

## Estudo nanogravimétrico da influência do ânion $\text{BF}_4^-$ em eletrocatalise

Adriano L. Santos (PG), Raphael Nagao (PG), 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, nanogravimetria, ânions.

### Introdução

Em linhas gerais, ânions dissolvidos no eletrólito inibem o processo eletrocatalítico de interesse, por meio do bloqueio de sítios superficiais. O ânion  $\text{BF}_4^-$  tem se mostrado um caso particular em comparação com o comportamento usual, aumentando consideravelmente a taxa de reação de oxidação de ácido fórmico em um dado intervalo de potenciais<sup>1</sup>. O objetivo deste trabalho é esclarecer o real papel do ânion  $\text{BF}_4^-$  em processos eletrocatalíticos, por meio do uso da *nanobalança eletroquímica a cristal de quartzo (NECQ)*<sup>2</sup> em conjunto com outras técnicas eletroquímicas convencionais como voltametria cíclica e cronoamperometria.

### Resultados e Discussão

Os perfis de voltametria cíclica de platina policristalina em  $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  ou mesmo em ácido sulfúrico, quando da variação da concentração de  $\text{HBF}_4$  em solução, são praticamente idênticos, ao passo que o mesmo não ocorre para os perfis voltamassométricos, de acordo com a Figura 1. Na qual pode-se observar quedas muito acentuadas e atípicas nos valores de variação de massa na superfície do eletrodo, *vide* Figura 1b, durante a variação da concentração de  $\text{HBF}_4$ . Sendo estas quedas seguidas pelos perfis de formação de óxidos. O resultado sugere a ocorrência da adsorção de uma espécie que inibe a superfície do eletrodo, mas que é deslocada pela formação de óxidos. Tal espécie, que provavelmente se adsorve em baixos potenciais sendo liberada da superfície eletródica em potenciais mais altos (em torno de 0,80 V vs. ERH), inusitada e intrigantemente catalisa a reação de eletro-oxidação de ácido fórmico em baixos potenciais. Foram então conduzidos experimentos de eletrólise, polarizando-se o eletrodo de trabalho no potencial igual a 0,30 V vs. ERH por 24 h, em uma solução de  $\text{HBF}_4$  sob agitação que foi preparada e alocada como estoque para posterior adição no sistema  $\text{Pt}|\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCOOH}$ . O resultado foi a diminuição da atividade catalítica devido à remoção de uma espécie interferente, contida previamente no reagente  $\text{HBF}_4$ . Para confirmar a presença dessa espécie foram realizadas análises com a técnica de espectroscopia de absorção atômica com geração de hidretos (EAAGH), a qual apontou a ocorrência traços de arsênio em solução.

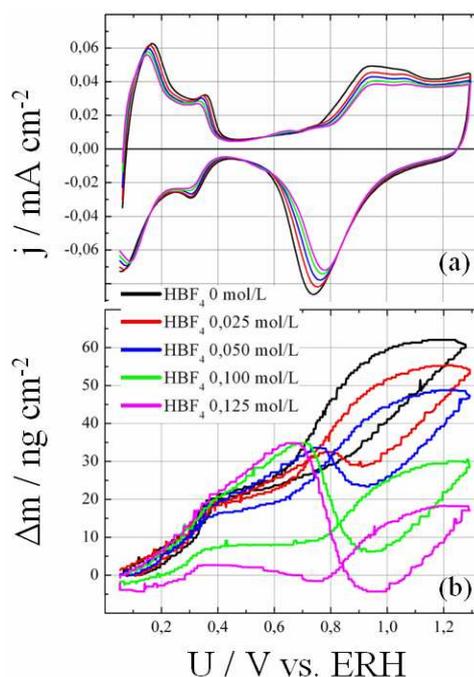


Figura 1. Efeito da variação de concentração de  $\text{HBF}_4$  no perfil voltamétrico em (a) e voltamassométrico em (b) do sistema  $\text{Pt}|\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .  $dU/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

### Conclusões

Diferenças marcantes foram observadas nos perfis voltamassométricos no sistema  $\text{Pt}|\text{HClO}_4$  quando da adição de pequenas quantidades de  $\text{HBF}_4$ . A partir das evidências experimentais é possível dizer que o comportamento peculiar do reagente  $\text{HBF}_4$  da marca *Sigma-Aldrich* ocorre devido a contaminação com o (semi)metal arsênio. Dadas as conhecidas propriedades catalíticas do As frente a algumas reações de eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, pode-se atribuir de maneira incontestante o suposto “efeito catalítico” do  $\text{HBF}_4$  à presença desta impureza.

### Agradecimentos

À FAPESP pelo apoio financeiro: A.L.S. (07/06037-2), R.N. (09/00153-6), e H.V. (09/07629-6).

<sup>1</sup> Schell, M.; Swamy B. E. K. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 584, 157.

<sup>2</sup> Varela, H.; Malta, M.; Torresi, R. M. *Quim. Nova.* **2000**, 23, 664.