

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**ESTUDO CINÉTICO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁCIDO
FÓRMICO SOBRE ELETRODO DE PLATINA POLICRISTALINA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CARLA BANDEIRA EMILIANO

GUARAPUAVA – PR

2014

CARLA BANDEIRA EMILIANO

**ESTUDO CINÉTICO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁCIDO
FÓRMICO SOBRE ELETRODO DE PLATINA POLICRISTALINA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Físico-Química, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes
Orientador

GUARAPUAVA – PR

2014

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

S888c Emiliano, Carla Bandeira
Estudo cinético da eletro-oxidação de ácido fórmico sobre eletrodo de platina policristalina / Carlos Bandeira Emiliane. -- Guarapuava, 2014
xvi, 51 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Físico-química, 2014

Orientador: Mauro Chierici Lopes
Banca examinadora: Mauro Chierici Lopes, Eryza Guimarães de Castro, Cristiane Pontes de Oliveira

Bibliografia

1. Química aplicada. 2. Cinética. 3. Eletro-oxidação de ácido fórmico. 4. Mecanismo de reação. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada.

| CDD 542

“Tudo o que não puder contar como fez, não faça.”
(Kant)

AGRADECIMENTOS

À minha família por todo o apoio e dedicação. Em especial à D. Rosa, por ser um exemplo de força.

Aos meus amigos, que não mediram esforços para auxiliar nos momentos difíceis e comemorar as vitórias alcançadas. Em especial à Adriana, pelas várias vezes que me impulsionou, e ao Cristiano, que, mesmo em casos de enchente, sempre esteve disposto a ajudar.

Ao professor Mauro Chierici Lopes por acreditar em minhas capacidades, além de todo o incentivo e conhecimento compartilhado nesse quase 7 anos de trabalho.

A todos os alunos e colegas do Laboratório de Interfaces e Eletroquímica – LINE, pelas sugestões para a realização desse trabalho.

Ao Laboratório de Pesquisa em Ciências Interfaciais (Lapeci) e, em especial, ao coordenador desse, Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida, que contribuiu com a pesquisa de forma intelectual e material.

Ao Laboratório de Cromatografia de Produtos Naturais (LabCronat), que contribuiu com o empréstimo de equipamentos.

À Cristiane Pontes de Oliveira, que sem seus conhecimentos compartilhados conosco, o trabalho não haveria sequer iniciado.

Aos vigilantes do Campus, que sempre contribuíram com o bem-estar dos alunos durante as noites/madrugadas aqui passadas.

À banca, por estar contribuindo com o projeto.

Aos membros do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada.

À Capes, pelo incentivo à pesquisa.

SUMÁRIO

EPIGRAFE	i
AGRADECIMENTOS	ii
SUMÁRIO	iii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	v
LISTA DE UNIDADES DE MEDIDA	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE EQUAÇÕES E TABELAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVOS GERAIS	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
4. EXPERIMENTAL	16
4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS	16
4.2 METODOLOGIA	16
4.2.1 Limpeza das vidrarias	16
4.2.2 Limpeza do WE	17
4.2.3 Voltametria Cíclica do HCOOH	17
4.2.4 Oscilação de potencial	17
4.2.5 Impedância eletroquímica	17
4.3 MODELGEM E SIMULAÇÕES	17
4.3.1 Modelo cinético	17
4.3.2 Simulação computacional do modelo	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA	20
5.1.1 Velocidade de varredura	20
5.1.2 Potencial de inversão	25
5.1.3 Concentração de Ácido fórmico	27
5.1.4 Voltametria hidrodinâmica	29

5.2 OSCILAÇÕES DE POTENCIAL	32
5.2.1 Experimento galvanodinâmico	32
5.2.2 Experimentos galvanostáticos	32
5.2.3 Experimento hidrodinâmico	38
5.3 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	41
6. CONCLUSÕES	46
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Abreviatura/Símbolo	Descrição
ϕ	Ângulo de fase
α_i	Coefficiente de transferência para a reação i
θ_i	Grau de recobrimento da espécie i
∞	Infinito
φ_{dl}	Potencial da dupla camada elétrica
ω	Velocidade de rotação
AC	Corrente alternada, sigla em inglês
ads	Adsorvido
C	Capacitância da dupla camada elétrica
CE	Contra-eletrodo
c_{FA}	Concentração de ácido fórmico
CO	Intermediário da via indireta
COH	Intermediário de reação
C(OH) ₂	Intermediário de reação
COOH	Intermediário de reação
CO _{2R}	Dióxido de carbono reduzido
D	Coefficiente de difusão do ácido fórmico
des	Dessorção
e ⁻	Elétron
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva, sigla em inglês
f	Fator de inibição assimétrica
f	Frequência
HCOO	Intermediário de reação
HCOOH	Ácido fórmico
HNDR	Resistência Diferencial Negativa Escondida, sigla em inglês
I ou i	Corrente
i.e.	Isto é
IES	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, sigla em inglês
j	Densidade de corrente
J_i	Fluxo da espécie i

k_i	Constante de velocidade da reação i
NDR	Resistência Diferencial Negativa, sigla em inglês
OH	Espécie oxigenada
PtO	Platina oxidada
PtOH	Platina oxidada
r_{ct}	Resistência de Transferência de carga, sigla em inglês
RDE	Eletrodo de disco rotatório, sigla em inglês
RHE	Eletrodo reversível de hidrogênio, sigla em inglês
R_u	Resistência não compensada
s	Sítio ativo
SCE	Eletrodo de calomelano saturado, sigla em inglês
sol	Solução
U	Potencial aplicado em relação ao eletrodo de referência
v	Velocidade de varredura
WE	Eletrodo de trabalho, sigla em inglês
Z	Impedância

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Voltamograma cíclico o eletrodo de platina em (-----) $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, (—) $0,5 \text{ mol.L}^{-1} + 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCOOH}$. Velocidade de varredura de 140 mV.s^{-1} .
Fonte: Retirado de Capon e Parsons, 1973.....4
- Figura 2** – Diagrama esquemático representando a variação da corrente total (azul e verde) e da corrente faradaica (vermelho) em função do potencial da dupla camada elétrica. **Fonte:** Adaptado de Strasser, 2000.....11
- Figura 3** – Esquema de interação entre os ciclos de retro-alimentação positivo e negativo, o que origina as oscilações eletroquímicas de moléculas orgânicas. **Fonte:** Adaptado de Nagao, 2009.....13
- Figura 4** – Influência da velocidade de varredura na oxidação de $\text{HCOOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 21
- Figura 5** – À esquerda: densidade de corrente de pico versus a velocidade de varredura. À direita: densidade de corrente de pico versus raiz quadrada da velocidade de varredura (os coeficientes de ajuste estão indicados em cada curva).....21
- Figura 6** – Voltamograma simulado utilizando o modelo proposto por Strasser. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} . $R_u = 0$. Demais parâmetros listados na Tabela 1...22
- Figura 7** – Contribuições individuais de cada processo para o voltamograma representado na figura 6. a) corrente direta (azul), corrente de adsorção/dessorção de OH (vermelho); b) corrente de formação de CO_2 (verde).....22
- Figura 8** – Grau de recobrimento de CO (vermelho) e OH (preto) na voltametria simulada da Figura 6.....23

Figura 9 – Variação da corrente de pico com a raiz quadrada de velocidade de varredura (a) e com a velocidade de varredura (b), para os picos 2 (preto) e 4 (vermelho) das voltametrias simuladas.....	24
Figura 10 – Influência do potencial de inversão nas reações do eletrodo. À esquerda a 1 mV s^{-1} e à direita a 5 mV s^{-1} , a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HCOOH (5º ciclo voltamétrico).....	25
Figura 11 – Espectro de EDS do eletrodo de platina policristalina.....	26
Figura 12 – Variação da concentração de HCOOH a $0,050 \text{ V s}^{-1}$	27
Figura 13 – Variação da corrente de pico em função da concentração de ácido fórmico no seio da solução. Pico 2 (preto) e pico 4 (vermelho). Voltamogramas simulados para dois valores da constante de envenenamento, $k_{poison} = 6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (quadrados) e $k_{poison} = 0,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (círculos). Demais parâmetros listados na Tabela 1.....	29
Figura 14 – Influência da velocidade de rotação do eletrodo na oxidação de HCOOH sobre platina policristalina, a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	29
Figura 15 – Gráfico da densidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de rotação em diferentes concentrações, à esquerda. Zoom das menores concentrações, à direita.....	31
Figura 16 –Amperometria cíclica em HCOOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,8 \mu\text{A s}^{-1}$	32
Figura 17 – Oscilações de potencial em HCOOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ nas densidades de corrente (mA cm^{-2}) de: a) 2,29, b) 2,02, c) 1,76, d) 1,49, e) 1,03, f) 0,895, g) 0,762, h) 0,630, i) 0,331, j) 0,265, l) 0,199, m) 0,166, n) 0,132, o) 0,0994, p) 0,0663.....	34
Figura 17 (continuação) – Oscilações de potencial em HCOOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ nas densidades de corrente (mA cm^{-2}) de: a) 2,29, b) 2,02, c) 1,76, d) 1,49, e) 1,03, f) 0,895, g) 0,762, h) 0,630, i) 0,331, j) 0,265, l) 0,199, m) 0,166, n) 0,132, o) 0,0994, p) 0,0663.....	35

Figura 18 – Cronopotenciogramas simulados para diferentes valores de corrente aplicada. (a) $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$; (b) $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$; (c) $j = 0,01 \text{ mA cm}^{-2}$; (d) $j = 0,005 \text{ mA cm}^{-2}$; (e) $j = 0,001 \text{ mA cm}^{-2}$	36
Figura 19 – Cronopotenciogramas simulados para diferentes valores da constante de envenenamento: (a) $k_{poison} = 7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; (b) $k_{poison} = 15 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; (c) $k_{poison} = 30 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; (d) $k_{poison} = 60 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$. Demais parâmetros listados na Tabela 1.....	37
Figura 20 – Cronopotenciogramas simulados para diferentes valores da constante de velocidade de oxidação direta. (a) $9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; (b) $27 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; (c) $81 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$. Demais parâmetros listados na Tabela 1.....	37
Figura 21 – Cronopotenciogramas simulados para diferentes valores da constante de velocidade de adsorção de OH. (a) $0,02 \text{ s}^{-1}$; (b) $0,04 \text{ s}^{-1}$; (c) $0,08 \text{ s}^{-1}$. $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$. Demais parâmetros listados na Tabela 1.....	38
Figura 22 – Oscilação de potencial hidrodinâmica nas rotações de: a) 3000, b) 2000, c) 900, d) 300, e) 100 e f) 0 rpm. $j = 2,34 \text{ mA cm}^{-2}$	39
Figura 23 – Cronopotenciograma simulado com diferentes velocidades de rotação: 0 rpm (azul) e 3000 rpm (vermelho). Os diferentes gráficos mostram diferentes tempos da mesma simulação.....	40
Figura 24 – Diagrama de Nyquist de impedância estacionária com polarização em: a) 0,0326 V, b) 0,359 V, c) 0,490 V, d) 0,588 V, e) 0,816 V, f) 1,31 V (vs RHE).....	42
Figura 25 – Diagrama de Bode representando o ângulo de fase com polarização em: a) 0,0326 V, b) 0,359 V, c) 0,490 V, d) 0,588 V, e) 0,816 V, f) 1,31 V (vs RHE).....	43
Figura 26 – Diagrama de Nyquist ilustrando a bifurcação de Hopf. Fonte: Retirado de Koper, 1996.....	44

Figura 27 – Diagrama de Nyquist de impedância estacionária com polarização em: a) 0,0326 V e b) 0,588 V (vs RHE) em diferentes rotações do eletrodo.....45

LISTA DE EQUAÇÕES E TABELAS

Equação 1	10
Equação 2	19
Tabela 1 – Parâmetros do modelo	18

RESUMO

Carla Bandeira Emiliano. Estudo cinético da eletro-oxidação de ácido fórmico sobre eletrodo de platina policristalina.

Resumo: A busca por células a combustível viáveis economicamente tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores, visando o uso de moléculas orgânicas de baixo peso molecular como combustível para esses sistemas. As celas eletroquímicas contendo moléculas orgânicas, como metanol, etanol e ácido fórmico possuem destaque também nos estudos para compreensão de sistemas dinâmicos, os quais estão fora do equilíbrio termodinâmico. Com isso, o presente trabalho revisita as técnicas eletroquímicas utilizadas para caracterizar o sistema de oxidação de ácido fórmico sobre eletrodo de platina policristalina, visando compreender os aspectos cinético-matemáticos relatados nos trabalhos nesta área. Foram realizados experimentos voltamétricos, nos quais percebeu-se que a velocidade de varredura, o uso de eletrodo rotatório e a concentração de HCOOH são fatores determinantes da velocidade de reação, podendo-se, com isso, incluir nos modelos propostos etapas/variáveis relacionadas à difusão. Os experimentos com alteração do potencial de inversão mostraram que os óxidos da platina possuem influência nas características dos picos voltamétricos. As oscilações de potencial mostraram as características apresentadas por muitos autores em outros trabalhos, contudo, os modelos matemáticos não abrangem todos os aspectos observados experimentalmente nem para as oscilações nem para a técnica voltamétrica. Percebeu-se que o tempo de indução aumenta com o aumento da velocidade de rotação, o que não é relatado na literatura. Experimentos de IES apresentaram as características comuns relatadas em outros trabalhos da área. Entretanto, percebe-se a evidente necessidade de modificação dos modelos matemáticos atualmente encontrados na literatura para que se consiga abranger as particularidades experimentais observadas.

Palavras-chave: cinética, eletro-oxidação de ácido fórmico, mecanismo de reação.

ABSTRACT

Carla Bandeira Emiliano. Kinetic study of electrooxidation of formic acid on polycrystalline platinum electrode.

Abstract: The search for fuel cells economically viable have been subject of study for many researchers, in order to use organic molecules of low molecular weight as fuel for these systems. Electrochemical cells containing organic molecules, such as methanol, ethanol and formic acid have also some highlight in dynamic system studies, which are out of thermodynamic equilibrium. Therefore, the present study makes a review about electrochemical techniques used for formic acid oxidation system characterization, in order to understand kinetic and mathematical aspects described on other papers in this area. It were performed voltammetric experiments, in which one realizes that scan rate, the use of rotatory electrode and formic acid concentration are important factors in reaction rate. One can, thus, including steps or variables associated with diffusion in the proposed models. Experiments with changes on the inversion potential show that the platinum oxides have influence on voltammetric peaks characteristics. Potential oscillations show the features presented by several other authors; however, mathematical models don't cover all aspects experimentally observed neither for potential oscillations nor to voltammetric conditions. One realizes that induction time increases with increasing the rotating speed, what is not described in the literature. IES experiments show common features described in others papers in the area. Nevertheless, one realizes the obvious requirement for modification of mathematical models found in the literature, in order to cover all the particularities observed in the experiments.

Keywords: electrooxidation of formic acid, kinetic, reaction mechanism.

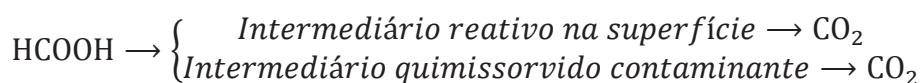
1. INTRODUÇÃO

A eletro-oxidação de moléculas orgânicas de baixo peso molecular tem sido extensamente estudada, visando sua aplicação em células a combustível de baixa temperatura. Recentemente, esse interesse foi renovado devido à presença de oscilações, formação de padrões e caos e outros fenômenos associados à complexidade, fundamentais para a compreensão de mecanismos biológicos, visto que esses modelos cinéticos ajudam a explicar muitos dos mecanismos biológicos existentes.

Um dos combustíveis utilizados para substituir o gás hidrogênio das primeiras células a combustível foi o metanol – CH_3OH –, já que durante sua oxidação a dióxido de carbono – CO_2 – é capaz de liberar 6 elétrons por molécula, além de ser facilmente obtido em comparação com outras substâncias de mesma eficiência.

Contudo, estudar a oxidação de moléculas orgânicas menores que o metanol como, por exemplo, o ácido fórmico (HCOOH), parecia mais viável, já que os pesquisadores acreditavam que se compreendessem as etapas do mecanismo de uma molécula mais simples, seria fácil propor as etapas para moléculas mais complexas. Entretanto, o mecanismo da eletro-oxidação do ácido fórmico ainda não foi completamente elucidado.

Muitos trabalhos foram desenvolvidos e, até o momento, sabe-se que esse mecanismo acontece por dois caminhos paralelos: via um intermediário reativo que adsorve na superfície do eletrodo e via um intermediário quimissorvido que envenena os sítios ativos, de acordo com o esquema abaixo:



Apesar de esse mecanismo de duas vias ser o mais aceito, ainda persistem discussões a respeito da natureza dos intermediários e diversos outros detalhes do mecanismo.

Tendo em vista as várias lacunas encontradas na literatura a respeito desse tema, o presente trabalho revisita-o, investigando, através de técnicas eletroquímicas e simulação computacional, os aspectos cinéticos envolvidos na oxidação de ácido fórmico. A partir de um estudo sistemático de todas as técnicas eletroquímicas e da comparação com os modelos cinéticos, pretende-se estabelecer quais aspectos

experimentais podem ou não ser descritos pelos modelos atualmente propostos na literatura. Isso levará a uma compreensão mais aprofundada do fenômeno e estabelecerá as bases para a proposição de novos modelos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Compreender e revisar o mecanismo cinético proposto para a eletro-oxidação de ácido fórmico sobre eletrodo de platina policristalina, visando avaliar as particularidades de cada técnica experimental utilizada para caracterizar o sistema, comparando-as com os modelos/simulações relatados na literatura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da velocidade de varredura em meio de ácido fórmico.
- Avaliar a influência do potencial de inversão da varredura, visando compreender aspectos do mecanismo relacionados ao “pico de ignição”.
- Compreender a interação entre a velocidade de varredura e o potencial de inversão nos processos de oxidação do HCOOH.
- Evidenciar a necessidade de inclusão de etapas/variáveis que incluam os diferentes planos cristalinos nos modelos matemáticos.
- Avaliar o efeito difusional no sistema.
- Compreender os aspectos oscilatórios, como formato da onda, amplitude e período, relacionando-os com os resultados experimentais e modelos cinéticos propostos na literatura.
- Compreender o fenômeno da histerese que ocorre em sistemas fora do equilíbrio termodinâmico.
- Analisar a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica com a finalidade de compreender alguns processos do eletrodo.
- Revisitar as técnicas eletroquímicas com a finalidade de compará-las com os resultados apresentados na literatura, com ênfase nos modelos matemáticos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um dos primeiros estudos reportados envolvendo a reação de decomposição do ácido fórmico (HCOOH) em meio ácido foi desenvolvido por Morgan¹. A atividade catalítica da platina para essa reação parece ter sido reconhecida e inicialmente estudada por Müller, já na década de 20, conforme citado por Breiter.² Entretanto, somente a partir da década de 60 as técnicas para o pré-tratamento do eletrodo de platina foram bem estabelecidas³. Apenas após a elucidação dos métodos de purificação da solução e limpeza das vidrarias, bem como do pré-tratamento do eletrodo, pode-se obter uma superfície reprodutível e livre de impurezas. Os trabalhos anteriores que não fazem uso desses procedimentos não podem ser considerados do ponto de vista quantitativo.

Um exame da literatura mostra que a proposição de um mecanismo cinético tem sido uma preocupação constante⁴⁻¹¹. O conhecimento da cinética de eletro-oxidação tem evidentes implicações para a eficiência das células a combustível e é importante na busca de catalisadores mais baratos ou com menor quantidade de platina¹². Por outro lado, o sistema se transformou em modelo para o estudo de fenômenos oscilatórios, os quais despertaram grande interesse a partir da década de 90.^{11,13-15}

A Figura 1 mostra um voltamograma típico para a eletro-oxidação de ácido fórmico sobre platina policristalina em meio de ácido sulfúrico. A linha tracejada ilustra a ausência de ácido fórmico. A interpretação desse gráfico está longe de ser trivial, não sendo possível fazer a atribuição de um único processo a cada pico observado.

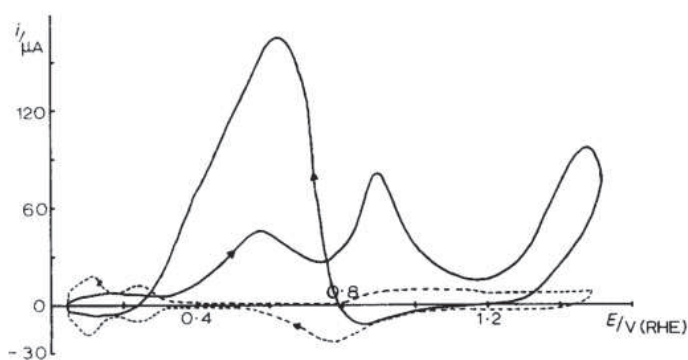


Figura 1 – Voltamograma cíclico o eletrodo de platina em (- - -) 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄, (—) 0,5 mol.L⁻¹ + 0,1 mol.L⁻¹ HCOOH. Velocidade de varredura de 140 mV.s⁻¹..

Fonte: Retirado de Capon e Parsons, 1973.

O voltamograma apresenta quatro picos anódicos, sendo 3 na varredura direta (sentido anódico) e um na inversa (sentido catódico). A presença desse pico anódico durante a varredura catódica é uma das características típicas da eletro-oxidação de moléculas orgânicas sobre platina e sua interpretação está diretamente ligada à existência de um intermediário de reação que bloqueia os sítios desse eletrodo.

O primeiro autor a mencionar a existência de intermediários foi Giner⁵. Para ele, tanto a oxidação de metanol quanto de HCOOH apresentam uma espécie em comum, a qual também está presente durante a redução de CO₂, podendo, nesse caso, ser tanto CO quanto COOH. Contudo, outros autores¹⁶ não concordam com a existência desse intermediário, que passou a ser chamado de CO₂ “reduzido” (CO_{2R}). De acordo com estudos voltamétricos, os fenômenos observados estão relacionados apenas à adsorção de moléculas de HCOOH, podendo, à temperatura ambiente, desconsiderar a existência de CO_{2R}. Entretanto, foi evidenciado que durante a decomposição de moléculas orgânicas, em geral, havia a formação do mesmo intermediário por todas elas (fato esse que comprova os relatos experimentais de Giner⁵).

Um dos estudos mais elucidativos sobre o mecanismo de eletro-oxidação do ácido fórmico foi publicado por Capon e Parsons¹⁷, e se baseia na análise das curvas voltamétricas em solução de ácido sulfúrico contendo ácido fórmico e também naquela contendo apenas o eletrólito, após o eletrodo ter sido imerso em ácido fórmico puro. Ambos os experimentos mostram que a superfície da platina fica saturada após ser deixada em circuito aberto por alguns segundos, seja na primeira solução, seja na segunda. A saturação da superfície da platina suprime completamente a corrente faradaica na região do primeiro pico anódico, bem como os picos correspondentes à oxidação de H adsorvido na voltametria do eletrólito base. Esses fatos indicam claramente a presença de um intermediário fortemente adsorvido e que bloqueia os sítios ativos.

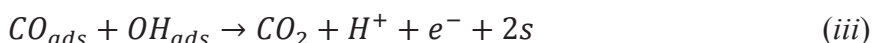
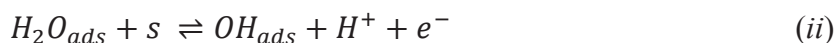
Sob condição de saturação completa da superfície, o segundo pico mostrado na Figura 1 pode ser associado a três processos eletroquímicos: i) oxidação do intermediário fortemente adsorvido; ii) oxidação direta do ácido fórmico em solução; iii) eletrossorção de espécies oxigenadas sobre a platina (oxidação do eletrodo). A carga correspondente ao processo iii pode ser medida em uma voltametria só com o eletrólito base. A carga em relação ao processo ii é a única que depende da velocidade de varredura, já que os processos i e iii são superficiais. Dessa forma, a extrapolação da carga voltamétrica para velocidade de varredura infinita permite medir a carga do

processo i. A carga do processo i também pode ser medida independentemente nas voltametrias em ácido sulfúrico após imersão em ácido fórmico puro. Ambas as determinações indicam que a saturação da superfície ocorre com um grau de recobrimento de 0,7 e que a carga de oxidação corresponde a 1,4 elétrons por sítio ativo. Em função desses resultados, os autores¹⁷ sugerem a existência de intermediários adsorvidos que ocupam mais de um sítio ativo na platina, tais como COH, ocupando três (que foi posteriormente confirmado pelos mesmos pesquisadores como sendo o intermediário majoritário¹⁸), ou ainda uma mistura de COOH, ocupando apenas um, e COH.

Outro resultado importante do mesmo trabalho¹⁷ é que o primeiro pico anódico da voltametria está associado à oxidação direta do ácido fórmico em solução (ou via um intermediário reativo). Com isso, eles foram os primeiros pesquisadores a tratar esse sistema como um mecanismo de duas vias, sendo uma delas chamada direta, na qual ocorre a oxidação de HCOOH a CO₂ via intermediário reativo e uma indireta, na qual o HCOOH se oxida formando uma espécie que bloqueia os sítios ativos do eletrodo, já que ela está quimicamente adsorvida e impede que a reação se processe.

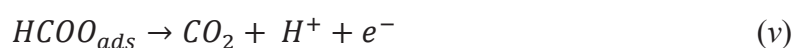
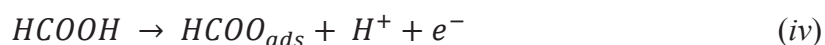
Por outro lado, os estudos de oxidação de monocamadas de CO previamente adsorvidas (*dipping experiments*¹⁸) levaram a outros dois resultados importantes. Primeiramente, observou-se que a oxidação voltamétrica dessas monocamadas apresenta um único pico anódico em torno de 0,8 V, exatamente da mesma forma que se observa em voltametrias com a solução saturada de CO. Esse é um forte indicativo de que o intermediário que bloqueia a superfície da platina é o CO¹⁷⁻²⁰. Além disso, o início do aparecimento desse pico de oxidação é simultâneo ao pico de oxidação da platina, indicando que a remoção da espécie previamente adsorvida requer a adsorção de uma espécie oxigenada (provavelmente OH).

Dessa forma, o envenenamento por CO e sua subsequente remoção pela reação com OH pode ser descrito pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, conforme as reações abaixo:



Nas reações acima, s representa um sítio ativo da platina. Esse mecanismo foi aplicado com sucesso para modelar a oxidação de CO sobre esse eletrodo, em solução de ácido sulfúrico ou ácido perclórico saturada com essa espécie. Dessa forma, a oxidação de CO é importante como um sub-mecanismo da oxidação do ácido fórmico, ou seja, corresponde à via indireta.

Considerando que o primeiro pico só aparece na oxidação do ácido fórmico e não está presente em moléculas como metanol e formaldeído, concluiu-se que a via direta se dá pela adsorção de HCOO, espécie formada simplesmente pela perda de um hidrogênio. Desta forma, a via direta pode ser descrita pelas seguintes reações:



Alguns modelos incluem vários outros intermediários¹³; contudo, como participam muito rapidamente das etapas de reação, eles são muitas vezes desconsiderados.

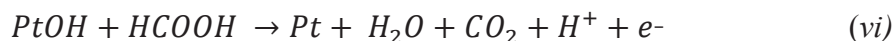
Tendo como base as reações (i-v), o voltamograma apresentado na Figura 1 pode ser interpretado da seguinte forma: A região de até aproximadamente 0,4 V (vs RHE) é conhecida como região de hidrogênio. Nesses potenciais, quando a platina está em meio de ácido sulfúrico, ocorre a adsorção e dessorção de hidrogênio atômico, gerando os picos característicos que podem ser observados no voltamograma tracejado. Quando o HCOOH está presente, ocorre adsorção dos intermediários formados nesses potenciais, os quais são capazes de bloquear os sítios ativos, fazendo com que a adsorção de hidrogênio atômico não aconteça e, conseqüentemente, os picos sejam suprimidos.

Entre 0,4 e 0,8 V (vs RHE), aproximadamente, surge o primeiro pico relativo às reações do HCOOH. Como é evidenciado pela Figura 1 e ainda afirmado por Breiter², esse pico está na região da dupla camada elétrica da platina e, portanto, é relativo apenas às reações do ácido fórmico. Nessa região, quando a superfície da platina ainda não está completamente bloqueada, a via direta, descrita pelas reações (iv) e (v), ocorre através dos sítios ativos não bloqueados.

O segundo pico surge entre os potenciais de 0,8 e 1,1 V (vs RHE). De acordo com o modelo apresentado^{18,21}, nessa região acontece a remoção do CO devido a sua

reação com OH e formação de CO₂ (outros intermediários eventualmente adsorvidos poderiam ser oxidados pelo mesmo processo). O decréscimo da corrente sugere a inibição do eletrodo pela adsorção de OH ou oxigênio^{2,22}, ou seja, as reações de oxidação da molécula orgânica são inibidas na varredura anódica devido à adsorção de espécies oxigenadas. A queda na corrente de oxidação é exponencial ao aumento da camada de oxigênio adsorvido e essa inibição ocorre para todas as moléculas orgânicas²².

O terceiro pico anódico não pode ser explicado pelas reações (i-v). Acima de 0,9 V (vs RHE) não se observa mais a presença de ácido fórmico adsorvido ao eletrodo². Nessa região podem ocorrer reações tais como a (vi) e a (vii), em que a formação de PtO, que é um intermediário inativo, acontece mais facilmente.



Acima de 1,1 V (vs RHE) há a formação de uma grande quantidade de intermediários inativos, como o PtO, os quais são reduzidos na região de 0,75 V (vs RHE) durante a varredura catódica. O pico de redução de PtO aparece no voltamograma do eletrólito base (curva tracejada). Em concentrações baixas de HCOOH, o início desse pico também é visível.

Como a superfície se renova devido à remoção do óxido, uma grande densidade de corrente anódica é gerada, formando o pico anódico na varredura catódica, demonstrando a alta atividade catalítica do eletrodo de platina. Muitos experimentos foram realizados com outros metais e até com ligas para tentar baratear o custo de celas a combustível; contudo, a eficiência catalítica encontrada para a platina em meio ácido não é possível de ser comparada com nenhum outro catalisador²³. Por outro lado, é um eletrodo pouco seletivo, o que torna alguns estudos inviáveis²⁴.

A queda na corrente do pico anódico da varredura catódica está relacionada não só com a queda no potencial, mas também com a adsorção de espécies que bloqueiam a superfície do eletrodo, o que começa a ocorrer abaixo de 0,6 V (vs RHE)¹⁹.

Alguns estudos indicam a influência de compostos em solução na reação de decomposição do ácido fórmico. A água, apesar de ser uma espécie oxigenada que auxilia na liberação dos sítios ativos bloqueados pelo CO, também possui um papel

inverso, pois a velocidade de decomposição do HCOOH diminui na presença desse composto²⁵, com um efeito ainda mais pronunciado quando há altas concentrações de H₂SO₄ no meio reacional. Em contrapartida, o ácido clorídrico, o ácido acético glacial e a acetona catalisam a reação^{1,25}.

Com o aprimoramento das técnicas de preparação e caracterização de superfícies, tornou-se possível o estudo em monocristais de platina, a partir dos quais foi verificado que a atividade catalítica de cada plano é bastante diferente, afetando não somente a intensidade das correntes de oxidação bem como o formato dos picos. Clavilier et al²⁶ mostram os voltamogramas de oxidação do ácido fórmico sobre os três principais planos cristalinos da platina de baixos índices de Miller, (100), (110) e (111), além do policristal. De acordo com esse e outros trabalhos da literatura²⁶⁻²⁸, a velocidade de oxidação do ácido fórmico ocorre de acordo com a sequência: Pt(100) > Pt(110) > Pt(111), envolvendo diferentes intermediários em cada plano. Os picos observados durante a oxidação dessa espécie orgânica em policristal de platina podem ser relacionados àqueles presentes em cada monocristal, ou seja, o primeiro e segundo picos da varredura anódica estão relacionados aos planos (111) e (110), respectivamente, enquanto que o da varredura catódica e o seu ombro são relativos aos planos (110) e (100), respectivamente²⁶.

Um estudo¹⁰ envolvendo platinas monocristalinas nos planos (111) e (100) mostrou que a primeira adsorve menores quantidades de CO, deixando os seus sítios ativos livres para a oxidação direta de HCOOH a CO₂, além de não adsorver CO na forma de ponte, o que ocorre com o plano (100). Apesar de todas as evidências de que a atividade catalítica da platina monocristalina é fortemente dependente da sua microestrutura, esse efeito ainda não foi incorporado aos modelos cinéticos propostos.

Em certas condições, a eletro-oxidação de ácido fórmico sobre platina apresenta oscilações de potencial (sob controle galvanostático) e de corrente (potenciostático). Essas oscilações são interpretadas com auxílio da teoria de sistemas dinâmicos, isto é, pela análise de um conjunto de equações diferenciais ordinárias que descrevem a evolução temporal das variáveis do sistema. Oscilações de potencial e corrente e outros fenômenos de interesse estão associados à perda de estabilidade dos estados estacionários das equações diferenciais correspondentes. A descrição básica desse fenômeno no âmbito da eletroquímica envolve a variação do potencial da dupla camada elétrica (φ_{dl}) de acordo com a seguinte equação:

$$C \frac{d\varphi_{dl}}{dt} = \frac{U - \varphi_{dl}}{R_u} - I_f(\varphi_{dl}) \quad (1)$$

Na Equação 1, C é a capacitância da dupla camada elétrica, U o potencial aplicado (em relação ao eletrodo de referência), R_u a resistência não compensada e $I_f(\varphi_{dl})$ a expressão que descreve a dependência da corrente faradaica com o potencial da dupla camada elétrica, ou seja, descreve a cinética de transferência da carga na interface. A equação é simplesmente um balanço de corrente ao longo da cela eletroquímica, sendo que o lado esquerdo representa a corrente capacitiva, o primeiro termo do lado direito a corrente total, e o segundo, a corrente faradaica. Note que a corrente total é expressa em termos da queda de potencial na solução entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, o que supõe a existência de uma resistência não compensada. Isso implica que as medidas com controle de potencial não são verdadeiramente potenciostáticas e, nas condições oscilatórias, o potencial da dupla camada elétrica oscila também.

Existem duas condições mínimas para a existência de um estado estacionário não estável: i) o gráfico de I_f em função de φ_{dl} deve ter a forma de N , o que equivale a dizer que deve existir uma região de resistência diferencial negativa, ou seja, $Z_F < 0$, onde Z_F é a impedância associada à reação de transferência de carga; ii) a resistência não compensada deve ser maior em módulo que a impedância faradaica, $R > |Z_F|$.

As condições acima mencionadas estão representadas esquematicamente no gráfico da Figura 2²⁹. A curva em azul representa a variação da corrente total em função do potencial da dupla camada elétrica. Note que a inclinação da curva é negativa e de módulo igual a $\frac{1}{R_u}$, conforme o primeiro termo do lado direito da Equação 1. A curva em vermelho representa a relação entre a corrente faradaica e o potencial da dupla camada elétrica, com o gráfico em forma de N . No ramo central do N , está a região de resistência diferencial negativa, cuja inclinação $\frac{1}{Z_F}$ é maior do que $\frac{1}{R_u}$. Nos pontos (a), (b) e (c) indicados, a corrente faradaica é igual à corrente total e, de acordo com a Equação 1, o sistema se encontra em estado estacionário, isto é, $\frac{d\varphi_{dl}}{dt} = 0$.

Suponha que um sistema no estado estacionário (a) ou (c), sofra uma flutuação e o potencial da dupla camada elétrica aumente. Como pode ser visto no gráfico, isso levará o sistema a uma situação em que $I_f > I_t$ e, logo, de acordo com a Equação 1,

$\frac{d\varphi_{dl}}{dt} < 0$. Portanto, o potencial irá diminuir, retornando ao estado estacionário. Da mesma forma, se a flutuação provocar a diminuição do potencial da dupla camada elétrica, o sistema estará em uma situação em que $\frac{d\varphi_{dl}}{dt} > 0$, retornando ao estado estacionário. O mesmo raciocínio se aplica ao estado estacionário (c). Esses dois estados são, portanto, estáveis.

Uma situação completamente diferente se verifica para o estado estacionário (b). Se o potencial da dupla camada elétrica aumentar devido a uma flutuação, o sistema será conduzido a uma situação em que $I_f < I_t$ e, portanto, $\frac{d\varphi_{dl}}{dt} > 0$. Logo, o sistema se afastará ainda mais do estado estacionário. Da mesma forma, uma perturbação que diminua o potencial da dupla camada elétrica fará com que o sistema se afaste do estado estacionário. Portanto, esse estado não é estável.

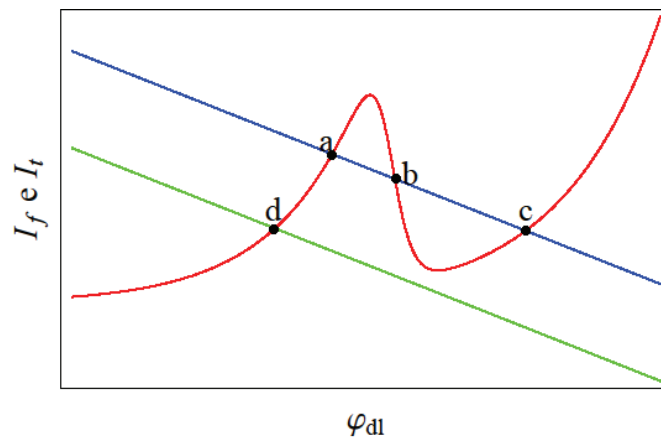


Figura 2 – Diagrama esquemático representando a variação da corrente total (azul e verde) e da corrente faradaica (vermelho) em função do potencial da dupla camada elétrica.

Fonte: Adaptado de Strasser, 2000.

Considere ainda uma situação em que a corrente total é representada pela curva verde na Figura 2. Nesse caso, um único estado estacionário estável existe (monoestabilidade) e o comportamento dinâmico do sistema é muito simples. À medida que um parâmetro experimental é variado (potencial aplicado, por exemplo) o sistema pode evoluir para a situação representada pela curva azul e a monoestabilidade dá lugar à biestabilidade. Esse tipo de mudança qualitativa no comportamento do sistema é comumente referido como bifurcação. Em particular, essa transição entre mono e biestabilidade é denominada bifurcação sela-nó. Experimentalmente, a bifurcação sela-nó dá lugar a uma histerese na curva de corrente/potencial. Uma vez que o sistema é

biestável, a situação estacionária verificada experimentalmente depende das condições iniciais adotadas.

As oscilações de potencial e corrente ocorrem quando o estado estacionário se torna instável dando lugar a uma órbita periódica, fenômeno denominado bifurcação de Hopf. De acordo com a teoria de sistemas dinâmicos, para que exista a bifurcação de Hopf, a dinâmica do sistema deve ser descrita por pelo menos duas variáveis dependentes. Bifurcações mais complexas, em sistemas de três variáveis ou mais, podem ocorrer, dando lugar ao caos.

Para a oxidação do ácido fórmico, a existência de uma curva de polarização em forma de N parece estar associada à competição entre CO e OH pelos sítios ativos da platina. Entretanto, nenhum trabalho menciona explicitamente a origem da resistência diferencial negativa (NDR). De fato, a região de NDR que determina a perda de estabilidade não aparece nas curvas voltamétricas. Na eletro-oxidação de moléculas orgânicas, a bifurcação de Hopf encontra-se no meio da curva de polarização corrente-potencial com inclinação positiva²⁹, indicando a existência de processos sobrepostos. Assim, a NDR não é visível e, por essa razão, o sistema é classificado como HNDR (resistência diferencial negativa escondida, sigla em inglês)^{30,31}.

A HNDR pode ser observada experimentalmente em medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica²¹. Koper³² categoriza os osciladores eletroquímicos em três classes a partir dos espectros de impedância: oscilações de corrente ocorrendo em condições verdadeiramente potencioestáticas, oscilações somente sob condições potencioestáticas com queda ôhmica suficientemente grande e oscilações sob condições galvanostáticas e sob condições potencioestáticas com queda ôhmica suficientemente grande (nesse grupo encontram-se os osciladores que possuem uma HNDR). Seu estudo ainda mostra como encontrar a bifurcação de Hopf^{21,32} e de Sela-Nó²¹ através dos diagramas de impedância obtidos.

Seland et al.^{33,34} obtiveram espectros de impedância eletroquímica em condições dinâmicas medindo a impedância a partir de voltametrias AC realizadas em diferentes frequências em sistemas de HCOOH e metanol. Os resultados são bastante surpreendentes uma vez que mudanças extremas foram observadas no comportamento das medidas de impedância com a variação de apenas alguns mV, o que é difícil de ser interpretado a partir dos modelos cinéticos até então considerados. Apesar disso, os autores propõem que as espécies cineticamente importantes para a oxidação do HCOOH

são o $\text{CO}_{(\text{ads})}$ e o $\text{OH}_{(\text{ads})}$, ou óxidos, enquanto que para a oxidação do metanol apenas uma espécie adsorvida seria importante para o mecanismo.

A competição entre o CO e o OH pelos sítios ativos da platina geram ciclos de retroalimentação positiva e negativa, conforme representado na Figura 3. Esses ciclos explicam qualitativamente a existência de oscilações.

Em condições galvanostáticas, a interação entre os dois ciclos pode ser descrita da seguinte maneira: quando φ_{dl} é baixo, o CO, cuja adsorção é independente do potencial, se adsorve à superfície da platina, bloqueando os seus sítios ativos. Consequentemente, o potenciostato atua aumentando o potencial da dupla camada elétrica (e, logo, aumentando U), de forma a manter a corrente constante. O aumento de potencial favorece a adsorção de OH que é dependente do potencial. A entrada de OH permite a ocorrência da reação (iii), liberando sítios ativos e favorecendo o decréscimo do potencial. Com esse efeito, há dessorção de OH, permitindo o reinício do ciclo¹¹.

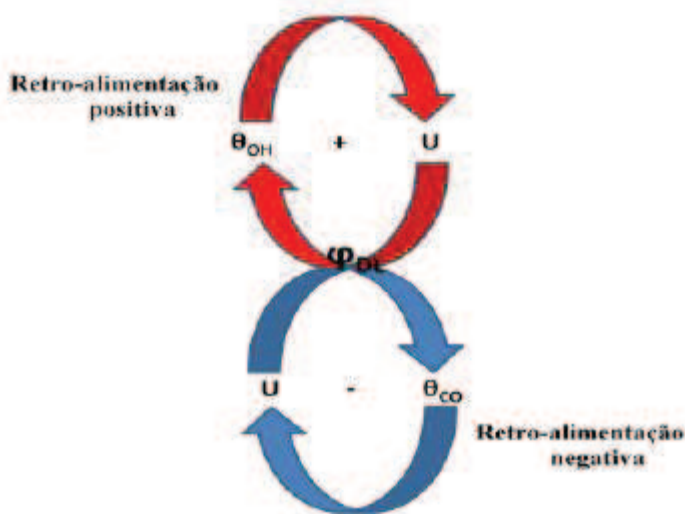


Figura 3 – Esquema de interação entre os ciclos de retro-alimentação positivo e negativo, o que origina as oscilações eletroquímicas de moléculas orgânicas

Fonte: Adaptado de Nagao, 2009.

Contudo, alguns autores^{11,15} evidenciam que as oscilações não podem estar relacionadas apenas à adsorção e dessorção de CO, visto que o fenômeno oscilatório pode alcançar potenciais maiores que 0,5-0,6 V (vs RHE) e não ocorre oxidação dessa molécula acima dessa faixa de potencial.

Assim como nas voltametrias, testou-se a adição de interferentes ao meio reacional, tais como álcoois metílicos, etílicos e propílicos, capazes de melhorar a periodicidade das oscilações¹, formaldeído, que causa uma inibição temporária desse fenômeno dependendo da quantidade de solução adicionada, do momento no qual ele é inserido no meio reacional e também da agitação da solução^{35,36}, além de metanol, etanol e acetona, que causam efeitos semelhantes ao do formaldeído³⁵.

Em condições potenciostáticas, a rotação do eletrodo é capaz de alterar drasticamente a amplitude e o formato das oscilações³⁷. Quando os fenômenos oscilatórios são realizados em sistemas sem agitação ou com uma pouco eficiente, seu formato não é alterado. Entretanto, se a agitação for vigorosa, as oscilações podem desaparecer³⁵. Esse fator pode ainda influenciar no tempo de indução observado em alguns experimentos oscilatórios, diminuindo-o com o aumento desse parâmetro, podendo até mesmo fazer com que esse tempo desapareça³⁶.

Outros fatores que podem alterar o comportamento do tempo de indução são a temperatura – quanto mais elevada, menor o tempo³⁵ – e o potencial aplicado imediatamente antes da aplicação da corrente – a produção do intermediário fortemente adsorvido depende do potencial aplicado¹¹. O tempo de indução é dito como o tempo necessário para que a superfície do eletrodo atinja um valor limite de adsorção dos intermediários bloqueantes, tais como CO, antes que ocorra a adsorção de espécies oxigenadas que “limparão” o eletrodo. Entretanto, esse tempo não é explicado pelos mecanismos de reação propostos¹¹.

Alguns estudos³⁸ avaliaram a influência da temperatura nos sistemas oscilatórios contendo ácido fórmico, desenvolvendo modelos matemáticos para explicar os fenômenos envolvidos no processo. Observa-se, nesse sistema, um comportamento anti-Arrhenius sob condições oscilatórias, que significa que o sistema possui uma sobrecompensação de temperatura. Além disso, observou-se que a baixas correntes, quando se aumentou a temperatura houve um aumento de amplitude e período das oscilações, enquanto que a altas temperaturas esses dois fatores não foram influenciados. Com relação à modelagem matemática, necessitou-se da inclusão de espécies oxigenadas para garantir a retro-alimentação e também de COOH como intermediário reativo, assim como Sun¹⁰ et al. relataram em seu trabalho.

Os padrões oscilatórios podem aparecer de diversas formas, inclusive de modo misto, apenas variando a densidade de corrente aplicada para o sistema de ácido fórmico^{13,21}. Para metanol³⁹, a amplitude das oscilações aumenta com a densidade de

corrente aplicada e em concentrações mais altas as oscilações tendem a ser mais simples. Contudo, apenas oscilações simples são explicadas pelos modelos propostos.

Estudos referentes às oscilações de corrente e de potencial também foram investigados nos diferentes planos cristalinos. Raspel et al⁴⁰ mostram que oscilações potencioestáticas de HCOOH só ocorrem sobre o plano cristalino (100) em pH 2, podendo isso estar relacionado com o envenenamento desse plano por CO ou outros intermediários fortemente adsorvidos, que podem ser eliminados da superfície pela reação com a água.

Com a existência de diferentes padrões de oscilação são necessárias técnicas para estudá-las. Swinney⁴¹ mostra em seu trabalho técnicas para diferenciar oscilações periódicas, quase-periódicas e caóticas. De acordo com o autor, deve-se analisar as trajetórias através do espaço de fases para observar diferentes comportamentos dinâmicos.

4. EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Para a realização da limpeza da vidraria foram utilizadas as seguintes soluções: KMnO_4 1% (SIGMA-ALDRICH, $\geq 99\%$), H_2O_2 (MERCK, $\geq 30\%$) acidificado e HNO_3 5% (SIGMA-ALDRICH, 65%).

O eletrólito suporte utilizado foi H_2SO_4 1 mol L^{-1} (SIGMA-ALDRICH, 95-97%) e a molécula orgânica de interesse foi ácido fórmico, HCOOH , (SIGMA-ALDRICH, $\geq 98\%$) nas concentrações de 0,5 mol L^{-1} e 0,01 mol L^{-1} (ou conforme indicado nos itens posteriores). Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água ultra-pura (TKA-GenPure).

Utilizou-se uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos, termostaticada em 25°C (Banho ultratermostato Nova Ética 521-5D). O eletrodo de trabalho (WE) era um fio de platina policristalina, de área geométrica 0,267 cm^2 e pureza 99,90% (para os experimentos de eletrodo rotatório foi utilizado um disco de platina rotatório (RDE) de área geométrica 0,071 mm^2), o contra-eletrodo (CE) uma placa de platina policristalina de área geométrica 1,000 cm^2 e pureza 99,95% e um eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) preparado com concentração idêntica àquela do eletrólito suporte.

As rugosidades do WE e do RDE foram calculadas utilizando-se dados voltamétricos e os valores médios obtidos foram de 7,5 e 1,76, respectivamente, utilizando-se 208 $\mu\text{C cm}^{-2}$ para o valor da monocamada de hidrogênio adsorvido⁴².

As medidas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato FRA2 $\mu\text{AUTOLAB}$ Type III e o eletrólito suporte foi purgado por 30 min utilizando-se N_2 99% e posteriormente mantido em atmosfera inerte.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Limpeza das vidrarias

Todas as vidrarias e eletrodos utilizados foram imersos na solução de KMnO_4 por 12 h, sendo posteriormente lavadas com H_2O_2 acidificado e água. Após, foram colocados em banho de ácido nítrico por 12 h. As vidrarias não volumétricas foram fervidas três vezes em água e os eletrodos foram lavados com a água das fervuras.

4.2.2 Limpeza do WE

O eletrólito suporte foi desaerado por 30 min e deixado em atmosfera inerte para a ciclagem voltamétrica do WE (ou RDE) entre os potenciais de 0 e 1,5 V (vs RHE), na velocidade de 1 V s^{-1} , por 2-3 h. Em seguida, foi realizado um voltamograma a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ para o cálculo da área superficial real e da rugosidade.

4.2.3 Voltametria Cíclica do HCOOH

Ácido fórmico foi adicionado à cela eletroquímica anteriormente descrita para o estudo dos seguintes parâmetros: velocidade de varredura, potencial de inversão, concentração de HCOOH no sistema reacional e influência da rotação do RDE.

4.2.4 Oscilações de potencial

Foram realizados 5 ciclos voltamétricos entre 0 e 1,5 V a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ e posteriormente uma polarização a 0,4 V por 60 s a fim de manter um padrão superficial para iniciar os experimentos.

Após, valores de corrente foram fixados dentro de uma faixa pré-estabelecida (de 0 a 4 mA), nas quais podem ser observados diferentes padrões oscilatórios de potencial.

4.2.5 Impedância eletroquímica

Foram realizados 50 ciclos voltamétricos entre 0 e 1,5 V a $1,0 \text{ V s}^{-1}$ e posteriormente uma polarização por 160 s no potencial escolhido, o qual variou de 0 a 1,6 V (vs RHE).

A faixa de frequências utilizada foi de 0,1 Hz a 100,0 kHz, com 100 frequências no modo logarítmico, utilizando uma amplitude de 5 mV.

4.3 MODELAGEM E SIMULAÇÕES

4.3.1 Modelo cinético

As simulações realizadas no presente trabalho tiveram como base o modelo proposto por Strasser^{43,44}. Esse modelo é uma formulação do mecanismo em duas vias. A via indireta é descrita pelas reações (*i-iii*) apresentadas na revisão bibliográfica desse trabalho. A via direta é descrita por uma única reação (*viii*) que engloba a adsorção de ácido fórmico e os processos (*iv-v*):



Essa formulação supõe que a adsorção de ácido fórmico e o processo descrito pela reação (v) são rápidos e podem ser eliminados adiabaticamente.

As equações matemáticas do modelo podem ser encontradas na referência 44 desse trabalho. O modelo é composto por 4 equações diferenciais ordinárias que calculam a evolução temporal de 4 variáveis: concentração de ácido fórmico (c_{FA}), potencial da dupla camada elétrica (φ_{dl}), grau de recobrimento de CO (θ_{CO}) e grau de recobrimento de OH (θ_{OH}). A concentração de ácido fórmico é calculada apenas na interface, assumindo um estado estacionário para o transporte dessa espécie, de forma a evitar a solução da equação diferencial parcial para a difusão do ácido fórmico. No presente trabalho, eliminamos essa aproximação e resolvemos a equação de difusão para o ácido fórmico de forma acoplada às demais equações diferenciais conforme explicado no item seguinte.

Os parâmetros do modelo e os valores utilizados estão representados na Tabela 1. Quando não explicitamente mencionados, os parâmetros utilizados nas simulações foram os contidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros do modelo

Símbolo	Descrição	Valor
D	Coefficiente de difusão do ácido fórmico	$2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
$c_{FA,bulk}$	Concentração de ácido fórmico no seio da solução	$0,05 - 1,00 \text{ molL}^{-1}$
Γ_0	Concentração de sítios ativos na superfície da platina	$3 \times 10^{-9} \text{ molcm}^{-2}$
T	Temperatura	298 K
α_1	Coefficiente de transferência para a reação de adsorção/dessorção de OH	0,4
α_2	Coefficiente de transferência para a reação de oxidação por via direta	0,5
α_3	Coefficiente de transferência para a reação de formação de CO ₂	0,5
$k_{ads,OH}$	Constante de velocidade de adsorção de OH	$19,3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
$k_{des,OH}$	Constante de velocidade de dessorção de OH	$7,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
k_r	Constante de velocidade da reação de formação de CO ₂	$15,686 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
f	Fator de inibição assimétrica	0,995
C_{dl}	Capacitância da dupla camada elétrica	$20 \times 10^6 \text{ F cm}^{-2}$
k_{poison}	Constante de velocidade da reação de envenenamento	$0,6-60 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_d	Constante de velocidade da oxidação por via direta	$28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
R_u	Resistência não compensada	0-700 Ω

4.3.2 Simulação computacional dos modelos

A simulação dos modelos foi realizada com o software de elementos finitos COMSOL Multiphysics versão 4.3b. O COMSOL Multiphysics é um pacote de elementos finitos para solução de equações diferenciais. Uma descrição básica da implementação de problemas de eletroquímica nesse software é encontrada na literatura^{45,46}.

Para simulação dos modelos estudados nesse capítulo, foram utilizados dois módulos do COMSOL Multiphysics: o “electroanalysis” e o “Boundary ODE’s”. O módulo “electroanalysis” é especialmente desenhado para problemas eletroquímicos nos quais a distribuição de potencial no eletrólito pode ser ignorada e a diferença de potencial na interface eletrodo/solução é simplesmente a Equação 2:

$$\varphi_{dl} = U - R_u I_t \quad (2)$$

Em que U é o potencial aplicado, R_u a resistência não compensada e I_t a corrente total. Esse módulo leva em conta o transporte de massa de diferentes espécies em solução, as reações de transferência de carga e a capacitância do eletrodo. A perturbação externa correspondente à técnica eletroquímica utilizada é introduzida como uma condição de contorno na superfície do eletrodo, de forma que para um mesmo modelo é possível simular as diferentes técnicas eletroquímicas apenas com a modificação dessas condições.

Os processos de adsorção e as reações das espécies imobilizadas na superfície são modelados através de equações diferenciais ordinárias, válidas somente na superfície do eletrodo, que calculam o grau de recobrimento de cada espécie. Essas equações são introduzidas através do módulo “Boundary ODE’s”. O acoplamento entre os dois módulos se dá através de duas condições de contorno, a saber:

- i) A variação do grau de recobrimento (devido ao processo de adsorção) de uma dada espécie, $\left(\frac{d\theta_i}{dt}\right)_{ads}$ corresponde ao fluxo desta mesma espécie em solução, $J_i = \Gamma_0 \left(\frac{d\theta_i}{dt}\right)_{ads}$, na fronteira que corresponde ao eletrodo.
- ii) A variação do grau de recobrimento (devido aos processos de transferência de carga) de uma dada espécie, $\left(\frac{d\theta_i}{dt}\right)_{rct}$, corresponde a uma corrente elétrica faradaica na superfície do eletrodo, $I_{F,i} = \Gamma_0 \left(\frac{d\theta_i}{dt}\right)_{rct}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

5.1.1 Velocidade de Varredura

A Figura 4 mostra voltamogramas cíclicos da oxidação de ácido fórmico sobre platina policristalina em diferentes velocidades de varredura. Os voltamogramas mostram os 4 picos característicos da oxidação da espécie orgânica de interesse, como já elucidado no item 3 desse trabalho.

Observa-se que as correntes dos picos 1, 3 e 4 aumentam com o aumento da velocidade de varredura, enquanto a corrente do pico 2 é independente desse parâmetro. A Figura 5 mostra a variação das correntes dos picos 2, 3 e 4 em função da velocidade de varredura (5a) e em função da raiz quadrada de velocidade de varredura (5b). Tanto o pico 3 quanto o pico 4 mostram um comportamento linear com $v^{1/2}$, o que sugere que a origem do pico é a limitação difusional.

Percebe-se, ainda, que o aumento da velocidade de varredura ocasiona um leve deslocamento do potencial referente ao pico 2 para valores mais anódicos⁴, o que indica a irreversibilidade do sistema, já que o processo de transferência de carga é lento para as velocidades de varredura estudadas. Esse deslocamento também pode ser obtido com a agitação da solução⁴. Observa-se, ainda, que há um alargamento do pico 4 à medida que a velocidade de varredura diminui. A velocidades mais lentas, o pico 4 apresenta um ombro que vai se tornando imperceptível em velocidades maiores, sugerindo a existência de dois processos simultâneos nesta região. O processo associado ao ombro provavelmente é um processo lento que ocorre na superfície do eletrodo, o qual não é visualizado a velocidades rápidas.

Quando se realiza derivada de qualquer uma das curvas da Figura 4, percebe-se a resistência diferencial negativa escondida e que na região do pico 4 realmente ocorrem 2 processos na superfície do eletrodo.

Vejamos se o modelo de duas vias é capaz de explicar qualitativamente essas observações. A Figura 6 mostra um voltamograma simulado utilizando o modelo de Strasser⁴⁴, calculada com os mesmos valores de parâmetros utilizados pelo autor na Figura 4 da referência 44, porém com $R_u = 0$ e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . As setas indicam a direção da voltametria.

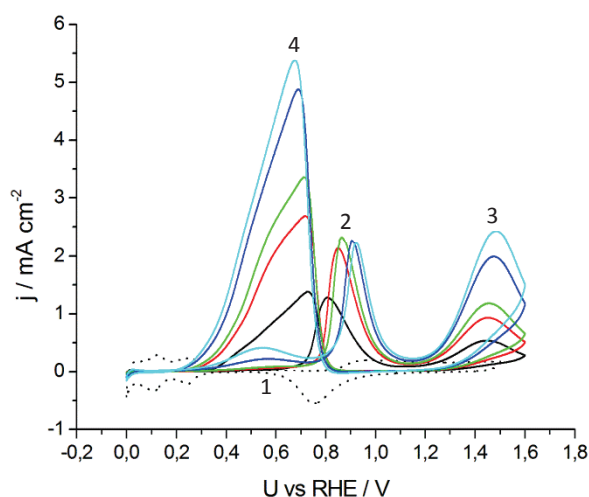


Figura 4 – Influência da velocidade de varredura na oxidação de HCOOH 0,5 mol L⁻¹. Em preto, pontilhado, eletrólito suporte, em linha preta sólida, 1 mV s⁻¹, em vermelho, 5 mVs⁻¹, em verde, 10 mVs⁻¹, em azul, 50 mV s⁻¹, em ciano, 100 mV s⁻¹.

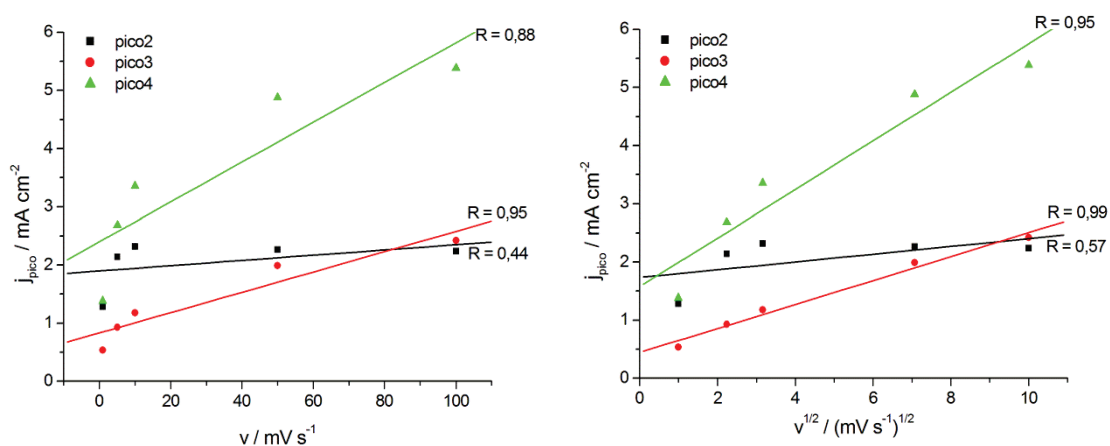


Figura 5 – À esquerda: densidade de corrente de pico versus a velocidade de varredura. À direita: densidade de corrente de pico versus raiz quadrada da velocidade de varredura (os coeficientes de ajuste estão indicados em cada curva).

O voltamograma simulado apresenta apenas 2 picos, correspondentes aos picos 2 e 4 observados no voltamograma experimental. O pico 3 não é observado, pois os processos a ele associados não foram incluídos no modelo. O pico 1 não foi observado, pois usou-se como condição inicial para a simulação $\theta_{CO} = 1$. Nota-se que o pico 4 ocorre na varredura catódica, mostrando que o modelo reproduz a principal característica do voltamograma experimental. Entretanto, comparando as Figuras 4 e 6, verifica-se que os picos experimentais e calculados são diferentes tanto na largura

quanto na posição, indicando que o valor dos parâmetros utilizados não reproduzem quantitativamente a situação experimental.

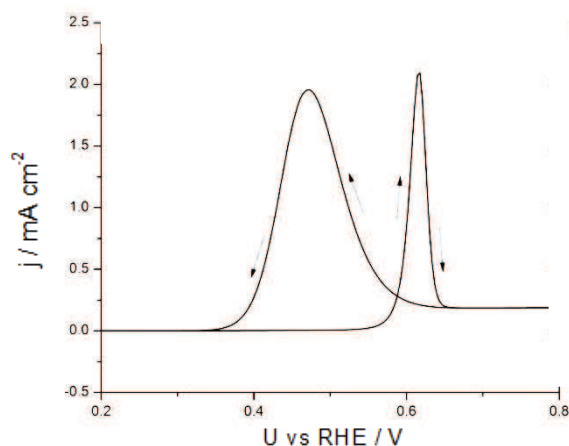


Figura 6 – Voltamograma simulado utilizando o modelo proposto por Strasser. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} . $R_u = 0$. Demais parâmetros listados na Tabela 1.

É interessante observar a contribuição individual de cada processo para a corrente total, conforme observado na Figura 7.

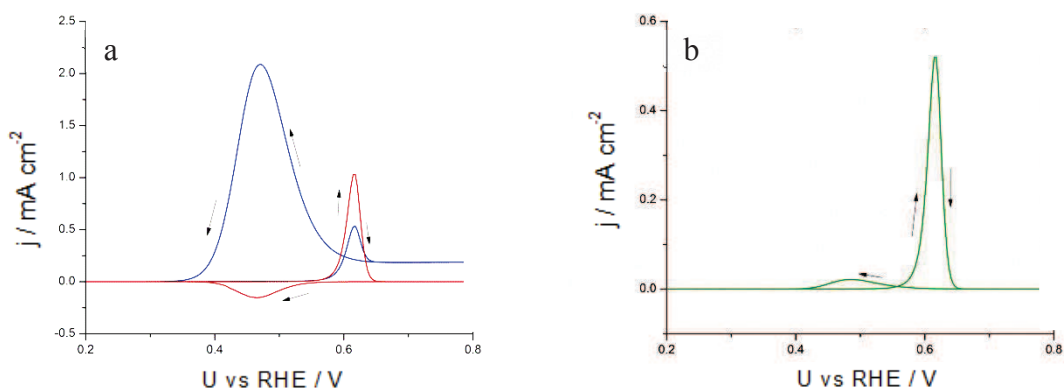


Figura 7 – Contribuições individuais de cada processo para o voltamograma representado na figura 6. a) corrente direta (azul), corrente de adsorção/dessorção de OH (vermelho); b) corrente de formação de CO_2 (verde).

A Figura 7 revela que o pico 4 é predominantemente formado pela via direta e que o pico 2 é formado por um somatório dos 3 processos. Esses fatos, especialmente o primeiro, não são explicitamente mencionados na literatura.

É interessante comparar as correntes de cada processo com o grau de recobrimento de cada espécie, mostrado na Figura 8.

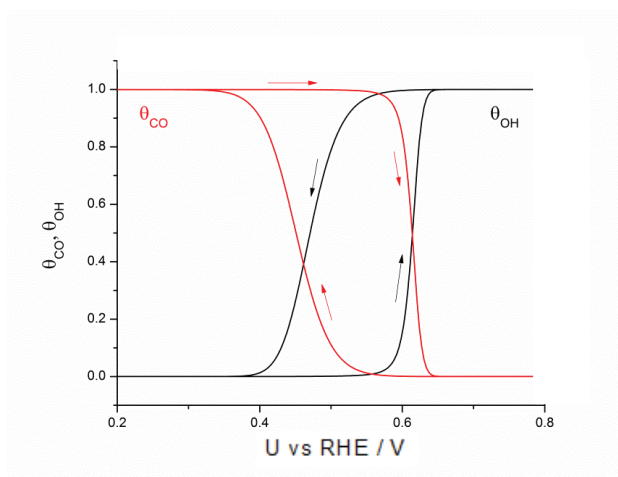


Figura 8 – Grau de recobrimento de CO (vermelho) e OH (preto) na voltametria simulada da Figura 6.

Comparando as Figuras 7 e 8 vemos que na região do pico 2 a adsorção de OH (dependente do potencial) predomina sobre a adsorção de CO. Já na região do pico 4, o inverso ocorre. Nessa região, enquanto a superfície não está saturada, predomina-se a corrente direta. À medida que o grau de recobrimento de CO vai aumentando, a corrente cai.

As observações acima levam a inferir um claro mecanismo para a formação da curva de polarização em forma de N . Em valores elevados de φ_{al} praticamente não há CO adsorvido e o processo dominante é a adsorção de OH, representado pela reação (ii). Logo, a corrente faradaica aumenta com o aumento do potencial. Para valores intermediários de φ_{al} , CO e OH coexistem e a corrente faradaica é fornecida pela combinação das reações (ii) e (iii). Como essas reações em conjunto formam um processo autocatalítico em relação aos sítios ativos, a curva de polarização correspondente tem resistência diferencial negativa. A valores mais baixos de φ_{al} , a espécie dominante é o CO e a corrente faradaica é proporcionada pela via direta, formando o ramo com resistência diferencial positiva.

A Figura 9 mostra a variação da corrente de pico com a velocidade de varredura para os voltamogramas simulados.

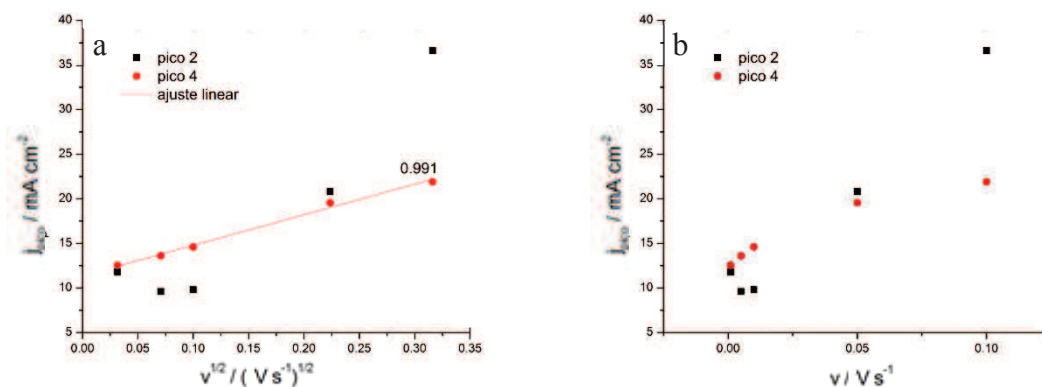


Figura 9 – Variação da corrente de pico com a raiz quadrada de velocidade de varredura (a) e com a velocidade de varredura (b), para os picos 2 (preto) e 4 (vermelho) das voltametrias simuladas.

Na Figura 9 observa-se que o pico 2 não apresenta um comportamento linear nem com a velocidade de varredura, nem com a raiz quadrada dessa varredura. Esse é um comportamento esperado, já que o pico 2 é formado pela somatória de 3 processos, sendo 2 interfaciais e o outro, em solução. Entretanto, as correntes de pico aumentam significativamente para velocidades de varredura de 50 e 100 mV s^{-1} o que não é observado no voltamograma experimental. Do ponto de vista cinético, esse comportamento experimental é bastante intrigante, já que todo processo eletroquímico apresenta algum tipo de dependência com a velocidade de varredura.

Observa-se ainda que o pico 4 varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Esse fato está coerente com o que foi apresentado na discussão da Figura 7, já que esse pico é formado principalmente pelo processo direto, que é um processo em solução. Não pudemos encontrar na literatura nenhuma menção ou explicação a esse fato.

Outro aspecto importante a ser considerado é o não aparecimento do pico 1. Conforme já mencionado, nas simulações anteriores a condição inicial foi $\theta_{CO} = 1$, resultando no bloqueio completo do eletrodo. Simulações com condição inicial $\theta_{CO} = 0$ e menores valores da constante de envenenamento (k_{poison}) foram realizadas a fim de verificar o aparecimento do pico 1, porém não foi possível observá-lo. Conforme sugerido por Clavilier et al²⁶, a corrente do pico 1 pode estar associada ao plano cristalino com índice de Miller (111), no qual a adsorção de CO seria mais lenta.

5.1.2 Potencial de inversão

A Figura 10 mostra a influência do potencial de inversão sobre os processos da varredura catódica em duas velocidades. Esses valores foram escolhidos com a finalidade de que a varredura catódica iniciasse antes do próximo processo da anódica.

Pela figura 10 percebe-se que, quando a varredura é invertida nos potenciais de 1,5 e 1,6 V (vs RHE), um comportamento muito similar é observado, principalmente na velocidade mais alta, o que pode indicar dois fatos: i) a velocidades mais lentas a superfície do eletrodo de platina se modifica com o tempo³ e a reprodutibilidade não é satisfatória, pois percebe-se que mudando esse parâmetro para valores mais elevados as curvas ficam muito próximas nesses dois potenciais de inversão; ii) o término do terceiro pico anódico não interfere nas reações que acontecem posteriormente, visto que ele diz respeito às modificações do próprio eletrodo e não está diretamente relacionado com os processos que ocorrem com o ácido fórmico.

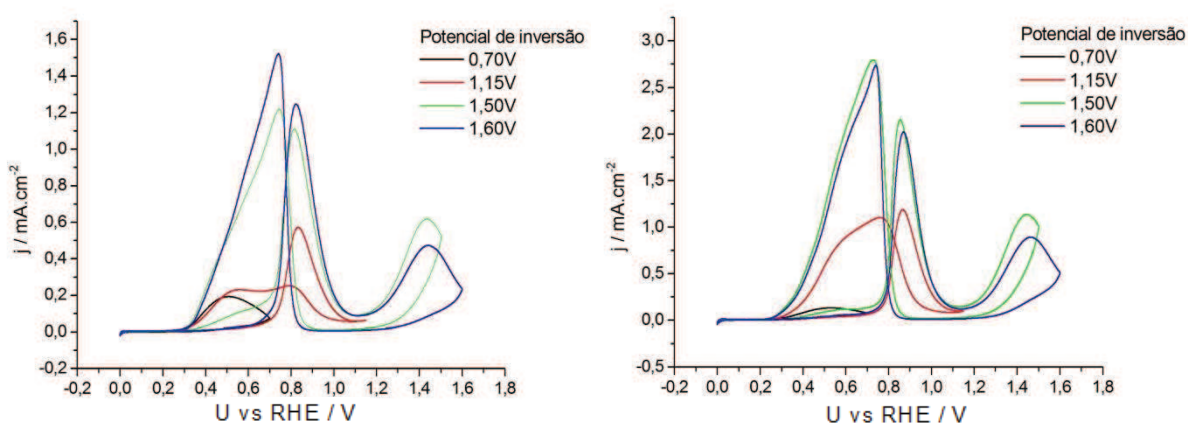


Figura 10 – Influência do potencial de inversão nas reações do eletrodo. À esquerda a 1 mV s^{-1} e à direita a 5 mV s^{-1} , a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HCOOH (5º ciclo voltamétrico).

Analisando a voltametria a 1 mV s^{-1} e no potencial de inversão de $1,15 \text{ V}$ (vs RHE) há um desdobramento do pico da varredura catódica, que indica a existência de mais de um processo ocorrendo nessa região, o qual não é perceptível quando se atinge potenciais elevados ou ainda quando se utiliza de velocidades de varredura altas, já que a 5 mV s^{-1} não se observa mais um pico e sim apenas um ombro. Experimentos realizados em meios orgânicos (i. e. na ausência de água)⁴⁷ ou alterando-se o catalisador de Pt para Pd¹⁹ mostram esse desdobramento. Em Pt, muitos trabalhos^{19,34} mostram apenas o pico da varredura catódica com a característica alargada⁸. Deve-se ressaltar

que a atividade catalítica do eletrodo de platina diminui consideravelmente quando o potencial é invertido em 1,15 V (vs RHE). Isso pode estar relacionado ao fato de que a reação não alcança o potencial de formação dos óxidos e, com isso, não possui sua superfície renovada. De acordo com Capon e Parsons¹⁸ esse experimento mostra que na região do segundo pico ocorre a oxidação de intermediários e não está relacionada à presença de óxidos, o que mostra uma divergência entre alguns aspectos do mecanismo.

Com a inversão da varredura nos potenciais de 1,5 ou 1,6 V (vs RHE), o pico 4 possui a característica de um “pico de ignição”, que se inicia subitamente e alcança altos valores de densidade de corrente rapidamente. Contudo, quando a inversão é realizada em potenciais mais catódicos, como 1,15 V (vs RHE), por exemplo, o pico não apresenta essa característica, o que indica que os óxidos superficiais formados na Pt a potenciais mais anódicos influenciam diretamente no mecanismo de reação do HCOOH e, conseqüentemente, no formato da voltametria. Por isso, as reações relacionadas a esses processos deveriam ser incluídas no mecanismo de reação para realização da modelagem/simulação matemática, o que não ocorre atualmente.

Quando se inverte a varredura no potencial de 0,7 V (vs RHE) aparece um único pico, o qual está relacionado ao desdobramento na varredura catódica em 1,15 V (vs RHE). Como esse fato é observado na oxidação de ácido fórmico sobre eletrodo de paládio, foi realizado um experimento de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) para averiguar a existência desse metal no eletrodo de platina, cujo resultado é apresentado na Figura 11.

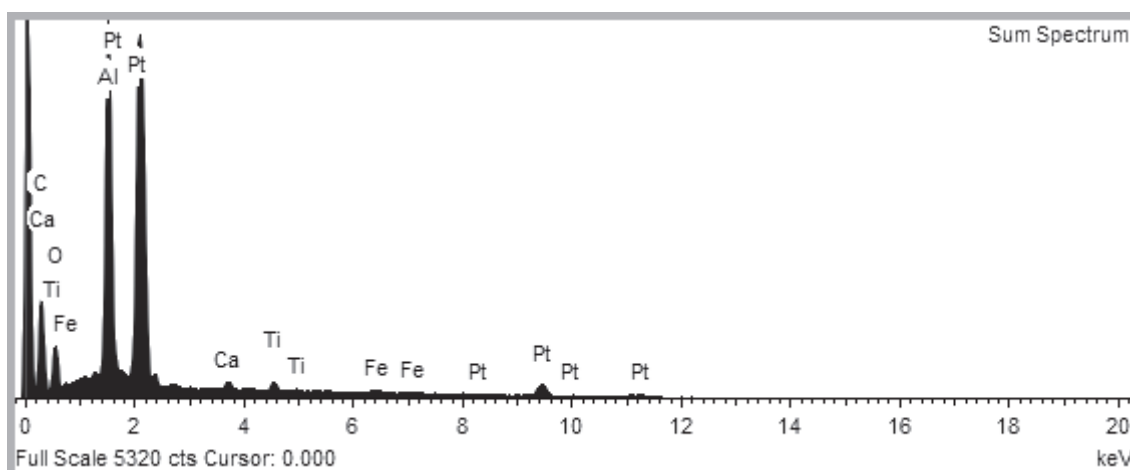


Figura 11 – Espectro de EDS do eletrodo de platina policristalina.

Pela Figura 11 não foram encontrados indícios de paládio no eletrodo utilizado, evidenciando que a separação de picos na varredura catódica está relacionada, provavelmente, aos diferentes planos cristalinos do eletrodo. De acordo com Clavilier et al²⁶ esse desdobramento está relacionado ao plano (111) da platina, ou seja, o monocristal de Pt(111) apresenta um pico de oxidação de ácido fórmico nessa região, bastante similar ao apresentado na voltametria do eletrodo policristalino. Além disso, é afirmado por Lamy et al²⁷ que os intermediários envolvidos no mecanismo de reação nessa região e no plano (111) são o COH e o C(OH)₂, indicando que a via de reação predominante nessa região é, provavelmente, a indireta.

Como é relatado na literatura⁴³, os planos cristalinos exibem comportamentos diferentes entre si, evidenciando cinéticas diferentes para cada um, além de que o policristal também apresenta uma característica única, que muitas vezes não pode ser interpretado como apenas a junção de todos os monocristais.

Com isso, mais uma falha pode ser apontada quando se fala em modelagem matemática com relação à oxidação de ácido fórmico: não há a inclusão de etapas ou variáveis que considerem as cinéticas dos diferentes planos. Comumente, trata-se do policristal como se fosse um misto dos monocristais, modelando os voltamogramas e oscilações dessa forma. Esse pode ser um indicativo bastante grande do porquê não se consegue simular oscilações mais complexas e algumas características voltamétricas.

5.1.3 Concentração de Ácido fórmico

A Figura 12 mostra o efeito da concentração de ácido fórmico¹⁸ sobre o comportamento voltamétrico do sistema.

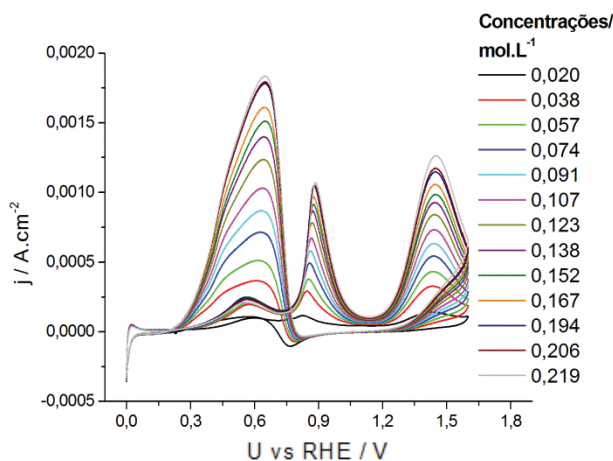


Figura 12 – Variação da concentração de HCOOH a 0,050 V s⁻¹ (5º ciclo).

A Figura 12 mostra que com o aumento da concentração há um aumento das correntes de pico, para todos os picos do voltamograma. Entretanto, esse aumento da densidade de corrente não é proporcional, como seria esperado para um sistema controlado pela difusão, além de que ocorre uma supressão da adsorção de hidrogênio com o aumento da concentração⁴.

Após um determinado número de adições houve uma estabilização do sistema, definida por alguns autores^{16,18} como equilíbrio de saturação, o qual deveria ocorrer na concentração de 0,1 mol L⁻¹; contudo, percebe-se que esse equilíbrio ocorre apenas acima de 0,194 mol L⁻¹ (praticamente o dobro da indicada no trabalho citado), para essa velocidade de varredura.

Quando se realiza o voltamograma a velocidades muito altas, há uma grande contribuição dos processos relacionados ao eletrólito suporte em detrimento dos relacionados ao ácido fórmico. Isso também é percebido quando se realizam experimentos a concentrações baixas. Quanto mais baixa a concentração, maior a limitação difusional e menor o recobrimento do eletrodo. Assim, o voltamograma tende a apresentar as características do eletrodo em H₂SO₄ e não mais em ácido fórmico.

Uma das evidências do fenômeno descrito é o aparecimento do pico associado à redução do óxido de platina, o qual vai desaparecendo quando se aumenta a concentração da espécie de interesse. Além disso, o pico anódico referente à varredura catódica é suprimido, tendendo a apresentar características do pico catódico da voltametria da platina em meio de ácido sulfúrico, caso a concentração seja extremamente baixa ou ainda se a velocidade de varredura for alta o suficiente para mascarar as reações de ácido fórmico.

A Figura 13 mostra a variação da corrente de pico em função da concentração de ácido fórmico para os voltamogramas simulados.

Observa-se um aumento da corrente de pico com a concentração para o pico 2, reproduzindo a tendência experimental. Entretanto, para o pico 4, o resultado contrário é obtido quando se utiliza a maior constante de envenenamento. O aumento da concentração de ácido fórmico favorece o envenenamento da superfície, resultando no decréscimo da corrente do pico 4. Para constantes de envenenamento menores, esse fenômeno não é observado. Esse decréscimo da corrente de pico em função da concentração de ácido fórmico no seio da solução equivale a uma ordem de reação negativa. Esse tipo de comportamento já foi observado para a oxidação do CO, porém

não para a oxidação de ácido fórmico. Esse é indicativo de que a constante de envenenamento para o ácido fórmico é menor do que para o CO.

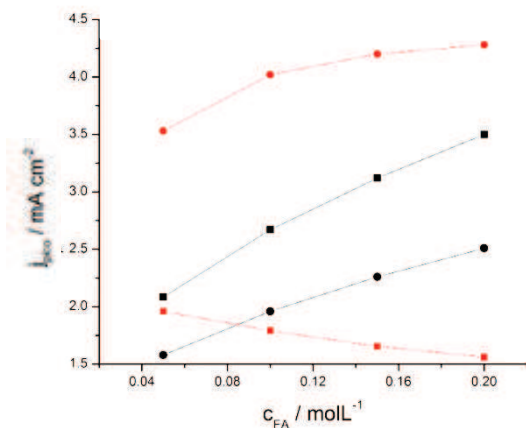


Figura 13 – Variação da corrente de pico em função da concentração de ácido fórmico no seio da solução. Pico 2 (preto) e pico 4 (vermelho). Voltamogramas simulados para dois valores da constante de envenenamento, $k_{poison} = 6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (quadrados) e $k_{poison} = 0,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (círculos). Demais parâmetros listados na Tabela 1.

5.1.4 Voltametria hidrodinâmica

Sabe-se que a oxidação do ácido fórmico envolve a adsorção de espécies na superfície do eletrodo de platina, como já citado por muitos autores^{17–20,38}, e, portanto, não deveriam ser controlados por difusão, conforme analisado por Liang e Franklin⁴⁸.

Entretanto, percebeu-se que, com o aumento da velocidade de rotação, o voltamograma sofre algumas alterações, conforme indicado na Figura 14.

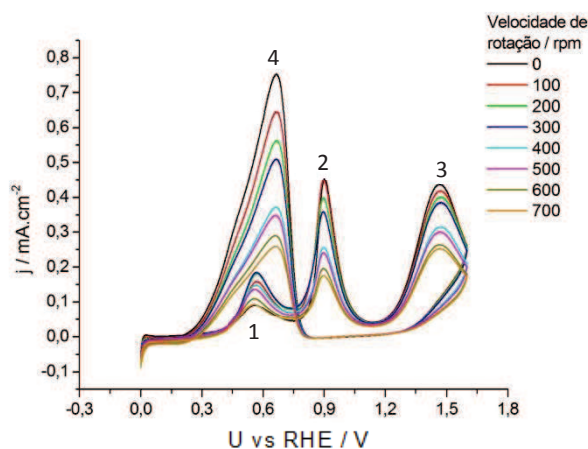


Figura 14 – Influência da velocidade de rotação do eletrodo na oxidação de HCOOH sobre platina policristalina, a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 14 mostra que há uma diminuição das densidades de corrente dos picos 2, 3 e 4 com o aumento da velocidade de rotação. Esse efeito nunca foi relatado na literatura. Em um processo controlado por difusão, a corrente de pico aumenta com o aumento da rotação do eletrodo, já que, quando se agita a solução, mais espécies eletroativas estão próximas à superfície, favorecendo a reação e, com isso, aumentando a densidade de corrente.

Já o pico 1 age de forma diferenciada: até a rotação de 300 rpm há um aumento da densidade de corrente, como é esperado para casos nos quais o processo difusional é importante. Contudo, a velocidades de rotação mais altas há um decréscimo na corrente, como ocorre com os demais picos.

O fato de que a corrente decai com o aumento da velocidade de rotação ainda não está completamente elucidado. Acredita-se que, quando se aumenta a velocidade de rotação, as espécies fracamente adsorvidas na superfície (adsorção física) podem ser desorvidas com o movimento mecânico, fazendo com que haja um decaimento das correntes de pico. Esse fenômeno ocorre também em outras velocidades de varredura e outras concentrações de HCOOH. Em padrões oscilatórios ocorre uma variação com a rotação que, de acordo com Wojtowicz et al³⁷, está relacionada à maior facilidade de remoção de prótons (ou H₂O) e CO₂ da superfície do eletrodo.

A velocidades de rotação mais altas que as mostradas na Figura 14, as correntes de pico não variam significativamente. Em velocidades de varredura menores, esse efeito no voltamograma ocorre em rotações menores, isto é, a partir de 400 rpm.

Esse efeito também foi avaliado em concentrações menores que as apresentadas na Figura 14. Contudo, permanece o fenômeno de queda das correntes de pico com o aumento da concentração. A Figura 15 mostra que o sistema não segue a equação de Levich para um sistema difusional, onde a relação corrente de pico (ou densidade de corrente de pico, como mostrado no gráfico) versus a raiz quadrada da velocidade de rotação deve apresentar um gráfico linear crescente. No caso, observamos um comportamento decrescente e isso se repete para todos os picos em todas as concentrações, exceto para o pico 3.

Capon e Parsons¹⁹ citam que o pico 3 ilustrado na Figura 14 é um processo difusional. Entretanto, isso não foi observado nos experimentos com o RDE a altas concentrações. Em concentrações mais baixas, esse pico passa a ser independente da velocidade de rotação, provavelmente porque passa a não ser dependente do HCOOH presente no sistema, mas apenas dos óxidos de platina.

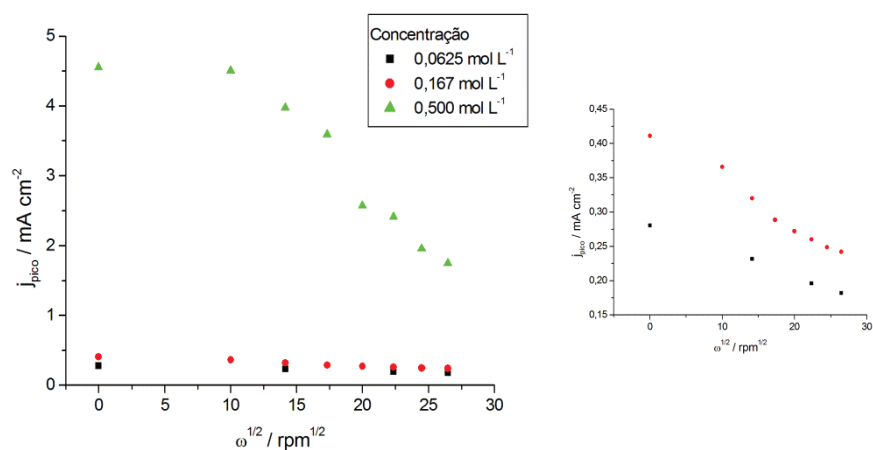


Figura 15 – Gráfico da densidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de rotação em diferentes concentrações, à esquerda. Zoom das menores concentrações, à direita.

As simulações mostram que a corrente do pico 2 é independente da velocidade de rotação e que a corrente do pico 4 aumenta ligeiramente com o aumento da velocidade de rotação.

5.2 OSCILAÇÕES DE POTENCIAL

5.2.1 Experimento galvanodinâmico

Para estudar as oscilações de potencial, normalmente faz-se uma varredura de corrente de forma a identificar as correntes a partir das quais ocorrem as oscilações. A Figura 16 mostra uma varredura de corrente típica, indicando que as oscilações ocorrem aproximadamente entre 0 e 1 mA cm⁻². Para valores mais elevados de corrente, o sistema dá um salto de potencial evidenciando o bloqueio do eletrodo. Na varredura inversa, observa-se a histerese de potencial, característica da existência de uma bifurcação sela-nó.

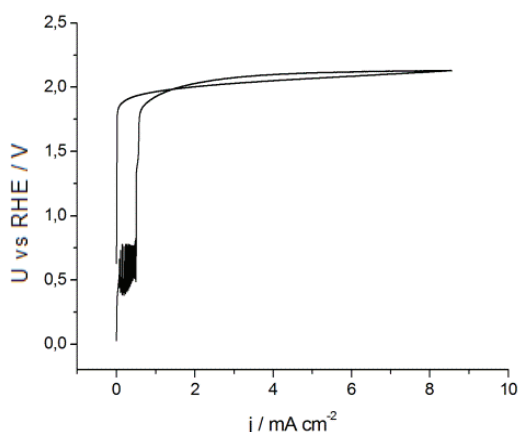


Figura 16 –Amperometria cíclica em HCOOH 0,5 mol L⁻¹ a 0,8 μA s⁻¹.

5.2.2 Experimentos galvanostáticos

As oscilações de potencial foram primeiramente percebidas em experimentos galvanostáticos e interpretadas como ruídos elétricos causados pelo sistema. Com maiores estudos, percebeu-se que esse fenômeno, na realidade, era o comportamento da reação e que, através dele, poder-se-ia retirar maiores informações acerca do mecanismo.

A Figura 17 mostra as oscilações galvanostáticas em função de diferentes densidades de corrente.

O tempo antes da ocorrência das oscilações é chamado de tempo de indução e é fortemente dependente da corrente aplicada, já que está relacionado à adsorção de intermediários, tais como o CO, na superfície do eletrodo. Quanto menor a corrente, menos intermediários se adsorvem. Consequentemente, decorre um certo tempo até que se atinja uma cobertura superficial do eletrodo capaz de fazer com que o potencial

aumento até o ponto no qual começam a se adsorver espécies oxigenadas que auxiliarão na limpeza desse, de acordo com os ciclos de retro-alimentação positivo e negativo (Figura 3), ocorrendo, a partir daí, as oscilações. Por isso, na Figura 17p não é perceptível, no intervalo de tempo utilizado no experimento, o início do comportamento oscilatório e observa-se apenas o tempo de indução.

Com o aumento da corrente aplicada há uma diminuição do tempo de indução, pois os intermediários se adsorvem mais rapidamente, alcançando a cobertura superficial mais rapidamente e, também, o potencial no qual se adsorvem espécies oxigenadas, para que as oscilações se iniciem. Quanto maior esse parâmetro, menor será o tempo de indução, até que ele desapareça (Figura 17i-p).

Em correntes muito elevadas, como no caso da Figura 17a, as oscilações não ocorrem porque a superfície já está saturada de intermediários, não havendo mais a possibilidade de adsorção de espécies oxigenadas; com isso, não há oscilação e o potencial alcança valores muito elevados. Em todos os experimentos (Figura 17a-m) ocorre a saturação da superfície em um dado momento.

Além de alterar o tempo de indução, a mudança na densidade de corrente altera drasticamente o tempo de duração, a amplitude, a frequência e o formato das oscilações.

A Figura 17 mostra ainda que, com o aumento da densidade de corrente, ocorre a diminuição do tempo de duração das oscilações. Algumas duram mais do que 36000 s (Figura 17n e 17o), enquanto em outros casos apenas cerca de 20 s (Figura 17b).

O tempo de duração das oscilações pode estar relacionado com o aumento da frequência. Isto é, conforme ocorre a diminuição da duração das oscilações, percebe-se um aumento da frequência. Acredita-se que, com o aumento da densidade de corrente, há um aumento da velocidade de adsorção das espécies sobre o eletrodo, aumentando o efeito “cobertura-limpeza” e, conseqüentemente, aumentando a frequência de oscilação. Como a superfície é recoberta mais rapidamente, ela também satura mais facilmente, fazendo com que haja a interrupção das oscilações decorrido um tempo menor.

No mesmo valor de densidade de corrente, há uma variação da amplitude das oscilações, sendo mais elevadas no início e no final do comportamento oscilatório e menores na região intermediária (Figura 17b-j), ignorando-se o tempo de indução. Contudo, mesmo com essa variação, os experimentos possuem os potenciais de oscilação dentro dos limites determinados por outros autores^{15,49}: entre 0,45 e 0,8 V.

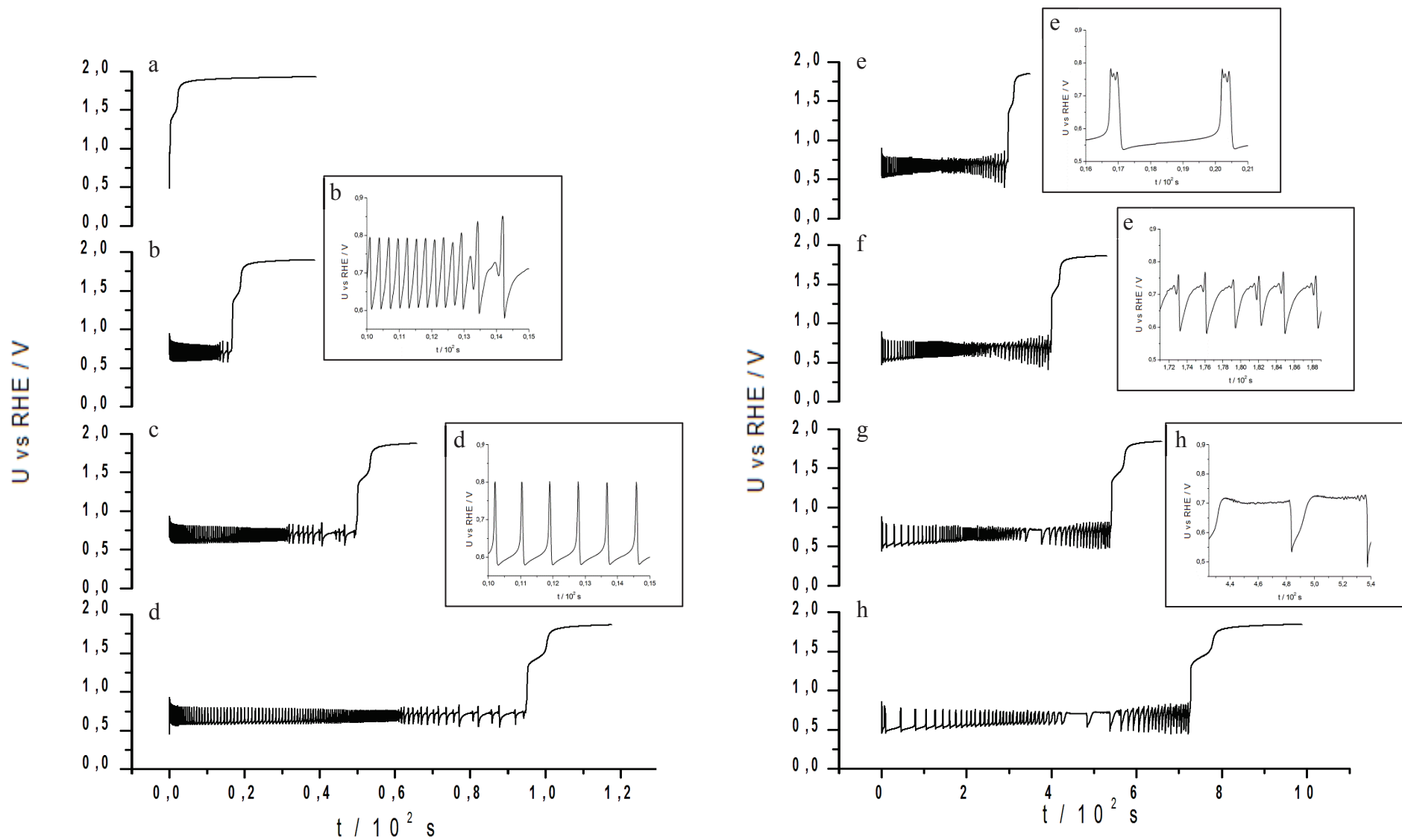


Figura 17 – Oscilações de potencial em $\text{HCOOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ nas densidades de corrente (mA cm^{-2}) de: a) 2,29, b) 2,02, c) 1,76, d) 1,49, e) 1,03, f) 0,895, g) 0,762, h) 0,630, i) 0,331, j) 0,265, l) 0,199, m) 0,166, n) 0,132, o) 0,0994, p) 0,0663.

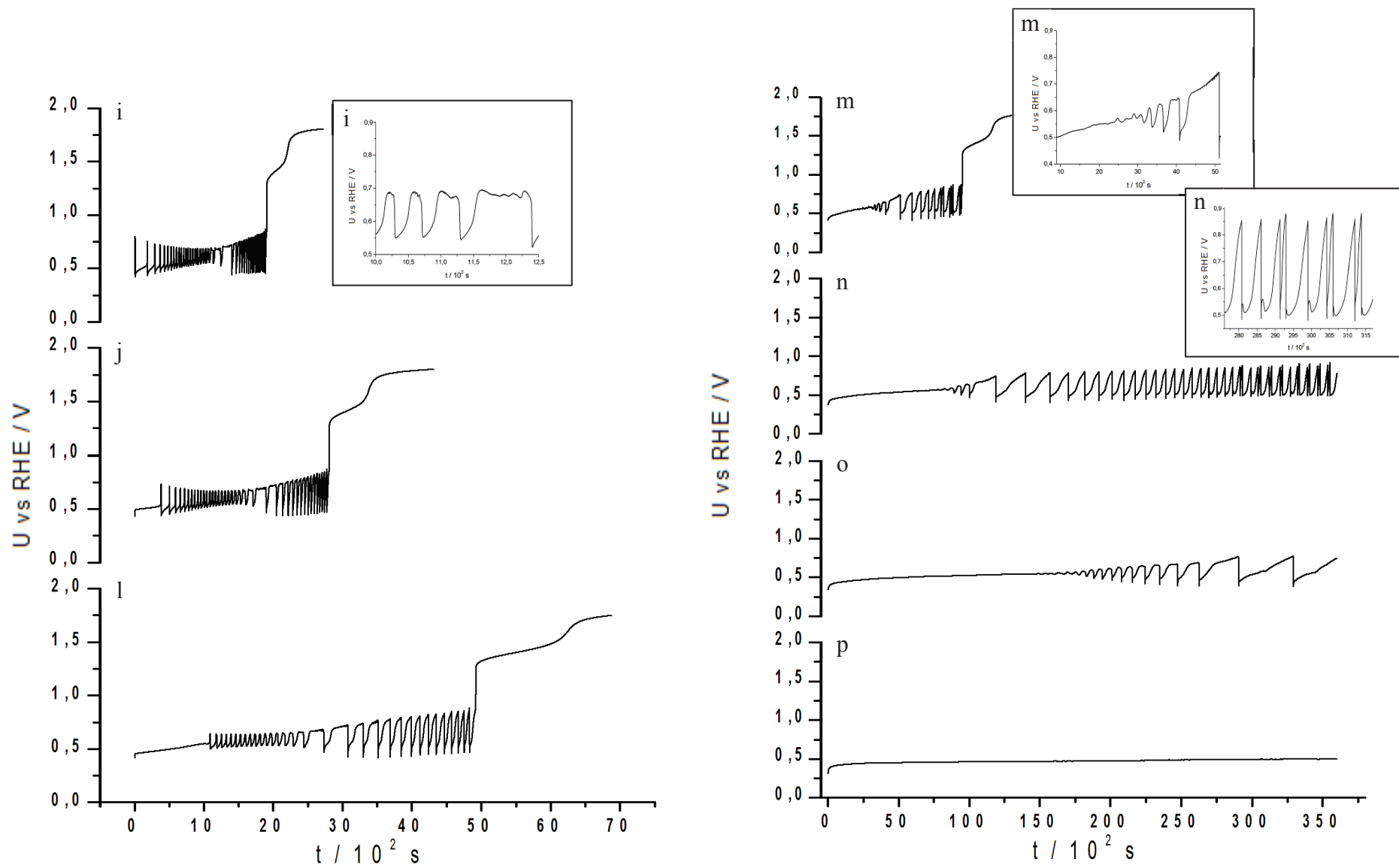


Figura 17 (continuação) – Oscilações de potencial em HCOOH 0,5 mol L⁻¹ nas densidades de corrente (mA cm⁻²) de: a) 2,29, b) 2,02, c) 1,76, d) 1,49, e) 1,03, f) 0,895, g) 0,762, h) 0,630, i) 0,331, j) 0,265, l) 0,199, m) 0,166, n) 0,132, o) 0,0994, p) 0,0663.

A frequência de oscilação também se altera durante o mesmo experimento, como se observa na Figura 17b-o. Contudo, essa modificação pode estar relacionada com a mudança do formato das oscilações, que ocorre na mesma região de alteração de frequência.

Os inserts da Figura 17 mostram as mudanças de formato das oscilações tanto no mesmo quanto em experimentos diferentes. Os vários formatos indicam que os mecanismos propostos na literatura^{11,13,18} não são suficientes, visto que muitos deles explicam apenas oscilações de modo simples, como as mostradas no inserto da Figura 17d, sem considerar mudanças de formato, frequência, amplitude, entre outros fatores. As duplicações de período e oscilações de modo misto observadas experimentalmente também não são consideradas nos modelos, o que os torna falhos na compreensão desse tipo de sistema.

A Figura 18 mostra cronopotenciogramas simulados para diferentes valores de corrente aplicada. Um grande intervalo de correntes foi explorado de forma a verificar a região de oscilação, bem como as mudanças nos padrões de oscilação.

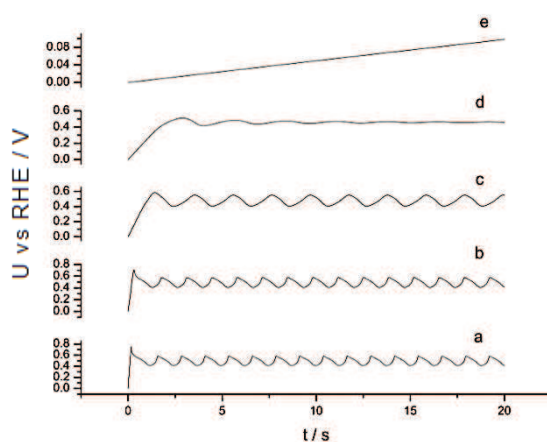


Figura 18 – Cronopotenciogramas simulados para diferentes valores de corrente aplicada. (a) $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$; (b) $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$; (c) $j = 0,01 \text{ mA cm}^{-2}$; (d) $j = 0,005 \text{ mA cm}^{-2}$; (e) $j = 0,001 \text{ mA cm}^{-2}$.

A Figura 19 mostra cronopotenciogramas simulados para diferentes valores da constante de velocidade da reação de envenenamento.

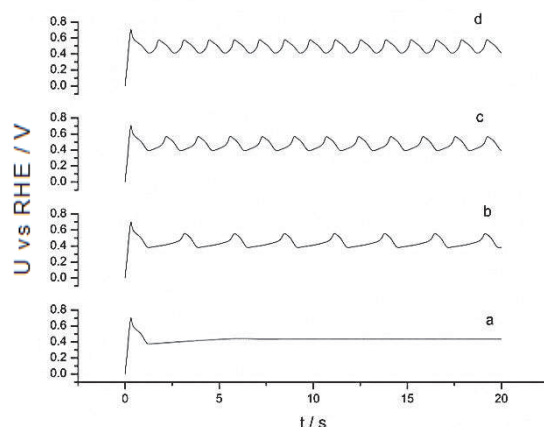


Figura 19 – Cronopotenciogramas simulados para diferentes valores da constante de envenenamento: (a) $k_{poison} = 7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; (b) $k_{poison} = 15 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; (c) $k_{poison} = 30 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; (d) $k_{poison} = 60 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$. Demais parâmetros listados na Tabela 1.

Observa-se que a frequência das oscilações depende da constante de velocidade de envenenamento. À medida que essa aumenta, a frequência da oscilação aumenta, mantendo a amplitude constante.

A Figura 20 mostra cronopotenciogramas simulados para diferentes valores da constante de velocidade da reação de oxidação direta.

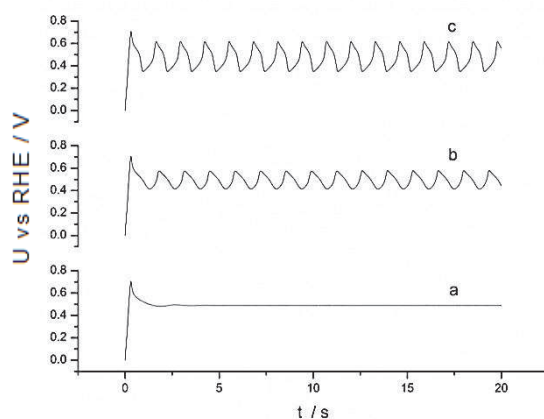


Figura 20 – Cronopotenciogramas simulados para diferentes valores da constante de velocidade de oxidação direta. (a) 9.10^{-4} s^{-1} ; (b) $27.10^{-4} \text{ s}^{-1}$; (c) $81.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$. Demais parâmetros listados na Tabela 1.

Observa-se que à medida que a constante de velocidade aumenta, a frequência se mantém constante e a amplitude das oscilações aumenta. Esse é um importante fato, pois pode explicar a existência de amplitudes de oscilação acima de 0,7 V sem a necessidade de supor a oxidação de um outro tipo de intermediário.

A figura 21 mostra o efeito da variação da constante de velocidade de adsorção de OH sobre as oscilações de potencial. Observa-se claramente que a frequência das oscilações aumenta à medida que a constante de velocidade aumenta. A amplitude das oscilações é independente da constante de velocidade de adsorção de OH.

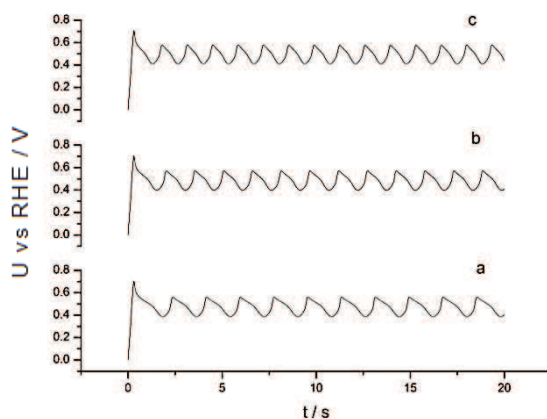


Figura 21 – Cronopotenciogramas simulados para diferentes valores da constante de velocidade de adsorção de OH. (a) $0,02 \text{ s}^{-1}$; (b) $0,04 \text{ s}^{-1}$; (c) $0,08 \text{ s}^{-1}$. $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$. Demais parâmetros listados na Tabela 1.

5.2.3 Experimento hidrodinâmico

Como citado na literatura³⁷, a rotação do eletrodo faz com que as oscilações diminuam sua frequência, podendo até cessar o fenômeno em alguns casos (Figura 22).

No caso da Figura 22 não se obteve a interrupção das oscilações com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo; contudo, é perceptível que com o aumento desse parâmetro há uma diminuição da duração das oscilações e também um aumento da frequência, como ocorreu com o aumento da densidade de corrente, ilustrado na Figura 17. Isso indica que podemos explicar ambos os fenômenos da mesma forma. Nesse caso, o fator que aumenta a velocidade de adsorção e dessorção das espécies seria que, com a rotação cada vez mais elevada, as espécies eletroativas de interesse se adsorvem mais facilmente, não havendo uma extensa camada de difusão na superfície do eletrodo.

Em rotações muito elevadas, como acima de 900 rpm (Figura 22), começa a ser observado um tempo de indução, o qual aumenta com o aumento da rotação e que, em rotações menores não é observado. Contudo, não se pode explicar esse fenômeno com os dados obtidos até o momento. Na literatura³⁶, o tempo de indução diminui com o aumento da concentração, indicando a necessidade de maiores estudos.

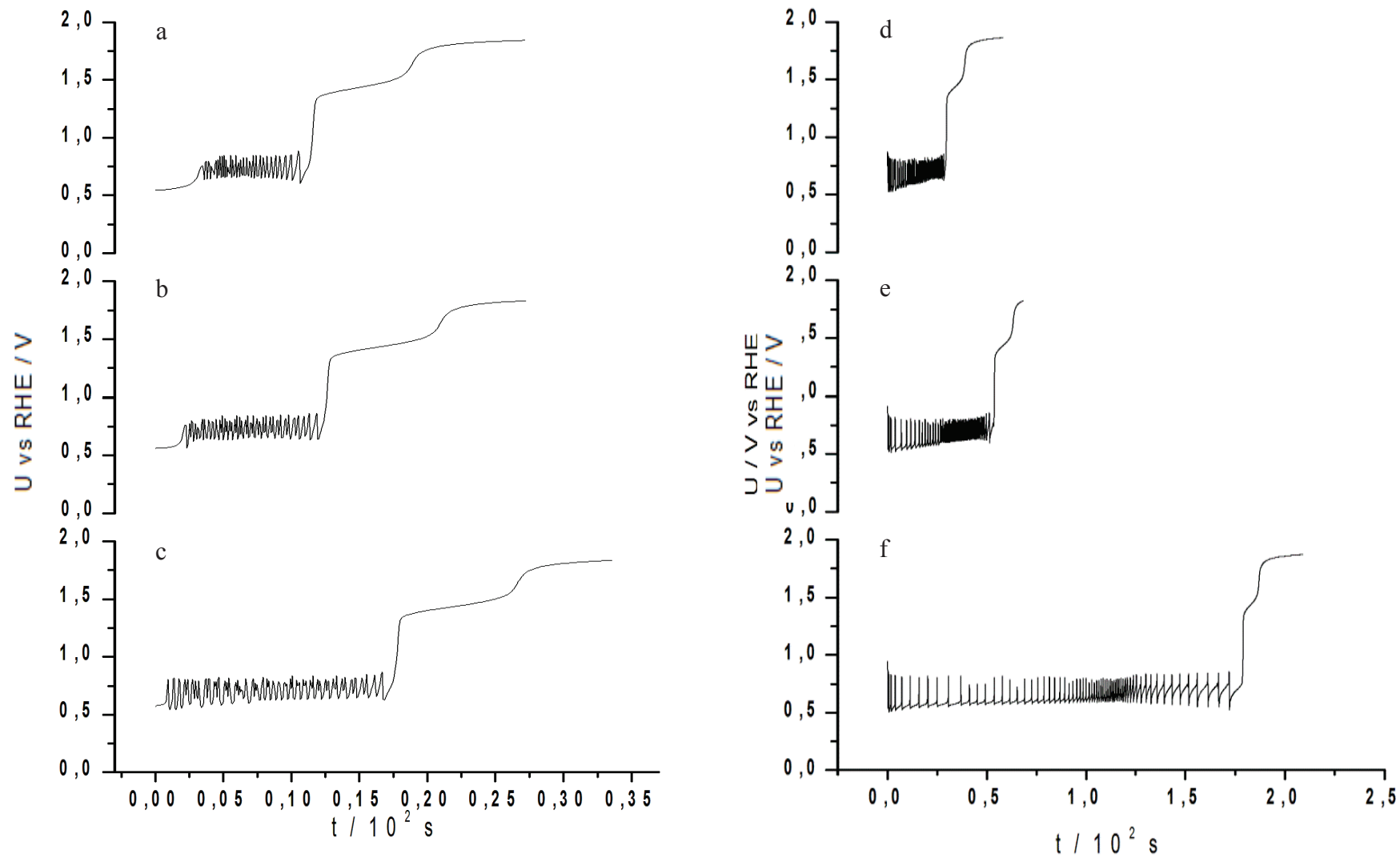


Figura 22 – Oscilação de potencial hidrodinâmica nas rotações de: a) 3000, b) 2000, c) 900, d) 300, e) 100 e f) 0 rpm. $j = 2,34 \text{ mA cm}^{-2}$.

Como descrito na literatura³⁷, acredita-se que algumas espécies que se adsorvem fracamente são retiradas com o movimento mecânico realizado pela rotação do eletrodo, com isso, as oscilações podem ficar deformadas, como observado em rotações mais elevadas.

Simulações com diferentes velocidades de rotação foram executadas, a fim de verificar se o modelo proposto reproduz os resultados experimentais. Não foi possível verificar variação na forma e na frequência de oscilação devido à variação de velocidade de rotação do eletrodo, contrariamente ao que foi verificado por Strasser^{43,44} em oscilações de corrente.

A Figura 23 mostra o efeito da velocidade de rotação sobre uma oscilação de potencial simulada com a corrente.

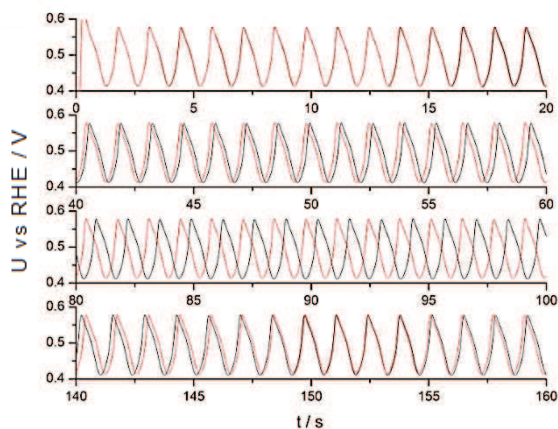


Figura 23 – Cronopotenciograma simulado com diferentes velocidades de rotação: 0 rpm (azul) e 3000 rpm (vermelho). Os diferentes gráficos mostram diferentes tempos da mesma simulação.

Observa-se que as duas curvas se iniciam sobrepostas e vão aos poucos se defasando. Entre os tempos de 80 a 100 minutos elas estão completamente defasadas. Após esse tempo, as curvas voltam a se aproximar novamente.

5.3 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (IES, sigla em inglês) fornece informações acerca dos fenômenos interfaciais que acontecem no eletrodo, além de elucidar caminhos para compreender alguns mecanismos de reação⁵⁰. Contudo, como é uma técnica linear e o sistema oscilatório de ácido fórmico não o é, utiliza-se dessa técnica de forma diferenciada, retirando apenas informações com relação às bifurcações de sela-nó e Hopf²¹.

A Figura 24 mostra os diagramas de impedância de Nyquist obtidos em diferentes potenciais, no intervalo entre 0 e 1,6 V (vs RHE), e a Figura 25 ilustra os diagramas de ângulo de fase de Bode para os respectivos diagramas de Nyquist.

A Figura 24a apresenta o diagrama característico que aparece até o potencial de 0,26122 V (vs RHE). Nele, observa-se uma característica predominantemente capacitiva, indicando que o eletrodo está completamente bloqueado. Como o potencial é abaixo de 0,4 V (vs RHE), acredita-se que estão adsorvidos os intermediários de reação bloqueantes, tais como CO. Na Figura 25a observa-se que nesse potencial acontecem dois processos na interface do eletrodo com constantes de tempo distintas.

A Figura 24b representa o diagrama observado entre os potenciais de 0,29388 V (vs RHE) e 0,42449 V (vs RHE). Percebe-se que, em frequências muito baixas, devido à demora na realização do experimento, o sistema já não se encontra no estado estacionário, prejudicando a medida de impedância, que começa a se tornar aleatória. De acordo com a literatura⁵¹, abaixo de 1 Hz a medida torna-se inviável devido a esses fatores. Pelo diagrama de fase (Figura 25b) percebe-se que nesse potencial também existem dois processos ocorrendo; porém, as constantes de tempo não são tão distintas quanto no caso anterior.

O gráfico 24c apresenta uma característica observada entre os potenciais 0,45714 V (vs RHE) e 0,52245 V (vs RHE), em que aparece um processo que ocorre em impedâncias imaginárias negativas. De acordo com a literatura²¹, esse diagrama representa um sistema galvanostaticamente estável que, quando alterado o potencial para algum valor crítico, há uma “inversão” no diagrama de Nyquist (Figura 24d-e) para um sistema galvanostaticamente instável, caracterizado por uma bifurcação de Hopf, que é quando as oscilações galvanostáticas aparecem.

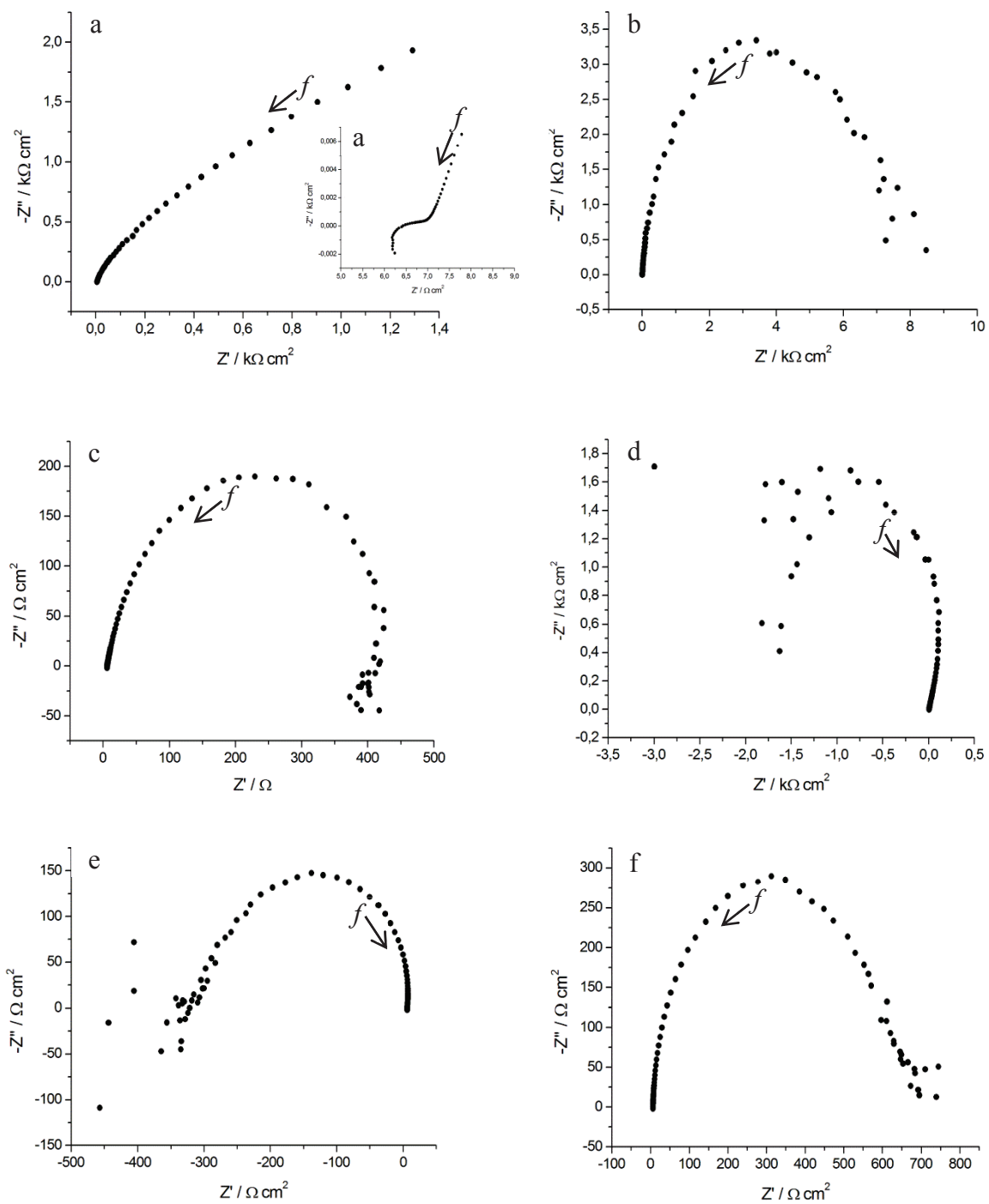


Figura 24 – Diagrama de Nyquist de impedância estacionária com polarização em: a) 0,0326 V, b) 0,359 V, c) 0,490 V, d) 0,588 V, e) 0,816 V, f) 1,31 V (vs RHE).

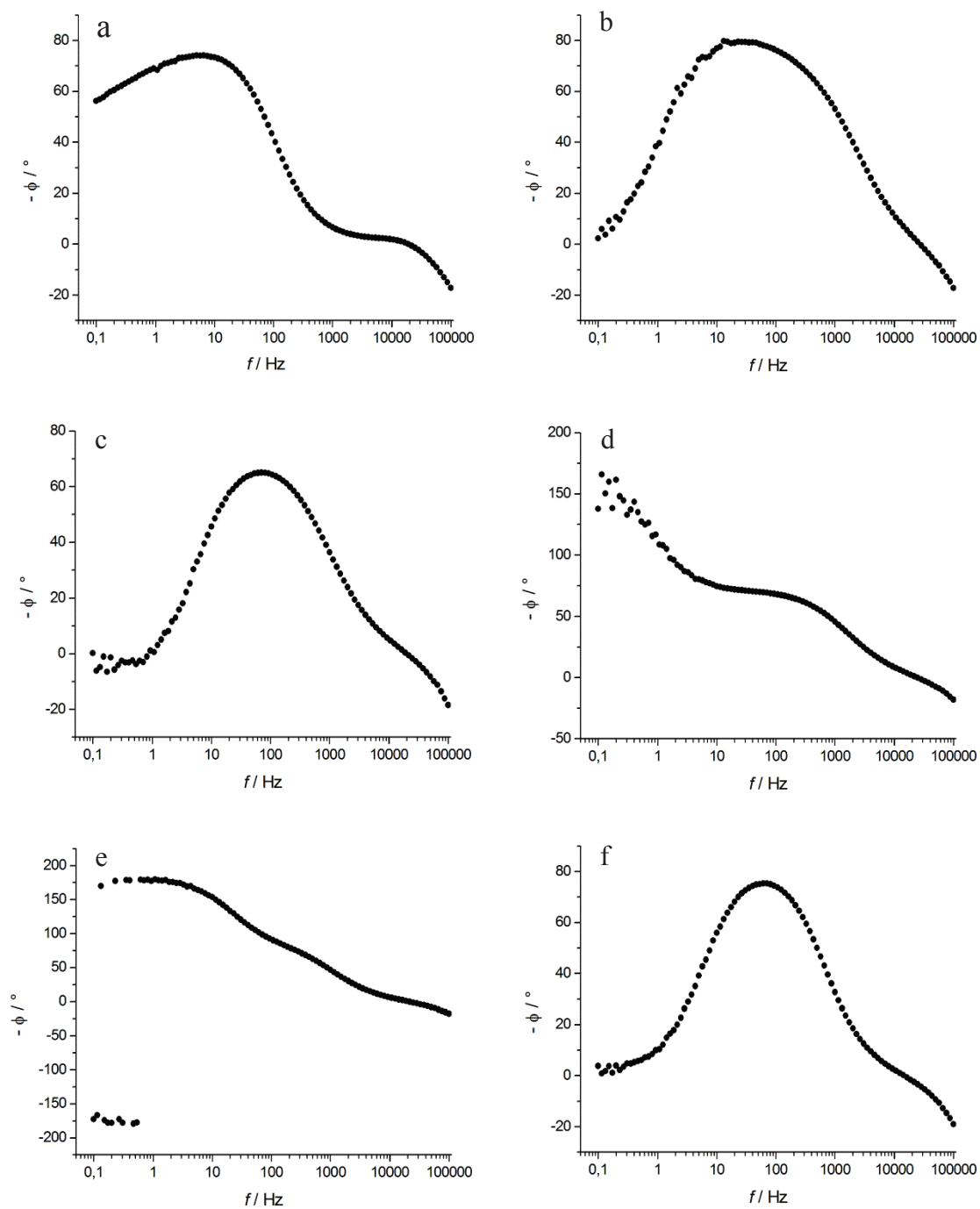


Figura 25 – Diagrama de Bode representando o ângulo de fase com polarização em: a) 0,0326 V, b) 0,359 V, c) 0,490 V, d) 0,588 V, e) 0,816 V, f) 1,31 V (vs RHE).

A Figura 26²¹ ilustra a ocorrência da bifurcação de Hopf para esse caso.

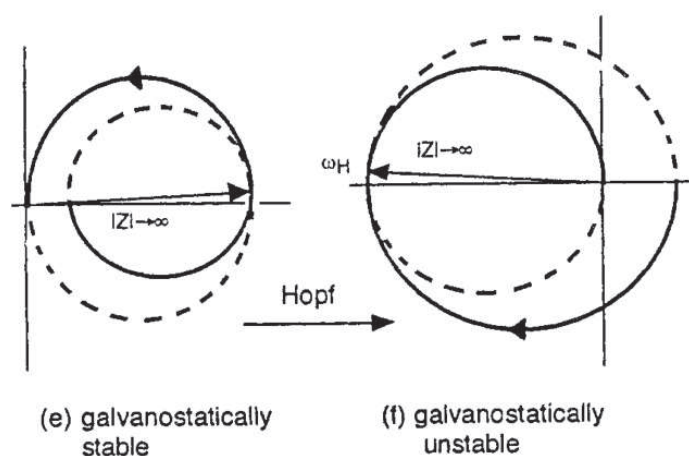


Figura 26 – Diagrama de Nyquist ilustrando a bifurcação de Hopf.

Fonte: Retirado de Koper, 1996.

Quando o sistema passa a ser galvanostaticamente instável, apresenta uma parte imaginária negativa a frequências mais baixas. Isso não foi percebido no sistema em questão provavelmente devido ao fato de que a baixas frequências o sistema se torna instável, não sendo possível avaliar alguns efeitos no diagrama.

Percebe-se ainda que a Figura 24d apresenta um semicírculo mais aberto que no caso da Figura 24e, o que mostra que o semicírculo se fecha aos poucos com o aumento do potencial. Contudo, em um determinado valor, que no caso está próximo a 0,81633 V (vs RHE) (Figura 24e), o círculo começa a reabrir, ocorrendo uma nova inversão (Figura 24f) em potenciais mais altos, em que o sistema retorna ao seu estado galvanostaticamente estável.

Apenas os diagramas de fase representados na Figura 24d-e apresentam três processos interfaciais (Figura 25d-e), indicando que isso pode estar relacionado ao estado instável do sistema.

Através dos diagramas de Nyquist pode-se determinar as bifurcações de sela-nó e de Hopf no sistema. Contudo, devido à instabilidade dessa, em alguns casos não foi possível determinar esses fenômenos, com exceção da bifurcação de Hopf claramente evidenciada na transição da Figura 24c para a 24d.

Com a adição de uma resistência em série com o eletrodo de trabalho pode-se alterar a estabilidade do sistema e avaliar a existência das bifurcações acima citadas²¹.

Quando se realiza uma impedância utilizando-se o eletrodo rotatório, percebem-se algumas diferenças. Primeiramente, todos os diagramas de Nyquist ficam mais nítidos, ou seja, mesmo em frequências baixas, a aleatoriedade dos pontos diminui bastante, o que auxilia na interpretação dos resultados. Em segundo lugar, não se observam diagramas de Nyquist com uma impedância imaginária negativa, como o representado na Figura 24c, para nenhum valor de potencial. Um terceiro apontamento que deve ser destacado é quanto à interpretação do diagrama para alguns potenciais, tais como os representados na Figura 27.

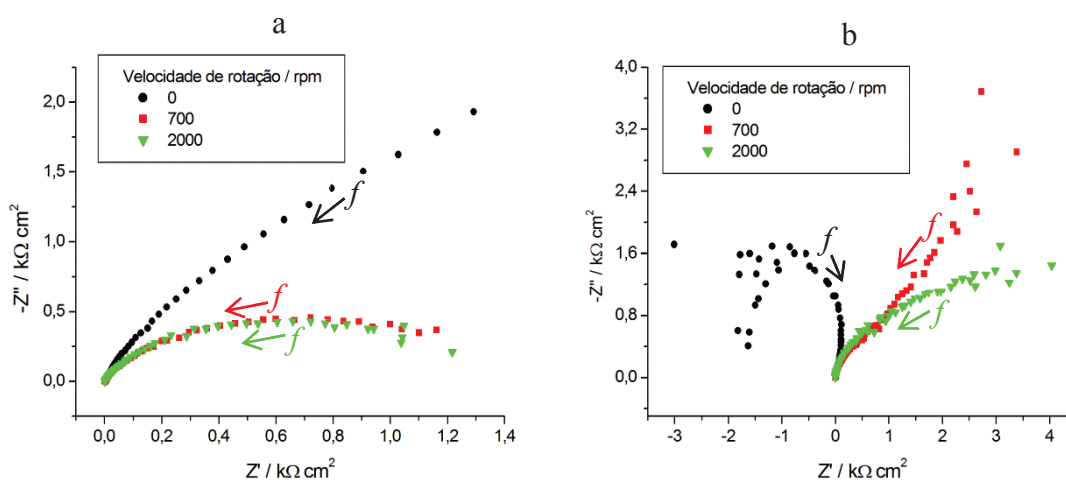


Figura 27 – Diagrama de Nyquist de impedância estacionária com polarização em: a) 0,0326 V e b) 0,588 V (vs RHE) em diferentes rotações do eletrodo.

Para os primeiros potenciais, quando o eletrodo está parado, percebe-se que há um processo que ocorre em frequências mais baixas e, posteriormente, o sistema se torna inteiramente capacitivo, indicando o bloqueio superficial do eletrodo. Contudo, quando se realiza a rotação, esse bloqueio não ocorre tão evidentemente, indicando a presença de um segundo processo pela segunda curvatura no diagrama, em frequências mais baixas, representado na Figura 27a.

Já a inversão do diagrama, quando o eletrodo encontra-se estático, ocorre em potenciais inferiores e, além disso, permanece por uma faixa de potenciais maiores do que quando há rotação, indicando novamente a influência da rotação no sistema de ácido fórmico.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho, realizou-se uma investigação sistemática da eletro-oxidação de ácido fórmico por técnicas eletroquímicas e simulação computacional.

A comparação de resultados experimentais com os simulados permitiu uma compreensão mais aprofundada do mecanismo de oxidação de ácido fórmico, ao mesmo tempo em que apontou as deficiências do modelo atualmente aceito para descrever esse fenômeno.

O chamado mecanismo de duas vias é suficiente para explicar a existência do pico anódico na varredura catódica e reproduzir alguns tipos de oscilações encontradas experimentalmente. A partir do estudo desse modelo cinético foi possível estabelecer corretamente a origem da resistência diferencial negativa e das oscilações. A via indireta estabelece uma competição entre CO e OH pelos sítios ativos da platina, gerando mecanismos de retroalimentação positiva e negativa que dão origem às oscilações. Entretanto, a via direta é a responsável pelas elevadas correntes observadas no pico anódico durante a varredura catódica.

A predominância da via direta explica, em parte, o efeito da velocidade de varredura sobre os picos voltamétricos. Entretanto, o efeito da velocidade de rotação não foi reproduzido pelo modelo.

O modelo de duas vias permite reproduzir as oscilações e o efeito da corrente sobre a sua frequência. A frequência das oscilações é controlada pela intensidade da corrente aplicada, pela constante de velocidade de envenenamento e pela constante de velocidade de adsorção de OH enquanto a amplitude das oscilações é controlada pela constante de velocidade de oxidação direta.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Morgan, J. S. The Periodic Evolution of Carbon Monoxide. *J. Chem. Soc.* **109**, 274–283 (1916).
2. Breiter, M. W. Anodic oxidation of formic acid on platinum - I. Adsorption of formic acid, oxygen, and hydrogen in perchloric acid solutions. *Electrochim. Acta* **8**, 447–456 (1963).
3. Breiter, M. W. Pre-treatment and adsorptive properties of platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **8**, 230–236 (1964).
4. Breiter, M. W. Anodic oxidation of formic acid on platinum - II. Interpretation of potentiostatic current/potential curves. Reaction mechanism in perchloric solutions*. *Electrochim. Acta* **8**, 457–470 (1963).
5. Giner, J. The anodic oxidation of methanol and formic acid and the reductive adsorption of CO₂. *Electrochim. Acta* **9**, 63–77 (1964).
6. Kamath, V. N. & Lal, H. A study of the oxidation of adsorbed films formed on platinized platinum in methanol, formic acid and carbon dioxide solutions. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Sci.* **19**, 137–145 (1968).
7. Castro Luna, a., Iwasita, T. & Vielstich, W. UPD metal electrocatalysis of formic acid oxidation at teflon-bonded carbon substrate electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **196**, 301–314 (1985).
8. Kita, H., Katagiri, T. & Kunimatsu, K. Electrochemical oxidation of HCOONa on Pt in acidic solutions. *J. Electroanal. Chem.* **220**, 125–138 (1987).
9. Kunimatsu, K. & Kita, H. Infrared spectroscopic study of methanol and formic acid adsorbates on platinum electrode. Part II. Role of the linear CO(a) derived from methanol and formic acid in the electrocatalytic oxidation of CH₃OH and HCOOH. *J. Electroanal. Chem.* **218**, 155–172 (1987).
10. Sun, S. G., Clavilier, J. & Bewick, A. The mechanism of electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt(100) and Pt(111) in sulphuric acid solution: An EMIRS study. *J. Electroanal. Chem.* **240**, 147–159 (1988).
11. Okamoto, H. Mechanistic studies of the potential oscillation and induction period in the oxidation of formic acid on platinum. *Electrochim. Acta* **31**, 37–42 (1992).
12. Bauskar, A. S. & Rice, C. a. Impact of anode catalyst layer porosity on the performance of a direct formic acid fuel cell. *Electrochim. Acta* **62**, 36–41 (2012).
13. Albahadily, F. N. & Schell, M. Observation of several different temporal patterns in the oxidation of formic acid at a rotating platinum-disk electrode in an acidic medium. *J. Electroanal. Chem.* **308**, 151–173 (1991).

14. Parida, G. R. & Schell, M. Coexisting Cyclic Voltammograms. *J. Phys. Chem.* **95**, 2356–2361 (1991).
15. Okamoto, H., Tanaka, N. & Naito, M. Modelling temporal kinetic oscillations for electrochemical oxidation of formic acid on Pt. *Chem. Phys. Lett.* **248**, 289–295 (1996).
16. Breiter, M. W. On the nature of formic acid adsorption at platinum electrodes in perchloric acid solution. *Electrochim. Acta* **10**, 503–508 (1965).
17. Capon, A. & Parsons, R. The oxidation of formic acid on noble metal electrodes. Part I. Review of previous work. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **44**, 1–7 (1973).
18. Capon, A. & Parsons, R. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes. Part III. Intermediates and mechanism on platinum electrodes. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **45**, 205–231 (1973).
19. Capon, A. & Parsons, R. The oxidation of formic acid on noble metal electrodes. Part II. A comparison of the behaviour of pure electrodes. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **44**, 239–254 (1973).
20. Capon, A. & Parsons, R. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes Part 4. Platinum + Palladium alloys. *J. Electroanal. Chem.* **65**, 285–305 (1975).
21. Koper, M. T. M. in *Adv. Chem. Phys.* (Prigogine, I. & Rice, S. A.) **X**, (John Wiley & Sons, INC., 1996).
22. Khazova, O. A., Vasil'ev, Y. B. & Bagostsky, V. S. Electrooxidation of organic substances on a platinum electrode. Communication 1. General shape of the potentiostatic curves and nature of the inhibition of the electrochemical oxidation processes. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 1500–1506 (1965).
23. Lamy, C. Electrocatalytic oxidation of organic compounds on noble metals in aqueous solution. *Electrochim. Acta* **29**, 1581–1588 (1984).
24. Baruzzi, A. M., Solís, V. & Giordano, M. C. The influence of nitromethane adsorption on the oxidation of formic acid at platinum electrodes. *Electrochim. Acta* **27**, 273–279 (1982).
25. Schierz, R. The decomposition of formic acid by sulfuric acid. *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 4761–4764 (1933).
26. Clavilier, J., Parsons, R., Durand, R., Lamy, C. & Leger, J. M. Formic acid oxidation on single crystal platinum electrodes. Comparison with polycrystalline platinum. *J. Electroanal. Chem.* **124**, 321–326 (1981).
27. Lamy, C., Leger, J. M., Clavilier, J. & Parsons, R. Structural effects in electrocatalysis. A comparative study of the oxidation of CO, HCOOH and CH₃OH on single crystal Pt electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **150**, 71–77 (1983).

28. Motoo, S. & Furuya, N. Electrochemistry of platinum single crystal surfaces. Part II. Structural effect on formic acid oxidation and poison formation on Pt(111), (100) and (110). *J. Electroanal. Chem.* **184**, 303–316 (1985).
29. Strasser, P. Current Oscillations and Potential Patterns in Electrocatalytic Reactions. *Electrochem. Soc. Interface* 46–52 (2000).
30. Koper, M. T. M. & Sluyters, J. H. Electrochemical oscillators : their description through a mathematical model. *J. Electroanal. Chem.* **303**, 73–94 (1991).
31. Bonnefont, A., Morschl, R., Bauer, P. & Krischer, K. Electrochemical impedance spectroscopy of patterned steady states on electrode surfaces. *Electrochim. Acta* **55**, 410–415 (2009).
32. Koper, M. T. M. Stability study and categorization of electrochemical oscillators by impedance spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.* **409**, 175–182 (1996).
33. Seland, F., Tunold, R. & Harrington, D. a. Impedance study of methanol oxidation on platinum electrodes. *Electrochim. Acta* **51**, 3827–3840 (2006).
34. Seland, F., Tunold, R. & Harrington, D. a. Impedance study of formic acid oxidation on platinum electrodes. *Electrochim. Acta* **53**, 6851–6864 (2008).
35. Showalter, K. & Noyes, R. M. Oscillations in Chemical Systems. 24. Oscillatory Decomposition of Formic Acid in Sulfuric Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 1042–1049 (1978).
36. Smith, K. W., Noyes, R. M. & Bowers, P. G. Gas Evolution Oscillators. 2. A Reexamination of formic acid dehydration. *J. Phys. Chem.* **87**, 1514–1519 (1983).
37. Wojtowicz, J., Marincic, N. & Conway, B. E. Oscillatory Kinetics in the Electrochemical Oxidation of Formate and Ethylene. *J. Chem. Phys.* **48**, 4333 (1968).
38. Sousa, R. N. Efeito da temperatura na eletro - oxidação oscilatória de ácido fórmico sobre platina: experimentos e simulações. 78 (2009).
39. Carbonio, E. A., Nagao, R., Gonzalez, E. R. & Varela, H. Temperature effects on the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 665–670 (2009).
40. Raspel, F., Nichols, R. J. & Kolb, D. M. Current oscillations during formic acid oxidation on Pt(100). *J. Electroanal. Chem.* **286**, 279–283 (1990).
41. Swinney, H. L. Observations of order and chaos in nonlinear systems. *Physica* **7D**, 3–15 (1983).

42. Doña Rodríguez, J. M., Herrera Melián, J. A. & Pérez Peña, J. Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **77**, 1195–1197 (2000).
43. Strasser, P., Lübke, M., Rempel, F., Eiswirth, M. & Ertl, G. Oscillatory instabilities during formic acid oxidation on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) under potentiostatic control. I. Experimental. *J. Chem. Phys.* **107**, 979 (1997).
44. 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. *J. Chem. Phys.* **107**, 991 (1997).
45. Lavacchi, A. *et al.* Cyclic voltammetry simulation at microelectrode arrays with COMSOL Multiphysics®. *J. Appl. Electrochem.* **39**, 2159–2163 (2009).
46. Lopes, M. C. Eletroquímica computacional - princípios e diretrizes para utilização. *Quim. Nova* **36**, 1423–1429 (2013).
47. Jacobsen, E., Roberts, J. L. & Sawyer, D. T. Electrochemical oxidation of formate in dimethylsulfoxide at gold and platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **16**, 351–360 (1968).
48. Liang, C. & Franklin, T. C. The electrolytic oxidation of simple aldehydes and alcohols at platinum electrodes. *Electrochim. Acta* **9**, 517–530 (1964).
49. Naito, M., Okamoto, H. & Tanaka, N. Dynamics of potential oscillations in the electrochemical oxidation of formic acid on Pt. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1193–1198 (2000).
50. Lasia, A. in *Mod. Asp. Electrochem.* **32**, 143–248 (1999).
51. Matsui, H., Yasuzawa, M. & Kunugi, A. The impedance study of the oxidation of formic acid at a platinum electrode. *Electrochim. Acta* **38**, 1899–1901 (1993).