Adriano Lopes Santos

# $\begin{array}{c} Estudo \ Nanogravim {{\acute e}trico} \ da \ Influência \\ do \ {{ \hat A}nion} \ BF_4^- \ em \ Eletrocat {{ \acute a}lise } \end{array}$

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos para obtenção do título de Mestre em Ciências (Programa de Química; Área de Concentração: Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

São Carlos, Abril de 2010.

Dedico com amor e gratidão este trabalho à minha família, sendo de maneira especial à minha mãe, Maria José. Também de maneira especial, dedico com muito amor este trabalho à minha namorada, Danielly. Dedico ainda, ao meu pai, Gilberto (in-memoriam).

### Agradecimentos

À Deus, Único, pelo que há de mais belo, o dom da vida.

Ao orientador e amigo, Prof. Dr. Hamilton Varela, a quem guardo profunda admiração, pela excelente orientação e pela grande amizade.

À minha mãe, Maria José, de maneira extremamente especial, minha fortaleza, minha inspiração, pelo apoio sem cessar e por possibilitar tudo o que tenho de bom em minha existência.

À minha família, João e Lea; Ana, Eduardo, Victor e Bárbara; Márcia e Mariana; Rosária, César, Gabriela e Guilherme; Danilo, Ana Paula e Giovana; Daniel e Érika; por todo o apoio incondicional, amizade primeira.

Á minha namorada Danielly, meu amor, minha companheira, meu sentido, pelo apoio constante, pelo amor e carinho, pela compreensão, pelo aprendizado, e por simplesmente estar sempre ao meu lado.

À minha família por escolha, Dionísio, Clarice e César, por todo o carinho com que me acolheram.

Ao grande amigo Miguel, pelo companheirismo e pelo apoio constante.

Ao Ms. Elton Sitta, pela revisão desse texto, por todo apoio e aprendizado de eletroquímica durante o mestrado, pelas fotos e figuras utilizadas nesse texto, e pela grande amizade.

Ao Ms. Raphael Nagao, pela revisão desse texto, de maneira especial pelo auxílio na concepção e no decorrer desse trabalho com ânions, pelo companheirismo e pelas discussões científicas em laboratório, e também pela grande amizade.

Ao Bel. Leandro Bisanha pela revisão desse texto e pela grande amizade, desde os tempos de graduação.

Aos amigos, Alexandre, Juliana, André, Denis, Yone, Gustavo, Mariana, Marina e Tatiana, pessoas que me demonstram com alegria a cada dia o real valor da amizade, irmãos que ganhei.

Aos amigos com os quais tive o prazer de trabalhar e aprender bastante em laboratório, além de proporcionarem um ótimo ambiente de trabalho Hyrla, Paulo Alberto, Bruno, Emerson, Melke, Cristiane e Andressa. E também aos agregados do laboratório Marcelo e Melissa, e Édson.

Aos amigos de longa data, Rafael, Douglas, Ana Carolina, Bernard, Laura Beatriz e Cássio, pela grande e duradoura amizade, por todo o apoio.

À toda equipe de técnicos e profissionais do IQSC, sendo de maneira especial a Valdecir e Maristela, todos que sempre apoiaram bastante o trabalho sério, ajudando sempre que possível.

Ao Prof. Dr. Juan Miguel Feliu pelas proveitosas discussões científicas.

Ao Ms. Gustavo Metzker, à Prof. Dr. Ana Rita e ao Ms. Rodolfo Carapelli, pela possibilidade de realização dos experimentos com a técnica de EAAGH.

Ao Instituto de Química de São Carlos e à Universidade de São Paulo, pela excelente infra-estrutura disponível, dando totais condições para uma formação completa e amadurecimento do estudante que pertence a essa comunidade.

À FAPESP, pelo apoio financeiro; processo número 07/06037-2.

#### Resumo

Em tempos nos quais a sociedade se volta a reflexões sobre questões climáticas e energéticas, células a combustível surgem como uma alternativa promissora no âmbito das políticas que visam o desenvolvimento sustentável. Nesse sentido, há ainda desafios a serem superados nas esferas fundamental e aplicada. Entender o papel das espécies presentes no eletrólito de suporte é fundamental em tal descrição. Especificamente no caso de ânions dissolvidos no eletrólito, o papel mais comumente atribuído é o de inibir o processo eletrocatalítico de interesse, por meio do bloqueio de sítios superficiais. No entanto, atribui-se recentemente ao ânion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> um efeito diverso; o aumento dos valores de corrente de eletro-oxidação em baixos potenciais. Apresenta-se na presente dissertação, um estudo sistemático deste processo, empregando a técnica da nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo (NECQ), em conjunto com técnicas eletroquímicas tradicionais. Tal estudo revelou a ocorrência de diferenças notáveis nos perfis voltamassométricos do sistema eletroquímico quando da adição de pequenas quantidades do reagente HBF<sub>4</sub>. Tais diferenças têm caráter bastante especial, uma vez que nos perfis voltamétricos não são observadas diferenças marcantes nos valores de corrente entre o sistema eletroquímico com a adição de pequenas quantidades do reagente HBF<sub>4</sub> e o sistema eletroquímico sem a adição desse reagente. À partir dos métodos utilizados e das evidências experimentais observadas, é possível inferir que o comportamento peculiar até então atribuído ao HBF4 na verdade resulta de uma contaminação com o semimetal arsênio, apesar de o rótulo do fabricante não informar sobre a possibilidade da ocorrência de traços do semimetal.

Palavras-chave: Ânions. Eletrocatálise. Nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo.

#### Abstract

In times where the society turns its reflections on climate and energy questions, fuel cells appear as a promising alternative for the policies aimed at sustainable development. In this sense, there are still challenges to overcome in fundamental and applied levels. Understand the role of species in the supporting electrolyte is crucial in such a description. Specifically in the case of anions dissolved in the electrolyte, the most commonly assigned role is to inhibit the electrocatalytic process of interest, through blockade of surface sites. However, to the anion  $BF_4^{-}$  is recently attributed a diverse effect, the increase of the current values of electro-oxidation at low potentials. It is presented in this dissertation, a systematic study of this process, using the technique of the electrochemical quartz crystal nanobalança (EQCN), combined with traditional electrochemical techniques. This study revealed the occurrence of remarkable differences in the voltamassometric profiles of the electrochemical system when adding small amounts of reagent HBF<sub>4</sub>. Such differences are special features, since in the voltammetric profiles marked differences are not observed in current values between the electrochemical system with or without the addition of small amounts of reagent HBF<sub>4</sub>. On the basis of methods utilized and the experimental evidence observed, it is possible to infer that the peculiar behavior previously attributed to HBF<sub>4</sub> actually results from a semimetal contamination with arsenic, although the manufacturer's label gives no information about the occurrence of traces of the semimetal.

Keywords: Anions. Electrocatalysis. Electrochemical quartz crystal nanobalance.

## Lista de Figuras

<i>Figura 10</i> : Essencialmente os mesmos dados observados na figura anterior, porém com a normalização dos valores de variação de massa feito no limite positivo de varredura
<i>Figura 11</i> : Efeito do pré-tratamento na voltametria cíclica. Em preto o sistema na ausência de HBF <sub>4</sub> (AL) e em rosa o sistema com a adição de HBF <sub>4</sub> (AL) 0,125 molL <sup>-1</sup> no qual imediatamente antes da voltametria cíclica o eletrodo de trabalho se encontrou por 600 s polarizado no potencial igual a 0,05 V
<i>Figura 12</i> : Perfil de variação de massa na superfície do eletrodo <i>versus</i> o potencial durante o pré-tratameto (600 s polarizado em 0,05 V) e durante os primeiros ciclos após voltamétricos
<i>Figura 13</i> : Resposta da variação de massa na superfície do eletrodo <i>versus</i> o tempo durante o pré-tratamento (600 s polarizado em 0,05 V) e os primeiros ciclos voltamétricos
<i>Figura 14</i> : Efeito da variação da concentração do reagente HBF <sub>4</sub> (AL) no perfil de variação de massa na superfície do eletrodo <i>versus</i> carga durante a varredura positiva de potenciais de um voltamograma cíclico
<i>Figura 15</i> : Exemplo dos intervalos tomados para cálculo da massa à partir da lei de Faraday utilizando o perfil variação de massa <i>versus</i> carga, durante a varredura positiva de potenciais
<i>Figura 16:</i> Perfil voltamétrico sobre platina policristalina de 0,100 molL <sup>-1</sup> de ácido fórmico em 0,100 molL <sup>-1</sup> de ácido perclórico. Velocidade de varredura: 50 mVs <sup>-1</sup> . As setas em preto indicam o sentido da varredura de potencial
<i>Figura 17:</i> Varreduras positivas de potenciais de voltamogramas cíclicos para determinadas concentrações do reagente HBF <sub>4</sub> da marca <i>Sigma-Aldrich</i> no sistema Pt HClO <sub>4</sub> , HCOOH. Velocidade de varedura: 50 mVs <sup>-1</sup>
<i>Figura 18:</i> Varreduras negativas de potenciais de voltamogramas cíclicos para determinadas concentrações do reagente HBF <sub>4</sub> da marca <i>Sigma-Aldrich</i> no sistema Pt HClO <sub>4</sub> ,HCOOH. Velocidade de varredura: 50 mVs <sup>-1</sup>
<i>Figura 19:</i> Correntes associadas aos potenciais de pico da varredura positiva de potenciais <i>versus</i> a concentração de HBF <sub>4</sub> adicionada. Pico I: correntes em 0,58 V; Pico II: correntes em 0,88 V. No <i>inset</i> a visão aproximada da região de correntes do Pico II
<i>Figura 20:</i> Cronoamperometria para o sistema na ausência de HBF <sub>4</sub> (em laranja) e na presença do mesmo em vermelho escuro. No <i>inset</i> , a programação utilizada para obtenção das curvas apresentadas

*Figura 35:* Varreduras negativas de potenciais de voltamogramas cíclicos para as mesmas concentrações do reagente HBF<sub>4</sub>  $(0,100 \text{ molL}^{-1})$  no sistema Pt|HClO<sub>4</sub>, HCOOH, sendo de marcas diferentes o reagente HBF<sub>4</sub> utilizado.

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores do coeficiente <i>M/n</i> nos intervalos de carga considerados na <i>Figura 152</i>
---

# Sumário

Resumov
Abstractvi
Lista de Figurasvii
Lista de Tabelasxi
<b>1. Introdução</b>
1.A. O papel dos ânions em eletrocatálise2
<b>1.B. Nanobalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo</b> 6
1.C. Objetivos
2. Parte Experimental
Eletrodos10
Eletrólito, cela eletroquímica e vidraria10
Procedimento eletroquímico e nanogravimétrico13
Estratégia experimental13
<b>3. Resultados e Discussão</b>
3.A. Sigma-Aldrich15
3.A.1. Nanobalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo15
3.A.2 Eletro-Oxidação de ácido fórmico24
<b>3.B.</b> Strem Chemicals
3.B.1. Nanobalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo
Adriano Lopes Santos

3.B.2. Eletro-oxidação de ácido fórmico	
3.C. Eletrólise	45
3.D. Discussão	47
4. Considerações Finais	53
5. Referências Bibliográficas	55

## 1. Introdução

Em vista do atual contexto no qual a sociedade se encontra inserida desde meados do século XX, principalmente no que diz respeito à consciência ambiental e a necessidade de fontes alternativas de energia, células a combustível<sup>1,2</sup> vêm sendo intensamente estudadas ao longo dos anos. Graças ao potencial energético intrínseco à oxidação de hidrogênio e de pequenas moléculas orgânicas e à versatilidade das aplicações, os estudos nessa área, envolvem diferentes disciplinas. Nesse contexto, o metal platina é indubitavelmente o melhor catalisador para a grande maioria das reações em células a combustível de baixas temperaturas, sendo um ótimo sistema-modelo para o entendimento de processos catalíticos.

Além da molécula em si, a velocidade da reação de eletro-oxidação depende de vários fatores tais como o material do eletrodo, temperatura, natureza e concentração do eletrólito, entre outros. Especificamente, porém, para o avanço no entendimento da aplicação de células a combustível, além do estudo direto já na presença das moléculas a serem oxidadas, estudos preliminares se fazem necessários para uma descrição acurada da interface sólido/líquido. Nesse sentido, entender o papel das espécies presentes no eletrólito de suporte é fundamental em tal descrição.

Especificamente no caso de ânions dissolvidos no eletrólito, o papel mais comumente atribuído é o de inibir o processo eletrocatalítico de interesse, por meio do bloqueio de sítios superficiais. O ânion tetrafluorborato,  $BF_4^-$ , tem sido referido como um caso particular<sup>3</sup> em comparação com o comportamento usual, aumentando consideravelmente a velocidade da reação de oxidação de metanol em um dado intervalo de potenciais.

Tal comportamento é inusitado e motivador para um estudo ainda mais aprofundado sobre o real papel do ânion  $BF_4^-$  em eletrocatálise. Para tanto, técnicas não puramente eletroquímicas são uma boa alternativa, pois permitem acesso à investigação de novas grandezas e características de um sistema eletroquímico. Dentre estas técnicas, a técnica da nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo (NECQ)<sup>4</sup>, a qual mede variações de massa na ordem de nanogramas na superfície do eletrodo, em conjunto com técnicas eletroquímicas tradicionais, pode trazer contribuições para o entendimento da ocorrência de tal processo catalítico.

#### 1.A. O papel dos ânions em eletrocatálise

Tanto na função de eletrólito de suporte ou no papel de inibidor de reação, os ânions adicionados a um sistema eletroquímico costumam estar associados à diminuição das correntes observadas anteriormente à sua adição <sup>1,5-11</sup>. Na *Figura 1* é possível notar claramente o efeito da adsorção de ânions em uma superfície de platina policristalina apenas no eletrólito de suporte (a) e após a adição de metanol (b).



*Figura 1*: Voltamogramas cíclicos em platina policristalina para diferentes ânions, inerentes ao eletrólito de suporte. Sem (a) e com (b) a adição de  $0,5 \text{ molL}^{-1}$  de metanol. Velocidade de varredura de potenciais: 50 mVs<sup>-1</sup>. Figura reproduzida da referência 6.

Na parte (a) da *Figura 1*, observa-se que a adição de diferentes ânions resulta na supressão da carga na região de hidrogênio (acima, região de potenciais entre 0,05 e ~ 0,35 V), de acordo com a ordem de força de adsorção de cada ânion especificamente. Essa ordem é de acordo com o esperado para os ânions mais utilizados e estudados em eletroquímica<sup>5</sup>:  $F^- < ClO_4^-$ 

 $< SO_4^{2-} < CI^- < Br^- < \Gamma$ . Ou seja, dentre os ânions mais estudados, o fluoreto é o que menos se adsorve e o iodeto é o que mais se adsorve, podendo realizar ligações químicas diretas com a superfície eletródica, resultando em uma concentração iônica na superfície do metal que excederia aquela que fosse composta apenas por interações puramente eletrostáticas. Essa ordem de adsorção específica é regida pela energia de solvatação intrínseca a cada espécie aniônica. Quanto maior a energia de solvatação, mais fracamente determinado ânion se adsorve na superfície eletródica.

Segue-se a mesma tendência quando é observada a região de formação de óxidos, na *Figura 1*, região no intervalo de potenciais entre ~ 0,80 V e o limite positivo de varredura. De acordo com a ordem de inibição da superfície eletródica  $ClO_4^- < SO_4^{2-} < Cl^-$ , também se observa que quando estes ânions são adicionados no sistema eletroquímico a região de formação de óxidos passa a necessitar cada vez mais de potenciais mais altos para vir a tona, de acordo também com o trabalho de Schmidt<sup>9</sup>. E de maneira geral, para a *Figura 1* (a) pode-se dizer ainda que se observa um alongamento da região da dupla camada, na medida em que são adicionados ânions que mais fortemente se adsorvem na superfície eletródica.

Com relação à parte (b) da mesma figura, observa-se a mesma tendência com relação a adição de ânions, ou seja, a inibição da catálise de acordo com a força de adsorção intrínseca a cada um dos ânions adicionados. De maneira que o ânion que bloqueia menos a superfície com relação à eletrocatálise de metanol é o perclorato, permitindo correntes de eletro-oxidação elevadas, e o ânion que mais bloqueia a superfície com relação à catálise é o cloreto, dentro os três apresentados na *Figura 1*.

A tendência mostrada na *Figura 1* parece não ocorrer para o caso do ânion tetrafluorborato. A partir de sua adição a um sistema eletroquímico, este ânion parece causar considerável efeito catalítico, aumentando a taxa reacional de reações de eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas<sup>3,12-14</sup>. De acordo com o exemplificado na *Figura 2* para o caso do ácido fórmico.



*Figura 2*: Voltamogramas cíclicos. [NaCOOH]= 0,10 molL<sup>-1</sup>. (a) Curva cheia (tracejada) contêm solução [HClO<sub>4</sub>]= 0,48 molL<sup>-1</sup> (0,50 molL<sup>-1</sup>), [HBF<sub>4</sub>]=0,02 molL<sup>-1</sup> (0 molL<sup>-1</sup>). (b) Curva tracejada de (a) mas em uma escala diferente. Figura reproduzida da referência 14.

Na *Figura 2*, observa-se na curva cheia em (a) que, após a adição de 0,02 molL<sup>-1</sup> de ácido tetrafluorbórico, HBF<sub>4</sub>, em um sistema eletroquímico composto por 0,10 molL<sup>-1</sup> de acetato de sódio (NaCOOH, composto bastante semelhante ao ácido fórmico, HCOOH) e 0,48 molL<sup>-1</sup> de ácido perclórico HClO<sub>4</sub>, ocorre em baixos potenciais, até por volta de 650 mV, um aumento atípico no valor das correntes de eletro-oxidação em comparação com as correntes observadas para o mesmo sistema na ausência de HBF<sub>4</sub>. Não ocorrendo então a esperada inibição da catálise quando da adição de ânions BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, oriundos da dissociação do reagente HBF<sub>4</sub> adicionado, mesmo que estes ânions possuam força de adsorção maior que ânions perclorato (porém, menor que ânions sulfato) de acordo com o que é discutido por Angelucci et al.<sup>15</sup>

Tal aumento atípico na taxa reacional em baixos potenciais, segundo o modelo proposto pelos autores, ocorre devido ao favorecimento da formação de um complexo aniônico HBF<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> adsorvido na superfície do eletrodo, formado no seio da solução à partir da interação dos ânions  $BF_4^-$  com moléculas de água. Tal complexo possui a parcela OH<sup>-</sup> bastante reativa a qual é comumente encontrada em altos potenciais, e que é capaz de reagir com CO em potenciais mais

baixos. Desta maneira, limpando a superfície do veneno (para a oxidação de HCOOH) CO e aumentando a taxa de reação. De acordo com a seqüência de equações (1), (2) e (3):

$$BF_{4}^{-} \cdot mH_{2}O + nH_{2}O = BF_{3}OH^{-} \cdot pH_{2}O + (m + n - p - 1)H_{2}O + HF$$

$$Pt_{m}(BF_{3}OH^{-} \cdot nH_{2}O) + pH_{2}O + PtCO + (m + 1)Pt + CO_{2} + BF_{3} + (n + p - 1)H_{2}O + H_{3}O^{+} + 2e^{-}$$
(1)
(1)
(2)

$$4BF_3 + (6+3m)H_2O \rightarrow 3H_3O^+ + 3BF_4^-$$
$$\cdot mH_2O + B(OH)_3 \qquad (3)$$

Seguindo o mesmo raciocínio, os autores apontam também uma possível repulsão assimétrica entre diferentes ânions adsorvidos na superfície do eletrodo, deixando certos sítios de adsorção livres, de tal modo a promover o processo eletrocatalítico<sup>12</sup>.

De qualquer maneira, não há evidência experimental e muito menos ampla e indiscutível aceitação de tal modelo na comunidade científica. Sabe-se também que a partir de adições do ânion tetrafluorborato no sistema eletroquímico composto de ácido perclórico e platina policristalina somente, mudanças nos perfis voltamétricos não são adequadamente detectadas<sup>3</sup>.

Muito recentemente, e enriquecendo bastante a discussão em torno dos efeitos inerentes à adição do reagente HBF<sub>4</sub> em sistemas eletroquímicos, Angelucci<sup>15</sup> et al. estudaram o efeito da adição de HBF<sub>4</sub> no comportamento eletroquímico de superfícies de platina monocristalina. Baseados em estudos voltamétricos e nas características de identidade de adsorção específicas inerentes a monocristais, aliados a diversos experimentos, os autores sugeriram que o HBF<sub>4</sub> utilizado estava contaminado de fábrica por pequenas quantidades de arsênio, sendo esta a causa do aumento da atividade catalítica.

#### 1. B. Nanobalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo

A nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo (NECQ) é uma técnica *in situ* que permite observar a variação de massa na superfície eletródica, podendo dessa maneira contribuir para o entendimento de alguns processos eletroquímicos durante, por exemplo, uma voltametria cíclica. A técnica baseia-se no efeito piezoelétrico reverso apresentado por alguns materiais como o quartzo. Quando submetido a uma perturbação elétrica com determinadas características (amplitude e freqüência) o quartzo passa a vibrar de modo ressonante. Pode-se relacionar a freqüência de ressonância de um cristal com a massa depositada sobre o mesmo através da equação de Sauerbrey<sup>16</sup>:

$$\Delta f = -K\Delta m \tag{4}$$

na qual:  $\Delta f$  é variação de freqüência de ressonância,  $\Delta m$  a variação de massa e *K* a constante que inclui características do cristal e do meio reacional.

Assim, à medida que a massa na superfície do eletrodo aumenta a freqüência de oscilação diminui. Unindo a NECQ a técnicas clássicas em eletroquímica como voltametria cíclica e cronoamperometria é possível calcular, por exemplo, a razão carga/massa de espécies adsorvidas possibilitando inferência mais precisa sobre o mecanismo associado<sup>17</sup>.

Em termos de eletrocatálise, a nanobalança tem contribuído para a compreensão de processos eletroquímicos, como por exemplo no estudo da influência de ânions em sistemas eletroquímicos<sup>10,18</sup> ou em processos de eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas<sup>19-22</sup>. Mais especificamente, a nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo, foi utilizada recentemente para colaborar para o esclarecimento da ocorrência de voltamogramas cíclicos de alta ordem<sup>23-25</sup>. A *Figura 3* ajuda a caracterizar tal cenário.



*Figura 3*: Evolução no tempo para (a) potencial aplicado (*U*), (b) corrente (*I*), (c) variação de freqüência ( $\Delta f$ ), e (d) o potencial do eletrodo ( $\varphi$ ). Eletrólito: H<sub>3</sub>COH (0,1 molL<sup>-1</sup>) em HClO<sub>4</sub> aquoso (1 molL<sup>-1</sup>). Velocidade de varredura de potenciais: 50 mVs<sup>-1</sup>. Figura retirada da referência 19.

Em vez de perfis voltamétricos sem variação com o tempo, como os observados comumente, muitos sistemas eletroquímicos podem exibir uma resposta no perfil corrente *versus* potencial dependente dos ciclos seguintes. Quando este fenômeno ocorre se dá o nome de voltamogramas cíclicos de alta ordem. Com a nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo pôde-se observar que nenhuma especificidade cinética é necessária para a ocorrência desse fenômeno, uma vez que as medidas sugerem que não há diferença considerável na variação de freqüência na superfície eletródica na varredura positiva para ciclos de grandes (L) e baixas histereses (S) entre as varreduras positiva e negativa. De acordo com a *Figura 3*, uma vez que na parte (c) dessa figura não se observam diferenças nas variações de freqüência com antecedência para que ocorra um ciclo de grande histerese (L). Dessa forma, não havendo acúmulo de intermediários de reação durante os ciclos que se sucedem, como proposto por Schell e seus colaboradores, apesar de esses intermediários não serem perceptíveis eletroquimicamente (apenas por via indireta por meio da diminuição de sítios ativos). Se tais intermediários fossem se

acumulando ao longo dos ciclos na superfície eletródica, com a nanobalança essa variação ficaria evidente, seja por meio da parte (c) da *Figura 3*, ou por meio dos gráficos d*f*/d*t*, ao longo dos ciclos. Na parte (c) dessa figura observa-se que apenas durante a formação e redução de óxidos, quando o eletrodo alcança potenciais mais elevados (0,8 a 1,2 V) por conta da queda ôhmica, ocorre um salto diferenciado na variação de massa na superfície do eletrodo, nos demais as variações de massa são sempre uniformes, não havendo acúmulo de massa ao longo dos ciclos. Tais resultados foram interpretados como evidências experimentais em favor do mecanismo proposto previamente<sup>23</sup>, no qual nenhuma especificidade cinética da reação eletroquímica é necessária para que ocorram voltamogramas de alta ordem, sendo apenas um fenômeno relacionado com a interação entre os processos de formação de rugosidade/relaxação da superfície acoplados à queda ôhmica.

#### 1. C. Objetivos

O objetivo desta dissertação é contribuir para o esclarecimento do papel do ânion  $BF_4^-$  em processos eletrocatalíticos, por meio do uso da nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo (NECQ) em conjunto com técnicas eletroquímicas tradicionais como voltametria cíclica e cronoamperometria.

Foi realizado um estudo com ácido fórmico para confirmar o que vem sendo observado na literatura e analisou-se o comportamento do processo catalítico após a adição de HBF<sub>4</sub>, além de ter sido realizado um estudo fundamental visando à análise do impacto da adição do reagente HBF<sub>4</sub> ao sistema Pt|HClO<sub>4</sub>. Por razões que ficarão claras nas próximas seções, o efeito do HBF<sub>4</sub> foi investigado majoritariamente na ausência do ácido fórmico.

# 2. Parte Experimental

Nesta seção serão descritos os materiais e reagentes utilizados em todo o trabalho, bem como os equipamentos e metodologias aplicadas.

**Eletrodos:** Para os experimentos com a NECQ, o eletrodo de trabalho segue o perfil adequado para a utilização dessa técnica, de acordo com a *Figura 4*. Ele é na verdade um eletrodepósito de platina (fator de rugosidade: 11,16) sobre um filme de platina previamente depositada sobre uma camada adesiva de titânio em um cristal de quartzo. Sendo que a platina previamente depositada no cristal de quartzo e tal cristal de quartzo formam o eletrodo de trabalho comercial da Maxtek (5 MHz, corte AT, área geométrica do filme de platina: 1,29 cm<sup>2</sup>). O contra eletrodo utilizado foi uma rede de platina com platina depositada, conferindo uma área ativa substancialmente maior que a área ativa do eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio, preparado com solução idêntica àquela utilizada como eletrólito de suporte. Nos experimentos de eletro-oxidação de ácido fórmico utilizou-se como eletrodo de trabalho uma placa de platina de 0,18 cm<sup>2</sup> de área geométrica, e fator de rugosidade igual a 1,71. Além do contra eletrodo e o eletrodo de referência idênticos aos usados para os experimentos com a NECQ. A área real do eletrodo de trabalho foi calculada a partir da área da região de hidrogênio do voltamograma cíclico<sup>26</sup>. Todos os potenciais mencionados têm como referência o eletrodo reversível de hidrogênio.

**Eletrólito, cela eletroquímica e vidraria:** Com uma célula eletroquímica de vidro, adaptada para as medidas com a NECQ, *vide Figuras 5* e *6*, foram realizados todos os experimento visando ter acesso aos valores de variação de massa na superfície do eletrodo (para os experimentos nos quais não se fazia necessária a utilização da NECQ utilizou-se uma cela eletroquímica padrão de três eletrodos e um compartimento com tampa de *teflon*). A célula foi configurada com compartimentos de entrada e saída de gás, um compartimento para a adição de reagente e compartimentos para três eletrodos, sendo que em sua disposição o eletrodo de trabalho fica na parte inferior da célula, ou seja, em sua base. Utilizando-se sempre água de alta pureza (18,2 M $\Omega$ cm<sup>-1</sup>, Millipore) foram preparadas soluções de ácido perclórico (71% Merck), ácido tétrafluorbórico (*Sigma-Aldrich*, composição: 48% em água,



*Figura 4*: Vistas da frente, em (a), e do verso, em (b), de um mesmo eletrodo de trabalho, para os experimentos com a NECQ.

*vide* rótulo<sup>27</sup>) e ácido tetrafluorbórico (*Strem Chemicals*, composição: 48% em água, *vide* rótulo<sup>28</sup>). Todos s reagentes foram usados assim que tirados do frasco do respectivo fabricante. Foi borbulhado gás nitrogênio (White Martins 4N) na superfície da solução e através da solução na cela eletroquímica com o objetivo de retirar traços de oxigênio dissolvido. Todos os experimentos foram conduzidos sob temperatura ambiente constante (25°C)

Os artigos de vidro, como a própria célula, balões de preparação de solução e béqueres, foram limpos por meio de banho, por 12 horas, em permanganato de potássio, seguido de um banho com água de alta pureza. Em seguida, todos estes artigos foram submetidos a um banho em peróxido de hidrogênio em meio ácido, seguido por um banho com água de alta pureza. E por fim toda a vidraria era fervida em água de alta pureza. Para garantir ainda mais a limpeza de eletrodos e vidraria, realizou-se também, quando se fazia necessário, banhos com água régia (1/3) nos eletrodos, e banhos com solução sulfonítrica (1/3) na vidraria a ser utilizada.



*Figura 5*: Foto da cela eletroquímica (desmontada) adaptada para as medidas com a nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo.



*Figura 6:* Foto da cela eletroquímica (montada) adaptada para as medidas com a nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo. A célula, em sua tampa branca de *teflon*, é composta de eletrodo de referência, contra eletrodo, entrada e saída de gás, e um compartimento para adição de reagentes. Abaixo é localizado o eletrodo de trabalho servindo também como base da célula, preso e seguro junto a célula por um *o-ring*, um *holder* e uma garra.

**Procedimento eletroquímico e nanogravimétrico:** Antes do início dos experimentos, de nanogravimetria, o eletrodo de trabalho teve o seu potencial ciclado por cerca de 100 vezes entre 0,05 e 1,45 V a fim de conferir ao eletrodo um polimento eletroquímico de sua superfície, livrar o eletrodo de possíveis impurezas e garantir a reprodutibilidade dos experimentos comparando com perfis previamente apresentados na literatura. Esse procedimento pode ser monitorado *in situ* com a nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo (NECQ), Research Quartz Crystal Microbalance (RQCM) Maxtek. O potenciostato utilizado foi o potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 (AUTOLAB). A *Figura 7* de maneira geral ilustra tal arranjo.



*Figura 7*: Arranjo experimental para as medidas com a nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo. Abreviações: ET: eletrodo de trabalho, ER: eletrodo de referência, CE: contra-eletrodo.

**Estratégia experimental:** Foram realizados típicos experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os detalhes, programações utilizadas, estratégia e interpretações são descritos no decorrer da apresentação dos dados. As voltametrias cíclicas foram realizadas sempre em 50 mVs<sup>-1</sup>, e são apresentadas aqui sempre em perfil estacionário.

## 3. Resultados e Discussão

Os resultados descritos nessa seção tiveram sempre como base um sistema eletroquímico em platina policristalina, a qual apresenta o seguinte e típico perfil voltamétrico mostrado na *Figura 8*, bastante conhecido e estudado<sup>5,10,11</sup>. Possuindo três regiões principais às quais são atribuídos três processos distintos. Considerando o início da varredura em 0,05 V no sentido de potenciais mais positivos, tem-se, respectivamente, a região de dessorção de hidrogênio (e sua posterior adsorção na varredura negativa) em potenciais entre aproximadamente 0,05-0,40 V; a região da dupla camada (0,40-0,75 V); e a região de formação de óxidos superficiais (e posterior redução de óxidos na varredura negativa) em potenciais acima de 0,75 V.



*Figura* 8: Perfil voltamétrico de ácido perclórico  $0,100 \text{ molL}^{-1}$  sobre platina policristalina. Velocidade de varredura: 50 mVs<sup>-1</sup>. As setas em azul indicam o sentido da varredura de potenciais.

Esse perfil foi reproduzido em todas as etapas nas quais se fez necessário nesse trabalho, assegurando a reprodutibilidade e as condições iniciais com relação ao estado da superfície do eletrodo antes de qualquer experimento realizado.

Os resultados serão apresentados da seguinte maneira: primeiramente os resultados obtidos com o reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich*, por vezes abreviado como HBF<sub>4</sub> (AL), divididos entre os resultados obtidos à partir da técnica da nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo e os resultados obtidos à partir da eletro-oxidação de ácido fórmico; em seguida são apresentados os resultados obtidos com o reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals*, por vezes abreviado como HBF<sub>4</sub> (ST), divididos entre os resultados obtidos à partir da eletro-oxidação setudos a partir da técnica da nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo e os resultados obtidos à partir os resultados obtidos à partir da técnica da nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo e os resultados obtidos à partir da eletro-oxidação de ácido fórmico; em um terceiro momento são apresentados resultados com respeito à eletrólise realizada com solução de HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich*; e por fim é apresentada uma breve discussão dos resultados com um todo.

#### 3.A. Sigma-Aldrich

#### 3.A.1. Nanobalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo

Nesta seção serão apresentados os resultados dos experimentos realizados que visaram o estudo da influência do ânion tetrafluorborato nos processos reacionais no sistema Pt|HClO<sub>4</sub>, que devem contribuir para um melhor entendimento do papel deste ânion na eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas. Assim posto, a *Figura 9* tem o papel de ajudar a caracterização do comportamento do sistema eletroquímico em questão.

Nos experimentos ilustrados na *Figura 9*, foram utilizados ácido perclórico 0,1 molL<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte e HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich*. Os voltamogramas cíclicos realizados são acompanhados dos respectivos perfis de variação de massa na superfície do eletrodo. Com um estudo fundamental, iniciado com o sistema livre da influência do ânion tetrafluorborato (linha preta em (*a*) e (*b*) da *Figura 9*), busca-se esclarecer a influência de tal ânion variando sua concentração no sistema a partir da adição de ácido tetrafluorbórico. Com a variação da concentração de ânions tetrafluorborato em solução, diferenças entre os perfis de corrente, ou seja, nos perfis voltamétricos, não são claramente detectadas e caracterizadas. Tanto mais se estas diferenças forem comparadas às diferenças ocasionadas pela variação da



concentração do ânion tetrafluorborato em solução que são observadas nos perfis de variação de massa na superfície do eletrodo.

*Figura 9*: Perfis de corrente (em (a), voltamogramas cíclicos) e perfis de variação de massa (em (b), voltomassogramas)) *versus* potencial, sendo este aplicado com velocidade de varredura de 50 mVs<sup>-1</sup>. Em (*a*) e (*b*) observa-se o efeito da variação da concentração de ácido tetrafluorbórico da marca *Aldrich* em solução de ácido perclórico.

Excluindo-se o voltamassograma no qual não há adição de ânions tetrafluorborato (linha preta em (*b*) da *Figura 9*), todos os demais apresentam uma queda na variação de massa na região de potenciais em torno de 0,80 V. Tal queda acentua-se à medida que a concentração de ânions Adriano Lopes Santos

tetrafluorborato é aumentada, indicando a adsorção e a posterior dessorção ou deslocamento na superfície do eletrodo de uma espécie intrínseca à adição do reagente ácido tetrafluorbórico. Tal espécie pode estar adsorvida desde o início da varredura, em 0,05 V, região de potencial na qual, para efeito de tratamento dos dados nanogravimétricos e voltamétricos, é feita uma normalização no valor igual a zero de variação de massa. Cabe aqui mencionar que a adsorção de ânions ocorre com maior intensidade à medida que o potencial do eletrodo aumenta. De fato, devido à sua carga negativa se repelir da superfície do eletrodo quando o eletrodo também se encontra com potencial negativo, ou seja, abaixo de seu potencial de carga zero. Sendo o da platina em meio ácido entre 0,30 e 0,40 V<sup>29</sup>. Abaixo do potencial de carga zero, no qual o eletrodo se encontra em excesso de carga negativa, majoritariamente se adsorvem espécies com cargas positivas, como prótons em solução, por exemplo.

Em potenciais na região em torno de 0,80 V ocorre a dessorção ou o deslocamento de tal espécie pela formação de óxido, que tem como resposta experimental a queda de variação de massa no voltamassograma Uma vez que, a partir daí, ou seja, logo após a queda nos valores de variação de massa, o perfil voltamassométrico adquire as características do perfil da formação de óxido, de acordo com a *Figura 10*.



*Figura 10*: Essencialmente os mesmos dados observados na figura anterior, porém com a normalização dos valores de variação de massa feito no limite positivo de varredura.

Na *Figura 10*, a qual é na verdade um simples rearranjo da parte (b) da *Figura 9* admitindo que o zero (início) da variação de massa na superfície do eletrodo se dá quando o mesmo se encontra coberto de óxidos no limite positivo de varredura, observa-se que todos os perfis de variação de massa se sobrepõem na região de formação de óxidos, independentemente da concentração de HBF<sub>4</sub> adicionada. Tal comportamento, pode ser visto como uma restauração parcial da superfície do eletrodo, pois se dá somente na região de formação e redução de óxido. Exibindo, no intervalo de potenciais da região de óxidos, o perfil voltamassométrico de um sistema livre da influência de ânions tetrafluorborato, e, no intervalo depoenciais fora da região de óxidos, apresentando um deslocamento no eixo y do gráfico proporcional à variação de massa ocasionada pela adição de ácido tetrafluorbórico. Quanto maior a adição de ácido tetrafluorbórico maior o deslocamento para valores menores de variação de massa, mantendo-se o perfil voltamassométrico da região de óxido.

Isso pode ser constatado uma vez que, entre a varredura positiva e início da varredura negativa de potenciais, no intervalo considerado entre aproximadamente 0,90 V e o limite positivo de varredura, os voltomassogramas observados, *Figura 10*, apresentam coeficientes  $d\Delta m/dU$  similares, independentemente da concentração de HBF<sub>4</sub>.

Quanto ao deslocamento para valores mais baixos de variação de massa e sua proporcionalidade com a variação da concentração de ânions em solução, pode-se dizer que a princípio esse deslocamento estaria mascarado por conta da primeira normalização dos valores de variação de massa (*Figura 9*). Com a dessorção que ocorre em torno de 0,80 V, produzindo a queda observada no perfil de variação de massa, o perfil voltamassométrico atinge a região de óxido subtraído da massa inicialmente adsorvida, ou seja, em valores de variação de massa mais baixos.

Tal análise explica uma parte dos voltamassogramas, dizendo somente sobre a região de óxido. Pois na varredura negativa logo após a redução de óxido o voltamassograma retorna em um valor intermediário, atingindo o valor normalizado do início da varredura. Sugerindo uma nova adsorção da espécie que produz a queda brusca no perfil voltamassométrico, e procedendo dessa forma no decorrer dos voltamogramas que se seguem, a partir de um valor crítico de repetições do voltamograma. Sendo assim, a queda no perfil de variação de massa na superfície do eletrodo é proporcional ao número de voltamogramas, e após certo número de voltamogramas realizados ela se estabiliza em um perfil estacionário, de modo que os voltamogramas passam a ser independentes do número de ciclos.

Nos experimentos de variação da concentração de HBF<sub>4</sub> em solução, o fato de diferenças nos perfis voltamassométricos serem perfeitamente observadas, e não serem tão bem observadas e caracterizadas nos voltamogramas cíclicos, sugere que apesar do baixo efeito na corrente voltamétrica, ocorre considerável influência na variação de massa superficial. Pode-se dizer nesse caso que as espécies adsorvidas encontram-se em baixíssima concentração na superfície do eletrodo, pois não causam bloqueio e conseqüente queda na corrente impedindo a ocorrência dos processos inerentes ao voltamograma cíclico, e nem promovem a catálise de algum dos processos do voltamograma e seu conseqüente acréscimo de corrente, ou ainda qualquer outra diferença tão impactante quanto aquela que é observada nos perfis voltamassométricos.

Outra característica bastante marcante pode ser observada quando se realiza um prétratamento em baixos potenciais antes da realização de uma voltametria cíclica. O que fez vir à tona a opção por um estudo dos voltamogramas cíclicos após os mesmos alcançarem o estado estacionário, pois de acordo com a *Figura 11* o sistema exibe uma imensa dependência com o pré-tratamento.



*Figura 11*: Efeito do pré-tratamento na voltametria cíclica. Em preto o sistema na ausência de HBF<sub>4</sub> (AL) e em rosa o sistema com a adição de HBF<sub>4</sub> (AL) 0,125 molL<sup>-1</sup> no qual imediatamente antes da voltametria cíclica o eletrodo de trabalho se encontrou por 600 s polarizado no potencial igual a 0,05 V.

Na figura acima tem-se, na cor rosa, o resultado em um voltamograma cíclico de um prétratamento de polarização em 0,05 V por 600 s. Nota-se dessa maneira que alguma espécie adsorve na superfície do eletrodo de maneira a bloquear a dessorção de hidrogênio, como também observado por Angelucci et al.<sup>15</sup>. A espécie que se adsorve na superfície do eletrodo provavelmente se oxida, de acordo com o pico em torno de 0,8 V, no início da formação de óxidos, dessorvendo-se e abandonando a superfície eletródica. De forma que na varredura negativa pode-se observar que a região de hidrogênio começa a se reconstituir. Para essa concentração de HBF<sub>4</sub> (AL) tem-se na *Figura 9 (a)* o perfil estacionário, após a estrutura do eletrodo de trabalho e seus constituintes nessa janela de potenciais entrarem em equilíbrio ao longo dos ciclos.

Complementando-se o que é discutido na *Figura 11* teve-se acesso também às variações de massa na superfície do eletrodo durante o pré-tratamento e ao longo dos primeiros ciclos voltamétricos do voltamograma comentado anteriormente. A *Figura 12* ilustra essa variação de massa *versus* a varredura de potenciais e a *Figura 13* ilustra a mesma variação de massa *versus* o tempo.



*Figura 12*: Perfil de variação de massa na superfície do eletrodo *versus* o potencial durante o prétratameto (600 s polarizado em 0,05 V) e durante os primeiros ciclos voltamétricos.



*Figura 13*: Resposta da variação de massa na superfície do eletrodo *versus* o tempo durante o prétratamento (600 s polarizado em 0,05 V) e os primeiros ciclos voltamétricos.

Das figuras anteriores torna-se evidente o fato de que alguma espécie se adsorve na superfície do eletrodo durante o pré-tratamento e abandona a superfície eletródica ao longo dos ciclos. De maneira que já o primeiro ciclo é responsável pela maior variação de massa, de acordo com a acentuada perda de massa logo após os 600 s na *Figura 13* e entre 0,4 a 0,9 V na *Figura 12*.

Desta maneira fica evidente que o tempo em baixos potenciais é um fator determinante e que influencia bastante na deposição da espécie inerente a adição do reagente  $HBF_4$  (AL). Assim como o fato de a formação de óxidos ou mesmo a simples estadia em potenciais mais altos atua na remoção de tal espécie da superfície do eletrodo.

Para fins de melhor conhecimento e interpretação do sistema, pode-se ainda observar os perfis de variação de massa *versus* carga, de acordo com a *Figura 14*. No qual a carga é, em termos práticos, a área sob a curva corrente *versus* potencial, durante a varredura positiva de potenciais. Cada valor de variação de massa possui um valor de carga associado na medida em que foi percorrida a janela de potenciais.



*Figura 14*: Efeito da variação da concentração do reagente  $HBF_4$  (AL) no perfil de variação de massa na superfície do eletrodo *versus* carga durante a varredura positiva de potenciais de um voltamograma cíclico.

Nestes perfis, continuam a serem observadas as quedas de variação de massa em uma região intermediária do intervalo de parâmetros. De maneira que quanto maior é a concentração do reagente HBF<sub>4</sub> adicionado maiores são os valores de queda de variação de massa observados. Nota-se também que estas quedas passam a ocorrer em valores mais baixos de carga de oxidação e formando picos cada vez mais agudos antes da ocorrência das quedas. Evidenciando que ocorrem processos realmente diferenciados daqueles que ocorrem na ausência do reagente HBF<sub>4</sub>.

A partir das curvas apresentadas na figura anterior e utilizando-se de um método bastante conveniente, pode-se ter acesso aos valores de massa molar para cada região do perfil carga *versus* variação de massa, sugerido por Uchida<sup>30</sup> e também empregado, por exemplo, nos trabalhos de Santos<sup>10</sup> et al. e de Jerkiewicz e colaboradores<sup>31</sup>. Este método consiste na aplicação da lei de Faraday e está descrito na seguinte equação:

$$M = \frac{\delta \Delta m}{\Delta q} nF \tag{5}$$

na qual M é a massa molar do composto em g/mol,  $\delta \Delta m / \Delta q$  é o coeficiente angular de uma reta associada a um intervalo de carga considerado nos perfis apresentados na Figura 14, n é o

número de elétrons transferidos no processo considerado; e F é a constante de Faraday, igual a 96.485,3 Cmol<sup>-1</sup>.

Na *Figura 15* são ilustrados os intervalos analisados do perfil variação de massa *versus* carga, de maneira a isolar os processos que se têm interesse das regiões de transição entre processos. De acordo com o que foi observado anteriormente<sup>10</sup> esses intervalos, para um sistema composto basicamente por platina policristalina em HClO<sub>4</sub>, são três: a região de hidrogênio, no início do voltamograma; a região da dupla camada, numa região intermediária do voltamograma; e a região de óxidos, da região final da região da dupla camada em diante, podendo se estender até imediatamente antes do desprendimento de oxigênio gasoso. Dessa forma, por exemplo, toma-se para análise o intervalo no qual ocorre puramente a substituição do H<sub>ads</sub> por uma molécula de água, desconsiderando o extremo início da varredura e a região de transição para a dupla-camada (intervalo representado em vermelho da *Figura 15*).



*Figura 15*: Exemplo dos intervalos tomados para cálculo da massa à partir da lei de Faraday utilizando o perfil variação de massa *versus* carga, durante a varredura positiva de potenciais.

Com a sistemática descrita logo acima para os perfis presentes na *Figura 14* montou-se a seguinte tabela:
	Ausência de	HBF <sub>4</sub>	HBF <sub>4</sub>	HBF <sub>4</sub>	HBF <sub>4</sub>
	HBF <sub>4</sub>	0,025 molL <sup>-1</sup>	0,050 molL <sup>-1</sup>	0,100 molL <sup>-1</sup>	0,125 molL <sup>-1</sup>
Intervalo 1	$8,5\pm0,2$	$8,4 \pm 0,3$	$8{,}4\pm0{,}2$	$8,1 \pm 0,3$	$8{,}9\pm0{,}3$
Intervalo 2	$20{,}8\pm0{,}4$	$30{,}9\pm0{,}3$	$40,\!4\pm0,\!6$	$54{,}8\pm0{,}7$	$83{,}9\pm1{,}6$
Queda	-	*8,2 ± 0,6	*21,2 ± 0,8	*52,7 ± 1,3	*56,0 ± 1,2
Intervalo 3	$7,0\pm0,1$	$8,7\pm0,1$	$8,7 \pm 0,1$	$9,3\pm0,1$	$9,3 \pm 0,1$

Tabela 1: Valores do coeficiente M/n nos intervalos de carga considerados na Figura 15

Na tabela acima leia-se que: Intervalo 1: região de dessorção de hidrogênio; Intervalo 2: região da dupla camada; Queda: fim da região da dupla camada e início da região de formação de óxidos e Intervalo 3: região de formação de óxidos. Para fins de praticidade no estudo dos valores de massa molar, utiliza-se para a confecção dessa tabela o coeficiente M/n, equivalente ao valor do coeficiente angular da reta no intervalo considerado multiplicado pela constante de Faraday. Na tabela acima os valores assinalados com o asterisco (\*) indicam valores negativos de massa, relativos a uma perda de massa na superfície do eletrodo. Pode-se observar que todos os valores do Intervalo 3 estão de acordo com o esperado<sup>31</sup> para a formação de Pt-O durante o processo de eletro-oxidação da superfície, ou seja, em torno de 16 gmol<sup>-1</sup> (sendo *n* igual a 2). Evidenciando a ocorrência desse processo independentemente da adição ou concentração do reagente HBF<sub>4</sub>. Quanto aos valores do intervalo correspondente à queda de massa, observa-se que a massa molar calculada cresce à medida em que é adicionado o reagente HBF<sub>4</sub>. Observa-se também que os valores do intervalo 2 também aumentam na medida em que se avança na concentração de HBF<sub>4</sub>. Tais resultados atípicos serão discutidos com maior propriedade assim que mais resultados forem apresentados durante a seção 3.B.1.

### 3.A.2. Eletro-oxidação de ácido fórmico

Nesta subseção a eletro-oxidação de ácido fórmico é utilizada para caracterizar o efeito catalítico, supostamente atribuído aos ânions tetrafluorborato. Quando se adiciona ácido fórmico no sistema eletroquímico apresentado anteriormente tem-se o perfil voltamétrico exibido na *Figura 16*. Caracterizado por dois picos de oxidação na varredura positiva e um outro, de reativação da superfície, na varredura negativa, de acordo com resultados previamente publicados<sup>32-34</sup>.



*Figura 16:* Perfil voltamétrico sobre platina policristalina de  $0,100 \text{ molL}^{-1}$  de ácido fórmico em  $0,100 \text{ molL}^{-1}$  de ácido perclórico. Velocidade de varredura: 50 mVs<sup>-1</sup>. As setas indicam o sentido da varredura de potencial.



*Figura 17:* Varreduras positivas de potenciais de voltamogramas cíclicos para determinadas concentrações do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich* no sistema Pt|HClO<sub>4</sub>, HCOOH. Velocidade de varedura:  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .

Adicionou-se ao sistema representado pela *Figura 16* diferentes quantidades de HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich* (HBF<sub>4</sub>, AL) seguindo a estratégia previamente descrita<sup>3,12</sup>, os resultados de uma varredura positiva são mostrados na *Figura 17*, e de uma varredura negativa na *Figura 18*. Optou-se por essa maneira de ilustrar, ou seja, para um mesmo voltamograma cíclico separar-se a varredura positiva da varredura negativa em duas figuras distintas, apenas para que os perfis voltamétricos pudessem ser observados com maior clareza e entendidos mais facilmente.

Na varredura positiva, o primeiro pico de oxidação, em torno de 0,58 V, observado no voltamograma cíclico com ácido fórmico aumenta notavelmente e gradativamente na medida em que se adiciona o reagente HBF<sub>4</sub> (AL) em solução. Já o segundo pico observado, diminui na medida em que se aumenta a concentração do HBF<sub>4</sub>.

A partir das adições de HBF<sub>4</sub> (AL) o perfil muda drasticamente de maneira que o primeiro pico de eletro-oxidação seja aumentado e ultrapasse mesmo a intensidade de corrente do pico de eletro-oxidação que se encontra em 0,90 V (tendo um valor em torno de 2 mAcm<sup>-2</sup>), alcançando valores de densidade de corrente em torno de 9 mAcm<sup>-2</sup> quando a concentração de HBF<sub>4</sub> é igual a  $0,125 \text{ molL}^{-1}$ .



*Figura 18:* Varreduras negativas de potenciais de voltamogramas cíclicos para determinadas concentrações do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich* no sistema Pt|HClO<sub>4</sub>,HCOOH. Velocidade de varredura: 50 mVs<sup>-1</sup>.

Observa-se então a ocorrência de um efeito duplo a partir da adição do reagente HBF<sub>4</sub>: em baixos valores de potenciais ocorre aumento da corrente de oxidação e em valores de potenciais mais altos ocorre a diminuição da mesma. Ao contrário do observado a baixos sobrepotenciais, a diminuição nos valores de corrente a partir de 0,80 V, poderia ser atribuída à adsorção de espécies aniônicas presentes no eletrólito. Resultados da varredura reversa são mostrados na *Figura 18*.

Na varredura negativa, em linhas gerais, o pico de reativação da superfície para a eletrooxidação de ácido fórmico tem suas densidades de corrente diminuídas quando da adição de HBF<sub>4</sub> à solução. Na varredura negativa observa-se também uma mudança no perfil voltamétrico. O pico de reativação da superfície para a eletro-oxidação de ácido fórmico observado em torno do potencial de 0,80 V vai sendo deslocado para potenciais mais baixos e acaba por ser totalmente suprimido. Concomitantemente, um ombro entre 0,70 e 0,50 V, vai ganhando o formato de um pico, centrado em um potencial em torno de 0,55 V.

Tais resultados estão de acordo com o observado e proposto por Schell e seus colaboradores<sup>13,14</sup>, uma vez que a partir de pequenas adições do ânion tetrafluorborato em um sistema eletrocatalítico observa-se o aumento da catálise da reação de eletro-oxidação de ácido fórmico. Realçando dessa forma, que de fato o ânion tetrafluorborato seria um ânion especial e atípico, que fugiria do comportamento usual dos ânions em sistemas eletrocatalíticos<sup>6</sup>, atuando como promotor da catálise e não como inibidor de reação.

A *Figura 19* sumariza o ocorrido nas voltametrias cíclicas em termos dos potencias de pico para a varredura positiva, graficando as densidades de corrente observadas *versus* a concentração de HBF<sub>4</sub>.



*Figura 19:* Correntes associadas aos potenciais de pico da varredura positiva de potenciais *versus* a concentração de HBF<sub>4</sub> adicionada. Pico I: correntes em 0,58 V; Pico II: correntes em 0,88 V. No *inset* a visão aproximada da região de correntes do Pico II.

Na *Figura 19* fica clara a diferença nos efeitos causados pela adição do reagente  $HBF_4$  no sistema eletroquímico em questão. Para o primeiro pico de eletro-oxidação, em baixos potenciais, ocorre um aumento brusco e inesperado das correntes enquanto que para o segundo pico, ocorre uma diminuição suave das correntes.

Para o sistema em questão, foram também obtidos resultados a partir de experimentos crono-amperométricos, proporcionando correntes (*quasi*)estacionárias para potenciais nos quais se tem interesse. Esses experimentos apresentam a vantagem de desconsiderarem nas medidas de corrente efeitos cinéticos ocasionados por uma varredura de potencial, ou mesmo pela variação da velocidade dessa varredura, tendo por resultado então apenas a corrente puramente associada a determinado potencial de interesse. Sendo essa medida então de grande valia no contexto desse trabalho, pois pode-se verificar que a corrente de eletro-oxidação alcança valores maiores, para determinada faixa de potenciais, quando da adição do reagente HBF<sub>4</sub> em comparação com o sistema sem HBF<sub>4</sub>.

A *Figura 20* ilustra essa situação para as correntes (*quasi*)estacionárias registradas após 400 s após salto de 1,30 para 0,55 V. Este último valor foi escolhido como exemplo, uma vez que grande parte do efeito observado nas varreduras positivas ocorre em torno deste potencial. Por outro lado, o valor inicial de potencial foi escolhido como ponto de partida para evitar que, neste estado inicial, a superfície esteja coberta por espécies carbonáceas adsorvidas. A *Figura 20* apresenta também um esquema inserido que ilustra a rotina experimental utilizada pra a obtenção dos perfis de corrente.



*Figura 20:* Cronoamperometria para o sistema na ausência de  $HBF_4$  (em laranja) e na presença do mesmo em vermelho escuro. No *inset*, a programação utilizada para obtenção das curvas apresentadas.

Desta feita, os resultados mostram que mesmo em experimentos de corrente (*quasi*)estacionárias, os quais são mais adequados que voltametrias cíclicas para determinações de correntes associadas a determinados potenciais, o valor da densidade de corrente aumenta quando se adiciona HBF<sub>4</sub>, confirmando o inesperado aumento das correntes de eletro-oxidação de ácido fórmico observado nos experimentos potenciodinâmicos. Correntes aproximadamente estacionárias também foram obtidas em diferentes valores de potencial após 400 s de polarização, os resultados são mostrados na *Figura 21*.



*Figura 21*: Densidades de correntes (*quasi*)estacionária para a eletro-oxidação de ácido fórmico após 400 s em função do potencial de polarização. Eletrólito de suporte com (vermelho escuro) e sem (laranja) HBF<sub>4</sub> (AL). Como pré-tratamento polarizou-se o eletrodo em 1,3 V por 20 s.

Anteriormente à adição do reagente  $HBF_4$  (AL) tem-se um perfil de correntes estacionárias ao longo da janela de potenciais estudada que é drasticamente modificado quando se adiciona  $HBF_4$  (0,125 molL<sup>-1</sup>). Após a adição de  $HBF_4$  as correntes estacionárias ficam bem maiores na região de potenciais entre 0,40 e 0,70 V aproximadamente. Porém, novamente podese notar um efeito de diminuição de correntes para potenciais mais altos, por volta de 0,75 V e daí em diante. Estes resultados são similares aos mostrados na varredura positiva e, portanto, excluem efeitos da varredura de potenciais nos resultados mostrados anteriormente.

## 3.B. Strem Chemicals

Uma maneira de aprofundar o estudo da influência do ânion  $HBF_4$  segundo as evidências observadas de um comportamento duplo, ora de catalisador e ora de inibidor, sendo uma espécie tal que se adsorve na superfície do eletrodo em baixo potenciais e se dessorve em potenciais mais altos, foi o uso do reagente  $HBF_4$  de outra marca, *Strem Chemicals*.

#### 3.B.1. Nanobalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo

Complementando o estudo, realizou-se experimentos com a NECQ também para as adições de HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals* a fim de que pudesse se comparar com os dados obtidos com HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich*, no qual se observa uma queda inusitada nos valores de variação de massa entre 0,70 e 0,90 V.

Tais quedas em torno da região de potenciais de 0,80 V nos perfis voltamassométricos não são observadas para um sistema idêntico, no qual é mudada apenas a marca do reagente ácido tetrafluorbórico. Foram realizados experimentos idênticos aos experimentos sumarizados na *Figura 9*, porém a marca do ácido tetrafluorbórico adicionado é mudada para *Strem Chemicals* e não se adiciona ácido tetrafluorbórico da marca *Sigma-Aldrich*, produzindo uma resposta experimental diferente de acordo com a *Figura 22*.

Com a substituição do reagente HBF<sub>4</sub> adicionado em solução de ácido perclórico, da marca *Sigma-Aldrich* para a marca *Strem Chemicals*, ambos 48 % em água, no perfil voltamassométrico observa-se um ligeiro deslocamento para valores menores de variação de massa, porém sem a queda em torno de 0,80 V, de acordo com trabalhos previamente publicados<sup>10,17</sup>. Enquanto que nos perfis voltamétricos ocorre uma tendência sutil e bem comportada de diminuição da formação de óxido na medida em que se aumenta a concentração de ânions tetrafluorborato em solução, visível a partir das correntes de oxidação em torno de 0,80 V até o limite positivo de varredura, e das conseqüentes correntes de redução em torno de 0,70 V.



*Figura 22:* Perfis de corrente (em (a), voltamogramas cíclicos) e perfis de variação de massa (em (b), voltomassogramas)) versus potencial, sendo este aplicado com velocidade de varredura de potenciais de 50 mVs<sup>-1</sup>. Em (a) e (b) observa-se o efeito da variação da concentração de ácido tetrafluorbórico da marca *Strem Chemicals* em solução de ácido perclórico.

Para o cenário com a adição de  $HBF_4$  (ST), o sistema exibe o comportamento esperado para o efeito geral de ânions dissolvidos em solução. Observando-se supressões, tanto da região de hidrogênio quanto da região de formação de óxidos, em outras palavras um alongamento da dupla camada. Assim como na seção anterior cabe aqui também um estudo do perfil variação de massa *versus* carga, para fins de melhor compreensão do sistema. De acordo com a *Figura 23*.

![](_page_45_Figure_2.jpeg)

*Figura 23:* Efeito da variação da concentração do reagente  $HBF_4$  (*Strem Chemicals*) no perfil de variação de massa na superfície do eletrodo *versus* carga durante a varredura positiva de potenciais do voltamograma cíclico.

Na figura acima fica evidenciado que também não ocorrem quedas atípicas nos valores de massa. De maneira que ocorrem somente pequenas flutuações nos valores de variação de massa *versus* corrente, devido à atuação dos ânions e mesmo assim havendo a manutenção do perfil base<sup>10</sup>. Tanto para o sistema na ausência de HBF<sub>4</sub> (ST) quanto para o sistema contendo pequenas quantidades adicionadas desse reagente o perfil observado é essencialmente o mesmo, contendo três regiões principais, de acordo com a *Figura 23*.

À partir dos perfis observados na figura anterior calculou-se os valores de *M/n* seguindo a mesma sistemática apresentada no final seção *3.A.1*. Tais valores estão sumarizados na *Tabela 2* a seguir:

Ausência de	HBF <sub>4</sub>	HBF <sub>4</sub>	HBF <sub>4</sub>	HBF <sub>4</sub>
$\mathbf{HBF}_{4}$	0,025 molL <sup>-1</sup>	0,050 molL <sup>-1</sup>	0,100 molL <sup>-1</sup>	0,125 molL <sup>-1</sup>
8,5 ± 0,2	$8,4\pm0,2$	$8,4\pm0,2$	$8,1\pm0,3$	$8,9 \pm 0,3$
	$7,0 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,2$	$6,6 \pm 0,2$	$5,7\pm0,2$
$20,8 \pm 0,4$	$30{,}9\pm0{,}3$	$40{,}4\pm0{,}6$	$54{,}8\pm0{,}7$	83,9 ± 1,6
	$20{,}3\pm0{,}3$	$20,1\pm0,2$	$23,4 \pm 0,4$	$19,7\pm0,3$
-	$^{*}8,2 \pm 0,6$	$*21,2 \pm 0,8$	*52,7 ± 1,3	*56,0 ± 1,2
	-	-	-	-
$7,0 \pm 0,1$	$8,7\pm0,1$	$8,7\pm0,1$	$9{,}3\pm0{,}1$	$9,3 \pm 0,1$
	$7,4 \pm 0,1$	$7,1\pm0,1$	$7,2 \pm 0,1$	$7,6 \pm 0,1$
	Ausência de         HBF <sub>4</sub> $8,5 \pm 0,2$ $20,8 \pm 0,4$ - $7,0 \pm 0,1$	Ausência deHBF4HBF40,025 molL <sup>-1</sup> $8,5 \pm 0,2$ $8,4 \pm 0,2$ $7,0 \pm 0,2$ $7,0 \pm 0,2$ $20,8 \pm 0,4$ $30,9 \pm 0,3$ $20,3 \pm 0,3$ $20,3 \pm 0,3$ - $*8,2 \pm 0,6$ $7,0 \pm 0,1$ $7,4 \pm 0,1$	Ausência deHBF4HBF4HBF40,025 molL <sup>-1</sup> 0,050 molL <sup>-1</sup> $8,5 \pm 0,2$ $8,4 \pm 0,2$ $8,4 \pm 0,2$ $7,0 \pm 0,2$ $6,8 \pm 0,2$ $20,8 \pm 0,4$ $30,9 \pm 0,3$ $40,4 \pm 0,6$ $20,3 \pm 0,3$ $20,1 \pm 0,2$ $  7,0 \pm 0,1$ $8,7 \pm 0,1$ $7,0 \pm 0,1$ $8,7 \pm 0,1$ $7,4 \pm 0,1$ $7,1 \pm 0,1$	Ausência deHBF4HBF4HBF4HBF40,025 molL <sup>-1</sup> 0,050 molL <sup>-1</sup> 0,100 molL <sup>-1</sup> $8,5 \pm 0,2$ $8,4 \pm 0,2$ $8,4 \pm 0,2$ $8,1 \pm 0,3$ $7,0 \pm 0,2$ $6,8 \pm 0,2$ $6,6 \pm 0,2$ $20,8 \pm 0,4$ $30,9 \pm 0,3$ $40,4 \pm 0,6$ $54,8 \pm 0,7$ $20,3 \pm 0,3$ $20,1 \pm 0,2$ $23,4 \pm 0,4$ -* $8,2 \pm 0,6$ $21,2 \pm 0,8$ 7,0 \pm 0,1 $8,7 \pm 0,1$ $8,7 \pm 0,1$ $9,3 \pm 0,1$ 7,0 \pm 0,1 $7,4 \pm 0,1$ $7,1 \pm 0,1$ $7,2 \pm 0,1$

Tabela 2: Valores do coeficiente M/n para os experimentos com HBF<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich) e (Strem Chemicals)

A *Tabela 2*, além dos valores de coeficiente M/n calculados após a adição de HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals*, em azul, apresenta também os valores contidos na *Tabela 1*, em vermelho, para fins de praticidade e comparação direta. Também nesta tabela os valores assinalados com asterisco (\*) indicam valores negativos do coeficiente M/n, apontando perda de massa na superfície do eletrodo. Já os espaços que estão assinalados com hífen (-), indicam a não diferenciação de uma região que possa ser dita como a de queda nos valores de variação de massa, de maneira que não podem ser atribuídos coeficientes M/n.

Fica constatada então a enorme diferença entre os reagentes HBF<sub>4</sub> utilizados. O da marca *Sigma-Aldrich* apresenta quedas atípicas nos valores de variação de massa, explicitadas também nos valores negativos do coeficiente M/n, indicando a perda de massa na superfície do eletrodo, além de comportamento inusitado frente a eletro-oxidação pequenas moléculas orgânicas; o HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals*, como acima visto não apresenta nenhuma queda atípica nos valores de variação de massa, apresentando somente o esperado para a influência de ânions dissolvidos em solução.

Na tentativa de alcançar uma visão aproximada da influência diferenciada do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich*, optou-se pela anulação das contribuições do perfil de carga *versus* variação de massa que são pertencentes também ao HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals*. Uma vez que ambos os reagentes possuem a mesma composição e deveriam ocasionar respostas idênticas quando adicionados ao sistema eletroquímico, tentou-se evidenciar somente a parcela de contribuição no perfil que é dita atípica, e neste caso inerente a adição de HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich*. Tal análise se deu através da simples subtração dos valores de carga *versus*  variação de massa para o reagente da marca *Sigma-Aldrich* pelo reagente da marca *Strem Chemical*. Como observado na *Figura 24*.

![](_page_47_Figure_2.jpeg)

*Figura 24*: Diferença entre a marca *Sigma-Aldrich* e a marca *Strem Chemicals*. Efeito da variação da concentração do reagente  $HBF_4$  no perfil de variação de massa na superfície do eletrodo *versus* carga durante a varredura positiva de potenciais do voltamograma cíclico.

Desta maneira fica evidenciado somente o papel que não é função dos ânions mas que, de alguma maneira, é inerente à adição do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich*. Desta figura percebe-se também que anteriormente à queda ocorre ligeiramente um maior acúmulo de massa antes da queda na medida em que se aumenta a concentração de HBF<sub>4</sub>.

### 3.B.2. Eletro-oxidação de ácido fórmico

A exemplo do ocorrido na subseção 3.A.1 a presente subseção também trata da eletrooxidação de ácido fórmico, porém desta vez observando o comportamento do sistema eletroquímico na adição de diferentes quantidades do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals*. Como, por exemplo, nas *Figuras 25, 26* e *27*, nas quais observa-se o impacto da adição do reagente HBF<sub>4</sub> durante os voltamogramas cíclicos para o sistema Pt|HClO<sub>4</sub>, HCOOH.

![](_page_48_Figure_1.jpeg)

*Figura 25:* Varreduras positivas de potenciais de voltamogramas cíclicos para determinadas concentrações do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals* no sistema Pt|HClO<sub>4</sub>, HCOOH. Velocidade de varredura: 50 mVs<sup>-1</sup>.

![](_page_48_Figure_3.jpeg)

Figura 26: Detalhe da região de picos da Figura 25.

![](_page_49_Figure_1.jpeg)

*Figura 27*: Varreduras negativas de potenciais de voltamogramas cíclicos para determinadas concentrações do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals* no sistema  $Pt|HCIO_4,HCOOH$ . Velocidade de varredura: 50 mVs<sup>-1</sup>.

O comportamento geral observado nas *Figuras 25, 26* e 27 foi o de diminuição bem comportada das intensidades de corrente de acordo com o aumento da concentração do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals*, tanto na varredura positiva quanto na varredura negativa de potenciais. Os perfis característicos e os picos observados no voltamograma cíclico com ácido fórmico, ainda que com intensidades de corrente menores, são mantidos após as adições do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals*.

Tais resultados diferem drasticamente do que Schell e seus colaboradores propõem em seu trabalho<sup>3</sup>. De maneira que o modelo que foi proposto não cobre o comportamento observado acima, no qual ocorre adição de HBF<sub>4</sub> (ST), que apresenta de fato representa o comportamento esperado e já clássico quando da adição de ânions em sistemas eletrocatalíticos<sup>6</sup>. Uma vez que todos os experimentos neste trabalho foram executados de maneira padronizada e com extremo cuidado com relação à limpeza e preparação, além de os resultados obtidos serem reprodutíveis, tais reagentes, HBF<sub>4</sub> (AL) e HBF<sub>4</sub> (ST), têm as mesmas especificações de rótulo e técnicas<sup>27,28</sup>, tornando-se absolutamente razoável considerar a hipótese da alguma espécie de contaminação de fábrica.

Afim de evidenciar tais diferenças marcantes entre ambos os HBF<sub>4</sub> utilizados, faz-se aqui uma sistemática de comparação entre ambos. A seguinte série de figuras (*Figuras 28-32*), utilizando-se de uma comparação direta, ilustra que a evolução da influência do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals* no sistema eletroquímico ao longo da faixa de concentrações adicionada é diferente da evolução da influência do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich*.

Enquanto que a partir das adições de HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals* as intensidades de corrente diminuem, de maneira que o perfil voltamétrico inicial, aquele apenas com a presença de ácido perclórico e ácido fórmico (em laranja, e de acordo com o que foi ilustrado na *Figura 16*), seja mantido, a partir das adições de HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich* o perfil muda drasticamente. Fica evidente, dessa forma, a diferença no comportamento entre os dois reagentes que pelo menos a princípio deveriam atuar de maneira idêntica. Para um dos perfis, a taxa de oxidação aumenta em baixos potenciais e diminui em altos (*Sigma-Aldrich*), como apresentado na seção anterior. Para o outro, no caso do reagente da *Strem Chemicals*, menores correntes de oxidação dominam toda a faixa de potenciais, de acordo com o esperado para a presença de ânions.

![](_page_50_Figure_3.jpeg)

*Figura 28:* Varreduras positivas de potenciais de voltamogramas cíclicos para as mesmas concentrações do reagente  $HBF_4$  (0,025 molL<sup>-1</sup>) no sistema Pt|HClO<sub>4</sub>, HCOOH, sendo de marcas diferentes o reagente  $HBF_4$  utilizado.

![](_page_51_Figure_1.jpeg)

Figura 29: Detalhe da região de picos da Figura 28.

![](_page_51_Figure_3.jpeg)

*Figura 30:* Varreduras positivas de potenciais de voltamogramas cíclicos para as mesmas concentrações do reagente  $HBF_4$  (0,050 molL<sup>-1</sup>) no sistema Pt|HClO<sub>4</sub>, HCOOH, sendo de marcas diferentes o reagente  $HBF_4$  utilizado.

![](_page_52_Figure_1.jpeg)

*Figura 31:* Varreduras positivas de potenciais de voltamogramas cíclicos para as mesmas concentrações do reagente  $HBF_4$  (0,100 molL<sup>-1</sup>) no sistema Pt|HClO<sub>4</sub>, HCOOH, sendo de marcas diferentes o reagente  $HBF_4$  utilizado.

![](_page_52_Figure_3.jpeg)

*Figura 32:* Varreduras positivas de potenciais de voltamogramas cíclicos para as mesmas concentrações do reagente  $HBF_4$  (0,125 molL<sup>-1</sup>) no sistema Pt|HClO<sub>4</sub>, HCOOH, sendo de marcas diferentes o reagente  $HBF_4$  utilizado.

Nas *Figuras 33-36*, segue-se a mesma sistemática de comparação usada logo anteriormente, mas para as varreduras negativas.

![](_page_53_Figure_2.jpeg)

*Figura 33:* Varreduras negativas de potenciais de voltamogramas cíclicos para as mesmas concentrações do reagente  $HBF_4$  (0,025 molL<sup>-1</sup>) no sistema Pt|HClO<sub>4</sub>, HCOOH, sendo de marcas diferentes o reagente  $HBF_4$  utilizado.

![](_page_53_Figure_4.jpeg)

*Figura 34:* Varreduras negativas de potenciais de voltamogramas cíclicos para as mesmas concentrações do reagente  $HBF_4$  (0,050 molL<sup>-1</sup>) no sistema Pt|HClO<sub>4</sub>, HCOOH, sendo de marcas diferentes o reagente  $HBF_4$  utilizado.

![](_page_54_Figure_1.jpeg)

*Figura 35:* Varreduras negativas de potenciais de voltamogramas cíclicos para as mesmas concentrações do reagente  $HBF_4$  (0,100 molL<sup>-1</sup>) no sistema Pt|HClO<sub>4</sub>, HCOOH, sendo de marcas diferentes o reagente  $HBF_4$  utilizado.

![](_page_54_Figure_3.jpeg)

*Figura 36:* Varreduras negativas de potenciais de voltamogramas cíclicos para as mesmas concentrações do reagente  $HBF_4$  (0,125 molL<sup>-1</sup>) no sistema Pt|HClO<sub>4</sub>, HCOOH, sendo de marcas diferentes o reagente  $HBF_4$  utilizado.

O comportamento geral observado para as varreduras negativas de potencial se dá de maneira que, enquanto que a partir das adições de HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals* as intensidades de corrente vão diminuindo de maneira que a aparência do perfil voltamétrico seja mantida, a partir das adições de HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich* o perfil muda consideravelmente havendo deslocamento do potencial de pico (de acordo com a *Figura 18*), e a intensidade de corrente de pico diminui menos do que diminui para o HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals*, que por sua vez diminui os valores de corrente para toda a faixa de potenciais.

A *Figura 37* sumariza o ocorrido nos voltamogramas cíclicos para o sistema com a adição de HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich* e em um outro momento, com a adição de HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals*, em termos dos potencias de pico para a varredura positiva, em termos das densidades de corrente observadas *versus* a concentração. A *Figura 37* também pode ser observada como a atualização, em termos de aquisição de dados sintetizados da *Figura 19*.

![](_page_55_Figure_3.jpeg)

*Figura 37:* Correntes associadas aos potenciais de pico da varredura positiva de potenciais *versus* a concentração de HBF<sub>4</sub>. Pico I: correntes em 0,58 V; Pico II: correntes em 0,88 V.

A *Figura 37*, partindo das correntes de pico da varredura positiva, evidencia o fato de que em baixos potenciais a influência do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich* age de maneira bastante diferente do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals, vide* a parte superior da figura. Uma vez que para o reagente da marca *Strem Chemicals* ocorre uma diminuição branda e quase imperceptível da corrente de pico (Pico I) na medida em que é aumentada a concentração de HBF<sub>4</sub>, e para o reagente da marca *Sigma-Aldrich* ocorre um aumento notável no valor da corrente do Pico I. Também deve-se notar que em potenciais mais altos ambos os reagentes atuam de maneira bem mais parecida, ou seja, ambos diminuindo a catálise de ácido fórmico, *vide* parte inferior da *Figura 37*.

Deve-se ainda observar os valores de corrente (quasi)estacionárias, para uma análise mais completa sobre as intensidades de corrente após a adição do HBF<sub>4</sub> (ST). Os resultados das *Figuras 38* e *39* ilustram a diferença no perfil cronoamperométrico entre os reagentes das duas marcas.

![](_page_56_Figure_3.jpeg)

*Figura 38:* Cronoamperometria para o sistema na ausência de HBF<sub>4</sub> (em laranja) e na presença do mesmo em vermelho escuro e azul. No *inset* a programação utilizada para obtenção das curvas apresentadas. ST e AL são abreviações utilizadas para *Strem Chemicals* e *Sigma-Aldrich*, respectivamente.

![](_page_57_Figure_1.jpeg)

*Figura 39*: Densidades de correntes (*quasi*)estacionária para a eletro-oxidação de ácido fórmico após 400 s em função do potencial de polarização. Eletrólito de suporte com (azul escuro) e sem (laranja) HBF<sub>4</sub> (ST). Como pré-tratamento polarizou-se o eletrodo em 1,3 V por 20 s.

Comprovando o que ocorre nos voltamogramas, nota-se claramente a diminuição das correntes estacionárias para vários potenciais após a adição de quantidades do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals*. Sendo esta diminuição de correntes de maneira comportada, ou seja, mantendo-se o perfil na medida em que se varia a concentração do reagente HBF<sub>4</sub>.

### 3.C. Eletrólise

Tem-se até aqui evidências experimentais do efeito inusitado na catálise de ácido fórmico em baixos potenciais após a adição de pequenas quantidades do reagente HBF<sub>4</sub> (AL), tal como observado na literatura<sup>13,14</sup>. Tem-se também dados obtidos a partir dos experimentos com a nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo, que demonstram claramente a adsorção em baixos potenciais de alguma espécie que deixa a superfície do eletrodo em altos potenciais, uma vez que se observam coeficientes d $\Delta$ m/dU bastante similares independente da concentração de HBF<sub>4</sub> (AL) adicionada. Sendo assim mantido o perfil voltamassométrico na região de óxido. Tais resultados sugerem a hipótese da presença de uma espécie que se adsorve na superfície do eletrodo em baixos potenciais e catalisa a eletro-oxidação de ácido fórmico e em seguida é deslocada pela formação de óxidos (em torno de 0,80 V).

À partir do conjunto de resultados obtidos no estudo da influência da adição do reagente HBF<sub>4</sub> (AL), de literatura recente no trabalho de Angelucci et al.<sup>15</sup> e ainda de discussões com o Prof. Juan Miguel Feliu, da Universidad de Alicante, Espanha, em sua visita ao Brasil, passou-se considerar a hipótese da ocorrência de uma possível contaminação com o semimetal arsênio.

Para essa hipótese ser testada, foram realizadas (em colaboração com o Ms. Rodolfo Carapelli, Embrapa Pecuária, São Carlos-SP) análises com a técnica de espectroscopia de absorção atômica com geração de hidretos  $(EAAGH)^{35,36}$ , a qual apontou a ocorrência de traços de arsênio na solução retirada diretamente do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich*. O valor médio encontrado foi de 230 ± 2 µg/L. As medidas foram realizadas em triplicata.

Com o fim de aprofundar o presente estudo, procurando entender melhor o real papel do reagente HBF<sub>4</sub> no sistema eletroquímico, optou-se por uma tentativa de diminuir a influência da espécie contaminante. Foram então conduzidos experimentos de eletrólise.

Nesses experimentos preparou-se uma solução estoque de 1 molL<sup>-1</sup> do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich*. Esta solução foi colocada em uma cela eletroquímica convencional com três eletrodos, sendo eles o eletrodo de referência reversível de hidrogênio, o eletrodo de trabalho (uma rede de platina, com uma grande área superficial), e o contra-eletrodo (uma rede ainda maior de platina, com uma área superficial maior que a do eletrodo de trabalho). Afim de obter uma eletrólise com um maior grau de efetividade para toda a solução, não havendo limitação de transporte de massa, o experimento foi conduzido sob a agitação. De acordo com Angelucci et al.<sup>15</sup>, polarizou-se o eletrodo de trabalho no potencial igual a 0,30 V *versus* ERH por 24 h, na solução que foi preparada e alocada como estoque. O resultado observado quando o HBF<sub>4</sub> foi adicionado ao sistema Pt|HClO4, HCOOH foi a diminuição da atividade catalítica devido à remoção da espécie interferente arsênio, contida previamente no reagente HBF<sub>4</sub>.(*vide* curvas tracejadas em amarelo na *Figura 40*).

![](_page_59_Figure_1.jpeg)

*Figura 40*: Voltamogramas cíclicos para o sistema Pt|HClO<sub>4</sub>, HCOOH após a adição do reagente HBF<sub>4</sub> diretamente do frasco do fabricante (curvas verdes), e após um tratamento de eletrólise (curvas tracejadas em amarelo). Ambos da marca *Sigma-Aldrich*. Em (a) a varredura positiva e em (b) a varredura negativa. Velocidade de varredura de potenciais: 50 mVs<sup>-1</sup>.

Na figura acima torna-se clara a diferença causada pelo tratamento de eletrólise. Pode-se observar que uma vez retirada a espécie contaminante, que teve sua presença denunciada nos perfis de variação de massa na superfície do eletrodo por meio de experimentos com a nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo (NECQ), o perfil voltamétrico observado se torna bastante semelhante àquele observado para os experimentos com HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals*. Nos quais observa-se, em linhas gerais, a diminuição das correntes de pico com a manutenção da aparência o perfil voltamétrico. Ao invés do aumento considerável das correntes de pico em baixos potencias com a distorção da aparência do perfil voltamétrico esperado para a eletro-oxidação de ácido fórmico sobre platina.

#### 3.D. Discussão

De acordo com Brusciotti<sup>37</sup> dentro da janela de potenciais estudada nesse trabalho e para pH em torno de 1,2, as formas estáveis de arsênio são arsênio elementar As, As(III) como HAsO<sub>2</sub>, As(V) como H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> e gás arsino (AsH<sub>3</sub>).

Feliu e colaboradores<sup>38</sup> argumentam que pode ocorrer deposição espontânea de arsênio na superfície eletródica se este estiver presente em solução como As (III). E este permanece na

Os resultados obtidos sugerem que a queda nos valores de variação de massa na superfície do eletrodo em torno de 0,80 V durante a varredura positiva de potenciais é decorrente da oxidação de As (III) para As (V). Tal queda é dependente da concentração em solução de As(III), presente na forma de AsO<sub>3</sub><sup>-3</sup>, e não é afetada pela presença do As(V). De maneira que a essa oxidação não se associa um pico catódico, caracterizando então um processo irreversível dentro da janela de potenciais estudada. De fato, a espécie As(III) é oxidada a uma espécie solúvel As(V) e assim liberada em solução<sup>38,39</sup>. De forma que na varredura negativa de potenciais a influência do arsênio passa a ser bem mais limitada. Este processo de oxidação é limitado somente pelo transporte de massa, de acordo com experimentos com eletrodo de disco rotatório<sup>37</sup>. A presença de As(III) modifica a evolução de hidrogênio, pois nesses potenciais ocorre a adsorção de uma fina camada de As(III), que se deposita e posteriormente se dissolve em baixos potenciais.

Nos trabalhos de Furuya et al.<sup>40</sup> também se observa o comportamento nanogravimétrico inerente a quando tem-se arsênio na superfície do eletrodo. Quando chega-se em altos potenciais ele se desprende, pois a região de formação de óxido permanece a mesma. Quando não se passa de 0,8 V arsênio não se desprende (região de H continua suprimida). Os óxidos de arsênio formados no potencial imediatamente antes das quedas nos valores de variação de massa (em torno de 0,8V) são mais oxidados a óxidos de arsênio tendo estado de oxidação 5+, os quais são facilmente hidrolisados e são imediatamente removidos da superfície do eletrodo como íons  $AsO_4^{3-}$ .

Outro aspecto inerente à adição de arsênio a um sistema eletroquímico é a supressão da região de hidrogênio, de acordo com trabalhos previamente publicados<sup>37,41,42</sup>. De acordo com Fernandez-Veja et al. <sup>42</sup>, átomos de arsênio tem a capacidade de bloquear 3 sítios de adsorção de hidrogênio, e dependendo da sua fração de recobrimento na superfície eletródica pode facilmente suprimir toda a região de hidrogênio. Fato que ocorre de maneira sutil nos experimentos aqui apresentados, devido à contaminação de arsênio no sistema.

O que explica o aumento nos valores do coeficiente M/n tanto no intervalo 2 quanto no intervalo dito de queda nos valores de variação de massa, para HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich*, é a cobertura parcial da superfície do eletrodo, pelo contaminante arsênio, dada a região de

potenciais nos quais se encontram esses intervalos. Como a quantidade do reagente HBF<sub>4</sub> incorporada à solução em cada adição é sempre muito baixa, e como o arsênio presente no frasco do reagente HBF<sub>4</sub> é uma contaminação e da ordem de µg/L, ou seja, em uma concentração muito baixa, é possível observar sua influência na superfície eletródica, porém não de maneira a cobrila por inteiro. Sabemos que a superfície não está totalmente coberta com o contaminante arsênio pois se esta estivesse não haveria perfil voltamassométrico que se aproximasse do da platina ou mesmo, o perfil voltamétrico seria muito distorcido de maneira que a região de hidrogênio fosse suprimida. De forma que, para cada adição do reagente HBF<sub>4</sub> da marca Sigma-Aldrich tem-se uma cobertura superficial diferente. Influenciando e adsorvendo cada vez maiores frações da superfície eletródica na medida em que se seguem as sucessivas adições do reagente HBF<sub>4</sub> da marca Sigma-Aldrich. Pois quanto mais HBF4 da marca Sigma-Aldrich é adicionado, maior é a quantidade no sistema do contaminante arsênio, que se adsorve e em seguida se dessorve da superfície eletródica. Esta situação tem reflexo no intervalo 2 (região da dupla camada, vide Tabelas 1 e 2), com mais oxigênios sendo adsorvidos juntamente com o arsênio III, ou seja, maior coeficiente M/n é encontrado por conta da adsorção dessas espécies, e tem reflexo no intervalo de quedas nos valores de variação de massa, ou seja, maior coeficiente M/n é encontrado pois ocorre desprendimento de espécies da superfície eletródica por conta da liberação de arsênio em uma forma mais oxidada, como arsênio (V). Tal comportamento é diferente daquele que ocorre na região de óxidos, por exemplo, na qual tem-se a formação de Pt-O de maneira a cobrir essencialmente toda a superfície eletródica, e não frações dela dependendo da concentração do eletrólito de suporte.

Essas frações de recobrimento da superfície com o contaminate arsênio têm ainda a capacidade de catalisar a reação de oxidação de ácido fórmico, a qual tem atualmente por sugestão os seguintes mecanismos, com três possíveis vias para a oxidação à CO<sub>2</sub>, de acordo com a *Figura 41*:

![](_page_62_Figure_1.jpeg)

*Figura 41*: Mecanismos propostos para a eletro-oxidação de ácido fórmico a CO<sub>2</sub> sobre platina. Ao centro a via direta à CO<sub>2</sub>,envolvendo um intermediário ativo; abaixo a via indireta, envolvendo o intermediário CO; e acima a via por formato, envolvendo a formação do intermediário formato. Figura do trabalho de Neurock<sup>43</sup> ilustrando o mecanismo proposto por Behm e seus colaboradores<sup>44</sup>.

Ao centro é sugerida a via direta, a qual envolve a adsorção de ácido fórmico na superfície eletródica seguida da remoção direta, "desidrogenização", de dois prótons para a formação de CO<sub>2</sub>. A via direta foi claramente identificada pela execução de experimentos com <sup>13</sup>CO marcado pré-adsorvido na superfície eletródica de platina antes da oxidação a ácido fórmico-<sup>12</sup>C. O produto resultante foi encontrado sem a marcação <sup>13</sup>C, demonstrando que o CO<sub>2</sub> foi formado a partir da via direta do ácido fórmico preferencialmente, ao invés de a partir do <sup>13</sup>CO adsorvido<sup>47</sup>. Abaixo tem-se a via dita indireta, nela ocorre a desidratação não-faradaica do ácido fórmico a CO, o qual está adsorvido da maneira dita linear na superfície do eletrodo, e sua subseqüente oxidação a CO<sub>2</sub>. Acima, tem-se a via dita via de formato, na qual a ligação O-H é quebrada para formar formato adsorvido que, por sua vez, reage formando CO<sub>2</sub><sup>44,46</sup>.

No que tange ao presente trabalho, há evidências de que na eletro-oxidação de ácido fórmico a via preferencial é a direta. Uma vez que as altas e atípicas correntes de eletro-oxidação observadas ocorrem em baixos potenciais, nos quais a via indireta é bastante inibida pela não oxidação das moléculas de CO na superfície, que por sua vez também bloqueia a superfície com relação à formação do intermediário formato. Já em altos potenciais a formação de formato é preferencial, porém de acordo com resultados recentes de literatura este atua somente como espectador<sup>43</sup>.

O arsênio presente como contaminante no reagente  $HBF_4$  da marca *Sigma-Aldrich* age então como catalisador, pois catalisa<sup>48</sup> a oxidação de CO nesses potenciais mais baixos, liberando

sítios na superfície para a oxidação de ácido fórmico. Herrero et al.<sup>48</sup> relatam evidências experimentais que indicam a mudança no *striping* de CO, resultando na catálise deste quando ad-átomos de arsênio estão na superfície eletródica, sendo o arsênio mais eficiente que o bismuto. Tal comportamento eletrocatalítico do arsênio é observado também em platina policristalina<sup>49</sup>.

No trabalho de Fernandez-Vega et al.<sup>42</sup>, no qual trabalha-se com ad-atoms de arsênio, encontram-se evidências de que a presença de arsênio de fato muda as propriedades catalíticas da superfície eletródica. Esta se torna mais seletiva e ativa para a via de oxidação do intermediário desconhecido ativo X em torno do valor de potencial igual a 0,54 V (*Figura 42*). O arsênio presente inibe o caminho de reação de formação de CO, o que bloquearia a superfície da adsorção do produto da reação. Quanto maior a cobertura com arsênio, maior a catálise da eletro-oxidação de ácido fórmico, com as maiores densidades de correntes encontradas em torno de 0,54 V, mesma região de potenciais observada no presente estudo. Após essa região de potenciais, e no início da formação de óxidos a atividade catalítica na eletro-oxidação de ácido fórmico diminui bastante, e passa a ser papel apenas da platina e dos óxidos nela adsorvidos. Também de acordo com o que se vê nesse trabalho, uma vez que após a região de quedas nos valores de variação de massa, ou seja, a forma mais oxidada de arsênio deixando a superfície eletródica, passa-se a observar no restante da varredura positiva o comportamento esperado durante a eletro-oxidação de ácido fórmico.

![](_page_63_Figure_3.jpeg)

*Figura 42*: Linha cheia, primeiro voltamograma da oxidação de ácido fórmico obtido em uma superfície de platina (111) modificada com adsorção irreversível de arsênio,  $\theta_{As} \sim 0,11$ , em HCOOH 0,25 molL<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>. Linha tracejada, voltamograma estacionário e sem cobertura de arsênio nas mesmas condições da linha cheia. Velocidade de varredura: 0,05 mVs<sup>-1</sup>. Figura retirada da referência 42.

A eletro-oxidação de ácido fórmico é então uma combinação de dois processos, ou seja, ora predomina a superfície catalisadora na presença de arsênio, em potenciais mais baixos, e ora predomina a superfície catalisadora na ausência de arsênio, em potenciais mais altos. No presente sistema, quando predomina o processo no qual a superfície se encontra na ausência de arsênio, ou seja, em potenciais mais altos, a superfície ainda assim comporta a influência da adsorção dos ânions  $BF_4^-$ , além do consumo de óxidos ocorrido para a liberação de arsênio da superfície, de maneira que a catálise para a eletro-oxidação de ácido fórmico diminua até um pouco a mais do que diminuiria para um sistema livre da presença de arsênio.

Para a reação de eletro-oxidação de ácido fórmico é razoável pensar que a adição do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich* funciona como um papel contraditório: em baixos potenciais catalisa<sup>42,48</sup> a reação, liberando sítio ativos pra eletro-oxidação de ácido fórmico, e em altos potenciais ele consome o óxido superficial (liberando arsênio V) que seria então necessário para a oxidação de ácido fórmico, de maneira então que bloqueia o sucesso dessa oxidação. Nesse contexto, em altos potenciais há então dois inibidores de reação: o efeito do ânion adicionado, que se adsorve mais que os ânions perclorato; e a espécie contaminante arsênio, que se utiliza do óxido da superfície eletródica.

Por fim, considerando então a contaminação com arsênio do reagente HBF<sub>4</sub> (48% em água) da marca *Sigma-Aldrich*, é pertinente citar também que recentemente Malkhandi et al.<sup>50</sup> evidencia que a adição do reagente HBF<sub>4</sub> inibe a oxidação de CO, ocupando sítios livres na superfície do eletrodo, de acordo com o efeito clássico esperado quando da adição de ânions em solução. O que estaria então em desacordo tanto com o que é proposto por Schell e seus colaboradores<sup>3</sup> a respeito do comportamento atípico da adição de arsênio, uma vez que Herrero et al.<sup>48</sup> mostra em seu trabalho que a ocorrência de arsênio catalisa, e até de maneira mais eficiente que bismuto o faria, a oxidação de CO. Porém em seu trabalho, Malkhadi et al.<sup>50</sup> relata a utilização de HBF<sub>4</sub> 50% "Purum" *Sigma-Aldrich*, ou seja, um reagente que pode de fato não estar contaminado com arsênio.

# 4. Considerações Finais

Um comportamento atípico nas correntes de eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas tem sido observado quando o ânion  $BF_4^-$  é adicionado ao sistema eletroquímico. Com o objetivo de dar contribuições no esclarecimento de tal problemática, estudou-se na presente dissertação este sistema com a nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo, em conjunto com técnicas eletroquímicas tradicionais. Tal estudo revelou a ocorrência de diferenças marcantes nos perfis voltamassométricos do sistema eletroquímico quando da adição de pequenas quantidades do reagente HBF<sub>4</sub>. Tais diferenças têm caráter especial, uma vez que nos perfis voltamétricos não são observadas diferenças marcantes nos valores de corrente entre o sistema eletroquímico com a adição de pequenas quantidades do reagente HBF<sub>4</sub> e o sistema eletroquímico sem a adição desse reagente. Pois as pequenas diferenças que podem ser observadas nos perfis de corrente, no mais fortemente que consideradas, seriam atribuídas apenas um leve papel do ânion  $BF_4^-$ . Não havendo então explicações e evidências experimentais que pudessem atribuir à simples interação de adsorção do ânion na superfície do eletrodo ao duplo papel do reagente HBF<sub>4</sub> (AL) em eletrocatálise. Em outras palavras, o aumento inusitado nos valores de corrente em potenciais mais baixos e a posterior diminuição desses valores em potenciais mais altos durante a eletrooxidação de ácido fórmico.

A partir dos métodos utilizados e das evidências experimentais neste trabalho apresentadas, é possível inferir que o comportamento peculiar do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich* na verdade se deve a uma contaminação de fábrica com o semimetal arsênio, apesar de o rótulo do fabricante não informar sobre a possibilidade da ocorrência de possíveis traços do semimetal. Desta feita, pode-se dizer que, para fins de estudo e pesquisa em eletrocatálise, o uso do reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Sigma-Aldrich* não é exatamente adequado, uma vez que pode causar enorme distorção nos resultados experimentais. Sendo o reagente HBF<sub>4</sub> da marca *Strem Chemicals* mais adequado para estudos mais criteriosos, fundamentais e de pesquisa em eletrocatálise.

Por fim, a NECQ demonstrou ser uma ferramenta útil e sensível o suficiente para a detecção de contaminantes presentes na reação de interesse em eletrocatálise. Mesmo que perfis de variação de corrente não apontassem mudança significativa nos valores de corrente, a NECQ

detectou valores de variação de massa bastante representativos para um melhor diagnóstico da reação de interesse. O que claramente contribui com os esclarecimentos de processos eletrocatalíticos.

# 5. Referências Bibliográficas

1 - PARSONS, R., VANDERNOOT, T. The oxidation of small organic-molecules – A survey of recent fuel-cell related research. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 257, p. 9-45, 1988.

2 - CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells: Principles, types, fuels, and applications. **ChemPhysChem**, v. 1, p. 162-193, 2000.

3 - SCHELL, M., SWAMY, B. E. K. Increases in the rate of methanol oxidation through the coadsorption of different anions: Theory and experiment. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.584, p. 157-166, 2005.

4 - VARELA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Técnicas *in situ* de baixo custo em eletroquímica: A microbalança a cristal de quartzo. **Química Nova**, v.23, p. 664-679, 2000.

5 - TRIPKOVIC, D. V.; STRMCNIK, D.; VAN DER VLIET, D.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M. The role of anions in surface electrochemistry. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 25-40, 2008.

6 - SITTA, E.; VARELA, H. On the open-circuit interaction between methanol and oxidized platinum electrodes. **Journal of Solid State Electrochem**, v. 12, p. 559-567, 2008.

7 - SNELL, K. D.; KEENAN, A. G. Effect of anions and pH on ethanol electrooxidation at a platinum electrode. **Electrochimica Acta**. v. 27, p. 1683-1696, 1982.

8 - CLAVILIER, J. Role of anion on the electrochemical behavior of a (111) platinum surface – Unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 107, p. 211-216, 1980.

9 - SCHMIDT, T. J.; PAULUS, U. A.; GASTEIGER, H. A.; BEHM, R. J. The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 508, p. 41-47, 2001.

ADRIANO LOPES SANTOS

10 - SANTOS, M. C.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S. Study of anion adsorption on polycrystalline Pt by electrochemical quartz crystal microbalance. **Electrochemistry Communications**, v. 2, p. 692-696, 2000.

11 - SOBKOWSKI, J.; FRANASZCZUK, K.; DOBROWOLSKA, K. Effect of anions and pH on the adsorption and oxidation of methanol on a platinum electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 330, p.529-540, 1992.

12 - SWAMY, B. E. K.; VANNOY, C.; MAYE, J.; SCHELL. M. Increases in reaction rates achieved by replacing anions in the electrolyte with more inhibiting ones. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 1032-1036, 2004.

13 - CHEN, S.; LEE, D.; SCHELL, M. Enhancement of the electrochemical oxidation of formic acid. Effects of anion adsorption and variation of rotation rate. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3481-3492, 2001.

14 - CHEN, S. L.; LEE, D.; SCHELL, M. Increases in reaction rates and improvement of current-potential characteristics in the electrochemical oxidation of formic acid. **Electrochemistry Communications**, v.3, p. 81-85, 2001.

15 - ANGELUCCI, C. A.; SOUZA-GARCIA, J.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. The behaviour of HBF<sub>4</sub> at Pt single crystals electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2010, doi: 10.1016/j.jelechem.2010.03.017.

16 - SAUERBREY, G. Verwendung von schwing quarzen zur wagung dunner schichten und zur mikrowagung. **Zeitschrift fur Physik**, v. 155, p.206-222, 1959.

17 - CONWAY, B. E. Reflections on directions of electrochemical surface science as a leading edge of surface chemistry. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 524, p. 4-19, 2002.

18 - GLOAGUEN, F.; LÉGER, J. –M.; LAMY, C. An electrochemical quartz crystal microbalance study of the hydrogen underpotential deposition at a Pt electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, p. 186-192, 1999.

19 - SITTA, E.; SANTOS, A. L.; NAGAO, R.; VARELA, H. Nanogravimetric study of the complex voltammetric response in the electro-oxidation of methanol on platinum. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 404-409, 2009.

20 - SANTOS, M. C.; BULHÕES, L. O. S. Electrogravimetric investigation of formaldehyde oxidation at Pt electrodes in acidic media. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 1893-1901, 2004.

21 - SANTOS, M. C.; COGO, L.; TANIMOTO, S. T.; CALEGARO, M. L.; BULHÕES, L. O. S. A nanogravimmetric investigation of the charging processes on ruthenium oxide thin films and their effect on methanol oxidation. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 1817-1822, 2006.

22 - OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M. C.; NASCENTE, P. A. P.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. Nanogravimetric and voltammetric studies of a Pt-Rh alloy surface and its behavior for methanol oxidation. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, p. 970 -979, 2008.

23 - VARELA, H.; KRISCHER, K. Deciphering the origin of high-order periodic and aperiodic cyclic voltammetric responses during oxidation processes on platinum. Journal of Physical Chemistry B, v. 106, p. 12258-12266, 2002.

24 - SCHELL, M.; CAI, X. R. Chaotic and periodic switching in cyclic voltammetric responses of methanol and primary alcohols in alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v.38, p.519-527, 1993.

25 - XU, Y.; AMINI, A.; SCHELL, M. A forward and reverse U-sequence of cyclic voltammograms. Journal of Physical Chemistry B, v.98, p. 12759-12767, 1994.

26 - TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, p. 711-734, 1991.

27 - SIGMA-ALDRICH, INC. 2010. Disponível em: <u>http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=207934|SIAL&N5=SEARCH\_CONCAT\_PNO|BRAN</u> <u>D\_KEY&F=SPEC&lang=en\_US</u>>. Acessado em: 27 abr. 2010.

28 - STREM CHEMICALS, INC. 2010. Disponível em : <<u>http://www.strem.com/catalog/v/93-0503/8/</u>>. Acessado em: 27 abr. 2010.

29 - BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, INC, 2001.

30 - UCHIDA, H.; HIEI, M.; WATANABE, M.; Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper adatoms on Au(111) electrodes in solutions of perchloric and sulfuric acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 452, p. 97-106, 1998.

31 - JERKIEWICZ, G.; VATANKHAH, G.; LESSARD, J.; SORIAGA, M. P.; PARK, Y, S. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous  $H_2SO_4$ , reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and auger electron spectroscopy measurements. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 1451-1459, 2004.

32 - MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. **Surface Science Reports,** v. 45, p. 121-229, 2002.

33 - OKAMOTO, H.; KON, W.; MUKOUYAMA, Y. Five current peaks in voltammograms for oxidations of formic acid, formaldehyde, and methanol on platinum. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 15659-15666, 2005.

34 - OKAMOTO, H.; KON, W.; MUKOUYAMA, Y. Stationary voltammogram for oxidation of formic acid on polycrystalline platinum. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 4432-4438, 2004.

35 - SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Princípios de Análise Instrumental**, Porto Alegre: Bookman, 2002.

36 - LE, X. C.; CULLEN, W. R.; REIMER, K. J.; BRINDLE, I. D. A new continuous hydride generator for the determination of arsenic, antimony and tin by hydride generation atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.258, p. 307-315, 1992.

37 - BRUSCIOTTI, F.; DUBY, P. Cyclic voltammetry study of arsenic in acidic solutions. **Electrochimica Acta**. v. 52, p. 6644-6649, 2007.

38 - FELIU, J. M.; FERNANDEZ-VEGA, A.; ALDAZ, A.; CLAVILIER, J. New observations of a structure sensitive electrochemical behaviour of irreversibly adsorbed arsenic and antimony from acidic solutions on Pt (111) and Pt (100) orientations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 256, p. 149-163, 1988.

39 - CABELKA, T. D.; AUSTIN, D. S.; JOHNSON, D. C. Electrocatalytic oxidation of As(III) – I. Voltammetric Studies at Pt Electrodes in 0.5M HClO<sub>4</sub>. Journal of the Electrochemical Society, v. 131, p. 1595-1602, 1984.

ADRIANO LOPES SANTOS

40 - SHIBATA, M.; KOBAYASHI, T.; FURUYA, N. Studies of oxidation of As ad-atoms at Pt and Au electrodes using the EQCM technique. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 436, p. 103-108, 1997.

41 - GAO, L. J.; CONWAY, B. E. Poisoning effects of arsenic species on H adsorption and kinetic behavior of the H<sub>2</sub> evolution reaction at Pt in KOH solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 395, p. 261-271, 1995.

42 - FERNANDEZ-VEGA, A.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A.; CLAVILIER, J. Heterogenous electrocatalysis on welldefined platinum surfaces modified by controlled amounts of irreversibly adsorbed adatoms – Part IV. Formic acid oxidation on the Pt(111) – As system. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 305, p. 229-240, 1991.

43 - NEUROCK, M.; JANIK, M.; WIECKOWSKI, A. A first principles comparison of the mechanism and site requirements for the electrocatalytic oxidation of methanol and formic acid over Pt. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 363-378, 2008.

44 - 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, v. 22, p. 10399-10408, 2006.

45 - CHEN, Y.-X.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J.; Kinetic Isotope Effect in Complex Reaction Networks: Formic Acid Electro-Oxidation. **ChemPhysChem**, v. 8, p. 380-385, 2007.

46 - CHEN, Y. –X.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Kinetics and Mechanism of the Electrooxidation of Formic Acid – Spectroelectrochemical Sudies on a Flow Cell. **Angewandte Chemie**, v. 45, p. 981-985, 2006.

47 - SAMJESKÉ, G.; OSAWA, M. Current Oscillations during Formic Acid Oxidation on a Pt Electrode: Insight into the Mechanism by Time-Resolved IR Spectroscopy. **Angewandte Chemie**, v. 44, p. 5694-5698, 2005.

48 - HERRERO, E.; RODES, A.; PÉREZ, J. M.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. CO adsorption and oxidation on Pt(111) electrodes modified by irreversibly adsorbed arsenic in sulphuric acid medium. Comparison with bismuth-modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 393, p.87-96, 1995.
49 - WATANABE, M.; SHIBATA, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part XII. Enhancement of carbon monoxide oxidation on platinum electrodes by oxygen adsorbing ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 187, p. 161-174, 1985.

50 - MALKHANDI, S.; BONNEFONT, A.; KRISCHER, K.; Strictly potentiostatic current oscillations during bulk CO electro-oxidation on platinum in the presence of inhibiting anions. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 710-716, 2005.