UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁCIDO
FÓRMICO ASSISTIDA POR HIDRAZINA

M.Sc. EDUARDO GIANGROSSI MACHADO
PROF. DR. HAMILTON VARELA

SÃO CARLOS, 2016

Eduardo Giangrossi Machado

Eletro-oxidação de ácido fórmico assistida por hidrazina

Exemplar revisado

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

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de doutor em Físico-Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

São Carlos

2016

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha família. Eles constituem meus pilares e somente com o apoio e instrução deles fui capaz de construir todas as coisas boas de minha vida. À minha amada Scarlet, que sempre esteve ao meu lado e me deu forças quando estas me faltaram. Aos meus pais, Sergio e Mariangela agradeço por toda a minha vida e tudo o que conquistei. Aos meus sogros Antonio e Lia, obrigado por terem me acolhido como um filho e por sempre torcerem por mim. À Heloisa, minha irmã e aos meus cunhados Maikon, Gabriela e Herbert. Agradeço também aos meus queridos sobrinhos, Kevin e Giovanni por alegrarem a minha vida e me darem a oportunidade de não deixar minha criança interna envelhecer. Às minhas avós Cida e Anita.

Eu gostaria de dedicar um agradecimento especial ao Prof. Hamilton Varela, pela orientação e atenção. A sua paciência durante os seis anos em que trabalhamos juntos foram cruciais para meu aprendizado. Também gostaria de agradecer meus colegas com quem compartilhei muitas horas no laboratório: Graziela, Marcelo, Nickson, Alana, Jéssica, Paulo, Marcelo Victor, Fabian, Manoel, Bruno Previdello, Osmando, Bruno Batista, Melke, Elton, Raphael, Hyrla, Paulo Alberto, Emerson, Débora, Adriano, Cristiane e Murilo. Aproveito para também reconhecer o apoio e atenção dos técnicos Mauro, Jonas, Valdecir, Paulo, Edson e Milton (Oficina Vidraria), Ednelson e Alex (Oficina Mecânica).

I would like to acknowledge Prof. Harm Hinrich Rotermund for the time I spent in Halifax, Canada. I was warmly welcomed by him, who was very kind and always helped me whenever I needed. Also, I thank the people from the laboratory: Garret, Stefan, Timmy and Kaja. I had very fruitful discussion with them and most of my 6 months in Halifax were spent inside the laboratory. To the people whom I shared a house with: Jordan, Taylor, Bart, Sophie, Kirsten, Jessie and Molly. It was the first time in my life that I shared a house with people from outside of my family and I wouldn't be able to find better roommates. Finally, cheers for the friends I made: Lina, Jan-Sören, Gillian, Seth, Dave, Daniel Alan, Daniel Weber, Theron, Marina, Mitch, Brent. You all gave me delightful memories that I'll cherish.

Eu gostaria de agradecer à FAPESP pelo apoio financeiro para meu projeto de doutorado (2012/07313-1) e pelo apoio ao meu estágio em Halifax (2015/19839-6).

Finalmente, obrigado a todos meus amigos por todos os momentos incríveis que pudemos compartilhar: Igor, Aline, Otto, João, Amanda, Otávio, Murilo, Elton, Renata,

Raphael, Tiago, Imyra, Gustavo, Natália, Edi, Vera, Luiz Henrique, Rafael, Cyntia, Manoela, Gabriela, Denilson, Jacqueline, Gustavo Vilela, Wagner, Alex, Adriana, Saulo, Ângela, Rui, Adriano e Milene.

Obrigado a todas as pessoas que citei e também as que participaram de minha vida, mas não foram citadas. Tenham a certeza de que reconheço a importância de cada um de vocês e que eu não teria conseguido sozinho.

EPÍGRAFE

“Where were we? What strange force was taking us away? I felt, or rather believed I felt, the machine sinking down to the furthest depths of the ocean. Fearful waking nightmares tormented me. I glimpsed a whole world of unknown animals sheltering in mysterious refuges, with the submarine vessel as one of their congeners, living, moving, formidable like them.”

Jules Verne, 20.000 Léguas Submarinas, 28 anos antes do primeiro submarino, o *Argonaut*, operar com sucesso em mar aberto.

RESUMO

Recentemente, o mecanismo pelo qual o ácido fórmico é oxidado tem gerado debate na literatura. Há discordância em relação às vias pelas quais o processo ocorre e também qual seria o principal intermediário de uma das vias. Como forma de se obter novas informações sobre este sistema, há trabalhos na literatura explorando diferentes condições experimentais, como por exemplo, a adição de um aditivo. Dentre eles, a hidrazina foi eleita por ser outra molécula de interesse para aplicação em dispositivos de conversão de energia química em elétrica. Assim argumenta-se que a presença da hidrazina não interfere na eletro-oxidação do ácido fórmico e, portanto, gera uma resposta total aditiva da soma das partes individuais. Ao se utilizar o estudo do comportamento complexo de um sistema como metodologia, pode-se encontrar novas informações a respeito deste. Desta forma, foi descoberto que o comportamento ao invés de aditivo seria sinérgico e que há mudanças significativas na série temporal do ácido fórmico, como um grande aumento na duração do processo e a alteração de algumas de suas variáveis. Também foi observada uma mudança no comportamento das oscilações potencioestáticas, indicando uma dependência do processo com a superfície utilizada. Foi proposto que a hidrazina atuaria reduzindo o acúmulo de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo prevenindo que a série temporal terminasse brevemente. Em seguida empregou-se uma técnica espectrométrica (DEMS) para avaliar a produção de produtos gasosos (CO_2) e descobriu-se que, na presença de hidrazina, o ácido fórmico oxida-se de forma facilitada, em potenciais mais baixos. Propôs-se que, além de prevenir o acúmulo de espécies oxigenadas, a hidrazina perturbaria a decomposição do ácido fórmico para a geração de CO, permitindo uma oxidação direta em potenciais mais baixos. Finalmente, para se aprofundar o entendimento dos processos superficiais, utilizou-se a técnica EMSI para se obter uma imagem da superfície. Foi descoberto que a decomposição do ácido fórmico a CO_{ads} ocorre gerando uma frente reacional que se repete ciclo após ciclo durante a série temporal e que é possível monitorar a variação de adsorbatos por uma mudança na intensidade da imagem. Não foi possível obter dados na presença da hidrazina por conta da presença de bolhas. Como conclusão entende-se neste trabalho que há evidências o suficiente para apontar que a eletro-oxidação do ácido fórmico assistido por hidrazina ocorre, não de forma aditiva, mas sim de forma sinérgica.

ABSTRACT

Recently, the mechanism by which formic acid is oxidized is a matter of debate on the literature. There is disagreement on the pathways that the process may occur as well as which would be the intermediates participating. In this sense, there are some work exploring another aspect of this reaction, such as its behavior facing the addition of an additive. Among them, hydrazine has been chosen as it is another molecule of interest for energy generation devices such as fuel cells. In this fashion, it is argued that the presence of hydrazine would not interfere in the electro-oxidation of formic acid and, therefore, would yield an additive current when being co-oxidized. The complex behavior of a system may display new and relevant information thus this methodology was employed to revisit this system. It was found that the system would behave, instead of the argued additive behavior, synergistically and that there are striking differences on the time-series of formic acid, such as an increase on the duration of the process and the alteration of some of its variables. Also, it was observed a change in the potentiostatic oscillations, showing a dependence of the process with the morphology of the surface employed. It was proposed that hydrazine would act reducing the accumulation of oxygenated species on the surface of the electrode, postponing the end of the time-series. Next, it was employed a spectrometric technique (DEMS) to evaluate the production of gaseous products (CO_2) and it was found that, in the presence of hydrazine, formic acid gets oxidized in a more facile way, in lower overpotential values. It was proposed that, besides preventing the accumulation of oxygenated species, hydrazine would disturb the decomposition of formic acid to CO_{ads} , allowing a direct oxidation in lower overpotentials. Finally, for deepening the understanding of the superficial processes it was employed an imaging technique (EMSI). It was discovered that the decomposition of formic acid to CO_{ads} there is a reactional front that repeats itself cycle after cycle during the time-series and that it is possible to monitor changes in the coverage of adsorbates by changes in the intensity of the image. It was not possible to obtain data in the presence of hydrazine since it generates many bubbles that disrupt the experiment. As conclusion of this work it is presented the thesis that, with the amount of evidences herein presented, the interaction between formic acid and hydrazine is synergistical rather than additive, as stated on the literature.

PREFÁCIO

Este documento representa a compilação de parte dos resultados obtidos durante meu doutoramento, entre os anos de 2012 e 2016. Estes não estão expostos aqui em sua totalidade, mas de forma que se adequem a uma narrativa coesa. Adianto ao leitor que durante todo o texto os procedimentos e resultados serão expostos de forma impessoal, visando sua reprodutibilidade. Entretanto, a discussão será feita de forma ativa, onde apontarei conceitos importantes e detalhes relevantes.

O documento está dividido em capítulos, tendo como primeiro uma introdução, onde é abordada a fundamentação da pesquisa e os conhecimentos básicos necessários para o entendimento desta. Cada seção dentro de um capítulo contará com a fundamentação teórica e o estado da arte daquele tema, uma vez que o presente trabalho envolve temas que por vezes não se intersectam. O Capítulo 2 apresenta o objetivo desta tese, apontando as lacunas na literatura que esta tese busca preencher.

Após este capítulo inicial comum a toda a tese, os resultados estão agrupados nos capítulos seguintes, cada um contendo as Seções Procedimento Experimental, Resultados e Discussão e Conclusões. No Capítulo 6 estão dispostas as conclusões gerais deste documento e algumas perspectivas para o trabalho.

Finalmente, o último capítulo conta com uma parte vital para o sucesso de todo trabalho científico: as referências que foram utilizadas para o desenvolvimento do mesmo. Este autor sugere a você, leitor, que caso esteja começando nessa área, que não se restrinja às informações contidas aqui, mas que as complemente lendo as referências apresentadas neste último capítulo. A ciência progride com o trabalho de muitas mentes sendo imperativa a eliminação do ruído na comunicação entre as mesmas. Para tal faz-se necessário recorrer às fontes onde estão fundamentadas as novidades.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESQUEMA PARA O MECANISMO DE REAÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO COMO PROPOSTO POR PARSONS.	16
FIGURA 2. ESQUEMA SIMPLIFICADO REPRESENTANDO O MECANISMO DE OXIDAÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO CONTENDO AS TRÊS VIAS REACIONAIS.....	19
FIGURA 3. ESQUEMA SIMPLIFICADO REPRESENTANDO O MECANISMO DE OXIDAÇÃO DA HIDRAZINA CONTENDO AS DUAS PROPOSTAS DE KOPER E DE KHAN.	22
FIGURA 4. ESQUEMA REPRESENTANDO A ADSORÇÃO DISSOCIATIVA DA HIDRAZINA EM SUPERFÍCIES DE PT(100).	24
FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE UM PONTO DE BIFURCAÇÃO DO TIPO SUPERCRÍTICO.	27
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE UMA BIFURCAÇÃO DO TIPO SUBCRÍTICA.....	28
FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CIRCUITO EQUIVALENTE DE UMA MEIA CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	29
FIGURA 8. ESQUEMA REPRESENTANDO O ACOPLAMENTO DE DOIS CICLOS DE RETROALIMENTAÇÃO (POSITIVO E NEGATIVO).	31
FIGURA 9. DIAGRAMA DE BIFURCAÇÃO MOSTRANDO A REGIÃO DE PARÂMETROS EM QUE PODEREM SER ENCONTRADAS OSCILAÇÕES POTENCIOSTÁTICAS E COMPORTAMENTO BIESTÁVEL PARA UM SISTEMA DO TIPO HN-NDR.....	33
FIGURA 10. ESQUEMA REPRESENTANDO OS COMPONENTES DE UM EQUIPAMENTO DE DEMS.	35
FIGURA 11. ESQUEMA REPRESENTANDO O ACOPLAMENTO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA COM A CÂMARA DE BAIXA PRESSÃO EM UM EQUIPAMENTO DE DEMS.	37
FIGURA 12. VOLTAMETRIAS CÍCLICAS ($50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) PARA OS SISTEMAS H (AZUL, $5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), FA (PRETO, $0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) E FA+H (VERMELHO, $0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ E $5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ RESPECTIVAMENTE).....	47
FIGURA 13. SÉRIE GALVANOSTÁTICA (A) ÁCIDO FÓRMICO A $I = 1,85\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (B) MISTURA ÁCIDO FÓRMICO + HIDRAZINA A $I = 0,463\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. ELETROLITO: ÁCIDO SULFÚRICO $0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ÁCIDO FÓRMICO: $0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ E HIDRAZINA: $5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	49
FIGURA 14. CARACTERIZAÇÃO DA SÉRIE-TEMPORAL GALVANOSTÁTICA. ELETRO-OXIDAÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO (FA): (A1), (B1) E (C1), E DO ÁCIDO FÓRMICO + HIDRAZINA (FA+H): (A2), (B2) E (C2). (A1) E (A2) REFEREM-SE AO POTENCIAL MÉDIO, (B1) E (B2) À FREQUÊNCIA NO TEMPO E (C1) E (C2) A AMPLITUDE NO TEMPO.....	50
FIGURA 15. TAXAS DE/DT PARA O SISTEMA FA (PRETO) E PARA A MISTURA FA+H (VERMELHO). ESTE RESULTADO É OBTIDO DERIVANDO-SE A REGIÃO DE AUMENTO DE POTENCIAL DE	

UM PICO DA OSCILAÇÃO (VEJA INSERÇÃO). ELETRÓLITO: ÁCIDO SULFÚRICO 0,5MOL.L ⁻¹ , ÁCIDO FÓRMICO 0,5MOL.L ⁻¹ E HIDRAZINA 5MMOL.L ⁻¹	52
FIGURA 16. TRANSIENTES DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA A INTERAÇÃO ENTRE (A) ÁCIDO FÓRMICO E (B) ÁCIDO FÓRMICO + HIDRAZINA, E UMA SUPERFÍCIE DE PLATINA OXIDADA. AS CURVAS SÃO OBTIDAS POLARIZANDO-SE O ELETRODO EM DIFERENTES POTENCIAIS POR 1 SEGUNDO E, APÓS ESTE TEMPO, ABRINDO-SE O CIRCUITO E MONITORANDO-SE O PERFIL DO TRANSIENTE DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO. ELETRÓLITO: ÁCIDO SULFÚRICO 0,5MOL.L ⁻¹ , ÁCIDO FÓRMICO 0,5MOL.L ⁻¹ E HIDRAZINA 5MMOL.L ⁻¹	54
FIGURA 17. ESTIMATIVA DA COBERTURA DE ESPÉCIES OXIGENADAS PARA OS SISTEMAS FA E FA+H. VER TEXTO PARA DETALHES. ELETRÓLITO: ÁCIDO SULFÚRICO 0,5MOL.L ⁻¹ , ÁCIDO FÓRMICO 0,5MOL.L ⁻¹ E HIDRAZINA 5MMOL.L ⁻¹	56
FIGURA 18. DIAGRAMA DE BIFURCAÇÃO MOSTRANDO A EXISTÊNCIA DE OSCILAÇÕES DE CORRENTE PARA OS SISTEMAS FA E FA+H. A BARRA DE ERRO REFERE-SE À VARIAÇÃO OBTIDA ENTRE EXPERIMENTO DE TRIPPLICATA. OS DADOS FORAM OBTIDOS UTILIZANDO-SE UM ELETRODO DE TRABALHO DE RUGOSIDADE CA. 4. ELETRÓLITO: ÁCIDO SULFÚRICO 0,5MOL.L ⁻¹ , ÁCIDO FÓRMICO 0,5MOL.L ⁻¹ E HIDRAZINA 5MMOL.L ⁻¹	57
FIGURA 19. DIAGRAMA DE BIFURCAÇÃO MOSTRANDO A EXISTÊNCIA DE DUAS REGIÕES DE OSCILAÇÃO POTENCIOSTÁTICAS PARA O SISTEMA FA+H. DADOS OBTIDOS COM UM ELETRODO DE TRABALHO COM RUGOSIDADE DE CA. 6. ELETRÓLITO: ÁCIDO SULFÚRICO 0,5MOL.L ⁻¹ , ÁCIDO FÓRMICO 0,5MOL.L ⁻¹ E HIDRAZINA 5MMOL.L ⁻¹	58
FIGURA 20. OSCILAÇÕES POTENCIOSTÁTICAS PARA O SISTEMA FA+H COM UMA RESISTÊNCIA EXTERNA DE 1 MΩ CONECTADA EM SÉRIE AO ELETRODO DE TRABALHO EM (A) 1,2V E (B) 1,8V. OS POTENCIAIS FORAM ESCOLHIDOS PARA REALIZAR EXPERIMENTOS ESTACIONÁRIOS EM AMBAS AS REGIÕES DO DIAGRAMA DE BIFURCAÇÃO DA FIGURA 19. ELETRÓLITO: ÁCIDO SULFÚRICO 0,5MOL.L ⁻¹ , ÁCIDO FÓRMICO 0,5MOL.L ⁻¹ E HIDRAZINA 5MMOL.L ⁻¹	59
FIGURA 21. VOLTAMETRIAS CÍCLICAS (20MV.S ⁻¹) PARA O SISTEMA FA (CURVA PRETA) COM MONITORAMENTO ONLINE DOS FRAGMENTOS DE CARGA/MASSA 44 E 28 (CURVAS AZUL E VERMELHA RESPECTIVAMENTE). ELETRÓLITO: ÁCIDO SULFÚRICO 0,5MOL.L ⁻¹ , ÁCIDO FÓRMICO 1MOL.L ⁻¹	65
FIGURA 22. VOLTAMETRIA CÍCLICA (20MV.S ⁻¹) PARA O SISTEMA H (CURVA PRETA CHEIA) E DO ELETRÓLITO, ÁCIDO SULFÚRICO (CURVA PONTILHADA) COM MONITORAMENTO ONLINE DOS FRAGMENTOS DE CARGA/MASSA 44 E 28 (CURVAS AZUL E VERMELHA RESPECTIVAMENTE). ELETRÓLITO: ÁCIDO SULFÚRICO 0,5MOL.L ⁻¹ , HIDRAZINA 10MMOL.L ⁻¹	67
FIGURA 23. VOLTAMETRIA CÍCLICA (20MV.S ⁻¹) PARA O SISTEMA FA+H (CURVA PRETA) COM MONITORAMENTO ONLINE DOS FRAGMENTOS DE CARGA/MASSA 44 E 28 (CURVAS AZUL E VERMELHA RESPECTIVAMENTE). ELETRÓLITO: ÁCIDO SULFÚRICO 0,5MOL.L ⁻¹ , ÁCIDO FÓRMICO 1MOL.L ⁻¹ , HIDRAZINA 10MMOL.L ⁻¹	68
FIGURA 24. RAMO DE AUMENTO DE POTENCIAL EM UM EXPERIMENTO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA (20MV.S ⁻¹) DOS SISTEMAS (A) FA E (B) FA+H. A CURVA AMARELO-ESCURO REFERE-SE AO N ₂ E É CALCULADA PELA SUBTRAÇÃO DO SINAL DO FRAGMENTO M/Z = 28 (CURVA VERMELHA) DO SINAL DO FRAGMENTO M/Z = 44 (CURVA AZUL). ELETRÓLITO: ÁCIDO SULFÚRICO 0,5MOL.L ⁻¹ , ÁCIDO FÓRMICO 1MOL.L ⁻¹ , HIDRAZINA 10MMOL.L ⁻¹	69

FIGURA 25. ESQUEMA REPRESENTANDO OS DOIS SISTEMAS UTILIZADOS PARA A IMAGEM DA SUPERFÍCIE. NO EIXO HORIZONTAL ENCONTRA-SE REPRESENTADO O EMSI E NO EIXO VERTICAL A MICROSCOPIA ÓTICA. ESSE ESQUEMA REPRESENTA UMA VISTA SUPERIOR DO APARATO.....	73
FIGURA 26. FOTOGRAFIA DA CÉLULA UTILIZADA MOSTRANDO OS ÂNGULOS QUE SUAS PAREDES DEVERIAM TER PARA QUE OS FEIXES ENTRASSEM/SAÍSSEM O MAIS PERPENDICULAR POSSÍVEL COM RELAÇÃO AS PAREDES DA CÉLULA.	75
FIGURA 27. IMAGENS FEITAS DURANTE UM EXPERIMENTO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA NO ELETRÓLITO A 50 MV.S^{-1} . MUDANÇAS VERSUS TEMPO DA (A) CORRENTE, (B) POTENCIAL, (C) IMAGENS DE EMSI NÃO TRATADAS, (D) IMAGEM DO EMSI APÓS SUBTRAÇÃO DO BACKGROUND E (E) MICROSCOPIA ÓTICA. ELETRÓLITO: SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO $0,5 \text{ MOL.L}^{-1}$	77
FIGURA 28. EXPERIMENTOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA A 50 MV.S^{-1} . MUDANÇA VERSUS TEMPO DA (A) CORRENTE (PRETO) E POTENCIAL (AZUL) E (B) INTENSIDADE DA IMAGEM CALCULADA PELO SCRIPT DE MATLAB. ELETRÓLITO: SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO $0,5 \text{ MOL.L}^{-1}$	79
FIGURA 29. INTERAÇÃO EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO ENTRE O ÁCIDO SULFÚRICO E ÓXIDO DE PLATINA. PARA TAL POLARIZOU-SE O ELETRODO EM $1,5 \text{ V}$ POR 150 S , EM SEGUIDA ABRINDO-SE O CIRCUITO E MONITORANDO-SE O TRANSIENTE DE POTENCIAL. MUDANÇAS VERSUS TEMPO DO (A) POTENCIAL, (B) INTENSIDADE DA IMAGEM, (C) IMAGEM DO EMSI APÓS SUBTRAIR BACKGROUND. ELETRÓLITO: SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO $0,5 \text{ MOL.L}^{-1}$	80
FIGURA 30. IMAGENS FEITAS DURANTE UM EXPERIMENTAL DE VOLTAMETRIA CÍCLICA NO SISTEMA FA A 50 MV.S^{-1} . MUDANÇAS VERSUS TEMPO DA (A) CORRENTE, (B) POTENCIAL, (C) IMAGEM DE EMSI SEM TRATAMENTO, (D) IMAGEM DO EMSI APÓS SUBTRAÇÃO DO BACKGROUND, (E) MICROSCOPIA ÓTICA. ELETRÓLITO: SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO $0,5 \text{ MOL.L}^{-1}$, ÁCIDO FÓRMICO $0,5 \text{ MOL.L}^{-1}$	82
FIGURA 31. EXPERIMENTOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA A 50 MV.S^{-1} PARA O SISTEMA FA. MUDANÇA VERSUS TEMPO DA (A) CORRENTE (PRETO) E POTENCIAL (AZUL) E (B) INTENSIDADE DA IMAGEM CALCULADA PELO SCRIPT DE MATLAB. ELETRÓLITO: SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO $0,5 \text{ MOL.L}^{-1}$, ÁCIDO FÓRMICO $0,5 \text{ MOL.L}^{-1}$	83
FIGURA 32. INTERAÇÃO EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO ENTRE O ÁCIDO FÓRMICO E ÓXIDO DE PLATINA. PARA TAL POLARIZOU-SE O ELETRODO EM $1,5 \text{ V}$ POR 150 S , EM SEGUIDA ABRINDO-SE O CIRCUITO E MONITORANDO-SE O TRANSIENTE DE POTENCIAL. MUDANÇAS VERSUS TEMPO DO (A) POTENCIAL, (B) INTENSIDADE DA IMAGEM, (C) IMAGEM DO EMSI APÓS SUBTRAIR BACKGROUND. ELETRÓLITO: SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO $0,5 \text{ MOL.L}^{-1}$, ÁCIDO FÓRMICO $0,5 \text{ MOL.L}^{-1}$	84
FIGURA 33. OSCILAÇÕES ESPONTÂNEAS DE POTENCIAL EM UM EXPERIMENTO GALVANOSTÁTICO NO SISTEMA FA. $I = 0,2 \mu\text{A}$. MUDANÇAS VERSUS TEMPO DE (A) POTENCIAL, (B) POTENCIAL EM ESCALA DIFERENTE, (C) IMAGEM NÃO-TRATADA DO EMSI, (D) IMAGEM DO EMSI APÓS SUBTRAÇÃO DO BACKGROUND E (E) MICROSCOPIA ÓTICA. ELETRÓLITO: SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO $0,5 \text{ MOL.L}^{-1}$, ÁCIDO FÓRMICO $0,5 \text{ MOL.L}^{-1}$	86

- FIGURA 34. ONDA CAPTURADA NAS IMAGENS DE EMSI COM O BACKGROUND SUBTRAÍDO DURANTE UM EXPERIMENTO GALVANOSTÁTICO $I = 0.2\mu\text{A}$. (A) UMA DAS REGIÕES DA SÉRIE TEMPORAL ONDE A ONDA FOI DETECTADA; (B) IMAGENS DE EMSI MOSTRANDO A ONDA. ELETRÓLITO: SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO $0,5\text{MOL.L}^{-1}$, ÁCIDO FÓRMICO $0,5\text{MOL.L}^{-1}$ 87
- FIGURA 35. OSCILAÇÕES ESPONTÂNEAS DE POTENCIAL EM UM EXPERIMENTO GALVANOSTÁTICO. $I = 0,2\mu\text{A}$. MUDANÇAS VERSUS TEMPO DE (A) POTENCIAL E (B) INTENSIDADE DA IMAGEM. ELETRÓLITO: SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO $0,5\text{MOL.L}^{-1}$, ÁCIDO FÓRMICO $0,5\text{MOL.L}^{-1}$ 88
- FIGURA 36. IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓTICA DURANTE UM EXPERIMENTO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO SISTEMA FA+H A 50MV.S^{-1} . ELETRÓLITO: SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO SULFÚRICO $0,5\text{MOL.L}^{-1}$, ÁCIDO FÓRMICO $0,5\text{MOL.L}^{-1}$, HIDRAZINA 5MMOL.L^{-1} 90

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	III
EPÍGRAFE	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
PREFÁCIO	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
SUMÁRIO	XIII
CAPÍTULO 1	16
Seção 1.1 – Mecanismo de Oxidação do Ácido Fórmico em Meio Ácido	16
Seção 1.2 – Mecanismo de oxidação da hidrazina em meio ácido	20
Seção 1.2 - Dinâmica não-linear	26
Seção 1.3 – Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS)	34
Seção 1.4 – Ellipso-microscopy for Surface Imaging (EMSI)	38
CAPÍTULO 2	43
CAPÍTULO 3	45
Seção 3.1 - Procedimento Experimental	45
Seção 3.2 - Resultados e Discussão	46
Seção 3.3 - Conclusão do Capítulo	60
CAPÍTULO 4	63
Seção 4.1 – Procedimento Experimental	63
Seção 4.2 – Resultados e Discussão	64

Seção 4.3 – Conclusões do Capítulo	71
CAPÍTULO 5	73
Seção 5.1 – Procedimento Experimental	73
Seção 5.2 – Resultados e Discussão	76
Seção 5.3 – Conclusão do Capítulo	91
CAPÍTULO 6	93

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1

Este Capítulo de abertura traz toda a fundamentação teórica envolvida no trabalho. Existem várias maneiras de se abordar os diferentes temas e aqui encontra-se um apanhado geral sobre a literatura em que o trabalho foi baseado.

Seção 1.1 – Oxidação do Ácido Fórmico em Meio Ácido

Muito tem sido discutido recentemente a respeito do mecanismo pelo qual a eletro-oxidação de ácido fórmico procede (1-5). Os principais focos do debate são as rotas reacionais pelas quais o processo ocorre e quais são as espécies intermediárias responsáveis pela corrente faradaica observada durante a eletro-oxidação. Parsons e colaboradores resumiram os achados referentes a este tema até o ano de 1973 (6). Acreditava-se, então, que duas vias reacionais operavam, de forma a seguir o seguinte esquema proposto pelos autores (Figura 1).

Figura 1. Esquema para o mecanismo de reação do ácido fórmico como proposto por Parsons.

Fonte: Adaptação a partir de PARSONS, *et al.*, 1973. p. 2.

Neste trabalho, os autores argumentaram que a principal rota reacional era a $\rightarrow i_1 \rightarrow i_3 \rightarrow$, chamada de via direta que seria seguida por meio de um intermediário reativo. A segunda, chamada indireta, ocorreria por meio de uma espécie fortemente adsorvida capaz de envenenar a via direta. Não havia informações a respeito da natureza de i_2 e sua relação com i_1 ainda era uma questão aberta. Foi também apontado pelos autores que a corrente i_4 era muito pequena a não ser que o potencial fosse suficientemente alto para que o “veneno” fosse oxidado. De tal modo, os mesmos autores realizaram experimentos a fim de se testar o mecanismo proposto (7). Por meio de voltametrias cíclicas, os autores demonstraram a

habilidade da platina em adsorver intermediários reacionais em diferentes graus, também que a capacidade de quimisorver intermediários está conectada com a facilidade em se ocorrer reações entre ácido fórmico e óxido de platina. Finalmente, Parsons e colaboradores (PARSONS, 1973, p.6) sugerem em seu trabalho uma perspectiva que de fato se consolidaria:

It is clear that there can be no short answer to the problem of how organic molecules interact with the electrode surfaces and that agreed solutions will only be arrived at through many separate studies, each of which contributes some small piece of information or clarifies some point of disagreement.

Traduzindo-se este trecho para o português: “Fica claro que não existe uma resposta simples para o problema de como as moléculas orgânicas interagem com as superfícies dos eletrodos e soluções consensuais só virão por meio de muitos estudos separados, cada qual contribuindo com uma informação ou esclarecendo algum ponto de discordância.” Esta Seção indica o quão precisa foi esta afirmação dos autores, que se mantém verdadeira mesmo 43 anos após ter sido elaborada.

Como apontado por Parsons e colaboradores, para se aumentar o entendimento deste mecanismo de reação, técnicas espectroscópicas e espectrométricas contribuem ao esclarecer pontos de discordância. Assim, Lamy e colaboradores (8) discutem em 1983 que, ao se buscar na literatura o mecanismo reacional de uma molécula, era possível encontrar diversas propostas distintas feitas por vários autores, especialmente relativo à representação de venenos e espécies intermediárias adsorvidas. Desta maneira, os autores apontaram que somente evoluindo de técnicas eletroquímicas ditas tradicionais para técnicas espectroscópicas seria possível avançar neste campo. É proposto então, neste trabalho (8), o uso da *Electrochemically Modulated Infrared Reflectance Spectroscopy* (EMIRS) como uma técnica “*in situ*” capaz de identificar espécies adsorvidas na interface eletrodo/eletrolito. Com esta técnica, os autores conseguiram obter as seguintes informações: a) Não há presença detectável da espécie COH, um possível intermediário da reação; b) A cobertura da superfície de platina por CO_{ads} alcança um valor máximo minutos após o eletrodo ser polarizado entre 0V/RHE e 0.5V/RHE e c) Começando de um valor limite catódico constante, primeiramente forma-se (CO)_{ads} linearmente adsorvido e então, em potenciais mais positivos, uma espécie CO em um sítio superficial mais coordenado é formada.

Este trabalho (8) contribui no entendimento a respeito da participação do CO_{ads} e identifica este como sendo o intermediário quimisorvido (veneno) participante da rota i_2 proposta por Parsons (Figura 1). Faltava-se ainda, portanto, a determinação da espécie chamada de intermediário reativo superficial.

Alguns anos mais tarde, em 2002, Osawa e colaboradores (9) utilizaram um tipo específico de espectroscopia chamado SEIRAS, do inglês *Surface Enhanced InfraRed Absorption Spectroscopy* ou em português, Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Realçada pela Superfície. Com o auxílio desta técnica, os autores descobriram que, ao se adicionar formiato deuterado, DCOOD na solução após uma camada adsorvida deste íon ter sido formada, uma banda em 1325cm^{-1} (relativa ao HCOO) tinha sua intensidade diminuída enquanto que uma banda em 1295cm^{-1} (relativa à espécie DCOO) surgia. Deste modo, os autores propuseram que a troca H-D poderia ser interpretada como o íon adsorvido se decompondo a CO_2 e sendo repostado continuamente pelo seio da solução. Este resultado, afirmam os autores, sugere que o formiato é a espécie reativa intermediária na via direta da oxidação do ácido fórmico sobre platina. Ou, segundo o modelo proposto por Parsons, seria a espécie responsável pela reação i_4 , o intermediário reativo superficial.

Ao se utilizar experimentos eletroquímicos tradicionais como voltametria cíclica e cronoamperometria, foi possível propor um modelo simplificado que reunia as informações a respeito do mecanismo de oxidação do ácido fórmico sobre platina. Porém, a fim de se elucidar quais seriam as estruturas das espécies e quais as rotas faradaicas mais eficientes, foi necessário o uso de técnicas espectroscópicas.

Em 2006, Behm e colaboradores (10, 11) utilizaram a técnica *Attenuated Total Reflection Fourier Transform InfraRed Spectroscopy (ATR-FTIRS)* e mostraram que para um número diverso de situações reacionais, incluindo diferentes concentrações de ácido fórmico ou ainda a oxidação de ácido fórmico na presença de acetato, que ocorre em potencial semelhante, que a corrente faradaica aumenta muito mais rapidamente com o aumento da concentração de ácido fórmico ou decréscimo da concentração de acetato do que a cobertura de formiato ligado em ponte. Segundo os autores, isso demonstra que formiato ligado em ponte não poderia ser considerado o intermediário reativo na via faradaica mais eficiente para concentrações de ácido fórmico maiores que 25mM. Adicionalmente, os autores (11) propuseram uma terceira via reacional que explicaria a origem da maior parte da corrente faradaica observada (contribuição de cerca de 85% em 0,7V vs. RHE, 0,2M DCOOH,

temperatura ambiente), que não procederia nem pela oxidação de formiato ligado em ponte (via do formiato) nem via CO adsorvido (via indireta) mas sim pela reação direta a CO₂ (via direta). Esta proposta é a mais aceita atualmente e encontra-se disposta esquematicamente na Figura 2.

Figura 2. Esquema simplificado representando o mecanismo de oxidação do ácido fórmico contendo as três vias reacionais.

Reproduzido com permissão de *J. Electrochem. Soc.*, **163**, H186-H191, (2016). Copyright 2016, The Electrochemical Society.

A espécie X mostrada na Figura 2 representa um intermediário presente no eletrólito, sendo que sua estrutura ainda não foi determinada por espectroscopia. Assim, em 2013, Osawa, Koper, Cuesta e colaboradores (3) avaliaram a influência do pH na oxidação do ácido fórmico. Os autores encontraram um suposto máximo de atividade quando o pH se aproximou do pKa do ácido fórmico, indicando assim que haveria um equilíbrio ácido-base no seio da solução. Desta forma, o íon formiato sendo gerado por este equilíbrio que participaria da via direta, sem se adsorver fortemente na superfície. Em 2014, Feliu, Behm e colaboradores (5) relataram uma tendência diferente em relação ao pH: ao invés de uma curva em formato de sino, com o máximo de atividade centrado no valor de pKa do ácido fórmico, estes autores encontraram um platô entre valores de pH 5 a 10. Adicionalmente foi apresentada uma tendência crescente de atividade entre baixos valores de pH até 5-6. A correlação entre um aumento de concentração da espécie HCOO⁻ no eletrólito e a atividade apontam, segundo os autores, que esses ânions agem como precursores da reação. Também foi discutido que o bloqueio de sítios superficiais da platina por espécies oxigenadas não parecia ter alguma importância, pelo menos até valores de pH 5-6. Apesar do avanço no entendimento do processo e do mecanismo não foi determinado a estrutura da espécie chamada de X⁻.

Em 2015, Feliu e colaboradores (12) avaliaram o impacto da presença de diferentes ânions na oxidação do ácido fórmico. Deste estudo, eles concluíram que, em soluções

contendo sulfato e perclorato, a variação da atividade com o pH era similar, crescendo até pH ~5 seguido de um platô até pH 10. Entretanto ao se utilizar uma solução contendo cloreto ou fosfato, a variação da atividade apresentou um comportamento distinto, com formato de sino. Diante dessas evidências os autores interpretaram que espécies que se adsorvem especificamente são cruciais para se explicar a dependência de atividade com o pH observados. Assim sendo, os autores propõem que, para valores de pH entre 0 e 5, a espécie X^- apresentada no esquema da Figura 2 refere-se ao ânion formiato (formiato adsorvido de forma bidentada) interagindo com a superfície em uma configuração C-H para baixo, que seria facilitada pela presença de ânions adsorvidos como formiato e sulfato.

Enfim, de forma resumida, o mecanismo de eletro-oxidação de ácido fórmico sobre platina pode ser explicado por três vias paralelas: a chamada via do formiato, em que este íon se adsorve em forma de ponte e reage a CO_2 sem interagir com espécies oxigenadas adsorvidas no eletrodo de platina. Outra via, chamada de indireta, em que o íon se decompõe a CO_{ads} e este reage com espécies oxigenadas a CO_2 . Finalmente, na terceira via o íon formiato é formado em solução por um equilíbrio ácido-base produzindo uma espécie que se oxida a CO_2 sem interagir com espécies oxigenadas. Assim, de Parsons (1973) a Feliu (2015), o mecanismo de oxidação do ácido fórmico tem sido debatido e aprofundado.

Seção 1.2 – Oxidação da hidrazina em meio ácido

O trecho a seguir, retirado do livro *The Chemistry of Hydrazine* de 1951 (AUDRIETH, 1951, p. vii), ilustra uma mudança ocorrida em meados do século passado a respeito das pesquisas envolvendo hidrazina:

Hydrazine has for many years been considered a specialty chemical available only in aqueous solution and in the form of a few of its common salts. It is very probable that it might have remained in this category had it not been for the fact that the Germans discovered during World War II that hydrazine possesses very interesting properties as fuel. It is for this reason that it was subjected to intensive investigation at that time and that active research is still being continued.

Este livro trata de uma compilação das características da química da hidrazina até o ano de 1951. Entretanto, desde então, em muito se avançou e hoje podemos elencar, como aplicações em eletroquímica, o uso desta molécula como combustível para células a combustível(13, 14), o desenvolvimento de métodos eletroquímicos para sua detecção(15, 16) e também como agente redutor ou anticorrosivo (17, 18). Para este trabalho faz-se necessário entender como ocorre a reação de oxidação da hidrazina em meio ácido, utilizando-se um eletrodo de platina, a fim de se entender quais são as espécies participantes do processo e quais seriam as possíveis interações com o ácido fórmico ou seus intermediários de reação. Portanto o mecanismo dessa reação será debatido pelo restante dessa seção.

Em 1965, Szpak *et al.* (19) discutiram por meio de experimentos de voltametria cíclica que, ao invés de um mecanismo de oxidação de hidrogênio, como estabelecido na literatura previamente, deveria ser *via* uma oxidação sequencial de radicais (intermediários) derivados da hidrazina. A reação então procederia em etapas até se formar N₂ como produto. Também foi apontado que os radicais derivados da oxidação da hidrazina controlariam o potencial de circuito aberto e o potencial da reação, conjuntamente com o pH da solução e a concentração da hidrazina.

Cinco anos após a publicação deste trabalho, Khan e colaboradores (20) revisitaram esse sistema a fim de identificar a etapa determinante do processo e propuseram um mecanismo reacional até hoje aceito. Os autores utilizaram experimentos com eletrodo de rotatório de platina e também polarizações em diferentes concentrações de hidrazina e chegaram à conclusão de que a espécie determinante da reação estaria adsorvida no eletrodo. A etapa determinante da reação, como os autores mostraram pelo coeficiente angular da curva de Tafel, seria a transferência de um elétron. Portanto a reação também seria de primeira ordem em 1/[H⁺], sendo que a espécie N₂H₅⁺ deveria estar envolvida em um equilíbrio rápido que gerasse N₂H₄. No total, quatro elétrons estariam sendo fornecidos pela oxidação da hidrazina. Deste modo, os autores propuseram o seguinte conjunto de reações:

Segundo Koper e colaboradores (21) com os dados experimentais apresentados por Khan e colaboradores, também é possível sugerir outra rota reacional, descrita pelas reações:

Desta forma pode-se resumir as duas propostas mecanísticas em um esquema, apresentado na Figura 3.

Figura 3. Esquema simplificado representando o mecanismo de oxidação da hidrazina contendo as duas propostas de Koper e de Khan.

Reproduzido com permissão de *J. Electrochem. Soc.*, **163**, H186-H191, (2016). Copyright 2016, The Electrochemical Society.

As duas propostas diferem com relação à etapa determinante do processo e também à estrutura de um dos intermediários. Entretanto, ambas concordam que o processo prossegue por etapas de desidrogenação até gerar N_2 , sem nenhum intermediário fortemente adsorvido na superfície do eletrodo. Petek e colaboradores (22) desenvolveram o trabalho que corroborou esta proposta e que permitiu que esta fosse aceita até hoje. Em seu trabalho, Petek e colaboradores realizaram uma investigação utilizando marcação isotópica do nitrogênio e a análise da reação através da espectrometria de massas. Os autores mostraram que sobre eletrodos de platina e em meio ácido, não há formação de espécies ^{15}N - ^{14}N durante a oxidação de misturas de $^{14}NH_2$ - $^{14}NH_2$ e $^{15}NH_2$ - $^{15}NH_2$. Este fato evidencia a formação de um intermediário $N_2H_{4(ads)}$ formado no começo da reação e que as etapas posteriores seriam somente desidrogenações para formar N_2 .

Outros aspectos desta reação vêm sendo desvendados desde então, como por exemplo a sensibilidade desta reação à estrutura da superfície. Em 1993, Feliu e colaboradores (23) apresentam a relação entre estruturas monocristalinas de platina e o mecanismo de oxidação

da hidrazina. Segundo os autores, este processo é dominado pela adsorção da hidrazina que modifica consideravelmente os processos de adsorção-dessorção em regiões de baixo potenciais: o hidrogênio UPD (do inglês *under potential deposition*) e a possível adsorção do bisulfato. Os autores apontam que esses processos pareciam estar acoplados com uma adsorção-dessorção reversível da hidrazina para os casos da Pt(110) e Pt(100), sendo que a oxidação para estas superfícies se iniciaria em potenciais mais baixos. No ano seguinte, Velasco e colaboradores (24) discutiram em seu trabalho que existem diferenças no mecanismo de oxidação dependendo da orientação da superfície da platina. Isto porque a hidrazina em meio ácido (N_2H_5^+) tem 4 orbitais hibridizados sp^3 , sendo um deles ocupado por um par de elétrons emparelhados e os outros três contendo um elétron desemparelhado cada. Nestes orbitais com elétrons desemparelhados ocorre a ligação com os átomos de hidrogênio. Com esta configuração, a molécula tem uma distância intra-atômica entre os átomos de nitrogênio de 1,45Å. Segundo os autores, esta é aproximadamente a mesma distância que separa dois sítios vizinhos d_γ em uma superfície com orientação (100). Dessa forma, haveria uma mudança na adsorção da molécula, deixando de se adsorver por um só nitrogênio e passando a realizar uma adsorção dissociativa. Essa mudança afeta a segunda etapa do mecanismo de oxidação, que consiste na oxidação do radical adsorvido $\text{N}_2\text{H}_3^\bullet$, favorecida pela adsorção adicional do segundo nitrogênio por sobreposição do orbital livre sp^3 com o sítio vacante d_γ do átomo de platina adjacente pertencente à face (100). Como esta etapa está relacionada com a etapa determinante do processo, segundo Velasco, a energia liberada pela adsorção do segundo nitrogênio contribui para uma diminuição da energia de ativação, diminuindo também o potencial em que o processo ocorre. Estes resultados foram confirmados por Feliu e colaboradores (25) e foram comparadas as atividades de outros metais, como ouro e rutênio. Neste trabalho, os autores propuseram o seguinte esquema explicando a oxidação da hidrazina em superfícies de Pt(100):

Figura 4. Esquema representando a adsorção dissociativa da hidrazina em superfícies de Pt(100).

Fonte: Adaptação a partir de ÁLVAREZ-RUIZ, *et al.*, 2002. p. D35.

No esquema apresentado na Figura 4 os autores ainda incluem a discussão a respeito do ângulo de ligação formado por esta adsorção diferenciada. Por previsões geométricas, o ângulo de 108° seria formado e este valor vai de encontro com o valor experimental de uma molécula livre (hibridização sp^3 ; distância de ligação N-N $1.45\text{\AA}$; ângulo de ligação N-N-H 112°). Finalmente, os autores apontam que para as outras orientações esta adsorção dissociativa não seria favorecida por conta da ausência de orbitais superficiais d_{γ} parcialmente ocupados.

Nozoye e colaboradores (26) discutiram o efeito da hidrazina na adsorção de hidrogênio em eletrodos de Pt(322) e Pt(111), em soluções contendo ácido sulfúrico. Os autores discutem por meio de voltametrias cíclicas e considerações mecanísticas que a hidrazina se adsorve em ambos os degraus e os terraços do eletrodo de Pt(322) entre 0,1 e 0,3V. Assim, a adsorção-dessorção de hidrogênio seria fortemente afetada pela adsorção da hidrazina. Em potenciais entre 0,2 e 0,3V átomos de hidrogênio se adsorvem em sítios de degrau, em soluções contendo $0,5\text{mol.L}^{-1}$ de ácido sulfúrico. Entretanto na presença da hidrazina, esta se adsorve nestes sítios nesta faixa de potencial somente se desorvendo em potenciais próximos de 0,1V. Em relação aos terraços, a quantidade de hidrazina adsorvida neste tipo de sítio é a mesma que a quantidade de sítios livres de hidrogênio adsorvido, indicando que não há influência da hidrazina na adsorção de hidrogênio.

Todos estes aspectos relativos ao mecanismo de oxidação da hidrazina e como diferentes superfícies impactariam no mesmo tem suma importância para o presente trabalho uma vez que está sendo proposto o uso desta molécula como aditivo para a oxidação do ácido fórmico. As informações até aqui discutidas serão retomadas ao longo do texto.

Mistura ácido fórmico + hidrazina

Levando em conta o complicado mecanismo de eletro-oxidação do ácido fórmico e os intermediários fortemente adsorvidos que são formados durante este processo, Compton e colaboradores (27) apresentaram surpreendentes resultados para a eletro-oxidação desta molécula assistida por hidrazina. Os autores afirmam que a adsorção e a desidrogenação de hidrazina acontecem inalteradas pelos intermediários adsorvidos formados na oxidação de ácido fórmico. Para a resposta eletroquímica, os autores mostraram que as correntes obtidas quando estudavam a mistura dos combustíveis era aditiva se comparada com suas respostas individuais. Compton e colaboradores também mostraram que uma monocamada de monóxido de carbono adsorvido inibia completamente a oxidação de hidrazina significando que esta não poderia competir por sítios na superfície do eletrodo com o CO_{ads} .

De acordo com o que foi previamente discutido, a hidrazina não poderia interferir na eletro-oxidação de ácido fórmico e vice-versa. Entretanto há alguns aspectos não considerados sobre esse processo. Bard (28) mostrou que a hidrazina interage fortemente com óxido de platina. De acordo com o autor, o tempo requerido para que a hidrazina reduza uma monocamada de óxido de platina era muito pequeno, mostrado por alguns poucos experimentos de interação em potencial de circuito aberto entre o combustível e uma superfície oxidada de platina. Nesta tese, esses experimentos foram estendidos e os resultados de fato apontam que há uma grande afinidade da hidrazina por óxido de platina, o que impacta em um importante intermediário na eletro-oxidação de ácido fórmico: as espécies oxigenadas. A diferenciação entre dois tipos de espécies contendo oxigênio é necessária para as discussões seguintes: o óxido de platina e espécies oxigenadas adsorvidas na superfície da platina. O primeiro, tipicamente refere-se a espécies que não estão disponíveis para oxidar adsorbatos carbonáceos. Já o segundo tipo, refere-se a uma espécie reativa que contém oxigênio e que participa em reações de oxidação.

Pode-se dizer então que o mecanismo de oxidação da hidrazina, apesar de conter poucas etapas e ser aparentemente simples por conta da ausência de quebra da ligação N-N, sofre influência de diversos fatores. Em baixos potenciais, para superfície de Pt(322) e Pt(111) a hidrazina ocupa sítios do tipo degrau, interferindo com a adsorção-dessorção de hidrogênio. Também, para superfícies do tipo Pt(100), ocorre um processo de adsorção dissociativa, causando uma diminuição do potencial para o processo. Finalmente, em altos potenciais há a interação da hidrazina com espécies oxigenadas de forma intensa, diminuindo-se o acúmulo deste tipo de espécie.

Na Seção 1.1 e 1.2 foram apresentados os mecanismos de oxidação tanto do ácido fórmico quanto da hidrazina, em platina e em meio ácido. Uma vez tendo este conhecimento, é importante apresentar os conceitos básicos para se compreender uma das metodologias empregadas para o estudo do sistema de interesse: seu comportamento complexo. Assim, a seção seguinte trata deste assunto.

Seção 1.2 - Dinâmica não-linear

Muitos trabalhos têm sido realizados recentemente a fim de se estudar aspectos da cinética não-linear em eletrocatalise (4, 29-33). Em condições adequadas, virtualmente todos os sistemas eletroquímicos podem apresentar instabilidades cinéticas que se manifestam, por exemplo, na forma de oscilações temporais (34-37) e padrões espaço-temporais (38-40). Uma característica importante destas instabilidades cinéticas é uma grande dependência de sua evolução com as condições iniciais. Assim, ao se alterar a composição da superfície de um eletrodo (4, 36), a composição do eletrólito (2) ou o pH da solução (33) é possível avaliar a mudança na resposta global do sistema e inferir sobre o papel desses parâmetros na cinética oscilatória do processo. Essa abordagem pode oferecer informações inacessíveis em regime estacionário, como mostrado por Varela e colaboradores (41) com o desacoplamento de duas vias de formação de CO₂ durante a eletro-oxidação oscilatória de metanol sobre platina. Além do entendimento de etapas reacionais e elucidação de aspectos mecanísticos, também é possível, em regime oscilatório, aumentar a eficiência de uma célula a combustível (42), sendo este um dispositivo de interesse tecnológico e parte de um setor em amplo debate neste país, o energético. Uma outra relevante informação a respeito de um estudo empregando esta metodologia é a de que como os sistemas são não-lineares, uma mudança em algum

parâmetro do sistema pode causar mudanças imprevisíveis. Assim, faz-se necessário experimentos exploratórios afim de se delinear o comportamento complexo de diferentes sistemas. Este trabalho, em específico, trata do impacto da adição de um aditivo, a hidrazina, em um sistema cujo comportamento não-linear já é bastante conhecido, o ácido fórmico.

Como etapa inicial no processo de apresentação dos conceitos necessários para se entender o comportamento complexo de determinadas moléculas, é importante observar alguns conceitos físicos relevantes, que serão discutidos a seguir baseados no livro de Strogatz (43). Segundo o autor, quando um sistema passa por uma mudança qualitativa em sua estabilidade causada pela variação de um parâmetro, há uma bifurcação. Existem dois tipos de bifurcação que são importantes para o entendimento dos resultados a serem discutidos posteriormente que são a bifurcação do tipo forçado supercrítico e a bifurcação do tipo forçado subcrítico. As duas bifurcações podem ser descritas por uma equação semelhante, mas que guarda uma diferença importante:

$$\dot{x} = rx - x^3$$

Forçado supercrítico

$$\dot{x} = rx + x^3$$

Forçado subcrítico

A diferença aqui cabe na ação do termo x^3 . Enquanto que para o caso supercrítico o termo x^3 atua como um estabilizante, ou seja, age como uma força restauradora que puxa $x(t)$ novamente à zero frente a uma perturbação, para o caso do subcrítico, age como um desestabilizador. A Figura 5 mostra um gráfico no plano de vetores para a bifurcação supercrítica.

Figura 5. Representação gráfica de um ponto de bifurcação do tipo supercrítico.

Fonte: Adaptação a partir de STROGATZ, 1994, p. 56.(43)

Pela Figura 5 fica claro observar que quando há uma transição de valores de $r < 0$ para $r > 0$, o sistema adquire dois novos estados estáveis simultaneamente, para um mesmo valor de r . A essa condição damos o nome de biestabilidade e esta representa o comportamento complexo mais simples de todos. A diferença em relação ao ponto de bifurcação do tipo forçado subcrítico fica mais clara pelo exemplo da função $\dot{x} = rx + x^3 - x^5$ que gera o seguinte gráfico (Figura 6).

Figura 6. Representação gráfica de uma bifurcação do tipo subcrítica.

Fonte: Adaptação a partir de STROGATZ, 1994, p. 59.(43)

Este gráfico indica que, ao se variar valores de r , alcança-se a biestabilidade novamente. Entretanto, esta é alcançada antes da condição $r = 0$. Assim, diz-se que esta bifurcação é do tipo forçado subcrítico. Uma vez discutido como surgem os pontos de bifurcação e o comportamento complexo mais simples, a biestabilidade, faz-se necessário apresentar a transição que permite com que comportamentos complexos mais elaborados surjam, como oscilações de um parâmetro no tempo (Capítulo 3) ou ainda ondas reacionais (Capítulo 5).

Para tal, será feita uma análise desenvolvida por Koper (44) e que, mais recentemente, foi adaptada por Orlik (45), a qual leva em consideração um circuito equivalente que represente uma célula eletroquímica (Figura 7).

Figura 7. Representação esquemática do circuito equivalente de uma meia célula eletroquímica.

Fonte: Adaptação a partir de ORLIK, 2012, p. 76. (45)

O circuito equivalente apresentado na Figura 7 consiste de uma resistência R_{total} (inerente + aplicadas) que é um elemento linear e uma célula eletroquímica (caixa da direita) considerada um elemento não linear. A dependência não linear entre corrente e potencial dos processos que ocorrem no eletrodo é aqui denominada $I_2(\varphi)$. No estado estacionário, $I_1 = I_2$ então não há aumento no acúmulo de cargas na interface eletrodo de trabalho – solução, i.e. $d\varphi/dt = 0$. Entretanto, para qualquer outra condição a evolução do valor de φ segue a seguinte equação:

$$\frac{d\varphi}{dt} \propto (I_1 - I_2)$$

Estando o sistema em estado estacionário ou não, o valor da corrente I_1 será:

$$I_1 = \frac{E - \varphi}{R_{total}}$$

Onde φ refere-se à queda de potencial na interface eletrodo/solução. Esta equação é conhecida como equação da linha de carregamento (do inglês *load line*) e é a resposta de uma parte linear do circuito, conectada a uma parte não linear. É, portanto, uma linha reta nas coordenadas I - φ com o intercepto E/R_{total} e coeficiente angular $-1/R_{total}$. Pela representação do circuito apresentado na Figura 7 pode-se entender que o estado estacionário do sistema é determinado pela intersecção desta linha de carregamento com as características $I_2(\varphi)$ dos processos no eletrodo de trabalho, ou seja, quando $I_1(\varphi) = I_2(\varphi)$.

Para um entendimento da condição especial em que as instabilidades cinéticas surgem, supõe-se um caso potencioestático, i.e. $E = \text{constante}$. Nesta situação, qualquer mudança em I_1 causará uma em φ , sendo que esta variação aumenta proporcionalmente ao valor da resistência total, seguindo a equação

$$d\varphi = -R_{total}(dI_1)$$

A resposta a essa perturbação vai determinar se o sistema é estável ou instável. Caso o sistema responda causando seu amortecimento, diz-se que é estável. Se o sistema responder amplificando a perturbação, então ele é instável. Esta informação está contida nas características cinéticas $I_2(\varphi)$ dos processos ocorrendo no eletrodo. Assim, baseado na equação $d\varphi/dt \propto (I_1 - I_2)$, o sinal da derivada $d(d\varphi/dt)/d\varphi$ nos dá a estabilidade do estado estacionário, que é proporcional à diferença no coeficiente angular de $dI_1(\varphi)/d\varphi$ e $dI_2(\varphi)/d\varphi$:

$$\frac{d}{d\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dt} \right) \propto \left(\frac{dI_1}{d\varphi} - \frac{dI_2}{d\varphi} \right)$$

Esta equação nos mostra que a variação temporal do potencial do eletrodo depende de uma relação entre a carga e a descarga do eletrodo. Desta forma, podemos considerar o sistema como instável em relação à perturbação $d\varphi$ se:

$$\frac{d}{d\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dt} \right) > 0$$

Nesta condição específica, a seguinte relação é observada:

$$\frac{dI_2}{d\varphi} < -\frac{1}{R_{total}}$$

A resistência total não pode ser negativa, por se tratar de um elemento linear. Assim, para que esta condição seja satisfeita, seria necessário observar em uma curva do tipo I vs. φ uma região em que um aumento de potencial causasse uma queda na corrente. A essa região damos o nome de NDR, do inglês *Negative Differential Resistance*. Esta é a região em que as oscilações surgirão, uma vez que nela o sistema apresenta instabilidades cinéticas. Entretanto, para que as oscilações sejam observadas, é necessário a presença de dois ciclos de

retroalimentação acoplados. O esquema apresentado na Figura 8 representa o acoplamento de dois ciclos que compõe as condições mínimas necessárias para que as oscilações espontâneas de corrente surjam.

Figura 8. Esquema representado o acoplamento de dois ciclos de retroalimentação (positivo e negativo).

Fonte: Adaptação a partir de VARELA, 2010, p. 3. (46)

A discussão a respeito dos ciclos de retroalimentação será baseada em Varela e Krischer (46) utilizando-se a Figura 8. O ciclo superior é chamado de ciclo de retroalimentação positivo pois, considerando a condição de que temos uma relação inversa entre I e ϕ (região chamada de NDR) uma perturbação $d\phi$ prontamente levaria a uma diminuição no valor de I , seguindo a relação $E = \phi + IR$. Assim, tratando-se de uma condição potestostática, um decréscimo no valor de I obrigatoriamente leva a um aumento no valor de ϕ . Portanto, há uma retroalimentação positiva para o valor de ϕ . De forma contrária, o ciclo inferior representa um ciclo de retroalimentação negativo. Nele, temos a cobertura θ_{veneno} que representa a quantidade de uma espécie que atua como inibidor adsorvida na superfície do eletrodo. A isoterma desta espécie segue uma tendência na qual ela se encontra adsorvida em maiores quantidades em baixos potenciais e em menores em altos potenciais. Assim sendo, uma perturbação positiva no valor do potencial $d\phi$ faz com que a cobertura dessa espécie diminua, liberando sítios do eletrodo para a reação eletródica. Novamente, como se trata de uma região de relação inversa entre ϕ e I , um aumento no valor de corrente leva a uma diminuição no valor de ϕ . Assim, neste ciclo negativo de retroalimentação, uma perturbação

positiva no valor de ϕ causa, no fim, um decréscimo no valor de ϕ . Quando estes dois ciclos estão acoplados, o sistema é chamado de ativador-inibidor. Este tipo de sistema, desde que a escala de tempo do inibidor seja mais lenta do que do ativador, pode apresentar oscilações em alguma região de parâmetros. Após a discussão de como surgem as oscilações, é importante expor como caracterizá-las, uma vez que há três grandes classes para tal.

Classificação de sistemas NDR

Na literatura (39, 45, 47, 48), há dois tipos de sistemas NDR: o N-NDR e o S-NDR. Uma das diferenças entre estes sistemas encontra-se no seu perfil em um gráfico de I vs. E . Para o sistema N-NDR (*N-Shaped Negative Differential Resistance*), um gráfico deste tipo teria o formato de um N. Já o sistema do tipo S-NDR (*S-Shaped Negative Differential Resistance*) apresentam um formato de S. Há uma subdivisão dos sistemas N-NDR, os chamados HN-NDR (*Hidden N-Shaped Negative Differential Resistance*). Estes não apresentam a região onde se encontra a resistência diferencial negativa, como será explicado a seguir. Como o sistema tratado nesta tese (comportamento complexo na eletro-oxidação do ácido fórmico assistido por hidrazina) apresenta as características de um sistema do tipo HN-NDR, somente esta classe será discutida.

Os sistemas ditos HN-NDR têm, em uma curva do tipo I vs. E em forma de N, sua região de NDR escondida (*hidden*, H) por pelo menos uma etapa cinética adicional lenta e dependente do potencial. Este é o caso para alguns compostos orgânicos de cadeia pequena como: ácido fórmico (2, 37), metanol (49) e etileno glicol (33). Para estes casos, o processo de oxidação geralmente não é completo e formam, muitas vezes, intermediários que se adsorvem no eletrodo e atuam como veneno. A isoterma de adsorção destas espécies descreve um processo que atua como uma etapa lenta e dependente do potencial fazendo com que o sistema tenha sua NDR suprimida. Adicionalmente, não deve ser desconsiderada a competição com a isoterma de adsorção de outras espécies como óxidos de platina ou adsorção de espécies carregadas. Assim, há um intrincado arranjo superficial que leva um sistema a se comportar como HN-NDR. Entretanto há características comuns a todos os sistemas dessa classe, conforme apontado por Krischer (48):

- (1) Em sistemas HN-NDR o ramo de interesse da curva estacionária I/φ tem um coeficiente angular positivo, i.e. para pequenos valores de resistência externa acoplada todos os estados deste ramo são incondicionalmente estáveis.
- (2) As oscilações de corrente surgirão ao redor de um ramo de coeficiente angular positivo se a resistência externa adicionada exceder um valor R_{crit} .
- (3) Este tipo de sistema oscila em regime galvanostático.

As considerações 1 e 2 estão relacionadas ao valor de uma resistência externa acoplada. Levando em consideração que há uma espécie que se adsorve e, portanto, esconde a região de NDR, a presença deste valor de resistência faz com que o ramo antes estável se torne instável e o sistema oscila entre dois estados estáveis possíveis para um mesmo valor de potencial. A consideração número 3 diz apenas que o gráfico da Figura 9 apresenta oscilações de um valor mínimo de resistência externa acoplada que segue até o limite em que a resistência e o potencial tenderiam simultaneamente ao infinito. A esta condição damos o nome de regime galvanostático.

Figura 9. Diagrama de bifurcação mostrando a região de parâmetros em que podem ser encontradas oscilações potencioestáticas e comportamento biestável para um sistema do tipo HN-NDR.

Fonte: Adaptação a partir de KRISCHER, 2003, p. 130.(48)

Na Figura 9 além das oscilações uma outra característica importante encontra-se descrita. Há uma região em que se é possível encontrar um regime biestável do sistema, separado da região de oscilação por uma bifurcação do tipo sela-nó. (43, 50)

Nesta seção foram descritas as características que são necessárias para que oscilações espontâneas emergjam em um sistema eletroquímico. Inicialmente foram discutidos os critérios de ponto de estabilidade, para em seguida se definir e apresentar alguns pontos de bifurcação e também o comportamento complexo mais simples: a biestabilidade. Após, utilizando-se um circuito equivalente que representasse uma célula eletroquímica foram discutidas as condições para que uma região chamada de NDR surgisse, e também as classes de sistemas que apresentam comportamento complexo N-NDR, S-NDR e HN-NDR. Para esta última foram expostas as suas características, finalizando assim esta seção que traz o conhecimento necessário para o entendimento dos resultados dispostos no Capítulo 3. Uma vez apresentado esse pano de fundo, passa-se à próxima etapa que é a da discussão das técnicas espectrométricas/imagem utilizadas para se caracterizar o sistema.

Seção 1.3 – Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS)

Para se aprofundar o estudo das reações de interesse para a eletrocatalise faz-se necessário o uso de técnicas auxiliares *in situ* e/ou *online* afim de se monitorar a produção de espécies. Assim, para este trabalho, foram utilizadas duas técnicas. A elipso-microscopia para imagem de superfícies (EMSI – Seção 1.4) e a espectrometria de massas diferencial eletroquímica (DEMS). A primeira trata do monitoramento de intermediários adsorvidos na superfície do eletrodo enquanto a segunda monitora espécies voláteis sendo formadas no eletrodo.

O equipamento de DEMS consiste de uma meia célula eletroquímica acoplada a um conjunto de bombas e a um espectrômetro de massas. O aparato encontra-se esquematizado na Figura 10.

Figura 10. Esquema representando os componentes de um equipamento de DEMS.

Fonte: Adaptação a partir de ASHTON, 2012, p. 10.(51)

Na Figura 10 podemos observar as diversas partes que compõem o conjunto experimental. Primeiramente temos a célula eletroquímica acoplada a uma câmara de baixa pressão com o uso de uma membrana porosa. Mais detalhes a respeito da célula e da membrana podem ser observados na Figura 11. Duas câmaras são mantidas a baixas pressões com o uso de duas bombas do tipo turbo moleculares, sendo que a primeira câmara opera a uma pressão de 10^{-5} mbar e a segunda próximo de 10^{-8} mbar. Segundo Ashton (51), a configuração das bombas tem um grande impacto tanto na eficiência de bombeamento quanto na sensibilidade do espectrômetro de massas. Entretanto, geralmente na literatura o sistema de vácuo é apresentado como sendo bombeamento diferencial: duas câmaras individuais mantidas à baixa pressão conectadas por uma pequena abertura, como mostrado na Figura 10. A grande vantagem desse aparato é o tempo de detecção, de aproximadamente 0,1s. Baltruschat (52) aponta que o DEMS se assemelha à uma técnica chamada de espectrometria de massa com introdução de membrana (MIMS) (53). Esta seria uma técnica utilizada em química analítica para se detectar traços de moléculas não polares presentes em água utilizando-se uma membrana fina e não porosa (Teflon ou silicone) para tal. A não porosidade da membrana apresenta a vantagem de não haver necessidade em se utilizar um sistema especial de bombeamento, porém há o inconveniente de se ter tempos de detecção de 10 segundos. Assim sendo, o aparato experimental utilizando-se uma membrana porosa (Teflon)

requer o uso das bombas turbo moleculares e o resultado obtido é uma técnica de monitoramento *online* da produção de espécies voláteis.

Finalmente, a detecção dos produtos voláteis é feita em um espectrômetro de massas de quadrupolo, por meio da ionização do produto volátil e detecção de uma corrente iônica. Segundo Baltruschat (52), a corrente iônica determinada por espectrometria de massas I_i tem relação direta com o fluxo de chegada, $J_i = dn/dt$ em mol.s^{-1} dessa espécie i , podendo-se então traçar a seguinte relação:

$$J_i = N \cdot I_F / (zF)$$

onde z refere-se ao número de elétrons, F à constante de Faraday e N é a eficiência de transferência, ou seja, a razão entre a quantidade de espécies detectadas e a quantidade de espécies produzidas eletroquimicamente. Segundo o autor, N pode ser menor que 1 porque uma parte das espécies produzidas se difunde do eletrodo para o seio do eletrólito. Assim sendo, I_F deve ser substituído por seu produto com a eficiência da corrente. Tem-se então a seguinte equação:

$$I_i = \left(\frac{K^*}{z} \right) I_F, \text{ com } K^* = K^\circ N / F$$

A calibração do sistema e a conversão de uma corrente iônica em corrente faradaica pode ser feita ao se utilizar uma reação conhecida, como o desprendimento de hidrogênio, por exemplo. Ou então, quando se almeja detectar CO_2 produzido no eletrodo, a calibração pode ser feita com CO. No entanto, Baltruschat (52) discute que há uma diferença de 20% na carga de oxidação mesmo após a subtração da linha de base, causado por uma diferença na dupla camada elétrica na presença e na ausência de CO, sendo que o autor apresenta as seguintes referências que discutem este problema (54-56). Toda a discussão presente nesta tese não leva esta calibração em conta para conversão da corrente iônica em quantidade de espécies detectadas justamente por haver esse fator de incerteza, para o aparato utilizado. Assim sendo, os resultados aqui apresentados são normalizados dividindo-se o valor obtido no detector pela carga da oxidação de CO de um experimento de *stripping* feito imediatamente antes das medidas. Portanto, o leitor poderá observar no Capítulo 4 que a intensidade dos fragmentos de razão m/z estão dados em unidades arbitrárias. Para a discussão feita no Capítulo 4 não há necessidade de se quantificar as espécies.

O eletrodo de trabalho empregado geralmente é de platina depositada por *sputtering* sobre uma membrana de PTFE (politetrafluoretileno). Esse arranjo experimental permite que produtos gasosos formados no eletrodo de trabalho permeiem a membrana e sejam levados até o espectrômetro de massas, para sua detecção (51). A grande vantagem desse tipo de aparato, para o caso da eletrocatalise, é a de acompanhar a formação de espécies gasosas formadas e, com essas informações, propor um mecanismo reacional que as explique. Na Figura 11 é possível ver um esquema de como o eletrodo de trabalho é acoplado à célula eletroquímica e como esta, por sua vez, acopla-se à câmara de baixa pressão.

Figura 11. Esquema representando o acoplamento da célula eletroquímica com a câmara de baixa pressão em um equipamento de DEMS.

Fonte: Adaptação a partir de ASHTON, 2012, p. 12.(51)

Como pode ser observado pela Figura 11, o eletrodo de trabalho é acoplado por baixo da célula eletroquímica. Para o arranjo utilizado nos experimentos desta tese, emprega-se um anel de platina que faz o contato elétrico entre o depósito de platina e o potenciostato. O fio de platina que atravessa a célula é isolado para que não haja reações em outros lugares a não ser na superfície do depósito. Este eletrodo é pressionado contra uma frita de aço, de forma a evitar vazamentos. Assim, os produtos voláteis formados na superfície do metal são sugados através da membrana e pela frita de aço para dentro da câmara de baixa pressão. A membrana de PTFE, segundo Ashton (51) age como uma barreira seletiva, evitando a passagem do

eletrólito aquoso para o sistema de baixa pressão enquanto permitindo que as espécies geradas eletroquimicamente sejam sugadas e detectadas no espectrômetro de massas.

No Grupo de Eletroquímica do IQSC/USP o aparato experimental para esse tipo de medida foi montado inicialmente por Nart e colaboradores (57). Desde então muito tem sido realizado com essa técnica. Pode-se destacar o trabalho de Iwasita e colaboradores (58) e de Lima e colaboradores (59-61). Mais recentemente, Nagao *et al.* utilizaram esta técnica para desacoplar vias reacionais paralelas durante a eletro-oxidação do metanol e assim entender aspectos inéditos sobre essa reação já bastante estudada (41). De forma semelhante, também foram estudadas as reações de eletro-oxidação de ácido fórmico, metanol e etanol e uma nova metodologia para se determinar a máxima contribuição faradaica possível das espécies gasosas para a corrente total foi desenvolvida (62). Outro exemplo de aplicação desta técnica no grupo foi o monitoramento da formação de N_2O e NO durante a redução de nitrato sobre nanopartículas de paládio (63). Em todos esses casos a técnica DEMS ajudou a compreender o papel dos intermediários reacionais e permitiu avançar o conhecimento no estudo dos mecanismos destes processos. Para este trabalho, foram monitorados dois valores de razão massa carga (28 e 44) afim de se avaliar se a interação entre hidrazina e ácido fórmico seria mesmo aditiva como afirmado na literatura (27) ou se haveria sinergia entre estas moléculas.

Além da técnica de DEMS *online*, empregou-se também a elipso microscopia para imagem de superfícies (EMSI) para se monitorar a adsorção dos intermediários durante a oxidação do ácido fórmico. Esta técnica será discutida na próxima seção.

Seção 1.4 – Ellipso-microscopy for Surface Imaging (EMSI)

A elipsometria é uma técnica estabelecida desenvolvida para o estudo de propriedades dielétricas de camadas finas em interfaces sólidas. Existem dois modos pelo qual esta técnica pode ser aplicada. O primeiro baseia-se em medir ondas de luz refletidas por superfícies especulares ou diretamente transmitidas pelo sistema. O segundo baseia-se no espalhamento das ondas pelo sistema de interesse. Os experimentos de EMSI baseiam-se no primeiro modo que será, portanto, discutido a seguir.

De acordo com Ohlídel e Franta (64) para se estudar filmes finos faz-se necessário trata-los como ideais, afim de se propor um modelo para se determinar os parâmetros de

interesse. Os autores então sugerem quatro condições que devem ser respeitadas para se assumir o filme fino como sendo ideal: 1) O ambiente do sistema é oticamente formado por um material não-absorvente, homogêneo, isotrópico; 2) Os materiais que compõem o filme fino e o substrato do sistema são oticamente homogêneos. Geralmente assume-se que esses materiais são oticamente anisotrópicos e absorventes; 3) As fronteiras do sistema são bem definidas (i.e. não são consideradas camadas de transição nas fronteiras); 4) As fronteiras do sistema são formadas por planos paralelos.

Tendo em vista essas considerações pode-se tratar o filme fino como ideal e assim desenvolver um modelo para descrever as propriedades do substrato.

Além das considerações a respeito do substrato, faz-se necessário discorrer sobre as propriedades da luz elipticamente polarizada. Uma onda de luz viajante tem duas componentes, uma paralela ao eixo de propagação e uma perpendicular. À primeira dá-se o nome de onda p e à segunda s. Assim, utilizando-se o exemplo de Tompkins (65) para se explicar como uma onda elipticamente polarizada seria propagada, pode-se imaginar dois feixes de luz viajando pelo mesmo eixo com o mesmo comprimento de onda. Entretanto os seus máximos não são coincidentes, mas sim estão fora de fase por algum valor diferente de 90°. Quando as duas ondas são combinadas, a ponta das flechas que descrevem seu movimento, se olhadas de frente, descreverá uma elipse. Na prática, para se obter uma onda polarizada desta forma basta que uma onda de luz linearmente polarizada passe por um compensador (prato de quarto de onda) que causa um atraso de fase entre os componentes (paralelo e perpendicular ao plano de incidência). Outra forma de se obter tal onda seria a reflexão por uma superfície, que também leva a um atraso em um dos componentes.

Uma vez explicada a origem da luz elipticamente polarizada, avança-se para a discussão a respeito de duas importantes variáveis do sistema: Del e Psi. Levando em consideração os dois componentes da luz (paralelo e perpendicular) pode-se definir um parâmetro que represente a diferença entre a fase dessas duas componentes para a onda incidente como δ_1 . De forma semelhante, definimos a diferença entre as fases das duas componentes para a onda refletida como δ_2 . Faz-se agora possível definir um parâmetro delta, ou como comumente abreviado “Del”:

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2$$

Del representa então uma diferença de fase que ocorre após a polarização e seu valor pode variar de 0 a 360°.

Além da mudança de fase, uma reflexão causa uma mudança na amplitude da onda incidente. Assim, definimos um termo $|R^p|$ e um termo $|R^s|$ referentes à razão entre as amplitudes das ondas incidente e refletida para as componentes paralela e perpendicular, respectivamente. Assim define-se então um novo parâmetro chamado de psi:

$$\tan\Psi = \frac{|R^p|}{|R^s|}$$

em que Ψ é a grandeza cuja tangente é a razão das magnitudes dos coeficientes de reflexão total. Seu valor varia de 0 a 90°.

Assim pode-se descrever a equação fundamental da elipsometria, que relaciona Del e Psi:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}$$

Onde ρ é uma quantidade complexa, R_p é o coeficiente de reflexão total da onda p e R_s é o coeficiente de reflexão total da onda s. Ψ e Δ são as quantidades medidas por um elipsômetro. Δ refere-se à diferença da mudança de fase que ocorre causada pela reflexão. Aqui é importante salientar que toda a informação relativa à amostra está contida em R_s e R_p . Assim, os parâmetros calculados da amostra como espessura e índice de refração dependem de um modelo correto para serem significativas. Este é o maior problema quando se utiliza esta técnica, uma vez que é uma forma indireta de se obter informações sobre o substrato.

A EMSI é uma técnica ótica que compartilha quase todas as características da elipsometria convencional, excetuando-se o detector. Para a primeira, utiliza-se uma câmera de CCD que coleta a luz e as mudanças na polarização desta são mostradas como uma mudança de intensidade na imagem. A segunda emprega um detector do tipo fotomultiplicador. Esta diferença se traduz na forma em como as mudanças na superfície são monitoradas.

A EMSI produz imagens em tempo real das mudanças ocorrendo na superfície do eletrodo. Ela depende do fato de que quando uma luz polarizada elipticamente atinge a

superfície do eletrodo, especificamente no ângulo de Brewster, ela será polarizada linearmente. Neste sentido, a polarização da luz refletida varia com as espécies adsorvidas na superfície, traduzindo-se em uma diferença na intensidade da luz. Quando se utiliza uma câmera de CCD como um detector, é possível se obter uma imagem da superfície que também permite uma visualização de mudanças na cobertura de adsorbatos.

A conversão da elipsometria em EMSI foi idealizada e materializada por Rotermund e colaboradores (66, 67) como um esforço para preencher uma lacuna que existia entre os experimentos bem definidos em ultra alto vácuo e, como mencionado pelos autores, catálise real. No princípio, esta técnica foi empregada para o estudo da formação de padrões dinâmicos causados por adsorbatos, principalmente a oxidação de CO em uma superfície Pt(100) (68). Neste trabalho é discutido que a EMSI é uma técnica versátil em relação às pressões em que se é possível operá-la e que também é possível de se monitorar mudanças de adsorbatos na superfície do eletrodo em uma resolução de sub monocamada. De tal modo, como foi demonstrada a possibilidade de se utilizar esta técnica em uma variedade de pressões, o primeiro trabalho em pressão ambiente foi realizado. Punckt *et al.* (69), em 2004, mostrou que a EMSI poderia ser utilizada em pressões ambientes e em meio aquoso. Neste trabalho, os autores utilizam esta técnica para se monitorar a corrosão do tipo *pit* em aço inoxidável. Deste ponto em diante, a aplicação da EMSI em eventos de corrosão tornou um assunto de grande interesse (70-73) mesmo fora do grupo do Prof. Rotermund, como no trabalho de Fushimi *et al.* (72), que monitorou a anodização de um eletrodo de titânio e (74) sua posterior corrosão.

A EMSI é uma técnica muito versátil, capaz de ser operada em torno da pressão ambiente, meio aquoso e também de monitorar fenômenos espaciais ocorrendo na superfície do eletrodo. Com tais características esta é uma promissora técnica para o campo da eletrocatalise de moléculas orgânicas pequenas, para se monitorar intermediários importantes e se observar fenômenos não-lineares, como por exemplo, oscilações. O Capítulo 5 traz os resultados obtidos ao se empregar esta técnica no estudo de um sistema contendo ácido fórmico.

Capítulo 2

OBJETIVOS

CAPÍTULO 2

O objetivo desta tese é o de estudar a eletro-oxidação de ácido fórmico assistida por hidrazina. Na literatura, no trabalho de Compton e colaboradores (27), foi apontado que a eletro-oxidação do ácido fórmico na presença da hidrazina produziria uma corrente igual à somatória das correntes obtidas pela oxidação das espécies separadas. Este trabalho tem como objetivo revisitar este sistema a fim de se atestar qual seria a natureza desta interação (aditiva ou sinérgica) e também por qual mecanismo ela ocorre.

De forma mais específica, cada Capítulo traz um conjunto de resultados que contribuem para que o objetivo seja alcançado, sendo então apontados como objetivo específico de cada Capítulo:

Capítulo 3 – Utilizando-se o comportamento complexo do ácido fórmico, mostrar o impacto da presença da hidrazina nas variáveis da oscilação;

Capítulo 4 – Utilizando-se a espectrometria de massas acoplada ao sistema eletroquímico, monitorar a produção de espécies voláteis para se obter informações a respeito dos processos ocorrendo na superfície do eletrodo;

Capítulo 5 – Utilizando-se de forma inédita a elipsomicroscopia para imagem de superfícies para monitorar a formação de adsorbatos durante a eletro-oxidação oscilatória ácido fórmico.

Capítulo 3

DINÂMICA NÃO-LINEAR NA
ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁCIDO
FÓRMICO ASSISTIDA POR
HIDRAZINA

CAPÍTULO 3

Seção 3.1 - Procedimento Experimental

Os resultados apresentados nesse capítulo foram obtidos por meio de técnicas eletroquímicas convencionais como voltametria cíclica, cronoamperometria, cronopotenciometria e transientes de potencial em circuito aberto. Todos os experimentos foram feitos em uma célula eletroquímica de uma câmara com três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho era um ultramicroeletrodo ($\sim 90\mu\text{m}$ de diâmetro), o contra-eletrodo uma rede de platina com alta área superficial e o eletrodo de referência um eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) preparado com a solução do eletrólito, contra o qual todos os potenciais foram medidos e são apresentados.

Todas as soluções foram preparadas com água ultra-pura Mili-Q ($18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$). Todos os reagentes utilizados tinham a maior pureza disponível: ácido sulfúrico (Merck), ácido fórmico (Sigma-Aldrich), sulfato de hidrazina (Sigma-Aldrich). As concentrações das soluções utilizadas nos experimentos foram: ácido sulfúrico $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; ácido fórmico $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; hidrazina: $5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ao longo de toda tese, o sistema contendo somente ácido fórmico e ácido sulfúrico será chamado de [FA] (do inglês, *formic acid*), contendo somente ácido sulfúrico e hidrazina como [H] (do inglês, *hydrazine*) e finalmente a mistura, ácido fórmico, ácido sulfúrico e hidrazina de [FA+H].

Dois diferentes procedimentos de limpeza foram empregados para o eletrodo de trabalho. O primeiro consistiu de um polimento em lixa de alta granulometria, seguido de uma lavagem com água em ponto de ebulição. A segunda consistia de uma imersão do eletrodo em solução sulfonítrica (mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico) quente por 10 minutos, seguida por uma lavagem com água em ponto de ebulição. O fator de rugosidade alcançado foi de aproximadamente 4 e 6 para o primeiro e segundo método, respectivamente. A importância desta informação será discutida adiante.

Antes de cada experimento, toda a vidraria foi imersa em uma solução levemente alcalina de permanganato de potássio durante a noite. No dia seguinte, a solução foi removida por lavagem com água ultrapura e uma solução levemente ácida de peróxido de hidrogênio. Depois de 15 minutos de imersão, a solução de peróxido foi removida e a vidraria lavada em

água ultrapura, sendo em seguida aquecida até a ebulição. Esse procedimento de lavagem era repetido por três vezes. A limpeza do contra eletrodo foi feita por aquecimento em chama ao rubro. Somente após todo esse procedimento a célula eletroquímica era montada para o início da limpeza eletroquímica. Esta era realizada por 500 voltametrias cíclicas a 1V.s^{-1} entre os potenciais de 0.05 e 1.5V. Finalmente, foram feitos 15 voltamogramas a 50mV.s^{-1} , a fim de se atestar a limpeza do sistema e para calcular a área eletroativa por meio da integração da área na região de hidrogênio.

O equipamento utilizado era um potenciostato/galvanostato Autolab (modelo PGSTAT302N). Em experimentos potenciostáticos, empregou-se uma década de resistências acopladas em série entre o eletrodo de trabalho e o potenciostato para o mapeamento das regiões de oscilação. O script para o cálculo de potenciais mínimos, máximos e médios das séries temporais foi feito no software Matlab.

Seção 3.2 - Resultados e Discussão

Caracterização por voltametria cíclica

Machado e Varela (75) discutiram que a presença da hidrazina como aditivo para o ácido fórmico afetaria a eletro-oxidação deste. Esse resultado contraria o obtido por Compton e colaboradores (27) que mostraram que a eletro-oxidação do ácido fórmico seguiria inalterada pela presença da hidrazina. Neste sentido, os voltamogramas apresentados (75), feitos na mesma concentração deste trabalho ($[\text{FA}] = 0,5\text{mol.L}^{-1}$ e $[\text{H}] = 5\text{mmol.L}^{-1}$), e com o mesmo aparato experimental (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência, eletrólito, contra-eletrodo), indicam um comportamento mais intrincado, mais do que aditivo quando se oxida o sistema assistido. Esses resultados podem ser observados na Figura 12 que mostra o comportamento dos diferentes sistemas.

Figura 12. Voltametrias Cíclicas (50mV.s^{-1}) para os sistemas H (azul, 5mmol.L^{-1}), FA (preto, $0,5\text{mol.L}^{-1}$) e FA+H (vermelho, $0,5\text{mol.L}^{-1}$ e 5mmol.L^{-1} respectivamente).

Na Figura 12 temos os dois sentidos da voltametria separados, o de aumento de potencial (superior) e o de diminuição de potencial (inferior). Em azul temos o resultado para a oxidação da hidrazina sozinha, em preto para o ácido fórmico e em vermelho para a mistura, ácido fórmico + hidrazina.

Compton e colaboradores compararam a corrente obtida pela oxidação da mistura e observaram que esta era maior do que a soma algébrica das contribuições individuais. Entretanto, existem diversos fatores que podem complicar esta análise, então esta discussão será reservada para o capítulo seguinte, onde a utilização de uma técnica espectrométrica acoplada poderá fornecer informações mais diretas.

Caracterização Galvanostática

Como discutido na introdução, uma medida galvanostática é realizada fixando-se um valor de corrente de forma que o sistema deve ajustar seu valor de potencial a fim de supri-la. Para sistemas que apresentam comportamento complexo, quando este valor é fixado dentro de uma região de parâmetros onde as instabilidades se manifestam, é possível observar oscilações espontâneas de potencial. Para os resultados apresentados a seguir não foi possível utilizar a metodologia empregada quando se explora um novo sistema. Esta, consiste de uma

varredura de corrente de forma a se delimitar a região onde as oscilações espontâneas de potencial ocorrem e, por fim, fixa-se a corrente no valor intermediário desta região, a fim de se obter uma curva galvanostática. No presente capítulo, como o eletrodo de trabalho era um ultramicroeletrodo, as correntes correspondentes eram menores do que o menor passo de corrente que o equipamento podia fornecer para uma varredura. Assim, não foi possível fazer esse experimento exploratório antes de fazer as medidas estáticas. Desta forma, as medidas galvanostáticas referentes aos sistemas contendo ácido fórmico (FA) e ácido fórmico + hidrazina (FA+H) estão dispostos na Figura 13(a) e 13(b), respectivamente.

Figura 13. Série galvanostática (a) ácido fórmico a $I = 1,85\text{mA.cm}^{-2}$ (b) mistura ácido fórmico + hidrazina a $I = 0,463\text{mA.cm}^{-2}$. Eletrólito: ácido sulfúrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$, ácido fórmico: $0,5\text{mol.L}^{-1}$ e hidrazina: 5mmol.L^{-1} .

Reproduzido com permissão de *J. Electrochem. Soc.*, **163**, H186-H191, (2016). Copyright 2016, The Electrochemical Society.

Na Figura 13 dois diferentes valores de corrente foram escolhidos para essa medida, $1,85\text{mA.cm}^{-2}$ para a Figura 13(a) e $0,463\text{mA.cm}^{-2}$ para a Figura 13(b). Essas correntes foram escolhidas pois representam a série temporal de maior duração e estabilidade de cada sistema; esse foi o critério escolhido para se obter uma condição mais similar de comparação. Existem duas evidentes diferenças no comportamento das séries-temporais. Primeiro, a duração das

oscilações para o sistema FA foi de cerca de 450s enquanto que para o sistema FA+H foi de aproximadamente 150ks. Essa considerável diferença na duração das oscilações será discutida em maior detalhe na sequência deste capítulo. A segunda evidente diferença consiste na janela de potencial visitada durante as oscilações. Para o sistema FA, o potencial permanece menor que 0,75V para a maior parte da série temporal enquanto que para o sistema FA+H este alcança 0,90V durante a maior parte do tempo. Para características menos evidentes destes processos, calculou-se o potencial médio (Figura 14a), a distribuição dos modos de frequência (Figura 14b) e a evolução da amplitude na série temporal no tempo (Figura 14c).

Figura 14. Caracterização da série-temporal galvanostática. Eletro-oxidação do ácido fórmico (FA): (a1), (b1) e (c1), e do ácido fórmico + hidrazina (FA+H): (a2), (b2) e (c2). (a1) e (a2) referem-se ao potencial médio, (b1) e (b2) à frequência no tempo e (c1) e (c2) a amplitude no tempo.

Reproduzido com permissão de *J. Electrochem. Soc.*, **163**, H186-H191, (2016). Copyright 2016, The Electrochemical Society.

Dos resultados apresentados na Figura 14 uma caracterização mais precisa do comportamento complexo encontrado para os sistemas FA e FA+H pode ser realizada. É importante notar que, para o sistema FA, o comportamento das variáveis é bastante transiente, sendo assim melhor comparar os dois sistemas pelos valores que representam a maior parte de suas séries temporais. O potencial médio durante as oscilações para o sistema FA (Figura 14a1) permanece quase constante até perto do fim, com seu valor próximo de 0,68 a 0,70V. Esse parâmetro para o sistema FA+H (Figura 14a2) é de 0,73V para quase toda a série temporal, mudando no começo até que um potencial médio estável seja alcançado. A diferença mostra que o potencial médio aumenta em torno de 50mV na presença da hidrazina. Esse aumento no valor do potencial médio poderia estar relacionado a uma redução, causada pela hidrazina, de espécies oxigenadas que normalmente se acumulam durante o processo oscilatório (30, 35, 36, 04). Neste cenário, a hidrazina diminuiria a cobertura destas espécies e o sistema naturalmente responderia aumentando o valor do potencial para compensar esta redução. A presença de hidrazina também impacta na frequência da oscilação, como mostrado pelas Figuras 14(b1) e 14(b2). Para o sistema FA, como já conhecido na literatura, a frequência não se estabiliza em um valor, mas varia entre 0,90 a 0,30Hz. Para o sistema FA+H é possível ver uma estabilização da série temporal com um valor de frequência em torno de 0,45Hz. A maior parte dos valores de frequência durante a eletro-oxidação oscilatória do sistema FA são maiores do que os do sistema FA+H. Essa estabilização em valores menores de frequência, na presença da hidrazina, poderia estar relacionada a uma menor taxa de envenenamento, o que será discutido em termos do perfil das oscilações. Finalmente, as amplitudes das oscilações encontradas nas Figuras 14(c1) e 14(c2) mostram que para o sistema FA o valor mais frequente é em torno de 0,1V enquanto que para o sistema FA+H, 0,25V. O aumento no valor da amplitude da série temporal se relaciona com os potenciais mais altos visitados durante as oscilações para o sistema FA+H, provavelmente causado por uma menor cobertura de espécies oxigenadas. Assim, durante as oscilações neste sistema, o potencial do eletrodo deverá alcançar valores mais altos para se formar espécies oxigenadas em quantidade suficiente para oxidar o CO adsorvido. É muito importante entender como o envenenamento do eletrodo é afetado pela presença da hidrazina. Assim, os resultados a seguir devem esclarecer essa questão.

Os perfis das oscilações podem providenciar uma informação relevante ao entendimento dos mecanismos complexos que regem o sistema. Ao se extrair um pico da parte mais estável da série temporal, é possível fazer uma diferenciação no tempo da região

em que o potencial aumenta e fazer um gráfico desta derivada contra o potencial, fornecendo o resultado apresentado na Figura 15.

Figura 15. Taxas dE/dt para o sistema FA (preto) e para a mistura FA+H (vermelho). Este resultado é obtido derivando-se a região de aumento de potencial de um pico da oscilação (veja inserção). Eletrólito: ácido sulfúrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$, ácido fórmico $0,5\text{mol.L}^{-1}$ e hidrazina 5mmol.L^{-1} .

Reproduzido com permissão de *J. Electrochem. Soc.*, **163**, H186-H191, (2016). Copyright 2016, The Electrochemical Society.

Durante um experimento galvanostático, é exigido do sistema que uma corrente constante flua através da interface sólido/líquido. Entretanto, para a eletro-oxidação de moléculas pequenas como o ácido fórmico, conforme a reação acontece, um veneno catalítico, majoritariamente CO como mostrado no Capítulo 1, é formado na superfície, diminuindo o número de sítios disponíveis para a reação. Assim, conforme a superfície se envenena, o potencial do eletrodo aumenta como uma resposta para se suprir a corrente exigida, como discutido por Perini *et al.* (36). Esse ciclo se repete até que, em um dado potencial, a disponibilidade de espécies oxigenadas permite que ocorra a oxidação do veneno. Na Figura 15 é possível ver que, apesar do máximo dE/dt dos dois sistemas serem próximos, a quantidade crítica de espécies oxigenadas para o sistema FA é atingido mais cedo do que para o sistema FA+H. Esta informação mostra que a hidrazina estaria alterando a forma como a superfície se envenena, fazendo que com mais tempo seja necessário para que a superfície alcance o valor de potencial onde ocorrerá a oxidação deste veneno. É possível que esta

interação ocorra por meio de uma redução das espécies oxigenadas formadas em alto potencial, uma vez que a hidrazina tem afinidade por esse tipo de espécie. Portanto, é necessário o estudo de como este sistema interage com óxido de platina. A técnica escolhida para se obter essa informação é a interação das moléculas com óxido de platina em circuito aberto.

A interação em potencial de circuito aberto entre moléculas orgânicas e superfícies oxidadas de platina tem sido estudada há bastante tempo por diversos Grupos (76-79) incluindo o nosso. (29, 80-83) O objetivo deste tipo de experimento é estudar como a interação química entre a molécula de estudo e uma superfície coberta por óxido ocorre. Para tal, polariza-se o eletrodo em potencial suficiente para que haja formação de óxido. Após determinado tempo, abre-se o circuito e monitora-se a evolução do potencial no tempo até seu retorno ao valor de circuito aberto. O transiente de potencial obtido fornece informações como o tempo que o sistema leva para se reduzir o óxido formado, a quantidade de venenos presentes no sistema (por meio de platôs de potencial) e ainda qual o impacto do transporte de massa nesse processo. Nós realizamos esse experimento para ambos os sistemas FA e FA+H empregando diferentes tempos de polarização, e os resultados encontram-se compilados na Figura 16.

Figura 16. Transientes de potencial de circuito aberto para a interação entre (a) ácido fórmico e (b) ácido fórmico + hidrazina, e uma superfície de platina oxidada. As curvas são obtidas polarizando-se o eletrodo em diferentes potenciais por 1 segundo e, após este tempo, abrindo-se o circuito e monitorando-se o perfil do transiente de potencial de circuito aberto. Eletrólito: ácido sulfúrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$, ácido fórmico $0,5\text{mol.L}^{-1}$ e hidrazina 5mmol.L^{-1} .

Reproduzido com permissão de *J. Electrochem. Soc.*, **163**, H186-H191, (2016). Copyright 2016, The Electrochemical Society.

No sistema FA Figura 16(a), o óxido de platina é reduzido entre 1 a 6 segundos, dependendo do potencial no qual o eletrodo foi polarizado previamente e, portanto, da quantidade de óxido formada. Na presença da hidrazina (Figura 16b) esse tempo foi reduzido para 0,4 segundo no mais alto potencial de polarização. Essa mudança no tempo em que o sistema leva para retornar ao potencial de circuito aberto mostra que há uma diferença na

quantidade de óxido sendo formada na superfície do eletrodo durante a polarização. É possível observar que a hidrazina diminui drasticamente a cobertura de óxido em comparação com o sistema FA. Como o tempo que o sistema FA+H leva para reduzir todo o óxido era muito baixo (fração de segundo), não foi possível realizar a polarização no eletrólito e somente após a formação do óxido, mudar o eletrodo para a solução de interesse, como foi feito em outros trabalhos. (84, 85) Neste sentido, espera-se que a formação de óxido seja menor na presença de hidrazina. Entretanto, muitos testes foram realizados (não mostrados aqui) para garantir que o tempo de polarização fosse o suficiente para se oxidar a superfície de platina e permitir a investigação de sua interação com a molécula de interesse presente no eletrólito.

Em uma tentativa de se quantificar a cobertura de espécies oxigenadas em ambos os sistemas, o procedimento mostrado na Figura 17 (inserção) foi empregado, baseado nos trabalhos de Conway e colaboradores. (86) O procedimento consistia em uma polarização em determinados potenciais por 50s seguido por uma varredura reversa muito rápida (10V.s^{-1}) de forma a prevenir a oxidação de espécies presentes no seio da solução. Aqui a razão em se utilizar um ultramicroeletrodo se faz novamente clara, uma vez que a corrente capacitiva seria muito alta se utilizado um eletrodo com alta área superficial. A cobertura de espécies oxigenadas foi estimada usando a relação $\theta_0 = Q_0/((-2) * Q_H)$, na qual θ_0 representa a cobertura de espécies oxigenadas, Q_0 representa a carga do pico de redução na varredura reversa rápida e Q_H a carga da região de hidrogênio na voltametria cíclica. Os experimentos foram realizados em triplicata para ambos os sistemas FA e FA+H (Figura 17) e os desvios-padrão calculados e mostrados no gráfico na forma de barras.

Figura 17. Estimativa da cobertura de espécies oxigenadas para os sistemas FA e FA+H. Ver texto para detalhes. Eletrólito: ácido sulfúrico 0,5mol.L⁻¹, ácido fórmico 0,5mol.L⁻¹ e hidrazina 5mmol.L⁻¹.

Reproduzido com permissão de *J. Electrochem. Soc.*, **163**, H186-H191, (2016). Copyright 2016, The Electrochemical Society.

Com potenciais variando entre 1,1 e 1,8V fica claro que, na ausência de hidrazina, mais óxido de platina é formado. Essa informação impacta diretamente na explicação do porquê o sistema FA+H mostra oscilações muito mais estáveis do que o sistema FA. De acordo com o trabalho de Varela e colaboradores (30) oscilações eletroquímicas têm, em geral, acoplado com os ciclos de dinâmica rápida responsáveis pelo comportamento complexo, um ciclo de dinâmica lenta que afasta a série temporal de sua estabilidade até que o processo se encerre. Para o caso da eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas em meio ácido, esse processo chamado de *drift* tem sido atribuído ao acúmulo de oxigênio sub-superficial, o que faz com que menos sítios estejam disponíveis no tempo para que o processo ocorra. Assim, tendo em vista a forte interação da hidrazina com óxido de platina, como demonstrado nas Figuras 16(b) e 17, é possível afirmar que existe uma prevenção do acúmulo de espécies oxigenadas. Como apontado por Koper e colaboradores (21) e no Capítulo 1 deste documento, no mecanismo de eletro-oxidação da hidrazina, a primeira desidrogenação é um processo rápido e pode ser o responsável pela redução de óxido de platina, considerando-se que a próxima desidrogenação é a etapa determinante do processo.(21)

Caracterização Potenciostática

Após a caracterização galvanostática, para uma mais ampla visão do comportamento complexo da eletro-oxidação dos dois sistemas, foi realizado uma caracterização potenciostática (Figura 18).

Figura 18. Diagrama de bifurcação mostrando a existência de oscilações de corrente para os sistemas FA e FA+H. A barra de erro refere-se à variação obtida entre experimento de triplicata. Os dados foram obtidos utilizando-se um eletrodo de trabalho de rugosidade ca. 4. Eletrólito: ácido sulfúrico 0,5mol.L⁻¹, ácido fórmico 0,5mol.L⁻¹ e hidrazina 5mmol.L⁻¹.

Reproduzido com permissão de *J. Electrochem. Soc.*, **163**, H186-H191, (2016). Copyright 2016, The Electrochemical Society.

As barras mostradas em cada ponto da Figura 18 representam o desvio padrão para um grupo de três experimentos. Ambos os perfis mostram uma região na qual a oscilação emerge e são observados valores de resistência desde um valor mínimo crítico até o máximo testado, supondo que se extrapola para o infinito. Como discutido no Capítulo 1, os sistemas do tipo HN-NDR apresentam oscilações em modo potenciostático ao se adicionar uma resistência externa inserida em série entre o eletrodo de trabalho e o potenciostato. Entretanto, um diagrama de bifurcação típico deste sistema, R_{ext} vs. E , mostra uma região de oscilação que começa em um valor crítico mínimo de resistência e está presente até a condição limite em que uma resistência externa de valor infinito seja adicionada. Este comportamento foi

encontrado e é apresentado na Figura 18, que mostra que ambos os sistemas FA e FA+H podem ser classificados como HN-NDR. Medidas de Espectroscopia Eletroquímica de Impedância (EIS) e medidas galvanostáticas foram realizadas para dar suporte a essa informação e atestar que a classificação era correta. A mudança na região de potenciais em que as oscilações emergem são, majoritariamente, devido a um aumento na corrente total quando se eletro-oxida o sistema assistido. Para um melhor entendimento deste resultado, pode-se levar em conta a lei de Ohm, $E = \varphi + IR$, onde E refere-se ao potencial total, φ ao potencial da dupla camada elétrica, I ao valor total de corrente e R à soma das resistências inerentes + aplicadas. Fica claro assim que se a corrente do processo aumenta, o potencial deve aumentar de forma correspondente. O mapa de oscilação mostrado na Figura 18 foi feito utilizando-se um eletrodo de trabalho com fator de rugosidade de aproximadamente 4. Quando um procedimento diferente de limpeza foi empregado, aumentando o fator de 4 para 6, um comportamento diferente pôde ser observado (Figura 19).

Figura 19. Diagrama de bifurcação mostrando a existência de duas regiões de oscilação potencioestáticas para o sistema FA+H. Dados obtidos com um eletrodo de trabalho com rugosidade de ca. 6. Eletrólito: ácido sulfúrico 0,5mol.L⁻¹, ácido fórmico 0,5mol.L⁻¹ e hidrazina 5mmol.L⁻¹.

Reproduzido com permissão de *J. Electrochem. Soc.*, **163**, H186-H191, (2016). Copyright 2016, The Electrochemical Society.

Duas regiões diferentes de oscilação podem agora ser observadas para o sistema FA+H, uma centrada em ~ 1,05V e a outra em ~ 1,65V. Aparentemente não há relato de

comportamento similar reportado na literatura, relacionando o fator de rugosidade do eletrodo com uma duplicação das regiões de oscilação. Para melhor entender essa duplicação, foram realizadas medidas potenciostáticas em ambos os potenciais e comparados os perfis obtidos (Figura 20).

Figura 20. Oscilações potenciostáticas para o sistema FA+H com uma resistência externa de $1\text{ M}\Omega$ conectada em série ao eletrodo de trabalho em (a) $1,2\text{V}$ e (b) $1,8\text{V}$. Os potenciais foram escolhidos para realizar experimentos estacionários em ambas as regiões do diagrama de bifurcação da Figura 19. Eletrólito: ácido sulfúrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$, ácido fórmico $0,5\text{mol.L}^{-1}$ e hidrazina 5mmol.L^{-1} .

Reproduzido com permissão de *J. Electrochem. Soc.*, **163**, H186-H191, (2016). Copyright 2016, The Electrochemical Society.

As cronoamperometrias realizada em ambas as regiões da Figura 19 mostram um perfil bastante diferente do obtido pelas séries galvanostáticas. As oscilações em $1,2\text{V}$ (Figura 20a) são mais estáveis enquanto as oscilações em $1,8\text{V}$ (Figura 20b) são mais instáveis e com maior frequência. A explicação para a duplicação das regiões de oscilação pode estar relacionada com o trabalho de Velasco e colaboradores (24) que argumentam que quando a

oxidação de hidrazina ocorre em eletrodos com alto fator de rugosidade, há uma mudança no mecanismo. Ao se aumentar a área eletroativa de um eletrodo de platina policristalina, há um aumento correspondente de suas diferentes faces cristalográficas. Assim, a face (100) é especialmente importante pois neste tipo de orientação, a distância entre os átomos de platina é de aproximadamente $1,45\text{\AA}$, um valor que é muito próximo à distância dos átomos de nitrogênio na molécula de hidrazina. Então, de acordo com os autores (24), quanto maior a quantidade de sítios (100) na platina policristalina, mais ocorre a adsorção dissociativa da hidrazina por seus dois átomos de nitrogênio, diminuindo assim o potencial no qual a sua oxidação ocorre. De tal feita, a primeira região de oscilação poderia estar relacionada com a adsorção dissociativa da hidrazina enquanto que a segunda poderia seguir a mesma tendência de superfícies com baixo fator de rugosidade.

Seção 3.3 - Conclusão do Capítulo

Na busca para se entender como um aditivo inorgânico impactaria no comportamento complexo de um combustível orgânico como o ácido fórmico, nós descobrimos que a hidrazina altera a eletro-oxidação oscilatória deste combustível, alterando de forma significativa algumas de suas variáveis. Como conclusão, há uma importante interação da hidrazina com o óxido de platina durante o comportamento complexo observado na oxidação do sistema ácido fórmico + hidrazina. As oscilações observadas apresentaram maior duração (mais de 20 vezes mais longas), maior potencial médio (em torno de 50mV) e um perfil bastante diferente de frequência, estável em torno de 0,45Hz para o FA+H enquanto que para o sistema FA, valores transientes entre 0,3 e 0,9Hz. A cobertura de óxido foi calculada para mostrar como, na presença da hidrazina, menos óxido de platina era formado e isso poderia explicar o comportamento encontrado durante as medidas galvanostáticas. Para os experimentos potencioestáticos, foi encontrada uma importante relação entre o fator de rugosidade e o mapa de oscilações determinado. Quando foi utilizado um procedimento de limpeza que gerava uma superfície com fator de rugosidade 4, existia apenas uma região de oscilação enquanto que para o fator de rugosidade 6, duas diferentes regiões. Esses resultados mostram que a hidrazina promove uma mudança no mecanismo regendo o comportamento complexo do sistema via interação com óxido de platina. Finalmente, ao se observar as mudanças no comportamento complexo do sistema FA na presença da hidrazina foi possível

desvendar o tipo de comportamento da mistura, não aditivo como apontado na literatura, mas sim sinérgico.

Capítulo 4

ANÁLISE DO SISTEMA ÁCIDO
FÓRMICO + HIDRAZINA
UTILIZANDO A TÉCNICA
DEMS (*DIFFERENTIAL
ELECTROCHEMICAL MASS
SPECTROMETRY*)

CAPÍTULO 4

Seção 4.1 – Procedimento Experimental

Para todos os experimentos deste capítulo, o mesmo eletrólito foi empregado: Ácido sulfúrico, $0,5\text{mol.L}^{-1}$. Sulfato de hidrazina 10mmol.L^{-1} e ácido fórmico 1mol.L^{-1} (Sigma-Aldrich) foram utilizados com a maior pureza disponível. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água Mili-Q (Millipore® $18,2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) e durante todos os experimentos a atmosfera da célula foi mantida inerte impondo-se uma pressão relativa positiva de argônio (99,996%, White Martins®). O arranjo experimental consistia de uma célula de uma só câmara, com um eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) preparado com a solução do eletrólito, um contra eletrodo feito com uma rede de platina de alta área superficial, e o eletrodo de trabalho consistia de um depósito via *sputtering* de platina (espessura aproximada de 50nm) sobre uma membrana de Teflon® (Gore-Tex PTFE – espessura de $50\mu\text{m}$ e tamanho de poro de aproximadamente $0,02\mu\text{m}$). A área eletroativa foi calculada antes de cada experimento e o valor encontrado, com o desvio padrão entre as medidas, foi de $3,50\pm 0,6\text{cm}^2$. A temperatura foi mantida a $20\pm 1^\circ\text{C}$, controlada por um termostato.

O detector utilizado foi um espectrômetro quadrupolo Pfeiffer Vacuum QMA 200. O equipamento utilizado para os experimentos eletroquímicos foi um potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT302N com um módulo Scan-Gen acoplado (gerador analógico de varredura). Todas as voltametrias cíclicas foram realizadas a uma velocidade de varredura de 20mV.s^{-1} . Durante as medidas, um sinal eletroquímico foi coletado simultaneamente aos sinais iônicos m/z (massa/carga) previamente escolhidos. Aqui cabe uma breve explicação do porquê se analisa um sinal de massa/carga e não somente um valor de massa. A razão desta diferença reside no fato de que o espectrômetro só consegue analisar um sinal de corrente iônica, ou seja, detecta espécies carregadas. Assim sendo, quando a espécie volátil é sugada para a câmara de baixa pressão, ao adentrar o espectrômetro sofre uma ionização, podendo até ser fragmentada. Esta é a razão pela qual para se detectar a espécie CO_2 , por exemplo, pode-se medir a razão m/z 44, relativa à espécie $[\text{CO}_2]^+$ mas também a razão $m/z = 28$, relativa à espécie $[\text{CO}]^+$. Esta espécie CO não foi sugada pela câmara de baixa pressão mas sim formada devido à fragmentação do CO_2 . O valor de m/z é obtido de acordo com a soma da

massa molar dos elementos dividido pela carga do fragmento. Assim, a espécie $[\text{CO}_2]^+$ tem massa molar 44 (12+16+16) e carga de fragmento +1.

Durante as medidas, todos os sinais m/z foram coletados a 20Hz e normalizados utilizando o sinal da espécie $[\text{CO}_2]^+$ obtido durante um experimento de *stripping* de CO. Para o sistema contendo ácido fórmico (FA) dois valores de fragmentos foram monitorados: 44 e 28. Estes valores referem-se à produção de CO_2 e seus produtos de fragmentação mais significativos. Para o sistema contendo hidrazina (H), os fragmentos escolhidos foram 44 e 28. O fragmento 44 refere-se ao CO_2 , que não deve estar presente nesse sistema, e serve somente como um branco. O fragmento 28 refere-se à produção de N_2 , sendo este o produto majoritário da oxidação da hidrazina em meio ácido. Finalmente, para o sistema ácido fórmico + hidrazina (FA+H) os fragmentos escolhidos foram 44 e 28. Estes referem-se à produção de dióxido de carbono (44), monóxido de carbono (28) e nitrogênio (28). O espectrômetro de massas, além do sinal de fragmentos iônicos, também monitorava a perturbação de potencial aplicada pelo potenciostato. Por meio deste parâmetro foi possível sincronizar de forma manual a resposta obtida pelos dois equipamentos.

Antes e após cada medida, o sistema foi mantido em potencial de circuito aberto por pelo menos um minuto, a fim de se assegurar que uma linha de base poderia ser traçada para a normalização da massa, seguindo o trabalho de Seidel *et al.* (87).

Seção 4.2 – Resultados e Discussão

Acoplada às técnicas eletroquímicas, experimentos de espectrometria de massas foram utilizados para monitorar a produção de espécies voláteis. Os fragmentos foram escolhidos de acordo com os produtos mais significativos de cada reação. Assim, para a eletro-oxidação de ácido fórmico, foram escolhidos os fragmentos de $m/z = 44$ e 28, atribuídos à formação de CO_2 , estando estes resultados dispostos na Figura 21.

Figura 21. Voltametrias cíclicas (20mV.s^{-1}) para o sistema FA (curva preta) com monitoramento online dos fragmentos de carga/massa 44 e 28 (curvas azul e vermelha respectivamente). Eletrólito: ácido sulfúrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$, ácido fórmico 1mol.L^{-1} .

As características principais do voltamograma disposto na Figura 21(a) serão brevemente discutidos. No sentido de aumento de potencial, é possível observar apenas um pico centrado em 0,9V. Este pico se refere à oxidação de ácido fórmico. No sentido de diminuição de potencial é possível ver também um pico, mas em potencial mais baixo. Essa histerese já foi explicada na literatura e seu motivo é conhecido (1, 5, 12): provém do fato de que em baixos potenciais, o ácido fórmico se decompõe espontaneamente na superfície do eletrodo formando CO adsorvido. Esta espécie é chamada de veneno catalítico pois bloqueia os sítios da superfície da platina para a oxidação do ácido fórmico. Assim, ao se realizar uma varredura no sentido de aumento no valor do potencial, em potenciais baixos (até 0,7-0,8V) não é possível observar nenhuma corrente faradaica pois a superfície está bloqueada. Entretanto, ao se aproximar de 0,9V começa-se a se formar quantidade apreciável de óxido de platina. Este, reage autocataliticamente com o CO adsorvido liberando os sítios na superfície do eletrodo para que, em 0,9V, ocorra a oxidação do ácido fórmico. Remetendo-se ao que foi discutido no Capítulo 1, neste pico estão ocorrendo as três vias de oxidação do ácido fórmico de forma simultânea, entretanto a via direta em que o ânion vem do seio da solução e se oxida de forma direta, é a maior responsável pela corrente observada. Quando o potencial atinge valores superiores à 1V, a superfície encontra-se coberta de óxido de platina e há oxidação de ácido fórmico limita-se a uma reação do tipo Eley-Rideal. Assim, quando o sentido da

varredura é revertido, não há corrente apreciável sendo detectada. Entretanto, ao se atingir valores de corrente próximos a 0.8V há uma redução dos óxidos de platina, liberando-se assim sítios em que oxidação de ácido fórmico poderá ocorrer. Desta forma observa-se uma corrente maior do que a observada no outro sentido da varredura, uma vez que não há mais a presença de CO bloqueando a superfície. Finalmente, a corrente decresce e retorna a valores próximos a zero, uma vez que em baixos potenciais há a formação de CO adsorvido novamente.

Uma vez explicados os processos acontecendo durante um experimento de voltametria cíclica para o sistema FA em meio ácido, podemos interpretar os sinais de m/z coletados. Podemos observar na Figura 21 que a segunda curva, azul, refere-se ao sinal $m/z = 44$, que por sua vez reflete a produção de CO₂. Há uma resposta espelhada em relação ao sinal de corrente detectado, o que é esperado uma vez que o único produto formado na oxidação do ácido fórmico é o CO₂. Assim, também podemos observar na terceira curva, vermelha, da Figura 21 um mesmo comportamento, já que esta se refere aos fragmentos gerados na ionização do CO₂. O que difere os sinais são as intensidades.

Prosseguiu-se, pois, a análise do sistema realizando-se uma voltametria cíclica no sistema H, monitorando-se os fragmentos $m/z = 28$ e 44. Os resultados estão dispostos na Figura 22.

Figura 22. Voltametria cíclica (20mV.s^{-1}) para o sistema H (curva preta cheia) e do eletrólito, ácido sulfúrico (curva pontilhada) com monitoramento online dos fragmentos de carga/massa 44 e 28 (curvas azul e vermelha respectivamente). Eletrólito: ácido sulfúrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$, hidrazina 10mmol.L^{-1} .

A oxidação da hidrazina em meio ácido, como apresentado no Capítulo 1, leva à formação de hidrogênio e nitrogênio apenas. No entanto não foi possível monitorar o sinal $m/z = 2$ uma vez que este sempre é oxidado na superfície do eletrodo. Desta forma, na Figura 22 estão apresentados apenas os sinais $m/z = 28$ e 44. Como explicado anteriormente, o sinal 44 foi monitorado apenas para motivo de comparação com o outro sistema.

Nesta Figura 22 pode-se observar, em preto, a corrente obtida durante uma voltametria cíclica do sistema H. Um fato a se atentar é que os valores de corrente são baixos pois utilizou-se 10mmol.L^{-1} da hidrazina, em um eletrodo com alta área superficial. Assim, a decomposição espontânea da hidrazina à hidrogênio e nitrogênio associada com a eventual diminuição de sua concentração ciclo após ciclo (na Figura 22 apresenta-se o décimo terceiro ciclo) leva a uma baixa corrente no voltamograma. Apesar deste fato, é possível observar o

comportamento do sistema notando que, em 0,3V, a corrente obtida no sistema H supera a do branco e assim permanece até potenciais em torno de 1V. Esta maior corrente relaciona-se com a oxidação da hidrazina à N_2 e H_2 , processo este discutido na literatura (21). Pode-se observar na segunda curva (vermelha) o sinal $m/z = 28$, relativo à produção de N_2 . Este sinal mostra que em baixos potenciais se dá o início da oxidação da hidrazina, com máximo em torno de 0,3-0,4V, e que esta permanece ao longo da voltametria. Aqui cabe também uma ressalva. Não é possível diferenciar, por este sinal, se há somente eletro-oxidação da hidrazina ou se há também uma decomposição química ao longo da voltametria. Apesar do valor de corrente ser maior do que o do branco até potenciais em torno de 1V, não é possível dizer se o processo é puramente eletroquímico ou se há decomposição química associada. Na Figura 22 está também mostrado o sinal relativo ao sinal $m/z = 44$, a fim de se mostrar que não há produção alguma de CO_2 para este sistema. A importância desta afirmação se fará clara na discussão a seguir.

Ao se analisar o sistema FA+H encontra-se o resultado disposto na Figura 23.

Figura 23. Voltametria cíclica (20mV.s^{-1}) para o sistema FA+H (curva preta) com monitoramento online dos fragmentos de carga/massa 44 e 28 (curvas azul e vermelha respectivamente). Eletrólito: ácido sulfúrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$, ácido fórmico 1mol.L^{-1} , hidrazina 10mmol.L^{-1} .

Novamente, pode-se observar em preto a resposta faradaica do sistema. Entretanto, de forma diferente à dos resultados prévios, há o surgimento de um novo pico, em aproximadamente 0,5V. Este novo pico observado na corrente faradaica replica-se para o

sinal do fragmento de $m/z = 44$ e do fragmento $m/z = 28$. Para uma melhor visualização, na Figura 24 encontram-se separados os sinais do sentido de aumento de potencial, onde há o surgimento do novo pico.

Figura 24. Ramo de aumento de potencial em um experimento de voltametria cíclica (20mV.s^{-1}) dos sistemas (a) FA e (b) FA+H. A curva amarelo-escuro refere-se ao N_2 e é calculada pela subtração do sinal do fragmento $m/z = 28$ (curva vermelha) do sinal do fragmento $m/z = 44$ (curva azul). Eletrólito: ácido sulfúrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$, ácido fórmico 1mol.L^{-1} , hidrazina 10mmol.L^{-1} .

Na Figura 24(a) temos o sinal do sistema FA e na Figura 24(b), do sistema FA+H. Aqui fica claro notar o surgimento do novo pico de oxidação, em potenciais de aproximadamente $0,5\text{V}$. Ademais, nesta Figura 24 encontra-se disposto um sinal de N_2 . Como discutido anteriormente, não é possível monitorar o sinal de formação do N_2 diretamente, no sistema FA+H. Assim um cálculo foi empregado para se inferir este sinal, utilizando o sinal do fragmento $m/z = 44$ e do fragmento $m/z = 28$, segundo a seguinte equação:

$$N_2 = j_{\frac{m}{z}=28} - j_{\frac{m}{z}=44}$$

Para se utilizar essa equação, primeiramente fez-se necessário normalizar os sinais de forma que a corrente mais alta de cada sinal fosse igual a um. Após essa normalização, foi possível realizar uma operação algébrica simples de subtração, para se obter de forma indireta a contribuição do N_2 para o sinal observado. A validade desta equação reside no fato de que, para o sistema FA, o sinal do $m/z = 28$ é igual ao sinal do $m/z = 44$, exceto pela intensidade.

Assim, ao normalizar e subtrair como feito na Figura 24(a) obtém-se uma resposta nula (no caso da Figura 24(a) há um pequeno sinal que pode ser atribuído a um leve atraso entre os sinais). Já para o sistema FA+H, ao se realizar a mesma operação, distingue-se o sinal da contribuição do N₂ proveniente da oxidação da hidrazina. Desta forma, podemos observar na Figura 24(b) que há um pico relativo a esta reação em aproximadamente 0.5V.

O fato de um novo sinal na corrente faradaica, em 0.5V, estar refletido no sinal do fragmento $m/z = 44$, na presença de hidrazina, é inusitado uma vez que a hidrazina não apresenta carbono em sua estrutura. Assim, neste potencial, sabemos que há a oxidação de hidrazina e na literatura (27) é discutido que a corrente faradaica observada deve-se somente a esta reação. Entretanto, o sinal dos fragmentos $m/z = 44$ e 28 mostram o contrário. Ora, caso houvesse apenas uma interação aditiva entre ácido fórmico e hidrazina e a corrente faradaica obtida fosse somente uma soma algébrica daquela obtida pelas moléculas separadas, porque haveria um novo pico na corrente do fragmento de $m/z = 44$? Este resultado aponta que há uma imprecisão nesta afirmação e que há, de fato, uma *sinergia* acontecendo entre a hidrazina e o ácido fórmico de forma que a eletro-oxidação deste esteja sendo afetada por aquela.

Tendo em vista os pontos discutidos, é necessário considerar algumas informações a respeito de como a superfície encontra-se disposta durante este processo. Segundo Luna *et al.* (88) em superfícies rugosas a cobertura de CO proveniente de moléculas orgânicas pequenas como HCOOH, HCOH e MeOH alcançou algo em torno de 80%, enquanto que a quimisorção alcançou 100%. Essa diferença de cobertura cria espaço para que a hidrazina, que é uma molécula pequena, móvel e que se oxida sem se adsorver fortemente, seja oxidada na presença do ácido fórmico. Também, é importante considerar o trabalho de Wieckowski e Kolics (89) sobre uma mudança nos ânions adsorvidos em uma superfície (111) de platina. Neste trabalho, é mostrado que após o potencial de carga zero ($\sim 0,35V$ vs. RHE) a natureza dos ânions adsorvidos muda de bisulfato para sulfato. Ademais, no mesmo potencial, em superfícies (111) de platina, de acordo com Iwasita e Xia (90), a água adsorvida muda sua orientação de hidrogênio para baixo para oxigênio para baixo. Para mais informações sobre o estado da superfície e os processos que ocorrem no sistema FA, veja o Capítulo 5 onde estão dispostos os resultados de experimentos de elipso-microscopia.

Considerando todos estes pontos levantados, uma hipótese formulada que poderia explicar o comportamento observado seria a de que a hidrazina, por se oxidar em potenciais baixos, estaria afetando a decomposição de ácido fórmico à CO. Este processo ocorre em

baixos potenciais e, diante da oxidação da hidrazina, seria dificultado ocasionando uma superfície menos bloqueada por CO. Desta forma, tendo sítios livres do veneno, o ácido fórmico conseguiria se oxidar pela via direta em potenciais mais baixos (0,5V) e assim teríamos o comportamento observado.

Seção 4.3 – Conclusões do Capítulo

O ácido fórmico apresenta um mecanismo intrincado para sua eletro-oxidação, com intermediários fortemente adsorvidos, como o CO e o formiato. Na literatura, entretanto, encontra-se discutido que a oxidação do ácido fórmico e da hidrazina procederiam de forma aditiva, sem a interferência de um processo no outro. No Capítulo anterior foram apresentadas evidências de que as oscilações que surgem quando se oxida o ácido fórmico sofrem um grande impacto pela presença da hidrazina. Neste sentido, este Capítulo mostra que a hidrazina facilita a oxidação do ácido fórmico, como pode ser observado pela presença de um novo pico no sinal do fragmento $m/z = 44$ (relativo à produção de CO₂) em potenciais próximos de 0,5V. Ademais, a produção de N₂ mostrou um pico em mesmo potencial, indicando que tanto o ácido fórmico quanto a hidrazina estariam sendo oxidados de forma sinérgica.

Capítulo 5

ANÁLISE DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE
ÁCIDO FÓRMICO UTILIZANDO A
ELIPSOMICROSCOPIA PARA IMAGEM
DE SUPERFÍCIES (EMSI)

CAPÍTULO 5

Este capítulo apresenta os resultados obtidos em meu estágio no laboratório do Prof. Dr. Harm Hinrich Rotermund na Dalhousie University, em Halifax/Nova Scotia/Canada. O estágio constitui parte do projeto de doutorado e teve duração de 6 meses durante os quais o sistema foi adaptado para o arranjo aqui apresentado e os dados foram coletados.

Seção 5.1 – Procedimento Experimental

O arranjo experimental empregado foi esquematicamente descrito por Klages *et al.* (73), e encontra-se apresentado na Figura 25.

Figura 25. Esquema representando os dois sistemas utilizados para a imagem da superfície. No eixo horizontal encontra-se representado o EMSI e no eixo vertical a microscopia ótica. Esse esquema representa uma vista superior do aparato.

Fonte: Adaptação a partir de KLAGES, 2012, p. 129. (73)

A Figura 25 foi adaptada do trabalho de Klages *et al.*(73) e será descrita de forma semelhante. A fonte de luz utilizada para o EMSI foi um feixe de laser colimado HeNe (632,8nm) que é linearmente polarizado antes de atingir um compensador (neste sistema, uma

placa de quarto de onda) que cria uma luz polarizada elipticamente. Quando este feixe atinge uma superfície lisa do eletrodo no ângulo de Brewster ($\sim 65^\circ$) será refletido linearmente polarizado. Este então passa através de um analisador (um segundo polarizador linear) e é coletado e detectado a 30fps por uma câmera do tipo CCD. A resolução lateral da técnica é de aproximadamente $10\mu\text{m}$. O sinal foi então enviado a uma unidade de processamento (Argus 20, Hamamatsu) que removia o *background* ao fazer a média de 264 quadros e os subtrair em tempo real da imagem sendo detectada durante o experimento. Este procedimento favorecia um monitoramento mais claro das mudanças ocorrendo na superfície do eletrodo.

Para a microscopia ótica (eixo “vertical” da Figura 25), uma fonte de luz LED e a câmera CCD estão em dois caminhos óticos distintos, sendo então combinados utilizando-se um divisor de feixes. As lentes empregadas focavam a luz LED para a superfície do eletrodo e as imagens eram refletidas para a câmera CCD. A resolução lateral era de aproximadamente $2\mu\text{m}$ e as imagens gravadas a 30fps.

Os resultados obtidos utilizando-se a EMSI foram processados utilizando-se um *script* de Matlab desenvolvido pela ex-aluna do laboratório do Prof. Rotermund, Ms. Parisa Sadeghi. Este *script* convertia a imagem em uma escala de cinza e media a intensidade quadro a quadro. Como havia muitos fatores que poderiam causar um ruído ótico (como por exemplo o abrir e fechar de portas do laboratório), foi necessário o emprego de um filtro de transformada de Fourier rápida (FFT) utilizando-se uma configuração de passa-baixa e um limite de 2mHz. Essas análises serão mostradas e discutidas na seção seguinte.

A célula eletroquímica utilizada nas medidas tinha suas laterais em ângulo de 110° em relação à parte frontal, para garantir que a luz entrasse e saísse da célula de forma perpendicular. Assim, a geometria apresentada na Figura 26 foi utilizada.

Figura 26. Fotografia da célula utilizada mostrando os ângulos que suas paredes deveriam ter para que os feixes entrassem/saíssem o mais perpendicular possível com relação as paredes da célula.

Para os experimentos de EMSI é imperativo que a superfície da platina esteja a mais lisa possível, uma vez que uma alta rugosidade faria com que a luz se espalhasse ao refletir, ao invés de se polarizar. Assim, antes de cada experimento, o eletrodo de platina (0,5mm de diâmetro, embutido em vidro de chumbo) era polido com suspensões de diamante de diferentes granulometrias, até $1\mu\text{m}$. O eletrodo era então submerso em solução de acetona e levado ao banho ultrassom por 10 minutos. Finalmente, era lavado extensivamente com água ultrapura antes de ser inserido na célula.

Antes de cada experimento toda a vidraria era imersa em solução ácida sulfonítrica (ácido sulfúrico + ácido nítrico) para garantir a oxidação de possíveis contaminantes. Após essa imersão por, no mínimo, 12 horas, a vidraria era lavada com água ultrapura e aquecida à ebulição por três vezes, para remover completamente toda a solução ácida. Os eletrodos utilizados eram uma placa de platina de alta área superficial como contra eletrodo e o referência era um eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) preparado na solução do eletrólito, ácido sulfúrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$. Para todos os experimentos a concentração de ácido fórmico foi de $0,5\text{mol.L}^{-1}$ e os testes realizados com o sulfato de hidrazina contavam com a concentração desta a 5mmol.L^{-1} . Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água ultrapura. Durante todos os experimentos foi mantida uma pressão relativa positiva de argônio na célula, para prevenir que oxigênio entrasse e se difundisse no eletrólito, o que interferiria nas medidas

eletroquímicas. O potenciostato/galvanostato utilizado nos experimentos era um PGSTAT204 Autolab.

Seção 5.2 – Resultados e Discussão

Sistema contendo apenas ácido sulfúrico

A primeira parte dos experimentos foi dedicada ao estudo do eletrodo de platina policristalina em uma solução aquosa contendo apenas ácido sulfúrico. Desta forma, foi possível testar a limpeza do sistema e verificar se a técnica era sensível o suficiente para monitorar mudanças na oxidação da superfície durante experimentos eletroquímicos. Assim, os resultados apresentados na Figura 27 mostram (a) a corrente, (b) o potencial, (c) o sinal do EMSI sem tratamento, (d) o sinal do EMSI com o *background* subtraído e (e) a microscopia ótica durante um experimento de voltametria cíclica.

Figura 27. Imagens feitas durante um experimento de voltametria cíclica no eletrólito a 50 mV.s^{-1} . Mudanças *versus* tempo da (a) corrente, (b) potencial, (c) imagens de EMSI não tratadas, (d) Imagem do EMSI após subtração do *background* e (e) microscopia ótica. Eletrólito: solução aquosa de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Na Figura 27(b) há uma dependência não muito clara da intensidade da imagem com o potencial. Foram selecionadas quatro regiões de interesse para a análise a seguir. 1) Região de altos potenciais, em 1,5V, sendo a condição onde se encontra a maior cobertura de óxido. 2) Região de baixos potenciais, ~0,05V, onde não é esperado se encontrar óxido. 3) Região de potenciais intermediários, ~0,8V no sentido de aumento de potencial da varredura, onde se é esperado encontrar uma certa quantidade de óxido menor do que na condição 1. 4) Região de potenciais intermediários, como em 3, mas no sentido reverso da varredura.

As Figuras 27(a) e (b) mostram o comportamento típico esperado para uma voltametria cíclica quando se utiliza platina em um meio contendo ácido sulfúrico como eletrólito. Foi aplicado um método de *smooth* com filtro de FFT e frequência de *cutoff* de 0.25014 para que se eliminasse o ruído, causado por conta do tamanho reduzido do eletrodo de trabalho, de aproximadamente 500 μ m. Também é notável a presença de uma pequena quantidade de oxigênio dissolvido no eletrólito, uma vez que não era possível exceder um certo valor de pressão relativa de argônio. A partir deste valor, a solução apresentava trepidações que influenciavam diretamente na resposta obtida pelas medidas de EMSI. Assim era necessário utilizar uma pressão relativa de argônio que seria suficiente para não se detectar oxigênio, caso o eletrodo de trabalho fosse maior.

Apesar destas observações o sistema encontrava-se limpo e nas Figuras 27(c) e (d) é possível ver que o EMSI tinha sensibilidade suficiente para detectar mudanças na superfície do eletrodo durante a voltametria cíclica, apesar do contraste ser baixo. Na Figura 27(c) é difícil distinguir as variações no sinal por conta do ruído ótico do ambiente. Aqui faz-se clara a importância de se utilizar uma unidade de processamento de imagem, como a Argus 20 da Hamamatsu, para se utilizar uma subtração em tempo real do *background*. Na Figura 27(e) fica claro que o sinal da microscopia ótica não tem sensibilidade suficiente para monitorar as mudanças na cobertura dos adsorbatos. Esta técnica foi empregada para se monitorar a formação de bolhas que poderiam ocorrer durante os experimentos ou ainda outros eventos em escala macroscópica que poderiam ocorrer. É possível observar na Figura 27(e) que há um defeito no eletrodo, presente no canto inferior direito de sua superfície. Este defeito é fruto do polimento, mas não interfere nas análises, uma vez que a área selecionada para os cálculos de intensidade excluía essa região. Ademais, o defeito representa uma variação muito pequena na superfície total e, portanto, não representa prejuízo para os experimentos.

Ao se utilizar uma unidade de processamento de vídeo e o *script* de Matlab, foi possível calcular as mudanças de intensidade na imagem, como mostrado na Figura 28.

Figura 28. Experimentos de voltametria cíclica a 50 mV.s^{-1} . Mudança *versus* tempo da (a) corrente (preto) e potencial (azul) e (b) intensidade da imagem calculada pelo *script* de Matlab. Eletrólito: solução aquosa de ácido sulfúrico 0.5 mol.L^{-1} .

O *script* de Matlab permitiu um cálculo das mudanças de intensidade em uma parte pré-selecionada da imagem, fazendo assim uma média de 5 quadros e atribuindo um valor arbitrário de 0 a 1, em escala de cinza. Deste modo, durante os experimentos, pode-se observar uma mudança na imagem causada por variação de adsorbatos na superfície do eletrodo. Uma importante ressalva a respeito da Figura 28 (b) é a de que é possível observar um certo atraso entre alguns vales e os correspondentes picos de potencial de (a). Este atraso pode estar relacionado com a sincronização na coleta dos dados sendo que os dados eletroquímicos e os resultados óticos eram coletados de forma independente e os dados sincronizados manualmente. Apesar deste atraso, há uma tendência e ao se analisar a Figura 28(b) pode-se ainda ser mais específico: quanto **maior a cobertura** de óxido, **mais escura se torna a superfície**.

Uma forma de se capturar a transição entre uma superfície altamente coberta de óxido para uma menos coberta seria a de realizar experimentos de interação em potencial de circuito aberto, como o mostrado na Figura 29.

Figura 29. Interação em potencial de circuito aberto entre o ácido sulfúrico e óxido de platina. Para tal polarizou-se o eletrodo em 1,5V por 150s, em seguida abrindo-se o circuito e monitorando-se o transiente de potencial. Mudanças *versus* tempo do (a) potencial, (b) intensidade da imagem, (c) imagem do EMSI após subtrair *background*. Eletrólito: solução aquosa de ácido sulfúrico 0,5mol.L⁻¹.

Pelos resultados apresentados na Figura 29 esperava-se que a intensidade variasse de forma inversa ao potencial, como discutido pela Figura 28. Entretanto a Figura 29(b) não mostra a tendência esperada. As razões para esta resposta podem ser diversas, mas o principal motivo provém de uma limitação do próprio *script*, que desconsidera outras mudanças ocorrendo que não sejam na forma de mudanças de intensidade, como por exemplo a formação de uma bolha ou a passagem de uma frente reacional. Portanto, a resposta obtida pela intensidade no tempo fica sujeita à interferência de processos externos à mudança na cobertura de espécies oxigenadas. Adicionalmente, como neste tipo de experimento monitora-se a variação do potencial em condição de circuito aberto, as interferências causam ruídos de intensidade que evitam que possamos observar uma tendência clara. Para o caso da

voltametria, na Figura 28, temos um tipo de experimento no qual ciclo após ciclo há formação e redução de óxido, fazendo com que mesmo que haja ruídos, seja possível observar uma tendência.

O baixo contraste obtido utilizando-se essa técnica deve-se ao fato de se trabalhar com pequenas variações na cobertura de adsorbatos. Para o caso dos sistemas já estudados no laboratório utilizando a EMSI, i.e. estudo de corrosão (73), trabalha-se com eletrodos maiores e a mudança causada por evento de dissolução metálica envolve uma variação local muito grande, sendo mais facilmente detectada. A metodologia empregada no trabalho de Klages *et al.* (73) tem como objetivo propor um método para se aumentar a sensibilidade de detecção a eventos de *pitting* (um tipo de corrosão), ajudar a discriminar tipos de corrosão (como corrosão do tipo *pitting*, ou corrosão intersticial) e também fornecer novos métodos de se visualizar estes eventos. Desta sorte, tratando-se de uma mudança espacial ocorrendo na superfície do eletrodo, a interpretação dos resultados baseava-se em se monitorar as mudanças ocorrendo na região em que um evento de *pitting*. Sendo este o propósito para o qual a técnica foi desenvolvida, há de considerar que a adaptação para se detectar mudanças na variação da cobertura de adsorbatos durante um processo eletrocatalítico exige cuidados adicionais e está sujeita a interferências não esperadas. Assim, os resultados apresentados nesta primeira seção do Capítulo mostram que há um baixo contraste na variação mas que, para os resultados de voltametria cíclica em meio contendo ácido sulfúrico (Figura 28), são capazes de serem traduzidos por uma variação na intensidade da imagem no tempo. Para o experimento de interação em potencial de circuito aberto, Figura 29 não foi possível encontrar uma relação clara por conta, além do baixo contraste, de interferências externas. Na próxima Seção serão apresentados os resultados para o sistema contendo ácido fórmico, onde as mesmas interferências externas atuaram. É necessário, em uma etapa posterior do trabalho, fazer com que o sistema seja menos sujeito à esses fatores externos.

Sistema contendo ácido fórmico

Seguindo o mesmo tipo de experimento realizados para o sistema contendo ácido sulfúrico, a Figura 30 traz as mudanças em relação ao tempo dos sinais de (a) corrente, (b) potencial, (c) sinal do EMSI não tratado, (d) sinal do EMSI com o *background* subtraído, (e)

microscopia ótica, durante um experimento de voltametria cíclica em um sistema contendo ácido fórmico a $0,5\text{mol.L}^{-1}$ em ácido sulfúrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$.

Figura 30. Imagens feitas durante um experimental de voltametria cíclica no sistema FA a 50 mV.s^{-1} . Mudanças *versus* tempo da (a) corrente, (b) potencial, (c) imagem de EMSI sem tratamento, (d) Imagem do EMSI após subtração do *background*, (e) microscopia ótica. Eletrólito: solução aquosa de ácido sulfúrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$, ácido fórmico $0,5\text{mol.L}^{-1}$.

Utilizando a mesma metodologia que a empregada na Figura 30, quatro regiões de interesse foram selecionadas e encontram-se apresentadas na Figura 30(c), 30(d) e 30(e). Aqui, novamente, há um baixo contraste entre as regiões da voltametria cíclica. As regiões selecionadas, portanto, refletem uma sutil mudança que só é verificável calculando-se a intensidade (Figura 31).

Figura 31. Experimentos de voltametria cíclica a 50 mV.s^{-1} para o sistema FA. Mudança *versus* tempo da (a) corrente (preto) e potencial (azul) e (b) intensidade da imagem calculada pelo *script* de Matlab. Eletrólito: solução aquosa de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, ácido fórmico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pela Figura 31(b) pode-se observar uma correspondência entre a variação da intensidade e o experimento de voltametria cíclica. Aqui, novamente, quando há um aumento no valor do potencial há uma diminuição na intensidade da imagem. Novamente, como o contraste é baixo, a variação é sutil. Entretanto, pode-se observar uma tendência ao longo dos ciclos. Em uma tentativa de se aumentar o contraste entre os dois estados, foi realizado novamente um experimento de interação em potencial de circuito aberto para se monitorar o quanto a presença de ácido fórmico impactaria na formação de óxido (Figura 32).

Figura 32. Interação em potencial de circuito aberto entre o ácido fórmico e óxido de platina. Para tal polarizou-se o eletrodo em 1,5V por 150s, em seguida abrindo-se o circuito e monitorando-se o transiente de potencial. Mudanças *versus* tempo do (a) potencial, (b) intensidade da imagem, (c) imagem do EMSI após subtrair *background*. Eletrólito: solução aquosa de ácido sulfúrico 0,5mol.L⁻¹, ácido fórmico 0,5mol.L⁻¹.

O resultado apresentado na Figura 32(b) explicita as limitações deste método. Na primeira parte da Figura 32(b) (de 0 a ~10s), é possível observar uma queda na cobertura de espécies oxigenadas (queda no potencial) e também uma queda na intensidade da imagem. Esta relação contrária a apontada até aqui. Entretanto, a partir de ~10s, observamos uma queda de potencial relacionada à um aumento na intensidade. Podemos então apontar que o método de integração da intensidade da imagem, para se inferir sobre a cobertura de espécies oxigenadas, tem suas limitações e sofre de interferências externas. Adicionalmente o método é muito sensível à calibração do equipamento, uma vez que parâmetros como a polarização do feixe incidente, o ângulo de entrada/saída da célula e também a posição onde a câmera de

CCD faz a detecção da imagem interferem na intensidade total observada. Assim, como perspectiva para o uso desta técnica, é necessária uma maior adequação do sistema de forma a isolar algumas variáveis e fixar alguns desses parâmetros discutidos. Apesar das limitações discutidas, investigou-se o comportamento complexo do ácido fórmico monitorando com a técnica EMSI, como apresentado na Figura 33.

Figura 33. Oscilações espontâneas de potencial em um experimento galvanostático no sistema FA. $I = 0,2\mu\text{A}$. Mudanças *versus* tempo de (a) potencial, (b) potencial em escala diferente, (c) imagem não-tratada do EMSI, (d) imagem do EMSI após subtração do *background* e (e) microscopia ótica. Eletrólito: solução aquosa de ácido sulfúrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$, ácido fórmico $0,5\text{mol.L}^{-1}$.

Na Figura 33 encontram-se dispostos os resultados obtidos monitorando-se a superfície durante as oscilações espontâneas de potencial. A Figura 33(a) mostra a série temporal completa enquanto a Figura 33(b) mostra apenas uma parte desta. Nas Figuras 33(c), 33(d) e 33(e) é possível ver a condição da superfície durante um pico da oscilação. Novamente, a quantidade de óxido formado não era alta o suficiente para se encontrar uma clara mudança de intensidade, principalmente por causa dos baixos potenciais visitados durante o processo. Enquanto este resultado mostra uma tendência que foi vista durante a voltametria cíclica, um novo fenômeno foi encontrado durante a redução do óxido. A Figura 34 mostra uma sequência de quadros que capturam uma onda que se move na superfície do eletrodo, na região destacada pela Figura 34(a).

Figura 34. Onda capturada nas imagens de EMSI com o *background* subtraído durante um experimento galvanostático $I = 0.2\mu\text{A}$. (a) Uma das regiões da série temporal onde a onda foi detectada; (b) Imagens de EMSI mostrando a onda. Eletrólito: solução aquosa de ácido sulfúrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$, ácido fórmico $0,5\text{mol.L}^{-1}$.

A onda mostrada na Figura 34 emerge quando o potencial se encontra próximo de 0,46V e se repete durante toda a série temporal, na mesma região. Neste potencial, pode-se relacionar o surgimento desta onda com o processo de envenenamento do eletrodo por decomposição do ácido fórmico formando CO adsorvido. Este é um fenômeno espacialmente estendido que foi observado pela primeira vez com o uso da técnica EMSI, na oxidação de uma molécula orgânica pequena. Desta forma, abre-se uma perspectiva para o estudo de comportamento complexo em eletrocatalise de forma *in situ*, uma vez que além das mudanças de intensidade observadas ainda é possível saber como a superfície se reorganiza durante as oscilações. Caso seja avançada a aplicação desta técnica, seria possível obter mais informações do que um experimento de reflectância UV, como feito por Lamy e colaboradores (8).

Portanto além da onda reacional detectada, e de forma similar ao feito anteriormente, tentou-se calcular as mudanças de intensidade durante as oscilações (Figura 35).

Figura 35. Oscilações espontâneas de potencial em um experimento galvanostático. $I = 0,2\mu\text{A}$. Mudanças *versus* tempo de (a) potencial e (b) intensidade da imagem. Eletrólito: solução aquosa de ácido sulfúrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$, ácido fórmico $0,5\text{mol.L}^{-1}$.

A Figura 35(b) mostra que novamente a relação entre mudança de intensidade e o potencial não é clara. Não é possível determinar exatamente qual seria o motivo por trás da falta de relação entre o sinal da intensidade e do potencial das oscilações, uma vez que há

variação significativa de diferentes espécies além do óxido de platina. Possivelmente a presença de ondas reacionais e de outras variações que não se traduziam em mudanças de intensidade poderiam estar afetando este resultado. Abre-se então uma nova perspectiva de trabalho com esse sistema: determinar quais fatores estariam afetando a intensidade da imagem durante as oscilações e relacionar variações de coberturas das espécies com esta variação de intensidade.

Sistema contendo ácido fórmico + hidrazina

Durante os experimentos tentou-se monitorar as mudanças na superfície do eletrodo para o sistema FA+H. Entretanto não obteve-se sucesso, uma vez que a oxidação da hidrazina ocorre a potenciais baixos, formando N_2 como produto. Neste arranjo experimental, este é um problema que inviabiliza as medidas uma vez que se forma uma bolha no eletrodo que aumenta ciclo pós ciclo. Como a técnica EMSI depende da reflexão da luz em um ângulo específico, a presença de uma bolha faz com que a luz seja espalhada, impossibilitando a aquisição de uma imagem da superfície. Na Figura 36, encontram-se as respostas de microscopia ótica indicando a presença desta bolha.

Figura 36. Imagens de microscopia ótica durante um experimento de voltametria cíclica do sistema FA+H a 50mV.s^{-1} . Eletrólito: solução aquosa de ácido sulfúrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$, ácido fórmico $0,5\text{mol.L}^{-1}$, hidrazina 5mmol.L^{-1} .

Na Figura 36 estão apresentadas as imagens de microscopia ótica a cada 5 ciclos de voltametria cíclica, para o sistema FA+H. Pode-se observar por este resultado que a bolha surge no canto inferior esquerdo logo no primeiro ciclo e cresce ciclo pós ciclo, até o fim do experimento. Esta bolha bloqueia parte da superfície para a reação de interesse e impossibilita a análise com a EMSI. Em um arranjo experimental diferente, seria possível evitar a formação desta bolha na superfície do eletrodo ao se diminuir o tamanho do eletrodo de trabalho, como feito no Capítulo 3, até que este se tornasse um ultramicroeletrodo. Desta forma, ao invés de se acumular na superfície do eletrodo, o gás se difundiria pelo eletrólito conforme sendo formado. Entretanto, para o arranjo utilizado neste trabalho, uma mudança no tamanho do eletrodo de trabalho implicaria em dificuldades em se controlar a corrente, uma vez que o ruído elétrico seria proibitivo. Ademais, como o feixe seria muitas vezes maior do que o eletrodo, isso poderia ocasionar problemas na reflexão da luz polarizada, diminuindo-se assim

a sensibilidade e resolução da técnica. Como este problema não pôde ser resolvido, este Capítulo focou-se apenas na eletro-oxidação do ácido fórmico.

Seção 5.3 – Conclusão do Capítulo

Neste capítulo mostrou-se que é possível utilizar a técnica EMSI para se monitorar as mudanças na superfície do eletrodo durante uma reação em meio aquoso, causadas pela variação dos adsorbatos ali presentes. Entretanto, há limitações que devem ser consideradas como a formação de bolhas ou uma baixa cobertura dos adsorbatos a serem analisados. Por outro lado, esta abordagem permite uma análise em tempo real, resolvida no espaço e não invasiva dessas espécies. Foi mostrado durante a voltametria cíclica em ácido sulfúrico e também para o sistema FA que existe uma correspondência entre as mudanças de intensidade da imagem e a cobertura de óxido de platina, representada por uma relação inversa: ***um aumento de potencial causa uma diminuição na intensidade*** da imagem. Para os experimentos de interação em potencial de circuito aberto não foi possível determinar uma correspondência tão clara entre potencial e a intensidade de imagem, sendo as possíveis interferências externas as causadoras desta discrepância.

Durante as oscilações espontâneas de potencial, foi possível se monitorar o aparecimento de um padrão espacial, no caso uma onda, que baseado no potencial em que aparecia ($\sim 0.45\text{V}$), foi relacionada com a decomposição do ácido fórmico à formiato e CO_{ads} . Esta onda se repetia ciclo após ciclo durante toda a série temporal. Desta forma foi aberta a perspectiva para o estudo de outros sistemas com comportamento complexo afim de se observar a formação de padrões espaciais de forma *in situ*, em meio aquoso, a temperaturas e pressões ambientes. Entretanto por conta de algumas limitações experimentais, como a formação de bolhas, não foi possível se empregar a técnica para a análise do sistema FA+H.

Este capítulo apresentou a primeira etapa em se adaptar uma técnica poderosa e versátil que já se provou útil para o estudo de corrosão, para o estudo de sistemas de interesse na eletrocatalise. Também se abre a perspectiva para se entender melhor a eletro-oxidação oscilatória de moléculas orgânicas e inorgânicas e pode permitir o monitoramento de mudanças espaço-temporais associadas com este processo.

Capítulo 6

CONCLUSÕES
PERSPECTIVAS

GERAIS

E

CAPÍTULO 6

Este trabalho apresentou novos aspectos a respeito do sistema ácido fórmico assistido por hidrazina. Foram utilizadas como abordagens o estudo do comportamento complexo da mistura, sua análise utilizando-se uma técnica espectrométrica *online* e também uma microscopia *in situ*. Com todas estas informações obtidas, como conclusão do trabalho podemos apresentar a pergunta elaborada em seu início:

“A interação do ácido fórmico e da hidrazina ocorrem de forma aditiva, como proposto na literatura? ”

E a resposta a esta pergunta e a tese aqui defendida é a de que a ***interação ocorre de forma sinérgica***. Esta tese emergiu dos resultados referentes ao comportamento complexo do ácido fórmico antes e após a adição de hidrazina. É notória uma mudança nas variáveis do sistema sendo que o tempo de duração da série temporal descreve a maior mudança. Esta, foi proposto nesta tese, ocorreria devido à afinidade da hidrazina por espécies oxigenadas. Assim, ela preveniria o acúmulo destas espécies, causadoras do *drift* e do consequente fim da série temporal.

Para se entender o aspecto mecanísticos da sinergia é necessário utilizar uma espectrometria de massas acoplada à célula eletroquímica sendo assim possível monitorar a produção de CO₂ que, na presença da hidrazina, é alterada. A eletro-oxidação do ácido fórmico em meio ácido, em platina, conta com dois picos no sentido de aumento de potencial sendo o primeiro inibido devido à presença de monóxido de carbono adsorvido, produto da decomposição do ácido fórmico em baixos potenciais. Porém, também em baixos potenciais, ocorre a oxidação da hidrazina. Portanto, na presença desta, a decomposição do ácido fórmico a CO é dificultada, permanecendo-se alguns sítios livres onde ocorre a oxidação por via direta, em potenciais mais baixos. Esta informação é observada pela produção de CO₂ neste potencial, que só poderia ser produzido pela oxidação do ácido fórmico uma vez que hidrazina não contém carbono em sua estrutura. Assim, para melhor entender os processos superficiais ocorrendo durante a oxidação do ácido fórmico utilizou-se a elipso-microscopia para imagens de superfície (EMSI).

A elipsometria clássica tem como um dos celebrados trabalhos o de Chidsey e colaboradores (91), em 1987, no qual com o auxílio da elipsometria os autores foram capazes de demonstrar que arranjos de monocamada de tióis de longa cadeia em ouro seriam um modelo potencial para o estudo de transferência heterogênea de elétrons, transporte de íons e fenômenos de dupla camada. Mais recentemente, em 2012, Krischer e colaboradores (92) utilizaram a elipsometria para o estudo de oscilações durante a oxidação anódica de sílicas do tipo-*p*. Neste trabalho, os autores utilizaram o parâmetro intensidade elipsométrica (ξ) para caracterizar diferentes tipos de oscilação. Neste contexto, o trabalho apresentado nesta tese utiliza uma adaptação da elipsometria, a EMSI, para o monitoramento *in situ* de uma reação de interesse para a eletrocatalise.

O resultado do uso desta nova técnica foi o de mostrar que a decomposição gerando CO é feita via uma frente reacional que se repetiu ciclo pós ciclo, durante a série temporal do ácido fórmico. Desta maneira foi apresentada a proposta de que é possível se monitorar a produção de adsorbatos na superfície do eletrodo por meio de mudanças no valor da intensidade da imagem assim como a emergência de padrões espaciais. Esta técnica pode ser de grande valia para o estudo de sistemas em eletrocatalise e este trabalho sugere uma sequência a este tipo de análise.

O objetivo de se avaliar qual é o tipo de interação entre ácido fórmico e a hidrazina foi atingido e a importância deste assunto está inserida no contexto do desenvolvimento de combustíveis afim de se viabilizar comercialmente um dispositivo que produza energia de forma renovável. Entretanto, para a tese aqui defendida e para o contexto deste doutorado o entendimento dos processos por si só é suficiente e o que se encontra apresentado aqui neste documento são propostas de metodologias para se estudar sistemas de interesse em eletrocatalise.

Como perspectivas deste trabalho o autor sugere que sejam aprofundados os experimentos com a elipso-microscopia para imagem de superfícies para que seja encontrada uma forma mais precisa de se avaliar a variação da intensidade nas imagens e relacioná-la possivelmente com a cobertura de espécies oxigenadas ali presentes. Outro aspecto a ser explorado são diferentes arranjos experimentais para que se previna a formação de bolhas por parte da hidrazina e assim possa-se estudar sua interação com o ácido fórmico por meio de imagens. Uma outra perspectiva referente ao trabalho com o DEMS seria a de se estudar, através de experimentos de *stripping*, a carga da oxidação de CO adsorvido por decomposição

do ácido fórmico na presença e na ausência de hidrazina. Desta forma seria possível dar suporte à suposição de que este seria o papel da hidrazina neste sistema.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 7

- 1 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.
- 2 SWAMY, B. E. K.; VANNOY, C.; MAYE, J.; KAMALI, F.; HUYNH, D.; II, B. B. L.; SCHELL, M. Potential oscillations in formic acid oxidation in electrolyte mixtures: efficiency and stability. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 625, n. 1, p. 69-74, 2009.
- 3 JOO, J.; UCHIDA, T.; CUESTA, A.; KOPER, M. T. M.; OSAWA, M. Importance of acid-base equilibrium in electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 27, p. 9991-9994, 2013.
- 4 PERINI, N.; SITTA, E.; ANGELO, A. C. D.; VARELA, H. Electrocatalytic activity under oscillatory regime: the electro-oxidation of formic acid on ordered pt₃sn intermetallic phase. **Catalysis Communication**, v. 30, n. p. 23-26, 2013.
- 5 BRIMAUD, S.; SOLLA-GULLON, J.; WEBER, I.; FELIU, J. M.; BEHM, R. J. Formic acid electrooxidation on noble-metal electrodes: role and mechanistic implications of ph, surface structure, and anion adsorption. **Chemelectrochem**, v. 1, n. 6, p. 1075-1083, 2014.
- 6 CAPON, A.; PARSONS, R. Oxidation of formic-acid at noble-metal electrodes .1. Review of previous work. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 44, n. 1, p. 1-7, 1973.
- 7 CAPON, A.; PARSONS, R. Oxidation of formic-acid on noble-metal electrodes .2. Comparison of behavior of pure electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 239-254, 1973.
- 8 BEDEN, B.; BEWICK, A.; LAMY, C. A study by electrochemically modulated infrared reflectance spectroscopy of the electrosorption of formic-acid at a platinum-electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 148, n. 1, p. 147-160, 1983.
- 9 MIKI, A.; YE, S.; OSAWA, M. Surface-enhanced ir absorption on platinum nanoparticles: an application to real-time monitoring of electrocatalytic reactions. **Chemical Communications**, n. 14, p. 1500-1501, 2002.
- 10 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, n. 25, p. 10399-10408, 2006.
- 11 CHEN, Y. X.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid - spectroelectrochemical studies in a flow cell. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 45, n. 6, p. 981-985, 2006.

- 12 PERALES-RONDON, J. V.; BRIMAUD, S.; SOLLA-GULLON, J.; HERRERO, E.; BEHM, R. J.; FELIU, J. M. Further insights into the formic acid oxidation mechanism on platinum: ph and anion adsorption effects. **Electrochimica Acta**, v. 180, n. p. 479-485, 2015.
- 13 YAMADA, K.; ASAZAWA, K.; YASUDA, K.; IOROI, T.; TANAKA, H.; MIYAZAKI, Y.; KOBAYASHI, T. Investigation of pem type direct hydrazine fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 115, n. 2, p. 236-242, 2003.
- 14 YAMADA, K.; YASUDA, K.; FUJIWARA, N.; SIROMA, Z.; TANAKA, H.; MIYAZAKI, Y.; KOBAYASHI, T. Potential application of anion-exchange membrane for hydrazine fuel cell electrolyte. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 10, p. 892-896, 2003.
- 15 ZEN, J. M.; TANG, J. S. Flow-injection amperometric detection of hydrazine by electrocatalytic oxidation at a perfluorosulfonated ionomer ruthenium oxide pyrochlore chemically-modified electrode. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 1, p. 208-211, 1995.
- 16 UMAR, A.; RAHMAN, M. M.; HAHN, Y. B. ZNO nanorods based hydrazine sensors. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 8, p. 4686-4691, 2009.
- 17 MORI, K.; OKAI, Y.; HORIE, H.; YAMADA, H. The corrosion and inhibition of copper powders. **Corrosion Science**, v. 32, n. 11, p. 1237-1252, 1991.
- 18 WADA, Y.; ISHIDA, K.; TACHIBANA, M.; AIZAWA, M.; FUSE, M. Hydrazine and hydrogen coinjection to mitigate stress corrosion cracking of structural materials in boiling water reactors (vii) - effects of bulk water chemistry on ecp distribution inside a crack. **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 44, n. 11, p. 1448-1457, 2007.
- 19 SZPAK, S.; STONEHART, P.; KATAN, T. Electrode reactions of hydrazine in aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 10, n. 6, p. 563-583, 1965.
- 20 HARRISON, J. A.; KHAN, Z. A. The oxidation of hydrazine on platinum in acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 28, n. 1, p. 131-138, 1970.
- 21 ROSCA, V.; DUCA, M.; DEGROOT, M. T.; KOPER, M. T. M. Nitrogen cycle electrocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 6, p. 2209-2244, 2009.
- 22 PETEK, M.; BRUCKENSTEIN, S. An isotopic labeling investigation of the mechanism of the electrooxidation of hydrazine at platinum. An electrochemical mass spectrometric study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 47, n. 2, p. 329-333, 1973.
- 23 GÓMEZ, R.; ORTS, J. M.; RODES, A.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. The electrochemistry of nitrogen-containing compounds at platinum single crystal electrodes. Part 1. Hydrazine behaviour on platinum basal planes in sulphuric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 358, n. 1-2, p. 287-305, 1993.

- 24 GARCÍA AZORERO, M. D.; MARCOS, M. L.; GONZÁLEZ VELASCO, J. Influence of changes in the total surface area and in the crystalline surface composition of pt electrodes on their electrocatalytic properties with respect to the electro-oxidation of hydrazine. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1909-1914, 1994.
- 25 ÁLVAREZ-RUIZ, B.; GÓMEZ, R.; ORTS, J. M.; FELIU, J. M. Role of the metal and surface structure in the electro-oxidation of hydrazine in acidic media. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 3, p. D35-D45, 2002.
- 26 NISHIHARA, C.; RASPINI, I. A.; KONDOH, H.; SHINDO, H.; KAISE, M.; NOZOYE, H. Behavior of hydrazine and its effects on the adsorption of hydrogen at pt(322) and pt(111) electrodes in sulfuric acid solutions, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 338, n. 1-2, p. 299-316, 1992.
- 27 ALDOUS, L.; COMPTON, R. G. Towards mixed fuels: the electrochemistry of hydrazine in the presence of methanol and formic acid. **Chemphyschem**, v. 12, n. 7, p. 1280-1287, 2011.
- 28 BARD, A. J. Chronopotentiometric oxidation of hydrazine at a platinum electrode. **Analytical Chemistry**, v. 35, n. 11, p. 1602-1607, 1963.
- 29 BATISTA, B. C.; VARELA, H. Open circuit interaction of formic acid with oxidized pt surfaces: experiments, modeling, and simulations. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 43, p. 18494-18500, 2010.
- 30 NAGAO, R.; SITTA, E.; VARELA, H. Stabilizing nonstationary electrochemical time series. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 50, p. 22262-22268, 2010.
- 31 OLIVEIRA, C. P.; LUSSARI, N. V.; SITTA, E.; VARELA, H. Oscillatory electro-oxidation of glycerol on platinum. **Electrochimica Acta**, v. 85, n. p. 674-679, 2012.
- 32 SITTA, E.; BATISTA, B. C.; VARELA, H. The impact of the alkali cation on the mechanism of the electro-oxidation of ethylene glycol on pt. **Chemistry Communication.**, v. 47, n. 13, p. 3775-3777, 2011.
- 33 SITTA, E.; NAGAO, R.; VARELA, H. The electro-oxidation of ethylene glycol on platinum over a wide ph range: oscillations and temperature effects. **Plos One**, v. 8, n. 9, 2013.
- 34 BOSCHETO, E.; BATISTA, B. C.; LIMA, R. B.; VARELA, H. A surface-enhanced infrared absorption spectroscopic (seiras) study of the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 642, n. 1, p. 17-21, 2010.
- 35 CABRAL, M. F.; NAGAO, R.; SITTA, E.; EISWIRTH, M.; VARELA, H. Mechanistic aspects of the linear stabilization of non-stationary electrochemical oscillations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 5, p. 1437-1442, 2013.
- 36 PERINI, N.; BATISTA, B. C.; ANGELO, A. C. D.; EPSTEIN, I. R.; VARELA, H. Long-lasting oscillations in the electro-oxidation of formic acid on ptn intermetallic surfaces. **Chemphyschem**, v. 15, n. 9, p. 1753-1760, 2014.

- 37 STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. Oscillatory instabilities during formic acid oxidation on pt(100), pt(110) and pt(111) under potentiostatic control. II. Model calculations. **Journal of Chemical Physics**, v. 107, n. 3, p. 991-1003, 1997.
- 38 CROSS, M. C.; HOHENBERG, P. C. Pattern-formation outside of equilibrium. **Reviews of Modern Physics**, v. 65, n. 3, p. 851-1112, 1993.
- 39 KRISCHER, K. Fronts, waves, and stationary patterns in electrochemical systems. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 40, n. 5, p. 851-869, 2001.
- 40 YANG, J.; SONG, Y.; VARELA, H.; EPSTEIN, I. R.; BI, W.; YU, H.; ZHAO, Y.; GAO, Q. The effect of chloride on spatiotemporal dynamics in the electro-oxidation of sulfide on platinum. **Electrochimica Acta**, v. 98, n. p. 116-122, 2013.
- 41 NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. Influence of anion adsorption on the parallel reaction pathways in the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 29, p. 15098-15105, 2013.
- 42 WANG, L.; BAMBAGIONI, V.; BEVILACQUA, M.; BIANCHINI, C.; FILIPPI, J.; LAVACCHI, A.; MARCHIONNI, A.; VIZZA, F.; FANG, X.; SHEN, P. K. Sodium borohydride as an additive to enhance the performance of direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 24, p. 8036-8043, 2010.
- 43 STROGATZ, S. H. **Nonlinear dynamics and chaos**: with applications to physics, biology, chemistry, and engineering. Boulder: Westview Press, 1994. 512p.
- 44 KOPER, M. T. M.; SLUYTERS, J. H. Electrochemical oscillators - their description through a mathematical-model. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 303, n. 1-2, p. 73-94, 1991.
- 45 ORLIK, M. **Self-organization in electrochemical systems I**. Berlin: Springer-Verlag, 2012. 528p.
- 46 KRISCHER, K.; VARELA, H. Oscillations and other dynamic instabilities. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A.; **Handbook of fuel cells**: Fundamentals, technology and applications. New York: John Wiley, 2010. 3826p.
- 47 KOPER, M. T. M. Non-linear phenomena in electrochemical systems. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, n. 10, p. 1369-1378, 1998.
- 48 KRISCHER, K. Nonlinear dynamics in electrochemical systems. In: ALKIRE, R. **Advances in electrochemical science and engineering**. Berlin: Wiley-VCH, 2003. p. 89-208.
- 49 MARTINS, A. L.; BATISTA, B. C.; SITTA, E.; VARELA, H. Oscillatory instabilities during the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 4, p. 679-687, 2008.

50 HILBORN, R. C. **Chaos and nonlinear dynamics**: an introduction for scientists and engineers. Oxford: Oxford University, 2000. 672p.

51 ASHTON, S. J. **Design, construction and research application of a differential electrochemical mass spectrometer (dems)**. Berlin: Springer-Verlag, 2012. p. 09-27.

52 BALTRUSCHAT, H. Differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 15, n. 12, p. 1693-1706, 2004.

53 KOTIAHO, T.; LAURITSEN, F. R.; CHOUDHURY, T. K.; COOKS, R. G.; TSAO, G. T. Membrane introduction mass-spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 63, n. 18, p. A875-A883, 1991.

54 CLAVILIER, J.; ALBALAT, R.; GOMEZ, R.; ORTS, J. M.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. Study of the charge displacement at constant potential during co adsorption on pt(110) and pt(111) electrodes in contact with a perchloric-acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 330, n. 1-2, p. 489-497, 1992.

55 WILLSAU, J.; HEITBAUM, J. Analysis of adsorbed intermediates and determination of surface-potential shifts by dems. **Electrochimica Acta**, v. 31, n. 8, p. 943-948, 1986.

56 WOLTER, O.; HEITBAUM, J. The adsorption of co on a porous pt-electrode in sulfuric-acid studied by dems. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 88, n. 1, p. 6-10, 1984.

57 DE SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; NART, F. C. The use of mass spectrometry in electrochemical measurements - the dems technique. **Quimica Nova**, v. 23, n. 3, p. 384-391, 2000.

58 BRISARD, G. M.; CAMARGO, A. P. M.; NART, F. C.; IWASITA, T. On-line mass spectrometry investigation of the reduction of carbon dioxide in acidic media on polycrystalline pt. **Electrochemistry Communications**, v. 3, n. 11, p. 603-607, 2001.

59 CHATENET, M.; LIMA, F. H. B.; TICIANELLI, E. A. Study of the borohydride oxidation reaction on gold in alkaline medium using on-line mass spectrometry. In: CHU, D.; MANTZ, R.; WANG, C. **Alkaline electrochemical power sources**. Pennington: Electrochemical Society, 2010. p. 39-48.

60 CHATENET, M.; LIMA, F. H. B.; TICIANELLI, E. A. Gold is not a faradaic-efficient borohydride oxidation electrocatalyst: an online electrochemical mass spectrometry study. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, n. 5, p. B697-B704, 2010.

61 CONCHA, M. B. M.; CHATENET, M.; LIMA, F. H. B.; TICIANELLI, E. A. In situ fourier transform infrared spectroscopy and on-line differential electrochemical mass spectrometry study of the nh₃bh₃ oxidation reaction on gold electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 89, n. p. 607-615, 2013.

- 62 DELMONDE, M. V. F.; NASCIMENTO, M. A.; NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. Production of volatile species during the oscillatory electro-oxidation of small organic molecules. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 31, p. 17699-17709, 2014.
- 63 ANDRADE, F. V.; DEINER, L. J.; VARELA, H.; DE CASTRO, J. F. R.; RODRIGUES, I. A.; NART, F. C. Electrocatalytic reduction of nitrate over palladium nanoparticle catalysts: a temperature-dependent study. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 9, p. F159-F164, 2007.
- 64 OHLIDAL, I.; FRANTA, D. Ellipsometry of thin film systems. In: WOLF, E. **Progress in optics 41**. Amsterdam: Elsevier Science, 2000. p. 181-282.
- 65 TOMPKINS, H. G. **A user's guide to ellipsometry**. New York: WILEY-VCH, 1993. 206p.
- 66 ROTERMUND, H. H.; HAAS, G.; FRANZ, R. U.; TROMP, R. M.; ERTL, G. Imaging pattern formation in surface reactions from ultrahigh vacuum up to atmospheric pressures. **Science**, v. 270, n. 5236, p. 608-610, 1995.
- 67 ROTERMUND, H. H.; HAAS, G.; FRANZ, R. U.; TROMP, R. M.; ERTL, G. Imaging pattern formation: bridging the pressure gap. **Applied Physics A Materials Science & Processing**, v. 61, n. 6, p. 569-574, 1995.
- 68 HAAS, G.; PLETCHER, T. D.; BONILLA, G.; JACHIMOWSKI, T. A.; ROTERMUND, H. H.; LAUTERBACH, J. Ellipsomicroscopy for surface imaging: a novel tool to investigate surface dynamics. **Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films**, v. 16, n. 3, p. 1117-1121, 1998.
- 69 PUNCKT, C.; BÖLSCHER, M.; ROTERMUND, H. H.; MIKHAILOV, A. S.; ORGAN, L.; BUDIANSKY, N.; SCULLY, J. R.; HUDSON, J. L. Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon. **Science**, v. 305, n. 5687, p. 1133-1136, 2004.
- 70 BAI, Z.; ROTERMUND, H. H. The intrinsically high pitting corrosion resistance of mechanically polished nitinol in simulated physiological solutions. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 99 B, n. 1, p. 1-13, 2011.
- 71 DORNHEGE, M.; PUNCKT, C.; HUDSON, J. L.; ROTERMUND, H. H. Spreading of corrosion on stainless steel. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 1, p. C24-C27, 2007.
- 72 FUSHIMI, K.; KURAUCHI, K.; YAMAMOTO, Y.; NAKANISHI, T.; HASEGAWA, Y.; OHTSUKA, T. Growth and degradation of an anodic oxide film on titanium in sulphuric acid observed by ellipso-microscopy. **Electrochim. Acta**, v. 144, n. p. e56-e63, 2014.
- 73 KLAGES, P. E.; ROTERMUND, M. K.; ROTERMUND, H. H. Simultaneous holographic, ellipsometric, and optical imaging of pitting corrosion on ss 316lvm stainless steel. **Corrosion Science**, v. 65, n. p. 128-135, 2012.

- 74 FUSHIMI, K.; KURAUCHI, K.; IKEYAMA, H.; KITAGAWA, Y.; NAKANISHI, T.; HASEGAWA, Y.; UEDA, M.; OHTSUKA, T. Titanium surface anodized under uv light irradiation observed by ellipso-microscopy. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 12, p. 3579-3587, 2015.
- 75 MACHADO, E. G.; VARELA, H. Synergy in the hydrazine assisted electro-oxidation of formic acid. **ECS Transactions**, v. 64, p. 1-9, 2015.
- 76 BARZ, F.; LUNGU, M. On the reduction of platinum oxide layers by hydrogen in aqueous h₂so₄ under open circuit conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 133, n. 1, p. 101-114, 1982.
- 77 JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Simultaneous oxygen reduction and methanol oxidation on a carbon-supported pt catalyst and mixed potential formation-revisited. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3891-3900, 2004.
- 78 PODLOVCHENKO, B. I.; MANZHOS, R. A.; MAKSIMOV, Y. M. Transients of the open-circuit potential during carbon monoxide interaction with oxygen preliminarily adsorbed on smooth and platinized platinum electrodes. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, n. 12, p. 1292-1298, 2002.
- 79 PODLOVCHENKO, B. I.; MANZHOS, R. A.; MAKSIMOV, Y. M. Kinetics and mechanism of interaction between methanol and adsorbed oxygen on a smooth polycrystalline platinum electrode: transients of the open-circuit potential. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 42, n. 10, p. 1061-1066, 2006.
- 80 BATISTA, B. C.; SITTA, E.; EISWIRTH, M.; VARELA, H. Autocatalysis in the open circuit interaction of alcohol molecules with oxidized pt surfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 44, p. 6686-6692, 2008.
- 81 MACHADO, E. G.; SITTA, E.; DE LIMA, F. H. B.; LEE, J.; VARELA, H. Open circuit interaction of borohydride with oxidized platinum surfaces. **Electrochemistry Communications**, v. 16, n. 1, p. 107-109, 2012.
- 82 SITTA, E.; VARELA, H. On the open-circuit interaction between methanol and oxidized platinum electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 5, p. 559-567, 2008.
- 83 VARELA, H.; SITTA, E.; BATISTA, B. C. Methanol oxidation on oxidized pt surface. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A.; **Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley, 2010. 3826p.
- 84 TAO, Q.; ZHENG, Y. L.; JIANG, D. C.; CHEN, Y. X.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Interaction of c₁ molecules with a pt electrode at open circuit potential: a combined infrared and mass spectroscopic study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 13, p. 6799-6808, 2014.
- 85 PODLOVCHENKO, B. I.; KORCHINS, G. A. Interaction of methyl and ethyl alcohols with oxygen adsorbed on platinized platinum electrode. **Vestnik Moskovskogo Universiteta Seriya 2 Khimiya**, v. 12, n. 3, p. 310-&, 1971.

- 86 ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; SHARP, W. B. A. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces. Part i. Resolution of component processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 43, n. 1, p. 9-36, 1973.
- 87 SEIDEL, Y. E.; JUSYS, Z.; LINDSTROM, R. W.; STENFELDT, M.; KASEMO, B.; KRISCHER, K. Oscillatory behaviour in galvanostatic formaldehyde oxidation on nanostructured pt/glassy carbon model electrodes. **Chemphyschem**, v. 11, n. 7, p. 1405-1415, 2010.
- 88 LUNA, A. M. C.; GIORDANO, M. C.; ARVIA, A. J. Voltammetric behavior of electrocatalytic poisons for the electro-oxidation of carbon-monoxide, formic-acid, formaldehyde and methanol on electrodispersed platinum in acidic solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 259, n. 1-2, p. 173-187, 1989.
- 89 KOLICS, A.; WIECKOWSKI, A. Adsorption of bisulfate and sulfate anions on a pt(111) electrode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 13, p. 2588-2595, 2001.
- 90 IWASITA, T.; XIA, X. H. Adsorption of water at pt(111) electrode in hclo4 solutions. The potential of zero charge. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 411, n. 1-2, p. 95-102, 1996.
- 91 PORTER, M. D.; BRIGHT, T. B.; ALLARA, D. L.; CHIDSEY, C. E. D. Spontaneously organized molecular assemblies .4. Structural characterization of normal-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared-spectroscopy, and electrochemistry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 12, p. 3559-3568, 1987.
- 92 SCHONLEBER, K.; KRISCHER, K. High-amplitude versus low-amplitude current oscillations during the anodic oxidation of p-type silicon in fluoride containing electrolytes. **Chemphyschem**, v. 13, n. 12, p. 2989-2996, 2012.