: vocês sabem o quanto eu amo vocês e o quanto sou grata pelo suporte, carinho e respeito. Prolongo aqui, um agradecimento especial aos amigos que a fluke me deu: foi uma jornada intensa, amorosa e cheia de fofocas!

Agradeço também ao professor Dr. Hamilton Varela por ter depositado confiança no meu trabalho e ter me orientado desde a graduação. Obrigada pela compreensão nos meus momentos mais difíceis e por ter sido apoio nas minhas decisões.

Agradeço ainda a Fundação de Amparo e Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de Iniciação Científica concedida na graduação (processo FAPESP #2018/ 24160- 0) e pela bolsa de Mestrado (processo FAPESP #2020/04646-6).

Finalizo agradecendo também ao Programa de Pós Graduação do IQSC/ USP, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (processo CNPq #130781/2020-7) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/ PROEX).

Epígrafe

“Caminhos certos e errados, encontros e desencontros do começo ao fim.

Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”

Cora Coralina

ESTUDO NANOGRAVIMÉTRICO DA OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE GLICOSE

ARYANNE VIANA (MESTRANDA)
PROF. HAMILTON VARELA (ORIENTADOR)

Resumo

A eletro-oxidação de glicose é uma importante reação que encontra aplicações em diferentes áreas como na produção de gliconato, no estudo e no desenvolvimento de biossensores, micro-atuadores, marcapassos e células a combustível. É apresentado nessa dissertação um estudo do processo catalítico envolvendo a reação de eletro-oxidação de glicose sobre filmes de platina e ouro por meio da Nanobalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (*Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance*, EQCN). Além dos experimentos de voltametria cíclica, foram investigados os processos oscilatórios envolvidos nessa reação. Os resultados obtidos mostraram que a dinâmica da eletro-oxidação oscilatória da glicose depende criticamente do tipo do eletrodo utilizado e da natureza e concentração das espécies presentes no eletrólito. Em linhas gerais, observou-se uma rica dinâmica oscilatória da eletro-oxidação de glicose sobre platina em solução aquosa de KOH. Para $[glicose] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ observou-se uma variação de frequência em fase com as oscilações de potencial. Assim, conforme o potencial aumentava, a massa da superfície do eletrodo diminuía. Já sobre ouro, as oscilações de potencial foram consideravelmente mais simples. Nesse caso, a variação de frequência apresentou um perfil em fase com as oscilações de potencial, mas há a ocorrência de ruídos na mesma amplitude dos valores de Δf , dificultando a análise de distinção sobre o que é de fato ruído do que é uma variação de massa do sistema. Em resumo, os experimentos corroboram a existência de mecanismos distintos de eletro-oxidação da glicose sobre superfícies de Pt e Au. Sobre platina, ocorre pela adsorção das moléculas de glicose diretamente na superfície, enquanto, em ouro, a oxidação da glicose ocorre sobre as espécies oxigenadas formadas. Testes adicionais com superfícies de platina modificadas com polianilina (PANI) revelaram que não se verificou efeitos catalíticos do eletrodo de Pt/PANI para a eletro-oxidação de glicose, provavelmente devido à dificuldade da glicose penetrar na matriz polimérica.

Palavras-chave: glicose, eletro-oxidação, platina, ouro, PANI, EQCN.

ESTUDO NANOGRAVIMÉTRICO DA OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE GLICOSE

ARYANNE VIANA (MESTRANDA)
PROF. HAMILTON VARELA (ORIENTADOR)

Abstract

The electro-oxidation of glucose is an important reaction that finds applications in different areas such as the production of gluconate, the study and development of biosensors, micro-actuators, pacemakers and fuel cells. This dissertation presents a study of the catalytic process involving the electro-oxidation reaction of glucose on platinum and gold films by means of the Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance, EQCN. In addition to the cyclic voltammetry experiments, the oscillatory processes involved in this reaction were investigated. The results obtained showed that the dynamics of the oscillatory electro-oxidation of glucose depends critically on the type of electrode used and, on the nature, and concentration of the species present in the electrolyte. In general terms, a rich oscillatory dynamic of the electro-oxidation of glucose on platinum was observed in alkaline KOH electrolyte. For $[\text{glucose}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, a frequency variation in phase with the potential oscillations was observed. Thus, as the potential increased, the mass of the electrode surface decreased. As for gold, this behavior was not observed and the oscillations were considerably simpler. In this case, the frequency variation presents a trend profile that is in phase with the potential oscillations, but there is the occurrence of noise in the same amplitude as the Δf values, making it difficult to distinguish between what is in fact noise and what is a mass variation of the system. The experiments, then, allowed to corroborate the existence of different mechanisms of electro-oxidation of glucose under Pt and Au surface in which the process on platinum occurs by the adsorption of glucose molecules directly on the surface, while, in gold, the oxidation of glucose takes place on the oxygenated species formed. Additional tests with polyaniline-modified platinum (PANI) surfaces revealed no catalytic effects of the Pt/PANI electrode for glucose electro-oxidation, probably due to the difficulty of glucose to penetrate the polymer matrix.

Keywords: glucose, electro-oxidation, platinum, gold, PANI, EQCN.

Lista de Figuras

- Figura 1:** Esquema representativo do circuito elétrico simples correspondente à célula eletroquímica. Adaptado: Krischer, K.; Varela, H. **Oscillations and other dynamic instabilities**. In: Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A. Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications. Chichester: John Wiley & Sons. 2003. 1st ed. 679-701 [7].....14
- Figura 2:** Gráfico da corrente total do sistema, I , em função do potencial, ϕ . Adaptado: Krischer, K.; Varela, H. **Oscillations and other dynamic instabilities**. In: Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A. Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications. Chichester: John Wiley & Sons. 2003. 1st ed. 679-701 [7].....15
- Figura 3:** Distribuição dos intermediários e produtos de oxidação da molécula de glicose em meio alcalino sobre eletrodos de ouro e platina. Adaptado: Kokoh, K. B.; Leger, J. M.; Beden, B.; Huser, H.; Lamy, C. **“On- line” chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of D-glucose on pure and adatoms modified Pt and Au electrodes - Part II alkaline medium**. *Electrochem. Acta.* **37** (1992) 1909-1918 [30].....19
- Figura 4:** Mecanismo de oxidação do ácido fórmico representando, simplifcadamente, as três vias reacionais [44]..... 22
- Figura 5:** Mecanismo proposto para a polimerização eletroquímica da anilina Adaptado: Wei, Y.; Kesyin, F. H.; Guang-Way, J. **A Study of Leucoemeraldine and the Effect of Redox Reactions on the Molecular Weight of Chemically Prepared Polyaniline**. *Macromol.* **27** (2) (1994) 518-525 [57]..... 25
- Figura 6:** Ilustração e fotografias do sistema utilizado para as análises com a EQCN. (1) Suporte para o eletrodo de trabalho; (2) Eletrodo de trabalho; (3) Suporte para a solução; (4) Entrada de gás; (5) Eletrodo de referência; (6) Contra-Eletrodo e; (7) Saída de gás..... 28
- Figura 7:** Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos para eletrodos de EQCN de Pt sob eletrólitos de (a) $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) $[KOH] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência.....30
- Figura 8:** Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos em eletrodos de EQCN de Pt sob eletrólito ácido de $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para soluções de glicose com concentrações:

(a1) e (a2) 0,5 mol L⁻¹, (b1) e (b2) 1,0 mol L⁻¹ e (c1) e (c2) 1,5 mol L⁻¹. dE/ dt = 50 mV s⁻¹. Em vermelho, a variação de frequência.....34

Figura 9: Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos em eletrodos de EQCN de Pt sob eletrólito alcalino de [KOH] = 0,5 mol L⁻¹ para soluções de glicose com concentrações: (a1) e (a2) 0,05 mol L⁻¹, (b1) e (b2) 0,1 mol L⁻¹ e (c1) e (c2) 1,0 mol L⁻¹. dE/ dt = 50 mV s⁻¹. Em vermelho, a variação de frequência.....36

Figura 10: Varredura galvanodinâmica lenta e variação de frequência [glicose] = 1,0 mol L⁻¹ em eletrólito alcalino de [KOH] = 0,5 mol L⁻¹ e eletrodo de Pt da EQCN em que: (a) varredura obtida até 1,2 mA cm⁻² e (b) aproximação de diferentes regiões de corrente obtidas. dE/ dt = 50 mV s⁻¹ e dI/ dt = 0,15 μA s⁻¹. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.....39

Figura 11: Série temporal e variação de frequência obtidas para [glicose] = 1,0 mol L⁻¹ em eletrólito alcalino de [KOH] = 0,5 mol L⁻¹ e eletrodo de Pt: (a) varredura galvanostática de 850 s a 1450 s e (b) aproximação do resultado para um intervalo de tempo de 100 s. j = 1,43 mA cm⁻². Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.....42

Figura 12: Varredura galvanodinâmica lenta e variação de frequência [glicose] = 1,0 mol L⁻¹ em eletrólito ácido de [H₂SO₄] = 0,5 mol L⁻¹ e eletrodo de Pt da EQCN. dE/ dt = 50 mV s⁻¹ e dI/ dt = 0,015 μA s⁻¹. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.....43

Figura 13: Série temporal e variação de frequência obtidas para [glicose] = 1,0 mol L⁻¹ em eletrólito ácido de [H₂SO₄] = 0,5 mol L⁻¹ e eletrodo de Pt. j = 0,014 mA cm⁻². Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.....44

Figura 14: Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos para eletrodos de EQCN de Au sob eletrólitos de (a) [H₂SO₄] = 0,5 mol L⁻¹ e (b) [KOH] = 0,5 mol L⁻¹. dE/ dt = 50 mV s⁻¹. Em vermelho, a variação de frequência.....45

Figura 15: Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos em eletrodos de EQCN de Au sob eletrólito ácido de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ para soluções de glicose com concentrações: (a1) e (a2) 0,5 mol L⁻¹, (b1) e (b2) 1,0 mol L⁻¹ e (c1) e (c2) 1,5 mol L⁻¹. dE/ dt = 50 mV s⁻¹. Em vermelho, a variação de frequência.....47

Figura 16: Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos em eletrodos de EQCN de Au sob eletrólito alcalino $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para soluções de glicose com concentrações: (a1) e (a2) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e (b1) e (b2) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência.....49

Figura 17: Perfil voltamétrico e de variação de frequência obtido em eletrodos de EQCN de Au sob eletrólito alcalino de $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para solução $[\text{glicose}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Em preto, o perfil voltamétrico e em vermelho, a variação de frequência correspondente. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência.....51

Figura 18: Varredura galvanodinâmica lenta em soluções de (a) $[\text{glicose}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) $[\text{glicose}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito alcalino de $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo de Au da EQCN. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $dI/dt = 0,15 \mu\text{A s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.....52

Figura 19: Série temporal galvanostática obtida durante a eletro-oxidação da $[\text{glicose}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito alcalino de $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo de Au da EQCN a $1,90 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.....53

Figura 20: Aproximação da série temporal galvanostática obtida durante a eletro-oxidação da $[\text{glicose}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito alcalino de $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo de Au da EQCN a $1,90 \text{ mA cm}^{-2}$. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.....54

Figura 21: (a) Perfil voltamétrico e de (b) variação de frequência obtido no processo de polimerização da PANI sobre o eletrodo de Pt. Solução aquosa utilizada: $[\text{anilina}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,0 \text{ mol/L}$. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$55

Figura 22: Representação da unidade repetitiva da polianilina em que: leucoesmeraldina ($n = 1, m = 0$), pernigranilina ($n = 0$ e $m = 1$) e esmeraldina ($n = m = 0,5$). O aspecto do filme formado também é apresentado.....56

Figura 23: Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos sob eletrólito ácido $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol/L}$ para eletrodos de (a) Pt e (b) Pt/PANI. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência.....57

Figura 24: Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos sob eletrólito ácido $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para $[\text{HCOOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em (a) e (a1) Pt e (b) e (b1) Pt/PANI. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência.....58

Figura 25: Varredura galvanodinâmica lenta e variação de frequência para $[\text{HCOOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito ácido $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodo de Pt da EQCN em que: (a) varredura obtida até aproximadamente $2,4 \text{ mA cm}^{-2}$ e (b) aproximação de diferentes regiões de corrente obtidas. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $dI/dt = 0,15 \text{ } \mu\text{A s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.....60

Figura 26: Varredura galvanodinâmica lenta e variação de frequência para $[\text{HCOOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito ácido $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodo de Pt/PANI da EQCN em que: (a) varredura obtida até aproximadamente $2,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e (b) aproximação de diferentes regiões de corrente obtidas. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $dI/dt = 0,15 \text{ } \mu\text{A s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.....61

Figura 27: Série temporal e variação de frequência obtidas para $[\text{HCOOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito ácido $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e (a) eletrodo de Pt, com aproximação do resultado obtido e (b) eletrodo de Pt/PANI, com aproximação do resultado. As densidades de correntes aplicadas foram: $0,61 \text{ mA cm}^{-2}$ e $1,43 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.....63

Figura 28: (a) Perfis voltamétricos e de (b) variação de frequência obtidos sob eletrólito ácido de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de Pt/PANI sem a adição de glicose e nas concentrações de: $0,5$; $1,0$ e $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicose. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência.....65

Figura 29: (a) Varredura galvanodinâmica lenta e (b) variação de frequência para diferentes concentrações de glicose em solução aquosa contendo $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodo de Pt/PANI da EQCN. $dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $dI/dt = 0,15 \text{ } \mu\text{A s}^{-1}$. Em preto, $[\text{glicose}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; em vermelho, $[\text{glicose}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e em azul, $[\text{glicose}] = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$ 67

SUMÁRIO

1. Introdução	12
1.1 Justificativa	12
1.2 Instabilidades cinéticas em sistemas eletroquímicos	13
1.3 Eletro-oxidação de glicose	17
1.4 Eletro-oxidação do ácido fórmico	21
1.5 Nanobalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo	23
1.6 O uso da polianilina (PANI) e o efeito na modificação da superfície do eletrodo	24
2. Objetivos	27
3. Materiais e Métodos	27
3.1 Preparo dos eletrodos de PANI	29
3.2 Técnicas utilizadas na obtenção dos resultados	29
4. Resultados e discussão	29
4.1 Eletro-oxidação de glicose sobre platina	29
4.2 Eletro-oxidação de glicose sobre ouro	44
4.4 Eletro-oxidação de moléculas orgânicas em eletrodo Pt/PANI	54
4.4.1 Características do eletrodo de Pt/PANI	54
4.4.2 Eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodo de Pt/PANI	58
4.4.3 Eletro-oxidação de glicose em eletrodo de Pt/PANI	64
5. Conclusões	67
6. Referências	68

1. Introdução

1.1 Justificativa

O estudo da eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas é principalmente motivado pela aplicação em células a combustível de baixa temperatura. As células a combustível são caracterizadas por promoverem a conversão da energia presente nas moléculas em energia elétrica, sendo essa conversão realizada por meio de reações químicas. A transformação promovida nas células a combustível não apresenta sua eficiência limitada pelo ciclo de Carnot uma vez que a obtenção de energia não ocorre por meio do processo de combustão [1].

Em sua configuração básica, a célula a combustível é constituída por dois eletrodos (cátodo e ânodo) que se encontram separados por um eletrólito capaz de promover o transporte de íons. Desse modo, o funcionamento destes dispositivos se relaciona com uma oxidação eletroquímica de um determinado combustível no ânodo, e a redução no cátodo [2]. As células a combustível são normalmente diferenciadas de acordo com o combustível e com o eletrólito utilizado [3].

Os primeiros estudos envolvendo essa tecnologia utilizavam moléculas gasosas consideradas simples como por exemplo o hidrogênio, no entanto, ao longo do tempo iniciou-se estudos envolvendo os combustíveis líquidos, sendo eles moléculas orgânicas pequenas, como é o caso da glicose e do etanol [4,5].

Algumas características em comum nos mecanismos de reação de eletro-oxidação de várias moléculas orgânicas pequenas são responsáveis pela emergência de instabilidades dinâmicas, principalmente bi-estabilidade e oscilações [6]. Uma dessas características em comum é a presença de pelo menos um intermediário fortemente adsorvido que acaba inibindo a ocorrência da reação de oxidação global em potenciais baixos ou apresenta uma lenta cinética de oxidação que acaba limitando a velocidade reacional. Já em potenciais mais altos, as espécies oxigenadas adsorvidas podem reagir com os intermediários fortemente adsorvidos como também, tendem a inibir a reação de oxidação global promovendo a formação de uma região de resistência diferencial negativa parcialmente escondida (sistemas referidos como HN-NDR, da abreviação em inglês, *vide infra*) [7]. Um dos principais intermediários formados durante o processo de eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas é o monóxido de carbono (CO) que promove uma competição pelos sítios ativos presentes na superfície do eletrodo, juntamente com outros intermediários formados, provocando a ocorrência de instabilidades dinâmicas [8].

Ao analisar os catalisadores da reação de oxidação dessas moléculas, verifica-se que o eletrocatalisador mais utilizado é a platina. No entanto, devido à formação de CO adsorvido tornou-se necessária a realização de diferentes estudos que buscassem analisar a atuação de ligas de platinas com diferentes metais como eletrocatalisadores dessas reações. A utilização da platina como metal principal é decorrente da alta seletividade e da estabilidade em meio ácido, sendo consideradas características importantes para a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas [9,10].

1.2 Instabilidades cinéticas em sistemas eletroquímicos

As instabilidades cinéticas presentes durante os processos de eletro-oxidação são responsáveis pela auto-limpeza dos eletrodos de trabalho utilizados. Essa propriedade prolonga o tempo de vida do eletrodo devido à maior tolerância ao envenenamento dos sítios ativos decorrente de espécies fortemente adsorvidas na superfície. O fato das instabilidades cinéticas proporcionarem a auto-limpeza do eletrodo também auxilia no aumento da eficiência energética durante a conversão da energia química das moléculas em energia elétrica nas células a combustível [11, 12].

Além disso, sabe-se que o processo de auto-limpeza protege o eletrodo de trabalho de uma deterioração. Segundo Nogueira *et al.* (2020), durante a eletro-oxidação de metanol e ácido fórmico sobre eletrodo de platina, à medida que a reação ocorre, a taxa de dissolução do metal aumenta. No entanto, quando o potencial do eletrodo sofre uma auto-organização, nenhuma dissolução foi detectada, o que promoveu e garantiu uma superfície ativa e estável ao longo do tempo [13].

A eletro-oxidação de algumas moléculas orgânicas, sob determinadas condições, pode apresentar oscilações de potencial e/ou corrente. O que acontece é que as instabilidades cinéticas se tornam comuns em sistemas eletroquímicos que operam distantes do equilíbrio termodinâmico estando, frequentemente, associadas a processos faradaicos que resultam em numa curva estacionária de corrente-potencial na forma de uma resistência diferencial negativa (*negative differential resistance, NDR*) [14, 15]. As oscilações que emergem decorrem de uma competição entre diferentes espécies presentes na superfície do catalisador [7, 16].

Para moléculas orgânicas pequenas, como o ácido fórmico, metanol e etanol, o mecanismo apresenta duas vias reacionais, sendo uma a via direta em que há a formação de intermediários responsáveis por reagirem rapidamente e levarem a formação do produto final (CO₂) e a via indireta, que provoca a adsorção de moléculas de CO que bloqueiam a superfície

do eletrodo e só são removidas em potenciais altos. Conhecendo o mecanismo de eletro-oxidação das moléculas, pode-se relacionar as instabilidades cinéticas observadas nestes sistemas à classe dos osciladores eletroquímicos do tipo *HN-NDR* (*hidden-N negative differential resistance*) conforme será discutido adiante [17, 18].

Desse modo, para se compreender a formação de uma *NDR* é necessário iniciar a análise por meio do entendimento de um circuito elétrico simples que representa uma célula eletroquímica. A Figura 1 apresenta o circuito.

Considerando o esquema apresentado pela Figura 1, tem-se que R_{SOL} corresponde a resistência da solução, R_{EXT} relaciona-se à resistência externa do sistema que é conectada entre o eletrodo de trabalho (que é descrito como sendo uma associação em paralelo com o capacitor de capacitância C da dupla camada elétrica e Z_F que é a impedância faradaica relacionada aos processos de transferência de carga na interface elétrica do sistema) e o potenciostato. O termo φ presente no circuito é o potencial do eletrodo de trabalho do sistema, enquanto o termo E está relacionado às variações de potencial do sistema [7, 19].

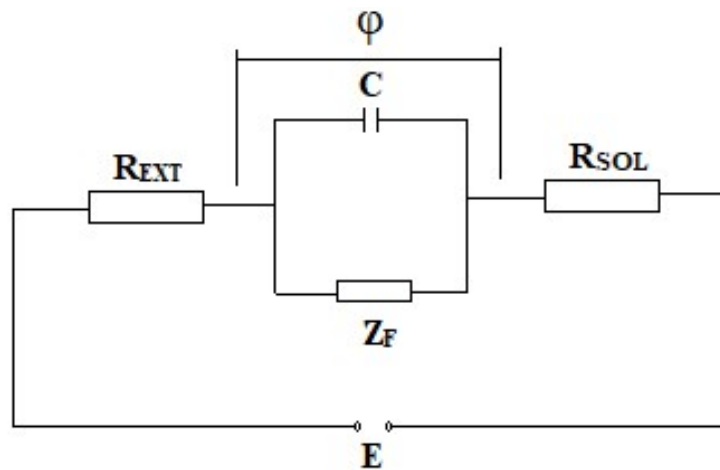


Figura 1: Esquema representativo do circuito elétrico simples correspondente à célula eletroquímica. Adaptado: Krischer, K.; Varela, H. **Oscillations and other dynamic instabilities**. In: Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A. *Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications*. Chichester: John Wiley & Sons. 2003. 1st ed. 679-701 [7].

Aplicando-se a Lei de Kirchhoff ao sistema apresentado, é possível obter que o valor de corrente total do sistema (I) corresponde à soma da corrente capacitiva do sistema ($C \frac{d\varphi}{dt}$) e também da corrente faradaica $I_F(\varphi)$. A Eq. 1 apresenta essa relação. Essa relação corresponde a equação responsável pelo comportamento dinâmico do potencial na dupla camada do sistema [7, 19].

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

Por meio de relações matemáticas, também é possível relacionar o potencial do eletrodo e o valor da corrente total (I). A Eq. 2 apresenta a relação obtida em que, E pode ser medido ou aplicado ao sistema por meio do potenciostato, φ presente é o potencial do eletrodo de trabalho do sistema, considerando a sua superfície e R acaba sendo a soma das resistências externa e da solução [7].

$$E = \varphi + RI \quad Eq. 2$$

O que acontece nas regiões de NDR é um aumento no potencial φ do sistema que provoca uma diminuição no valor de corrente faradaica (I_F) do sistema. A corrente faradaica do sistema é resultado da transferência de elétrons na interface eletrodo/solução. Considerando o comportamento da corrente total do sistema, I , em função do potencial, obtém-se um gráfico em formato de N . Ao assumir esse formato, o diagrama é classificado como $N-NDR$. A Figura 2 é o comportamento de uma curva $N-NDR$ [7].

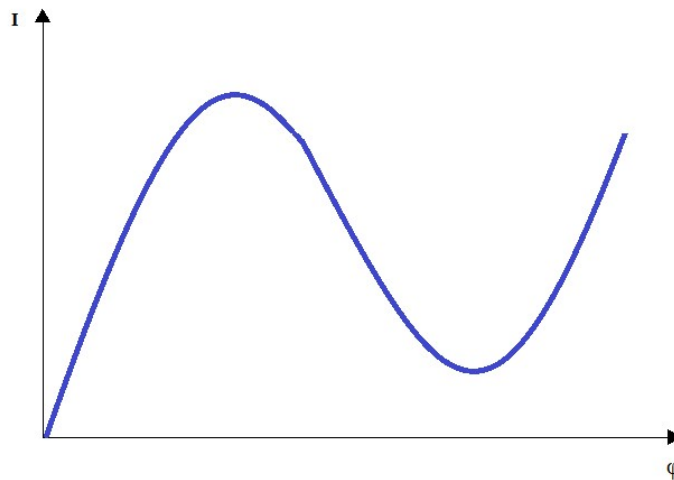


Figura 2: Gráfico da corrente total do sistema, I , em função do potencial, φ . Adaptado: Krischer, K.; Varela, H. **Oscillations and other dynamic instabilities**. In: Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A. *Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications*. Chichester: John Wiley & Sons. 2003. 1st ed. 679-701 [6].

Sabendo-se que a corrente faradaica pode ser descrita como a Eq. 3 apresentada e a impedância faradaica é dada pela expressão apresentada pela Eq. 4 podemos encontrar situações que proporcionam a ocorrência da região NDR [20].

$$I_F(\varphi) = nFA(\varphi)k(\varphi)c(\varphi) \quad Eq. 3$$

$$Z_F^{-1} = \frac{dI_F}{d\varphi} = nF \left(ck \frac{dA}{d\varphi} + Ac \frac{dk}{d\varphi} + Ak \frac{dc}{d\varphi} \right) \quad \text{Eq. 4}$$

Analisando a Eq. 3 tem-se que a corrente faradaica é definida como sendo a derivada da corrente em função do potencial.

Nas equações apresentadas, n corresponde ao número de elétrons que estão envolvidos no processo de transferência de carga, F é a constante de Faraday, A corresponde a área ativa do eletrodo utilizado no sistema, k é a constante de velocidade, enquanto c é a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo [20].

Considerando as Equações apresentadas, para a ocorrência de instabilidades nos sistemas eletroquímicos é necessário a presença de uma impedância faradaica negativa, ou seja, $Z_F < 0$ [20]. Desse modo, conhecendo a Eq. 4 pode-se verificar situações distintas em que se obtém essa condição, sendo elas apresentadas a seguir.

A primeira condição é decorrente de uma variação negativa da área ativa do eletrodo em função do potencial, ou seja, $\frac{dA(\varphi)}{d\varphi} < 0$. O que provoca a ocorrência dessa condição é a adsorção de espécies bloqueadoras do sítio ativo do eletrodo [21, 22].

A segunda condição já está relacionada a variação negativa da constante de velocidade sendo provocada pela inibição da reação. A reação acaba sendo inibida quando as espécies inibidoras se encontram adsorvidas na superfície. Matematicamente, define-se essa variação como: $\frac{dk(\varphi)}{d\varphi} < 0$ [23, 24].

A última condição, relaciona-se com a influência da concentração. A variação negativa da concentração, $\frac{dc(\varphi)}{d\varphi} < 0$, está atribuída a diminuição da transferência de elétrons devido ao potencial da dupla camada em soluções menos concentradas [25, 26].

Conhecendo-se as condições expressas, sabe-se que o surgimento das oscilações durante o comportamento dinâmico é representado por meio de dois ciclos de retro-alimentação. Esses ciclos relacionam a reação de oxidação por meio das isotermas de adsorção de espécies oxigenadas [7].

Durante a retro-alimentação positiva ocorrem as etapas auto-catalíticas da reação enquanto na etapa de retro-alimentação negativa tem-se o envenenamento da superfície do eletrodo devido espécies fortemente adsorvidas [7]. Em um ciclo de retro-alimentação positiva, durante a eletro-oxidação de uma molécula orgânica, se o sobrepotencial do sistema sofrer uma flutuação para valores mais positivos, conseqüentemente a corrente faradaica diminui uma vez que se aumenta a cobertura de espécies oxigenadas adsorvidas, devido à região de *NDR*. Quando essa variação ocorre, o sistema tende a aumentar abruptamente o potencial do eletrodo

do sistema provocando a formação de um ciclo de retro- alimentação positivo, ou seja, o processo é auto- catalítico. A formação do ciclo de retro-alimentação negativa se dá devido a um aumento no recobrimento da superfície pelas espécies oxigenadas. Essas espécies possibilitam uma diminuição da variável inibidora da reação por meio da diminuição no recobrimento das espécies fortemente adsorvidas que são capazes de reagir com as espécies oxigenadas (OH_{ad}) possibilitando a disponibilização de sítios ativos, ou seja, ocorre o processo de reativação superficial do eletrodo e conseqüentemente, verifica-se o aumento da corrente faradaica do sistema. Quando a corrente total do sistema aumenta, o potencial do eletrodo diminui [7]. Em alguns casos, a região de instabilidades dinâmicas acaba se “escondendo” entre o pico da curva N e o pico da curva total [7].

1.3 Eletro-oxidação de glicose

Como a maioria das reações eletrocatalíticas, a eletro-oxidação da glicose depende criticamente do catalisador utilizado. Em geral, essa reação apresenta uma cinética lenta e por isso, os melhores resultados são obtidos utilizando-se eletrodos com uma boa atividade frente à oxidação de moléculas orgânicas pequenas, como é o caso da platina e do ouro [27].

Promovendo a eletro-oxidação da glicose sobre a superfície da platina é comum encontrar a emergência de comportamento oscilatório [28]. Em meio ácido, a cinética de oxidação da glicose é muito mais lenta [29].

Quando se utiliza como eletrodo o ouro em meio alcalino, observa-se maiores densidades de corrente e menores probabilidades de envenenamento da superfície do eletrodo [30]. Desse modo, os autores desse estudo [30], consideraram que os catalisadores de ouro apresentam maior eficiência que os de platina em reações de oxidação de carboidratos. Esse fato está relacionado à capacidade do catalisador formado por ouro de proporcionar a oxidação da superfície do eletrodo que está envolvida com a transformação do carboidrato [30]. Em meio ácido, a oxidação da glicose acaba sendo suprimida devido à presença de ânions específicos que bloqueiam a superfície do catalisador e promovem a inibição da formação de OH_{ad} [31].

A completa reação de oxidação da glicose a CO_2 envolve 24 elétrons, no entanto, esse acontecimento é dificilmente observado. Mesmo assim, não se descarta a formação de CO adsorvido e CO_2 como resultado desse processo [32]. Pode-se relacionar a dificuldade de oxidação total da glicose sobre superfície de ouro à fraca adsorção das moléculas na superfície do eletrodo, uma vez que os átomos de ouro apresentam orbitais d preenchidos [30].

Ao longo dos anos, a reação de eletro-oxidação da molécula de glicose tem sido amplamente estudada devido às suas diferentes aplicações. Dentre essas aplicações encontram-se a produção de gliconato, o estudo e o desenvolvimento de biossensores, micro-atuadores, marcapassos e células a combustível [33]. O comportamento da oxidação sofre influência direta de diferentes fatores sendo os principais: do tipo de eletrodo utilizado, da temperatura adotada, do pH da solução, da estrutura da superfície e do meio [33].

Esse processo de oxidação da glicose também é utilizado para o desenvolvimento de células a combustível que promovem a transformação da energia bioquímica presente na molécula em energia elétrica. Esse crescente interesse está relacionado ao fato de que a glicose é o carboidrato presente em maior quantidade na natureza e no corpo humano, além de ser sustentável e amigoso ao meio ambiente [34]. O mecanismo de eletro-oxidação consiste basicamente em uma oxidação seletiva que se dá pelo carbono anomérico localizado no carbono C1 da sua estrutura, processo chamado de cogeração e que permite a conversão direta em eletricidade, calor e demais sub-produtos. Esse mecanismo, utilizando-se eletrodo de platina, ocorre em três etapas [35].

A primeira etapa consiste na desidrogenação da glicose no carbono anomérico C1 e consequente adsorção da molécula em sítios ativos livres de platina presentes em baixos potenciais (região do hidrogênio). Essa primeira etapa é considerada uma etapa determinante desse mecanismo de eletro-oxidação [34, 35, 36].

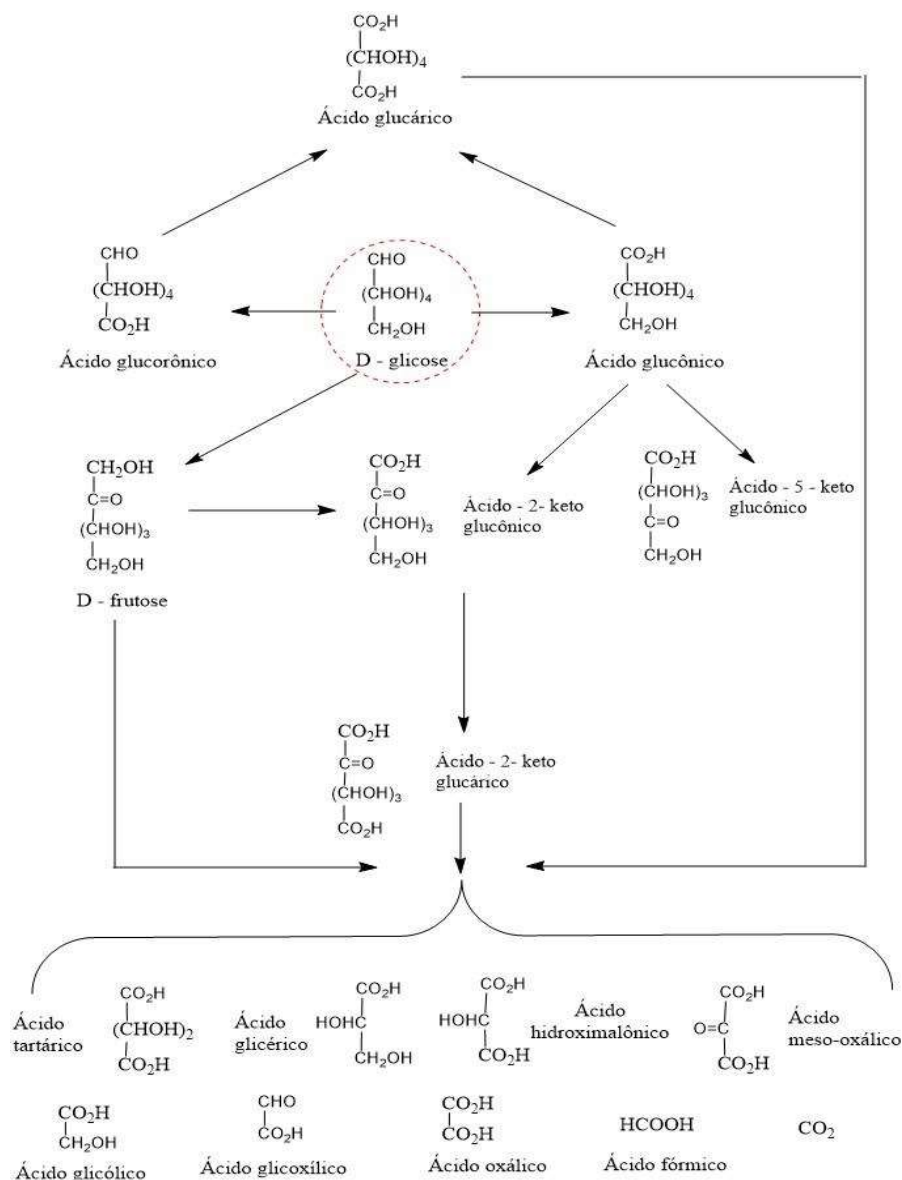
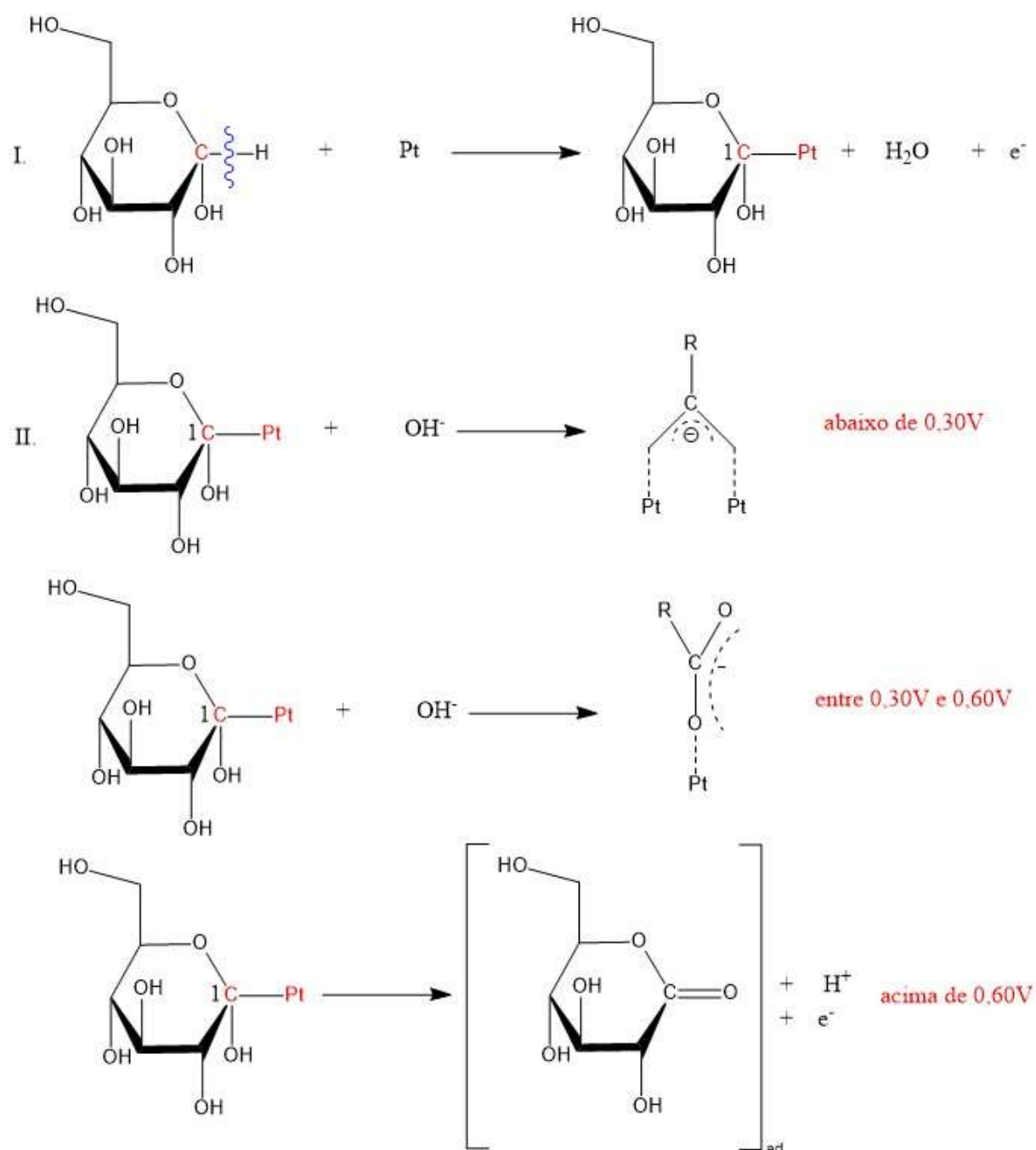


Figura 3: Distribuição dos intermediários e produtos de oxidação da molécula de glicose em meio alcalino sobre eletrodos de ouro e platina. Adaptado: Kokoh, K. B.; Leger, J. M.; Beden, B.; Huser, H.; Lamy, C. “On- line” chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of D-glucose on pure and adatoms modified Pt and Au electrodes - Part II alkaline medium. *Electrochem. Acta.* **37** (1992) 1909-1918 [30].

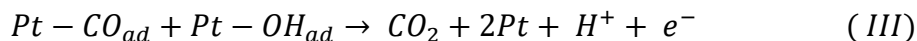
Na região de adsorção/dessorção de hidrogênio, simultaneamente a oxidação de glicose, podem ocorrer outras reações como, por exemplo, a oxidação de glicose a gluconato ou então a adsorção na superfície do eletrodo de outras moléculas orgânicas que estejam em solução após uma oxidação parcial da glicose [37].

Ao se atingir valores de potenciais intermediários (região da dupla camada), há a ocorrência da segunda etapa desse mecanismo. Essa etapa relaciona-se à oxidação dos intermediários de glicose que estejam fracamente adsorvidos à superfície, proporcionando a

formação de δ -gluconolactona e outros subprodutos [34,35]. Um exemplo é a oxidação da glicose à gluconato fracamente adsorvido que ocorre de acordo com o potencial atingido durante o processo. Em potenciais abaixo de 0,30 V o gluconato assume uma configuração diferente da obtida em potenciais entre 0,30 V e 0,60 V. Por estar fracamente adsorvido, o gluconato desorve facilmente, sendo liberado em solução. Assim, em potenciais maiores que 0,6 V a glicose é oxidada à δ -gluconolactona sem que haja a quebra da ligação entre C-O-C [38].



Após a formação da δ -gluconolactona adsorvida, a molécula deixa a superfície e sofre hidrólise em solução [38]. Concomitantemente a essa etapa, é comum observar a oxidação do CO adsorvido vi Pt(OH) como mostrado pela reação (III):



Analisando o processo em varredura negativa, verifica-se que na superfície oxidada, a produção de δ -gluconolactona se faz predominante na interface. No entanto, a redução dos óxidos ocorre ao atingir potenciais mais baixos e assim, libera-se OH⁻ reativo. Por meio da quebra da ligação entre C-O-C forma-se gluconato que se adsorve fracamente no metal e por isso, pode ser facilmente dessorvido para a solução [36].

Por fim, a terceira etapa do mecanismo ocorre em potenciais elevados em que a oxidação do catalisador pode promover a catálise da oxidação da glicose e assim, a reação se torna limitada devido a processos difusionais e não mais pelos processos superficiais [34, 35].

1.4 Eletro-oxidação do ácido fórmico

O processo de eletro-oxidação do ácido fórmico, assim como de outras moléculas orgânicas pequenas, acontece por meio de mecanismos conhecidos como dual ou duplo [39-41]. Esse mecanismo é conhecido dessa maneira por possuir duas vias paralelas que podem acontecer simultaneamente, em paralelo. A via direta é caracterizada pela formação de um intermediário ativo que rapidamente se transforma no produto final da oxidação, o CO₂. Já na via indireta, há o envenenamento da superfície do eletrodo pela adsorção do CO, que só é oxidado a CO₂ devido à reação com as espécies oxigenadas [39].

Ao longo dos anos, para se compreender especificamente e de maneira efetiva como o mecanismo de eletro-oxidação do HCOOH ocorria foram utilizadas diferentes técnicas que permitiram a complementação dos mecanismos.

Em 2002, por exemplo, Osawa e colaboradores [42], utilizaram a Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Realçada pela Superfície (*Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy*, SEIRAS) para analisar o processo de oxidação do ácido fórmico. Neste estudo, após a adição de formiato deuterado (DCOOD) à solução, verificou-se a formação de uma camada adsorvida deste íon que provocou a diminuição de da banda relativa ao HCOO, surgindo uma outra banda relativa à espécie de DCOO. Diante desse resultado, os autores propuseram que o íon adsorvido se decompõe a CO₂, mas é continuamente repostado, sugerindo então, que o formiato é a espécie intermediária ativa na via direta da oxidação do ácido fórmico em eletrodo de Pt.

Já em 2006, Behn e colaboradores [43], propuseram uma terceira via reacional para a oxidação do ácido fórmico. Essa terceira via explicaria a origem da maior parte da corrente faradaica observada no experimento realizado utilizando-se diferentes situações reacionais, incluindo concentrações variadas de ácido fórmico e a oxidação do ácido fórmico na presença de acetato. Isso porque ao utilizarem a técnica de Espectroscopia de Reflexão Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier (*Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, ATR-FTIRS), observaram que a corrente faradaica aumenta de maneira mais rápida conforme aumenta-se a concentração de ácido fórmico ou então com a diminuição da concentração de acetato do que propriamente a cobertura de formiato ligada em ponte. Portanto concluíram, a possibilidade de uma terceira via que seria marcada pela transformação direta do orgânico a CO_2 , apresentando um intermediário (X^-) presente no eletrólito.

Posteriormente, foi possível determinar a influência do pH no intermediário formado durante essa via. Em valores de pH entre 0 e 5, as espécies X^- referem-se ao ânion formiato que é capaz de interagir com a superfície em um configuração C-H para baixo que ocorre mais facilmente por ânions adsorvidas como, por exemplo, o formiato e o sulfato [44].

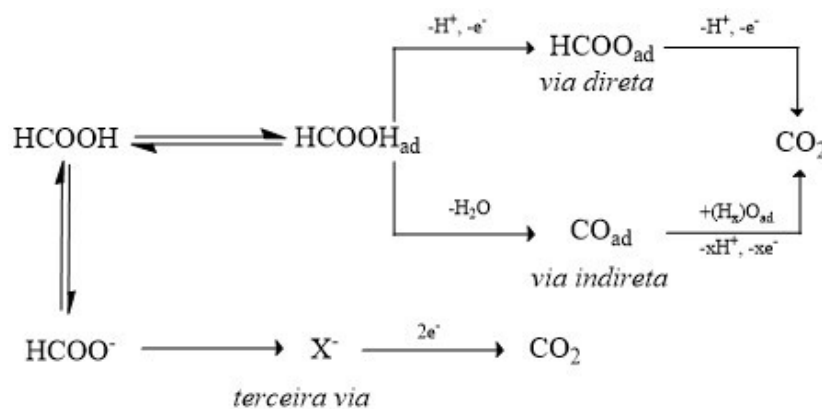


Figura 4: Mecanismo de oxidação do ácido fórmico representando, simplificada, as três vias reacionais [44].

Assim, o mecanismo de eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodo de Pt, pode acontecer em três vias paralelas: via direta (ou via do formiato) em que o formiato se adsorve na superfície do eletrodo em forma de ponte e se transforma a CO_2 sem a interação com espécies oxigenadas; a via indireta em que o íon se decompõe a CO e se adsorve na platina e a interação com as espécies oxigenadas proporcionam a transformação ao CO_2 e; a terceira via que ocorre

com a formação de uma espécie em um equilíbrio ácido-base que se oxida a CO₂ sem a necessidade de interagir com as espécies oxigenadas [44].

1.5 Nanobalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo

O funcionamento da Nanobalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (*Electrochemical Quartz Nanobalance*, EQCN) está relacionado ao efeito piezoelétrico que é uma propriedade atribuída a alguns materiais capazes de gerar um campo elétrico ao serem submetidas a pressões externas ou deformações [45].

Na EQCN, o campo elétrico é aplicado no eletrodo de trabalho, de forma que as mudanças observadas na frequência de ressonância estão diretamente ligadas à variação de massa na superfície do material. Essas oscilações de ressonância podem estar envolvidas em diferentes processos superficiais, como por exemplo, processos redox, adsorção e corrosão dos materiais [45].

Se as variações de frequência estiverem relacionadas a fenômenos que resultem em uma adição ou subtração de massa, há uma equação capaz de exemplificar essa relação, sendo mostrada a seguir [45]:

$$\Delta f = -\left(\frac{2f_o^2}{A\sqrt{\mu_c\rho_c}}\right) \Delta m = -K\Delta m \quad \text{Eq. 5}$$

Nessa equação (*Eq. de Sauerbrey*), Δf corresponde a variação da frequência de ressonância em Hz, A é a área geométrica do eletrodo em cm², f_o é a frequência fundamental do cristal de quartzo, μ_c é o módulo de cisalhamento, ρ_c é a densidade relacionada ao quartzo e K como a sensibilidade teórica da balança [45].

Para a compreensão do resultado de variação de frequência apresentado discutido neste trabalho é necessário se atentar ao eletrodo de trabalho utilizado que é formado por um cristal de corte AT. Esse tipo de cristal é utilizado para sistemas em que a variação de frequência observada permanece entre 0,5 e 300 MHz, apresentando apenas um modo de vibração de cisalhamento de espessura, além de apresentar um baixo coeficiente de dependência com a temperatura [46].

Com base nessas informações, podemos assumir que os valores correspondentes adotados para aplicação na equação de Sauerbrey [46] são:

$$A = 0,36 \text{ cm}^2$$

$$f_o = 6 \text{ MHz}$$

$$\mu_c = 2,947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

$$\rho_c = 2,648 \text{ g cm}^{-3}$$

Sendo assim, sabe-se que a frequência de ressonância é dependente da espessura, estrutura atômica, forma e massa do cristal e por isso, sofre variações em processos de adição ou subtração de massa ao cristal [47]. Desse modo, tem-se que, para a variação de frequência de 1 Hz cm^{-2} a variação de massa (Δm) é de $- 12,27 \text{ ng cm}^{-2}$.

A EQCN é utilizada no presente trabalho para investigar a eletro-oxidação da glicose, numa tentativa de proporcionar uma maior compreensão dos fenômenos eletroquímicos existentes durante essa reação [45]. O uso da EQCN durante a reação de eletro-oxidação da glicose já foi abordado em meio alcalino e em eletrodo de Pt. Nesse estudo, observou-se que em altos potenciais ocorreu a adsorção dos ânions do açúcar, enquanto que, em baixos potenciais promoveu-se a dessorção dessas espécies [28]. Além disso, nesse estudo avaliou-se também, o mecanismo de oscilação envolvido, o efeito da concentração na oscilação observada no sistema, além dos processos eletroquímicos envolvidos sobre a superfície de Pt e o meio alcalino. Já em platina e em meio ácido, a eletro-oxidação da glicose pode apresentar oscilações de potencial em regime de corrente constante [28].

Quanto à eletro-oxidação do ácido fórmico, há vários estudos que mostram um processo de reorganização da interface atuando em conjunto com a reação de oxidação da molécula orgânica [48-50]. Sobre platina parcialmente coberta com polianilina (PANI), por exemplo, há a ocorrência de um fenômeno oscilatório tanto em potencial como em frequência de ressonância. Diante dessas observações, as mudanças de massa foram relacionadas ao processo de compensação de cargas na matriz polimérica da PANI [50].

Na eletro-oxidação de metanol, a utilização da EQCN contribuiu com a observação da participação do solvente e do eletrólito na superfície do eletrodo (adsorção/dessorção) durante a ocorrência da reação, mostrando um reordenamento da dupla camada. A ocorrência desse reordenamento é responsável por provocar mudanças nas frequências de ressonância observadas pela EQCN o que não permite a relação direta entre a massa e a reação de eletro-oxidação [51, 52].

1.6 O uso da polianilina (PANI) e o efeito na modificação da superfície do eletrodo

Nas últimas décadas, tem se utilizado polímeros condutores orgânicos no intuito de imobilizar catalisadores dispersos devido à sua alta área superficial e sua estrutura porosa que permitem a incorporação de diferentes materiais, conseguindo então formar eletrodos que sejam

altamente ativos. A obtenção desses eletrodos é responsável por auxiliar em uma melhora cinética nos processos de eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas [53].

Um desses polímeros é a polianilina (PANI) e para a sua obtenção pode-se realizar o processo conhecido como eletropolimerização da anilina. Nesse processo, ocorre a oxidação do monômero sobre um substrato “inerte” como é o caso da platina, do ouro ou então do carbono [54]. O que ocorre é que durante essa síntese eletroquímica, há a formação de filmes num substrato em que a área ativa para a deposição corresponde a área ativa do eletrodo [55]. A Figura 5 apresenta o mecanismo de polimerização sob essas condições [56, 57].

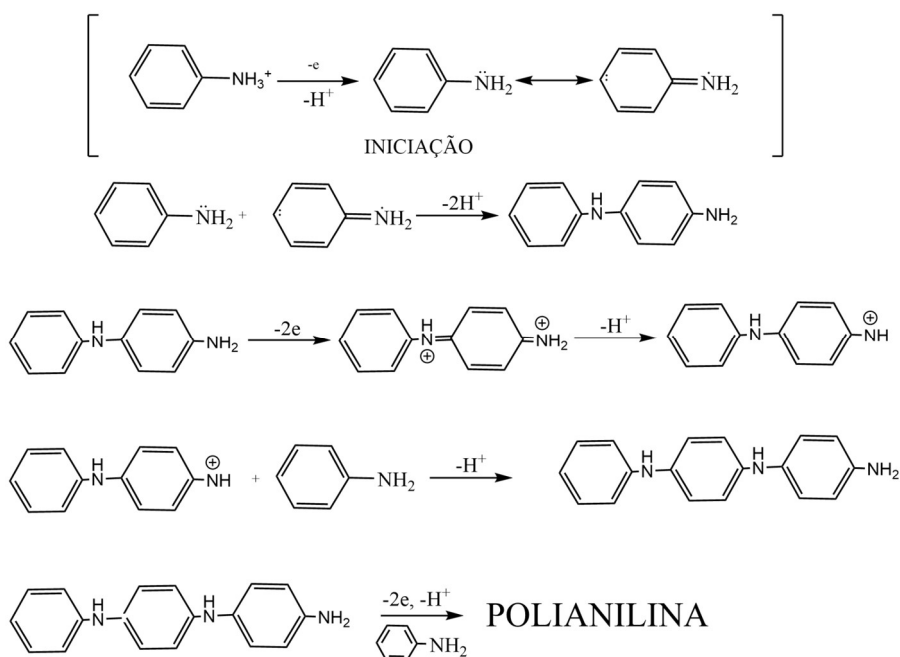


Figura 5: Mecanismo proposto para a polimerização eletroquímica da anilina. Adaptado: Wei, Y.; Kesyin, F. H.; Guang-Way, J. **A Study of Leucoemeraldine and the Effect of Redox Reactions on the Molecular Weight of Chemically Prepared Polyaniline.** *Macromol.* **27** (2) (1994) 518-525 [57].

O uso do método potenciodinâmico permite um controle das características do filme de PANI formado devido ao ajuste do intervalo de varredura de potencial, da velocidade de varredura e também do número de ciclos voltamétricos. Quanto maior o número de ciclos voltamétricos, por exemplo, maior será a espessura do filme formado. O uso desse método favorece a formação de filmes mais porosos, uma vez que, a interconversão existente entre os estados de oxidação da PANI durante a varredura de potencial, necessita dos íons que estão presentes no sistema para assim manter a eletroneutralidade [58, 59].

Como a polianilina (PANI) apresenta uma facilidade de obtenção, além de uma elevada área superficial, alta condutividade e uma estabilidade que permite sua utilização em células a

combustível em baixas temperaturas, o seu uso tem sido analisado em relação a atividade catalítica de eletrodos de platina modificados com PANI nas reações de eletro-oxidação das moléculas orgânicas pequenas [60-62]. A alta atividade catalítica desses eletrodos de Pt/PANI pode estar relacionada à diminuição do processo de envenenamento por CO na superfície desses eletrodos [63-65].

No estudo realizado por Panes *et al.* (2003), ao se utilizar o eletrodo de Pt/PANI no processo de eletro-oxidação do metanol (H_3COH) em experimentos envolvendo a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi possível observar a ausência de bandas de CO adsorvido (CO_{ad}) [63]. As bandas referentes a esse composto só foram observadas após o processo de borbulhamento de CO na solução eletrolítica e após a sua oxidação. Esse resultado permitiu a conclusão de que o processo de adsorção do CO não é evitado utilizando-se os eletrodos de Pt/PANI, mas o CO_{ad} não é visualizado como intermediário da reação de eletro-oxidação do metanol, sugerindo então uma mudança no mecanismo de oxidação do H_3COH para uma via que não envolve o CO_{ad} quando se usa eletrodos de Pt modificados por PANI [63].

Já para o estudo das instabilidades dinâmicas, o uso desses eletrodos modificados com polímeros condutores precisa levar em consideração a influência do processo de compensação de carga, que é o fenômeno de inserção/ expulsão de espécies iônicas dentro da matriz polimérica. Para a identificação de como esse processo pode ocorrer no polímero, pode-se utilizar a técnica da Nanobalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (EQCN) que permite que baixas variações de massa possam ser percebidas durante a análise [45, 66].

Um dos estudos envolvendo a EQCN, avaliou o processo de mudança na frequência de ressonância durante a eletro-oxidação do ácido fórmico e 2-propanol com os eletrodos de Pt/PANI em que as séries temporais foram adquiridas de modo simultâneo com a variação de frequência [50]. No entanto, anos depois, os resultados foram considerados contraditórios quando analisados em regime oscilatório, uma vez que a rugosidade dos eletrodos de Pt (variou entre 45 a 400) poderia provocar uma diminuição na sensibilidade dos eletrodos da EQCN e assim, as oscilações de potencial e a variação de massa na eletro-oxidação do ácido fórmico utilizando-se esses eletrodos poderia sofrer influência dos óxidos de superfície formados nesse processo [67].

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi acompanhar a variação de massa na superfície do eletrodo utilizando a EQCN durante a eletro-oxidação da glicose em eletrodo de Pt, Pt modificado com PANI e de Au e também do ácido fórmico em Pt e Pt modificado com PANI. Especificamente, estudar a reação de eletro-oxidação em regimes convencional e oscilatório para compreender as características da superfície dos eletrodos em cada caso e a sua influência sobre os mecanismos das reações sob as condições estabelecidas.

3. Materiais e Métodos

A célula eletroquímica utilizada durante os experimentos foi uma célula convencional de três eletrodos, utilizando-se como eletrodo de trabalho o eletrodo da Nanobalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (EQCN).

Os eletrodos de trabalho eram compostos por um cristal de quartzo que apresentava uma fina camada de platina ou ouro depositada sobre a sua superfície, sendo obtido comercialmente pela Metrohm Autolab sendo o modelo At-cut 6MHz. Ambos os eletrodos possuem o mesmo tamanho, apresentando área geométrica de 0,36 cm².

Como contra eletrodo, foi utilizado um eletrodo de platina ou ouro, coincidindo com a natureza do trabalho com uma elevada área superficial. Já, como eletrodo de referência, foi utilizado o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) preparado com o eletrólito de suporte específico para cada análise.

A Figura 6 apresenta um esquema representativo da célula usada nas análises, além de apresentar imagens reais do sistema e do eletrodo.

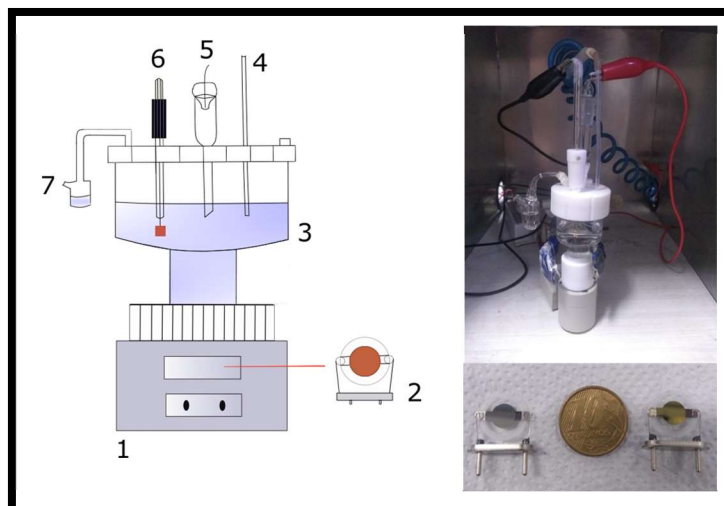


Figura 6: Ilustração e fotografias do sistema utilizado para as análises com a EQCN. (1) Suporte para o eletrodo de trabalho; (2) Eletrodo de trabalho; (3) Suporte para a solução; (4) Entrada de gás; (5) Eletrodo de referência; (6) Contra-Eletrodo e; (7) Saída de gás.

As medidas com a eletro-oxidação de glicose foram realizadas sob eletrólito ácido $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando-se as concentrações de glicose de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mol L^{-1} e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Em eletrólito alcalino $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, as concentrações de glicose utilizadas foram de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Em todos os meios, utilizou-se eletrodo de Pt e de Au. Já o eletrodo de Pt modificado com filme de PANI foi utilizado apenas em meio ácido. Sendo assim, a glicose foi analisada variando-se sua concentração, os eletrocatalisadores e o pH do meio.

Ressalta-se que para avaliar a estabilidade do eletrodo de Pt recoberto com PANI, realizou-se também experimentos com solução de $[\text{HCOOH}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ em $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Sob essas condições foram realizados experimentos de voltametria cíclica e nanogravimetria utilizando a EQCN. Além disso, analisou-se a dinâmica oscilatória da glicose realizando-se análises galvanodinâmicas e galvanostáticas.

A varredura galvanodinâmica possibilitou o mapeamento das regiões onde se observaram as instabilidades dinâmicas para a eletro-oxidação da glicose. Com as instabilidades dinâmicas mapeadas, realizou-se o cálculo da média, em três pontos distintos, dos valores de densidade de corrente obtidos e decidiu-se qual corrente aplicar em varredura galvanostática. Na maioria dos casos, adotou-se o filtro “*Adjacent-Averaging*” em 50 pontos para a redução de ruídos das análises.

3.1 Preparo dos eletrodos de PANI

Para o processo de recobrimento do eletrodo de Pt com PANI utilizou-se uma solução de [anilina] = 0,5 mol L⁻¹ em eletrólito de [H₂SO₄] = 1 mol L⁻¹. Assim, a polimerização eletroquímica foi realizada por meio de 4 ciclos voltamétricos a 50 mV s⁻¹, em que todos os ciclos ocorreram entre -0,2 e 1,05 V vs. RHE. Optou-se pela escolha desse intervalo de potencial para evitar o processo de oxidação do filme de PANI gerado [61, 62, 68].

Ademais, o procedimento foi interrompido ao final do 4º ciclo voltamétrico, uma vez que, após esse ciclo, a espessura do filme passou a influenciar negativamente o reconhecimento do sinal do eletrodo de trabalho no sistema. Após a polimerização, foram realizados ciclos voltamétricos entre 0,05 e 0,9 V vs. RHE utilizando H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ até que a superfície do eletrodo fosse estabilizada.

3.2 Técnicas utilizadas na obtenção dos resultados

As seguintes técnicas foram utilizadas:

- Voltametria cíclica: foi realizada até se obter um perfil voltamétrico estável em momentos anteriores e posteriores a adição do combustível ao sistema. A estabilidade do perfil também foi monitorada antes da realização das demais análises.

- Varredura galvanodinâmica e potenciodinâmica: foram realizadas para o mapeamento das regiões onde se encontram as instabilidades dinâmicas durante a eletro-oxidação das moléculas orgânicas estudadas.

- Varredura galvanostática e potenciostática: foram realizadas para o estudo do comportamento oscilatório das moléculas estudadas.

- Nanobalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (EQCN): foi utilizada para o monitoramento das mudanças na frequência de ressonância de acordo com a variação de massa que ocorre na superfície do eletrodo utilizado.

4. Resultados e discussão

4.1 Eletro-oxidação de glicose sobre platina

Inicialmente, foram realizadas voltametrias cíclicas para a obtenção de um voltamograma base, isto é, na presença de apenas eletrólito suporte. Os perfis obtidos indicam a estabilidade da superfície e as características da Pt em dois eletrólitos diferentes: [H₂SO₄] = 0,5 mol L⁻¹ e [KOH] = 0,5 mol L⁻¹. Esses resultados estão apresentados na Figura 7.

Diante disso, ao analisar ambos os voltamogramas, verifica-se a existência de três regiões típicas de eletrodos de platina: a região de hidrogênio, de dupla camada e a de óxidos. A região de hidrogênio encontra-se situada até um valor de aproximadamente 0,4 V vs. RHE. Essa região está associada aos fenômenos adsorção/ dessorção de hidrogênio. Esses prótons levam a adsorção de hidrogênio na superfície da Pt, durante o processo em varredura negativa. Ou seja, durante a reação de redução, cada um dos átomos de hidrogênio estão ligados diretamente a um átomo de platina. Desse modo, nesta condição, o átomo de hidrogênio adsorvido é conhecido como H UPD. Em varredura positiva, acontece a reação inversa. Sendo assim, ocorre a reação de oxidação em que o H UPD volta para a solução já que foi oxidado a próton [69, 70].

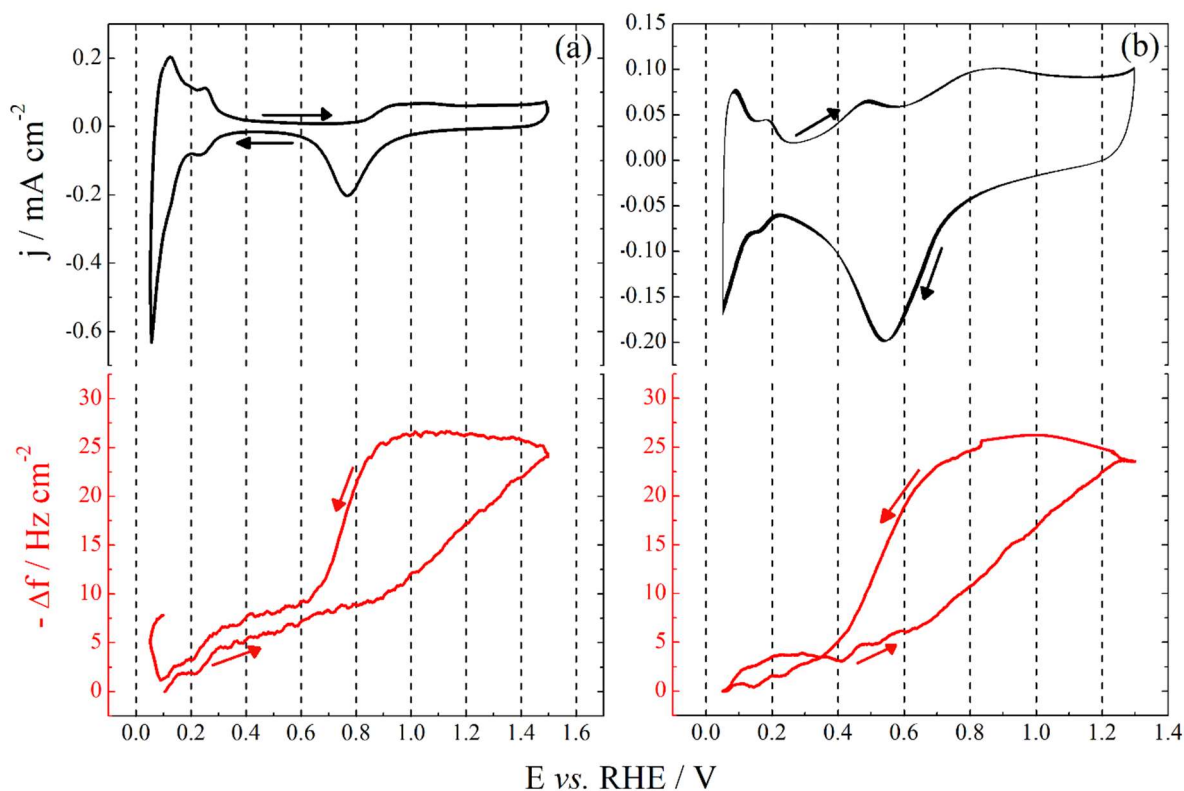
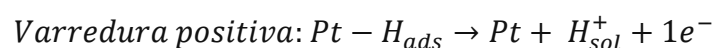
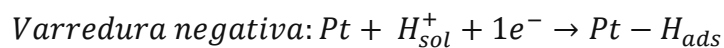


Figura 7: Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos para eletrodos de EQCN de Pt sob eletrólitos de (a) $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) $[KOH] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência.

O processo que ocorre nessa região é reversível, assim, as cargas envolvidas em ambos os processos são idênticas e não deveria se observar deslocamento entre os máximos dos picos de adsorção e oxidação do hidrogênio. No entanto, nesses valores de potenciais, o

comportamento voltamétrico pode sofrer influência da orientação cristalográfica da superfície [71]. Esse fato pode estar provocando o deslocamento do pico de adsorção de hidrogênio observado na varredura catódica tanto na Figura 7 (a) como na Figura 7 (b). Outro fator que pode estar influenciando esse comportamento é a resistividade do sistema ou algum fator relacionado à célula utilizada, como por exemplo, problemas com a vedação.

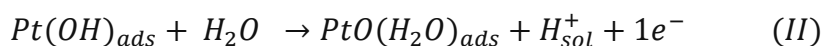
Vale ressaltar que os picos reversíveis correspondem à adsorção-dessorção de hidrogênio na primeira monocamada de átomos de platina e ocorrem na proporção de 1:1, ou seja, um átomo de hidrogênio para cada átomo de platina disposto na superfície [72].

Já a região da dupla camada, que ocorre em 0,4-0,8 V vs. RHE em meio ácido, é caracterizada por estar em paralelo com o eixo das abscissas, uma vez que, caracteriza-se pela região que não há a transferência de elétrons entre o eletrodo e as espécies presentes em solução. O que acontece é o acúmulo de íons na interface do eletrodo e de elétrons no metal. Esse fato ocorre mesmo a corrente sendo não nula e constante. De maneira análoga, esse comportamento pode ser comparado ao comportamento de um capacitor que apresenta placas paralelas, em que o eletrodo se encontra idealmente polarizável, apresentando apenas correntes capacitivas que correspondem à acomodação dos íons e/ ou dipolos na dupla camada elétrica [69, 70].

Por fim, a terceira região, a dos óxidos, localiza-se após a região da dupla camada, e fica em torno de 0,8-1,5 V vs. RHE em meio ácido. Nessa região, em varredura positiva ocorre a reação de oxidação da superfície de platina. Assim a água é oxidada e dissociada ocorrendo a formação e consequente adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo. Portanto, o primeiro pico, corresponde ao estágio inicial de oxidação da platina em que há a adsorção da espécie OH mostrada em (I) [70].



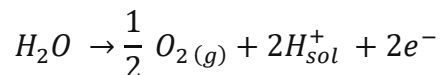
Os demais picos correspondem a formação da espécie PtO(H₂O) na superfície do eletrodo por meio da perda de mais um elétron pela Pt [71].



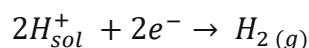
Analisando os picos de máximo da corrente anódica e catódica nessa região verifica-se que há deslocamentos indicando que o processo não é reversível como o observado nas etapas de adsorção de hidrogênio. No entanto, as cargas de oxidação e redução da platina apresentam os mesmos valores [71].

Já em varredura negativa, há o processo de redução desses óxidos formados. Logo, a região dos óxidos é caracterizada pela oxidação da água e pela redução dos óxidos de Pt [69].

Em análises envolvendo a estabilidade superficial da platina por meio da realização de voltamogramas, costuma-se observar que em potenciais maiores que 1,45 V vs. RHE há um aumento significativo na corrente anódica devido à formação de O₂ sobre o eletrodo a partir da oxidação das moléculas de água:



Enquanto em potenciais abaixo de 0,05 V vs. RHE ocorre o aumento da corrente catódica devido à formação de H₂ sobre o eletrodo a partir da redução dos íons H⁺ em solução:



Pelos gráficos obtidos, verifica-se uma evolução de H₂ muito maior que a esperada em varredura negativa. Esse resultado pode estar relacionado à célula utilizada durante os experimentos e assim, observa-se a produção de H₂ em maior proporção na região do potencial aplicado.

Ainda na Figura 7, analisando a variação de frequência em ambos os voltamogramas base, percebe-se que ocorre a diminuição dos valores de frequência, em varredura positiva. Como calculado e mostrado anteriormente, a diminuição nos valores de frequência corresponde a um aumento de massa na superfície do eletrodo. Essa interpretação pode estar relacionada às reações de oxidação observadas nos sistemas, sendo marcadas pelas regiões características no voltamograma base. Em varredura negativa, o aumento da frequência marca a diminuição da massa devido às reações de redução no sistema.

Acredita-se que o aumento da massa em potenciais mais baixos esteja relacionado a região do H UPD e ao início da região de formação dos óxidos de Pt. Esse aumento de massa é atribuído ao processo de dessorção de hidrogênio e consequente adsorção de água e de íons do eletrólito. Já a variação ligeira na massa na região da dupla camada pode estar relacionada a ânions do eletrólito co-adsorvidos na superfície de Pt, no entanto, eles são dessorvidos da superfície com a formação de óxidos. Em maiores potenciais, o ganho de massa apresenta um comportamento quase linear e mostra-se referente à formação de PtO na superfície do eletrodo. Em varredura catódica, a massa permanece quase constante até diminuir conforme o óxido de platina é reduzido a Pt. Esse processo acontece a uma taxa diferente quando as moléculas de água são dessorvidas para que ocorra a entrada de hidrogênio na superfície [50, 73].

Na literatura, a utilização da EQCN para identificar as características da Pt em eletrólito alcalino já foi relatada em um experimento que se utilizou o [NaOH] = 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito [74]. Nesse caso, a resposta em massa pôde ser dividida em três partes. A primeira

parte é correspondente com a região em que ocorre o processo de adsorção/ dessorção de H. Neste momento, observa-se um aumento na massa à medida que o potencial também aumenta, o que pode estar associado à remoção do hidrogênio que se encontra fracamente adsorvido na superfície, enquanto ocorre a adsorção de OH no eletrodo. A segunda região apresenta um valor de massa constante na região da dupla camada em que ocorre o aumento na massa do eletrodo conforme a superfície tende a se oxidar. Por fim, na varredura negativa, observa-se que a massa permanece quase inalterada até o momento em que se inicia a redução dos óxidos superficiais. Durante esse processo, a massa cai drasticamente. Ao se atingir o potencial da região da dupla camada, as variações de massa apresentam comportamento que se revertem às analisadas em varredura positiva e o valor de massa atinge o mesmo valor que apresentava no início do ciclo [74].

Já em meio ácido, pode-se citar o estudo realizado por Santos *et al.* (2000) que comparou diferentes eletrólitos ácidos (HClO₄, H₂SO₄, H₃PO₄ e HCl) sob a mesma concentração de 0,1 mol L⁻¹ [75]. Diante disso, a variação de massa observada nas varreduras positivas permitiu que os autores observassem que embora o hidrogênio em UPD tenha sido dessorvido da superfície do eletrodo, há um aumento da massa que pode estar relacionado ao processo de adsorção de moléculas de água ou ânions nos sítios ativos que anteriormente estavam ocupados pelos átomos de hidrogênio [75].

Nesse mesmo estudo, o aumento de massa observado na região da dupla camada também pode estar vinculado à adsorção de ClO₄⁻ [76], HSO₄⁻ [76], H₂PO₃⁻ [77] ou Cl⁻ [77] e de moléculas de água [75, 78].

Com isso, tem-se que os resultados obtidos experimentalmente corroboram com o encontrado na literatura tanto para as análises em meio ácido como para as realizadas em eletrólito alcalino.

Após a caracterização inicial do sistema e do eletrodo de trabalho utilizado, a EQCN, realizou-se a caracterização dos perfis voltamétricos obtidos durante a reação de eletro-oxidação da glicose em diferentes concentrações em solução aquosa contendo [H₂SO₄] = 0,5 mol L⁻¹. A Figura 8 mostra os resultados obtidos para cada uma das concentrações analisadas.

O pico I que está presente em potenciais baixos (até 0,3V) relaciona-se ao fenômeno de desidrogenação do carbono anomérico. A presença desse pico também pode estar relacionada com a adsorção da glicose na superfície de Pt, processo que ocorre posteriormente à desidrogenação. Esse processo é mostrado pelo Esquema (1) [29, 34, 79]:

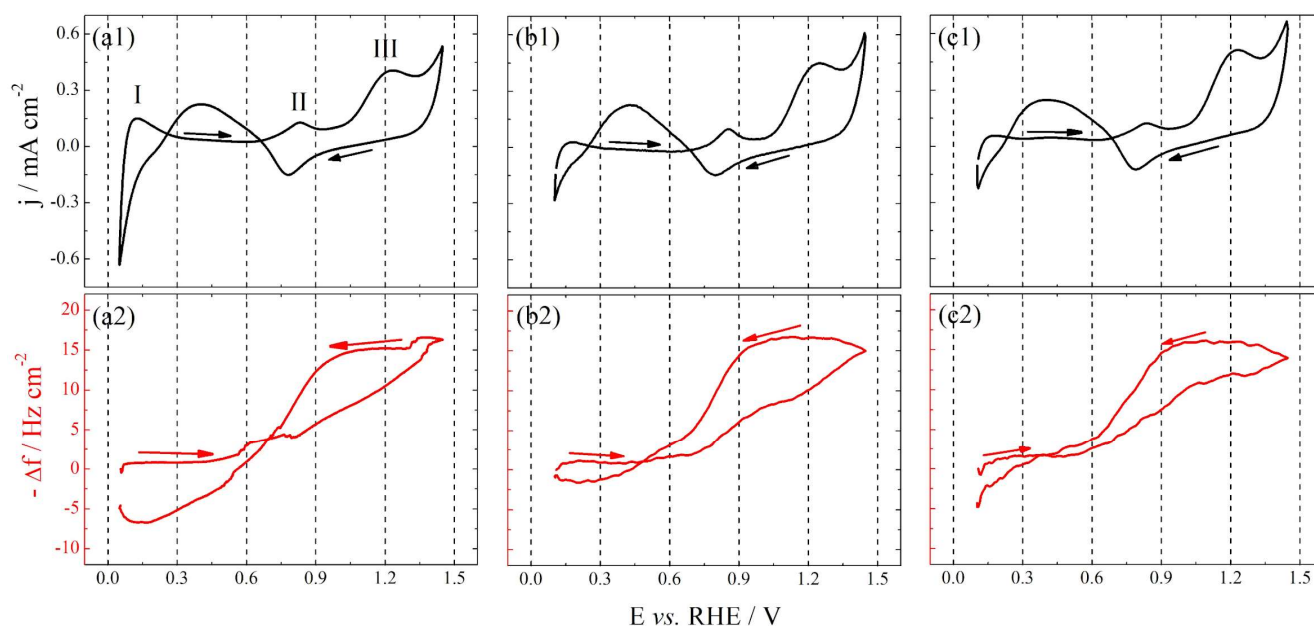
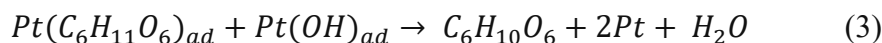


Figura 8: Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos em eletrodos de EQCN de Pt sob eletrólito ácido de $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para soluções de glicose com concentrações: (a1) e (a2) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (b1) e (b2) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e (c1) e (c2) $1,5 \text{ mol L}^{-1}$. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência.

Já o pico II está presente em potenciais próximos a $0,7V - 1,0V$ e o pico III em potenciais mais altos ($1,1V - 1,4V$). Ambos os picos podem corresponder à reação de oxidação da glicose que está adsorvida na superfície de platina. As reações (2) e (3) indicam os acontecimentos relacionados aos picos II e III, respectivamente [29, 34, 79].



Desse modo, em meio ácido, pode-se dizer que o perfil voltamétrico na presença de glicose apresenta picos que podem estar relacionados com a oxidação dessa molécula. Essas reações são limitadas pela formação de óxidos de platina ($Pt(OH)_{ad}$) em potenciais mais altos que proporcionam a formação de ácidos glucurônicos ou glucáricos [29, 34, 79].

Durante a varredura negativa, observa-se um novo pico, provavelmente relacionado à re-oxidação de glicose. No entanto, ocorre na superfície livre de óxido de platina, uma vez que o óxido foi reduzido [29, 34, 79].

Em todas as concentrações analisadas em meio ácido, observou-se perfis voltamétricos semelhantes. Em outros termos, observou-se os picos característicos da oxidação da glicose,

em que pouco se variou a amplitude do sinal obtido ao comparar cada um dos casos. Desse modo, com o perfil obtido é possível inferir que a reatividade da molécula de glicose sobre platina e em meio ácido é modesta, como indicado pelas baixas densidades de corrente obtidas [29, 34, 79].

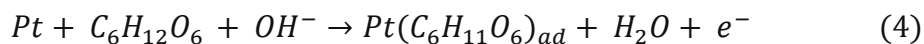
Quanto à variação de frequência, observa-se um comportamento geral para cada uma das concentrações de glicose analisadas. Na varredura positiva, tem-se uma diminuição da frequência do sistema, o que equivale a um aumento de massa. Essa diminuição de frequência se acentua a partir das reações de oxidação marcadas pelos picos II e III.

Na varredura negativa, a variação de frequência é bem pequena. A partir do momento em que há a ocorrência de um novo pico de oxidação no sistema tem-se um perfil de aumento nos valores de frequência e conseqüentemente, diminuição na massa.

Após a caracterização dos perfis voltamétricos obtidos em meio ácido durante a reação de eletro-oxidação da glicose, analisou-se diferentes concentrações de glicose sob eletrólito alcalino, solução aquosa de $[KOH] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 9 apresenta os resultados obtidos para cada uma das concentrações analisadas.

O primeiro ponto a ser destacado aqui consiste na maior atividade observada nesse meio, como visto nas maiores densidades de corrente que as densidades obtidas em meio ácido. O perfil voltamétrico da oxidação da glicose apresenta um maior número de picos durante a varredura de potencial. Diante disso, acredita-se que o mecanismo observado tende a ser mais complexo que o mecanismo analisado em meio ácido.

Ao longo da varredura positiva de potencial, observou-se três picos de oxidação. O processo de desidrogenação do carbono anomérico da molécula de glicose que, em seguida, é adsorvida sobre a superfície de Pt resulta no pico I que ocorre em potenciais baixos (0,2V – 0,3V) [30, 34, 79]:



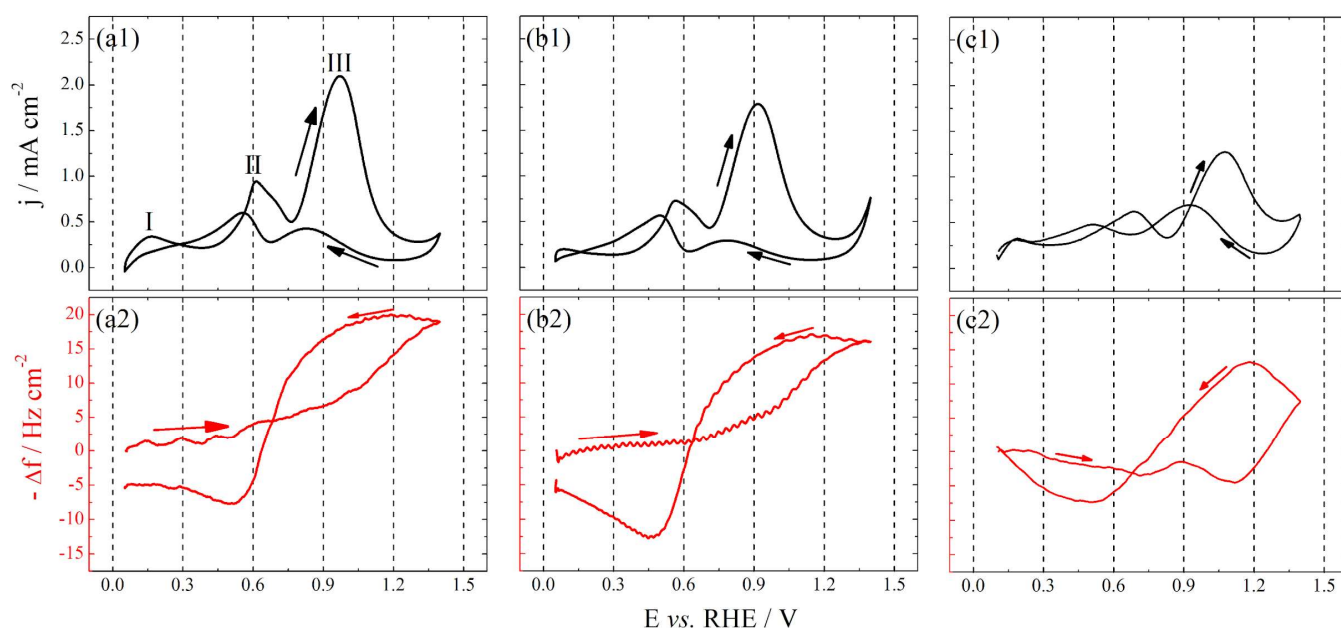
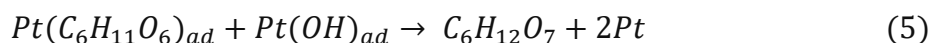


Figura 9: Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos em eletrodos de EQCN de Pt sob eletrólito alcalino de $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para soluções de glicose com concentrações: (a1) e (a2) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, (b1) e (b2) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (c1) e (c2) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência.

O pico II que está presente em potenciais próximos a $0,5\text{V} - 0,8\text{V}$ pode estar relacionado à oxidação da glicose adsorvida na superfície, mas que sofreu um processo de oxidação parcial no eletrodo de Pt, sendo representado pela reação apresentada em (5) [30, 34, 79]:



Enquanto, o pico III que ocorre em potenciais maiores ($0,8\text{V} - 1,2\text{V}$), pode estar associado a uma etapa seguinte da oxidação da glicose pelo óxido PtO que é formado nessas condições sendo uma etapa do tipo Langmuir-Hinshelwood (LH) em que as moléculas são adsorvidas na superfície da platina para a ocorrência da oxidação. Já na varredura negativa, os picos observados podem estar relacionados a espécies que foram parcialmente oxidadas em varredura positiva, voltaram a se adsorver na superfície de platina e sofreram o processo de oxidação ou então, relaciona-se à oxidação de novas espécies presentes na solução [30, 34, 79].

Analisando-se a variação de frequência para esta concentração, verifica-se uma tendência de queda dos valores de frequência observados em torno de $1,1 \text{ V} - 1,2 \text{ V}$ que pode estar relacionado à reação originária do pico III presente no voltamograma correspondente a oxidação da glicose pelo óxido de PtO. Enquanto os valores de frequência diminuem, ocorre o aumento da massa no sistema. Já na varredura negativa, verifica-se que a variação de frequência

segue uma tendência de aumento que se dá em $\sim 1,2$ V e indica uma diminuição de massa, sendo a reação de oxidação marcada pelo pico IV.

A variação de frequência durante a eletro-oxidação da glicose em meio alcalino já foi relatada pela literatura [74]. Particularmente, a concentração de glicose foi de 9 mmol L^{-1} em eletrólito de $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. É importante ressaltar que, nesse mesmo estudo, foi realizado o voltamograma base sem a utilização do eletrodo da EQCN em que os picos da eletro-oxidação da glicose, embora presente em ambos os casos, diferiram na amplitude da densidade de corrente da resposta [74].

Comparativamente, o sistema relatado previamente e neste presente trabalho, apresentam diferenças experimentais relacionadas à velocidade de varredura, faixa de potencial utilizada durante a voltametria e a concentração da molécula de glicose. De todo o modo, a variação de frequência para os casos citados apresentou um comportamento semelhante.

De acordo com a discussão realizada por Wilde e Zhang (em 1993) [74], a resposta de massa observada em meio alcalino da $[\text{glicose}] = 9 \text{ mmol L}^{-1}$ pode ser dividida em três diferentes partes que estão acompanhando os picos voltamétricos. A princípio, nos estágios iniciais de varredura, a massa é constante no sistema. Esse fato pode ser comparado com o pequeno aumento observado nesta região de potencial no eletrólito de fundo. A presença da glicose, então, promoveu um aumento de massa de aproximadamente 40 ng, o que proporcionou a adsorção de glicose ou de intermediários do processo de oxidação nessa mesma região potencial. A segunda parte, na região de potencial de ocorrência do pico II, observou-se um aumento pequeno da massa do eletrodo. Logo, esse aumento pôde ser atribuído a uma remoção de uma pequena quantidade de adsorbato localizado na superfície do eletrodo e que foi formado nos estágios iniciais da varredura de potencial e assim, com a remoção dessas espécies a glicose pode ser readsorvida produzindo o aumento de massa observado. Por fim, as mudanças que acompanham a formação de óxidos na superfície do eletrodo são caracterizadas pelo aumento da massa de forma constante na varredura positiva, sendo marcada pela diminuição dessa massa no processo de redução desses óxidos [74].

Ainda segundo os autores [74], na última metade da varredura negativa (após o processo de redução da superfície oxidada de Pt), a massa do sistema é inalterada. Essa observação pode indicar que o processo de envenenamento da superfície é menor do que em meio ácido [74].

Além da $[\text{glicose}] = 9 \text{ mmol L}^{-1}$, Wilde e Zhang [74] avaliaram a eletro-oxidação da glicose com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Comparando ambos os resultados com glicose, os autores notaram que o pico I sob a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ é menos proeminente, enquanto o pico II se torna uma região ampla, sendo possível visualizar,

pelo menos, dois pequenos picos. Já o pico III aumenta se tornando maior que o pico II. Ao analisar as respostas de massa, verificaram que a resposta acompanha os voltamogramas indicando a existência de processos na superfície do eletrodo, mais especificamente, a formação e a remoção do óxido na superfície, processo que não é nítido pelo voltamograma devido as correntes observadas na oxidação do açúcar [74].

Após compreender os perfis voltamétricos e de variação de frequência da eletro-oxidação da glicose, sua cinética oscilatória foi investigada por meio de experimentos galvanodinâmicos. Nessas condições, o fenômeno foi observado em meio alcalino na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de glicose. A primeira oscilação ocorreu em aproximadamente $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$, mantendo-se estável ao longo do tempo, atingindo oscilações de potencial de alta amplitude ($\sim 0,8 \text{ V}$).

Sendo assim, a Figura 10 apresenta a varredura galvanodinâmica apresentada e a variação de massa observada para a concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em meio básico de $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Nas densidades de corrente maiores, percebe-se um padrão de variação de frequência com amplitudes menores que indicam uma variação de massa menor durante a eletro-oxidação da glicose.

Outro fato que deve ser destacado é o perfil de variação de frequência durante a eletro-oxidação da glicose sobre Pt que estava em fase com o perfil observado para as oscilações, ou seja, conforme aumentava-se o potencial, o valor de Δf também aumentava. Assim, esse aumento do potencial corresponde à uma diminuição da massa na superfície do eletrodo. Em seguida, ocorre a diminuição dos valores de frequência e de potencial observados, indicando um aumento na massa do sistema.

Conforme aumenta-se o potencial e diminui-se a massa, pode-se identificar um processo de desorção de espécies químicas localizadas na superfície da balança, enquanto o processo de aumento da massa, a diminuição do potencial promove a ocupação de sítio na platina promovendo essa variação de frequência. Esse resultado mostra que as oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de glicose são dependentes da concentração da molécula orgânica em solução e também do pH do sistema.

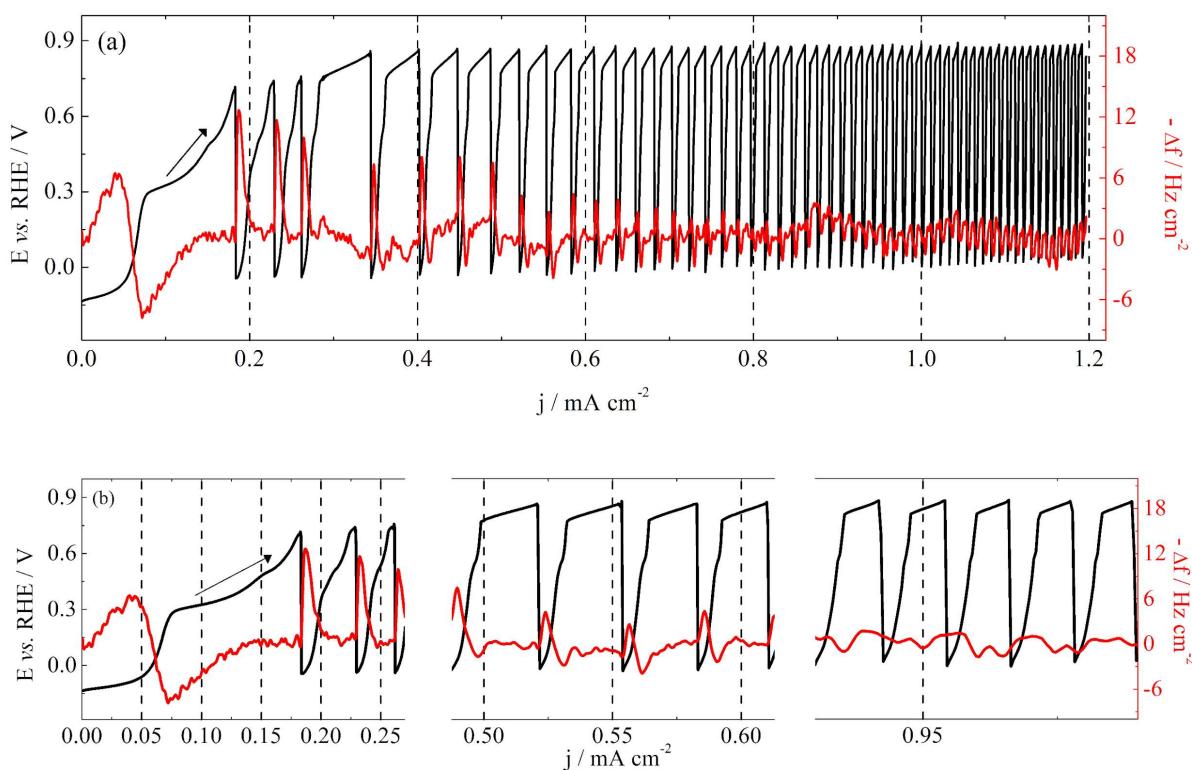


Figura 10: Varredura galvanodinâmica lenta e variação de frequência [glicose] = $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito alcalino de $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodo de Pt da EQCN em que: (a) varredura obtida até $1,2 \text{ mA cm}^{-2}$ e (b) aproximação de diferentes regiões de corrente obtidas. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $dI/dt = 0,15 \text{ } \mu\text{A s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.

De acordo com a densidade de corrente aplicada, verificou-se perfis diferentes de oscilação. Do mesmo modo, a variação de frequência também foi diferente. Em valores de densidade de corrente menores, observou-se uma menor ocorrência e amplitude das oscilações (máximos de potencial), no entanto, os valores de frequência são mais altos. Já em densidades de correntes maiores, a variação de frequência ocorreu com uma maior quantidade de ruídos do que em densidades menores. Esse fato pode estar relacionado a uma variação rápida de massa durante a eletro-oxidação da glicose, além de amplitudes menores de frequência.

Na literatura, a eletro-oxidação oscilatória de glicose já foi analisada juntamente com a utilização da EQCM sendo abordada por Zhang et al (2005). Nesse estudo, as respostas de potencial e a variação de frequência foram estudadas em regime galvanodinâmico e galvanostático, em eletrólito alcalino de $[\text{NaOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com concentração do açúcar em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ [28].

Para esse sistema [28], durante a análise galvanodinâmica, observou-se que conforme aumentava-se a corrente, o potencial de oxidação da molécula de glicose se modifica positivamente. No entanto, ao analisar a variação de frequência, o sistema apresentava uma queda em cerca de $-0,35$ Hz. Quando a corrente atingia um valor próximo de $0,45$ mA, as oscilações de potencial ocorriam entre, aproximadamente, $-0,75$ a $0,20$ V. Nesse momento, o valor mais alto de potencial observado na oscilação correspondia ao ponto mais baixo no valor da frequência. Quando o potencial caía, a frequência passava ao seu valor inicial. A dinâmica oscilatória apresentou seu fim em $0,85$ mA, em que o potencial aumentou rapidamente para um valor de $0,80$ V. Nesse instante, acredita-se que a superfície do eletrodo de platina tenha se oxidado, provocando o fim e a queda da frequência do sistema [28].

Com o resultado obtido em varredura galvanodinâmica, foi possível determinar uma densidade de corrente para ser aplicada ao sistema em regime galvanostático. Desse modo, a densidade escolhida foi de $1,43$ mA cm⁻². Para essa escolha levou-se em conta a região de ocorrência das instabilidades dinâmicas observadas previamente em varredura galvanodinâmica. É importante ressaltar que a densidade de corrente alcançada e levada em consideração para a determinação de qual corrente aplicar em regime galvanostático, considerou as oscilações até a $3,5$ mA cm⁻², uma vez que essa foi a densidade de corrente atingida até o momento da decisão de forçar a finalização do experimento devido ao tempo. No entanto, para melhor visualização dos perfis de oscilação e de massa, optou-se por mostrar uma parte do resultado.

A série temporal e a variação de massa observada para a solução de [glicose] = $1,0$ mol L⁻¹ em [KOH] = $0,5$ mol L⁻¹ é apresentada pela Figura 11.

Ao longo do tempo de análise, o perfil de oscilações observados, assim como o perfil de massa correspondente se mantiveram estáveis. Do mesmo modo que o observado em regime galvanodinâmico, as variações de frequência em regime galvanostático estiveram em fase com as oscilações de potencial observadas, ou seja, apresentavam variações e comportamento de frequência que se repetiam ao longo do tempo conforme ocorria a oscilação de potencial apresentando início e fim coincidentes com o início e o término da oscilação.

Nessa série temporal, observou-se que há um processo de aumento dos valores da frequência com a queda do potencial. Esse processo indica uma diminuição de massa de forma rápida do sistema, uma vez que, logo em seguida com o início do aumento de potencial, esses valores caem.

Até o momento em que o potencial atinge o valor mais alto da oscilação, a variação de frequência fica oscilando em valores intermediários atingidos no momento seguinte à primeira queda observada. Quando o potencial se estabiliza em altos valores, também ocorre uma estabilização nos valores de frequência em que essa estabilização ocorre em menores valores de frequência.

Pela literatura, o processo de oxidação em corrente constante da glicose adsorvida, já foi relatado para a concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $[\text{NaOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ [28].

Os intermediários desse processo, incluindo o CO adsorvido, podem envenenar a superfície do eletrodo, provocando uma diminuição gradual da capacidade de adsorção de glicose na superfície. Quando o potencial de oxidação sobe para valores de aproximadamente $-0,40 \text{ V}$, os ânions gluconato, que são produtos originados no processo de oxidação da glicose, podem ser adsorvidos na superfície do eletrodo o que provoca a diminuição da frequência. No momento em que o potencial atinge um valor de $0,20 \text{ V}$, o CO_{ad} pode ser oxidado a CO_2 [28].

Após o processo de dissociação e dessorção que ocorre na superfície do eletrodo, o potencial rapidamente cai para $-0,80 \text{ V vs. SCE}$ e no mesmo instante, o ânion radical do açúcar é dessorvido. O CO, então, que está em adsorção/ dessorção em potencial baixo/ alto (envenenamento/ liberação de sítios ativos na superfície da platina) e a adsorção/ dessorção de ânions do açúcar em potenciais alto/ baixo, respectivamente, provocam oscilações de potencial e frequência até o momento que a corrente de oxidação perto do eletrodo seja insuficiente. Quando o potencial aumenta para potenciais altos, pode resultar na formação de óxidos na superfície de platina [28].

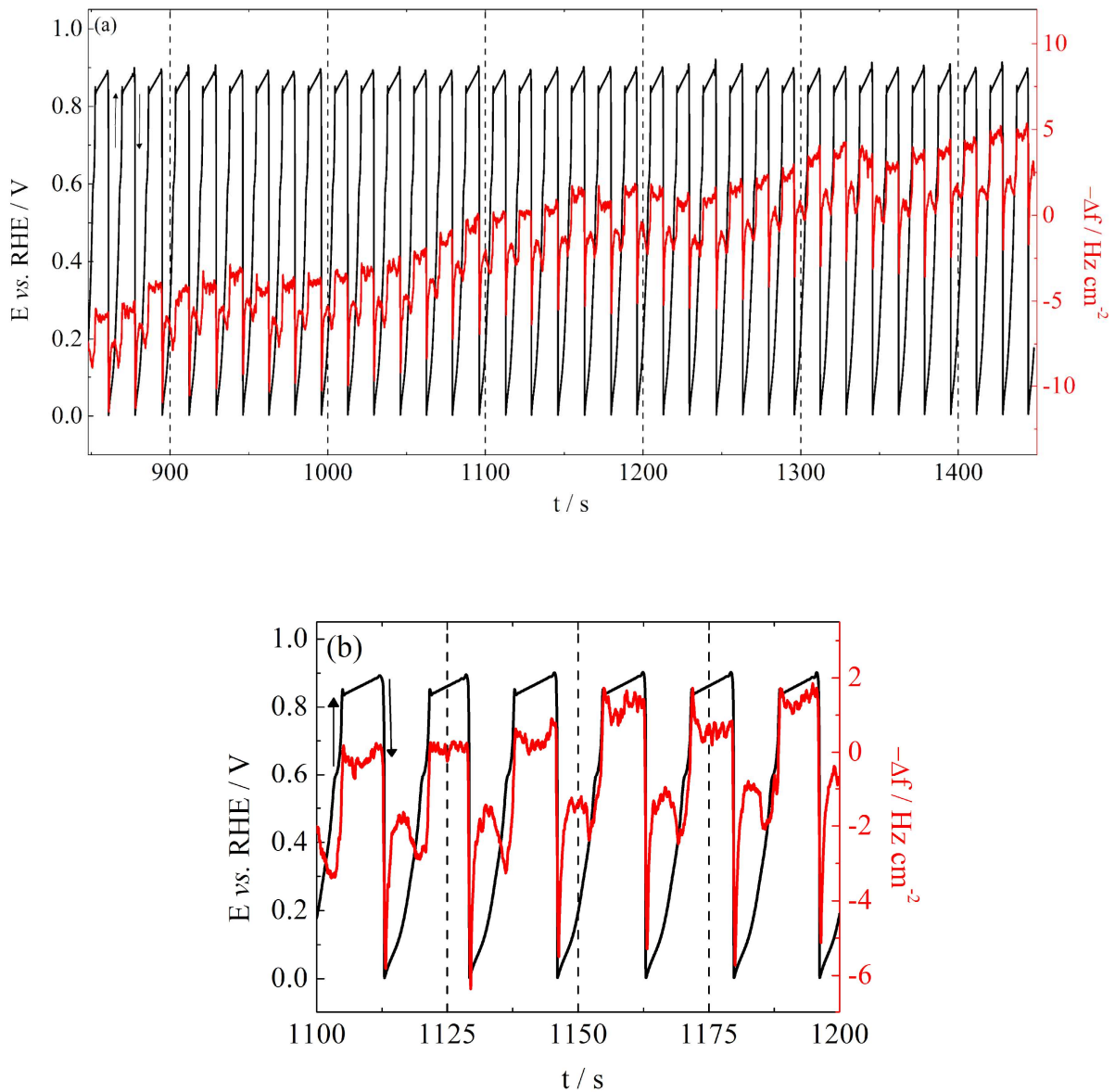


Figura 11: Série temporal e variação de frequência obtidas para $[glicose] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito alcalino de $[KOH] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodo de Pt: (a) varredura galvanostática de 850 s a 1450 s e (b) aproximação do resultado para um intervalo de tempo de 100 s. $j = 1,43 \text{ mA cm}^{-2}$. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.

Em meio ácido, durante a varredura galvanodinâmica, foi possível observar oscilações de potencial na $[glicose] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. No entanto, devido à baixa atividade da superfície de Pt durante reações de eletro-oxidação da glicose em meio ácido, as oscilações de potencial se mostraram instáveis uma vez que não há a repetição dos ciclos; ocorrendo em seguida, o aumento do valor do potencial até que não se observe mais as oscilações. Ademais, para a ocorrência dessas oscilações, a densidade de corrente aplicada foi muito baixa. A Figura 12 apresenta o resultado obtido.

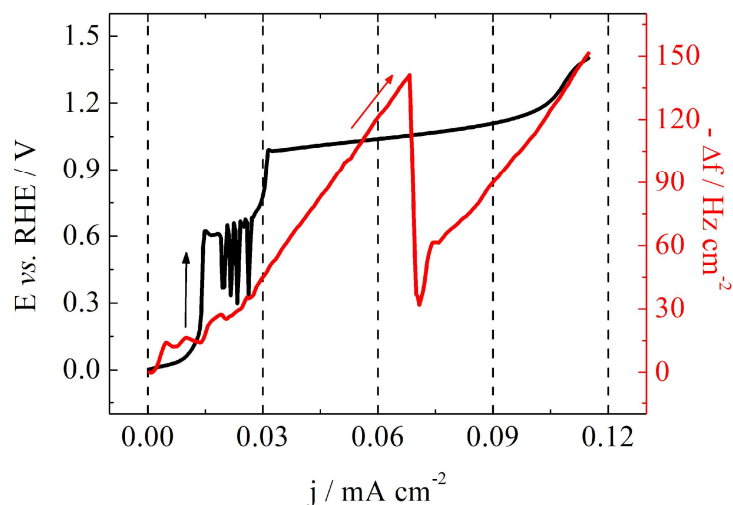


Figura 12: Varredura galvanodinâmica lenta e variação de frequência [glicose] = $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito ácido de $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodo de Pt da EQCN. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $dI/dt = 0,015 \text{ } \mu\text{A s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.

Assim como o comportamento oscilatório, a variação de massa para o sistema também se apresentou instável e sem um perfil que acompanhe as oscilações. Em seguida, realizou-se uma análise galvanostática, apresentada pela Figura 13. Para isso, considerou-se a região em que ocorreram a emergência de oscilações de potencial em regime galvanodinâmico.

As oscilações de potencial durante a eletro-oxidação da glicose sob regime de corrente constante apresentou um comportamento semelhante ao observado em regime galvanodinâmico em que as oscilações foram irregulares ao longo do tempo, já que o perfil obtido não se repetiu durante a análise. No entanto, as oscilações foram observadas por um período de tempo relativamente longo, por mais de 3000 segundos.

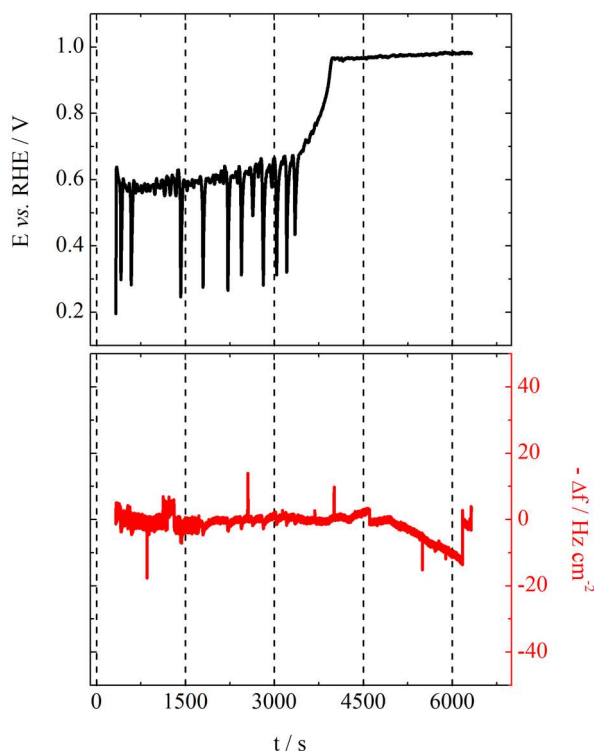


Figura 13: Série temporal e variação de frequência obtidas para $[\text{glicose}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito ácido de $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodo de Pt. $j = 0.014 \text{ mA cm}^{-2}$. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.

Mesmo diante dessas condições e desses resultados, a reprodutibilidade das análises ficou condicionada apenas à ocorrência das oscilações e não ao perfil das mesmas e a variação de massa do sistema. Esse fato, mais uma vez, pode ser justificado pela baixa atividade da superfície de Pt em meio ácido.

4.2 Eletro-oxidação de glicose sobre ouro

Assim como o realizado para o eletrodo da EQCN de Pt para a verificação da limpeza e estabilidade do sistema, foram realizadas análises de voltametria cíclica para a obtenção de um voltamograma base da superfície de Au em meios ácido e alcalino. Esses voltamogramas base apresentam as características da superfície de Au ao estarem em contato com os eletrólitos:

$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os perfis voltamétricos e a variação de frequência observadas são apresentados pela Figura 14.

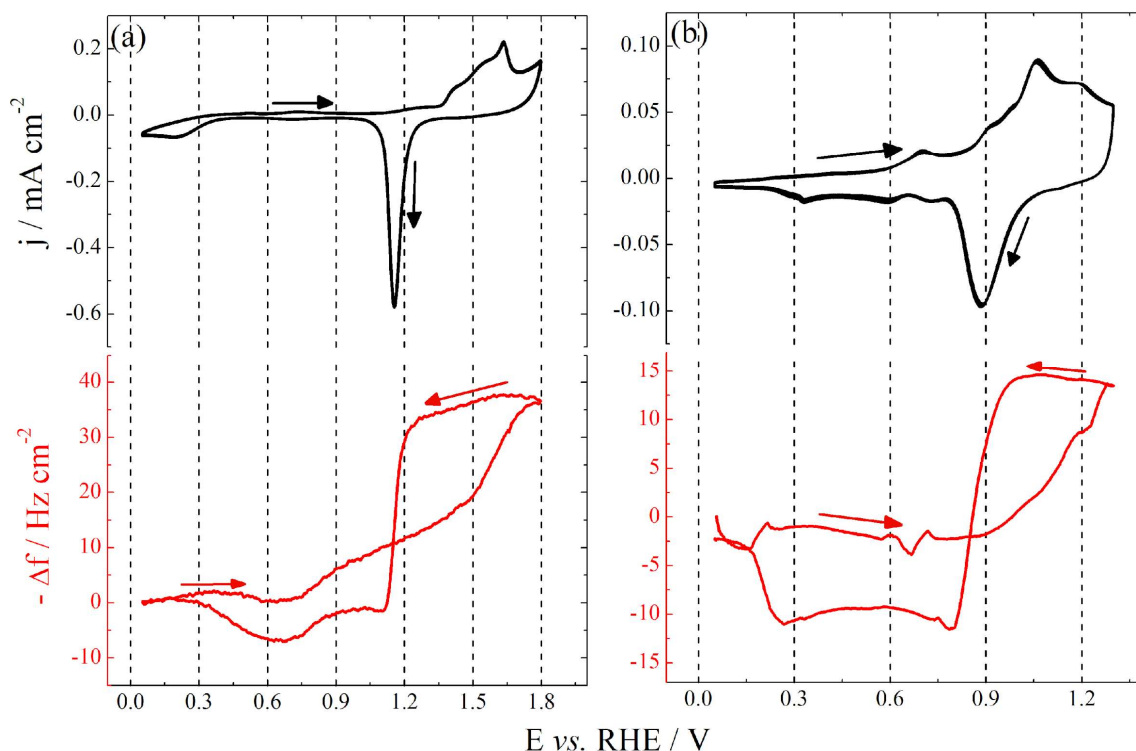


Figura 14: Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos para eletrodos de EQCN de Au sob eletrólitos de (a) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência.

Em meio alcalino, a superfície de ouro apresenta duas regiões típicas de corrente. Em potenciais mais baixos, observa-se a presença da dupla camada elétrica do eletrodo de Au que se estende para potenciais mais altos até aproximadamente 0,9 – 1,1 V. Durante o processo de varredura positiva, a oxidação da superfície ocorre em potenciais mais altos. Enquanto no processo de varredura negativa, há a presença do pico de redução dos óxidos em 1,1 V [80].

Já em meio ácido, o eletrodo de Au apresenta três diferentes regiões em varredura positiva: região da dupla camada, de pré-óxido e dos óxidos. A região de dupla camada se localiza entre 0,1 e 0,6 V. Enquanto, em potenciais de 0,6-1,3 V localiza-se a região de pré-óxidos. Essa região está relacionada à deposição de uma monocamada de Au(OH) [59]. No processo de varredura negativa, observa-se um pico centrado entre 1,1-1,3 V que corresponde à redução dos óxidos formados previamente [81].

Na literatura, o perfil voltamétrico do Au também foi estudado utilizando-se como eletrólito suporte solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 . Nesse estudo, em específico, o

voltamograma obtido apresenta as três regiões características do ouro em meio ácido de modo semelhante ao que se observa com H_2SO_4 . Em varredura positiva, tem-se uma pequena corrente nos potenciais entre 0,1-0,5 V sendo essa região correspondente ao carregamento da dupla camada elétrica. A segunda região é marcada pela região de pré-óxido (0,5-1,0 V) e acredita-se que a variação nos valores de corrente pode estar relacionado a formação de uma monocamada de óxido hidratado ($\text{Au}(\text{OH})$). Já o pico observado em 1,0-1,6 V relaciona-se com a região de óxidos na superfície do ouro, principalmente, AuO . Em varredura negativa, tem-se um pico em 1,20 a 0,70 V que indica a redução dos óxidos formados [82].

Quanto à variação de frequência, percebe-se um perfil semelhante para ambos os casos. Na Figura 14 (a) durante a varredura positiva de potencial, os valores de frequência em até 0,60-0,70 V permanecem quase inalterados devido a dupla camada elétrica. No entanto, a partir do início da região de pré-óxidos há uma diminuição desses valores, marcando o aumento da massa devido a formação de $\text{Au}(\text{OH})$. A queda nos valores de frequência contínua, uma vez que na região de óxidos há a formação concomitante de AuO .

Na varredura negativa, a frequência tende a permanecer constante até que ocorre o seu aumento devido a diminuição da massa por causa da redução de AuO . Sendo assim, em varredura catódica, observa-se uma estabilidade na variação de frequência em potenciais mais altos, coincidindo com o tempo em que a superfície se manteve oxidada. Com o início do pico de redução, a frequência aumenta e, conseqüentemente, a massa na superfície do eletrodo diminui. Esse comportamento em meio ácido também foi relatado na literatura utilizando-se H_2SO_4 e também HClO_4 [82, 83]. No entanto, ressalta-se que os resultados obtidos com eletrodo de ouro em meio ácido de H_2SO_4 e HClO_4 podem ser diferentes devido à rugosidade da superfície do eletrodo provocada pelo processo de dissolução/redeposição do metal na superfície. Observa-se que com ácido sulfúrico, há um aumento na rugosidade que proporciona uma resposta de frequência que muda continuamente em ciclagens repetidas [83].

Já na Figura 14 (b), tem-se que os valores de frequência permanecem quase constantes durante a região da dupla camada que vai até aproximadamente 1,0 V. Nos potenciais maiores, em varredura positiva, observa-se a diminuição dos valores de frequência mostrando um aumento na massa devido à formação dos óxidos. Em varredura negativa, o comportamento da frequência se dá igual ao analisado em meio ácido.

Após a caracterização inicial da superfície do eletrodo utilizado, realizou-se a caracterização dos perfis voltamétricos resultantes da reação de eletro-oxidação da glicose em diferentes concentrações sob eletrólito ácido de $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e alcalino de $[\text{KOH}] =$

0,5 mol L⁻¹. A Figura 15 apresenta os perfis voltamétricos e de frequência obtidos para a oxidação de glicose em eletrólito ácido.

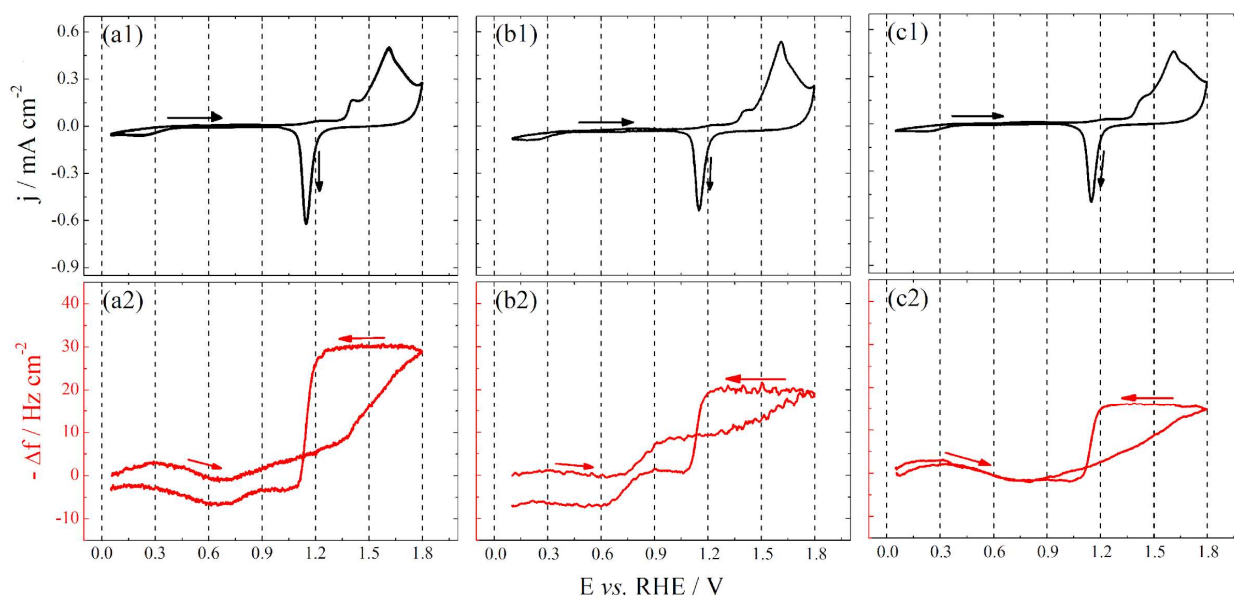


Figura 15: Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos em eletrodos de EQCN de Au sob eletrólito ácido de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ para soluções de glicose com concentrações: (a1) e (a2) 0,5 mol L⁻¹, (b1) e (b2) 1,0 mol L⁻¹ e (c1) e (c2) 1,5 mol L⁻¹. dE/ dt = 50 mV s⁻¹. Em vermelho, a variação de frequência.

Em todas as concentrações analisadas, verificou-se uma estabilidade dos perfis observados. Desse modo, tem-se perfis semelhantes entre si, variando-se apenas a amplitude dos picos observados durante a varredura positiva e negativa.

Sendo assim, em potenciais próximos a 1,30 V, durante a varredura positiva, há o início do pico de oxidação da glicose. Enquanto, em varredura negativa, observa-se um pico de redução de óxidos em aproximadamente 1,10-1,20 V. Para a concentração de glicose de 0,5 mol L⁻¹ verifica-se amplitudes dos picos em ~0,15 – 0,20 mA cm⁻², enquanto as demais concentrações apresentaram picos com amplitudes relativamente menores.

Ao analisar o perfil voltamétrico obtido para cada uma das concentrações de glicose analisadas sob eletrólito ácido e eletrodo de Au, notou-se que os perfis pouco se alteram em relação à variação da concentração da molécula orgânica. Esse comportamento pode estar relacionado à adsorção de moléculas de glicose e intermediários da sua oxidação ao eletrodo de Au utilizado. Sendo assim, com os sítios ativos do eletrodo ocupados, não há mais a ocorrência

da eletro-oxidação, o que resulta na não modificação do perfil voltamétrico com o aumento da concentração de glicose.

Ao comparar os perfis de variação de frequência em cada caso, também se observa um perfil e um comportamento semelhante entre as três concentrações. No entanto, a amplitude entre os valores obtidos em varredura positiva e negativa diferem. Essa diferença na amplitude pode estar relacionada à concentração de moléculas de glicose e dos seus intermediários da reação de oxidação.

Na varredura positiva, observa-se um perfil de frequência com valores baixos de amplitude, ocorrendo a diminuição desses valores em 1,10 a 1,80 V. Como discutido anteriormente, esse fato, indica o aumento de massa na superfície do eletrodo. Comparando o voltamograma com o perfil de frequência apresentado, essa variação coincide com o pico de oxidação da glicose em superfície de Au podendo, então, estar relacionada a esse processo.

Ao se iniciar o processo de varredura negativa, verifica-se que a Δf permanece em torno de zero até o início do processo de redução dos óxidos formados anteriormente em que ocorre o aumento da frequência. Esse fato, pode indicar a ocupação da maior parte dos sítios ativos existentes no eletrodo de Au e assim, a variação de massa não ocorre já que não há sítios disponíveis para a reação.

Além dos perfis obtidos em meio ácido, também foram realizadas análises de caracterização do perfil voltamétrico para a eletro-oxidação da glicose em meio alcalino. Os resultados são mostrados pela Figura 16.

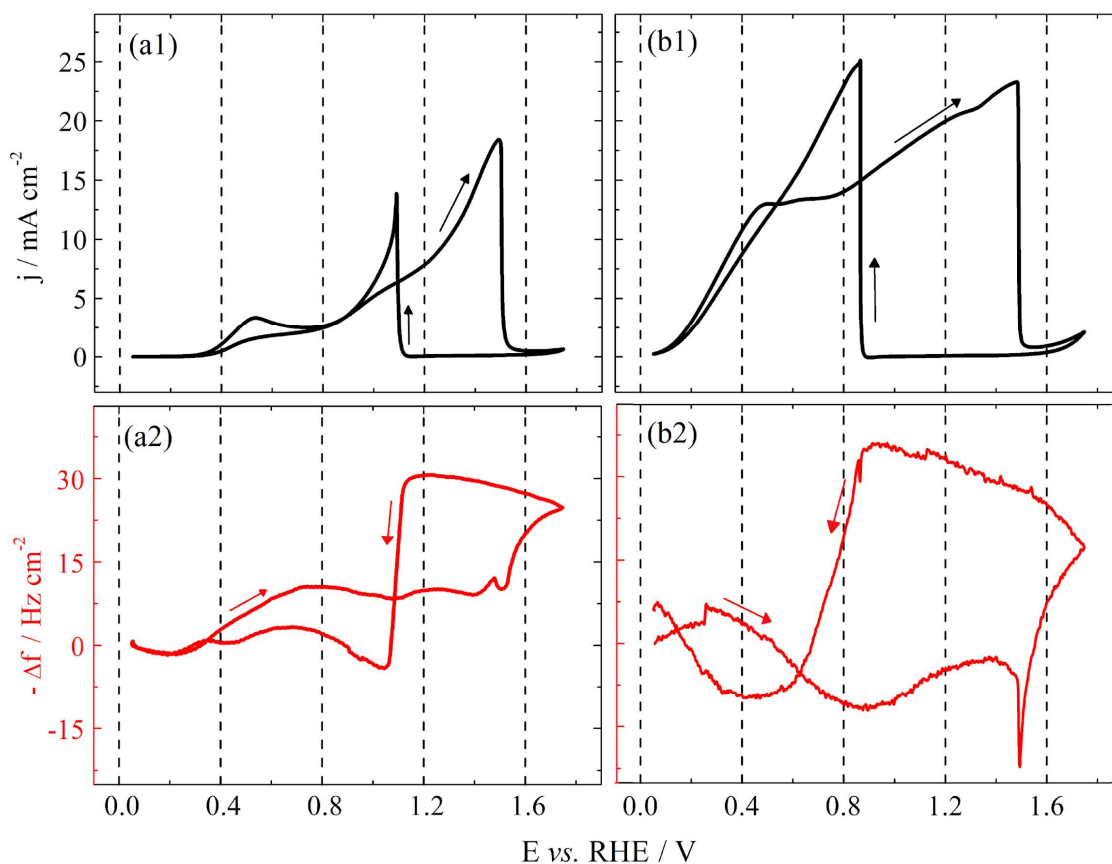
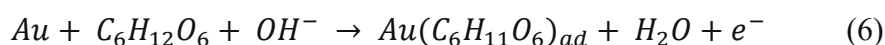
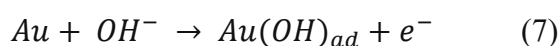


Figura 16: Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos em eletrodos de EQCN de Au sob eletrólito alcalino $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para soluções de glicose com concentrações: (a1) e (a2) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e (b1) e (b2) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência.

Ao analisar a Figura 16, pode-se supor que, por volta de $0,40 \text{ V}$, há o processo de adsorção dissociativa da glicose na superfície de Au, sendo apresentada pela reação a seguir [30]:

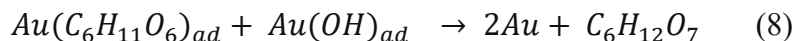


A reação segue por meio do carbono anomérico da glicose [30]. No entanto, quando ocorre o processo de oxidação de modo precoce na superfície do eletrodo de Au, promove-se uma oxidação de espécies oxidadas [84].



Considerando o sistema alcalino, o mecanismo de *place exchange* promove a formação de espécies oxigenadas sub-superficiais, isto é $\text{Au}(\text{OH})$ sendo formados dois tipos significativos ao longo da faixa de oxidação da glicose podendo apresentar diferentes propriedades durante a oxidação das espécies adsorvidas e presentes na solução [84, 85].

Em baixos potenciais, as espécies oxigenadas possuem uma importância significativa no mecanismo reacional. O que acontece é que elas se tornam necessárias para que ocorra a promoção da oxidação da glicose adsorvida. Essa reação decorrente da interação entre o óxido de ouro e a glicose adsorvida podem resultar no primeiro pico de oxidação da glicose em aproximadamente 0,40-0,60 V, sendo apresentada a seguir [76]:



Os picos presentes após 0,95 V podem estar associados à oxidação da glicose, que se encontra adsorvida na superfície do Au, a gluconato. Ademais, também pode corresponder à oxidação da glicose à δ -gluconolactona que passa a ser gluconato após a reação com um íon hidróxido [30, 86].

Analisando ainda a Figura 16, verifica-se que os perfis de variação de frequência se diferem para as duas concentrações, mas apresentam um comportamento de aumento e diminuição de valores semelhantes e que estão coincidentes com os picos presentes na voltametria.

Em ambos os casos, em varredura positiva, há uma diminuição, não linear, no valor de frequência que pode estar relacionado aos picos de oxidação. Já no início da varredura negativa, observa-se uma variação de frequência com uma amplitude relativamente baixa, sendo seguida por um aumento nos valores de frequência, marcada pela queda observada no gráfico que coincide com o pico de oxidação obtido nessas condições. Esse aumento nos valores de frequência indica uma diminuição da massa na superfície do eletrodo, que pode indicar a perda de massa decorrente da reação de redução dos átomos de ouro na superfície e da oxidação da glicose em outras partes do sistema.

Em concentração mais alta, Figura 17, o perfil observado para o voltamograma cíclico da oxidação de glicose em eletrólito alcalino apresentou picos suprimidos quando comparado aos resultados obtidos nas concentrações de 0,05 e 0,1 mol L⁻¹. Acredita-se que esse comportamento possa estar relacionado a fatores como o envenenamento da superfície ou há uma elevada taxa de degradação da molécula. Ademais, o perfil obtido pode estar relacionado a uma queda ôhmica no sistema que provoca uma redução no valor da densidade de corrente sendo governado pela Lei de Ohm e denominado de polarização por queda ôhmica [87, 88].

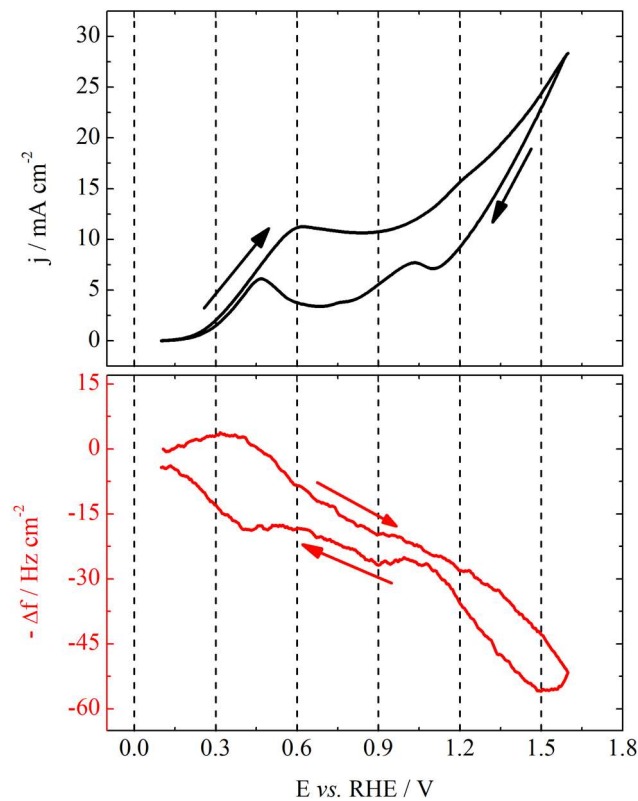


Figura 17: Perfil voltamétrico e de variação de frequência obtido em eletrodos de EQCN de Au sob eletrólito alcalino de $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para solução $[\text{glicose}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Em preto, o perfil voltamétrico e em vermelho, a variação de frequência correspondente. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência.

Após as análises envolvendo a variação do perfil voltamétrico da glicose em diferentes valores de pH e em eletrodo EQCN com depósito de ouro iniciou-se o estudo das oscilações de potencial da glicose nos sistemas estudados previamente. Os principais resultados são apresentados na Figura 18. Esse resultado mostra que as oscilações de potencial da glicose podem ser dependentes da concentração da molécula orgânica em solução e do pH do sistema.

Analisando a Figura 18, nota-se que as oscilações de potencial estiveram presentes $[\text{glicose}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ se mantendo estável por um curto período de tempo. A dinâmica oscilatória na oxidação de glicose nessas condições apresentou oscilações de potencial de baixa amplitude, aproximadamente $0,25 \text{ V}$ com ocorrência em uma densidade de corrente relativamente alta.

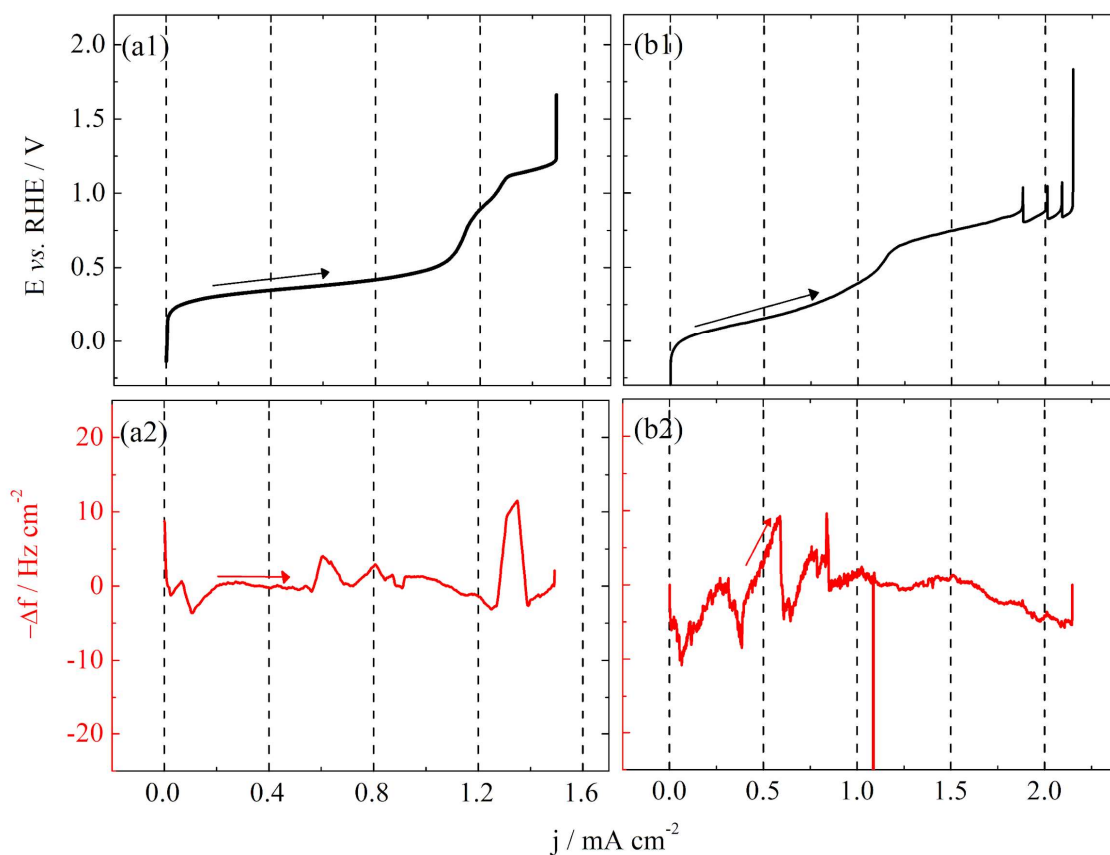


Figura 18: Varredura galvanodinâmica lenta em soluções de (a) [glicose] = 0,05 mol L⁻¹ e (b) [glicose] = 0,1 mol L⁻¹ em eletrólito alcalino de [KOH] = 0,5 mol L⁻¹ sobre eletrodo de Au da EQCN. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $dI/dt = 0,15 \mu\text{A s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.

Quanto à variação de frequência do sistema, não foi possível avaliar seu comportamento, uma vez que, esse resultado apresentou uma quantidade significativa de ruídos mesmo após o tratamento do gráfico com o filtro *Adjacent-Averaging*. Diante disso, realizou-se uma análise galvanostática da eletro-oxidação da [glicose] = 0,1 mol L⁻¹. Para isso, considerou o intervalo de oscilações e determinou-se a densidade de corrente fixa a ser aplicada, neste caso, como sendo 1,90 mA cm⁻². A série temporal obtida é então apresentada pela Figura 19.

Ao analisar o perfil de oscilação obtido para a série temporal apresentada na Figura 19, verificou-se oscilações com amplitudes de aproximadamente 0,25 V que não se estendem por um longo período de tempo. Já ao analisar a variação de frequência, tem-se que mesmo observando-se a presença de um perfil de tendência que está em fase com as oscilações potenciais há a ocorrência de uma grande quantidade de ruídos na mesma amplitude dos valores de variação da frequência.

Esse fato é devido às baixas amplitudes de frequência observadas, que impossibilitam uma melhor visualização. Ou seja, a variação de frequência ocorre em valores que podem não garantir a reprodutibilidade, mesmo após o processo de tratamento dos resultados, uma vez que, os ruídos são observados em valores de frequência que também correspondem a amplitude das oscilações.

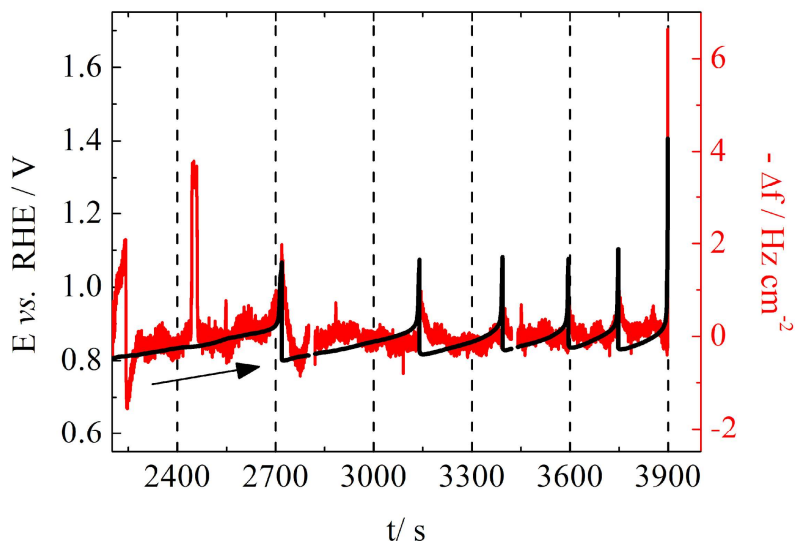


Figura 19: Série temporal galvanostática obtida durante a eletro-oxidação da [glicose] = 0,1 mol L⁻¹ em eletrólito alcalino de [KOH] = 0,5 mol L⁻¹ sobre eletrodo de Au da EQCN a 1,90 mA cm⁻², respectivamente. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.

Para uma melhor visualização dessa tendência, a aproximação da série temporal é dada pela Figura 20. De modo geral, podemos atribuir essa variação de massa, durante o processo de eletro-oxidação da glicose na superfície do Au, à ocorrência de um mecanismo diferente da eletro-oxidação desse açúcar na superfície de Pt, onde a interconversão e a formação dos intermediários da reação acontecem rapidamente, dependendo da velocidade relativa de cada uma das etapas do processo. Além disso, nas reações eletrocatalíticas da glicose em ouro, acredita-se que os intermediários, como o ácido glucônico sejam adsorvidos na superfície do eletrodo, promovendo o envenenamento da superfície e assim, bloqueando-a [89].

Esse fato se deve ao processo de oxidação gradual do Au conforme aumenta-se o potencial. Em geral, tem-se que essa oxidação ocorre de acordo com a seguinte ordem: oxidação da pré-camada (AuOH), da monocamada α , das espécies presentes nas multicamadas β , como o Au₂O₃, além das espécies que podem coexistir na superfície (α e β). Algumas dessas espécies podem interferir ativamente no processo de eletro-oxidação da glicose e assim, as espécies

oxigenadas superficiais podem ajudar durante a ocorrência dessa reação mas também podem envenenar a superfície do eletrodo [84].

No entanto, ressalta-se que a presença de ruídos interfere numa conclusão mais assertiva sobre esse comportamento, mas os resultados obtidos para as oscilações de potencial e para a variação de frequência com ruídos nessas amplitudes foram obtidos em mais de um experimento. Portanto, esse comportamento dificulta uma análise sobre a distinção do que é ruído sobre o que é, de fato, uma oscilação de frequência característica do sistema.

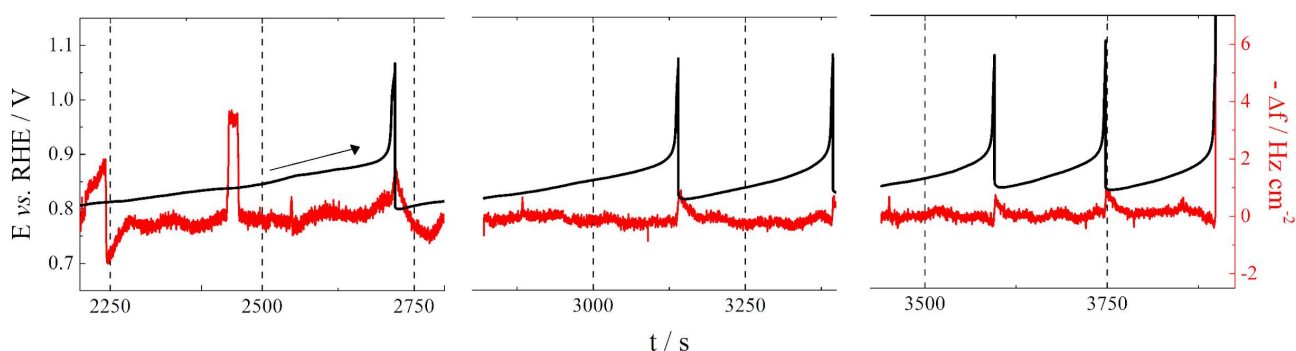


Figura 20: Aproximação da série temporal galvanostática obtida durante a eletro-oxidação da $[\text{glicose}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito alcalino de $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo de Au da EQCN a $1,90 \text{ mA cm}^{-2}$. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.

4.4 Eletro-oxidação de moléculas orgânicas em eletrodo Pt/PANI

4.4.1 Características do eletrodo de Pt/PANI

As análises apresentadas neste tópico, abordam os resultados obtidos utilizando-se como eletrodo de trabalho, os eletrodos da EQCN antes e depois de passarem pelo processo de polimerização com PANI. Para evitar a degradação do filme de PANI, os experimentos foram realizados em uma janela de potencial de no máximo $0,90 \text{ V vs. RHE}$. Ao optar por essa janela de potencial também permitiu-se a presença da esmeraldina, que é a forma mais condutora de PANI. O filme de PANI obtido apresentou espessura aproximada de 90 nm , que foi calculada utilizando-se o valor da densidade de corrente do pico de oxidação observado em $0,41 \text{ V vs. RHE}$ [90]. A Figura 21 mostra o perfil de crescimento do filme pelo método utilizado, descrito no tópico 3.1 deste trabalho, em que é possível observar o aumento da corrente e da massa ao longo da polimerização.

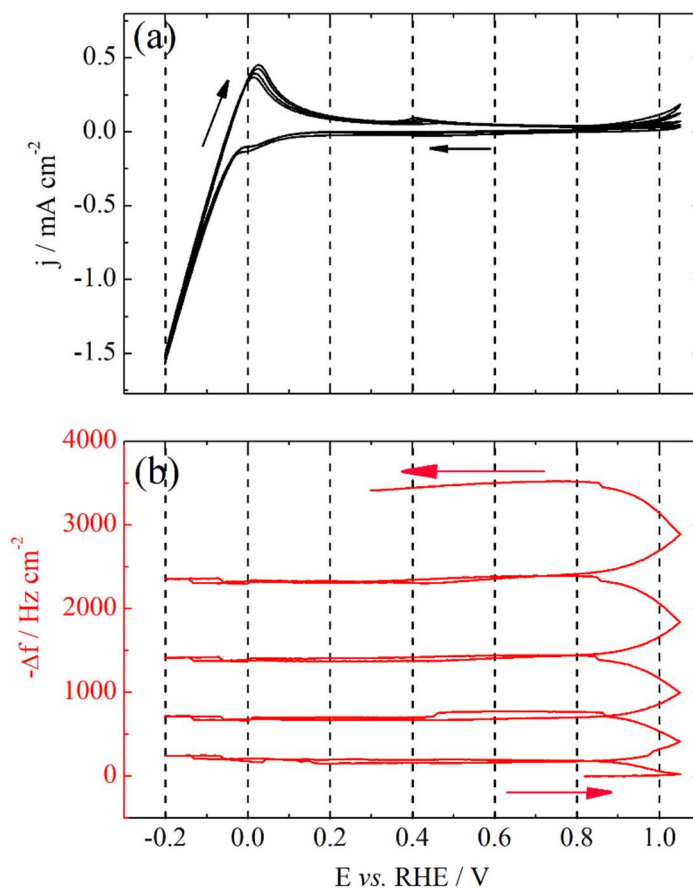


Figura 21: (a) Perfil voltamétrico e de (b) variação de frequência obtido no processo de polimerização da PANI sobre o eletrodo de Pt. Solução aquosa utilizada: [anilina] = 0,5 mol L⁻¹ em eletrólito [H₂SO₄] = 1,0 mol/ L. dE/ dt = 50 mV s⁻¹.

De acordo com Macdiarmid (2001) [60], a estrutura do PANI apresenta três estados de oxidação que são dominantes e que podem ou não coexistir no polímero. O primeiro estado que podemos citar é o da leucoesmeraldina e corresponde ao estado reduzido da PANI sendo incolor. Já o estado da pernigranilina corresponde ao estado totalmente oxidado e possui uma coloração entre o azul e o violeta. Por fim, a esmeraldina é a forma da PANI mais condutora e pode estar em sua forma neutra que apresenta uma cor azulada ou então na forma protonada nos nitrogênios imida sendo então um sal de esmeraldina e possuindo a cor esverdeada [60].

A Figura 22 apresenta a unidade repetitiva das estruturas de poliamina em que x refere-se a meio grau de polimerização e $n + m = 1$. No caso da leucoesmeraldina, $n = 1$ e $m = 0$, a pernigranilina, $n = 0$ e $m = 1$, enquanto a esmeraldina $n = m = 0,5$. Além disso, n corresponde às unidades repetidas das espécies reduzidas enquanto, m corresponde às espécies oxigenadas

[60]. Nessa Figura, também apresenta-se o aspecto do filme de PANI obtido experimentalmente.

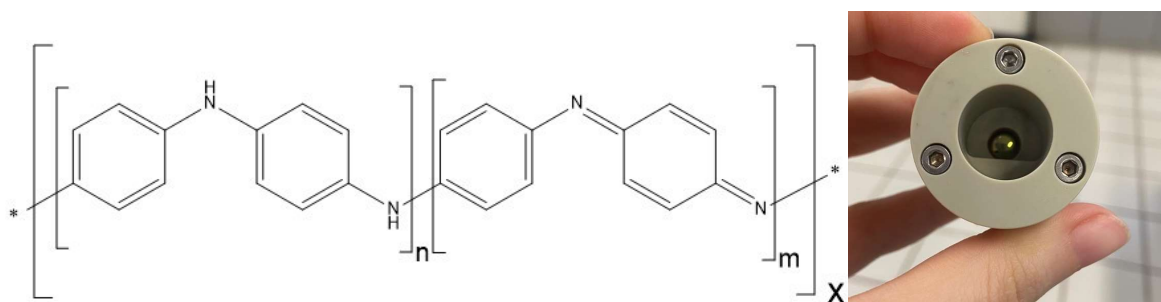


Figura 22: Representação da unidade repetitiva da polianilina em que: leucoesmeraldina ($n=1$, $m=0$), pernigranilina ($n=0$ e $m=1$) e esmeraldina ($n=m=0,5$). O aspecto do filme formado também é apresentado.

O perfil voltamétrico e de massa para os eletrodos de Pt e Pt/PANI em meio ácido estão apresentados na Figura 23. Analisando o resultado obtido, verifica-se que o eletrodo de Pt apresenta a região de hidrogênio com os picos característicos de adsorção e dessorção de hidrogênio, enquanto essa região não aparece no eletrodo de Pt/PANI. No entanto, as regiões características de oxidação e redução da PANI estão presentes no eletrodo modificado, o que indica um alto recobrimento da superfície de Pt pelo polímero. Os picos observados em aproximadamente 0,45-0,50 V *vs.* RHE na varredura direta e entre 0,25-0,30 V *vs.* RHE na varredura inversa correspondem ao processo redox de conversão da leucoesmeraldina em esmeraldina [60, 91, 92]. Para o processo de conversão da esmeraldina para a pernigranilina precisa-se de altos potenciais, em torno de 0,95 e 1,00 V *vs.* RHE. Esses valores de potenciais tendem a gerar espécies altamente oxidadas [92-94] e por isso foram evitados experimentalmente.

Além disso, como produto secundário dessa alta susceptibilidade à oxidação do PANI, há a formação de benzoquinona que pode ser verificada pelo par de picos redox discreto entre 0,60-0,70 V *vs.* RHE [92-94].

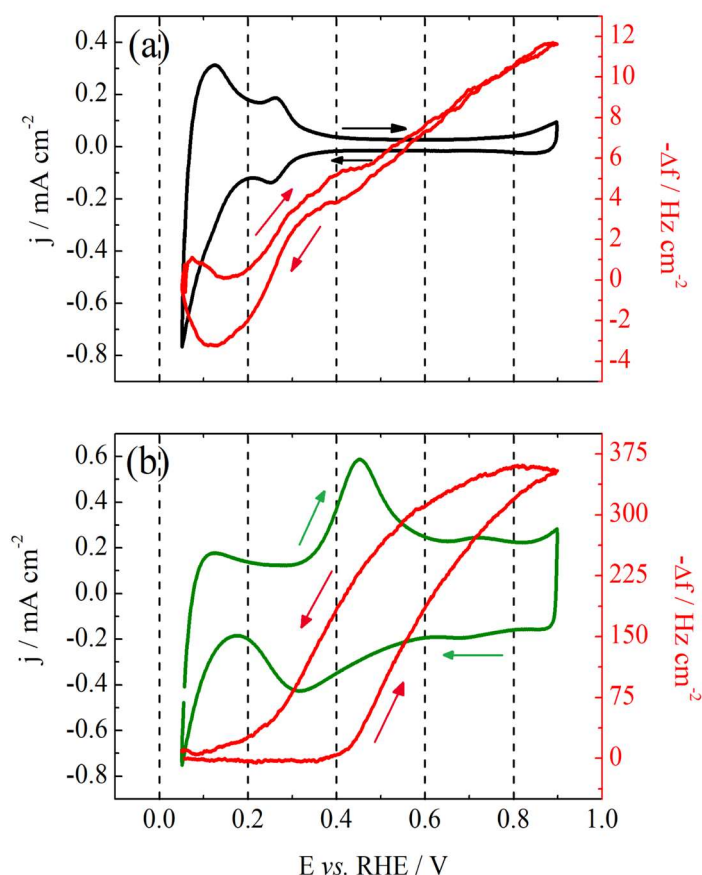


Figura 23: Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos sob eletrólito ácido $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ mol/L}$ para eletrodos de (a) Pt e (b) Pt/PANI. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência.

Em relação à variação de frequência observada no sistema, tem-se que há uma diminuição nos valores de frequência, durante a varredura direta de potencial, após o pico de oxidação de PANI para o sal esmeraldina. Essa diminuição indica um processo de aumento de massa no sistema que pode ser justificado devido a geração de cargas positivas na estrutura de PANI, que conseguem atrair ânions e também moléculas do solvente para o interior da matriz polimérica. Isso acontece uma vez que o sistema busca manter a eletroneutralidade do filme de PANI, e assim, promove-se um aumento no volume do polímero, contribuindo para a expulsão de cátions da estrutura [95].

Ressalta-se que as análises envolvendo o eletrodo de Pt/PANI foram realizadas somente em meio ácido $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, uma vez que, a eletroatividade da polianilina é dependente do pH do sistema e essa característica pode ser perdida em meios alcalinos já que tendem a formar uma maior quantidade de espécies superoxidadas. Desse modo, para que se

obtenha um produto com as características condutoras e electrocrômicas desejáveis é ideal que o meio apresente um valor de $\text{pH} < 2$ [58].

4.4.2 Eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodo de Pt/PANI

Para entender melhor o comportamento do PANI e o seu efeito sobre eletrodos de Pt, foram realizadas análises envolvendo o ácido fórmico (HCOOH). Essa molécula foi escolhida devido aos recentes trabalhos do grupo envolvendo esse composto orgânico e o seu comportamento em eletrodos recobertos com PANI [95]. Assim, os resultados da eletro-oxidação do HCOOH sobre Pt e sobre Pt/PANI em eletrólito $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol/L}$ são apresentados na Figura 24.

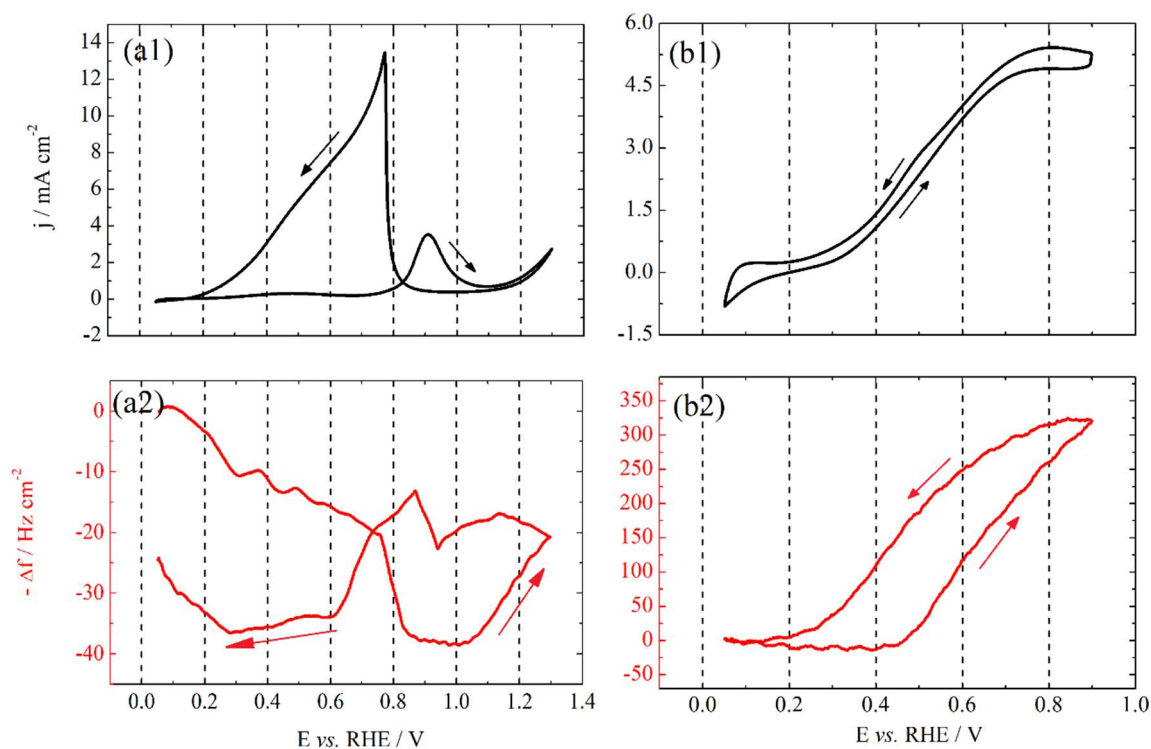


Figura 24: Perfis voltamétricos e de variação de frequência obtidos sob eletrólito ácido $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para $[\text{HCOOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em (a) e (a1) Pt e (b) e (b1) Pt/PANI. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência.

De acordo com o perfil de eletro-oxidação do HCOOH e de massa obtidos na Figura 24 (a1 e a2), observamos um comportamento típico para o voltamograma cíclico do ácido fórmico em eletrodo de Pt. Durante a varredura direta, tem-se uma faixa de potencial com uma corrente baixa relacionada que pode ser provocado pela presença de CO_{ad} nos sítios ativos da Pt, promovendo um bloqueio da superfície até aproximadamente $0,80 \text{ V vs. RHE}$. Nesse potencial, acontece a oxidação de CO_{ad} que provoca um aumento na densidade de corrente e a liberação

de sítios para que mais moléculas possam ser oxidadas [95]. Esse processo é acompanhado por uma diminuição lenta na massa. O aumento da massa se inicia logo após a oxidação do CO_{ad} e pode estar associada à formação de óxidos de Pt. Já na varredura reversa, a variação de massa acontece lentamente devido a presença de óxidos de Pt formados ao final da varredura direta, além de apresentar moléculas de HCOOH adsorvidas. A oxidação dessas espécies acontece por volta de $0,80 \text{ V vs. RHE}$ gerando um segundo pico de oxidação. Por conta desse processo ocorre a formação de mais CO_{ad} que volta a bloquear os sítios ativos da Pt e assim, promove um aumento lento da massa na superfície do eletrodo mesmo em baixos potenciais [95].

Considerando a eletro-oxidação do HCOOH em eletrodo de Pt/PANI, Figura 24 (b1), verifica-se que o processo se inicia em baixos potenciais, entre aproximadamente $0,10\text{-}0,20 \text{ V vs. RHE}$, atingindo valores de densidades de corrente maiores do que as observadas nos experimentos em que se utilizou apenas o eletrólito, Figura 23 (b). No entanto, o perfil de massa (Figura 24 (b2) e Figura 25 (b)) é semelhante em ambos os casos, com e sem o ácido fórmico, que pode indicar a presença de um processo de compensação de cargas no interior do filme [58].

Após compreender o processo de eletro-oxidação do HCOOH em Pt e em eletrodo modificado com PANI, foram realizadas análises galvanodinâmicas e galvanostáticas para analisar a ocorrência de instabilidades dinâmicas durante o processo. Em ambas as superfícies eletródicas foram observadas oscilações de potenciais.

De acordo com a série galvanodinâmica, Figura 25 (a), obtida sobre eletrodo de Pt, observa-se o início da dinâmica oscilatória em $\sim 0,55\text{-}0,60 \text{ mA cm}^{-2}$ que se manteve estável ao longo das densidades de corrente até aproximadamente $2,40 \text{ mA cm}^{-2}$ onde o processo se finaliza.

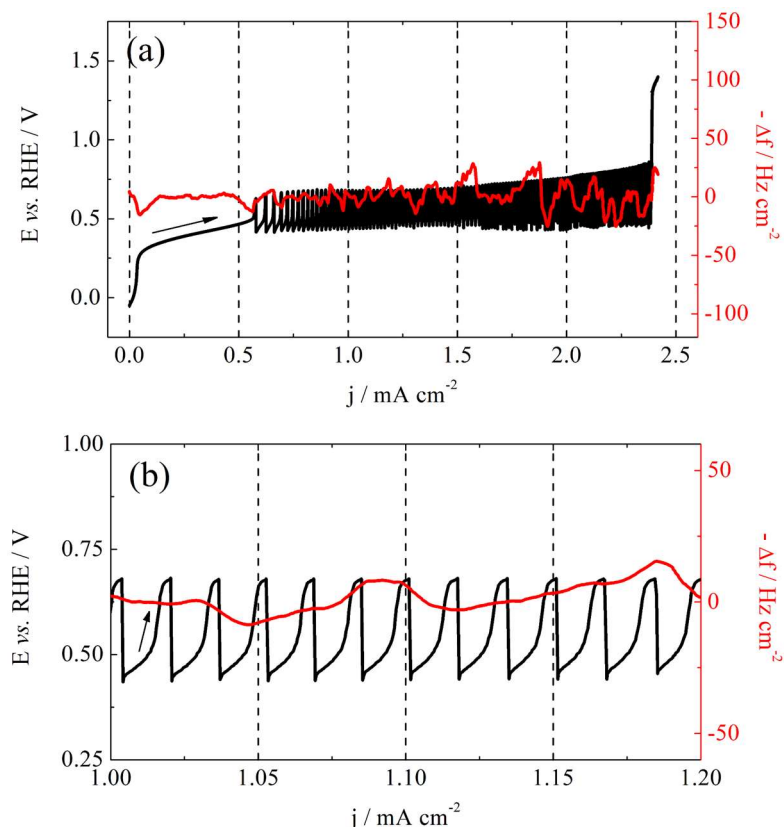


Figura 25: Varredura galvanodinâmica lenta e variação de frequência para $[\text{HCOOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito ácido $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodo de Pt da EQCN em que: (a) varredura obtida até aproximadamente $2,4 \text{ mA cm}^{-2}$ e (b) aproximação de diferentes regiões de corrente obtidas. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $dI/dt = 0,15 \mu\text{A s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.

Com a aproximação dada ao resultado, Figura 25 (b), observou-se também que as oscilações apresentaram baixa amplitude, $\sim 0,25 \text{ V vs. RHE}$, além de verificarmos que o perfil de variação de frequência se apresenta irregular. Desse modo, podemos concluir que não é possível verificar a ocorrência de um padrão de variação que permita entender efetivamente como ocorre a variação de massa na superfície do eletrodo.

Já nas oscilações de potencial obtidas com o eletrodo Pt/PANI, Figura 26 (a) e (b), observa-se que a ocorrência de oscilações acontece em densidades de correntes mais espaçadas, isto é, em um intervalo de $0,10 \text{ mA cm}^{-2}$ há apenas uma oscilação completa, enquanto em Pt, verifica-se de 5 a 6 oscilações. Essas oscilações em Pt/PANI se iniciam em aproximadamente $0,75 \text{ mA cm}^{-2}$, se estendem até $\sim 2,10 \text{ mA cm}^{-2}$ e possuem uma baixa amplitude $\sim 0,20\text{-}0,30 \text{ V vs. RHE}$.

Em relação a variação de frequência, verifica-se um perfil constante ao longo da varredura que acompanha as oscilações de potencial. No entanto, a variação de frequência está

fora de fase com as oscilações de potencial. Assim, conforme o potencial aumentava-se, o valor de Δf diminuía, indicando um aumento da massa percebida na superfície do eletrodo.

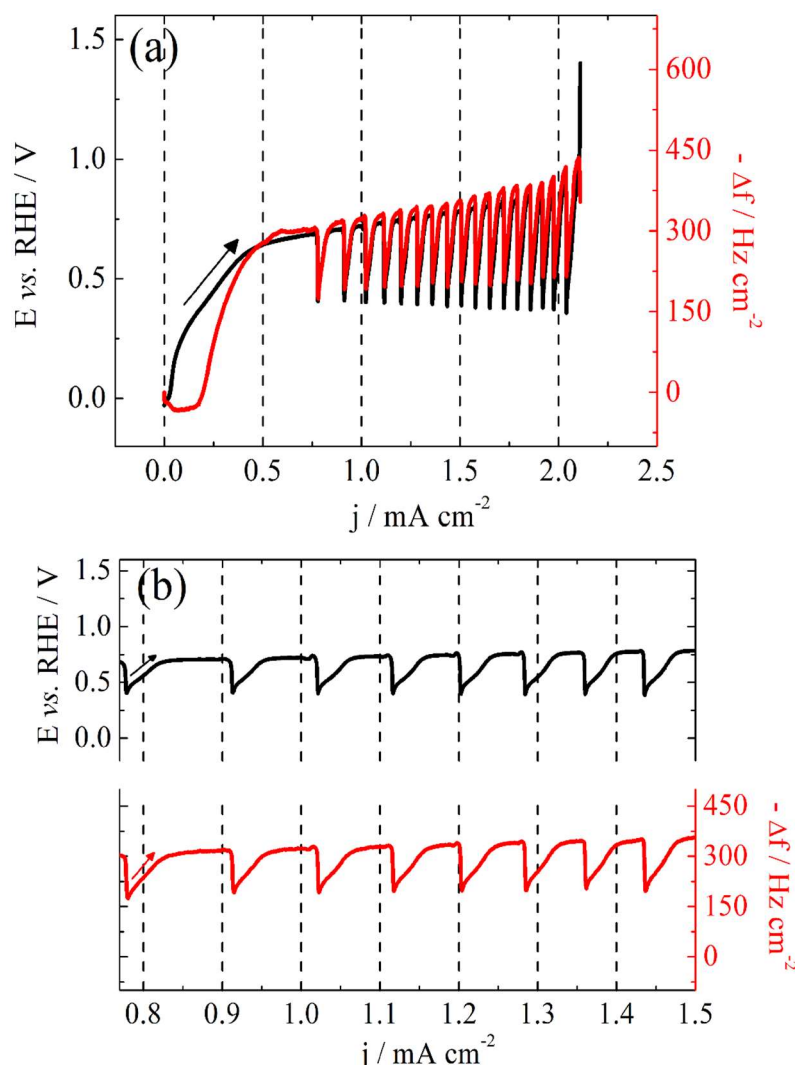


Figura 26: Varredura galvanodinâmica lenta e variação de frequência para $[\text{HCOOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito ácido $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodo de Pt/PANI da EQCN em que: (a) varredura obtida até aproximadamente $2,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e (b) aproximação de diferentes regiões de corrente obtidas. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $dI/dt = 0,15 \text{ } \mu\text{A s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.

Esse aumento de massa observado no sistema reflete a existência dos processos de compensação de cargas que acabam influenciando significativamente no perfil de variação de frequência observado, uma vez que, o processo se torna dependente dos ânions e dos cátions na superfície do polímero. Ressalta-se que há alguns estudos que indicam um aumento da eficiência nos processos de eletrocatalise de moléculas orgânicas pequenas utilizando-se eletrodos modificados com PANI. Essa melhora na eficiência pode estar relacionada à mudança no mecanismo de oxidação da molécula que se utiliza uma outra via que se difere da via que envolve o CO_{ad} [63].

Assim, temos que o perfil oscilatório obtido na varredura galvanodinâmica mostrada na Figura 26, apresentou um perfil diferente em relação a variação de frequência/corrente quando comparado com o resultado mostrado na Figura 25. Sobre Pt/PANI há um perfil fora de fase entre o Δf e E, indicando que a relação entre Δm e E está em fase e o aumento do potencial também provoca um aumento de massa na superfície. No caso das análises em Pt, embora observa-se as oscilações de potencial, não é possível estabelecer uma relação entre as fases devido a presença de ruídos encontrados durante os experimentos.

Após o mapeamento das regiões em que se observa as instabilidades em regime galvanodinâmico, realizou-se medidas galvanostáticas fixando-se um valor de corrente para cada um dos casos. Em ambos os casos, utilizando-se $[\text{HCOOH}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de Pt e Pt/PANI em meio ácido $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ observou-se oscilações espontâneas de potencial, como apresentado pela Figura 27.

Assim como o observado em regime galvanodinâmico, a ocorrência das oscilações, considerando um mesmo Δt , mostra que em eletrodo de Pt, as oscilações acontecem com uma frequência maior do que a observada no eletrodo modificado de Pt/PANI. Em ambos os casos, a amplitude das oscilações ficou entre 0,20 - 0,30 V vs. RHE, ocorrendo um aumento lento da amplitude conforme transcorria o tempo da análise.

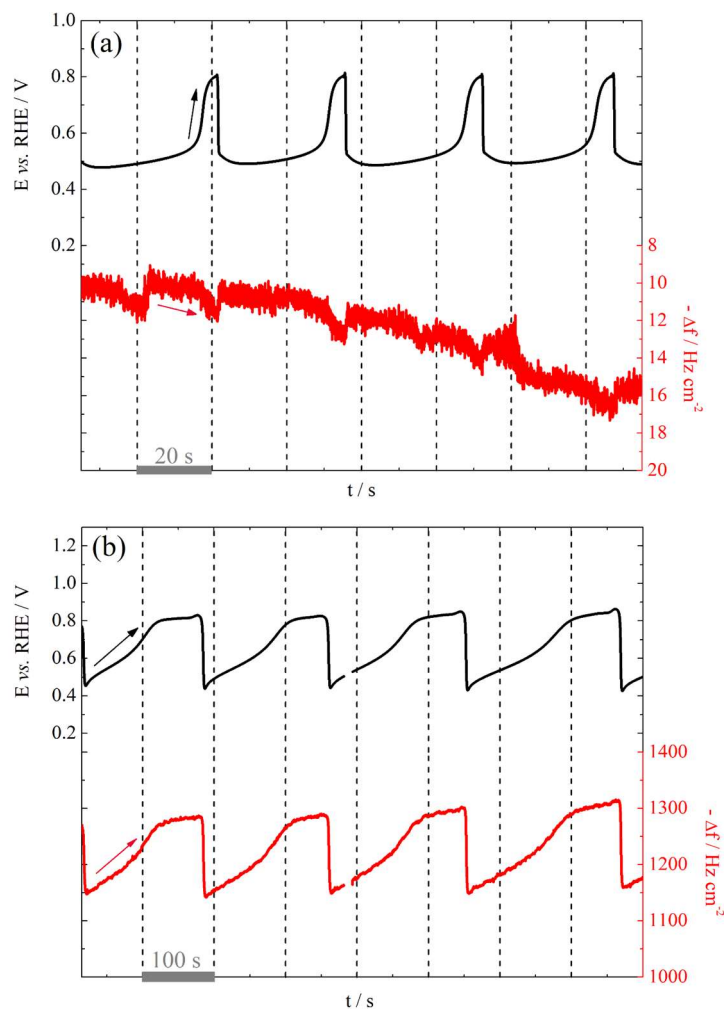


Figura 27: Série temporal e variação de frequência obtidas para $[\text{HCOOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito ácido $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e (a) eletrodo de Pt, com aproximação do resultado obtido e (b) eletrodo de Pt/PANI, com aproximação do resultado. As densidades de correntes aplicadas foram: $0,61 \text{ mA cm}^{-2}$ e $1,43 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente. Em vermelho, a variação de frequência. Em preto, as oscilações de potencial.

Do mesmo modo, em relação a variação de frequência de cada um dos sistemas, observa-se comportamentos e morfologias próximas ao encontrado em regime galvanodinâmico.

Sobre platina, Figura 27 (a), não se observa um perfil estável e regular que permite a identificação assertiva de como ocorre a variação de massa na superfície do eletrodo. Na reação de eletro-oxidação de moléculas pequenas como o ácido fórmico há a formação de um veneno catalítico, como o CO que se adsorve na superfície do eletrodo e diminui a disponibilidade de sítios ativos para a continuidade da reação. Conforme ocorre o envenenamento da superfície por CO, ocorre o aumento do potencial até que se atinja um dado potencial que permite a sua oxidação pela disponibilidade de outras espécies oxigenadas [96]. A irregularidade do perfil de

Δf pode estar relacionado a velocidade com que o processo de adsorção de CO ocorre, não sendo necessário um tempo alto para que a superfície alcance o valor de potencial em que ocorrerá a sua oxidação. Assim, o tempo de estabilização dos eletrodos da EQCN se torna maior do que o tempo da eletro-oxidação em si, não conseguindo acompanhar a variação de massa de forma significativa, uma vez que, a frequência de oscilações é alta, mas a amplitude de massa é baixa e a relação entre sinal e ruído dificulta a análise mais detalhada.

De acordo com os resultados e discussões apresentadas por Ferreira *et al.* (2021), observam-se oscilações de potenciais que estão fora de fase com a variação de massa na superfície do eletrodo [95], diferenciando então, do resultado obtido neste trabalho, uma vez que mesmo após o tratamento dos dados não se observou um perfil de Δf sem os ruídos. Essa diferença pode estar associada à densidade de correntes adotadas, ao método de polimerização do filme e também a erros experimentais que não foram identificados e acabaram sendo reproduzidos nos testes em duplicata e triplicata realizados.

Já sobre o eletrodo de Pt/PANI, Figura 27 (b), temos uma variação de frequência fora de fase com a ocorrência das oscilações de potencial. Logo, conforme aumentava-se o potencial, o Δf diminuía e assim, a variação de massa na superfície do eletrodo aumentava. Por meio da análise galvanostática, verifica-se a necessidade de um tempo maior em altos potenciais antes do processo de oxidação do veneno adsorvido na superfície, o que pode indicar que a quantidade crítica das espécies oxigenadas é atingida mais cedo no sistema composto pelo eletrodo apenas de Pt. Esse fato pode ser visualizado na morfologia vista nas oscilações de potencial e também na variação de frequência observada e corrobora com a possibilidade de a superfície polimérica modificar o mecanismo de oxidação do HCOOH [63].

4.4.3 Eletro-oxidação de glicose em eletrodo de Pt/PANI

Após conhecer as características da superfície do eletrodo de Pt modificado com polianilina (PANI), foram realizadas análises envolvendo diferentes concentrações de glicose em meio ácido [H_2SO_4]= 0,5 mol L⁻¹ sobre superfície de Pt/PANI. Os resultados obtidos por voltametria cíclica para cada uma das condições estão apresentados na Figura 28.

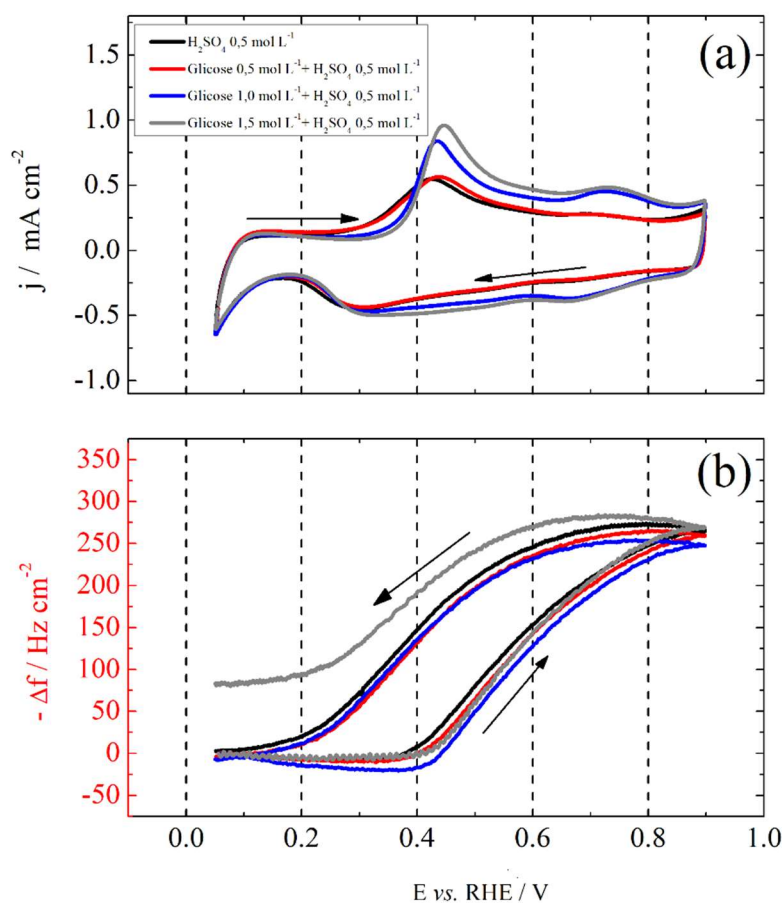


Figura 28: (a) Perfis voltamétricos e de (b) variação de frequência obtidos sob eletrólito ácido de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ em eletrodo de Pt/PANI sem a adição de glicose e nas concentrações de: 0,5; 1,0 e 1,5 mol L⁻¹ de glicose. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Em vermelho, a variação de frequência.

Analisando-se os voltamogramas obtidos, verifica-se que os perfis gerais dos voltamogramas são semelhantes entre si, independente da concentração de glicose adotada. Isso indica uma diferença pequena entre a eletroatividade do polímero na ausência ou presença dessa molécula em solução, ou seja, não há indícios dos efeitos catalíticos do eletrodo de Pt/PANI na reação envolvendo a glicose.

Para a solução contendo apenas eletrólito ácido e $[\text{glicose}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, os picos de oxidação e redução do processo de conversão da leucoesmeraldina em esmeraldina estão localizados próximos ao mesmo potencial e com picos com amplitudes semelhantes. No entanto, em concentrações maiores de glicose, $[\text{glicose}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{glicose}] = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$, observa-se uma amplitude maior desses picos alcançando maiores densidades de corrente. Além disso, nessas concentrações, o par de picos redox do produto secundário se torna mais

proeminente do que o visto nas outras condições, o que pode indicar um favorecimento da oxidação do PANI para a formação da benzoquinona.

Assim como o perfil observado para os voltamogramas, o perfil do Δf também se manteve semelhante independente das condições adotadas. Desse modo, observa-se um aumento de massa, em varredura positiva, após o pico de oxidação para a formação do sal esmeraldina. Esse aumento pode ser explicado devido a geração de cargas positivas na sua estrutura que conseguem trazer para o interior da matriz do polímero diferentes espécies químicas.

O uso do PANI já foi utilizado nos estudos envolvendo o desenvolvimento de biossensores minimamente invasivos para monitorar a glicose subcutânea com o intuito de auxiliar no diagnóstico da diabetes de maneira mais rápida e efetiva por meio do controle da glicemia. No entanto, os eletrodos de Pt não eram modificados apenas com PANI. Em um dos estudos, além da PANI como o polímero condutor, o eletrodo foi modificado com nanofibras para imobilização enzimática e uma membrana protetora formada por poliuretano aprimorada com revestimento epóxi [97].

Mesmo com o resultado obtido em voltametria cíclica, foram realizadas análises galvanodinâmicas para verificar se há a existência de regiões que apresentam instabilidades dinâmicas e se nessas condições, há efeitos catalíticos do eletrodo modificado sobre a eletro-oxidação da glicose. O resultado é mostrado pela Figura 29. No entanto, em nenhuma das condições analisadas foram observadas instabilidades dinâmicas.

De todo o modo, vale ressaltar que na condição de maior concentração de $[glicose] = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$, foram atingidas maiores densidades de corrente com uma resposta de Δf que acompanhou o processo de mapeamento. Esse resultado, juntamente com o voltamograma obtido inicialmente, pode indicar que em maiores concentrações de glicose, o eletrodo de Pt/PANI pode apresentar uma eletroatividade diferente do observado nas condições adotadas neste trabalho.

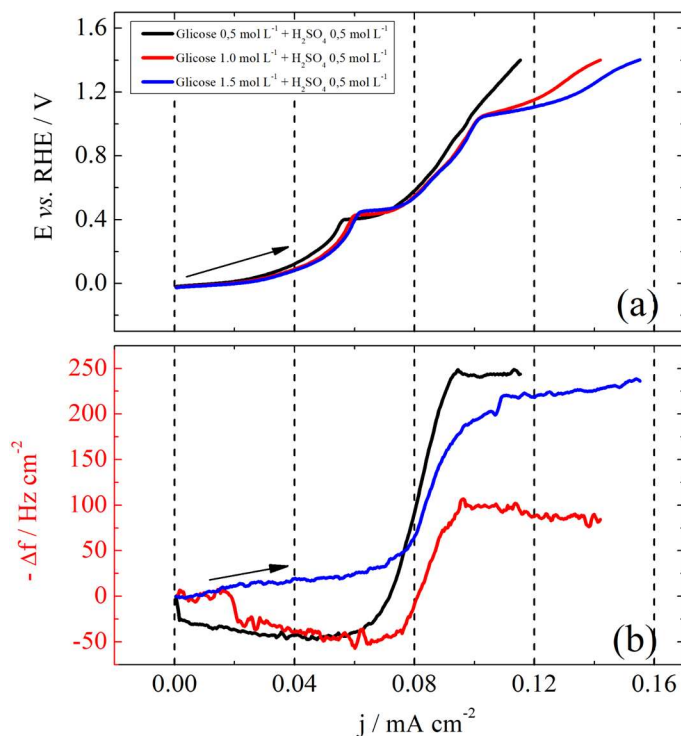


Figura 29: (a) Varredura galvanodinâmica lenta e (b) variação de frequência para diferentes concentrações de glicose em solução aquosa contendo $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodo de Pt/PANI da EQCN. $dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $dI/dt = 0,15 \text{ } \mu\text{A s}^{-1}$. Em preto, $[\text{glicose}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; em vermelho, $[\text{glicose}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e em azul, $[\text{glicose}] = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Comparativamente, percebe-se uma diferença de eletroatividade envolvendo moléculas orgânicas de diferentes tamanhos como foi o caso do ácido fórmico e da glicose. Como o eletrodo recoberto com a superfície polimérica foi o mesmo utilizado nas análises envolvendo ambas as moléculas, pode-se inferir que, os sítios disponíveis na superfície do eletrodo são menores que o tamanho das moléculas de glicose e assim, não conseguem permitir a adsorção da substância para a ocorrência da reação de eletro-oxidação. No entanto, os sítios permitem a adsorção das moléculas de ácido fórmico devido ao menor tamanho dessas moléculas. Portanto, nas condições experimentais adotadas, o eletrodo de Pt/PANI obtido tem uma eficiência maior em reações de eletro-oxidação de moléculas orgânicas menores que a glicose.

5. Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que a dinâmica oscilatória da reação de eletro-oxidação de glicose depende criticamente do tipo do eletrodo utilizado e da concentração adotada. Sobre platina, observou-se oscilações de potencial $[\text{glicose}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito

alcalino de $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Essas oscilações se mantiveram estáveis por um período de tempo considerável e a variação de frequência do sistema estava em fase com cada uma das oscilações. Em eletrólito ácido de $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ apesar da dinâmica oscilatória estar presente na solução de $[\text{glicose}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, ela não se manteve estável, assim como o perfil de variação de frequência que não indicou um comportamento reprodutível.

Em ouro, a dinâmica oscilatória foi observada em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de glicose em eletrólito alcalino de $[\text{KOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. No entanto, a estabilidade das oscilações e da variação de frequência não foi observada.

Utilizando-se eletrodo de Pt modificado com PANI, observou-se uma eletroatividade significativa em moléculas orgânicas menores que a glicose, como é o caso do ácido fórmico. No entanto, nas reações de eletro-oxidação da glicose em meio ácido, não há indícios dos efeitos catalíticos do eletrodo de Pt/PANI. Esse resultado pode indicar que o filme de PANI produzido não permite a passagem de moléculas orgânicas com tamanhos maiores pelos seus poros, como é o caso da glicose.

Esses resultados obtidos experimentalmente podem sugerir e corroborar com a existência de mecanismos distintos de eletro-oxidação da glicose sobre superfícies de Pt e Au em que o envenenamento da superfície pode estar relacionado aos intermediários de cada um dos processos. Sobre platina, a oxidação ocorre pela adsorção das moléculas de glicose diretamente na superfície, enquanto, em ouro, a oxidação da glicose ocorre sobre as espécies oxigenadas formadas.

6. Referências

- 1 KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 13, n. 9, p. 2430–2440, 2009.
- 2 TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, São Paulo, v. 12, n. 3, p. 268-272, 1989.
- 3 WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 538, 2000.
- 4 TICIANELLI, E. A.; DEROUIN, C. R.; REDONDO, A.; SRINIVASAN, S. Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 135, p. 2209, 1988.

- 5 VIGIER, F.; ROUSSEAU, C.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, New York, v. 40, p. 111-121, 2006.
- 6 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**, Amsterdam, v. 23, p. 123-130, 2020.
- 7 KRISCHER, K.; VARELA, H. Oscillations and other dynamic instabilities. *In*: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. Chichester: John Wiley. 2003. p. 679-701.
- 8 PERINI, N. **Eletrocatálise em regime oscilatório: eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas em eletrodos bimetálicos de platina**. 2015. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- 9 LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHAMG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D. P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 155, n. 2, p. 95-110, 2006.
- 10 TANG, Z.; LU, G. High performance rare earth oxides LnO_x (Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr and Nd) modified Pt/C electrocatalysts for methanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 162, n. 2, p. 1067-1072, 2006.
- 11 DELMONDE, M. V. F.; SALLUM, L. F.; PERINI, N.; GONZALEZ, E. R., SCHÖEGL, R.; VARELA, H. The electrocatalytic efficiency of the oxidation of small organic molecules under oscillatory regime. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 120, n. 39, p. 22365-22376, 2016.
- 12 LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A.; VARELA, H. Potential oscillations in a proton exchange membrane fuel cell with a Pd-Pt/C anode. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 196, n. 1, p. 84-89, 2011.
- 13 NOGUEIRA, J. A.; LOPES, P. P.; MARKOVIC, N. M.; VARELA, H. Active electrochemical interfaces stabilized through self-organized potential oscillations. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 121, p. 106253, 2020.
- 14 KOPER, M. T. M.; SLUYTERS, J. H. Electrochemical oscillators: their descriptions through a mathematical model. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 303, n. 1-2, p. 73-94, 1991.
- 15 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.
- 16 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 temperatura fuel cells: Fundamentals and recent advancements**. Weinheim: Wiley- VCH. 2017, p. 145-163.

- 17 VARELA, H. **Spatiotemporal pattern formation during electrochemical oxidation of hydrogen on platinum.** 2003. 170 f. Tese (Doutorado)- Freie Universität Berlin, Berlin, 2003.
- 18 CAPON, A.; PARSONS, R. The oxidation of formic acid at noble metals electrodes: I. Review of previous work. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 44, n. 1, p. 1-7, 1973.
- 19 BARD, A.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods fundamentals and applications.** 2.ed. Hoboken: John Wiley. 2001.
- 20 KOPER, M. T. M. The theory of electrochemical instabilities. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 37, n. 10, p. 1771-1778, 1992.
- 21 BONNEFONT, A.; KOSTECKI, R.; MCLARNON, F.; ARRAYET, J. C.; SERVANT, L.; ARGOUA, F. In situ atomic force microscopy imaging of electrodeposition of mixed layers of copper/cuprous oxide. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 146, n. 11, p. 4101-4104, 1999.
- 22 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 TiO_x/ Ti. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 53, n. 16, 5186-5194, 2008.
- 23 LEVIE, R. On the electrochemical oscillator. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 25, n. 2, 257-273, 1970.
- 24 LEVIE, R. On some electrochemical oscillators at the mercury | water interface. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 552, 223-229, 2003.
- 25 KARIUKI, S.; DEWALD, H. D. Current oscillations in the reduction of indium (III) and gallium (III) in dilute chloride and nitrate solutions at the dropping mercury electrode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 43, p. 701-704, 1998.
- 26 KARIUKI, S.; DEWALD, H. D.; THOMAS, J.; ROLLINS, R. W. Current oscillations of indium (III) at a dropping mercury electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 486, n. 2, p. 175-180, 2000.
- 27 TOGHILL, K. E.; COMPTON, R. G. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: a perspective and an evaluation. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 5, p. 1246-1301, 2010.
- 28 ZHANG, L. J.; XIE, Q. J.; YAO, S. Z. EQCM study on the potential oscillations during galvanostatic oxidation of glucose, galactose and ethanol. **Acta Physico-Chimica Sinica**, Peking, v. 21, p. 977-981, 2005.
- 29 KOKOH, K. B.; LEGER, J. M.; BEDEN, B.; LAMY, C. "On- line" chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of D-glucose on Pt, Au and adatoms modified Pt electrodes - Part I acid and neutral medium. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 37, n. 8, p. 1333-1342, 1992.

- 30 KOKOH, K. B.; LEGER, J. M.; BEDEN, B.; HUSER, H.; LAMY, C. "On- line" chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of D- glucose on pure and adatoms modified Pt and Au electrodes - Part II alkaline medium. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 37, n. 11, p. 1909-1918, 1992.
- 31 HSIAO, M. W.; ADZIC, R. R.; YEAGER, E. B. The effects of adsorbed anions on the oxidation of D- glucose on gold single crystal electrodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 37, n. 2, p. 357-363, 1992.
- 32 BONFATTI, F.; FERRO, S.; LAVEZZO, F.; MALACARNE, M.; LODI, G.; DEBATTISTI, A. Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate role of the electrode material. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 146, p. 2175-2179, 1999.
- 33 GALATO, D. **Estudo eletroquímico da oxidação da glicose, eletrossíntese e análise de gliconato de zinco**. 1998. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.
- 34 VASSILYEV, Y. B.; KHAZOVA, O. A.; NIKOLAEVA, N. N. Kinetics and mechanism of glucose electrooxidation on different electrode-catalyst. part 1: adsorption and oxidation on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 196, n.1, p. 105-125, 1985.
- 35 HOLADE, Y.; SERVAT, K.; NAPPORN, T. W; KOKOH, K. B. Selective nanomaterials for glucose-to-gluconate oxidation in an electrochemical energy converter: cogenerating organic electrosynthesis. **ECS Transactions**, Philadelphia, v. 77, n. 11, p. 1547-1557, 2017.
- 36 BEDEN, B.; LARGEAUD, F.; KOKOH, K. B. Fourier transform infrared reflectance spectroscopic investigation of the electrocatalytic oxidation of D-glucose: Identification of reactive intermediates and reaction products. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 41, n.5, p. 701-709, 1996.
- 37 BOLZAN, A. E.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. On the electrochemical oxidation of glucose: identification of volatile products by on-line mass spectroscopy. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 134, p. 3052-3058, 1987.
- 38 ERNST, S.; HEITBAUM, J.; HAMANN, C. H. The electrooxidation of glucose in phosphate buffer solutions: Kinetics and reaction mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 84, n. 1, p. 50-55, 1980.
- 39 CAPON, A.; PARSONS, R. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes. 1. review of previous work. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 44, n. 1, p. 1-7, 1973.
- 40 CAPON, A.; PARSONS, R. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes. 2. comparison of behavior of pure electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 44, n. 2, p. 239-254, 1973.

- 41 CAPON, A.; PARSONS, R. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes. 3. intermediates and mechanism on platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 45, n. 2, p. 205-231, 1973.
- 42 MIKI, A.; YE, S.; OSAWA, M. Surface-enhanced ir absorption on platinum nanoparticles: an application to real-time monitoring of electrocatalytic reactions. **Chemical Communications**, London, n. 14, p. 1500-1501, 2002.
- 43 CHEN, Y. X.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Bridge-bonded formate: active intermediate or spectator species in formic acid oxidation on a Pt film electrode. **Langmuir**, Washington, v. 22, n. 25, p. 10399-10408, 2006.
- 44 PERALES-RONDON, J. V.; BRIMAUD, S.; SOLLA-GULLON, J.; HERRERO, E.; BEHM, R. J.; FELIU, J. M. Further insights into the formic acid oxidation mechanism on platinum: pH and anion adsorption effects. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 180, p. 479-485, 2015.
- 45 VARELA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Técnica *in situ* de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 5, p. 664-679, 2000.
- 46 CZANDERMA, A.; LU, C. Applications of piezoelectric quartz crystal microbalances. **Methods and Phenomena**, New York, v.7, 1984.
- 47 SAUERBREY, G. Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung. **Zeitschrift für Physik**, Berlin, v. 155, n. 2, p. 206-222, 1959.
- 48 ZHANG, M. J.; WILDE, C. P. The influence of organic adsorbates on the UPD process. Oxidation of formic acid at UPD lead-modified platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 390, n. 1-2, p. 59-68, 1995.
- 49 CHENG, S. L.; WU, B. L.; CHA, C. S. An EQCM investigation of oxidation of formic acid at gold electrode in sulfuric acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 431, n. 2, p. 243-247, 1997.
- 50 INZELT, G.; KERTESZ, V. Effect of poly(aniline) pseudocapacitance on potential and EQCM frequency oscillations arising in the course of galvanostatic oxidation of formic acid on platinum. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 42, n. 2, p. 229-335, 1997.
- 51 WILDE, C. P.; ZHANG, M. J. Chemisorption and oxidation of methanol at polycrystalline Pt in acid solutions. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 39, n. 3, p. 347-354, 1994.
- 52 SHIMAZU, K.; KANEDA, K.; KITA, H. Structure analysis of adsorbed layers formed from methanol on platinum electrodes with an electrochemical quartz crystal microbalance. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v. 67, n. 8, p. 2069-2074, 1994.
- 53 MALINAUSKAS, A. Electrocatalysis at conducting polymers. **Synthetic Metals**, Lousanne, v. 107, n. 2, p. 75-83, 1999.

54 HAQUE, I.; BANO, K. Electropolymerization of aniline (*Review*). **Science International**, Lahore, v. 20, p. 97-106, 2008.

55 BARMAN, T.; PAL, A. R. Contradictory ageing behaviour and optical property of iodine doped and H₂SO₄ doped pulsed DC plasma polymerized aniline thin films. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 24, p.71-78, 2013.

56 DALMOLIN, C. **Preparação e caracterização de eletrodos de polímeros condutores sobre carbono vítreo reticulado (RCV) para aplicação em baterias secundárias**. 2006. 144 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

57 WEI, Y.; KESYIN, F. H.; GUANG-WAY, J. A Study of Leucoemeraldine and the Effect of redox reactions on the molecular weight of chemically prepared polyaniline. **Macromolecules**, Washington v. 27, n. 2, p. 518-525, 1994.

58 GENIÉS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: a historical survey. **Synthetic Metals**, Lousanne, v. 36, n. 2, p. 139-182, 1990.

59 HEINZE, J.; FRONTANA-URIBE, B. A.; LUDWIGS, S. Electrochemistry of conducting polymers - persistent model and new concepts. **Chemical Reviews**, Washington, v. 110, n. 8, p. 4724-4771, 2010.

60 MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers (nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 40, n. 14, p. 2581-2590, 2001.

61 LABORDE, H.; LÉGER, J. -M.; LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of methanol and C1 molecules on highly dispersed electrodes Part 1: Platinum in polyaniline. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 24, p. 219-226, 1994.

62 VENANCIO, E. C.; NAPPORN, T. W.; MOTHEO, A. J. Electro-oxidation of glycerol on platinum dispersed in polyaniline matrices. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 47, n. 9, p. 1495-1501, 2002.

63 PLANES, G. A.; RODRIGUEZ, J. L.; PASTOR, E.; BARBERO, C. Evidence of a free Pt surface under electrodeposited polyaniline (pani) films: co adsorption and methanol oxidation at pani/ pt without metal particles. **Langmuir**, Washington DC, v. 19, n. 20, p. 8137-8140, 2003.

64 GHOLAMIAN, M.; SUNDARAM, J.; CONTRACTOR, A. Q. Oxidation of formic acid at polyaniline-coated and modified-polyaniline-coated electrodes. **Langmuir**, Washington, v. 3, n. 5, p. 741-744, 1987.

65 BEDEN, B.; HAHN, F.; LÉGER, J. -M.; LAMY, C.; PERDRIEL, C. L.; TACCONI, N. R.; LEZNA, R. O.; ARVIA, A. J. Electromodulated infrared spectroscopy of methanol electrooxidation on electrodispersed platinum electrodes: Enhancement of reactive intermediates. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 301, n. 1-2, p. 129-138, 1991.

- 66 VARELA, H.; TORRESI, R. M.; BUTTRY, D. A. Study of charge compensation during the redox process of self-doped polyaniline in aqueous media. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 11, n. 1, p. 32-38, 2000.
- 67 TIAN, M.; CONWAY, B. E. Electrocatalysis in oscillatory kinetics of anodic oxidation of formic acid: At Pt; nanogravimetry and voltammetry studies on the role of reactive surface oxide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 616, n. 1-2, p. 45-56, 2008.
- 68 STILWELL, D. E.; PARK, S. M. Electrochemistry of conductive polymers iii: some physical and electrochemical properties observed from electrochemically grown polyaniline. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 135, p. 2491-2496, 1988.
- 69 FERREIRA, G. C. A. **Efeito do ânion TFMSA na eletro-oxidação oscilatória de metanol sobre platina**. 2012. 53 f. Tese (Monografia para conclusão de curso na Graduação) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 70 DOS SANTOS, V. P.; TREMILIOSI-FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 856-863, 2001.
- 71 ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; SHARP, W. B. A. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 43, n.1, p. 9-36, 1973.
- 72 CLAVILIER, J.; ARMAND, D.; WU, B. L. Electrochemical study of the initial surface condition of platinum surfaces with (100) and (111) orientations. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 135, n. 1, p. 159-166, 1982.
- 73 CHRIST, J. M.; STAUB, C. B.; RICHARDS, R.; DINH, H. N. Adsorption characteristics of perfluorosulfonic acid membrane decomposition products on a platinum electrode: an eqcm study. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 165, n. 13, p. 1103-1109, 2018.
- 74 WILDE, C. P.; ZHANG, M. Oxidation of glucose at electrodeposited platinum electrodes in alkaline solution. **Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions**, London, v. 89, n. 2, p. 385-389, 1993.
- 75 SANTOS, M. C.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S. Study of anion adsorption on polycrystalline Pt by electrochemical quartz crystal microbalance. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 2, n. 10, p. 692-696, 2000.
- 76 WATANABE, M.; UCHIDA, H.; IKEDA, N. Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper ad-atoms on gold and platinum electrodes part I. adsorption of anions in sulfuric acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 380, n. 1-2, p. 255-260, 1995.

- 77 GLOAGUEN, F.; LÉGER, J.; LAMY, J. An electrochemical quartz crystal microbalance study of the hydrogen underpotential deposition at a Pt electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 467, n. 1-2, p. 186-192, 1999.
- 78 SHIMAZU, K.; KITA, H. In situ measurements of water adsorption on a platinum electrode by an electrochemical quartz crystal microbalance. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 341, n. 1-2, p. 361-367, 1992.
- 79 VASSILYEV, Y. B.; KHAZOVA, O. A.; NIKOLAEVA, N. N. Kinetics and mechanism of glucose electrooxidation on different electrode-catalyst: part II: effect of the nature of the electrode and the electrooxidation mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 196, n. 1, p. 127-144, 1985.
- 80 FERREIRA, G. C. A. **Instabilidades cinéticas e atuadores eletroquímicos: eletro-oxidação de glicose e efeitos volumétricos em eletrodos modificados**. 2018. 128 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.
- 81 XIA, S. J.; BIRSS, V. I. A multi- technique study of compact and hydrous Au oxide growth in 0.1 M sulfuric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 500, n. 1-2, p. 562-573, 2001.
- 82 GORDON, J. S.; JOHNSON, D. C. Application of an electrochemical quartz crystal microbalance to a study of water adsorption at gold surfaces in acidic media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 365, n. 1-2, p. 267-274, 1994.
- 83 JUSYS, Z.; BRUCKENSTEIN, S. Electrochemical quartz crystal microgravimetry of gold in perchloric and sulfuric acid solutions. **Electrochemical And Solid-State Letters**, Pennington, v. 1 n. 2, p. 74, 1998.
- 84 BURKE, L. D.; NUGENT, P. F. The electrochemistry of gold: I the redox behaviour of the metal in aqueous media. **Gold Bulletin**, Heidelberg, v. 30, p. 43-53, 1997.
- 85 BURKE, L. D.; NUGENT, P. F. The electrochemistry of gold: II the electrocatalytic behaviour of the metal in aqueous media. **Gold Bulletin**, Heidelberg, v. 31, p. 39-50, 1998.
- 86 PASTA, M.; LAMANTIA, F.; Cui, Y. Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 55, n. 20, p. 5561-5568, 2010.
- 87 TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. 2.ed.. São Paulo: Edusp, 2005.
- 88 WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.
- 89 TOMINAGA, M.; NAGASHIMA, M.; NISHIYAMA, K.; TANIGUCHI, I. Surface poisoning during electrocatalytic monosaccharide oxidation reactions at gold electrodes in

alkaline medium. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 9, n. 8, p. 1892-1898, 2007.

90 STIWELL, D. E.; PARK, S. -M. Electrochemistry of conductive polymers iii: some physical and electrochemical properties observed from electrochemically grown polyaniline. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 135, n. 10, p. 2491-2496, 1988.

91 POURNAGHI-AZAR, M. H.; HABIBI, B. Electropolymerization of aniline in acid media on the bare and chemically pre-treated aluminum electrodes. A comparative characterization of the polyaniline deposited electrodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 52, n. 12, p. 4222-4230, 2007.

92 ABD EL-MOGHNY, M. G.; ALALAWY, H. H.; MOHAMMAD, A. M.; MAZHAR, A. A.; EL-DEAB, M. S.; EL-ANADOULI, B. E. Conducting polymers inducing catalysis: Enhanced formic acid electro-oxidation at a Pt/ polyaniline nanocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 42, n. 16, p. 11166-11176, 2017.

93 CHEN, W. -C.; WEN, T. -C.; GOPALAN, A. Negative capacitance for polyaniline: an analysis via electrochemical impedance spectroscopy. **Synthetic Metals**, Lousanne, v. 128, n. 2, p. 179-189, 2002.

94 MOULTON, S. E.; INNIS, P. C.; KANE-MAGUIRE, L. A. P.; NGAMMA, O.; WALLACE, G. G. Polymerisation and characterisation of conducting polyaniline nanoparticle dispersions. **Current Applied Physics**, Amsterdam, v. 4, n. 1-2, p. 402-406, 2004.

95 FERREIRA, G. C. A.; KHALID, M.; NAPPORN, T. W.; TORRESI, R. M.; VARELA, H. Surface and volumetric phenomena on polyaniline-supported electrocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 125, n. 47, p. 26073-26083, 2021.

96 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 ptn intermetallic surfaces. **ChemPhysChem**, Weinheim, v. 15, n. 9, p. 1753-1760, 2014.

97 FANG, L.; LIANG, B.; YANG, G.; HU, Y.; ZHU, Q.; YE, X. A needle-type glucose biosensor based on PANI nanofibers and PU/E-PU membrane for long-term invasive continuous monitoring. **Biosensors and Bioelectronics**, Oxford, v. 97, p. 196-202, 2017.