

# Influência do $\text{BF}_4^-$ na atividade catalítica na eletrooxidação de ácido fórmico sobre platina

Raphael Nagao (PG), Roberto B. de Lima (PQ), Hamilton Varela (PQ)\*

\*varela@iqsc.usp.br

Instituto de Química de São Carlos, USP, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil.

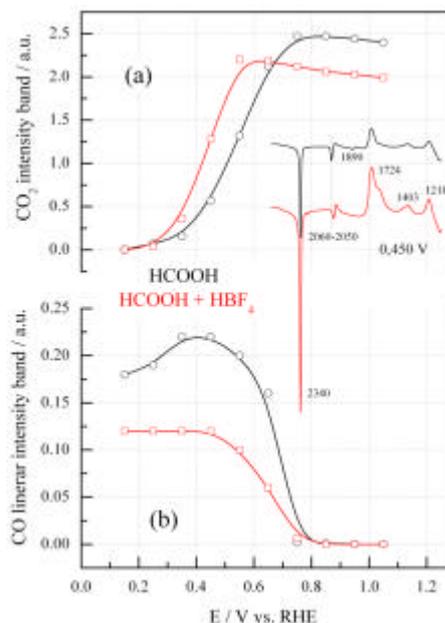
Palavras Chave: eletrocatalise, ácido fórmico, cinética.

## Introdução

O estudo da influência dos ânions durante a eletrooxidação de ácido fórmico (EAF) tem sido bastante explorado [1]. A principal conclusão é que o papel dos ânions presentes em solução é mais complexo do que meramente bloquear sítios ativos como comumente aceito [2]. Oscilações de modo misto e aumento da catálise foram corriqueiramente observados quando adicionado pequenas quantidades de ânions diferentes daqueles que constituem o meio reacional. Investiga-se neste trabalho a influência do ânion tetrafluorborato na EAF sobre platina policristalina. Obteve-se evidência experimental do favorecimento da via direta da EAF além da supressão da banda (espectro de infravermelho *in situ*) de CO linear e a ausência de CO ponte.

## Resultados e Discussão

Dois pontos podem ser observados nos espectros de infravermelho *in situ* (Figura 1) quando o  $\text{HBF}_4$  é adicionado: (a) o aumento na intensidade da banda de  $\text{CO}_2$  e, (b) a ausência do CO coordenado na forma ponte (duplamente coordenado, a  $1860\text{ cm}^{-1}$ ). Nota-se que o aumento da banda de  $\text{CO}_2$  torna-se mais intenso a partir de  $250\text{ mV vs. RHE}$ , o que indica o favorecimento da via direta da EAF. Com intuito de analisar o efeito do aumento catalítico da oxidação de ácido fórmico foram monitoradas as bandas de  $\text{CO}_2$  e CO linear em função do potencial, Figura 1 (a) e (b). Com referência ao  $\text{CO}_2$ , uma quantidade é observada entre  $300$  e  $600\text{ mV vs RHE}$  quando o  $\text{HBF}_4$  está presente em solução. Já o CO coordenado na forma linear tende a uma região de estabilidade a baixos potenciais na presença do  $\text{HBF}_4$  e, a partir de  $500\text{ mV vs RHE}$ , tende a decrescer devido a sua oxidação a  $\text{CO}_2$ . Estes resultados indicam que o ânion  $\text{BF}_4^-$  atua como um “agente duplo”, ora favorecendo (baixos potenciais), ora prejudicando (altos potenciais) a catálise. A observação da diminuição da banda de CO linear e a ausência da banda de CO ponte indicam que a ligação Pt-CO é enfraquecida quando da perturbação com o ânion  $\text{BF}_4^-$ . Este efeito poderia ser ocasionado pela alta eletronegatividade do ânion que, adsorvido, desfavoreceria a retro-doação entre a platina e o monóxido de carbono, favorecendo a via direta da EAF.



**Figura 1:** Intensidade das bandas de (a)  $\text{CO}_2$  e (b) CO linear em função do potencial durante a EAF em  $[\text{HClO}_4] = 0,5\text{ M}$  com  $[\text{HCOOH}] = 0,1\text{ M}$  (em preto) e  $[\text{HCOOH}] = 0,1\text{ M} + [\text{HBF}_4] = 76\text{ mM}$  (em vermelho). Resolução:  $8\text{ cm}^{-1}$ . Espectro de referência coletado em  $50\text{ mV vs. RHE}$ .

## Conclusões

Observou-se o aumento da catálise quando adicionado o ânion  $\text{BF}_4^-$ . Através da técnica de infravermelho *in situ* foi possível obter evidência experimental do favorecimento da via direta da EAF em baixos potenciais com o aumento de intensidade da banda de  $\text{CO}_2$ , além da inibição da banda de CO linear e a ausência da banda de CO ponte.

## Agradecimentos

FAPESP (04/04528-0 e 06/04636-3) e CNPq (154379/2006-9)

<sup>1</sup> Chen, S. L.; Lee D.; Schell, M., *Electrochem. Commun.* **2001**, 3, 81.

<sup>2</sup> Sobkowski, J.; Franaszczuk, K.; Dobrowolska, K., *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 330, 529.