

**“ESTUDO DAS ADSORÇÕES ESPECÍFICAS DOS PESTICIDAS
PROPICONAZOL, MONOCROTOFÓS E METAMIDOFÓS,
INDIVIDUALMENTE E EM PRESENÇA DE ÁCIDO HÚMICO, EM
SUPERFÍCIES DE Pt POLICRISTALINA E FILME PtO”**

ANDRÉIA PIERETTI DA SILVA

TESE DE DOUTORADO apresentada ao Programa de Pós-Graduação – Nível de Doutorado Multiinstitucional em Química – UFG/UFMS/UFU, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutora em Química – Área de Concentração: Química do Cerrado e do Pantanal.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Maia

Campo Grande/MS

2010

Agradeço ao Deus Altíssimo,

Criador de Todas as Coisas,

Cujo Nome é Jeová

e a Seu Filho Jesus Cristo

(Salmos 83:18)

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Anésio Pieretti e Lindinaura Luis Pieretti e
minha avó Benedita Pieretti
por todo amor, carinho e apoio incondicional,
ao meu marido Walterley Cunha da Silva
pelo amor, compreensão e ajuda a mim dedicados.*

*E aos meus irmãos
Flávia, Valéria e Leandro
pelo companheirismo e
amizade, e ao meu sobrinho,
Nagib pela alegria proporcionada.*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Gilberto Maia pela orientação e por toda ajuda prestada para a realização deste trabalho.

A todos os professores do Departamento de Química da UFMS pela importante contribuição em minha formação acadêmica.

À professora Dr^a. Martha Janete de Giz pela ajuda nos experimentos de espectroscopia de impedância.

À professora Dr^a. Adriana Evaristo de Carvalho pela ajuda nos cálculos dos experimentos de espectroscopia de impedância.

À professora Dr^a. Matildes Blanco pelo apoio e amizade.

Aos amigos do Laboratório de Pesquisa 5 (LP5), Hebert, Adriana, Tatiane, Sandra, Simone, Edgard, Michele, Antonio Marcos, Gisele, Daniele, Jaqueline, Josiane, Ricardo, Fábio, Bruno, por todos os momentos que passamos juntos.

Aos amigos da congregação de Libras, Paula, Raquel, Olívia e Edinei, Flávia e Cláudio, Luciano, Carmen, Soledade, Veruza e Lucélia, pelo companheirismo.

Aos amigos de longa data, Suzana e Lucíneo, Marcelina, Sheron e João Luís, Daniele e Paulo Terra, Carla, Paula, Rosemary e Fernando, Kássia e James, Ivone e Tainara, Leivane e Maria Luiza, por sempre me fazerem lembrar que há amigos que se apegam mais do que a irmãos.

A todos os meus familiares, tios, tias e primos pelo carinho.

À PROPP-UFMS, FUNDECT-MS, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	x
Lista de Símbolos e Abreviaturas	xiv
Resumo	xvi
Abstract	i
CAPÍTULO I: Introdução	1
Objetivos	10
CAPÍTULO II: Procedimentos Experimentais	11
2.1 Estudos Eletroquímicos e Microgravimétricos	11
2.2 Estudos Eletroquímicos e de Espectroscopia de Impedância (EIS).....	14
CAPÍTULO III: Resultados e Discussão	17
3.1 PARTE I: Estudos Envolvendo Ácido Húmico (AH) e Propiconazol (PPC).....	17
3.2 PARTE II: Estudos Envolvendo Ácido Húmico (AH) e Monocrotofós (MCF).....	52
3.3 PARTE III: Estudos Envolvendo Ácido Húmico (AH) e Metamidofós (MAF).....	83
CAPÍTULO IV: Conclusões	110
4.1 Conclusão Geral.....	110
4.2 Conclusões Específicas.....	111
CAPÍTULO V: Referências Bibliográficas	115

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1.1** **A:** Variações de massa vs. tempo em um eletrodo de Pt **18**
durante a adsorção específica de soluções (a) solução de AH 10 mg C L⁻¹ (S1) (—); (b) solução de PPC 1 x 10⁻⁶ M (S2) (—); (c) solução de AH 10 mg C L⁻¹ (S1) (—); (d) solução de PPC 1 x 10⁻⁶ M (S2) (—) após adsorção específica na solução de AH 10 mg C L⁻¹ (curva c), lavagem do eletrodo com água em abundância entre as imersões; (e) solução de PPC 1 x 10⁻⁶ M (—); (f) solução de AH 10 mg C L⁻¹ (—) após adsorção específica na solução de PPC 1 x 10⁻⁶ M (curva e).
B: Variações de massa vs. tempo em um eletrodo de Pt durante a adsorção específica de soluções de pesticida PPC contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH nas seguintes concentrações: (a) PPC 1 x 10⁻⁶ M (M1) (—); (b) PPC 5 x 10⁻⁶ M (M2) (—); (c) PPC 1 x 10⁻⁵ M (M3) (—); (d) PPC 5 x 10⁻⁵ M (M4) (—); (e) PPC 1 x 10⁻⁴ M (M5) (—).
- Figura 3.1.1C** Variações de massa, calculadas usando as equações de **20**
Sauerbrey e Z-Match vs. tempo, em um eletrodo de Pt durante adsorção específica em uma solução S1.
- Figura 3.1.2** 1º CVs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/AH (—), (c) Pt/PPC (—), **22**
(d) Pt/AH/PPC (—), (e) Pt/PPC/AH (—), e (f) Pt/M1 (—) em H₂SO₄ 0,5 M. O eletrodo de Pt foi imerso nas soluções, de pesticida PPC e AH, previamente às varreduras. As varreduras se iniciaram em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.
- Figura 3.1.3** 1º CVs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) **24**
Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), (f) Pt/M5 (—) em H₂SO₄ 0,5 M. O

eletrodo de Pt foi imerso nas soluções, de pesticida PPC contendo AH, previamente às varreduras. As varreduras se iniciaram em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.1.4 1º CMs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/AH (—), (c) Pt/PPC (—), 28
(d) Pt/AH/PPC (—), (e) Pt/PPC/AH (—), e (f) Pt/M1 (—) em H_2SO_4 0,5 M. O eletrodo de Pt foi imerso nas soluções previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.1.5 1º CMs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), 30
(d) Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), e (f) Pt/M5 (—) em H_2SO_4 0,5 M. O eletrodo de Pt foi imerso nas soluções, de pesticida PPC contendo AH, previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.1.6 **A:** (a) 1º CV (—) e (b) 1º CM (—) para Pt em H_2SO_4 0,5 M. 38
B: (a) 1º CV (—) e (b) 1º CM (—) para Pt em H_2SO_4 0,5 M, após adsorção específica em solução de PPC $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (S2). A superfície do eletrodo modificado foi lavada com água (5 vezes) antes das aquisições dos CV e CM. As varreduras foram iniciadas em 0,9 V vs. EHMS em direção de potencial negativo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.1.7 **A:** (a) 1º CV (—) e (b) 1º CM (—) para Pt em H_2SO_4 0,5 M. 39
B: (a) 1º CV (—) e (b) 1º CM (—) para Pt em H_2SO_4 0,5 M, após adsorção específica em água. As varreduras iniciaram em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.1.8 **A:** Variações de massa vs. tempo em eletrodo de filme PtO **41**
durante a adsorção específica de soluções: (a) solução de AH
 10 mg C L^{-1} (S1) (—); (b) solução de PPC $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (S2)
(—); (c) solução de AH 10 mg C L^{-1} (S1) (—); (d) solução de
PPC $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (S2) (—) após adsorção específica na
solução de AH 10 mg C L^{-1} (curva c), lavagem do eletrodo
com água em abundância entre as imersões; (e) solução de
PPC $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (S2) (—); (f) solução de AH 10 mg C L^{-1} (S1)
(—) após adsorção específica na solução de PPC $1 \times 10^{-6} \text{ M}$
(curva e). **B:** Variações de massa vs. tempo em eletrodo de
filme PtO durante a adsorção específica de soluções de
pesticida PPC contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH nas
seguintes concentrações: (a) PPC $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (M1) (—); (b)
PPC $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ (M2) (—); (c) PPC $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ (M3) (—); (d)
PPC $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ (M4) (—); (e) PPC $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (M5) (—).

Figura 3.1.9 1° CVs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/AH (—), (c) **43**
PtO/PPC (—), (d) PtO/AH/PPC (—), (e) PtO/PPC/AH (—), e
(f) PtO/M1 (M1- solução de PPC $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ contendo 10 mg
de carbono L^{-1} de AH) (—) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$. A
imersão do eletrodo de Pt nas soluções, de pesticida PPC e
AH, ocorreram previamente à varredura. As varreduras foram
iniciadas em $0,75 \text{ V}$ vs. EHMS em direção de potencial
positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.1.10 1° CVs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/M1 (—), (c) **44**
PtO/M2 (—), (d) PtO/M3 (—), (e) PtO/M4 (—), e (f) PtO/M5
(—) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$. A imersão nas soluções, de
pesticida PPC contendo AH, ocorreram previamente à
varredura. As varreduras foram iniciadas em $0,75 \text{ V}$ vs.
EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.1.11 1º CMs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/AH (—), (c) PtO/PPC (—), (d) PtO/AH/PPC (—), (e) PtO/PPC/AH (—), e (f) PtO/M1 (—) em solução de H₂SO₄ 0,5 M. O eletrodo com filme PtO foi imerso nas soluções, de PPC e AH, previamente à varredura. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. **47**

Figura 3.1.12 1º CMs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/M1 (—), (c) PtO/M2 (—), (d) PtO/M3 (—), (e) PtO/M4 (—), e (f) PtO/M5 (—) em solução de H₂SO₄ 0.5 M. O eletrodo com filme PtO foi imerso nas soluções, de pesticida PPC contendo AH, previamente à varredura. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. **48**

Figura 3.2.1 **A:** Variações de massa vs. tempo em um eletrodo de Pt durante a adsorção específica de soluções (a) solução de AH 10 mg C L⁻¹ (S1) (—); (b) solução de MCF 1 x 10⁻⁶ M (S2) (—); (c) adsorções em sequência: 1ª adsorção específica na solução de AH 10 mg C L⁻¹ (S1) e em seguida adsorção em solução de MCF 1 x 10⁻⁶ M (S2) (—); (d) adsorções em sequência: 1ª adsorção específica na solução de solução de MCF 1 x 10⁻⁶ M (S2) e em seguida adsorção em solução de AH 10 mg C L⁻¹ (S1) (—), lavagem do eletrodo com água em abundância entre as adsorções. **B:** Variações de massa vs. tempo em um eletrodo de Pt durante a adsorção específica de soluções de pesticida MCF contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH nas seguintes concentrações de MCF: (a) MCF 1 x 10⁻⁶ M (M1) (—); (b) MCF 5 x 10⁻⁶ M (M2) (—); (c) MCF 1 x 10⁻⁵ M (M3) (—); (d) MCF 5 x 10⁻⁵ M (M4) (—); (e) MCF 1 x 10⁻⁴ M (M5) (—). **53**

- Figura 3.2.2** 1° CVs para (a) Pt pura (—) em H₂SO₄ 0,5 M, (b) Pt pura (—), **55**
(c) Pt/AH (—), (d) Pt/MCF (—), (e) Pt/AH/MCF (—), (f)
Pt/MCF/AH (—), e (g) Pt/M1 (—) em solução tampão fosfato
pH 7,0 (0,5 M). A imersão do eletrodo de Pt nas soluções, de
pesticida MCF e AH, foram realizadas previamente às
varredura. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs.
EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.
- Figura 3.2.3** 1° CVs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) **59**
Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), e (f) Pt/M5 (—) em solução tampão
fosfato pH 7,0 (0,5 M). A imersão do eletrodo de Pt nas
soluções, de pesticida MCF contendo AH, ocorreram
previamente à varredura. As varreduras foram iniciadas em
0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100$
 mV s^{-1} .
- Figura 3.2.4** 1° CMs para (a) Pt pura (—) em H₂SO₄ 0,5 M, (b) Pt pura (—), **63**
(c) Pt/AH (—), (d) Pt/MCF (—), (e) Pt/AH/MCF (—), (f)
Pt/MCF/AH (—), e (g) Pt/M1 (—) em solução tampão fosfato
pH 7,0 (0,5 M). O eletrodo de Pt foi imerso nas soluções, de
pesticida MCF e AH, previamente às varreduras. As
varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção
de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.
- Figura 3.2.5** 1° CMs para (a) Pt (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) **65**
Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), e (f) Pt/M5 (—) em solução tampão
fosfato pH 7,0 (0,5 M). O eletrodo de Pt foi imerso nas
soluções, de pesticida MCF contendo AH, previamente às
varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs.
EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.2.6 **A:** Variações de massa vs. tempo em eletrodo de filme PtO **73**
durante a adsorção específica de soluções (a) solução de AH 10 mg C L⁻¹ (S1) (—); (b) solução de MCF 1 x 10⁻⁶ M (S2) (—); (c) adsorções em sequência: 1^a adsorção específica na solução de AH 10 mg C L⁻¹ (S1) e em seguida adsorção em solução de MCF 1 x 10⁻⁶ M (S2) (—); (d) adsorções em sequência: 1^a adsorção específica na solução de solução de MCF 1 x 10⁻⁶ M (S2) e em seguida adsorção em solução de AH 10 mg C L⁻¹ (S1) (—), lavagem do eletrodo com água em abundância entre as adsorções. **B:** Variações de massa vs. tempo em eletrodo de filme PtO durante a adsorção específica de soluções de pesticida MCF contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH nas seguintes concentrações: (a) MCF 1 x 10⁻⁶ M (M1) (—); (b) MCF 5 x 10⁻⁶ M (M2) (—); (c) MCF 1 x 10⁻⁵ M (M3) (—); (d) MCF 5 x 10⁻⁵ M (M4) (—); (e) MCF 1 x 10⁻⁴ M (M5) (—).

Figura 3.2.7 1^o CVs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/AH (—), (c) **75**
PtO/MCF (—), (d) PtO/AH/MCF (—), (e) PtO/MCF/AH (—), e (f) PtO/M1 (—) em solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M). O eletrodo com filme de PtO foi imerso nas soluções de pesticida MCF e AH previamente à varredura. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.2.8 1^o CVs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/M1 (—), (c) **76**
PtO/M2 (—), (d) PtO/M3 (—), (e) PtO/M4 (—), e (f) PtO/M5 (—) em solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M). O eletrodo com filme PtO foi imerso nas soluções de pesticida MCF contendo AH previamente à varredura. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

- Figura 3.2.9.** 1° CMs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/AH (—), (c) PtO/MCF (—), (d) PtO/AH/MCF (—), (e) PtO/MCF/AH (—), e (f) PtO/M1 (—) em solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5M). O eletrodo com filme PtO foi imerso nas soluções, de pesticida MCF e AH, previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. **78**
- Figura 3.2.10** 1° CMs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/M1 (—), (c) PtO/M2 (—), (d) PtO/M3 (—), (e) PtO/M4 (—), e (f) PtO/M5 (—) em solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M). O eletrodo com filme PtO foi imerso nas soluções, de pesticida MCF e AH, previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. **80**
- Figura 3.3.1** 1° CVs para (a) Pt pura (—) em 0,5 M H_2SO_4 , (b) Pt pura (—), (c) Pt/AH (—), (d) Pt/MAF (—), (e) Pt/AH/MAF (—), e (f) Pt/MAF/AH (—) em solução tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M). O eletrodo de Pt foi imerso nas soluções, de pesticida MAF e AH, previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. **84**
- Figura 3.3.2** 1° CVs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), e (f) Pt/M5 (—) em solução tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M). O eletrodo de Pt foi imerso nas soluções, de pesticida MAF contendo AH, previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. **85**

Figura 3.3.3 Espectros da capacitância (10 kHz–40 mHz, sentido horário) **91**
para (a) Pt pura (■) em H₂SO₄ 0,5 M, (b) Pt pura (●), (c) Pt/AH (▲), (d) Pt/MAF (▼), (e) Pt/AH/MAF (◆), (f) Pt/MAF/AH (◄), (g) Pt/M1 (►), (h) Pt/M2 (●), (i) Pt/M3 (★), (j) Pt/M4 (◆), e (k) Pt/M5 (●) em solução tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M). Potenciais usados para as aquisições das EIS: (A) 0,25, (B) 0,55, (C) 0,9, e (D) 1,15 V vs. EHMS. As linhas representam os espectros calculados (ajustados) através de métodos não-lineares de mínimos quadrados, usando-se os diferentes circuitos mostrados na figura 3.3.4.

Figura 3.3.4 Circuitos equivalentes para a interface eletrodo-solução **92**
quando um processo de adsorção está presente e usados para ajuste das respostas dos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se um eletrodo de Pt puro ou eletrodo de filme PtO, com e sem adsorção de AH e/ou MAF, em soluções de H₂SO₄ 0,5 M e tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M). R_s : resistência da solução, C_{dl} : capacitância da dupla camada elétrica, Q_{dl} : elemento de fase constante envolvendo seu expoente n para representar C_{dl} , C_{ad} : capacitância de adsorção, R_{ad} : resistência de adsorção, W_{ad} : impedância difusional associada à adsorção de espécies na superfície do eletrodo.

Figura 3.3.5 1° CVs para (a) filme PtO puro (—) em H₂SO₄ 0,5 M, (b) PtO **101**
puro (—), (c) PtO/AH (—), (d) PtO/MAF (—), (e) PtO/AH/MAF (—), and (f) PtO/MAF/AH (—) em solução tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M). O eletrodo com filme PtO foi imerso nas soluções, de pesticida MAF e AH, previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.3.6 1º CVs para (a) filme PtO puro (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), e (f) Pt/M5 (—) em solução tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M). O eletrodo com filme PtO foi imerso nas soluções, de pesticida MAF contendo AH, previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. **103**

Figura 3.3.7 Espectros da capacitância (10 kHz–40 mHz, sentido horário) para (a) filme PtO puro (■) em H_2SO_4 0,5 M, (b) filme PtO puro (●), (c) PtO/AH (▲), (d) PtO/MAF (▼), (e) PtO/AH/MAF (◆), (f) PtO/MAF/AH (◄), (g) PtO/M1 (►), (h) PtO/M2 (◆), (i) PtO/M3 (★), (j) PtO/M4 (◆), e (k) PtO/M5 (●) em solução tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M). Potencial constante usado para as aquisições das EIS: 1,15 V vs. EHMS. As linhas representam os espectros calculados (ajustados) por meio de métodos não-lineares de mínimos quadrados, usando-se o circuito mostrado na figura 3.3.4B. **105**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Classes de pesticidas e organismos alvos de sua ação.	02
Tabela 1.2	Algumas classes de compostos químicos presentes como princípios ativos dos principais grupos de pesticidas.	02
Tabela 1.3	Pesticidas selecionados para os estudos eletroquímicos, microgravimétricos e de EIS.	07
Tabela 2.1	Soluções estudadas.	14
Tabela 3.1.1	Frações de recobrimento interfacial estimadas dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.1.2 e 3.1.3.	26
Tabela 3.1.2	Razões de variação de massa interfacial nos limites de potencial de 0,3 e 1,4 V, obtidos dos massogramas cíclicos nas Figuras 3.1.4 e 3.1.5.	31
Tabela 3.1.3	Variações da massa molar interfacial nas regiões I, II, e III, calculadas dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.1.2 e 3.1.3 e dos massogramas cíclicos nas Figuras 3.1.4 e 3.1.5. Razão de massa molar interfacial na região I.	33
Tabela 3.1.4	Recobrimentos superficiais estimados dos voltamogramas cíclicos (varredura de potencial de 0,05 a 0,38 V vs. EHMS) nas Figuras 3.1.2 e 3.1.3 e das variações de massa corrigidas de acordo com as variações de massa a 0,3 V em varredura na direção de potencial positivo nas Figuras 3.1.4 e 3.1.5.	37

Tabela 3.1.5	Frações de recobrimento interfacial estimadas dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.1.9 e 3.1.10.	45
Tabela 3.1.6	Recobrimentos superficiais estimados dos voltamogramas cíclicos (varredura de potencial de 0,75 a 1,4 V vs. EHMS) nas Figuras 3.1.9 e 3.1.10 e variações de massa corrigidas de acordo com as variações de massa obtidas ao final da varredura em direção de potencial positivo nas Figuras 3.1.11 e 3.1.12.	50
Tabela 3.2.1	Frações de recobrimento interfacial estimadas dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.2.2 e 3.2.3.	61
Tabela 3.2.2	Razões de variação de massa interfacial nos limites de potencial de 0,45 e 1,4 V, obtidos dos massogramas cíclicos nas Figuras 3.2.4 e 3.2.5.	67
Tabela 3.2.3	Variações de massa molar interfacial nas regiões I, II, e III, calculadas dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.2.2 e 3.2.3 e dos massogramas cíclicos nas Figuras 3.2.4 e 3.2.5. Razão de massa molar interfacial na região I.	68
Tabela 3.2.4	Recobrimentos superficiais estimados dos voltamogramas cíclicos (varredura de potencial de 0,05 a 0,50 V vs. EHMS) nas Figuras 3.2.2 e 3.2.3 e das variações de massa corrigidas de acordo com as variações de massa a 0,45 V em varredura na direção de potencial positivo nas Figuras 3.2.4 e 3.2.5.	71
Tabela 3.2.5	Frações de recobrimento interfacial estimadas dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.2.7 e 3.2.8.	77

Tabela 3.2.6	Recobrimentos superficiais estimados dos voltamogramas cíclicos (potencial de varredura de 0,75 a 1,4 V vs. EHMS) nas Figuras 3.2.7 e 3.2.8 e variações de massa corrigidas de acordo com as variações de massa obtidas ao final da varredura em direção de potencial positivo nas Figuras 3.2.9 e 3.2.10.	81
Tabela 3.3.1	Frações de recobrimento interfacial e número de sítios ativos bloqueados estimados dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.3.1 e 3.3.2.	88
Tabela 3.3.2	Valores obtidos por meio de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos do circuito equivalente mostrado na figura 3.3.4A ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 0,25 V vs. EHMS	94
Tabela 3.3.3	Valores obtidos por meio de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos do circuito equivalente mostrado na figura 3.3.4C ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 0,55 V vs. EHMS.	95
Tabela 3.3.4	Valores obtidos por meio de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos do circuito equivalente mostrado na figura 3.3.4B ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 0,90 V (E_{oc}) vs. EHMS.	96
Tabela 3.3.5	Valores obtidos por meio de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos do circuito equivalente mostrado na figura 3.3.4B ajustados aos	97

espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 1,15 V vs. EHMS.

Tabela 3.3.6	Frações de recobrimento interfacial e número de sítios ativos bloqueados estimados de C_{ad} ($q = C_{ad} \times E$, tabelas 3.3.2 e 3.3.5), obtidas dos cálculos para os espectros de capacitância a 0,25 e 1,15 V vs. EHMS mostrados na figura 3.3.3.	100
Tabela 3.3.7	Frações de recobrimento interfacial e número de sítios ativos bloqueados estimados dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.3.4 e 3.3.5.	104
Tabela 3.3.8	Valores obtidos por meio de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos do circuito equivalente mostrado na figura 3.3.4B ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 1,15 V vs. EHMS.	107
Tabela 3.3.9	Frações de recobrimento interfacial e número de sítios ativos bloqueados estimados de C_{ad} ($q = C_{ad} \times E$, Tabela 3.3.8), obtidas dos cálculos para os espectros de capacitância a 1,15 V vs. EHMS mostrados na figura 3.3.7.	108

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AF – Ácido fúlvico

AH – Ácido húmico

CG – Cromatografia gasosa

CMs – Massogramas

COFs – Compostos organofosforados

CVs – Ciclos voltamétricos

DRS – Regime de subtenção

Δm – Variação de massa

EHMS – Eletrodo de hidrogênio na mesma solução

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

HPLC – Cromatografia Líquida de alta eficiência

MAF – Metamidofós

MCF – Monocrotofós

MON – Matéria orgânica natural

MOS – Matéria orgânica do solo

$M_{w\ comp}$ – Massa molecular dos compostos adsorvidos especificamente

N_A – Número de Avogadro

N_{comp} – Número de moléculas adsorvidas por unidade de área

PMI – Polímeros Moleculares Impressos

PPC – Propiconazol

Pt – Platina

PtO – Filme de óxido de platina

SH – Substâncias húmicas

SHD – Substâncias húmicas dissolvidas

$\theta_{\text{ads comp}}^{\text{III}}$ – Fração dos sítios de oxidação bloqueados

θ_{H}^1 – Fração de sítios ativos ocupados por hidrogênio

VC – Voltametria cíclica

RESUMO

Adsorção de pesticidas no solo é um dos principais processos que influenciam sua mobilidade e degradação em solos no meio ambiente. Uma série de fatores contribui para a partição dos pesticidas entre soluções e fases sólidas. Estes fatores incluem as condições gerais da solução (pH, concentração dos pesticidas, etc.), conteúdo mineral do solo, matéria orgânica natural (MON) e as características dos minerais da superfície. MON pode atuar em aumentar ou retardar a migração de pesticidas em subsuperfície dos sistemas ambientais, dependendo da composição do sistema (por exemplo, quantidade e características dos ligantes orgânicos). Os principais componentes de MON são as substâncias húmicas (SH). Substâncias húmicas dissolvidas (SHD) são compostas por uma mistura de ácidos húmicos e fúlvicos (AH e AF) de diferentes pesos moleculares. Tem sido relatado que a matéria orgânica do solo (MOS) tem sido o principal constituinte do solo com o efeito de se ligar aos pesticidas, mas óxidos metálicos hidratados são também susceptíveis de estarem envolvidos. O estado de Mato Grosso do Sul no Brasil é um grande produtor de alimentos e para melhorar sua produção tem utilizado pesticidas em larga escala. Propiconazol (1-(2-(2,4-diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxolano-2-ilmetil)-1*H*-1,2,4-triazol, PPC), um fungicida foliar da classe dos triazóis, é uma base fraca com um valor de pK_a de 1,09, e é um fungicida hidrofóbico. Monocrotofós [dimetil (*E*)-1-metil-2-(metil-carbamoil) vinil fosfato] (MCF), é um pesticida hidrofílico, que pertence ao grupo dos pesticidas organofosforados, os quais são comumente usados na agricultura. MCF apresenta alta polaridade e é extremamente solúvel em água. O valor de pK_a para MCF é 4,4. Metamidofós (O, S-dimetil fosforamidotoato, MAF) é um pesticida organofosforado com largo espectro de atividade como inseticida acaricida, ele age por meio da inibição da atividade da aceti-colinesterase nos insetos e mamíferos, o qual é amplamente utilizado em horticulturas, milho, e algumas outras culturas. MAF é fracamente básico com alto valor de pK_a (pK_a 10). Todos estes pesticidas podem ser utilizados em culturas de soja, por exemplo.

Nesta tese relata-se o estudo de adsorção específica de PPC e AH, MCF e AH, e MAF e AH em Pt e filmes PtO, usando voltametria cíclica (CV), microgravimetria (CM) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em H₂SO₄ 0,5 M e

soluções tampão fosfato e universal em pH 7. Esta abordagem serve como uma alternativa para o procedimento comumente usado para estudar adsorção e dessorção de pesticidas em solos que consiste na realização de experimentos em batelada com soluções de amostras do pesticida e posterior quantificação dos pesticidas por cromatografia em fase gasosa (CG) ou cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Observou-se que em H_2SO_4 0,5 M, AH adsorve especificamente sobre Pt e não interfere na adsorção de PPC, na concentração de AH utilizada (10 mg de carbono L^{-1}). PPC adsorve fortemente sobre Pt na presença de AH. Em tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M), AH adsorve especificamente sobre Pt e interfere na adsorção de MCF, na faixa de concentração examinada de AH (10 mg de carbono L^{-1}). MCF não adsorve fortemente sobre Pt na presença de AH. Em tampão universal pH 7,0 (0,5 M), AH adsorve especificamente sobre Pt e não interfere na adsorção de MAF na concentração utilizada de AH (10 mg de carbono L^{-1}). MAF adsorve mais fortemente em Pt na presença de AH em comparação com o PPC na presença de AH. Também, filmes PtO foram utilizados para estudar adsorções de AH e PPC, AH e MCF, e AH e MAF.

ABSTRACT

Adsorption of pesticides by soils is one of the primary processes that influence their mobility and degradation in soil environments. A number of factors contribute to the partitioning of pesticides between solutions and solid phases. Factors include general solution conditions (e.g. pH, concentration of pesticides), soil mineral content, natural organic matter (NOM) content and the characteristics of the mineral surfaces. NOM may act to either enhance or retard the migration of pesticides in subsurface environmental systems, depending on the system composition (e.g. quantity and characteristics of organic ligands). The main components of NOM are humic substances (HS). Dissolved humic substances (DHS) are composed of a mixture of humic and fulvic acids (HM and FV) of different molecular weights. Organic soil matter (OSM) has been the major soil constituent reported to bind pesticides, but metallic hydrous oxides are also likely to be involved. Mato Grosso do Sul - Brazil is a larger food supplier and to improve its production it is used pesticides. Propiconazole (1-(2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-1*H*-1,2,4-triazole, PPC), a systematic foliar triazole fungicide, is a weak base with a pK_a value of 1.09, and it is a hydrophobic fungicide. Monocrotophos [dimethyl (*E*)-1-methyl-2-(methyl-carbamoyl) vinyl phosphate] (MCP), a hydrophilic pesticide, belongs to the organophosphorus group of pesticides commonly used in agriculture. MCP presents high polarity and is extremely water soluble. The pK_a value of MCP is 4.4. Methamidophos (O, S-dimethyl phosphoramidothioate, MAP) is an organophosphorus pesticide with broad spectrum activity as an insecticide-acaricide through inhibition of acetyl-cholinesterase activity in the insects and mammals, which is widely used for vegetables, corn, and some other crops. MAP is weakly basic with higher pK_a value (pK_a 10). All these pesticides can be used in soya crops, for example. In this thesis we report studies of specific adsorption of PPC and HM, MCP and HM, and MAP and HM on Pt and PtO films, using cyclic voltammetry (CV), cyclic massogram (CM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 0.5 M H_2SO_4 , phosphate and universal buffers pH 7 solutions. This approach serves as an alternative for the common procedure to study sorption and desorption of pesticides by soils that involves carrying out batch experiments

with bulk samples and quantifying the amounts of pesticides using gas chromatography (GC) or high performance liquid chromatography (HPLC). We found that in 0.5 M H₂SO₄, HM adsorbs specifically on Pt and does not interfere with PPC adsorption at the HM concentration ranges examined (10 mg of carbon L⁻¹). PPC adsorbs strongly on Pt in the presence of HM. In 0.5 M phosphate buffer pH 7, HM adsorbs specifically on Pt and does interfere with MCP adsorption at the HM concentration ranges examined (10 mg of carbon L⁻¹). MCP does not adsorb strongly on Pt in the presence of HM. In 0.5 M universal buffer pH 7, HM adsorbs specifically on Pt and does not interfere with MAP adsorption at the HM concentration ranges examined (10 mg of carbon L⁻¹). MAP adsorbs stronger on Pt in the presence of HM in comparison with PPC in presence of HM. Also, PtO films were utilized to study HM and PPC, HM and MCP, and HM and MAP adsorptions.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Com o aumento populacional tornou-se necessário aumentar a produção de alimentos, e para isso novas fronteiras agrícolas foram abertas. Terras antes improdutivas, hoje produzem grande quantidade de alimentos [1]. A exigência em produção de alimentos levou a implantação das monoculturas, tendo como consequência a perda da complexidade, estabilidade e biodiversidade, aumentando assim, a necessidade de maiores quantidades de fertilizantes e pesticidas em diferentes formulações [1]. O aumento e o uso inadequado destes produtos geram resíduos indesejáveis, os quais podem ficar retidos no solo ou escoar para as águas superficiais ou subterrâneas [1].

Os pesticidas ou agrotóxicos, são compostos utilizados na agricultura para combater plantas, insetos ou fungos indesejáveis (herbicidas, inseticidas e fungicidas, respectivamente) visando garantir maior produtividade (Tabelas 1 e 2). O uso indiscriminado desses pesticidas pode oferecer riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Seu uso oferece riscos como contaminação dos solos agrícolas, das águas, dos alimentos, em consequência, riscos a organismos terrestres e aquáticos e de intoxicação humana pelo consumo de água e alimentos contaminados, assim como o risco de intoxicação ocupacional de trabalhadores e produtores rurais [2].

No Brasil o uso de pesticidas tem se intensificado. Em 2007, a venda de agrotóxicos cresceu 25%, segundo informações do Sindag (Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola). A indústria de agrotóxicos disponibiliza ao agricultor brasileiro aproximadamente 2011 produtos formulados com registro no Ministério da Agricultura. Essa grande variedade de substâncias autorizadas e a intensidade do uso de pesticidas indicam que os riscos para o homem e o meio ambiente não devem ser negligenciados e devem ser estudados mais intensamente.

Tabela 1.1. Classes de pesticidas e organismos alvos de sua ação.

Tipos de pesticidas	Organismos alvos
Acaricida	Cupins
Algicida	Algas
Avicida	Pássaros
Bactericida	Bactérias
Desinfetante	Microorganismos
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas daninhas
Inseticida	Insetos
Larvicida	Larvas de insetos
Moluscicida	Caracóis, lesmas.
Nematicida	Nematóides
Piscicida	Peixes
Rodenticida	Roedores

Tabela 1.2. Algumas classes de compostos químicos presentes como princípios ativos dos principais grupos de pesticidas.

Classes de Pesticidas	Classes Químicas
Herbicidas	Carbamatos, derivados do ácido fenolacético, triazinas e feniluréias
Inseticidas	Organofosforados, carbamatos, organoclorados, piretrinas e piretróides
Fungicidas	Ditiocarbamatos, sais de cobre e compostos de mercúrio.

O município de Dourados é um dos maiores produtores agrícolas do estado de Mato Grosso do Sul. Devido a isso, é um dos municípios que mais utilizam pesticidas no estado. Os pesticidas estudados nesse trabalho foram escolhidos por serem amplamente utilizados na cultura de soja do município de Dourados. São eles: propiconazol, monocrotofós e metamidofós, os quais serão descritos a seguir.

A adsorção de pesticidas pelo solo é um dos principais processos que influenciam sua mobilidade e degradação no solo [3]. O processo é influenciado pelo carbono orgânico presente no solo, valores de pH, capacidade de troca catiônica, teor de argila, e as propriedades individuais dos pesticidas [3]. Um importante fator é a capacidade que os solos têm de reter produtos químicos de forma que eles não escoem ou lixivem [3], os quais podem levar à poluição das águas superficiais e subterrâneas [3]. Tem sido relatado que a matéria orgânica do solo tem sido o principal constituinte do solo com o efeito de se ligar a pesticidas, mas óxidos metálicos hidratados também são susceptíveis de estarem envolvidos [3].

A adsorção química de agrotóxicos ao solo pode se dar por meios físicos, como por meio de interações dipolo-dipolo, ou pode ser química, por ligações eletrostáticas e ligações de hidrogênio, ou ambas [4]. Estas são ligações de intensidade intermediária e, embora reduzam drasticamente a mobilidade dos agrotóxicos, seus resíduos podem ser liberados novamente para a solução do solo dependendo da característica da ligação. No entanto, ocorrem ligações químicas fortes e muitas vezes irreversíveis, gerando os resíduos ligados [5].

Como já mencionado [3] um fator que pode contribuir para a retenção de pesticidas no solo ou na água é a presença de matéria orgânica natural (MON). Substâncias húmicas (SH) são os maiores componentes da matéria orgânica em solos e águas naturais [6]. Substâncias húmicas dissolvidas (SHD) são essencialmente uma mistura de ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) de diferentes massas moleculares [6]. As SH são macromoléculas heterogêneas decorrentes da degradação biológica, química e física de matéria orgânica. Elas estão presentes em solos, sedimentos e águas naturais. Como compostos orgânicos naturais com uma considerável parte de grupos COOH- e fenólicos OH-, SH tem um importante papel ambiental como agente complexante para os metais pesados e poluentes orgânicos. Sua importância se deve à capacidade de se ligar e imobilizar metais e espécies orgânicas antropogênicas. SH não pertencem a qualquer categoria bem definida de

compostos químicos e elas não podem ser definidas em termos de propriedades estruturais específicas [7]. Visto que, as SH são amorfas, colóides polidispersos, só é possível determinar um peso molecular médio, o qual depende do método de medição aplicada. SH apresenta uma forte capacidade de troca de cátions, geralmente de 5 a 12 mmol g⁻¹ o que é devido à presença de grupos funcionais tais como ácidos carboxílicos e fenólicos. Devido à enorme variedade e número de grupos ácidos, as propriedades ácido-base de SH não pode ser descrita por valores discretos de pKa [7]. As substâncias húmicas formam complexos estáveis e solúveis com vários cátions, principalmente bivalentes, o que permite a migração dos mesmos e os torna biodisponíveis. Uma característica importante das substâncias húmicas é a capacidade de troca de cátions. As substâncias húmicas combinam-se com moléculas orgânicas, o que afeta a bioatividade e a biodegradabilidade de pesticidas [8].

Existem alguns estudos envolvendo MON, AH e pesticidas. Por exemplo, Bansal [9] estudou a adsorção de oxamil e dimecron em três tipos de solos da Índia sobre condições variáveis de tempo, pH, matéria orgânica e temperatura. Ele encontrou que a máxima adsorção de ambos os pesticidas ocorreu em pH 6,5. Além disso, o autor declara que a adsorção está possivelmente correlacionada com o conteúdo de matéria orgânica e a capacidade de troca de cátions, embora o aumento de temperatura tenha decrescido a adsorção. Os resultados das isotermas de adsorção, os parâmetros termodinâmicos e as estruturas dos pesticidas, segundo o autor, apontam para mecanismos de reação que envolvem coordenação e/ou protonação nas amidas carboniladas com cátions intercambiáveis dos solos e/ou óxidos metálicos livres. Ligações de H e associação de dipolos em cristais e argilas superficiais basais também são postuladas pelo autor.

Jimenez e colaboradores [10] estudaram a adsorção de benzil 1-(4-clorofenil)-1-ciclopropanocarboxilato, em solução de ciclohexano, em constituintes óxidos da fração coloidal inorgânica de solos, ou seja, Fe₂O₃, Al₂O₃, Co₂O₃ e Ni₂O₃.

Dannenbergh e Pehkonen [11] estudaram a hidrólise de quatro pesticidas organofosforados (demeton S, diazinon, disulfoton e tiometon) na presença e ausência de três óxidos de ferro (hematita, goetita e ferrihidrita) e hidróxido de alumínio. Os autores sugeriram que superfícies de óxidos metálicos podem catalisar ou inibir a hidrólise de inseticidas organofosforados afetando consideravelmente o

destino desses compostos no ambiente. Os autores também sugeriram que a adsorção de pesticidas organofosforados sobre os óxidos metálicos ocorre em sítios específicos. Além disso, os autores sugeriram que a etapa determinante da velocidade do mecanismo de catálise superficial envolve a formação de complexos entre os pesticidas e os óxidos quando a catálise ocorre em baixas temperaturas apenas. Os resultados apresentados pelos autores mostram que diferentes produtos podem ser formados dependendo das condições de reação (por exemplo, oxigênio dissolvido e pH), especialmente quando os reagentes contêm porções alquil sulfetos como grupos primários de saída.

Clausen e Fabricius [12] estudaram a adsorção de pesticidas iônicos e não iônicos em óxidos de ferro do tipo goetita e lepidocrocita em função do pH da solução, força iônica e concentração dos pesticidas. Já os pesticidas estudados foram atrazina, isoproturon, mecoprop, 2,4-D e bentazona. Os autores observaram que a adsorção dos pesticidas não iônicos (atrazina e isoproturon) foi insignificante, enquanto a adsorção dos pesticidas ácidos (mecoprop, 2,4-D e bentazone) foi significativa em todos os óxidos de ferro estudados. Os autores declaram que a capacidade de adsorção aumentou em pH menores, e a adição de CaCl_2 em concentrações de 0,0025 a 0,01 M diminuíram a capacidade de adsorção. Foi observado que a adsorção de bentazona foi menor que a adsorção de mecoprop e 2,4-D e atribuem esta diferença a contribuição do grupo carboxílico presente na estrutura do pesticida. Os autores concluem que a máxima capacidade de adsorção de mecoprop e 2,4-D em goetita coincide com a densidade de sítios de grupos hidroxílicos simples coordenados nas faces da forma dominante (110) e que são estes grupos os responsáveis pela adsorção.

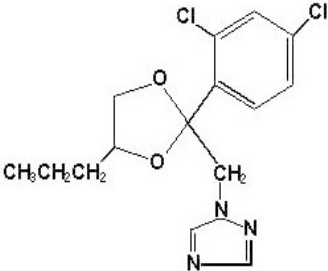
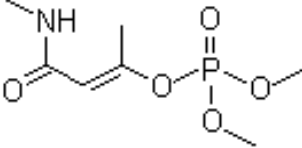
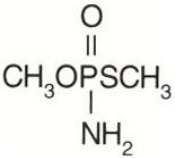
Matsui e colaboradores [13] tentaram elucidar os mecanismos pelos quais MON afeta a adsorção de um herbicida não polar (simazina) e outro polar (asulam) sobre carbono ativado. Os autores concluíram que moléculas de MON com baixo peso molecular que absorvem radiação em 260 nm competem diretamente com pesticidas que adsorvem fortemente, tais como simazina, por sítios de adsorção. Já para pesticidas que adsorvem mais fracamente, tais como asulam, a competição direta por sítios de adsorção origina-se não somente de MON de baixo peso molecular que adsorvem fortemente mais também de MON de elevado peso molecular que adsorvem fracamente.

Jones e Huang [6] avaliaram a interação entre substâncias húmicas extraídas de matéria orgânica natural com pesticidas orgânicos e inorgânicos na toxicidade de pesticidas em fases aquosas. Eles observaram que soluções contendo concentrações variando de 2 a 42 mg de carbono L⁻¹ de substâncias húmicas extraídas do sul do Texas adicionadas a diferentes concentrações do pesticida orgânico, clorpirifos, reduziram a toxicidade de 50 a 100%.

Como comentado acima a possível contaminação do solo e da água, em maior ou menor grau, pode estar relacionada com mecanismos de interação de pesticidas com óxidos metálicos presentes no solo. Esses mecanismos de interação muito provavelmente envolvem transferências eletrônicas entre os pesticidas e os óxidos metálicos. Como pode ser observado existem trabalhos descrevendo as interações de pesticidas com diferentes óxidos metálicos bem como a influência da MON sobre sua sorção/adsorção e dessorção. Entretanto, para o nosso conhecimento, não há estudos envolvendo adsorção de pesticidas em Pt ou filmes PtO. A influência de AH, um componente da MON, na adsorção dos pesticidas propiconazol, monocrotofós e metamidofós, nestas superfícies, também não foram reportadas. Nessa tese, são descritos estudos destes aspectos, os quais foram realizados utilizando-se experimentos de voltametria cíclica, microgravimetria e espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS). Este tipo de estudo serve como um modelo alternativo para experimentos envolvendo amostras de solo, visto que a platina pode simular os metais e óxidos metálicos existentes no solo, e pode ampliar a compreensão dos fatores que influenciam o fenômeno de adsorção/dessorção de pesticidas.

Como mencionado os pesticidas estudados nesse trabalho são o propiconazol, monocrotofós e metamidofós. A tabela 3 apresenta a classe, a estrutura molecular e as culturas em que esses pesticidas são empregados.

Tabela 1.3. Pesticidas selecionados para os estudos eletroquímicos, microgravimétricos e de EIS.

Pesticida	Classe	Estrutura Molecular	Grupo Químico	Classificação Toxicológica	Emprego
propiconazol	Fungicida		Triazol	Classe II Altamente tóxico	Aplicação foliar nas culturas de algodão, alho, amendoim, arroz, aveia, banana, café, cevada, feijão, gladiolo, milho, seringueira, soja, tomate e trigo.
monocrotófos	Acaricida - Inseticida		Organofosforado	Classe I – Extremamente tóxico	Aplicação foliar nas culturas de algodão, soja e trigo.
metamidofós	Acaricida - Inseticida		Organofosforado	Classe I Extremamente tóxico	Aplicação foliar nas culturas de algodão, amendoim, batata, feijão, soja, tomate e trigo.

O pesticida propiconazol (1-(2-(2,4-diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxolano-2-ilmetil)-1H-1,2,4-triazol, PPC), um fungicida foliar da classe dos triazóis, tem sido listado pela União Européia como um composto persistente e potencialmente tóxico [14,15]. PPC, uma base fraca com um valor de pK_a de 1,09 [16], é um fungicida hidrofóbico [17]. Pesticidas que se apresentam como bases fracas são adsorvidos através de ligações iônicas e/ou por adsorção física, dependendo do valor de pH do sistema [16]. Os pesquisadores Riise e colaboradores [18] e Thorstensen e

colaboradores [16] estabeleceram que PPC é ligeiramente móvel em diferentes solos. Matéria orgânica natural (MON) é considerada como o principal sorvente para pesticidas hidrofóbicos em solos [15].

O envolvimento de óxidos metálicos na sorção ou adsorção de pesticidas tem sido bem estabelecido. Estes estudos incluem adsorção de prop-2-enil e benzil glucosinolato em dois óxidos metálicos (hidróxido de alumínio amorfo e goetita) [19], sorção do herbicida primisulfuron por óxido de ferro amorfo [20], sorção do herbicida imazaquin por amostras superficiais e subsuperficiais de dois latossolos ácricos (um latossolo vermelho aniônico e um latossolo amarelo xântico aniônico) e um não-argissolo ácrico (um nitossolo vermelho) [21], sorção de metamidofós por solos aluviais contendo componentes tais como argilas ou óxidos de Al/Fe [22], e sorção dos herbicidas dichlobenil e o metabólito 2,6-dichlorobenzamida por solos contendo quartzo, calcita, kaolinita, Ca-montmorillonita, feldspar, mikroklin, goetita, e lepidocrocita [23].

Um procedimento comum para estudar adsorção e dessorção de PPC por solos envolve realização de experimentos em batelada (do inglês batch) com amostras em solução e quantificar essa adsorção usando um contador de cintilação líquido [15] ou cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) [16].

Monocrotofós [dimetil (*E*)-1-metil-2-(metil-carbamoil) vinil fosfato] (MCF), é um pesticida hidrofílico, que pertence ao grupo dos pesticidas organofosforados, o qual é comumente usado na agricultura [24]. Substâncias orgânicas hidrofílicas mostram baixa afinidade por sítios de adsorção nos solos, assim, são suscetíveis à lixiviação e representam um maior risco de poluição de águas subterrâneas do que as substâncias hidrofóbicas fortemente adsorvidas [24]. Alguns dos pesticidas organofosforados mais polares, tais como MCF, apresentam elevada polaridade e são extremamente solúveis em água [25].

O envolvimento de superfícies de óxidos ou de polímeros moleculares impressos (PMI) na sorção ou adsorção de MCF tem sido bem estabelecido. Estes incluem, adsorção e destruição fotocatalítica de MCF em superfície de TiO₂/Hβ [26], ligação do MCF em microesferas moleculares impressas [27,28], sorção de MCF em frações de solos [24], e adsorção e degradação de MCF por superfícies de ZnO/Hβ [29].

O procedimento comum para estudar sorção ou adsorção, e degradação fotocatalítica de MCF, por exemplo, em superfície de $\text{TiO}_2/\text{H}\beta$ implica na realização de experimentos em reator em batelada (batch reator) utilizando soluções aquosas de MCF e em seguida é quantificada a extensão da degradação de MCF por HPLC [26], ou adsorção de MCF em solos envolvendo experimentos em batelada e análise por HPLC [24].

Metamidofós (O, S-dimetil fosforamidotioato, MAF) é um pesticida organofosforado com ação de largo espectro como um inseticida-acaricida através da inibição da atividade da acetil-colinesterase em insetos e mamíferos, o qual é amplamente utilizado para horticulturas, milho, e algumas outras culturas, como a de soja [30].

Compostos organofosforados (COFs) são poluentes orgânicos e amplamente utilizados como inseticidas, uma vez que são conhecidos por inibir a acetil-colinesterase. A maioria deles são altamente tóxicos para os seres humanos e mamíferos. No entanto, devido à sua alta estabilidade química e à toxicidade, COFs resistem à decomposição natural e biodegradação [31,32]. Além disso, devido à elevada polaridade e capacidade de dissolução, eles podem facilmente penetrar no solo e se transferir para outros locais [31].

O envolvimento de superfícies minerais na sorção ou adsorção de MAF tem sido bem estabelecida. Estes incluem o movimento e o comportamento de sorção de MAF em solos arenosos e argilosos [33], sorção de MAF por solos aluviais contendo componentes tais como argilas ou óxidos de Al/Fe [22], adsorção, dessorção e mobilidade de MAF em solos arenosos e argilosos [34], e estudos dos fenômenos de adsorção de pesticidas organofosforados com soluções aquosas de pesticidas (incluindo MAF), em seis solos certificados com diferentes características físico-químicas [35].

Adsorção e dessorção de MAF são estudadas geralmente por meio de experimentos em batelada e posterior quantificação de MAF utilizando GC [22,33, 36] ou HPLC [37].

OBJETIVOS

Visto que, a contaminação do solo e da água pode estar relacionada com mecanismos de interação de pesticidas com óxidos metálicos presentes no solo, o objetivo deste trabalho é estudar a possível adsorção de pesticidas em Pt ou filmes de PtO e a influência de AH na adsorção dos pesticidas propiconazol, monocrotofós e metamidofós, nestas superfícies.

Nesta tese, serão apresentados os estudos destes aspectos, os quais foram realizados utilizando-se experimentos de voltametria cíclica, microgravimetria e espectroscopia de impedância eletroquímica. Será mostrado também que este tipo de estudo funciona como um modelo alternativo para experimentos envolvendo amostras de solo, visto que Pt e filme PtO podem simular metais e óxidos metálicos existente no solo, e poderá ampliar futuramente a compreensão dos fatores que influenciam o fenômeno de adsorção/dessorção de pesticidas.

CAPÍTULO II

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 Estudos Eletroquímicos E Microgravimétricos

Os estudos eletroquímicos e microgravimétricos foram realizados em uma célula de vidro para três eletrodos que incluía um suporte para o cristal modelo CHC-15, uma garra e uma rolha (Maxtek), utilizando-se como eletrodo de trabalho um cristal de quartzo (diâmetro 25,4 mm) de 5-MHz corte tipo AT posicionado verticalmente em frente ao contra-eletrodo, com ambos os lados recobertos com Pt (Pt policristalina) depositada em uma camada de Ti (área geométrica em contato com a solução = $1,37 \text{ cm}^2$) (Maxtek). Foram usados dois cristais, um para os experimentos em H_2SO_4 0,5 M e o outro para os experimentos em tampão fosfato pH 7,0. O fator de razão de rugosidade do eletrodo de trabalho foi estimado da integração das correntes (descontando as correntes correspondentes ao carregamento da dupla camada elétrica) vs. tempo, na região de potenciais positivos de 0,05 a 0,38 V de um voltamograma cíclico à 100 mV s^{-1} . Este corresponde à quantidade de hidrogênio desorvido em H_2SO_4 0,5 M e foi calculado como sendo $4,94 \pm 0,07$ usando-se a relação $2,10 \text{ C m}^{-2}$ para a formação de uma monocamada de hidrogênio em uma superfície de Pt [38]. Para os experimentos realizados em tampão fosfato pH 7,0 o fator de rugosidade do eletrodo de trabalho foi calculado como sendo $7,40 \pm 0,08$. Um eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS) foi empregado como eletrodo de referência e uma placa de Pt (Degussa), com área de 1 cm^2 , foi usada como contra-eletrodo. As medidas eletroquímicas e de variação de frequência de ressonância foram conduzidas simultaneamente usando-se um potenciostato/galvanostato PAR Modelo 273 e uma microbalança a cristal de quartzo “Research Quartz Microbalance” (RQCM, Maxtek), respectivamente.

O eletrodo de trabalho foi limpo eletroquimicamente em H_2SO_4 0,5 M ou em tampão fosfato pH 7,0, em ambiente saturado com N_2 ultra-puro, pela ciclagem de potencial entre 0,05 e 1,4 V em 100 mV s^{-1} (20 ciclos) avaliando-se as curvas dos

voltamogramas cíclicos quanto à limpeza da Pt. A solução de H₂SO₄ 0,5 M ou tampão fosfato pH 7,0 foi trocada na célula, até que as curvas dos voltamogramas cíclicos indicassem Pt limpa.

A equação de Sauerbrey ($\Delta m = -\Delta f/C_f$ [39]) foi aplicada para relacionar a variação da massa e o deslocamento da frequência de ressonância. Nesta equação, Δm é a variação da massa por unidade de área em ng cm⁻², Δf é o deslocamento da frequência de ressonância em Hz, e C_f é o fator da sensibilidade do cristal em Hz ng⁻¹ cm². Um valor de C_f de 0,056 ± 0,005 Hz ng⁻¹ cm² foi determinado através por meio de experimentos cronopotenciométricos e cronoamperométricos de deposição de Ag (por volta de cinco monocamadas de Ag foram depositadas nestes experimentos), como proposto por Vatankhah e colaboradores [40]. O valor obtido neste experimento foi igual ao valor teórico (0,056 Hz ng⁻¹ cm²).

PPC (propiconazol), MCF (monocrotófos) e MAF (metamidofós) foram obtidos da Riedel-de-Haën (padrão analítico), AH (ácido húmico sal de sódio) da Aldrich (grau técnico), e H₂SO₄, H₃PO₄ e NaOH da Merck (P.A.). As soluções foram preparadas com água do sistema Milli-Q e purgadas por 20 minutos com nitrogênio ultra-puro (White Martins) antes de cada experimento.

A concentração de AH em mg de carbono L⁻¹ foi obtida considerando que aproximadamente 60% de sua massa pode ser atribuída a átomos de carbono.

O filme PtO foi produzido por um experimento cronoamperométrico a 2,1 V (salto de potencial de 0,05 para 2,1 V) durante o tempo de 30 minutos em H₂SO₄ 0,5 M [41], em solução de tampão fosfato pH 7,0, ou em solução de tampão universal pH 7,0 (ver item 2.2.). Após o crescimento do filme, o eletrodo foi enxaguado abundantemente com água, e experimentos de imersão (serão descritos no próximo parágrafo), de eletroquímica e de microgravimetria foram realizados. Gottesfeld e colaboradores [41] determinaram que o filme PtO formado em H₂SO₄ 0,5 M (denominado filme α - filme PtO), tem pequena espessura, 30 ± 5 Å mesmo após 4 h de anodização a 2,1 V [41], e no presente trabalho assumiu-se a ocorrência de filme similar quando usado tampão fosfato pH 7,0 ou tampão universal pH 7,0. Assumiu-se também que o fator de rugosidade para o eletrodo com filme PtO foi o mesmo daquele calculado para o depósito de Pt sem filme no eletrodo de cristal de quartzo.

O procedimento de adsorção específica consiste em se imergir o eletrodo de Pt, sem filme ou com filme PtO, por 20 minutos em diferentes soluções aquosas recém preparadas, são elas: solução de AH 10 mg de carbono L⁻¹ (S1); solução de PPC 1 x 10⁻⁶ M (S2); imersão nas soluções em sequência AH 10 mg de carbono L⁻¹ (S1) e PPC 1 x 10⁻⁶ M (S2) – lavagem do eletrodo com água em abundância entre as imersões nas duas soluções; imersão nas soluções em sequência PPC 1 x 10⁻⁶ M (S2) e AH 10 mg de carbono L⁻¹ (S1) – lavagem do eletrodo com água em abundância entre as imersões nas duas soluções; solução de PPC 1 x 10⁻⁶ M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH (M1); solução de PPC 5 x 10⁻⁶ M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH (M2); solução de PPC 1 x 10⁻⁵ M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH (M3); solução de PPC 5 x 10⁻⁵ M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH (M4); solução de PPC 1 x 10⁻⁴ M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH (M5). Para os experimentos com o pesticida MCF a mesma sequência de imersões foi seguida, somente trocando o pesticida PPC pelo MCF. O pH das soluções foi verificado, para soluções contendo apenas PPC o pH foi 5,7, para uma solução contendo PPC e AH (por exemplo, M3) o pH encontrado foi 7,8, para soluções contendo apenas MCF o pH verificado foi 5,2, para uma solução contendo MCF e AH (M3) encontrou-se o pH de 6,6 e para uma solução de apenas AH 10 mg de carbono L⁻¹ o pH obtido foi 7,3. Cada solução foi continuamente agitada com nitrogênio ultra-puro, durante a adsorção específica, para facilitar a transferência de massa para a superfície dos eletrodos. O potencial de circuito aberto (E_{oc}) das diferentes soluções aquosas em contato com Pt ou filme PtO foi de aproximadamente 0,91 V. Após o tempo de imersão, o eletrodo foi enxaguado abundantemente com água (cinco vezes) e então transferido para a célula eletroquímica contendo solução de H₂SO₄ 0,5 M no caso dos experimentos com PPC, e solução tampão fosfato pH 7,0 para os experimentos com MCF, e então realizadas as medidas de voltametria cíclica e microgravimetria, simultaneamente. De acordo com as imersões nas soluções descritas acima, os eletrodos de Pt modificada (ou filme PtO) serão designados para os experimentos com PPC como: Pt/AH, Pt/PPC, Pt/AH/PPC, Pt/PPC/AH, Pt/M1, Pt/M2, Pt/M3, Pt/M4, and Pt/M5 (ou, no caso de seus homólogos de PtO, PtO/AH, PtO/PPC, PtO/AH/PPC, etc.); e para os experimentos com MCF: Pt/AH, Pt/MCF, Pt/AH/MCF, Pt/MCF/AH, Pt/M1, Pt/M2, Pt/M3, Pt/M4, and Pt/M5 (ou, no caso de seus homólogos de PtO, PtO/AH, PtO/MCF, PtO/AH/MCF, etc.). Todos os

experimentos (imersão, eletroquímica, e microgravimetria) foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio ultra-puro. Objetivando reprodutibilidade, os experimentos foram realizados no mínimo em duplicata.

Tabela 2.1. Soluções estudadas.

	SOLUÇÕES ESTUDADAS
S1	Solução de Ácido Húmico (AH) 10 mg C L⁻¹
S2	Solução de Pesticida (PPC, MCF ou MAF) 1 x 10⁻⁶ M
M1	Solução de Pesticida (PPC, MCF ou MAF) 1 x 10⁻⁶ M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH
M2	Solução de Pesticida (PPC, MCF ou MAF) 5 x 10⁻⁶ M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH
M3	Solução de Pesticida (PPC, MCF ou MAF) 1 x 10⁻⁵ M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH
M4	Solução de Pesticida (PPC, MCF ou MAF) 5 x 10⁻⁵ M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH
M5	Solução de Pesticida (PPC, MCF ou MAF) 1 x 10⁻⁴ M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH

2.2 Estudos Eletroquímicos e de Espectroscopia de Impedância (EIS)

Estudos eletroquímicos e de EIS foram realizados em uma célula de vidro para três eletrodos usando-se um eletrodo de disco de Pt com área geométrica de 0,1642 cm² como eletrodo de trabalho (Pt policristalina). Um eletrodo de hidrogênio

na mesma solução (EHMS) foi usado como eletrodo de referência e uma placa de Pt (Degussa), com 1 cm² de área, foi usada como contra-eletrodo. As medidas eletroquímicas e de EIS foram conduzidas utilizando-se um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT128N contendo um módulo FRA2.X. Os experimentos de EIS foram realizados em diferentes potenciais (0,25, 0,55, 0,9, e 1,15 V vs. EHMS), com um potencial de perturbação (amplitude) de 25 mV (rms), em uma faixa de frequência de 40 mHz a 10 kHz. O software usado para simular o comportamento de um circuito equivalente da interface na presença de adsorção específica foi o NOVA 1.5 Autolab (2009), e os parâmetros deste circuito foram ajustados ao espectro medido por um programa de mínimos quadrados não lineares.

A limpeza do eletrodo de trabalho foi realizada eletroquimicamente em solução de tampão universal pH 7,0 (ou H₂SO₄ 0,5 M) em ambiente saturado por N₂ ultra-puro, realizando-se ciclagens entre os potenciais de 0,05 a 1,4 V a 100 mV s⁻¹ (20 ciclos) e avaliando-se as curvas dos voltamogramas cíclicos quanto a limpeza da Pt. A solução de tampão universal pH 7,0 foi trocada na célula até que as curvas dos voltamogramas cíclicos indicassem a limpeza da Pt. O fator de razão de rugosidade do eletrodo de trabalho foi estimado da integração das correntes (descontando as correntes correspondentes ao carregamento da dupla camada elétrica) vs. tempo na região de potencial positivo de 0,05 a 0,42 V de um voltamograma cíclico a 100 mV s⁻¹. Este corresponde à quantidade de hidrogênio desorvido em solução de tampão universal pH 7,0 o qual foi calculado como $1,64 \pm 0,03$ usando-se a relação 2,10 C m⁻² para a formação de uma monocamada de H em uma superfície de Pt [38].

O filme PtO foi produzido conforme descrito em 2.1.

O pesticida MAF (metamidofós) foi obtido da Riedel-de-Haën (padrão analítico). O tampão universal (pH 7,0) [42], contendo ácido bórico, ácido cítrico, fosfato tribásico, e Na₂SO₄ (para manter a força iônica igual a 0,5 M), foram obtidos da Merck (P.A.). As soluções foram preparadas com água do sistema Milli-Q e purgadas por 20 minutos com nitrogênio ultra-puro (White Martins) antes de cada experimento.

O procedimento para a adsorção específica do MAF e AH foi realizado como descrito acima para o PPC e AH, as siglas usadas para as soluções do pesticida

PPC e de AH, por exemplo: S1, M2, serão utilizadas também para os experimentos do pesticida MAF, contudo serão indicadas na legenda das figuras quais as substâncias a que estão se referindo. Todas as soluções contendo MAF e AH tem valores de pH em torno de 5,0. O potencial de circuito aberto (E_{oc}) das diferentes soluções aquosas em contato com Pt ou filme PtO foi aproximadamente 0,90 V.

Após o tempo de imersão, o eletrodo foi lavado abundantemente com água e então transferido para a célula eletroquímica contendo solução tampão universal pH 7,0, e então realizadas as medidas de voltametria cíclica e EIS. Em conformidade com as sequências de imersão nas soluções, os eletrodos de Pt modificada (ou PtO) serão designados como: Pt/AH, Pt/MAF, Pt/AH/MAF, Pt/MAF/AH, Pt/M1, Pt/M2, Pt/M3, Pt/M4, and Pt/M5 (ou, no caso de seus homólogos de PtO, PtO/AH, PtO/MAF, PtO/AH/MAF, etc.). Todos os experimentos (imersão, eletroquímica, e EIS) foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio ultra-puro. Os experimentos foram realizados no mínimo em duplicata.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PARTE I: Estudos Envolvendo Ácido Húmico (AH) E Propiconazol (PPC)

Os estudos a seguir foram realizados seguindo os procedimentos experimentais descritos na seção 2.1. Foram utilizados nesses estudos AH e pesticida PPC. Como eletrólito suporte foi usado H_2SO_4 0,5 M.

3.1.1 Estudo Das Variações De Massa Durante A Adsorção Específica De AH E PPC Em Pt.

O estudo das variações de massa durante as adsorções nas soluções aquosas dos compostos AH e PPC foram realizados de acordo com o procedimento experimental descrito na seção 2.1, incluindo-se o procedimento de limpeza do eletrodo.

A Figura 3.1.1 apresenta o comportamento das variações de massa em Pt durante as adsorções específicas em diferentes soluções aquosas. Essas variações foram calculadas por subtração das variações de massa que ocorreram na Pt em contato com as soluções, das variações de Pt em contato com água apenas.

Um aumento assintótico na massa com o tempo foi evidente em todas as situações de adsorção específica até aproximadamente 320 s, após esse ponto o aumento em massa se torna menos pronunciado. O aumento de massa não foi muito maior para soluções aquosas de AH do que para soluções aquosas de PPC durante a adsorção específica de moléculas na superfície de Pt. O maior valor de massa encontrado foi 146 ng cm^{-2} (no limite final de tempo) para a adsorção específica de PPC em solução aquosa subsequente a adsorção específica de AH em solução aquosa (Figura 3.1.1A). No caso da adsorção específica de soluções aquosas de PPC contendo AH, a máxima variação de massa (130 ng cm^{-2} , no limite final de

tempo) foi obtida com uma solução de PPC 1×10^{-5} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M3) (Figura 3.1.1B) para tempo maior do que 800 segundos.

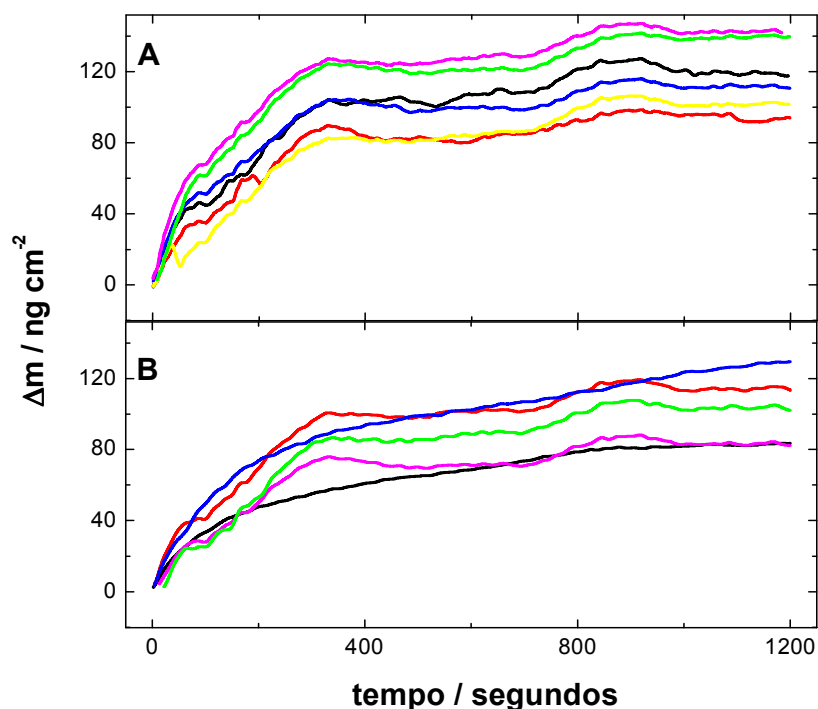


Figura 3.1.1. A: Variações de massa vs. tempo em um eletrodo de Pt durante a adsorção específica de soluções (a) solução de AH 10 mg C L^{-1} (S1) (—); (b) solução de PPC 1×10^{-6} M (S2) (—); (c) solução de AH 10 mg C L^{-1} (S1) (—); (d) solução de PPC 1×10^{-6} M (S2) (—) após adsorção específica na solução de AH 10 mg C L^{-1} (curva c), lavagem do eletrodo com água em abundância entre as imersões; (e) solução de PPC 1×10^{-6} M (—); (f) solução de AH 10 mg C L^{-1} (—) após adsorção específica na solução de PPC 1×10^{-6} M (curva e). **B:** Variações de massa vs. tempo em um eletrodo de Pt durante a adsorção específica de soluções de pesticida PPC contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH nas seguintes concentrações: (a) PPC 1×10^{-6} M (M1) (—); (b) PPC 5×10^{-6} M (M2) (—); (c) PPC 1×10^{-5} M (M3) (—); (d) PPC 5×10^{-5} M (M4) (—); (e) PPC 1×10^{-4} M (M5) (—).

O número de moléculas de AH adsorvidas especificamente na superfície de Pt foi menor do que o de PPC, chegou-se a essa conclusão porque embora AH tenha

uma massa molecular maior do que a de PPC, suas variações de massa não diferiram consideravelmente durante a adsorção específica (veja curvas *a* e *b*, Figura 3.1.1A). Em adição, experimentos conduzidos em sequências de adsorção (curvas *c-f*, Figura 3.1.1A) apresentaram um aumento em massa no limite final de tempo de adsorção específica que não depende da sequência e o qual foi maior do que as massas finais de AH e PPC adsorvidos separadamente, demonstrando assim co-adsorção de AH e PPC. Além disso, o número de moléculas de PPC adsorvidas deve ser maior do que o de moléculas de AH adsorvidas, particularmente quando as soluções aquosas das misturas de PPC e AH, M1 até M3 (M1- solução de PPC 1×10^{-6} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH; M2- solução de PPC 5×10^{-6} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH; M3- solução de PPC 1×10^{-5} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH) foram usadas — verificou-se um aumento da massa com aumento na concentração de PPC (Figura 3.1.1B). O decréscimo da massa observado quando as soluções M4 e M5 (M4- Solução de PPC 5×10^{-5} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH; M5- Solução de PPC 1×10^{-4} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH) foram usadas (Figura 3.1.1B) pode ser atribuído à adsorção de um maior número de moléculas de PPC do que moléculas de AH. O número de moléculas de AH adsorvidas pode ser considerado constante para soluções M1 até M3, enquanto que a altas concentrações de PPC o número de moléculas adsorvidas de AH decresce (veja a variação de massa na curva *d*, Figura 1B, a qual não é menor do que a retratada pela curva *a*, Figura 3.1.1B, e que retrata co-adsorção de AH e PPC). A massa aumentou novamente (compare curvas *e* e *d*, Figura 3.1.1B), fornecendo suporte para a idéia de que poucas moléculas de AH são adsorvidas nestes dois casos.

A fim de dissipar dúvidas sobre a aplicação da equação Sauerbrey para calcular as variações de massa para cristais bastante carregados com materiais tais como filmes depositados, Lu e Lewis [43] formularam uma equação denominada Z-Match [44], que foi usada para determinar as variações de massa por unidade de área no caso da adsorção de AH (Figura 3.1.1C).

Equação de Z-Match:

$$\Delta m = \left(\frac{N_q \cdot \rho_q}{\pi \cdot R_z \cdot f} \right) \tan^{-1} \left[R_z \cdot \tan \left[\pi \cdot \left(\frac{f_q - f}{f} \right) \right] \right]$$

onde Δm é a variação em massa por unidade de área em g/cm^2 , N_q é a constante de frequência para o cristal de quartzo = $1,688 \times 10^5 \text{ Hz} \times \text{cm} = \frac{\sqrt{\rho_q \mu_q}}{2\rho_q}$, ρ_q é a densidade do quartzo = $2,648 \text{ g}/\text{cm}^3$, f_q é a frequência ressonante do cristal descarregado em Hz, f é a frequência ressonante do cristal carregado em Hz, R_z é o Z-fator de material do filme = $\sqrt{\frac{\rho_q \cdot \mu_q}{\rho_f \cdot \mu_f}}$ = relação da Impedância Acústica, ρ_f é a densidade do material g/cm^3 , μ_q é o módulo de cisalhamento do quartzo = $2,947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$, μ_f é o módulo de cisalhamento do material do filme em $\text{g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$.

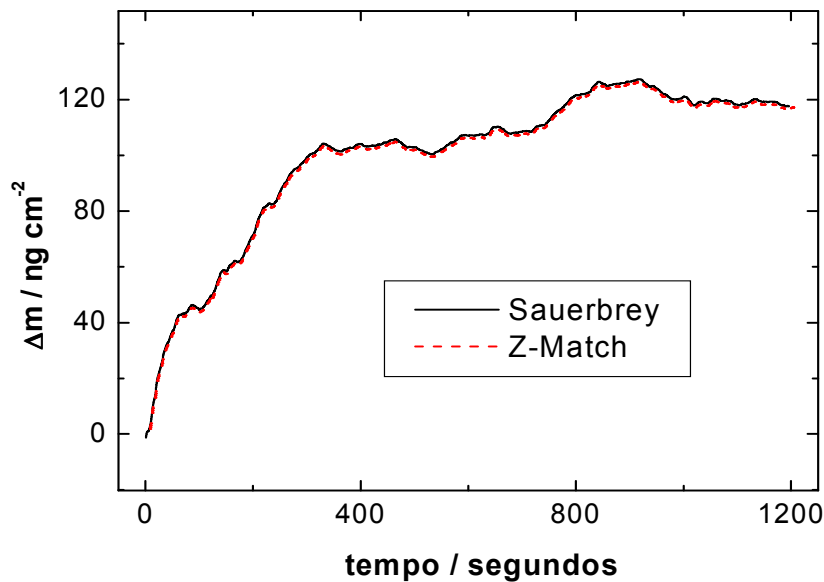


Figura 3.1.1. C. Variações de massa, calculadas usando as equações de Sauerbrey e Z-Match vs. tempo, em um eletrodo de Pt durante adsorção específica em uma solução S1.

Para este cálculo foi assumida a densidade de AH adsorvido como $1,25 \text{ g cm}^{-3}$ (baseada na densidade aproximada de polifenol [45], visto que AH é também constituído de grupos fenólicos) e o módulo de cisalhamento de AH adsorvido como $2,13 \times 10^{10} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2} \text{ cm}^{-3}$ (baseado no módulo de cisalhamento aproximado do

polifenol [45]). A figura 3.1.1C mostra que as variações de massa e as curvas se igualam exatamente àquelas obtidas com a equação de Sauerbrey.

3.1.2 Voltametrias Cíclicas De AH E PPC Adsorvidos Especificamente Em Pt

A Figura 3.1.2 mostra o comportamento do primeiro ciclo voltamétrico (CV) para Pt pura em H_2SO_4 0,5 M e o comportamento após a adsorção específica em sete diferentes soluções aquosas. As três regiões do CV (Figura 3.1.2) têm sido descritas na literatura [46]. A região I está relacionada à adsorção/dessorção de hidrogênio depositado em regime de subtensão (DRS em português e em inglês UPD); a região II, ao carregamento/descarregamento da dupla camada na superfície da Pt; a região III, a oxidação da superfície da Pt para formar um óxido de Pt, e possivelmente também a oxidação de compostos adsorvidos (na direção de potencial positivo) e subsequente dissolução de óxido de Pt (redução) na direção de potencial negativo.

O decréscimo nas densidades de corrente envolvendo dessorção/adsorção de hidrogênio em DRS, para ambos os pares de picos (H_{A2} , H_{A1} e H_{C2} , H_{C1}) [47], é observado quando se compara os compostos especificamente adsorvidos em superfície de Pt modificada com Pt pura (Figura 3.1.2), sugerindo a ocorrência de interações entre estes compostos e sítios superficiais da Pt — interações que modificam ambas a oxidação de hidrogênio adsorvido (H_{A2} , H_{A1}) e a redução relacionada à adsorção de hidrogênio (H_{C2} , H_{C1}).

Adicionalmente, variações nas densidades de corrente são observadas na região III, sem evidência do primeiro pico em 0,92 V. Após 1,1 V, as densidades de corrente se tornam significativamente maiores em relação a Pt pura. Isto sugere que os compostos adsorvidos bloqueiam os sítios ativos para a oxidação da Pt nesta região e que este bloqueio depende da natureza do composto. Após a inversão da varredura de potencial para a direção de varredura de potencial negativo, diferenças na região III foram detectadas, primariamente devido a um decréscimo nas densidades de corrente para o pico de redução em 0,70 V (Figura 3.1.2).

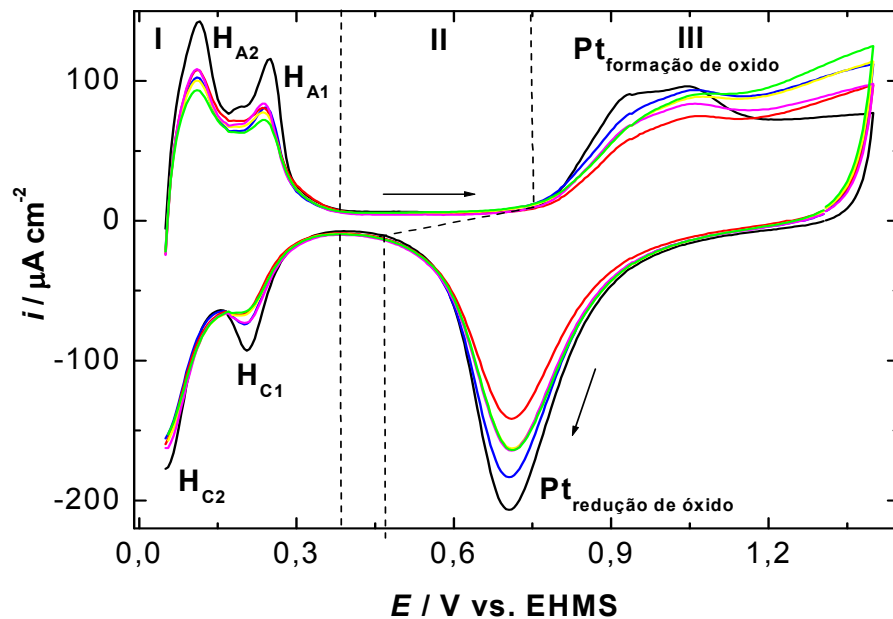


Figura 3.1.2. 1^o CVs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/AH (—), (c) Pt/PPC (—), (d) Pt/AH/PPC (—), (e) Pt/PPC/AH (—), e (f) Pt/M1 (—) em H₂SO₄ 0,5 M. O eletrodo de Pt foi imerso nas soluções, de pesticida PPC e AH, previamente à varredura. As varreduras se iniciaram em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

As diferenças mais significativas são evidentes na região III relativas à PPC especificamente adsorvido em Pt (curva c, Figura 3.1.2), devido a um decréscimo na densidade de corrente dos picos anódicos em 0,92 e 1,05 V e do pico catódico a 0,7 V. Também, aumentos nas densidades de corrente foram detectados após 1,16 V em relação àquelas para Pt pura (curva a, Figura 3.1.2).

Na região III, os resultados em geral são muito semelhantes para (a) a adsorção específica em soluções aquosas de AH seguida pela adsorção específica em soluções aquosas de PPC, (b) a adsorção específica em soluções aquosas de PPC seguida pela adsorção específica em soluções aquosas de AH, e (c) a adsorção específica em solução aquosa contendo PPC e AH. Entretanto, a diferença entre eles parece predominar dentro da região de potencial variando de 1,1 a 1,4 V. Para estes três casos, as densidades de corrente em geral são maiores do que as densidades de corrente na região III do PPC especificamente adsorvido em Pt

(compare curvas *d*, *e*, e *f* com *c*, Figura 3.1.2). Em geral, as densidades de corrente na região III do AH especificamente adsorvido em Pt são maiores do que nos casos descritos acima, com exceção da adsorção específica em solução aquosa contendo PPC e AH para potenciais maiores do que 1,1 V. Contudo, as densidades de corrente são significativamente menores do que para Pt pura, com exceção dos potenciais acima de 1,1 V (veja Figura 3.1.2).

Os comportamentos das densidades de corrente observados na Figura 3.1.2 revelam claramente a co-adsorção de PPC e AH nos experimentos de adsorção específica envolvendo ambos os compostos. Este fenômeno de co-adsorção será descrito mais adiante após os comentários da Figura 3.1.3.

A Figura 3.1.3 ilustra o comportamento do primeiro ciclo voltamétrico para Pt pura em H₂SO₄ 0,5 M e após adsorção específica em soluções aquosas de diferentes concentrações de PPC contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH. As variações pronunciadas no comportamento dos CVs para Pt nas regiões I e III são evidentes. Na região I, as densidades de corrente são menores para ambos pares de picos (H_{A2}, H_{A1} and H_{C2}, H_{C1}), estes picos não são bem definidos. Na região III, as densidades de corrente decrescem com o aumento das concentrações de PPC em soluções aquosas contendo AH. Isto é verdade mesmo em potenciais maiores do que 1,1 ou 1,2 V, quando as densidades de corrente são maiores em relação a Pt pura. Além disso, na região III, os picos anódicos desaparecem e o pico catódico diminui, com um deslocamento para potenciais mais positivos quando a concentração de PPC é aumentada. Isto constitui evidência adicional de bloqueio, por estes compostos, dos sítios usados para a adsorção de hidrogênio e sítios usados para a formação de filmes de óxido de Pt (PtO) na superfície da Pt.

A oxidação dos compostos adsorvidos ocorre em potenciais maiores que 1,05 V. Entretanto, o mecanismo de adsorção e oxidação destes compostos permanece obscuro. A adsorção de PPC possivelmente envolve os átomos de cloro ou nitrogênio presentes na molécula de PPC, enquanto que a adsorção de AH pode envolver os átomos de oxigênio presentes em porções da molécula de AH, tais como grupos carboxílicos e fenólicos [48]. Na seção 3.1.3 foi proposto um mecanismo de oxidação baseado em dados de CV e de CM (massograma) combinados.

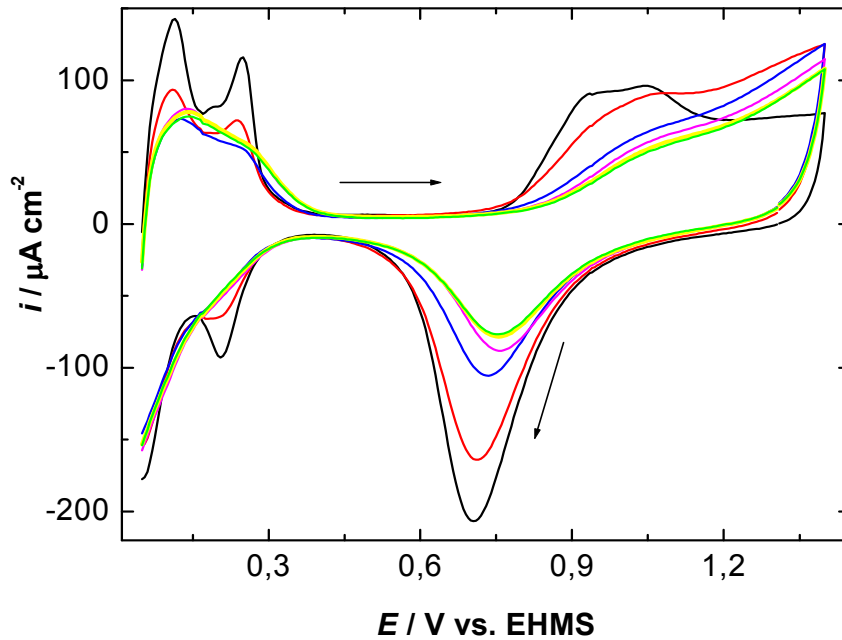


Figura 3.1.3. 1º CVs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), (f) Pt/M5 (—) em H₂SO₄ 0,5 M. O eletrodo de Pt foi imerso nas soluções, de pesticida PPC contendo AH, previamente à varredura. As varreduras se iniciaram em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Os resultados ciclo voltamétricos mostrados nas figuras 3.1.2 e 3.1.3 foram analisados quantitativamente (Tabela 3.1.1), como realizado por González-Peña e colaboradores [46], que sugeriram que quantidades de área-específica devem ser baseadas nas áreas eletroativas da Pt. As densidades de carga para dessorção oxidativa de hidrogênio (Q_H^{des}) foram calculadas pela integração das densidades de corrente anódicas versus o tempo para a região I. A partir dos valores de Q_H^{des} , a fração θ_H^I de sítios ativos ocupados por hidrogênio pôde ser calculada usando-se a equação:

$$\theta_H^I = Q_H^{\text{des}} / Q_H^{\text{branco}} \quad (1)$$

onde $Q_H^{\text{branco}} = 216 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$ é o valor obtido para Pt pura. A fração de sítios de adsorção de hidrogênio bloqueados pelos compostos especificamente adsorvidos foi calculada usando-se a equação:

$$\theta_{\text{ads comp}}^{\text{I}} = (Q_{\text{H}}^{\text{branco}} - Q_{\text{H}}^{\text{des}}) / Q_{\text{H}}^{\text{branco}} \quad (2)$$

Por analogia, é possível determinar um parâmetro similar para o pico catódico de redução da Pt na região III usando-se as densidades de carga do pico catódico de redução da Pt ($Q_{\text{Pt ox red}}$). A fração dos sítios de oxidação bloqueados pelos compostos especificamente adsorvidos ($\theta_{\text{ads comp}}^{\text{III}}$), pode ser estimada do decréscimo nas densidades de carga ($Q_{\text{Pt ox red}}$) do pico catódico de redução da Pt:

$$\theta_{\text{ads comp}}^{\text{III}} = (Q_{\text{Pt ox red}}^{\text{branco}} - Q_{\text{Pt ox red}}) / Q_{\text{Pt ox red}}^{\text{branco}} \quad (3)$$

Os resultados apresentados na Tabela 3.1.1 indicam que $\theta_{\text{ads comp}}^{\text{I}}$ varia de acordo com os compostos especificamente adsorvidos, aumentando com o aumento na concentração de PPC em soluções aquosas de PPC contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH. Elevados graus de bloqueio foram encontrados para a adsorção específica em solução de PPC 5 x 10⁻⁶ M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH (M2) em menores potenciais positivos onde ocorre a dessorção de hidrogênio (veja dados na Tabela 3.1.1). Neste caso, usando-se os valores da fração de recobrimento interfacial ($\theta_{\text{ads comp}}^{\text{I}}$), assume-se que 26% e 20% dos sítios para adsorção de hidrogênio são bloqueados por AH e PPC adsorvidos especificamente, respectivamente, quando estes compostos são adsorvidos individualmente. Por outro lado, na adsorção específica sequencial de AH-PPC, assume-se que AH adsorvido especificamente predomina (26%), visto que o valor de $\theta_{\text{ads comp}}^{\text{I}}$ é similar a aquele obtido quando AH é adsorvido individualmente e AH é o primeiro composto usado para adsorção nesta sequência, enquanto que na adsorção específica sequencial de PPC-AH, PPC e AH bloqueiam 20% e 2% (co-adsorção) dos sítios para adsorção de hidrogênio, respectivamente, com base no pressuposto que PPC, como o primeiro composto usado para adsorção nesta sequência, deveria fornecer um valor (20% de fração de recobrimento interfacial, $\theta_{\text{ads comp}}^{\text{I}}$) similar ao obtido para PPC quando este composto é individualmente adsorvido, com a diferença em $\theta_{\text{ads comp}}^{\text{I}}$ (2%) sendo atribuída à fração de recobrimento interfacial por AH. No caso de soluções aquosas contendo ambos AH e PPC, 26% e 12% dos sítios foram bloqueados, respectivamente, pelas adsorções específicas de AH e PPC de uma solução de PPC

5×10^{-6} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M2). Aqui, assumiu-se que o valor para AH (26% da fração de recobrimento interfacial, $\theta_{ads\ comp}^I$) seria similar ao obtido para AH quando este composto foi individualmente adsorvido, com a diferença em $\theta_{ads\ comp}^I$ sendo atribuída à fração de recobrimento interfacial por PPC. Para elevadas concentrações de PPC nestas soluções, co-adsorção de AH pode ser menor do que 26%, embora não tenha sido possível quantificar isto. Este comportamento foi observado durante a co-adsorção em soluções aquosas de PPC contendo AH (veja Seção 3.1.1). Naturalmente, assumiu-se que os valores de $\theta_{ads\ comp}^I$ são adicionados quando PPC e AH são adsorvidos sequencialmente ou em soluções contendo ambos os compostos.

Tabela 3.1.1. Frações de recobrimento interfacial estimadas dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.1.2 e 3.1.3.

Interface	θ_H^I	$\theta_{ads\ comp}^I$	$\theta_{ads\ comp}^{III}$
Pt pura	1,00	0	0
Pt/AH	0,74	0,26	0,13
Pt/PPC	0,80	0,20	0,31
Pt/AH/PPC	0,74	0,26	0,19
Pt/PPC/AH	0,78	0,22	0,20
Pt/M1	0,71	0,29	0,19
Pt/M2	0,62	0,38	0,48
Pt/M3	0,72	0,28	0,55
Pt/M4	0,72	0,28	0,60
Pt/M5	0,70	0,30	0,61

O bloqueio dos sítios ativos por PPC e AH especificamente adsorvidos foi mais efetivo, atingindo 61%, em elevados potenciais positivos onde ocorre a formação de óxido, no caso das soluções aquosas onde a concentração de PPC é aumentada em relação à de AH, essa última sendo mantida constante (Tabela 3.1.1). Uma característica notável é que a presença de adsorção específica de PPC sozinho em Pt é suficientemente efetivo para bloquear os sítios ativos relacionados com a formação de PtOx na região III, um fato corroborado por adsorção específica quando a concentração de PPC é aumentada em soluções aquosas de PPC

contendo AH (Tabela 3.1.1). A descrição abaixo está baseada na fração de recobrimento interfacial ($\theta_{\text{ads comp}}^{\text{III}}$) e segue o mesmo raciocínio usado no parágrafo anterior. Em elevados potenciais positivos, 13% e 31% dos sítios disponíveis para formação de óxido são bloqueados por AH e PPC adsorvidos especificamente, respectivamente, quando estes compostos são adsorvidos individualmente. Por outro lado, na adsorção específica sequencial de AH–PPC, AH adsorvido especificamente predomina (13%) sobre PPC (6%) (co-adsorção), enquanto que na adsorção específica sequencial de PPC–AH, PPC bloqueia 20% dos sítios para formação de óxido. Neste último caso se assumiu que toda a fração de recobrimento interfacial ($\theta_{\text{ads comp}}^{\text{III}}$ — bloqueio para formação de óxido), de 20%, é atribuída ao PPC, embora este valor sendo menor do que o obtido para PPC adsorvido individualmente, devido ao fato que PPC é o primeiro composto adsorvido nesta sequência. No caso das soluções aquosas contendo ambos AH e PPC, AH adsorvido especificamente bloqueia 13% dos sítios para formação de óxido, enquanto que PPC bloqueia até 48% (co-adsorção) a partir de uma solução de PPC 1×10^{-4} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M5).

3.1.3 Estudo Dos Massogramas Cíclicos De AH E PPC Adsorvidos Especificamente Em Pt

A Figura 3.1.4 ilustra o comportamento do primeiro massograma para Pt pura em H_2SO_4 0,5 M e após adsorção específica em sete diferentes soluções aquosas. Variações na massa (Δm) foram tomadas como zero no potencial inicial.

As três regiões de variação linear de massa com o aumento do potencial mostradas na Figura 3.1.4 têm sido descritas na literatura para Pt pura [46]. Na região I, para Pt pura, a variação de massa aproxima-se de 16 ng cm^{-2} em 0,3 V (varredura na direção de potencial positivo), a qual é atribuída a dessorção oxidativa de hidrogênio e sua substituição por moléculas de água [46-47]. A variação de massa na região II aproxima-se de 13 ng cm^{-2} , esta é a diferença de massa entre os potenciais de 0,8 e 0,3 V (varredura na direção de potencial positivo). A variação de

massa na região II está diretamente relacionada com a mudança na estrutura da dupla camada e, assim, depende do potencial [46,49].

Uma variação na massa ocorre na varredura em direção de potenciais negativos, sendo esta similar a que é observada na varredura na direção de potencial positivo (aumento da massa) nas regiões I e II. A variação de massa na região III, varredura na direção de potencial positivo, é bastante pronunciada, aproximando-se de 31 ng cm^{-2} , sendo a diferença na variação em massa entre os potenciais de 1,4 e 0,8 V, que se assume como a oxidação de Pt: $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PtO}_{\text{ads}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ [50]. Esta reação é irreversível, visto que as curvas de variação de massa nas varreduras em direção de potencial positivo e negativo não são coincidentes, sugerindo oxidação lenta da Pt na região III, comparada com a velocidade de redução.

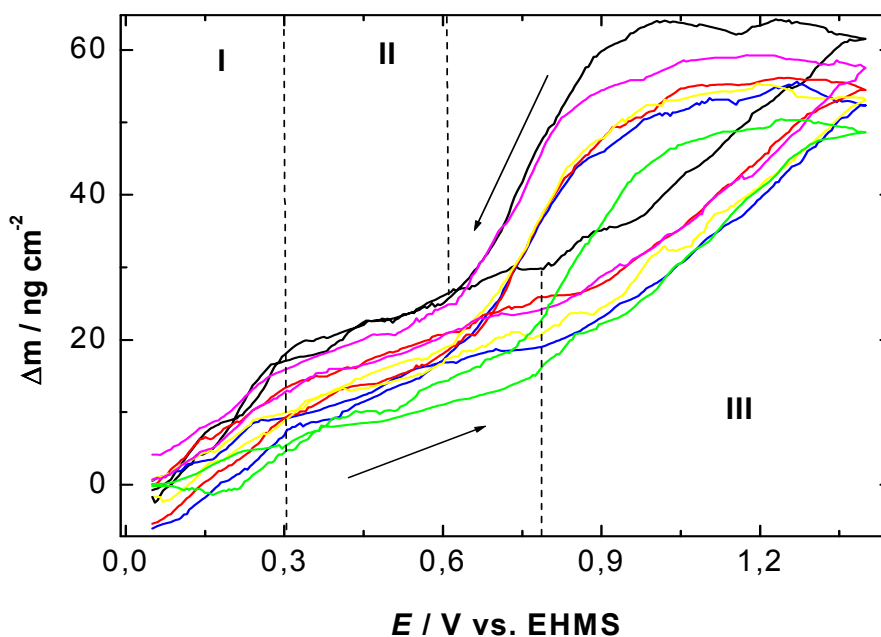


Figura 3.1.4. 1º CMs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/AH (—), (c) Pt/PPC (—), (d) Pt/AH/PPC (—), (e) Pt/PPC/AH (—), e (f) Pt/M1 (—) em H_2SO_4 0,5 M. O eletrodo de Pt foi imerso nas soluções previamente à varredura. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Com a adsorção específica de compostos em Pt, as variações de massa diminuíram em relação à Pt pura (Figura 3.1.4). Em geral, a diminuição na variação da massa é mais pronunciada para os compostos especificamente adsorvidos em uma solução de PPC 1×10^{-6} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M1) (Figura 3.1.4). Adicionalmente, a diferença para cada variação de massa entre os limites de potencial é aproximadamente $11,5 \text{ ng cm}^{-2}$ (de 0,3 a 0,8 V) e 32 ng cm^{-2} (de 0,8 a 1,4 V) em varredura na direção de potencial positivo e aproximadamente -10 ng cm^{-2} (de 0,8 a 0,4 V) em varredura na direção de potencial negativo.

Uma variação acentuada no comportamento do CM da Pt em H_2SO_4 0,5 M após adsorção específica em soluções aquosas com diferentes concentrações de PPC contendo 10 mg de carbono L^{-1} AH foi observada em relação à Pt pura (Figura 3.1.5). Em geral a variação de massa diminuiu nas três regiões, apesar de as curvas apresentarem perfis semelhantes àqueles encontrados para Pt pura. Na varredura em direção de potencial positivo, observou-se um decréscimo acentuado na variação de massa, com curvas semelhantes nas três regiões à medida que se aumenta a concentração de PPC durante a etapa de adsorção específica. Estas variações de massa são constantes para a adsorção específica em Pt em soluções de M2 para M5. Em varredura na direção de potencial negativo, similares decréscimos em massa são observados em relação a Pt pura. Com o aumento das concentrações de PPC nas soluções aquosas de adsorção específica contendo AH (M2 até M5), ocorre um aumento de duas vezes nas variações de massa (1,3 vezes para região II) com relação às variações de massa em varredura na direção de potencial positivo para as regiões I e II. Isto sugere que os processos são irreversíveis nestas duas regiões para as espécies que estão sendo adsorvidas na varredura em direções de potenciais positivos e que ocorre dessorção mínima dos compostos especificamente adsorvidos durante os primeiros massogramas cíclicos.

É importante observar que $(\Delta m / \Delta m^{\text{branco}})_{0,3\text{V}}$ (Tabela 3.1.2) diminuiu significativamente para os compostos adsorvidos especificamente em Pt. Os valores de $((\Delta m^{\text{branco}} - \Delta m) / \Delta m^{\text{branco}})_{0,3\text{V}}$ (Tabela 3.1.2) são similares aqueles de $\theta_{\text{ads comp}}^{\text{I}}$ (Tabela 3.1.1), mas ligeiramente maiores em geral. Isto pode ser explicado pela influência dos compostos adsorvidos especificamente. Os valores de $((\Delta m^{\text{branco}} - \Delta m) / \Delta m^{\text{branco}})_{1,4\text{V}}$ (Tabela 3.1.2) são obtidos ao final da varredura em direção de potencial positivo. Observa-se também que a variação da massa é ligeiramente

menor na varredura em direção de potencial negativo em relação à varredura na direção de potencial positivo de 0,3 a 0,8 V, sugerindo certo grau de irreversibilidade nestas duas regiões. Isto se deve provavelmente à presença de compostos adsorvidos especificamente que são desorvidos e estas desorções são mais facilmente detectadas durante os CMs (observar que existe certo grau de variação negativa da massa ao final de alguns CMs (Figura 3.1.4)). Estes resultados são coincidentes com o comportamento das densidades de carga (Q_H^{des}) e valores de θ_H^I (Tabela 3.1.1).

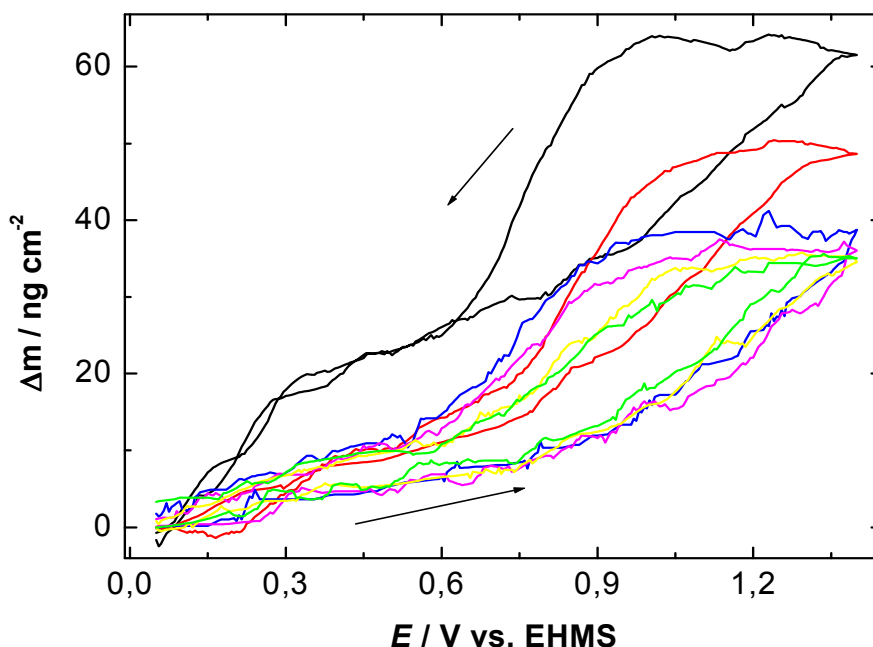


Figura 3.1.5. 1º CMs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), e (f) Pt/M5 (—) em H_2SO_4 0,5 M. As imersões do eletrodo de Pt nas soluções, de pesticida PPC contendo AH, foram realizadas previamente à varredura. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 3.1.2. Razões de variação de massa interfacial nos limites de potencial de 0,3 e 1,4 V, obtidos dos massogramas cíclicos nas Figuras 3.1.4 e 3.1.5.

Interface	Varredura em direção de potencial positivo		
	$(\Delta m/\Delta m^{\text{branco}})_{0,3 \text{ V}}$	$((\Delta m^{\text{branco}} - \Delta m)/\Delta m^{\text{branco}})_{0,3 \text{ V}}$	$((\Delta m^{\text{branco}} - \Delta m)/\Delta m^{\text{branco}})_{1,4 \text{ V}}$
Pt pura	1,00	0	0
Pt/AH	0,53	0,47	0,14
Pt/PPC	0,80	0,20	0,11
Pt/AH/PPC	0,63	0,37	0,13
Pt/PPC/AH	0,63	0,37	0,06
Pt/M1	0,33	0,67	0,21
Pt/M2	0,22	0,78	0,37
Pt/M3	0,27	0,73	0,41
Pt/M4	0,23	0,77	0,44
Pt/M5	0,23	0,77	0,42

Baseado nos dados $((\Delta m^{\text{branco}} - \Delta m)/\Delta m^{\text{branco}})_{0,3 \text{ V}}$ (Tabela 3.1.2) e seguindo o mesmo raciocínio usado na seção anterior para $\theta_{\text{ads comp}}$, foi determinado que 47% e 20% dos sítios para adsorção de hidrogênio são bloqueados por AH e PPC adsorvidos especificamente, respectivamente, quando estes compostos são adsorvidos individualmente. Por outro lado, na adsorção específica seqüencial de AH–PPC, AH adsorvido especificamente predomina (37%), enquanto que na adsorção específica seqüencial de PPC–AH, PPC e AH bloqueiam 20% e 17% (co-adsorção) dos sítios para adsorção de hidrogênio, respectivamente. No caso das soluções aquosas contendo ambos AH e PPC, 47% e 31% dos sítios são bloqueados pela adsorção específica de AH e PPC, respectivamente, a partir de uma solução de PPC $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M2). Para maiores concentrações de PPC nestas soluções, co-adsorção de AH pode ser inferior a 47%, embora não tenha sido possível quantificar isto. No caso de $((\Delta m^{\text{branco}} - \Delta m)/\Delta m^{\text{branco}})_{1,4 \text{ V}}$ (Tabela 3.1.2), 14% e 11% dos sítios para formação de óxido são bloqueados por AH e PPC adsorvidos especificamente, respectivamente, quando estes compostos são adsorvidos individualmente. Por sua vez, na adsorção específica seqüencial de AH–PPC, AH adsorvido especificamente predomina (13%), enquanto que na adsorção específica seqüencial de PPC–AH, PPC adsorvido especificamente bloqueia 6% dos sítios para formação de óxido. No caso das

soluções aquosas contendo ambos AH e PPC, 14% dos sítios são bloqueados pela adsorção específica de AH, enquanto que aqueles bloqueados por PPC aumentam a níveis tão elevados quanto 30% (co-adsorção) em uma solução de PPC 5×10^{-5} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M4). Assumiu-se que $(\Delta m^{\text{branco}} - \Delta m)/\Delta m^{\text{branco}}$ são adicionados quando PPC e AH são adsorvidos sequencialmente ou em soluções contendo ambos compostos.

Como proposto por Santos e colaboradores [49], é possível determinar identidades quantitativas detalhadas de hidrogênio (quando substituído por água), ânions e átomos adsorvidos na superfície da Pt usando-se a relação $\Delta m = \Delta qM/nF$ (Lei de Faraday), onde Δm é a variação da massa por unidade de área, Δq é a densidade de carga em C por unidade de área, M é a massa molar, n é o número de elétrons transferidos, e F é a constante de Faraday. A partir da relação linear de Δm vs. Δq , é possível determinar M [49]. Os valores mostrados na Tabela 3.1.3 mostram os valores de M obtidos da inclinação de Δm vs. Δq nas regiões I, II, e III descritas nas Figuras 3.1.2 e 3.1.4. Para a região I, foi assumido que a substituição de hidrogênio adsorvido/dessorvido por moléculas de água obedece o mecanismo proposto por Gloaguen e colaboradores [51]: $Pt(H) + xH_2O \rightarrow Pt(H_2O)_x + H^+ + e^-$, com $x \leq 1$. Como comentado por estes autores, no máximo uma molécula de água é substituída em cada sítio de hidrogênio [51]. A relação linear Δm vs. Δq para Pt pura obtida no presente estudo (i.e., região I) sugere um valor para M de $8,43 \text{ g mol}^{-1}$, com $n = 1$. Isto corresponde a $x \cong 0,47$ (meia monocamada de água). Detectou-se a redução em M correspondente a meia monocamada de H_2O em Pt pura para uma 0,12 monocamada de H_2O para a adsorção específica em Pt em uma solução de PPC 1×10^{-5} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M3) (Tabela 3.1.3).

Na região II, a região da dupla camada, assumiu-se que o aumento observado nos massogramas da variação da massa está associado à adsorção de moléculas de HSO_4^- na superfície da Pt [49, 52]. Os resultados descritos na Tabela 3.1.3 correspondem a valores variando entre 41 % de uma monocamada de HSO_4^- ($M = 39,84 \text{ g mol}^{-1}$ da Pt pura na região II divide-se pela massa molar do HSO_4^- , $M = 97,07$, obtendo-se 0,41 ou 41%, ou seja $39,84 \text{ g mol}^{-1}$ corresponde a 41 % de uma monocamada de HSO_4^-) e 16 % de uma monocamada de HSO_4^- ($M = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$

do Pt/M3 na região II divide-se pela massa molar do HSO_4^- , $M = 97,07$, obtendo-se 0,16 ou 16%).

Tabela 3.1.3. Variações da massa molar interfacial nas regiões I, II, e III, calculadas dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.1.2 e 3.1.3 e dos massogramas cíclicos nas Figuras 3.1.4 e 3.1.5. Razão de massa molar interfacial na região I.

Interface	$(\Delta m/\Delta q)^*(Fn) = M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$ varredura em direção de potencial positivo			$\Delta m/\Delta q^*(Fn) = M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$ varredura em direção de potencial negativo			Varredura em direção de potencial positivo $(M/M^{\text{branco}})_{\text{região I}}$
	região I	região II	região III	região I	região II	região III	
Pt pura	8,43	39,84	13,60	6,66	25,80	18,48	1,00
Pt/AH	5,70	28,52	12,60	5,27	23,44	19,12	0,68
Pt/PPC	5,84	36,72	14,44	5,70	23,24	25,04	0,69
Pt/AH/PPC	5,40	31,10	12,20	7,25	30,27	20,60	0,64
Pt/PPC/AH	6,60	37,70	14,08	4,23	19,90	19,10	0,78
Pt/M1	3,56	27,00	12,10	-0,58	21,68	34,72	0,42
Pt/M2	3,40	17,86	12,16	3,01	13,51	17,48	0,40
Pt/M3	2,10	16,00	13,94	2,16	14,33	18,74	0,24
Pt/M4	2,63	17,30	12,00	2,37	13,02	21,42	0,31
Pt/M5	3,06	22,50	12,20	0,94	9,67	19,80	0,36

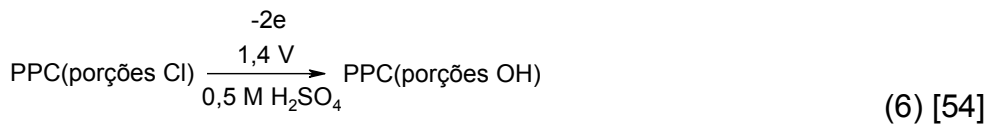
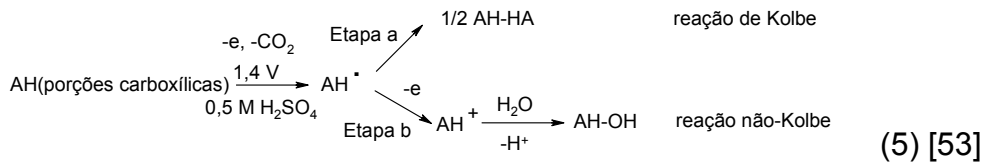
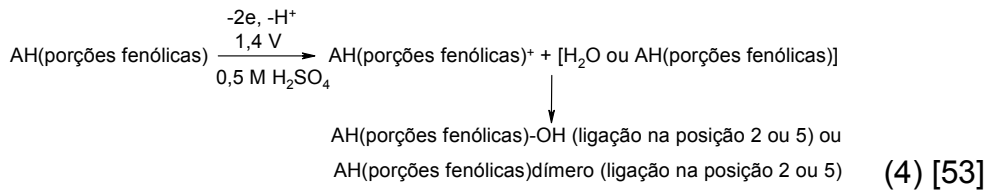
Na região III, o valor de M para Pt pura foi $13,6 \text{ g mol}^{-1}$ ($n = 2$) (Tabela 3.1.3), o qual é consistente com a oxidação de Pt como $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PtO}_{\text{ads}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ na varredura em direção de potencial positivo. De forma geral, os valores de M são menores para os compostos adsorvidos especificamente em Pt. Por exemplo, AH e PPC adsorvidos especificamente em Pt a partir de uma solução de PPC $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M4) fornece um valor de M de 12 g mol^{-1} (Tabela 3.1.3).

Nas regiões I e II, durante a varredura em direção de potencial negativo, os valores de M são significativamente menores, sendo mais perceptível na região II, comparados com os valores de M nas mesmas regiões durante a varredura na direção de potencial positivo. Na região III, durante a varredura em direção de potencial negativo, M apresenta o comportamento oposto, pois aumenta em relação

aos valores de M na varredura em direção de potencial positivo. Estes resultados são irreversíveis no processo em geral durante o qual CVs foram combinados com CMs. É provável que, em varreduras na direção de potencial negativo na região III, ocorreram tanto a perda de O após a redução de PtO quanto a perda de moléculas de água ou de HSO_4^- , influenciando assim, diretamente a região II, a qual apresenta valores menores de M . No entanto, para os compostos adsorvidos especificamente em Pt, M é maior na região III, em relação à Pt pura, ao longo da varredura em direção de potencial negativo (Tabela 3.1.3), sugerindo perda adicional de moléculas de água ou HSO_4^- que ocuparam o espaço deixado pela dessorção dos compostos adsorvidos especificamente oxidados ao longo da varredura na direção de potencial positivo. Na região I, a diferença pode ser atribuída à presença de compostos adsorvidos especificamente que são dessorvidos e essas dessorções são mais facilmente detectadas quando CV é combinado com CM, como visto no caso da adsorção específica em Pt em uma solução de PPC 1×10^{-6} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M1) ou em uma solução de PPC 1×10^{-4} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M5) (menores valores de M na região I; ver Tabela 3.1.3).

O valor de $(M/M^{\text{branco}})_{\text{região I}}$ (Tabela 3.1.3) varia de maneira similar ao $\theta_{\text{H}}^{\text{I}}$ (Tabela 3.1.1), mas com valores menores (por exemplo, 0,24), os quais podem ser explicados pela influência de compostos adsorvidos especificamente. A diminuição na razão $(M/M^{\text{branco}})_{\text{região I}}$ (Tabela 3.1.3) indica que uma menor quantidade de água ocupou sítios destinados a adsorção de hidrogênio em Pt, devido a uma maior quantidade de compostos adsorvidos especificamente na superfície da Pt quando a concentração de PPC é ampliada nas soluções aquosas de PPC contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH.

A evidência de que M em geral diminuí na região III (varredura na direção de potencial positivo — menor formação de PtOx) e subsequentemente aumenta (varredura na direção de potencial negativo — redução de PtOx e perda de maior quantidade de moléculas de água ou de HSO_4^-) para compostos adsorvidos especificamente em Pt em relação à Pt pura sugere a oxidação de certas quantidades de AH e/ou PPC ao longo da varredura na direção de potencial positivo. Como a oxidação de Pt na região III envolve $2e^-$, propõe-se o seguinte mecanismo para a oxidação de AH e PPC:



Nota importante: não se está assumindo que os 2 elétrons são necessariamente removidos em uma única etapa.

Medidas de CV e CM podem ser combinadas para se estimar a quantidade de compostos especificamente adsorvidos na superfície da Pt, como sugerido por Gonzalez-Peña e colaboradores [46]. Isto pode ser realizado usando-se as variações de massa ao final da região I (próximo de 0,30 V) juntamente com a variedade de situações representadas nas Figuras 3.1.4 e 3.1.5. O potencial de 0,30 V foi escolhido porque neste potencial a dessorção anódica do hidrogênio é completa e o hidrogênio dessorvido é substituído por moléculas de água [55]. Neste caso, $\theta_{\text{H}}^{\text{I}}$ (Tabela 3.1.1) é igual a $\theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}}$. A correção da variação da massa ($\Delta m_{0,30 \text{ V}}^*$) para levar em conta a variação no nível de água que substitui hidrogênio dessorvido é obtida pela multiplicação de $\theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}}$ por $\Delta m_{0,30 \text{ V}}^{\text{branco}}$ (16,8 ng cm⁻²) (Tabela 3.1.4) e subtraindo este produto do valor de variação de massa correspondendo ao fim da região I:

$$\Delta m_{0,30 \text{ V}}^* = (\theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}} \times \Delta m_{0,30 \text{ V}}^{\text{branco}}) - \Delta m_{0,30 \text{ V}} \quad (7)$$

O número de moléculas adsorvidas (quer por meio de alguns de seus grupos funcionais ou por meio do sistema de ligação π) por unidade de área nessa região de potencial, $N_{\text{comp}}^{0,30\text{V}}$, pode ser estimado a partir da relação:

$$N_{\text{comp}}^{0,30\text{V}} = (\Delta m_{0,30\text{V}}^*) (N_A / MW_{\text{comp}}) \quad (8)$$

onde N_A é o número de Avogadro, MW_{comp} é a massa molecular dos compostos adsorvidos especificamente (AH \cong 10 000 g mol⁻¹ [56] e PPC = 342,22 g mol⁻¹). Os resultados deste cálculo são fornecidos na Tabela 3.1.4.

Um ponto importante é que o cálculo das variações da massa usando a equação Z-Match para AH adsorvido especificamente na superfície de Pt e assumindo as mesmas aproximações descritas na seção 3.1.1 resultou em valores e curvas idênticas ao perfil obtido usando a equação de Sauerbrey (curva *b*, Figura 3.1.4), validando o uso desta equação (8). A massa molecular de AH foi usada para a adsorção específica deste composto em Pt em soluções aquosas de AH sozinho e para a adsorção sequencial de AH-PPC, ao passo que a massa molecular de PPC foi usada para a adsorção específica em Pt em soluções aquosas de PPC sozinho. Nos outros casos, foi assumido a ocorrência de co-adsorção, adicionando assim os valores $\Delta m_{0,30\text{V}}^*$ para AH e PPC mostrados na Tabela 3.1.4, de acordo com o mesmo raciocínio utilizado na seção anterior para $\theta_{\text{ads comp}}$.

Os valores calculados apresentados na Tabela 3.1.4 indicam que o número de moléculas de PPC adsorvidas especificamente na superfície da Pt aumentou quando a adsorção específica foi realizada em soluções aquosas contendo ambos PPC e AH. O maior número de moléculas de PPC adsorvidas especificamente em Pt ocorreu em uma solução de PPC 5×10^{-5} M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH (M4) (Tabela 3.1.4). Assumindo que o raio hidrodinâmico da molécula de AH é 7 nm [57], é possível calcular que $2,02 \times 10^{11}$ moléculas de AH (Tabela 3.1.4) ocupará 0,31 cm², sugerindo uma baixa cobertura na superfície da Pt.

Tabela 3.1.4. Recobrimentos superficiais estimados dos voltamogramas cíclicos (varredura de potencial de 0,05 a 0,38 V vs. EHMS) nas Figuras 3.1.2 e 3.1.3 e das variações de massa corrigidas de acordo com as variações de massa a 0,3 V em varredura na direção de potencial positivo nas Figuras 3.1.4 e 3.1.5.

Interface	$\Delta m_{0,3V}^*$ (ng cm ⁻²)	$N_{comp}^{0,3V}$ (x 10 ⁻¹¹ moléculas cm ⁻²)	
		AH	PPC
Pt pura	-	-	-
Pt/AH	3,44	2,02	-
Pt/PPC	0,20	-	3,64
Pt/AH/PPC	1,82	1,01	-
Pt/PPC/AH	2,63	1,42	3,64
Pt/M1	6,50	2,02	53,44
Pt/M2	6,80	2,02	58,70
Pt/M3	7,70	2,02	74,90
Pt/M4	8,30	2,02	85,42
Pt/M5	7,90	2,02	78,34

Também é de grande valor comparar o número de moléculas adsorvidas por cm² durante a adsorção específica em Pt (Figura 3.1.1A) com o número de moléculas adsorvidas por cm² obtido após a adsorção específica sobre esta superfície (Tabela 3.1.4). Considerando-se os menores valores de variação da massa (113,4 ng cm⁻²) durante a adsorção específica em soluções aquosas de AH (Figura 1A), o número de moléculas adsorvidas por cm² foi de 6,82 x 10¹² — ou seja, 34 vezes tantas moléculas por cm² quanto aquelas que permanecem na superfície da Pt após a lavagem com água (Tabela 3.1.4). Considerando também o menor valor da variação da massa (97,2 ng cm⁻²), no limite final de tempo, durante a adsorção específica em soluções aquosas de PPC (Figura 3.1.1A), o número de moléculas adsorvidas por cm² foi de 1,71 x 10¹⁴, ou 470 vezes tantas moléculas por cm² quanto aquelas que permanecem na superfície da Pt após a lavagem com água (Tabela 3.1.4). Estas comparações corroboram o fato de que o número de moléculas adsorvidas por cm² restante em Pt após a lavagem é baixa. Somente as moléculas fortemente adsorvidas permanecem na superfície da Pt.

A fim de verificar a consistência dos resultados apresentados até agora, foram realizados experimentos de CV e de CM iniciando a varredura de potencial em 0,9 V em direção de potencial negativo (Figura 3.1.6) e foi detectado um comportamento (densidades de corrente e as variações de massa) semelhante ao descrito nas Figuras 3.1.2 e 3.1.4. Os mesmos comportamentos foram observados nas situações descritas nas Figuras 3.1.2 a 3.1.5 (dados não mostrados).

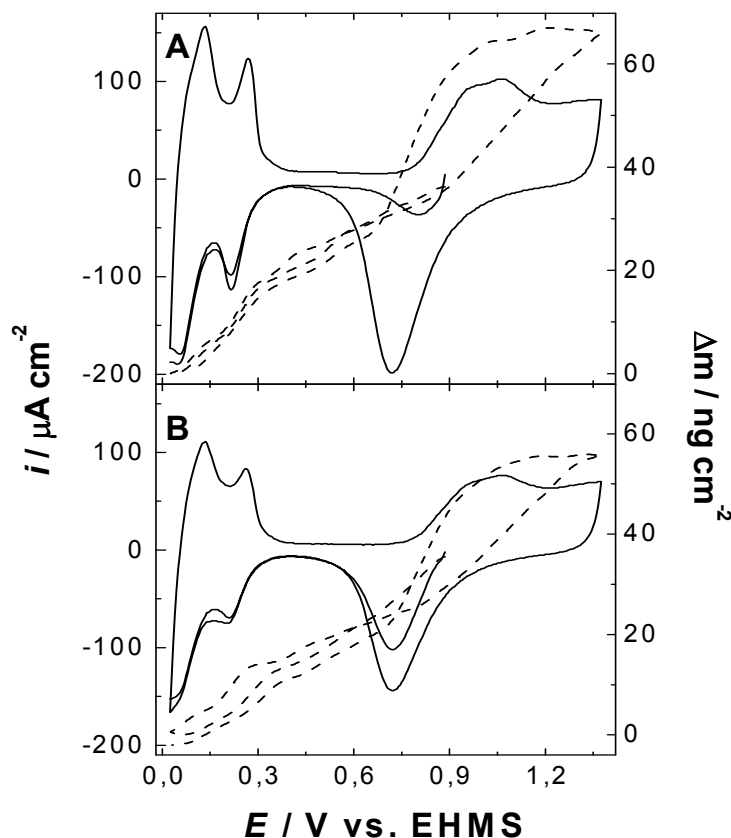


Figura 3.1.6. A: (a) 1º CV (—) e (b) 1º CM (---) para Pt em H₂SO₄ 0,5 M. B: (a) 1º CV (—) e (b) 1º CM (---) para Pt em H₂SO₄ 0,5 M, após adsorção específica em solução de PPC 1 x 10⁻⁶ M (S2). A superfície do eletrodo modificado foi lavada com água (5 vezes) antes das aquisições dos CV e CM. As varreduras foram iniciadas em 0,9 V vs. EHMS em direção de potencial negativo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Estes resultados confirmam que os processos de dessorção que ocorrem no intervalo de potencial de E_{oc} (0,9 V) até 0,05 V não afetam os resultados atribuídos ao efeito de compostos adsorvidos especificamente na superfície de Pt, pois os

resultados são os mesmos que os obtidos quando se inicia a varredura de potencial em 0,05 V. Continuando a verificação de consistência, foram conduzidos experimentos CV e CM em Pt pura e Pt adsorvida especificamente com água apenas, e ambos os eletrodos foram lavados com água e transferidos para uma solução de H₂SO₄ 0,5 M. O comportamento semelhante em ambas as situações (Figura 3.1.7) exclui a possibilidade de contaminação da superfície do eletrodo durante, por exemplo, a transferência para a solução de H₂SO₄ 0,5 M, que poderia ser atribuída aos efeitos já descritos.

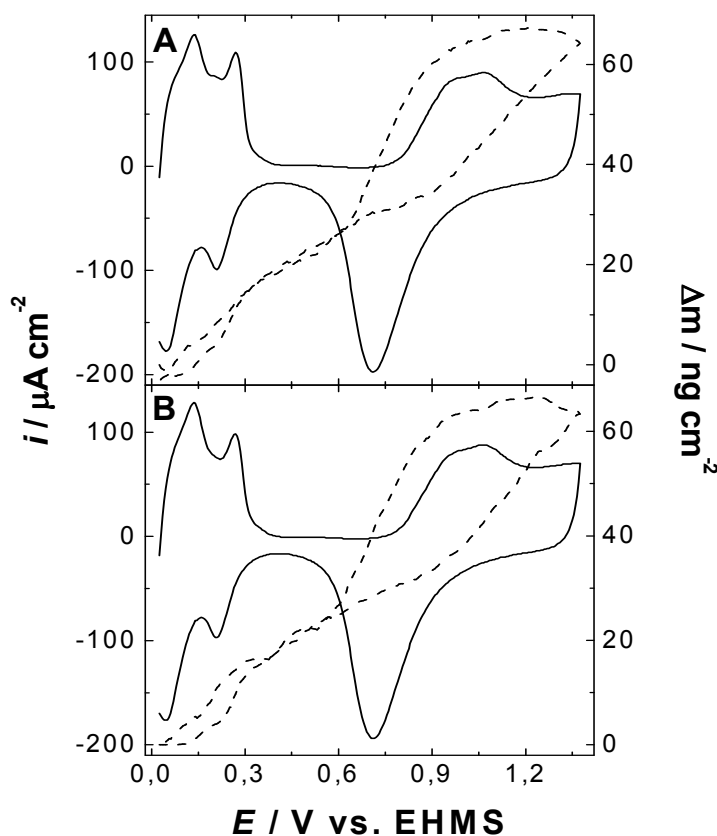


Figura 3.1.7. A: (a) 1º CV (—) e (b) 1º CM (– –) para Pt em H₂SO₄ 0,5 M. B: (a) 1º CV(—) e (b) 1º CM (– –) para Pt em H₂SO₄ 0,5 M, após adsorção específica em água. A superfície do eletrodo modificado foi lavada com água (5 vezes) antes das aquisições CV e CM. As varreduras iniciaram em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

3.1.4 Estudo Das Variações De Massa Durante A Adsorção Específica De AH E PPC Em Um Filme PtO

A figura 3.1.8 mostra o comportamento das variações de massa em um filme PtO durante adsorção específica em diferentes soluções aquosas. As variações de massa foram calculadas subtraindo-se as variações em massa que ocorrem no filme PtO em contato com cada solução aquosa, da massa do filme PtO mantido em contato apenas com a água.

Um aumento assintótico da massa com o tempo ficou evidente em todas as situações de adsorção específica até 200 s, depois deste ponto o aumento de massa tornou-se menos pronunciado. A adsorção específica dos compostos foi mais rápida no filme PtO do que sobre o eletrodo Pt (ver Figuras 3.1.1 e 3.1.8). O aumento em massa não foi muito maior para soluções aquosas de AH do que para soluções aquosas de PPC durante a adsorção específica de moléculas no filme PtO. O maior valor de massa encontrado, no limite final de tempo, foi de 85 ng cm^{-2} para a adsorção específica de AH de uma solução S1 (Figura 3.1.8A). O número de moléculas de AH adsorvidas especificamente em filme PtO foi menor do que o de moléculas de PPC, visto que AH tem uma massa molecular muito maior do que PPC mas suas variações de massa não diferem consideravelmente durante a adsorção específica (ver curvas *a* e *b*, Figura 3.1.8A).

Em adição, os experimentos conduzidos nas sequências de adsorção (curvas *c-f*, Figura 3.1.8A) revelaram um aumento em massa intermediária entre as massas de AH e PPC separadamente adsorvidos, uma característica que pode ser atribuída à co-adsorção de AH e PPC. No caso da adsorção específica em soluções aquosas de PPC contendo AH, a variação máxima de massa ($131,6 \text{ ng cm}^{-2}$), no limite final de tempo, foi obtida com uma solução de PPC $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M2) (Figura 3.1.8B). Além disso, o número de moléculas de PPC co-adsorvidas pode ser maior que o das moléculas de AH — um aumento em massa com o aumento da concentração de PPC (Figura 3.1.8B). O decréscimo em massa em concentrações maiores do que a solução de PPC $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M2) (Figura 3.1.8B) pode ser atribuído a adsorção de um maior número de moléculas de PPC do que de moléculas de AH. O número de moléculas adsorvidas de AH pode ser considerado constante para soluções até M2,

considerando que em concentrações superiores de PPC o número de moléculas adsorvidas de AH diminuiu (ver variações em massa nas curvas c-e, Figura 3.1.8B, as quais são menores do que a descrita pela curva a, Figura 3.1.8B, que também se supõe descrever a co-adsorção de AH e PPC). A massa aumenta novamente (compare as curvas e e d com c, Figura 3.1.1B), fornecendo credibilidade à idéia de que menos moléculas de AH são adsorvidas nestes três casos.

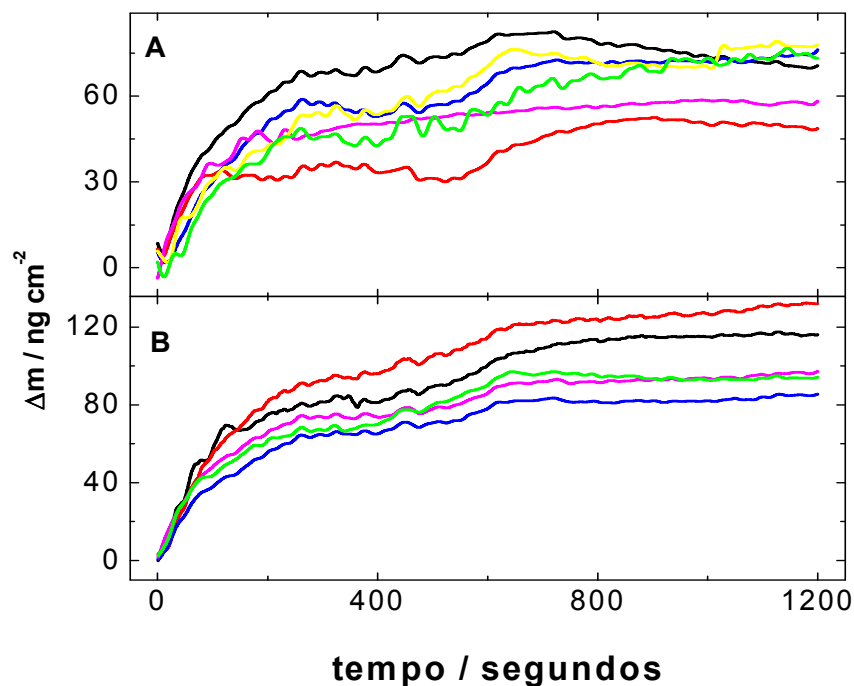


Figura 3.1.8. A: Variações de massa vs. tempo em eletrodo de filme PtO durante a adsorção específica de soluções: (a) solução de AH 10 mg C L^{-1} (S1) (—); (b) solução de PPC $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (S2) (—); (c) solução de AH 10 mg C L^{-1} (S1) (—); (d) solução de PPC $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (S2) (—) após adsorção específica na solução de AH 10 mg C L^{-1} (curva c), lavagem do eletrodo com água em abundância entre as imersões; (e) solução de PPC $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (S2) (—); (f) solução de AH 10 mg C L^{-1} (S1) (—) após adsorção específica na solução de PPC $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (curva e). **B:** Variações de massa vs. tempo em eletrodo de filme PtO durante a adsorção específica de soluções de pesticida PPC contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH nas seguintes concentrações: (a) PPC $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (M1) (—); (b) PPC $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ (M2) (—); (c) PPC $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ (M3) (—); (d) PPC $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ (M4) (—); (e) PPC $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (M5) (—).

3.1.5 Voltametrias Cíclicas Para AH E PPC Adsorvidos Especificamente Em Filme PtO

A figura 3.1.9 apresenta o comportamento do primeiro ciclo voltamétrico para o filme PtO puro em H₂SO₄ 0,5 M e após a adsorção específica nas diferentes soluções aquosas.

Inicialmente, foram detectadas densidades de corrente significativamente menores, bem como diferentes curvas em relação a Pt, devido à presença de um filme PtO (compare Figuras 3.1.2 e 3.1.9). Adicionalmente, para os diferentes compostos adsorvidos especificamente, isoladamente ou em combinação, as diferenças nas densidades de corrente em relação a um filme PtO puro foram detectadas, mas essas diferenças não foram tão significativas. As principais diferenças na varredura em direção a potencial positivo foram (a) a presença de densidades de correntes negativas na região de potencial entre 0,75 e 0,84 V, (b) densidades de correntes elevadas na região de potencial entre 0,84 e 1,08 V, e (c) menores densidades de correntes na região de potencial entre 1,08 e 1,4 V. De forma geral, maiores densidades de correntes negativas ocorreram na região de potencial entre 1,1 e 0,75 V na varredura em direção a potencial negativo. Essas diferenças não foram tão pronunciadas para a adsorção específica em uma solução de PPC 1×10^{-6} M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH (M1) (Figura 3.1.9).

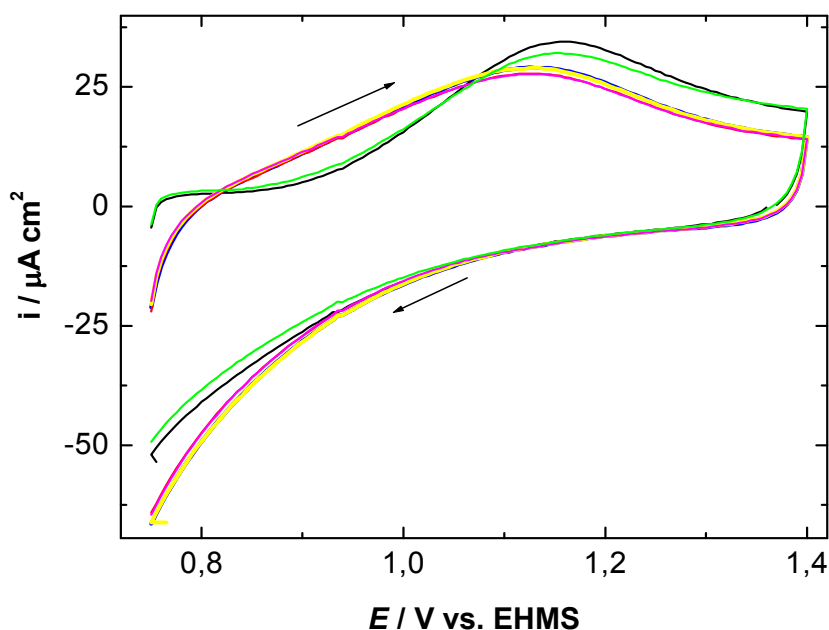


Figura 3.1.9. 1º CVs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/AH (—), (c) PtO/PPC (—), (d) PtO/AH/PPC (—), (e) PtO/PPC/AH (—), e (f) PtO/M1 (M1- solução de PPC 1×10^{-6} M contendo $10 \text{ mg de carbono L}^{-1}$ de AH) em solução de H_2SO_4 0,5 M. A imersão do eletrodo de Pt nas soluções, de pesticida PPC e AH, ocorreram previamente à varredura. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 3.1.10 mostra o comportamento do primeiro ciclo voltamétrico para o filme PtO puro em H_2SO_4 0,5 M e após a adsorção específica em soluções aquosas contendo diferentes concentrações de PPC e $10 \text{ mg de carbono L}^{-1}$ AH. Na varredura em direção de potencial positivo, as densidades de corrente foram um pouco mais elevadas na região de potencial entre 0,8 e 0,98 V e um pouco menores na região de potencial entre 0,98 e 1,4 V. Este comportamento visto nas curvas em geral é modificado quando a concentração de PPC é aumentada para a adsorção específica em soluções aquosas contendo $10 \text{ mg de carbono L}^{-1}$ AH. Esta comparação é feita em relação ao filme de óxido PtO puro.

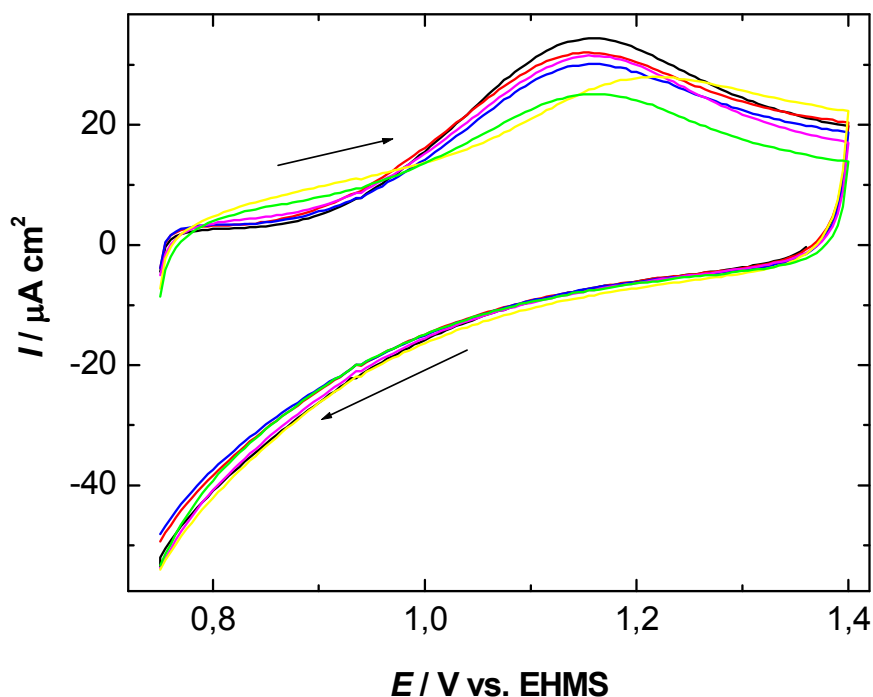


Figura 3.1.10. 1º CVs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/M1 (—), (c) PtO/M2 (—), (d) PtO/M3 (—), (e) PtO/M4 (—), e (f) PtO/M5 (—) em solução de H_2SO_4 0,5 M. A imersão nas soluções, de pesticida PPC contendo AH, ocorreram previamente à varredura. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Os resultados apresentados na Tabela 3.1.5 indicam que $\theta_{\text{PtO}_{\text{oxd}}}$ varia de acordo com os compostos adsorvidos especificamente, diminuindo com o aumento da concentração de PPC em soluções aquosas contendo $10 \text{ mg de carbono L}^{-1} \text{ AH}$. Ademais, $\theta_{\text{comp PtO}_{\text{oxd}}}$ varia de acordo com os compostos adsorvidos especificamente, aumentando com o aumento da concentração de PPC em uma solução aquosa contendo $10 \text{ mg de carbono L}^{-1} \text{ AH}$. Níveis elevados de bloqueio, de até 21%, foram encontrados para a adsorção específica em uma solução M5. Os sítios ativos bloqueados na varredura na direção de potencial positivo também foram em maior número para a adsorção específica em solução S2 (solução de PPC $1 \times 10^{-6} \text{ M}$) e para a sequência de adsorção específica na solução S2 seguida por adsorção específica em uma solução S1 (solução de AH 10 mg C L^{-1}). Neste caso (varredura na direção de potencial positivo), usando os valores da fração de recobrimento

interfacial ($\theta_{cmp PtO_{oxd}}$) e seguindo o mesmo raciocínio adotado na seção 3.1.2 para $\theta_{ads comp}$, 6% e 10% dos sítios para a formação de óxido são bloqueados por AH e PPC adsorvidos especificamente, respectivamente, quando estes compostos são adsorvidos individualmente. Por sua vez, na adsorção específica sequencial de AH–PPC, AH adsorvido especificamente predomina (6%), ao passo que na adsorção específica sequencial de PPC–AH, PPC adsorvido especificamente bloqueia 9% dos sítios. No caso das soluções aquosas contendo ambos AH e PPC, 6% e 2% dos sítios foram bloqueados pela adsorção específica de AH e PPC, respectivamente, em uma solução PPC 5×10^{-6} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M2), enquanto que 6% e 15% são bloqueados, respectivamente, em uma solução de PPC 1×10^{-4} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M5).

Tabela 3.1.5. Frações de recobrimento interfacial estimadas dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.1.9 e 3.1.10.

Interface	$\theta_{PtO_{oxd}}$	$\theta_{cmp PtO_{oxd}}$	$\theta_{cmp PtO_{red}}$
PtO pura	1,00	0	0
PtO/AH	0,94	0,06	0,09
PtO/PPC	0,90	0,10	0,06
PtO/AH/PPC	0,94	0,06	0,09
PtO/PPC/AH	0,91	0,09	0,07
PtO/M1	0,94	0,06	0,01
PtO/M2	0,92	0,08	0,08
PtO/M3	0,93	0,07	0,03
PtO/M4	0,93	0,07	0,03
PtO/M5	0,79	0,21	0,06

Os sítios ativos bloqueados na varredura na direção de potencial negativo são mais numerosos para a adsorção específica em solução S1, para a adsorção específica sequencial em solução S1 (solução de AH 10 mg C L^{-1}) seguida pela adsorção específica em solução S2 (solução de PPC 1×10^{-6} M), e para a adsorção específica em solução M2 (solução PPC 5×10^{-6} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH). Neste caso (varredura na direção de potencial negativo), usando-se os valores de fração de recobrimento interfacial ($\theta_{cmp PtO_{red}}$), 9% e 6% dos sítios para formação de óxido são bloqueados por AH e PPC adsorvidos especificamente,

respectivamente, quando estes compostos são adsorvidos individualmente. Por outro lado, na adsorção específica sequencial de AH–PPC, AH adsorvido especificamente predomina (9%), ao passo que na adsorção específica sequencial de PPC–AH, PPC bloqueia 6% dos sítios. No caso das soluções aquosas contendo ambos AH e PPC, 1% dos sítios são bloqueados por AH adsorvido especificamente, enquanto que aqueles bloqueados por PPC aumentam para 7% (co-adsorção) em uma solução M2.

3.1.6 Estudo Dos Massogramas Cíclicos De AH E PPC Adsorvidos Especificamente Em Um Filme PtO

A Figura 3.1.11 ilustra o comportamento do primeiro CM para o filme PtO puro em H_2SO_4 0,5 M e após a adsorção específica nas diferentes soluções aquosas. Variações em massa foram tomadas como zero no potencial inicial.

Na varredura na direção de potencial positivo um aumento na variação de massa ocorre após 0,96 V para o filme PtO puro. Quando a varredura de potencial é invertida, uma diminuição na variação da massa é observada após o mesmo potencial. A perda mais eficaz de massa (variação de massa negativa) foi observada para PPC ou AH adsorvidos especificamente, dependendo da solução de adsorção considerada. No entanto, um similar, embora menos pronunciado, comportamento (variação de massa negativa) foi também observado para a adsorção específica em solução S1 seguida pela adsorção específica em uma solução S2 e para adsorção específica em uma solução M1. Esta variação de massa negativa é provavelmente causada pela dessorção de compostos especificamente adsorvidos oxidados durante a varredura em potencial positivo. Na varredura em direção de potencial negativo, uma variação menor de massa é observada em relação ao filme PtO puro. Esta variação se mantém constante até 0,96 V, decrescendo em seguida.

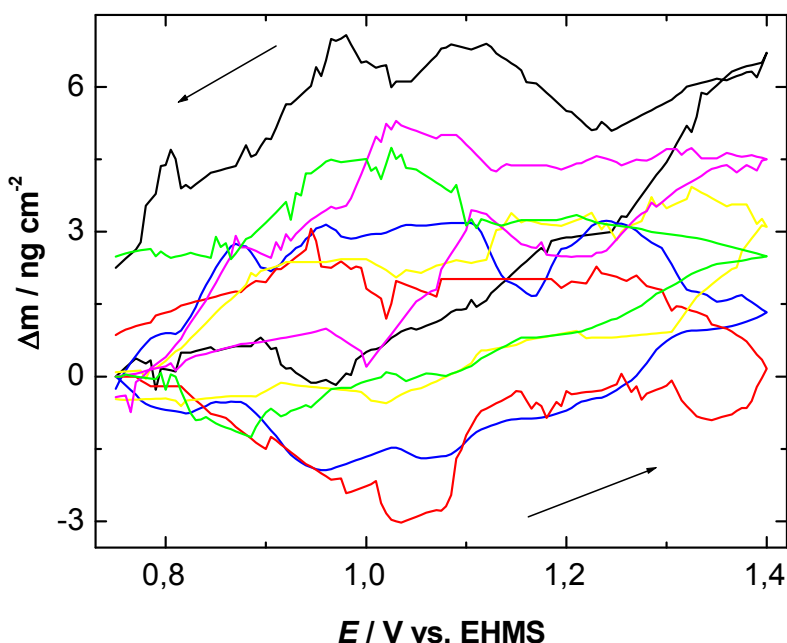


Figura 3.1.11. 1º CMs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/AH (—), (c) PtO/PPC (—), (d) PtO/AH/PPC (—), (e) PtO/PPC/AH (—), e (f) PtO/M1 (—) em solução de H_2SO_4 0,5 M. O eletrodo com filme PtO foi imerso nas soluções, de PPC e AH, previamente à varredura. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Para as adsorções específicas em soluções aquosas com diferentes concentrações de PPC contendo $10 \text{ mg de carbono L}^{-1}$ de AH (Figura 3.1.12), comportamentos similares aqueles para filme PtO puro foram observados. No entanto, uma variação menor de massa na varredura em direção de potencial positivo foi detectada, a qual se manteve constante até 1,0 V. Além deste potencial, um aumento na variação da massa ocorre, e na varredura em direção de potencial negativo a variação da massa permanece constante, com um decréscimo ocorrendo abaixo do potencial de 0,96 V. O aumento da variação da massa na varredura em direção de potencial positivo é provavelmente devido à produção adicional do filme PtO, enquanto que a diminuição da variação da massa na varredura em direção de potencial negativo é provavelmente causada pela redução do filme PtO formado adicionalmente.

Uma diminuição na variação da massa foi detectada ao final da varredura em direção de potencial positivo, principalmente para os compostos adsorvidos especificamente em soluções aquosas tais como AH e PPC, que parecem ser oxidados ao longo desta varredura de potencial (Figura 3.1.11). Ao final da varredura em direção de potencial negativo, a variação de massa é pequena (próximo de zero) para alguns compostos adsorvidos especificamente, sugerindo que alguns compostos adsorvidos foram perdidos enquanto sofriam oxidação eletroquímica durante o primeiro CM, uma vez que a formação adicional de filme PtO não foi reversível. Está se assumindo que a oxidação eletroquímica ocorre de acordo com as equações (4)-(6).

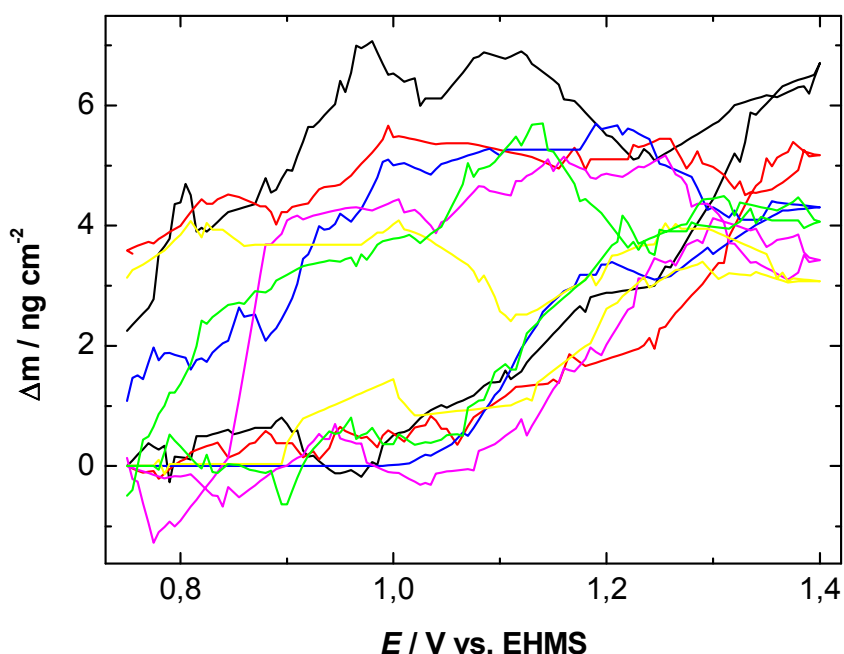


Figura 3.1.12. 1º CMs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/M1 (—), (c) PtO/M2 (—), (d) PtO/M3 (—), (e) PtO/M4 (—), e (f) PtO/M5 (—) em solução de H_2SO_4 0.5 M. O eletrodo com filme PtO foi imerso nas soluções, de pesticida PPC contendo AH, previamente à varredura. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Para o filme PtO puro, a variação da massa não diminui a zero na varredura em direção de potencial negativo (Figura 3.1.11). Para a adsorção específica em filme PtO em soluções aquosas contendo diferentes concentrações de PPC e 10 mg

de carbono L⁻¹ de AH (Figura 3.1.12), um decréscimo na variação da massa ao final da varredura em direção de potencial positivo pôde ser detectado em relação ao filme de PtO puro quando a concentração de PPC é aumentada (Figura 3.1.12). As variações de massa próximas de zero ao final da varredura em direção de potencial negativo sugerem uma perda de compostos adsorvidos especificamente durante o primeiro CM em determinadas concentrações de PPC em soluções aquosas contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH. As massas molares obtidas para a varredura em direção de potencial positivo correspondem aproximadamente à formação de um filme PtO, corroborando assim sua formação. As massas molares obtidas para a varredura em direção de potencial negativo são inferiores as obtidas para varredura em direção de potencial positivo, essa observação confirma a irreversibilidade da redução do novo filme PtO formado nesta região de potencial.

A Tabela 3.1.6 reporta as variações de massa corrigidas para adsorção de oxigênio ao final da varredura em direção de potencial positivo. Um decréscimo foi observado nas variações de massa corrigida para as várias situações e sequências de adsorção específica em soluções aquosas em filme PtO. Entretanto, o fato de que os compostos adsorvidos especificamente têm diferentes massas molares, resulta em geral em um número menor de moléculas por cm² para a adsorção específica em solução S1 e em um número em geral maior de moléculas por cm² para a adsorção específica em solução S2. Para a adsorção específica em soluções aquosas com diferentes concentrações de PPC contendo 10 mg de carbono L⁻¹ AH (Tabela 3.1.6), as variações de massa corrigidas para adsorção de oxigênio ao final da varredura em direção de potencial positivo aumentaram quando a concentração de PPC foi elevada em soluções aquosas de PPC contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH, com exceção da solução M5 (Tabela 3.1.6).

Para calcular o número de moléculas adsorvidas por unidade de área superficial (equação 8) foi usado a massa molecular de AH quando a substância contida na solução aquosa para adsorção específica em filme PtO foi apenas AH, e também para a adsorção sequencial de AH-PPC e para a solução S1. A massa molecular de PPC foi usada quando a solução aquosa para adsorção específica em filme PtO continha apenas PPC. Os outros casos foram considerados situações de co-adsorção, para o qual foram adicionados os valores de $\Delta m_{0,30} v^*$ para AH e PPC apresentados na tabela 3.1.6, como na seção 3.1.3.

Os valores calculados apresentados na tabela 3.1.6 indicam que o número de moléculas adsorvidas especificamente de PPC é maior quando a adsorção específica sobre o filme PtO é conduzida em soluções aquosas contendo apenas PPC. O número de moléculas de PPC adsorvidas em filme PtO aumenta quando a adsorção específica é conduzida em soluções contendo ambos PPC e AH e a concentração de PPC nestas soluções é aumentada (com exceção da solução M5; ver Tabela 3.1.6). Este comportamento pode ser atribuído a co-adsorção de AH e PPC, a qual afeta as quantidades de AH e PPC adsorvidas quando a concentração de PPC é muito alta.

Tabela 3.1.6. Recobrimentos superficiais estimados dos voltamogramas cíclicos (varredura de potencial de 0,75 a 1,4 V vs. EHMS) nas Figuras 3.1.9 e 3.1.10 e variações de massa corrigidas de acordo com as variações de massa obtidas ao final da varredura em direção de potencial positivo nas Figuras 3.1.11 e 3.1.12.

Interface	$\Delta m_{1,4V}^*$ (ng cm ⁻²)	$N_{comp}^{1,4V}$ (x 10 ⁻¹¹ moléculas cm ⁻²)	
		AH	PPC
Pt pura	-	-	-
PtO/AH	4,86	3,04	-
PtO/PPC	5,87	-	103,24
PtO/AH/PPC	3,24	2,02	-
PtO/PPC/AH	1,62	-	28,54
PtO/M1	1,01	0,61	-
PtO/M2	1,82	0,61	14,17
PtO/M3	2,83	0,61	32,00
PtO/M4	3,24	0,61	39,27
PtO/M5	1,21	0,61	3,64

Comparando o número de moléculas adsorvidas por cm² durante a adsorção específica em filme PtO (Figura 3.1.8A) com o número de moléculas adsorvidas por cm² obtido após a adsorção específica neste filme (Tabela 3.1.6) e considerando o menor valor da variação de massa (85 ng cm⁻²), no limite final de tempo, durante a

adsorção específica em soluções aquosas de AH (Figura 3.1.8A), o número de moléculas adsorvidas por cm^2 foi de $5,12 \times 10^{12}$, ou 17 vezes mais moléculas por cm^2 do que aquelas que permanecem no filme PtO após lavagem com água (Tabela 3.1.6). Também, considerando o valor mais baixo da variação de massa ($48,6 \text{ ng cm}^{-2}$), no limite final de tempo, durante a adsorção específica em soluções aquosas de PPC (Figura 3.1.8A), o número de moléculas adsorvidas por cm^2 foi de $8,54 \times 10^{13}$, ou 8,3 vezes mais moléculas por cm^2 do que aquelas que permanecem no filme PtO após lavagem com água (Tabela 3.1.6). Estas comparações corroboram o fato de que o número de moléculas adsorvidas por cm^2 que permanecem no filme PtO após a lavagem com água é pequeno. Somente as moléculas fortemente adsorvidas permanecem na superfície do filme PtO.

3.2 PARTE II: Estudos Envolvendo Ácido Húmico (AH) E Monocrotofós (MCF)

Esses estudos foram realizados seguindo os mesmos procedimentos que foram utilizados nos estudos de AH e PPC (seção 3.1). As diferenças consistem no emprego de outro pesticida, o MCF, e ao invés de H_2SO_4 0,5 M como eletrólito suporte foi usado tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M).

3.2.1 Estudo Das Variações De Massa Durante A Adsorção Específica De AH E MCF Em Pt

A Figura 3.2.1 apresenta o comportamento das variações de massa em Pt durante a adsorção específica em diferentes soluções aquosas. As variações de massa foram calculadas por subtração das variações que ocorreram na Pt em contato com as soluções, das variações de Pt em contato com água apenas.

Um aumento assintótico na massa com o tempo foi evidente em todas as situações de adsorção específica até aproximadamente 180 s, após esse ponto o aumento em massa se torna menos acentuado. O aumento de massa não foi muito maior para soluções aquosas de AH do que para soluções aquosas de MCF durante a adsorção específica de moléculas na superfície de Pt. O maior valor de massa encontrado foi 172 ng cm^{-2} , no limite final de tempo, para a adsorção específica de AH em solução aquosa subsequente a adsorção específica de MCF em solução aquosa (curva d, Figura 3.2.1A). No caso da adsorção específica de soluções aquosas de MCF contendo AH, a máxima variação de massa (105 ng cm^{-2}), no limite final de tempo, foi obtida com uma solução de MCF $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ contendo $10 \text{ mg de carbono L}^{-1}$ de AH (M3) (curva c, Figura 3.2.1B), o que foi coincidente com a adsorção em experimento similar com PPC (seção 3.2.1).

O número de moléculas de AH adsorvidas especificamente na superfície de Pt foi menor do que o de MCF, chegou-se a essa conclusão porque embora AH tenha um peso molecular maior do que o de MCF, suas variações de massa não diferiram consideravelmente durante a adsorção específica (veja curvas a e b, Figura 3.2.1A).

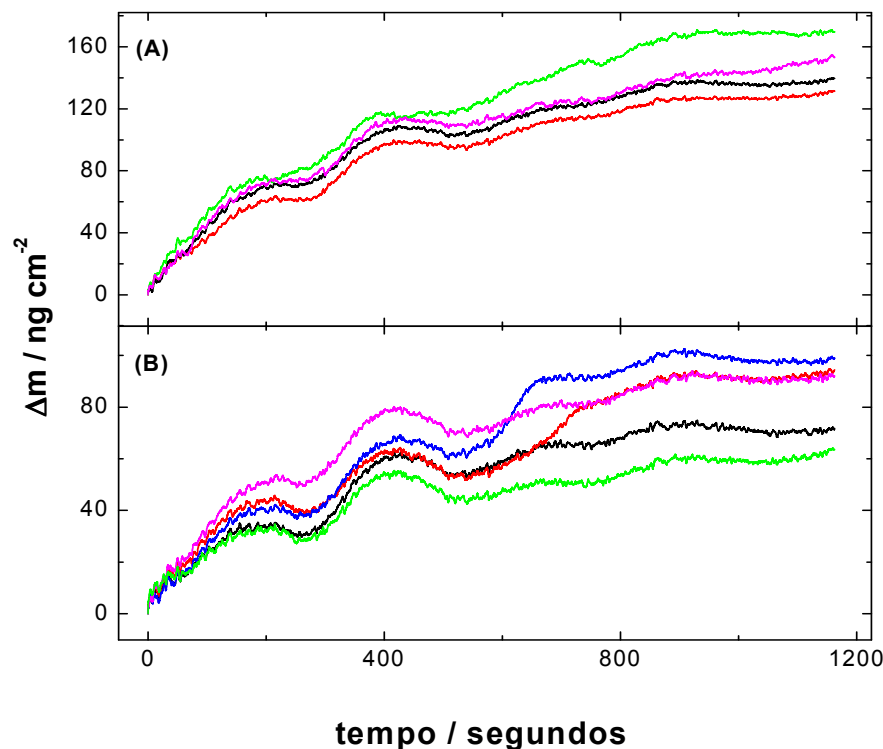


Figura 3.2.1. A: Variações de massa vs. tempo em um eletrodo de Pt durante a adsorção específica de soluções (a) solução de AH 10 mg C L^{-1} (S1) (—); (b) solução de MCF $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (S2) (—); (c) adsorções em sequência: 1ª adsorção específica na solução de AH 10 mg C L^{-1} (S1) e em seguida adsorção em solução de MCF $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (S2) (—); (d) adsorções em sequência: 1ª adsorção específica na solução de solução de MCF $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (S2) e em seguida adsorção em solução de AH 10 mg C L^{-1} (S1) (—), lavagem do eletrodo com água em abundância entre as adsorções. **B:** Variações de massa vs. tempo em um eletrodo de Pt durante a adsorção específica de soluções de pesticida MCF contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH nas seguintes concentrações de MCF: (a) MCF $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (M1) (—); (b) MCF $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ (M2) (—); (c) MCF $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ (M3) (—); (d) MCF $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ (M4) (—); (e) MCF $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (M5) (—).

Em adição, experimentos conduzidos em sequências de adsorção (curvas *c-d*, Figura 3.2.1A) apresentaram um aumento na variação da massa que foi maior do que as massas finais de AH e MCF adsorvidos separadamente, demonstrando assim

co-adsorção de AH e MCF. Além disso, o número de moléculas de MCF adsorvidas deve ser maior do que de moléculas de AH adsorvidas, particularmente quando as soluções aquosas M1 (MCF 1×10^{-6} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH) até M3 (MCF 1×10^{-5} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH) foram usadas — verificou-se um aumento da massa com aumento na concentração de MCF (Figura 3.2.1B). O decréscimo da massa observado quando as soluções M4 e M5 (M4- solução de MCF 5×10^{-5} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH; M5- solução de MCF 1×10^{-4} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH) foram usadas (Figura 3.2.1B) pode ser atribuído à adsorção de um maior número de moléculas de MCF do que moléculas de AH. Isto também é coincidente com a adsorção em experimentos similares com PPC (seção 3.1.1). O número de moléculas de AH adsorvidas pode ser considerado constante para soluções M1 até M3, enquanto que a altas concentrações de MCF o número de moléculas adsorvidas de AH decresce (observar a variação de massa na curva e, Figura 3.2.1B, a qual é menor do que a descrita pela curva a, Figura 3.2.1B).

3.2.2 Voltametrias Cíclicas De AH E MCF Adsorvidos Especificamente Em Pt

A figura 3.2.2 mostra o comportamento do primeiro ciclo voltamétrico para Pt pura em H_2SO_4 0,5 M e em tampão fosfato pH 7,0, e o comportamento em tampão fosfato pH 7,0 após a adsorção específica em sete diferentes soluções aquosas. As três regiões do CV (Figura 3.2.2) foram descritas anteriormente na seção 3.1.2. Resumindo: região I está relacionada à adsorção/dessorção de hidrogênio; região II, ao carregamento/descarregamento da dupla camada da superfície da Pt; região III, a oxidação da superfície da Pt para formar um óxido de Pt (PtOx), e possivelmente também a oxidação de compostos adsorvidos (varredura na direção de potenciais positivos) e subsequente redução de óxido de Pt na varredura em direção de potenciais negativos.

Inicialmente, fica visível a diferença entre o voltamograma cíclico para a Pt pura em presença de tampão fosfato pH 7 em comparação com a presença em H_2SO_4 0,5 M (comparar curvas b e a, Figura 3.2.2). As densidades de corrente envolvendo dessorção de hidrogênio (H_{A2} e H_{A1} , região I) apresentam-se deslocadas

em geral na direção de potencial positivo e as densidades de corrente para os picos de adsorção são menores (H_{C2} e H_{C1} , região I), as densidades de corrente na região de carga/descarga da dupla camada (região II) apresentam-se ampliadas, as densidades de corrente apresentam-se menores na faixa de potencial de 0,84 a 1,16 V, os picos anódicos presentes em 0,96 e 1,08 V para Pt pura em H_2SO_4 0,5 M não se apresentam de forma clara, e o pico de redução apresenta-se um pouco deslocado na direção de potencial negativo e com menor densidade de corrente (região III). Essas diferenças podem ser atribuídas à influência dos ânions $H_2PO_4^-$ que estão presentes neste tampão em pH 7 e que provavelmente adsorvem mais fortemente na superfície da Pt (densidades de corrente na região de carga/descarga da dupla camada ampliadas).

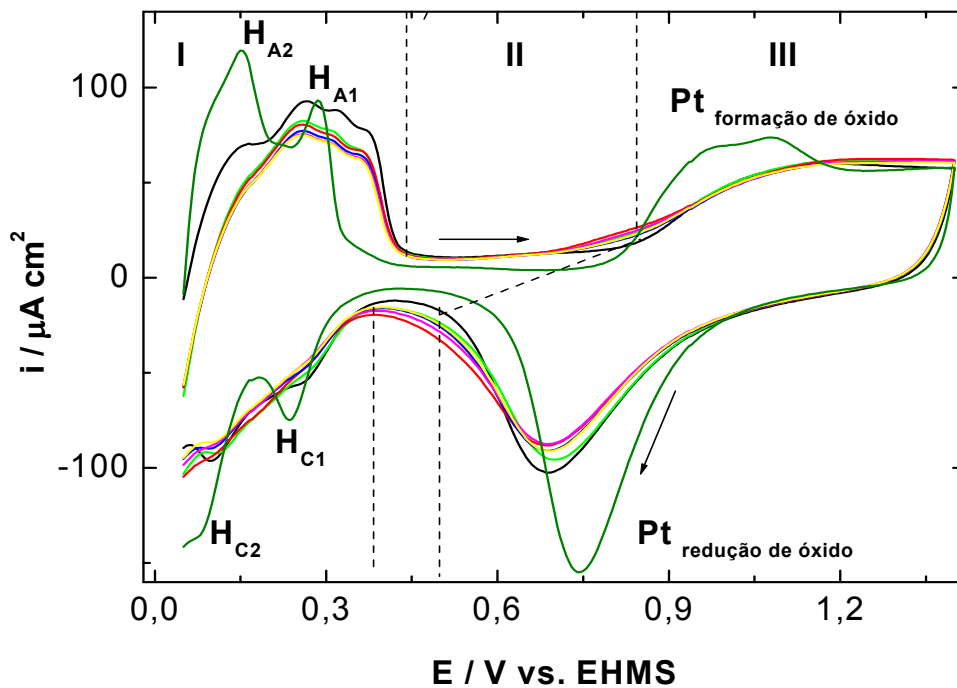


Figura 3.2.2. 1º CVs para (a) Pt pura (—) em H_2SO_4 0,5 M, (b) Pt pura (—), (c) Pt/AH (—), (d) Pt/MCF (—), (e) Pt/AH/MCF (—), (f) Pt/MCF/AH (—), e (g) Pt/M1 (—) em solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M). A imersão do eletrodo de Pt nas soluções, de pesticida MCF e AH, foram realizadas previamente às varredura. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

O decréscimo pouco acentuado nas densidades de corrente envolvendo dessorção/adsorção de hidrogênio, para ambos pares de picos (H_{A2} , H_{A1} e H_{C2} , H_{C1}) [47], observados em comparação aos compostos especificamente adsorvidos na superfície de Pt com Pt pura em tampão pH 7,0 (Figura 3.2.2), sugere a ocorrência de interações entre estes compostos e sítios da superfície de Pt — interações que modificam ambas a oxidação de hidrogênio adsorvido (H_{A2} , H_{A1}) e a redução relacionada à adsorção de hidrogênio (H_{C2} , H_{C1}). O mesmo comportamento foi observado nos experimento com PPC e AH.

Na região I, é possível observar que cada adsorção específica nas diferentes soluções apresentou diferenças, embora pequenas, nas densidades de corrente. Observa-se que para a adsorção específica em solução aquosa de AH seguida pela adsorção específica de MCF (curva e) e para a adsorção específica em solução aquosa de MCF seguida pela adsorção específica de AH (curva f) as densidades de corrente nessa região foram as menores em comparação à Pt pura e as outras adsorções específicas, para CV, em tampão fosfato pH 7,0, significando que provavelmente quando ocorre adsorção nas duas substâncias (AH e MCF) em sequência ocorre um maior bloqueio dos sítios para adsorção de hidrogênio. Enquanto que para a adsorção específica na solução M1 (curva g) as densidades de corrente foram mais elevadas em relação às adsorções nas outras soluções aquosas, ou seja, houve um menor bloqueio dos sítios de Pt para adsorção de hidrogênio.

Os aumentos nas densidades de corrente observadas na região II em relação à Pt pura em tampão fosfato pH 7,0 (Figura 3.2.2) sugerem que os compostos adsorvidos na superfície da Pt são oxidados (varredura na direção de potencial positivo) e reduzidos (varredura na direção de potencial negativo) nesta região, e estas oxidações/reduções são mais acentuadas para o eletrodo Pt/MCF (curva d, Figura 3.2.2).

Pequenas variações na densidade de corrente são vistas na região III. Após 1,15 V (varredura na direção de potencial positivo), as densidades de corrente tornam-se levemente maiores para todos os casos de adsorção específica, sendo que para a adsorção específica em solução M1 (solução de MCF 1×10^{-6} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH) essas densidades de corrente são ligeiramente maiores do que para as outras adsorções, em relação a Pt pura em

H₂SO₄ 0,5 M e tampão fosfato pH 7,0. Isto sugere que os compostos adsorvidos também são oxidados nesta região de potencial. Após a inversão da varredura de potencial na direção de potencial negativo, diferenças na região III também foram detectadas, primariamente devido a um decréscimo nas densidades de corrente para o pico de redução em aproximadamente 0,70 V em relação a Pt limpa em tampão fosfato pH 7,0 (Figura 3.2.2). Este decréscimo pode ser atribuído às espécies adsorvidas especificamente que bloqueiam parcialmente os sítios ativos para a oxidação da Pt – resulta na formação de PtOx (varredura na direção de potencial positivo, região III) - detectando assim uma menor quantidade de PtOx a ser reduzido (menor densidade de corrente para redução de PtOx).

O comportamento das densidades de corrente observado na Figura 3.2.2 revela claramente co-adsorção de MCF e AH nos experimentos de adsorção específica envolvendo ambos compostos.

A Figura 3.2.3 ilustra o comportamento do primeiro ciclo voltamétrico para Pt pura em solução tampão fosfato pH 7,0 e após adsorção específica em soluções aquosas de diferentes concentrações de MCF contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH. As variações no comportamento dos CVs para Pt nas regiões I, II, e III são bastante claras. Na região I, as densidades de corrente são menores para ambos pares de picos (H_{A2}, H_{A1} e H_{C2}, H_{C1}), e os picos não se apresentam bem definidos. Na região II as densidades de corrente são maiores na faixa de potencial de 0,68 a 0,84 V e de 0,5 a 0,35 V. Na região III, as densidades de corrente aumentam mais acentuadamente após o potencial de 1,14 V, quando a concentração de MCF nas soluções usadas para adsorção específica é aumentada. O máximo de aumento nessas densidades de corrente é alcançando para a adsorção específica em solução de MCF 1 x 10⁻⁵ M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH (M3). Para a adsorção específica em soluções M4 e M5 as densidades de corrente voltam a diminuir. As densidades de corrente para o pico catódico na região III diminuem em todas as soluções de M1-M5, atingindo o menor valor de densidade de corrente quando a concentração de MCF é aumentada até a concentração 1x10⁻⁵ M de MCF em soluções aquosas contendo AH e usadas durante as adsorções específicas (solução M3). Estes fatos constituem evidência adicional do bloqueio, por estes compostos, dos sítios usados para a adsorção de hidrogênio e dos sítios usados para a formação de filme de óxido de Pt (PtOx) na superfície da Pt, e revelam claramente

co-adsorção de MCF e AH nos experimentos de adsorção específica, atingindo o máximo de co-adsorção em solução M3 (ver seção 3.2.1) - situação similar foi observada no estudo de PPC e AH (seção 3.1.1).

Em termos gerais, os valores de densidades de corrente para dessorção/adsorção de hidrogênio na região I seguem o padrão Pt pura (em H₂SO₄ 0,5 M) > Pt pura (em tampão fosfato pH 7,0) > Pt/M1 > Pt/MCF > Pt/AH > Pt/AH/MCF \cong Pt/MCF/AH (Figura 3.2.2) e Pt pura (em tampão fosfato pH 7,0) > Pt/M1 > Pt/M5 \cong Pt/M4 > Pt/M2 > Pt/M3 (Figura 3.2.3). Na região II, as densidades de corrente envolvendo oxidação (em 0,8 V) dos compostos adsorvidos seguem o padrão Pt pura (em H₂SO₄ 0,5 M) < Pt pura (em tampão fosfato pH 7,0) < Pt/AH \cong Pt/AH/MCF < Pt/M1 < Pt/MCF/AH < Pt/MCF (Figura 3.2.2) e Pt pura (em tampão fosfato pH 7,0) < Pt/M1 < Pt/M4 < Pt/M5 < Pt/M2 \cong Pt/M3 (Figura 3.2.3). Na região III, as densidades de corrente envolvendo oxidação em 1,30 V seguem o padrão Pt pura (em H₂SO₄ 0,5 M) < Pt pura (em tampão fosfato pH 7,0) < Pt/AH/MCF \cong Pt/AH < Pt/M1 < Pt/MCF < Pt/MCF/AH (Figura 3.2.2) e Pt pura (em tampão fosfato pH 7,0) < Pt/M1 < Pt/M4 < Pt/M5 < Pt/M2 < Pt/M3 (Figura 3.2.3), embora para aquelas envolvendo redução em 0,70 V os padrões são Pt pura (em H₂SO₄ 0,5 M) > Pt pura (em tampão fosfato pH 7,0) > Pt/M1 > Pt/AH/MCF \cong Pt/AH > Pt/MCF > Pt/MCF/AH (Figura 3.2.2) e Pt pura (em tampão fosfato pH 7,0) > Pt/M1 > Pt/M5 \cong Pt/M4 > Pt/M2 > Pt/M3 (Figura 3.2.3), e para redução em 0,43 V os padrões são Pt pura (em H₂SO₄ 0,5 M) < Pt pura (em tampão fosfato pH 7,0) < Pt/M1 < Pt/AH/MCF < Pt/AH < Pt/MCF/AH < Pt/MCF (Figura 3.2.2) e Pt pura (em tampão fosfato pH 7,0) < Pt/M1 < Pt/M4 < Pt/M5 < Pt/M2 \cong Pt/M3 (Figura 3.2.3).

Os resultados ciclo voltamétricos mostrados nas figuras 3.2.2 e 3.2.3 foram analisados quantitativamente como descrito na seção 3.1.2 e são sumarizados na tabela 3.2.1.

Os resultados apresentados na Tabela 3.2.1 indicam que $\theta_{ads\ comp}^I$ varia de acordo com os compostos especificamente adsorvidos, e torna-se maior com o aumento na concentração de MCF em soluções aquosas de MCF contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH, até a concentração de 1×10^{-5} de MCF, após a qual o valor de $\theta_{ads\ comp}^I$ diminui. Elevados graus de bloqueio foram encontrados para a adsorção

específica em soluções M2 e M3 (eletrodos Pt/M2 e Pt/M3) em potenciais menos positivos onde ocorre dessorção de hidrogênio (veja dados na Tabela 3.2.1).

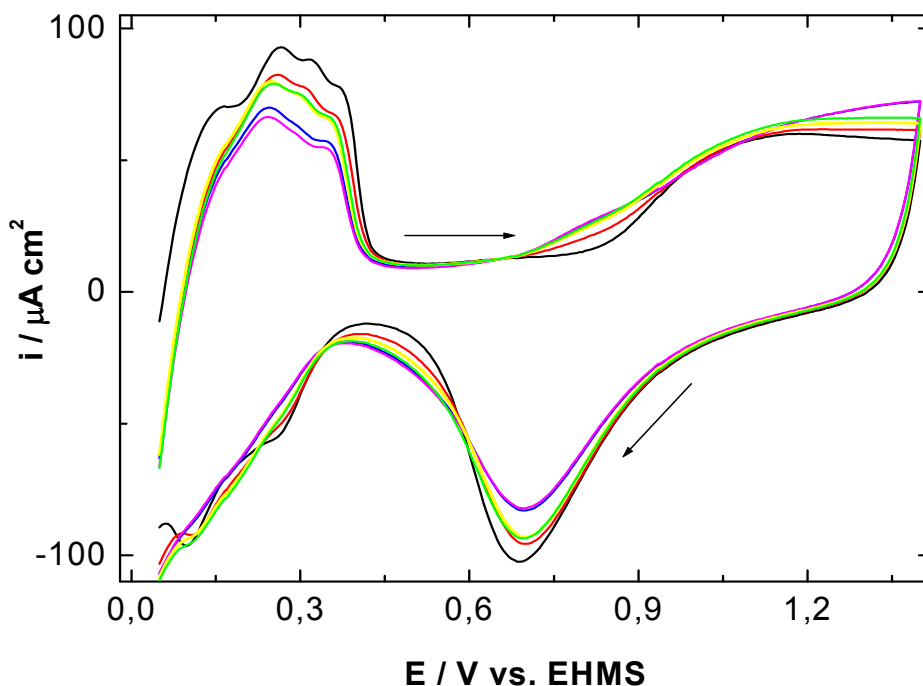


Figura 3.2.3. 1º CVs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), e (f) Pt/M5 (—) em solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M). A imersão do eletrodo de Pt nas soluções, de pesticida MCF contendo AH, ocorreram previamente à varredura. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Neste caso, analisando-se os valores da fração de recobrimento interfacial ($\theta_{\text{ads comp}}^I$), assumiu-se que 29% e 25% dos sítios para adsorção de hidrogênio são bloqueados por AH e MCF adsorvidos especificamente, respectivamente, quando estes compostos são adsorvidos individualmente. Por outro lado, na adsorção específica sequencial de AH–MCF, assumiu-se que AH adsorvido especificamente predomina (29%), visto que o valor de $\theta_{\text{ads comp}}^I$ é muito próximo a aquele obtido quando AH é adsorvido individualmente e AH é o primeiro composto usado para

adsorção nesta seqüência, enquanto que na adsorção específica sequencial de MCF–AH, MCF e AH bloqueiam 25% e 5% (co-adsorção) dos sítios para adsorção de hidrogênio, respectivamente, com base no pressuposto que MCF, como o primeiro composto usado para adsorção nesta seqüência, deveria fornecer um valor (25% de fração de recobrimento interfacial, $\theta_{ads\ comp}^I$) similar ao obtido para MCF quando este composto é individualmente adsorvido, com a diferença em $\theta_{ads\ comp}^I$ (5%) sendo atribuída à fração de recobrimento interfacial por AH. No caso das soluções aquosas contendo ambos AH e MCF, atingiu-se um máximo de recobrimento de 42% na adsorção da solução de MCF 1×10^{-5} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (eletrodo Pt/M3), sendo que foram atribuídas as porcentagens de 24% e 18% dos sítios bloqueados, respectivamente, às adsorções específicas de AH e MCF dessa solução M3. Aqui, foi assumido que o valor para AH (24% da fração de recobrimento interfacial, $\theta_{ads\ comp}^I$) seria próximo ao obtido para AH quando este composto foi individualmente adsorvido, com a diferença em $\theta_{ads\ comp}^I$ sendo atribuída à fração de recobrimento interfacial por MCF. Para elevadas concentrações de MCF nestas soluções (M4 e M5, eletrodos Pt/M4 e Pt/M5 na tabela 3.2.1), a co-adsorção de AH pode ser menor do que 24%, embora não tenha sido possível quantificar isto. Este comportamento foi observado durante a co-adsorção em soluções aquosas de MCF contendo AH (veja seção 3.2.1). Em vista dos resultados obtidos, assumiu-se que os valores de $\theta_{ads\ comp}^I$ aumentam quando MCF e AH são adsorvidos sequencialmente (soluções S1 e S2) ou em soluções contendo ambos os compostos (soluções M2 e M3). As frações de recobrimento interfacial são similares às obtidas para AH, no entanto, são maiores em relação às obtidas para PPC (seção 3.1.2).

O bloqueio dos sítios ativos por MCF e AH especificamente adsorvidos foi um pouco menos efetivo em elevados potenciais positivos onde ocorre a formação de óxido em relação a região de dessorção de hidrogênio, atingindo 30%, em solução aquosa M3 (Tabela 3.2.1, eletrodo Pt/M3).

Uma característica importante é que a adsorção específica de MCF sozinho em Pt é suficientemente efetiva para bloquear os sítios ativos relacionados com a formação de PtOx na região III, um fato corroborado pela adsorção específica quando a concentração de MCF é aumentada em soluções aquosas de MCF contendo AH (Tabela 3.2.1).

Tabela 3.2.1. Frações de recobrimento interfacial estimadas dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.2.2 e 3.2.3.

Interface	θ_H^I	$\theta_{ads\ comp}^I$	$\theta_{ads\ comp}^{III}$
Pt pura em tampão fosfato pH 7,0	1,00	0	0
Pt/AH	0,71	0,29	0,15
Pt/MCF	0,75	0,25	0,21
Pt/AH/MCF	0,69	0,31	0,16
Pt/MCF/AH	0,69	0,30	0,21
Pt/M1	0,76	0,24	0,13
Pt/M2	0,62	0,38	0,28
Pt/M3	0,58	0,42	0,30
Pt/M4	0,73	0,27	0,18
Pt/M5	0,71	0,29	0,18

A descrição abaixo está baseada na fração de recobrimento interfacial ($\theta_{ads\ comp}^{III}$) e segue o mesmo raciocínio usado no parágrafo anterior. Em elevados potenciais positivos, 15% e 21% dos sítios para formação de óxido são bloqueados por AH e MCF adsorvidos especificamente, respectivamente, quando estes compostos são adsorvidos individualmente. Por outro lado, na adsorção específica sequencial de AH–MCF, AH adsorvido especificamente predomina (15%) sobre MCF (1%) (co-adsorção), enquanto que na adsorção específica sequencial de MCF–AH, MCF bloqueia 21% dos sítios para formação de óxido. Neste último caso assumiu-se que toda a fração de recobrimento interfacial ($\theta_{ads\ comp}^{III}$ — bloqueio para formação de óxido), de 21%, é atribuída ao MCF, visto que esse valor é idêntico ao obtido quando ocorre adsorção específica de MCF individualmente. No caso das soluções aquosas contendo ambos AH e MCF, AH adsorvido especificamente bloqueia 13% dos sítios para formação de óxido, e MCF também bloqueia 17% (co-adsorção) em solução de MCF 1×10^{-5} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (tabela 3.2.1, eletrodo Pt/M3). As frações de recobrimento interfacial são similares às obtidas para AH, no entanto, são menores em relação às obtidas para PPC (seção 3.1.2).

Em geral, MCF atinge um máximo de bloqueio tanto para os sítios para adsorção de hidrogênio como para os sítios para formação de óxido (PtOx) em

soluções de MCF 1×10^{-5} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH. Além disso, MCF é mais efetivo para bloquear os sítios para adsorção de hidrogênio e menos efetivo para bloquear os sítios para formação de óxido em relação à PPC.

3.2.3 Estudo Dos Massogramas Cíclicos De AH E MCF Adsorvidos Especificamente Em Pt

A Figura 3.2.4 ilustra o comportamento do primeiro massograma (CM) para Pt pura em H_2SO_4 0,5 M, em solução tampão fosfato pH 7,0 e após adsorção específica em sete diferentes soluções aquosas. Variações na massa foram tomadas como zero no potencial inicial.

As três regiões de variação linear de massa com o aumento do potencial mostradas na Figura 3.2.4 foram descritas anteriormente na seção 3.1.3.

A diferença acentuada entre as variações de massa para a Pt pura em H_2SO_4 0,5 M em relação à Pt pura em solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M) – menor variação de massa (compare curvas a e b, Figura 3.2.4) apesar de as curvas apresentarem perfis semelhantes – durante a varredura na direção de potencial positivo, pode ser atribuída ao fato que em pH 7,0 a substituição de hidrogênio adsorvido, durante a sua dessorção, ocorra por moléculas de água e que uma fração dessa substituição ocorra também por ânions HPO_4^{2-} , o que pode elevar acentuadamente a massa nos potenciais na vizinhança do limite entre as regiões I e II. Essa mesma diferença (e aproximadamente mesmo perfil das curvas) é também observada durante a varredura na direção de potencial negativo no limite entre as regiões I e II.

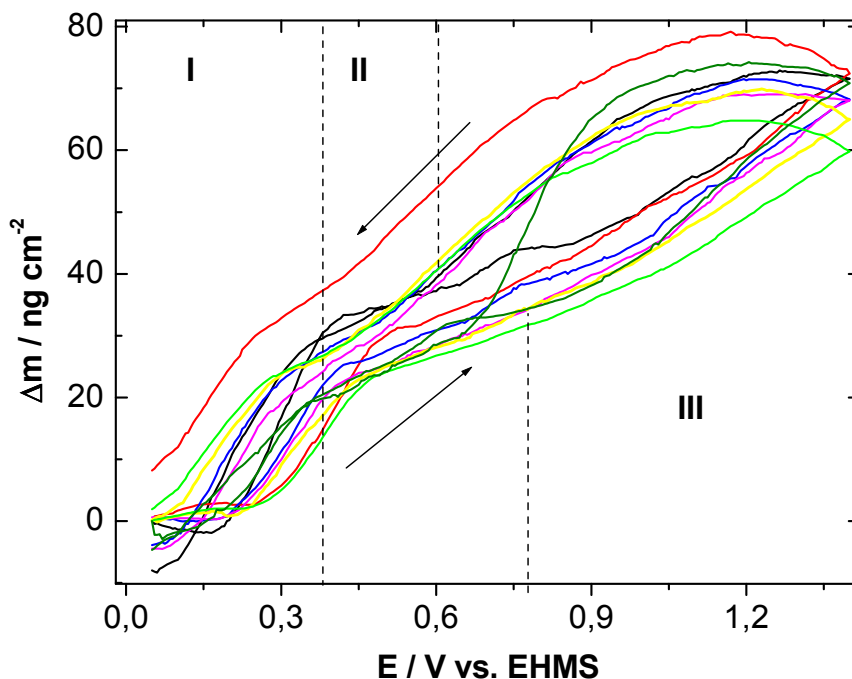


Figura 3.2.4. 1º CMs para (a) Pt pura (—) em H_2SO_4 0,5 M, (b) Pt pura (—), (c) Pt/AH (—), (d) Pt/MCF (—), (e) Pt/AH/MCF (—), (f) Pt/MCF/AH (—), e (g) Pt/M1 (—) em solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M). O eletrodo de Pt foi imerso nas soluções, de pesticida MCF e AH, previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Com a adsorção específica de compostos em Pt, as variações de massa também são menores, em geral, em relação à Pt pura em solução tampão fosfato pH 7,0 (Figura 3.2.4) durante a varredura na direção de potencial positivo. Em geral, a diminuição da variação da massa é mais pronunciada para compostos adsorvidos especificamente em uma solução M1 (curva g, Figura 3.2.4) e em seguida observa-se a diminuição da variação da massa global para a adsorção em sequência de solução S1/S2 ou S2/S1 (curvas e e f, Figura 3.2.4). Esse comportamento sugere a ocorrência de co-adsorção dos compostos MCF e AH, o que ocasiona um maior bloqueio dos sítios ativos da Pt, impedindo, assim, o aumento de massa devido a substituição de hidrogênio dessorvido por moléculas de água (região I), adsorção de ânions HPO_4^{2-} (região II), ou ainda, adsorção de oxigênio (região III). Durante a varredura na direção de potencial negativo os perfis das curvas são aproximadamente os mesmos, entretanto, não se observa reversibilidade na

variação de massa a não ser nas vizinhanças de potencial de 0,05 V para os diferentes compostos adsorvidos e esta irreversibilidade é bastante acentuada para o eletrodo Pt/MCF (curva d, Figura 3.2.4) nas regiões I e II. Vale salientar que a irreversibilidade na região III é observado naturalmente para a Pt pura (ver curvas a e b, Figura 3.2.4). Isto sugere que os processos são irreversíveis nestas duas regiões para as espécies que foram adsorvidas durante a varredura na direção de potencial positivo e que ocorre dessorção mínima dos compostos adsorvidos especificamente durante estes primeiros massogramas cíclicos. Adicionalmente, a diferença para cada variação de massa entre os limites de potencial é aproximadamente 11 ng cm^{-2} (de 0,45 a 0,8 V) e 31 ng cm^{-2} (de 0,8 a 1,4 V) em varredura na direção de potencial positivo e aproximadamente -22 ng cm^{-2} (de 0,8 a 0,45 V) em varredura na direção de potencial negativo.

Uma variação acentuada no comportamento do CM da Pt em tampão fosfato pH 7,0 após adsorção específica em soluções aquosas com diferentes concentrações de MCF contendo 10 mg de carbono L^{-1} AH foi observada em relação à Pt pura (Figura 3.2.5). Em geral a variação de massa diminuiu em todas as três regiões, apesar de as curvas apresentarem perfis semelhantes àqueles encontrados para Pt pura. Na varredura em direção de potencial positivo, observou-se um decréscimo acentuado na variação de massa, com curvas semelhantes nas três regiões à medida que se aumenta a concentração de MCF durante a etapa de adsorção específica. Essas variações de massa seguem um padrão de diminuição com o aumento da concentração de MCF na solução contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH até a concentração 1×10^{-5} M de MCF, para a qual se observa os menores valores de variação de massa, após essa concentração (soluções M4 e M5) os valores de variação de massa voltam a subir. Esse mesmo comportamento foi observado para as voltametrias cíclicas (Figura 3.2.3) e também foi notado um comportamento semelhante nos experimentos de adsorção específica de soluções contendo MCF e AH (seção 3.2.1) e soluções contendo PPC e AH (seção 3.1.1). Isso pode ser atribuído possivelmente ao máximo de co-adsorção em solução M3 (solução de MCF 1×10^{-5} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH). Na varredura em direção de potencial negativo, similares decréscimos em massa são observados em relação a Pt pura. Com o aumento das concentrações de MCF nas soluções aquosas de adsorção específica contendo AH (M1 até M5), um aumento de 1,34

vezes ocorre nas variações de massa para a região I e 1,8 vezes para a região II com relação às variações de massa em varredura na direção de potencial positivo comparadas às variações de massa em varredura na direção de potencial negativo para as regiões I e II. Isto sugere que os processos são irreversíveis nestas duas regiões para as espécies que estão sendo adsorvidas e que ocorre dessorção mínima dos compostos adsorvidos especificamente durante estes primeiros massogramas.

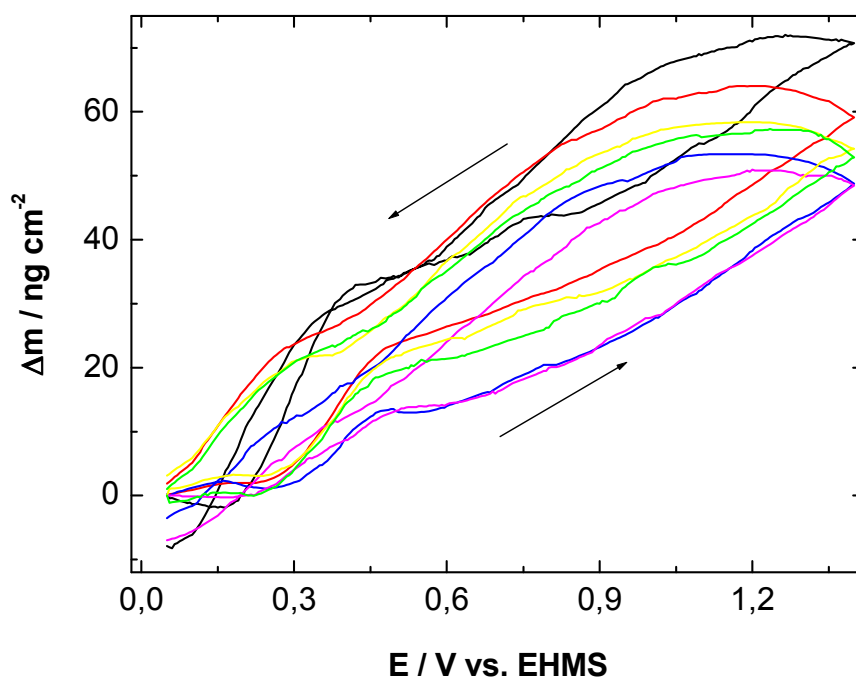


Figura 3.2.5. 1º CMs para (a) Pt (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), e (f) Pt/M5 (—) em solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M). O eletrodo de Pt foi imerso nas soluções, de pesticida MCF contendo AH, previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Os valores de $(\Delta m / \Delta m^{\text{branco}})_{0,45 \text{ V}}$ (Tabela 3.2.2) diminuiram para os compostos adsorvidos especificamente em Pt de forma semelhante ao $\theta_{\text{H}}^{\text{I}}$ (Tabela 3.2.1), mas

com valores em geral ligeiramente menores. Os valores de $((\Delta m^{\text{branco}} - \Delta m)/\Delta m^{\text{branco}})_{0,45 \text{ V}}$ (Tabela 3.2.2) são similares aqueles de $\theta_{\text{ads comp}}^{\text{I}}$ (Tabela 3.2.1), mas ligeiramente maiores em geral. Isto pode ser explicado pela influência dos compostos adsorvidos especificamente. Os valores de $((\Delta m^{\text{branco}} - \Delta m)/\Delta m^{\text{branco}})_{1,4 \text{ V}}$ (Tabela 3.2.2) são menores do que os de $\theta_{\text{ads comp}}^{\text{III}}$ (Tabela 3.2.1) para as soluções S1, S2 e nas sequências de adsorções, e maiores para as soluções M1 a M5, lembrando que $((\Delta m^{\text{branco}} - \Delta m)/\Delta m^{\text{branco}})_{1,4 \text{ V}}$ é obtido ao final da varredura em direção de potencial positivo, enquanto que $\theta_{\text{ads comp}}^{\text{III}}$ é obtido da redução do óxido de Pt. O primeiro envolve oxidação dos compostos adsorvidos especificamente que também pode diminuir a variação de massa, em relação a Pt pura. Adicionalmente, a variação da massa é maior na varredura em direção de potencial negativo em relação à varredura na direção de potencial positivo de 0,3 a 0,8 V, sugerindo irreversibilidade nestas duas regiões. Isto se deve provavelmente à presença de compostos adsorvidos especificamente que se são desadsorvidos em potenciais na região III, são re-adsorvidos e estas re-adsorções são mais facilmente detectadas durante os CMs nas regiões I e II. Estes resultados são coincidentes com o comportamento das densidades de carga ($Q_{\text{H}}^{\text{des}}$) e valores de $\theta_{\text{H}}^{\text{I}}$ (Tabela 3.2.1).

Baseado nos dados $((\Delta m^{\text{branco}} - \Delta m)/\Delta m^{\text{branco}})_{0,45 \text{ V}}$ (Tabela 3.2.2) e seguindo o mesmo raciocínio usado na seção anterior para $\theta_{\text{ads comp}}$, foi determinado que 24% e 15% dos sítios para adsorção de hidrogênio são bloqueados por AH e MCF adsorvidos especificamente, respectivamente, quando estes compostos são adsorvidos individualmente. Por outro lado, na adsorção específica sequencial de AH–MCF, AH adsorvido especificamente predomina (24%) e MCF bloqueia apenas 7%, enquanto que na adsorção específica sequencial de MCF–AH, MCF e AH bloqueiam 15% e 13% (co-adsorção) dos sítios para adsorção de hidrogênio, respectivamente.

No caso das soluções aquosas contendo ambos AH e MCF, 24% e 38% dos sítios são bloqueados pela adsorção específica de AH e MCF, respectivamente, a partir de uma solução M3 (solução de MCF 1×10^{-5} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH).

Tabela 3.2.2. Razões de variação de massa interfacial nos limites de potencial de 0,45 e 1,4 V, obtidos dos massogramas cíclicos nas Figuras 3.2.4 e 3.2.5.

Interface	Varredura em direção de potencial positivo		
	$(\Delta m / \Delta m^{\text{branco}})_{0,45 \text{ V}}$	$((\Delta m^{\text{branco}} - \Delta m) / \Delta m^{\text{branco}})_{0,45 \text{ V}}$	$((\Delta m^{\text{branco}} - \Delta m) / \Delta m^{\text{branco}})_{1,4 \text{ V}}$
Pt pura em tampão fosfato pH 7,0	1,00	0	0
Pt/AH	0,76	0,24	0,05
Pt/MCF	0,84	0,15	0,01
Pt/AH/MCF	0,69	0,31	0,09
Pt/MCF/AH	0,72	0,28	0,05
Pt/M1	0,71	0,29	0,16
Pt/M2	0,41	0,59	0,31
Pt/M3	0,38	0,62	0,31
Pt/M4	0,66	0,34	0,23
Pt/M5	0,63	0,37	0,25

Para maiores concentrações de MCF nestas soluções, co-adsorção de AH pode ser inferior a 24%, embora não tenha sido possível quantificar isto. No caso de $((\Delta m^{\text{branco}} - \Delta m) / \Delta m^{\text{branco}})_{1,4 \text{ V}}$ (Tabela 3.2.2), apenas 5% e 1% dos sítios para formação de óxido são bloqueados por AH e MCF adsorvidos especificamente, respectivamente, quando estes compostos são adsorvidos individualmente. Por sua vez, na adsorção específica sequencial de AH–MCF, AH adsorvido especificamente predomina (5%) e MCF bloqueia apenas 4%, enquanto que na adsorção específica sequencial de MCF–AH, MCF adsorvido especificamente bloqueia 1% dos sítios para formação de óxido. No caso das soluções aquosas contendo ambos AH e MCF, 5% dos sítios são bloqueados pela adsorção específica de AH, enquanto que aqueles bloqueados por MCF aumentam a níveis tão elevados quanto 26% (co-adsorção) em uma solução M3 (solução de MCF 1×10^{-5} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH). **Em vista dos resultados obtidos, assumiu-se que os valores de $(\Delta m^{\text{branco}} - \Delta m) / \Delta m^{\text{branco}}$ aumentam quando MCF e AH são adsorvidos sequencialmente ou em soluções contendo ambos compostos.**

Como descrito na seção 3.1.3 determinou-se quantitativamente hidrogênio (quando substituído por água), ânions e átomos adsorvidos na superfície da Pt. Os

valores mostrados na Tabela 3.2.3 indicam os valores de M obtidos da inclinação de Δm vs. Δq nas regiões I, II, e III descritas nas Figuras 3.2.2 e 3.2.4. A relação linear Δm vs. Δq para Pt pura obtida no presente estudo (i.e., região I) sugere um valor para M de $19,28 \text{ g mol}^{-1}$, com $n = 1$. Isto corresponde a $x \cong 1,07$ (uma monocamada de água). É possível detectar a redução em M correspondente a uma monocamada de H_2O em Pt pura para uma 4 % de uma monocamada de H_2O para a adsorção específica em Pt em uma solução de MCF $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (eletrodo Pt/M2) (Tabela 3.2.3).

Tabela 3.2.3. Variações de massa molar interfacial nas regiões I, II, e III, calculadas dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.2.2 e 3.2.3 e dos massogramas cíclicos nas Figuras 3.2.4 e 3.2.5. Razão de massa molar interfacial na região I.

Interface	$(\Delta m/\Delta q)^*(Fn) = M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$ varredura em direção de potencial positivo			$\Delta m/\Delta q^*(Fn) = M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$ varredura em direção de potencial negativo			Varredura em direção de potencial positivo $(M/M^{\text{branco}})_{\text{região I}}$
	região I	região II	região III	região I	região II	região III	
Pt pura em tampão fosfato pH 7,0	19,28	47,66	18,25	13,70	44,14	25,40	1,00
Pt/AH	11,28	63,67	19,13	12,00	47,66	24,85	0,59
Pt/MCF	2,64	62,50	18,15	12,36	56,64	17,59	0,14
Pt/AH/MCF	7,96	60,55	18,85	11,66	47,66	20,50	0,41
Pt/MCF/AH	4,62	48,83	20,08	8,93	49,61	22,93	0,24
Pt/M1	2,88	44,92	16,69	11,96	46,48	15,93	0,15
Pt/M2	0,68	39,45	16,95	7,43	47,66	18,05	0,04
Pt/M3	2,73	31,21	16,06	9,55	39,84	23,60	0,14
Pt/M4	1,98	58,59	15,37	8,83	46,88	16,06	0,10
Pt/M5	3,32	44,14	14,17	9,43	38,18	15,55	0,17

Na região II, a região da dupla camada, assumiu-se que o aumento da variação da massa está associado à adsorção de ânions HPO_4^{2-} na superfície da Pt. Os resultados descritos na Tabela 3.2.3 correspondem aos valores variando entre 0,66 de HPO_4^{2-} ($M = 63,67 \text{ g mol}^{-1}$) e 0,33 HPO_4^{2-} ($M = 31,21 \text{ g mol}^{-1}$).

Na região III, o valor de M para Pt pura foi $18,25 \text{ g mol}^{-1}$ ($n = 2$) (Tabela 3.2.3), o qual é consistente com a oxidação de Pt como $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PtO}_{\text{ads}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ na varredura em direção de potencial positivo. De forma geral, os valores de M são menores para os compostos adsorvidos especificamente em Pt. Por exemplo, AH e MCF adsorvidos especificamente em Pt de uma solução de MCF $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ contendo $10 \text{ mg de carbono L}^{-1}$ de AH (eletrodo Pt/M5) fornece um valor de M de $14,17 \text{ g mol}^{-1}$ (Tabela 3.2.3).

Na região I, durante a varredura em direção de potenciais negativos, os valores de M são maiores (em geral), comparados com os valores de M na mesma região durante a varredura na direção de potenciais positivos. Na região II, os valores de M são próximos tanto na varredura em direção de potenciais positivos quanto na de potenciais negativos. Na região III, em alguns casos o valor de M aumenta e em outros diminui comparando-se a varredura em direção de potenciais negativos com a varredura em direção de potenciais positivos. Estes resultados são irreversíveis no processo em geral durante o qual CVs foram combinados com CMs. É provável que, em varreduras na direção de potencial negativo na região III, ocorreram tanto a perda de O após a redução de PtOx quanto a perda de moléculas de água ou de HPO_4^{2-} . No entanto, para os compostos adsorvidos especificamente em Pt, M é maior na região III, em relação à Pt pura, ao longo da varredura em direção de potencial negativo (Tabela 3.2.3), sugerindo perda adicional de moléculas de água ou HPO_4^{2-} que ocuparam o espaço deixado pela dessorção dos compostos adsorvidos especificamente oxidados ao longo da varredura na direção de potencial positivo. Na região I, a diferença pode ser atribuída à presença de compostos adsorvidos especificamente que são dessorvidos e essas dessorções são mais facilmente detectadas quando CV é combinado com CM, como visto no caso da adsorção específica em Pt em uma solução M2 ou M4 (menores valores de M na região I; ver Tabela 3.2.3; direção de potencial positivo).

O valor de $(M/M^{\text{branco}})_{\text{região I}}$ (Tabela 3.2.3) varia de maneira similar ao $\theta_{\text{H}}^{\text{I}}$ (Tabela 3.2.1), mas com valores menores, os quais podem ser explicados pela influência de compostos adsorvidos especificamente. A diminuição na razão $(M/M^{\text{branco}})_{\text{região I}}$ (Tabela 3.2.3) indica que uma menor quantidade de água ocupou sítios destinados a adsorção de hidrogênio em Pt, devido a uma maior quantidade de compostos adsorvidos especificamente na superfície da Pt quando a concentração

de MCF é ampliada nas soluções aquosas de MCF contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH.

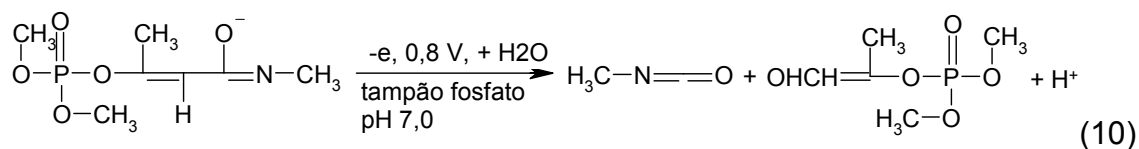
O mecanismo para a oxidação de AH foi proposto na seção 3.1.3 e deve ser salientado que os produtos da oxidação do AH podem ser novamente adsorvidos sobre a superfície da Pt [55]. É possível que, em solução tampão fosfato pH 7,0, a primeira transferência eletrônica para AH adsorvido possa ocorrer na região de potencial de 0,8 V e a segunda transferência eletrônica possa ocorrer em 1,3 V, e alguma redução de produtos oxidados de AH, possa ocorrer na região de potencial de 0,45 V.

Yan e colaboradores [27] têm postulado que microesferas poliméricas impressas (MIP) criam sítios de ligação com os grupos posicionados: -NH-, O=P≡ e seletividade da forma do MCF, que reconhecem moléculas modelo e compostos estruturalmente relacionados. Barras de agitação recobertas com filmes MIP foram capazes de extrair quatro estruturas análogas de MCF de solução de diclorometano, os autores sugeriram que ambos os grupos amina e a parte P=O destas moléculas são responsáveis pela interação com o polímero impresso [28].

O valor de pKa para MCF é de 4,4, em pH menores do que este valor, MCF protonado carregado positivamente predomina e em pHs maiores, MCF aniônico carregado negativamente predomina (MCF⁻, o qual é gerado a partir da dissociação de moléculas MCF) [26,29]:



As soluções usadas nesse trabalho para a adsorção específica apresentaram pH por volta de 6,6, assim, assumiu-se que ocorre o seguinte mecanismo de eletrooxidação para MCF em superfícies de Pt e filme PtO em 0,8 (primeira transferência eletrônica) e 1,4 V (segunda transferência eletrônica):



Medidas de CV e CM foram combinadas para se estimar a quantidade de compostos especificamente adsorvidos na superfície da Pt, usando-se o mesmo procedimento descrito na seção 3.1.3. A modificação básica aqui foi no uso da massa molecular (MW_{comp}) do MCF adsorvido especificamente ($MCF = 223,17 \text{ g mol}^{-1}$). Os resultados dos cálculos são fornecidos na Tabela 3.2.4. A massa molecular de AH foi usado para a adsorção específica deste composto em Pt em soluções aquosas de AH sozinho e para a adsorção sequencial de AH-MCF, ao passo que a massa molecular de MCF foi usado para a adsorção específica em Pt em soluções aquosas de MCF sozinho e para adsorção sequencial de MCF-AH. Nos outros casos, foi assumido a ocorrência de co-adsorção, adicionando-se assim os valores $\Delta m_{0,45 \text{ V}}^*$ para AH e MCF mostrados na Tabela 3.2.4, de acordo com o mesmo raciocínio utilizado na seção anterior para $\theta_{ads \text{ comp}}$.

Tabela 3.2.4. Recobrimentos superficiais estimados dos voltamogramas cíclicos (varredura de potencial de 0,05 a 0,50 V vs. EHMS) nas Figuras 3.2.2 e 3.2.3 e das variações de massa corrigidas de acordo com as variações de massa a 0,45 V em varredura na direção de potencial positivo nas Figuras 3.2.4 e 3.2.5.

Interface	$\Delta m_{0,45 \text{ V}}^* \text{ (ng cm}^{-2}\text{)}$	$N_{comp}^{0,45 \text{ V}}$ ($\times 10^{-11} \text{ moléculas cm}^{-2}$)	
		AH	MCF
Pt pura em tampão fosfato pH 7,0	-	-	-
Pt/AH	1,81	1,09	-
Pt/MCF	3,33	-	89,90
Pt/AH/MCF	0,15	0,09	-
Pt/MCF/AH	0,97	-	22,20
Pt/M1	1,64	0,99	-
Pt/M2	6,99	0,99	144,40
Pt/M3	6,60	0,99	133,90
Pt/M4	2,47	0,99	22,40
Pt/M5	2,50	0,99	23,20

Os valores calculados apresentados na Tabela 3.2.4 indicam que o número de moléculas de MCF adsorvidas especificamente na superfície da Pt aumentou quando

a adsorção específica foi realizada em soluções aquosas contendo ambos MCF e AH (eletrodos Pt/M2 e Pt/M3). O maior número de moléculas de MCF adsorvidas especificamente em Pt ocorreu em uma solução de MCF 5×10^{-6} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (ver Tabela 3.2.4, eletrodo Pt/M2). Assumindo que o raio hidrodinâmico da molécula de AH é 7 nm [57], é possível calcular que $1,09 \times 10^{11}$ moléculas de AH (Tabela 3.2.4) ocupará $0,17 \text{ cm}^2$, sugerindo uma baixa cobertura na superfície da Pt.

Também é de grande valor comparar o número de moléculas adsorvidas por cm^2 durante a adsorção específica em Pt (Figura 3.2.1A) com o número de moléculas adsorvidas por cm^2 obtido após a adsorção específica sobre esta superfície (Tabela 3.2.4). Considerando-se os menores valores de variação da massa (140 ng cm^{-2}) ao final da adsorção específica em soluções aquosas de AH (Figura 3.2.1A), o número de moléculas adsorvidas por cm^2 foi de $8,43 \times 10^{12}$ — ou seja, 77,4 vezes tantas moléculas por cm^2 quanto aquelas que permanecem na superfície da Pt após a lavagem com água (Tabela 3.2.4). Considerando também o menor valor da variação da massa (130 ng cm^{-2}) ao final da adsorção específica em soluções aquosas de MCF (Figura 3.2.1A), o número de moléculas adsorvidas por cm^2 foi de $3,51 \times 10^{14}$, ou 39 vezes tantas moléculas por cm^2 quanto aquelas que permanecem na superfície da Pt após a lavagem com água (Tabela 3.2.4). Estas comparações corroboram o fato de que o número de moléculas adsorvidas por cm^2 restante em Pt após a lavagem é baixa. Somente as moléculas fortemente adsorvidas permanecem na superfície da Pt. No entanto, mais moléculas de MCF permanecem adsorvidas especificamente na superfície da Pt do que moléculas de PPC (ver seção 3.1.3).

3.2.4 Estudo Das variações De Massa Durante A Adsorção Específica De AH E MCF Em Um Filme PtO

A Figura 3.2.6 mostra o comportamento das variações de massa em um filme PtO durante adsorção específica em diferentes soluções aquosas. As variações de massa foram calculadas subtraindo-se as variações em massa que ocorrem no filme

PtO em contato com cada solução aquosa, da massa do filme PtO mantido em contacto com a água apenas.

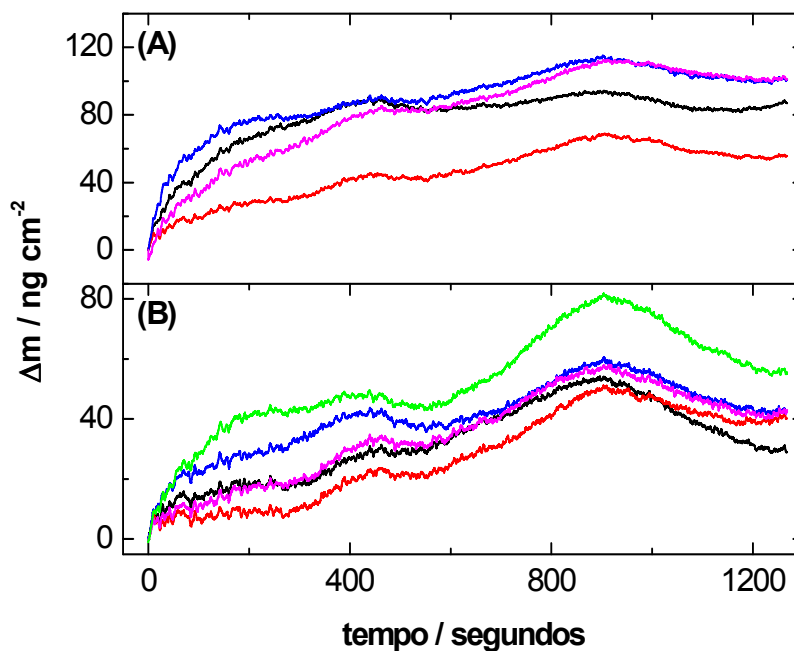


Figura 3.2.6. A: Variações de massa vs. tempo em eletrodo de filme PtO durante a adsorção específica de soluções (a) solução de AH 10 mg C L⁻¹ (S1) (—); (b) solução de MCF 1 x 10⁻⁶ M (S2) (—); (c) adsorções em sequência: 1^a adsorção específica na solução de AH 10 mg C L⁻¹ (S1) e em seguida adsorção em solução de MCF 1 x 10⁻⁶ M (S2) (—); (d) adsorções em sequência: 1^a adsorção específica na solução de solução de MCF 1 x 10⁻⁶ M (S2) e em seguida adsorção em solução de AH 10 mg C L⁻¹ (S1) (—), lavagem do eletrodo com água em abundância entre as adsorções. **B:** Variações de massa vs. tempo em eletrodo de filme PtO durante a adsorção específica de soluções de pesticida MCF contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH nas seguintes concentrações: (a) MCF 1 x 10⁻⁶ M (M1) (—); (b) MCF 5 x 10⁻⁶ M (M2) (—); (c) MCF 1 x 10⁻⁵ M (M3) (—); (d) MCF 5 x 10⁻⁵ M (M4) (—); (e) MCF 1 x 10⁻⁴ M (M5) (—).

Um aumento assintótico da massa com o tempo ficou evidente em todas as situações de adsorção específica até 200 s, depois deste ponto o aumento de massa tornou-se menos pronunciado. A adsorção específica dos compostos foi mais rápida no filme PtO do que sobre o eletrodo Pt (ver Figuras 3.2.1 e 3.2.6). O aumento em massa foi maior para soluções aquosas de AH do que para soluções aquosas de MCF durante a adsorção específica de moléculas no filme PtO. O maior valor de massa encontrado ao final do tempo de adsorção foi de 100 ng cm^{-2} para a adsorção específica sequencial em soluções S1/S2 ou S2/S1 (curvas c e d, Figura 3.2.6A), ou seja, essa variação de massa é maior do que a variação das massas de AH e MCF separadamente adsorvidos, uma característica que pode ser atribuída à co-adsorção de AH e MCF. O número de moléculas de AH adsorvidas especificamente em filme PtO foi menor do que o de moléculas de MCF, visto que AH tem uma massa molecular muito maior do que MCF e as variações de massa para AH não são maiores durante a adsorção específica (compare curva a com curvas c-d, Figura 3.2.6A).

No caso da adsorção específica em soluções aquosas de MCF contendo AH, a variação máxima de massa ($55,3 \text{ ng cm}^{-2}$) no tempo final de adsorção foi obtida com uma solução M5 (solução de MCF $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH) (Figura 3.2.6B), que é aproximadamente a metade da variação máxima de massa para as adsorções específicas sequenciais (Figura 3.2.6A). Além disso, o número de moléculas de MCF co-adsorvidas deve ser maior que o das moléculas de AH — um aumento em massa com o aumento da concentração de MCF (Figura 3.2.6B). O número de moléculas adsorvidas de AH pode ser considerado constante e pequeno para as soluções M1-M5, visto que a variação de massa aumenta com o aumento da concentração de MCF.

3.2.5 Voltametrias Cíclicas Para AH E MCF Adsorvidos Especificamente Em Filme PtO

A figura 3.2.7 apresenta o comportamento do primeiro ciclo voltamétrico para o filme PtO puro em tampão fosfato pH 7,0 e após a adsorção específica nas diferentes soluções aquosas.

Inicialmente, foram detectadas densidades de corrente significativamente menores, bem como diferentes curvas em relação a Pt, devido à presença de um filme PtO (compare Figuras 3.2.2 e 3.2.7). Para os diferentes compostos adsorvidos especificamente, isoladamente ou em combinação, as diferenças nas densidades de corrente em relação a um filme PtO puro foram detectadas, mas essas diferenças não foram tão significativas. A principal diferença na varredura em direção a potencial positivo foi à ocorrência de menores densidades de correntes na região de potencial entre 0,87 e 1,4 V. De forma geral, menores (em módulo) densidades de correntes negativas ocorreram na região de potencial entre 1,31 e 0,75 V na varredura em direção a potencial negativo. Essas diminuições nas densidades de corrente corroboram a ocorrência de adsorção de MCF e AH no filme PtO. As diferenças mais pronunciadas (menores densidades de corrente) ocorreram para a adsorção específica sequencial em solução S2/S1 (Figura 3.2.7). É interessante notar que os resultados mostrados acima diferem um pouco dos que foram obtidos para os experimentos envolvendo PPC e AH em H₂SO₄ 0,5 M (seção 3.1.5).

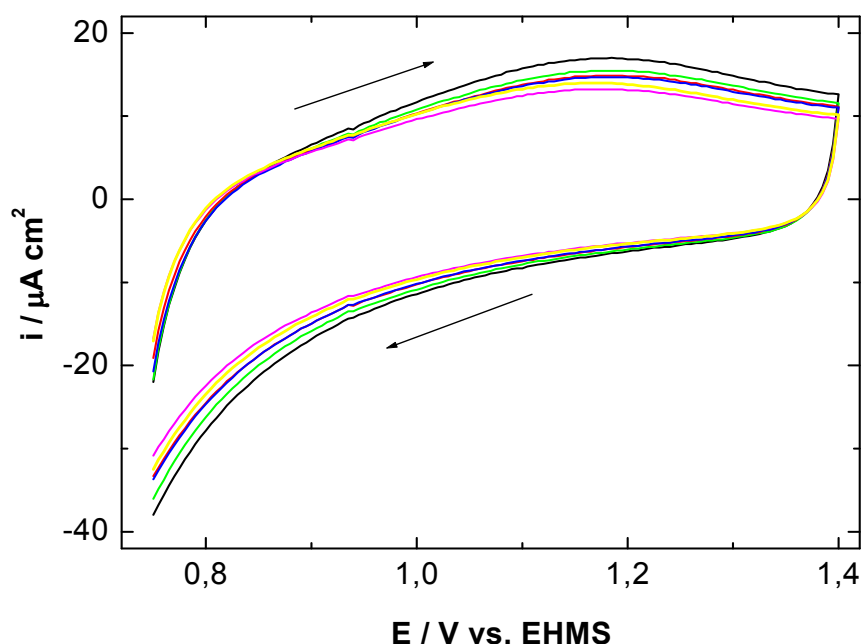


Figura 3.2.7 1^o CVs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/AH (—), (c) PtO/MCF (—), (d) PtO/AH/MCF (—), (e) PtO/MCF/AH (—), e (f) PtO/M1 (—) em solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M). O eletrodo com filme de PtO foi imerso nas soluções de pesticida MCF e AH previamente à varredura. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

A figura 3.2.8 mostra o comportamento do primeiro ciclo voltamétrico para o filme PtO puro em tampão fosfato pH 7,0 e após a adsorção específica em soluções aquosas contendo diferentes concentrações de MCF e 10 mg de carbono L⁻¹ AH. Na varredura em direção de potencial positivo, as densidades de corrente apresentaram-se menores na região de potencial entre 0,89 e 1,40 V. Houve uma diminuição nas densidades de corrente conforme a concentração de MCF foi aumentada até a concentração da solução M2 (solução de MCF 5 x 10⁻⁶ M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH, após essa concentração (em soluções M3-M5) as densidades de corrente apresentam um ligeiro aumento. Essas respostas confirmam a co-adsorção de MCF e AH, no entanto, com a elevação da concentração de MCF nas soluções usadas para adsorção específica uma menor quantidade de AH deve ser adsorvida. Na varredura em direção de potencial negativo as densidades de corrente apresentaram uma diminuição em módulo na região de potencial entre 1,32 e 0,75 V. Estas comparações são feitas em relação ao filme PtO puro.

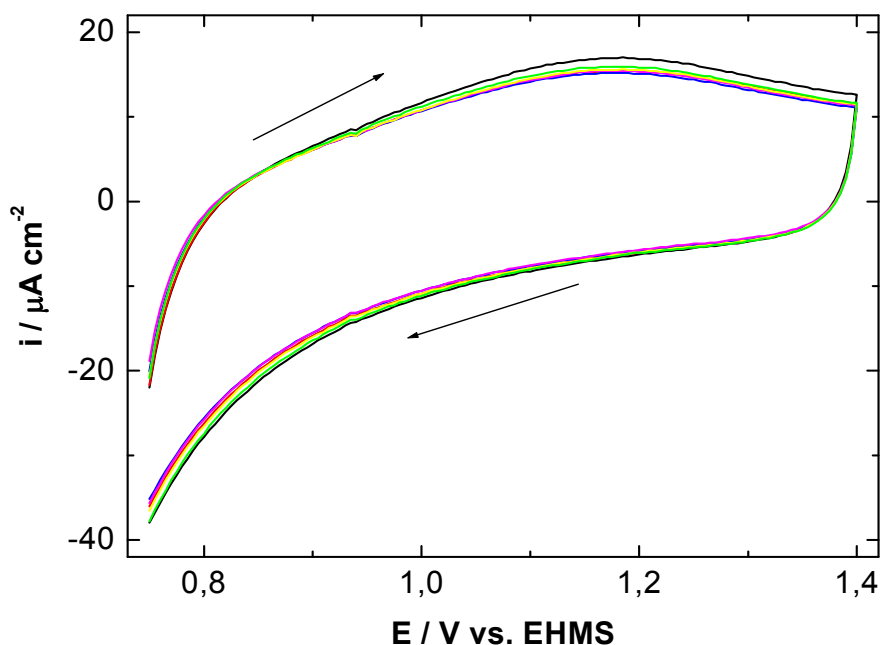


Figura 3.2.8. 1º CVs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/M1 (—), (c) PtO/M2 (—), (d) PtO/M3 (—), (e) PtO/M4 (—), e (f) PtO/M5 (—) em solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M). O eletrodo com filme PtO foi imerso nas soluções de pesticida MCF contendo AH previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Os resultados apresentados na Tabela 3.2.5 indicam que $\theta_{\text{PtO oxd}}$ e $\theta_{\text{cmp PtO oxd}}$ variam de acordo com os compostos adsorvidos especificamente. O maior nível de bloqueio, de 20%, foi encontrado para a adsorção específica na sequência de MCF e AH (eletrodo PtO/MCF/AH). Os sítios ativos bloqueados na varredura na direção de potencial positivo também foram em maior número para adsorção específica em solução na sequência de AH e MCF (eletrodo PtO/AH/MCF), 16%, e para a adsorção específica em uma solução S1, 13%. Para a varredura na direção de potencial positivo, utilizando os valores da fração de recobrimento interfacial ($\theta_{\text{cmp PtO oxd}}$) e seguindo o mesmo raciocínio adotado na seção 3.2.2 para $\theta_{\text{ads comp}}$, 13% e 12% dos sítios para a formação de óxido são bloqueados por AH e MCF adsorvidos especificamente, respectivamente, quando estes compostos são adsorvidos individualmente. Por sua vez, na adsorção específica sequencial de AH–MCF, AH adsorvido especificamente predomina (13%), e MCF bloqueia 3%; ao passo que na adsorção específica sequencial de MCF–AH, MCF adsorvido especificamente bloqueia 12% dos sítios e AH bloqueia 8%. No caso das soluções aquosas contendo ambos AH e MCF, assume-se que AH bloqueia 8% dos sítios nos eletrodos Pt/M1-Pt/M4 e 6% no eletrodo Pt/M5 e MCF bloqueia apenas 2% dos sítios no eletrodo Pt/M2.

Tabela 3.2.5. Frações de recobrimento interfacial estimadas dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.2.7 e 3.2.8.

Interface	$\theta_{\text{PtO oxd}}$	$\theta_{\text{cmp PtO oxd}}$	$\theta_{\text{cmp PtO red}}$
PtO pura em tampão fosfato pH 7,0	1,00	0	0
PtO/AH	0,87	0,13	0,13
PtO/MCF	0,88	0,12	0,13
PtO/AH/MCF	0,84	0,16	0,17
PtO/MCF/AH	0,80	0,20	0,20
PtO/M1	0,92	0,08	0,07
PtO/M2	0,90	0,10	0,10
PtO/M3	0,92	0,08	0,10
PtO/M4	0,92	0,08	0,06
PtO/M5	0,94	0,06	0,04

Os números de sítios ativos identificados na varredura na direção de potencial negativo são aproximadamente os mesmos obtidos na varredura na direção de potencial positivo e seguem o mesmo padrão. No entanto, no geral, são maiores do que os obtidos para PPC (seção 3.1.5).

3.2.6 Estudo Dos Massogramas Cíclicos De AH E MCF Adsorvidos Especificamente Em Um Filme PtO

A figura 3.2.9 ilustra o comportamento do primeiro CM para o filme PtO puro em solução tampão fosfato pH 7,0 e após a adsorção específica nas diferentes soluções aquosas. Variações em massa foram tomadas como zero no potencial inicial.

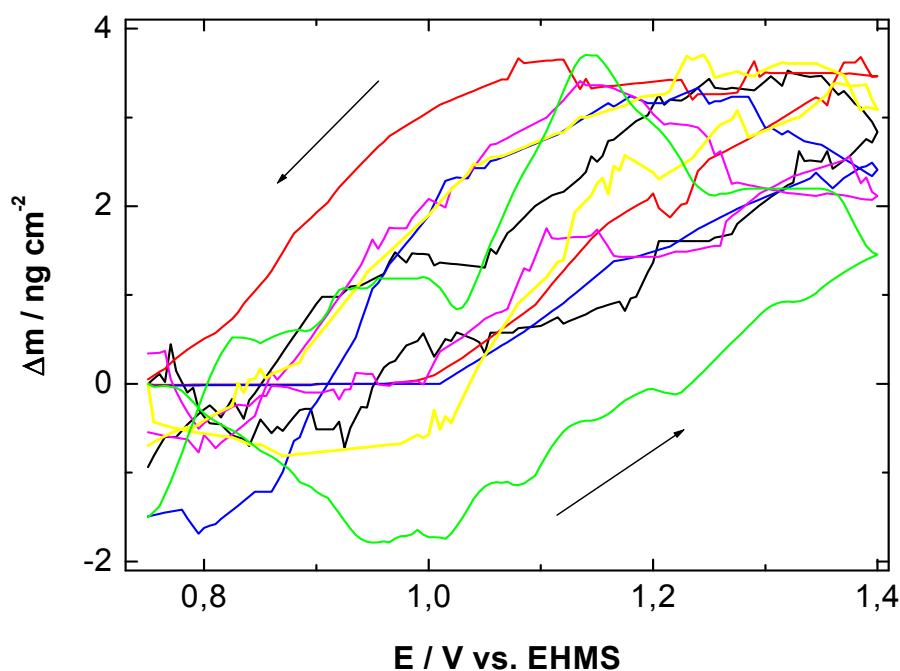


Figura 3.2.9. 1º CMs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/AH (—), (c) PtO/MCF (—), (d) PtO/AH/MCF (—), (e) PtO/MCF/AH (—), e (f) PtO/M1 (—) em solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5M). O eletrodo com filme PtO foi imerso nas soluções, de pesticida MCF e AH, previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Na varredura na direção de potencial positivo um aumento na variação de massa ocorre após 0,96 V para o filme PtO puro. Quando a varredura de potencial é invertida, uma diminuição na variação da massa é observada após o mesmo potencial. Observa-se que existem variações de massa negativas para o filme PtO puro sugerindo a dessorção de oxigênio devido a redução do filme PtO puro. Isto ocorre em potências próximos a 0,8 V. O aumento da variação da massa na varredura em direção de potencial positivo é provavelmente devido à produção adicional do filme PtO, enquanto que a diminuição da variação da massa na varredura em direção de potencial negativo é provavelmente causada pela redução do filme PtO adicional. A perda mais eficaz de massa (variação de massa negativa) foi observada para os eletrodos PtO/M1 e PtO/AH/MCF. Esta variação de massa negativa é provavelmente causada pela dessorção de compostos adsorvidos especificamente que são oxidados durante a varredura em direção de potencial positivo. Essa perda de massa para estes dois casos é maior que a perda de massa para o filme PtO puro. Na varredura em direção de potencial negativo, uma variação maior de massa é observada em relação ao filme PtO puro. Esse comportamento caracteriza uma maior irreversibilidade na dessorção das espécies adsorvidas durante a varredura na direção de potencial positivo. A variação de massa negativa maior em módulo para o eletrodo PtO/AH em relação ao eletrodo PtO puro ao final da varredura de potencial negativo sugere a dessorção de moléculas de AH em adição à redução do filme PtO formado no experimento cronoamperométrico.

Para as adsorções específicas em soluções aquosas com diferentes concentrações de MCF contendo 10 mg de carbono L⁻¹ AH (Figura 3.2.10), comportamentos aproximados aqueles para filme PtO puro foram observados. A perda mais eficaz de massa (variação de massa negativa) foi observada para os eletrodos PtO/M1 e PtO/M3. Esta variação de massa negativa é provavelmente causada pela dessorção de compostos adsorvidos especificamente que são oxidados durante a varredura em direção de potencial positivo. Está se assumindo que a eletrooxidação ocorre de acordo com as equações (4)-(5) da seção 3.1.3 e a equação (10), da seção 3.2.3. Essa perda de massa para estes dois casos é maior que a perda de massa para o filme PtO puro. Na varredura em direção de potencial negativo, uma variação maior de massa é observada para o filme PtO/M2. Esse comportamento caracteriza uma maior irreversibilidade na dessorção das espécies

adsorvidas durante a varredura na direção de potencial positivo. A variação de massa negativa maior em módulo para o eletrodo PtO/M3 em relação ao eletrodo PtO puro ao final da varredura de potencial negativo sugere a dessorção de moléculas de AH e MCF em adição à redução do filme PtO formado no experimento cronoamperométrico. O aumento da variação da massa na varredura em direção de potencial positivo é provavelmente devido à produção adicional do filme PtO, enquanto que a diminuição da variação da massa na varredura em direção de potencial negativo é provavelmente causada pela redução do filme PtO adicional formado.

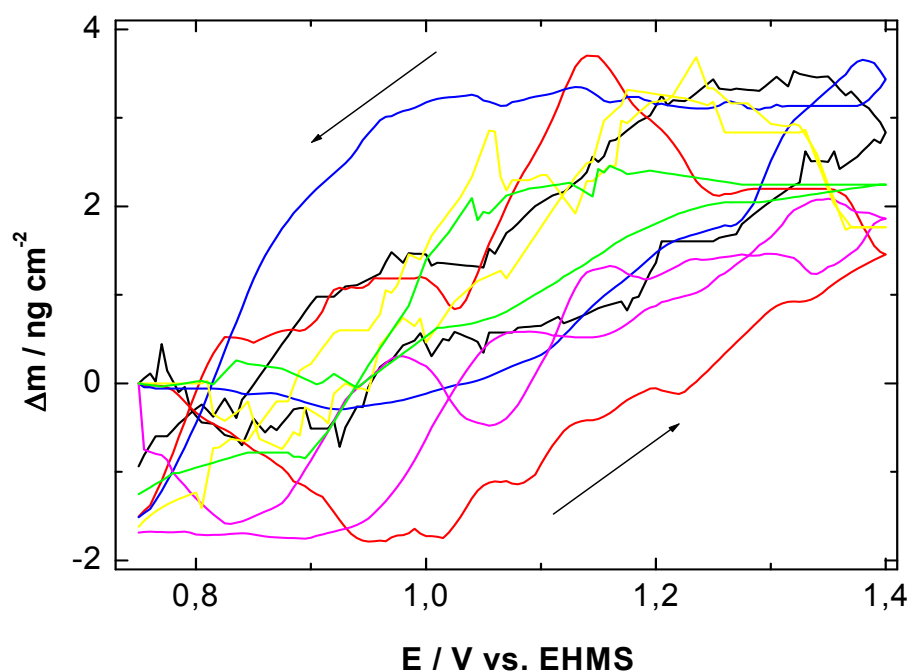


Figura 3.2.10. 1º CMs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/M1 (—), (c) PtO/M2 (—), (d) PtO/M3 (—), (e) PtO/M4 (—), e (f) PtO/M5 (—) em solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M). O eletrodo com filme PtO foi imerso nas soluções, de pesticida MCF e AH, previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

A tabela 3.2.6 reporta as variações de massa corrigidas para adsorção de oxigênio ao final da varredura em direção de potencial positivo. O fato de que os compostos adsorvidos especificamente têm diferentes massas molares, resulta em geral em um número menor de moléculas por cm^2 para a adsorção específica em

solução S1 e em um número em geral maior de moléculas por cm^2 para a adsorção específica em solução S2. Para a adsorção específica em soluções aquosas com diferentes concentrações de MCF contendo $10 \text{ mg de carbono L}^{-1}$ AH (Tabela 3.2.6), as variações de massa corrigidas para adsorção de oxigênio ao final da varredura em direção de potencial positivo seguiram um padrão de diminuição, em geral, quando a concentração de MCF foi aumentada em soluções aquosas de MCF contendo $10 \text{ mg de carbono L}^{-1}$ de AH (Tabela 3.2.6).

Tabela 3.2.6. Recobrimentos superficiais estimados dos voltamogramas cíclicos (potencial de varredura de 0,75 a 1,4 V vs. EHMS) nas Figuras 3.2.7 e 3.2.8 e variações de massa corrigidas de acordo com as variações de massa obtidas ao final da varredura em direção de potencial positivo nas Figuras 3.2.9 e 3.2.10.

Interface	$\Delta m_{1,4V}^*$ (ng cm^{-2})	$N_{\text{comp}}^{1,4V}$ ($\times 10^{-11}$ moléculas cm^{-2})	
		AH	MCF
Pt pura em tampão fosfato pH 7,0	-	-	-
PtO/AH	0,05	0,03	-
PtO/MCF	0,97	-	26,18
PtO/AH/MCF	0,26	0,03	5,61
PtO/MCF/AH	0,14	-	3,89
PtO/M1	1,14	0,03	29,37
PtO/M2	0,88	0,03	22,94
PtO/M3	0,74	0,03	18,57
PtO/M4	0,84	0,03	21,27
PtO/M5	0,41	0,03	9,66

Para calcular o número de moléculas adsorvidas por unidade de área superficial (equação 8) foi usado a massa molecular de AH quando a substância contida na solução aquosa para específica adsorção em filme PtO foi apenas AH, e também para a adsorção sequencial de AH–MCF e para a solução S1. A massa molecular de MCF foi usada quando a solução aquosa para adsorção específica em filme PtO continha apenas MCF. Os outros casos foram considerados situações de co-adsorção, para o qual foram adicionados os valores de $\Delta m_{1,4V}^*$ para AH e MCF apresentados na Tabela 3.2.6, como na seção 3.2.3.

Os valores calculados apresentados na tabela 3.2.6 indicam que o número de moléculas adsorvidas especificamente de MCF é maior quando a adsorção específica sobre o filme PtO é conduzida em solução aquosa M1 e em solução contendo apenas MCF (eletrodos Pt/M1 e PtO/MCF na Tabela 3.2.6). Este comportamento pode ser atribuído a co-adsorção de AH e MCF no caso do eletrodo Pt/M1. A diminuição, em geral, de moléculas adsorvidas especificamente de MCF nos eletrodos de Pt/M1 para Pt/M5 deve-se possivelmente a repulsão das cargas negativas de MCF em relação à superfície filme PtO que diminui a adsorção do mesmo com o aumento de sua concentração.

Comparando o número de moléculas adsorvidas por cm^2 durante a adsorção específica em filme PtO (Figura 3.2.6A) com o número de moléculas adsorvidas por cm^2 obtido após a adsorção específica neste filme (Tabela 3.2.6) e considerando o menor valor da variação de massa (87 ng cm^{-2}) durante a adsorção específica em soluções aquosas de AH (Figura 3.2.6A), o número de moléculas adsorvidas por cm^2 foi de $5,24 \times 10^{12}$, ou 1747 vezes mais moléculas por cm^2 do que aquelas que permanecem no filme PtO após lavagem com água (Tabela 3.2.6). Também, considerando o valor mais baixo da variação de massa ($54,7 \text{ ng cm}^{-2}$) durante a adsorção específica em soluções aquosas de MCF (Figura 3.2.6A), o número de moléculas adsorvidas por cm^2 foi de $1,48 \times 10^{14}$, ou 56,5 vezes mais moléculas por cm^2 do que aquelas que permanecem no filme PtO após lavagem com água (Tabela 3.2.6). Estas comparações corroboram o fato de que o número de moléculas adsorvidas por cm^2 que permanecem no filme PtO após a lavagem com água é pequeno. Somente as moléculas fortemente adsorvidas permanecem na superfície do filme PtO.

3.3 PARTE III: Estudos Envolvendo Ácido Húmico (AH) E Metamidofós (MAF)

Esses estudos foram realizados seguindo os mesmos procedimentos que foram utilizados para AH, PPC e MCF (seções 3.1 e 3.2). As diferenças consistem no emprego da técnica de espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS) acoplada a voltametria cíclica, o uso do pesticida MAF, e ao invés de H_2SO_4 0,5 M ou tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M) como eletrólito suporte foi usado uma solução tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M).

3.3.1 Voltametrias Cíclicas De AH e MAF Adsorvidos Especificamente Em Pt

As figuras 3.3.1 e 3.3.2 apresentam o comportamento do primeiro ciclo voltamétrico (CV) para Pt pura em 0,5 M de H_2SO_4 , e em solução tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M) para Pt pura e nove eletrodos de Pt modificados pela adsorção específica de sete soluções aquosas diferentes (ver seção 2.2). As três regiões do CV (Figura 3.3.1) foram descritas anteriormente na seção 3.1.2. A região I está relacionada com a adsorção/dessorção de hidrogênio; a região II, ao carregamento/descarregamento da dupla camada na superfície da Pt; a região III, com a oxidação da superfície da Pt para formar um óxido de Pt, e possivelmente também a oxidação dos compostos adsorvidos (varredura na direção de potencial positivo) e subsequente redução de óxido de Pt na varredura em direção de potencial negativo.

Para ambos os pares de picos ($\text{H}_{\text{A}2}$, $\text{H}_{\text{A}1}$ e $\text{H}_{\text{C}2}$, $\text{H}_{\text{C}1}$), observa-se um deslocamento para potenciais positivos maiores para Pt pura em presença de solução de tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M) em comparação com a solução de H_2SO_4 0,5 M (curvas b-a, Figura 3.3.1). Esse mesmo comportamento foi observado para a Pt pura em presença de solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M) (seção 3.2.2). Além disso, observa-se uma diminuição nas densidades de corrente, envolvendo a adsorção/dessorção de hidrogênio, detectada pela comparação dos nove eletrodos modificados em relação a Pt pura (Figuras 3.3.1 e 3.3.2), sugerindo

assim a ocorrência de interações entre os sítios superficiais da Pt e ambos AH e MAF — interações que modificam tanto a oxidação do hidrogênio adsorvido (H_{A2} , H_{A1}) como as reduções relacionadas a adsorção de hidrogênio (H_{C2} , H_{C1}).

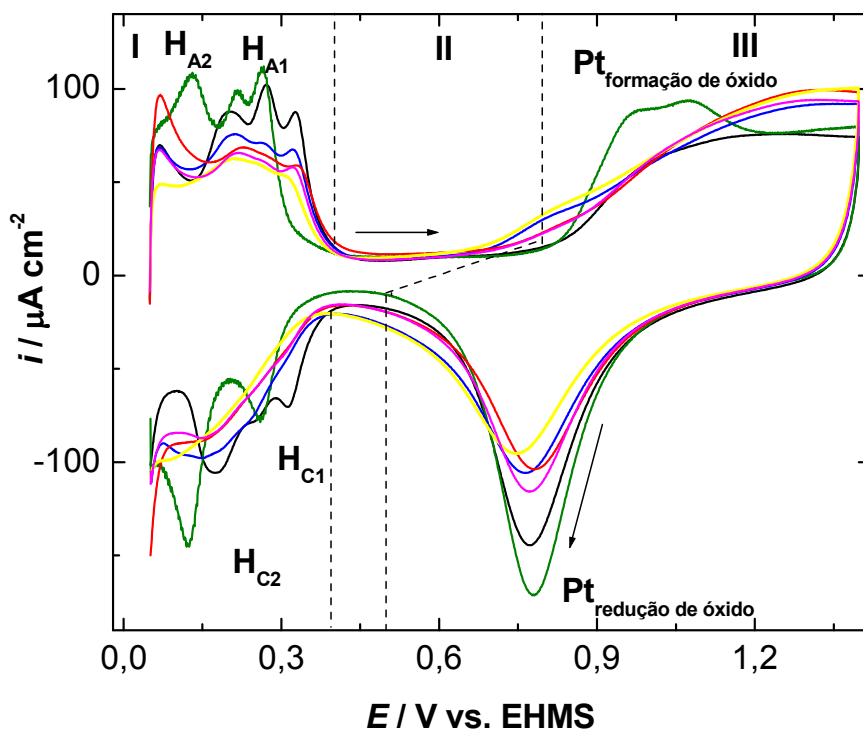


Figura 3.3.1. 1º CVs para (a) Pt pura (—) em 0,5 M H_2SO_4 , (b) Pt pura (—), (c) Pt/AH (—), (d) Pt/MAF (—), (e) Pt/AH/MAF (—), e (f) Pt/MAF/AH (—) em solução tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M). O eletrodo de Pt foi imerso nas soluções, de pesticida MAF e AH, previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

O aumento nas densidades de corrente observadas na região II em relação à Pt pura (Figura 3.3.1) sugere que os compostos adsorvidos na superfície de Pt são oxidados (varredura na direção de potencial positivo) e reduzidos (varredura na direção de potencial negativo) nesta região, e que estas densidades de corrente de oxidação/redução são principalmente afetadas nos eletrodos de Pt/AH e Pt/AH/MAF (Figura 3.3.1). Comportamento similar foi observado para os eletrodos modificados de Pt em presença de solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M) (seção 3.2.2).

Foram detectadas variações nas densidades de corrente na região III (varredura na direção de potencial positivo), com uma diminuição nas densidades de corrente na região de potencial de 0,88 a 1,13 V em relação à Pt pura em 0,5 M de H₂SO₄ (Figura 3.3.1). Após 1,13 e 1,07 V, as densidades de corrente tornam-se significativamente maiores em relação à Pt pura em H₂SO₄ 0,5 M (curva a, Figura 3.3.1) e solução tampão universal pH 7,0 (curva a, Figura 3.3.2), respectivamente. A primeira dependência sugere que os compostos adsorvidos bloqueiam os sítios ativos para a oxidação de Pt nesta região, e que este bloqueio depende da natureza do composto, e a última dependência sugere que os compostos adsorvidos podem ser oxidados neste intervalo de potencial. Ao inverter a varredura na direção de potencial negativo, diferenças na região III foram detectadas, principalmente devido a uma diminuição nas densidades de corrente do pico de redução em 0,70 V (Figuras 3.3.1 e 3.3.2) e a presença de um aumento nas densidades de corrente entre 0,68 e 0,40 V, principalmente para os eletrodos Pt/AH e Pt/AH/MAF (curvas c e e, Figura 3.3.1).

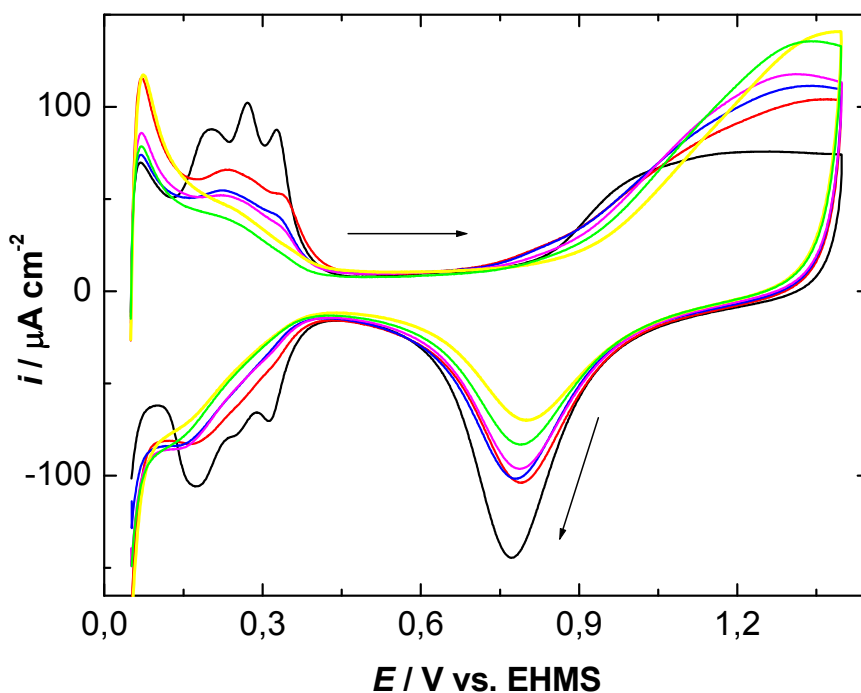


Figura 3.3.2. 1^o CVs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), e (f) Pt/M5 (—) em solução tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M). As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

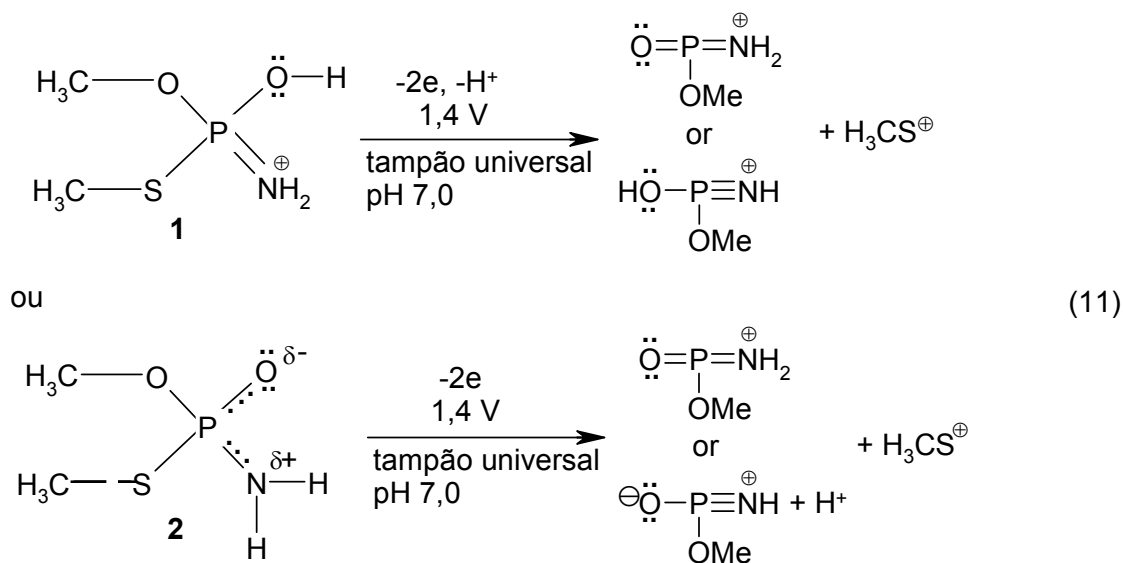
Em termos gerais, os valores das densidades de corrente envolvendo a desorção/adsorção de hidrogênio na região I, seguem os padrões de Pt pura (em H_2SO_4 0,5M) \cong Pt pura (em solução tampão universal pH 7,0) $>$ Pt/AH $>$ Pt/MAF $>$ Pt/MAF/AH $>$ Pt/AH/MAF (Figura 3.3.1) e de Pt pura $>$ Pt/M1 $>$ Pt/M2 \cong Pt/M3 $>$ Pt/M4 $>$ Pt/M5 (Figura 3.3.2). Na região II, as densidades de corrente envolvendo a oxidação (em 0,8 V) dos compostos adsorvidos seguem o padrão de Pt pura $<$ Pt/MAF/AH \cong Pt/MAF $<$ Pt/AH $<$ Pt/AH/MAF (Figura 3.3.1). Na região III, as densidades de corrente envolvendo a oxidação em 1,28 V seguem os padrões de Pt pura $<$ Pt/AH $<$ Pt/MAF/AH $<$ Pt/AH/MAF \cong Pt/MAF (Figura 3.3.1) e de Pt pura $<$ Pt/M1 $<$ Pt/M2 $<$ Pt/M3 $<$ Pt/M4 $<$ Pt/M5 (Figura 3.3.2), enquanto que para aquelas envolvendo a redução em 0,77 V, os padrões são Pt pura (em 0,5 M H_2SO_4) $>$ Pt pura (em solução tampão universal pH 7,0) $>$ Pt/MAF/AH $>$ Pt/AH \cong Pt/MAF $>$ Pt/AH/MAF (Figura 3.3.1) e Pt pura $>$ Pt/M1 \cong Pt/M2 $>$ Pt/M3 $>$ Pt/M5 $>$ Pt/M4 (Figura 3.3.2), e a redução em 0,50 V o padrão é Pt pura (em 0,5 M H_2SO_4) $<$ Pt pura (em solução tampão universal pH 7,0) $<$ Pt/MAF \cong Pt/MAF/AH $<$ Pt/AH \cong Pt/AH/MAF (Figura 3.3.1). Esses comportamentos de densidades de corrente revelam claramente a co-adsorção de MAF e AH nos experimentos de adsorção específica. Comportamentos similares foram observado para os eletrodos modificados de Pt com AH e MCF em presença de solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M) (seção 3.2.2).

O mecanismo para a oxidação de AH foi proposto na seção 3.1.3 e deve ser salientado que os produtos da oxidação do AH podem ser novamente adsorvidos sobre a superfície da Pt [55]. É possível que, em solução tampão universal pH 7,0 a primeira transferência eletrônica para AH adsorvido possa ocorrer na região de potencial de 0,8 V e a segunda transferência eletrônica possa ocorrer em 1,3 V, e alguma redução de produtos oxidados de AH, possa ocorrer na região de potencial de 0,55 V.

Tem sido relatado que o MAF tem uma forte tendência para protonar porque sua molécula é uma base fraca com um alto valor de pK_a ($\text{pK}_a=10$) [22, 36, 58]. MAF pode ser ionizado por protonação do grupo $\text{P}=\text{O}$ ou do grupo $-\text{NH}_2$ (grupos funcionais reativos) em pHs entre 4 e 8 [22, 36, 58]. A protonação pode promover a adsorção de MAF pela matéria orgânica do solo ou por argilas a base de silício através de ligações coordenadas [36]. Contudo, as espécies protonadas de MAF

podem passar por uma série de rearranjos por causa da distribuição de cargas e da deslocalização de cargas entre os átomos P, N e O [36, 58]. Sob os efeitos de deslocalização de carga, MAF não adquire um grupo protonado NH_3^+ verdadeiro, e há somente uma carga líquida positiva no átomo de N que constitui o domínio catiônico no MAF [36, 58]. Deste modo, a polaridade de MAF molecular protonado é fraca, e o processo de adsorção de MAF pode não ocorrer através de reações de troca cátions (substituindo os íons metálicos fixados nas superfícies dos colóides do solo), mas possivelmente através de forças entre as moléculas, tais como forças dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio [59].

Assumiu-se que em pH 5,0 (pH das soluções de adsorção específica utilizadas nesse trabalho) existem espécies protonadas de MAF do tipo **1** ou **2**, adsorvidas à superfície de Pt pelos grupamentos $-\text{OH}$ (ou $-\text{O}^-$) ou $-\text{NH}_2$, que são oxidadas como:



Singh e colaboradores [58] sugeriram $-\text{SCH}_3$ como grupo de saída, e não está se supondo que os dois elétrons são necessariamente removidos em uma única etapa.

Os resultados de voltametria cíclica mostrados nas Figuras 3.3.1 e 3.3.2 foram analisados quantitativamente como descrito na seção 3.1.2 e são sumarizados na Tabela 3.3.1. Para lembrar, as densidades de carga para a dessorção oxidativa do hidrogênio ($Q_{\text{H}}^{\text{des}}$) foram calculadas pela integração das densidades de corrente

anódicas vs. tempo para região I. A partir dos valores de Q_H^{des} , a fração θ_H^I de sítios ativos ocupados por hidrogênio pôde ser calculada usando-se a equação 1, descrita na seção 3.1.2, onde $Q_H^{branco} = 210 \mu C cm^{-2}$ é o valor obtido para Pt pura em ácido sulfúrico e em solução tampão universal pH 7,0. As frações de sítios bloqueados para adsorção de hidrogênio pelos compostos adsorvidos especificamente foram calculadas usando-se a equação 2, descrita na seção 3.1.2.

Tabela 3.3.1. Frações de recobrimento interfacial e número de sítios ativos bloqueados estimados dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.3.1 e 3.3.2.

Interface	θ_H^I	$\theta_{ads comp}^I$	$N_{AS,I}^{bloq}$ (x 10^{-12} sítios cm^{-2})	$\theta_{ads comp}^{III}$	$N_{AS,III}^{bloq}$ (x 10^{-12} sítios cm^{-2})
Pt pura(H ₂ SO ₄ 0,5 M)	1,00	0	0	0	0
Pt pura (solução tampão universal pH 7,0)	1,00	0	0	0	0
Pt/AH	0,85	0,15	200	0,24	194
Pt/MAF	0,84	0,16	212	0,22	175
Pt/AH/MAF	0,65	0,35	462	0,31	250
Pt/MAF/AH	0,75	0,25	331	0,14	116
Pt/M1	0,90	0,10	131	0,23	187
Pt/M2	0,64	0,36	474	0,23	184
Pt/M3	0,65	0,35	462	0,27	219
Pt/M4	0,68	0,32	418	0,45	362
Pt/M5	0,52	0,48	630	0,36	294

As densidades de sítios ativos bloqueados por compostos adsorvidos especificamente na região I da Pt, $N_{AS,I}^{bloq}$, foram calculadas usando-se a equação [46]:

$$N_{AS,I}^{bloq} = (Q_H^{branco} - Q_H^{des}) (N_A/F) \quad (12)$$

onde N_A é o número de Avogadro, e F é o Faraday.

Por analogia, é possível determinar um parâmetro similar para o pico de redução catódico da Pt na região III usando-se as densidades de carga do pico de redução catódico da Pt ($Q_{Pt\ ox\ red}$). As frações dos sítios de oxidação bloqueados pelos compostos adsorvidos especificamente ($\theta_{ads\ comp}^{III}$) podem ser estimadas do decréscimo nas densidades de carga ($Q_{Pt\ ox\ red}$) do pico de redução catódico da Pt usando-se a equação 3, descrita na seção 3.1.2.

A densidade de sítios ativos bloqueados por compostos adsorvidos especificamente na região III, $N_{AS,III}^{bloq}$, pode ser calculada pela equação:

$$N_{AS,III}^{bloq} = (Q_{Pt\ ox\ red}^{branco} - Q_{Pt\ ox\ red}) (N_A/2F) \quad (13)$$

reconhecendo-se que a formação de óxido na Pt, na região III, envolve dois elétrons [46].

Os resultados apresentados na Tabela 3.3.1 indicam que $\theta_{ads\ comp}^I$ varia de acordo com os compostos adsorvidos especificamente como obtido anteriormente para os compostos AH e PPC (seção 3.1.2) e AH e MCF (seção 3.2.2), aumentando em geral para os eletrodos Pt/M1–Pt/M5. Em potenciais positivos menores onde ocorre dessorção de hidrogênio (ver dados na Tabela 3.3.1), foi calculado, baseado nos valores da fração de recobrimento interfacial ($\theta_{ads\ comp}^I$), que por volta de 16% dos sítios para adsorção de hidrogênio são bloqueados por AH e MAF adsorvidos especificamente, no caso dos eletrodos Pt/AH e Pt/MAF, respectivamente. O menor valor de fração de recobrimento interfacial ($\theta_{ads\ comp}^I$) para o eletrodo Pt/AH em relação ao resultado obtido para o mesmo eletrodo descrito na seção 3.1.2 pode ser atribuído à diferente solução de eletrólito de suporte aqui usada (solução tampão universal pH 7,0). Para os eletrodos Pt/AH/MAF e Pt/MAF/AH, foi assumido que AH e MAF adsorvidos especificamente contribuem com cerca de 16% para o bloqueio dos sítios de adsorção de hidrogênio para cada eletrodo modificado, quando AH e MAF são os primeiros compostos usados para a adsorção nesses eletrodos, os quais deveriam fornecer um valor (cerca de 16% da fração de recobrimento interfacial) semelhante ao obtido para AH e MAF quando estes compostos são adsorvidos individualmente, com a diferença em $\theta_{ads\ comp}^I$ (20 e 9% da fração de recobrimento interfacial) sendo atribuída a co-adsorção de MAF e AH, bloqueando os sítios para adsorção de hidrogênio, respectivamente. No caso do eletrodo Pt/M1,

10% dos sítios foram bloqueados pela adsorção específica de AH. Assumiu-se que o valor para AH (10% da fração de recobrimento interfacial, $\theta_{\text{ads comp}}^{\text{I}}$) neste caso poderia ser menor que o obtido para o eletrodo Pt/AH devido à presença de MAF (baixa concentração) em solução de MAF 1×10^{-6} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M1).

Para os eletrodos Pt/M2-Pt/M5, foi assumida a co-adsorção de AH (com MAF) que pode ser inferior a 10%, embora não tenha sido possível quantificá-la. O maior bloqueio dos sítios para adsorção de hidrogênio por MAF co-adsorvido especificamente (38% da fração de recobrimento interfacial, $\theta_{\text{ads comp}}^{\text{I}}$) ocorreu no eletrodo Pt/M5. Por fim, assumiu-se que os valores de $\theta_{\text{ads comp}}^{\text{I}}$ são adicionados quando AH e MAF são adsorvidos em sequência ou em soluções M2-M5. O maior número de sítios ativos bloqueados por AH foi obtido para o eletrodo Pt/AH (200×10^{12} sítios cm^{-2}) e por MAF foi para o eletrodo Pt/M5 (499×10^{12} sítios $\text{cm}^{-2} = (630 - 131) \times 10^{12}$ sítios cm^{-2}).

A descrição abaixo está baseada na fração de recobrimento interfacial ($\theta_{\text{ads comp}}^{\text{III}}$) e segue o mesmo raciocínio exposto no parágrafo anterior. O bloqueio dos sítios ativos por AH adsorvido especificamente, em elevados potenciais positivos onde ocorre a formação de óxido (formação de PtOx na região III), foi maior do que o encontrado nos estudos para AH e PPC em H_2SO_4 0,5 M (seção 3.1.2) e relativamente próximo ao encontrado nos estudos para AH e MCF em tampão fosfato pH 7,0 (seção 3.2.2), devido a diferente solução de eletrólito de suporte utilizada no presente estudo, atingindo cerca de 24% para os eletrodos Pt/AH e Pt/M1 (Tabela 3.3.1). Em torno do mesmo bloqueio dos sítios ativos para a formação de PtOx ocasionado por MAF adsorvido especificamente (22%), foi calculado para o eletrodo Pt/MAF, e menor bloqueio por MAF (14%) foi calculado para o eletrodo Pt/MAF/AH (Tabela 3.3.1). No eletrodo Pt/AH/MAF, MAF adsorvido especificamente recobre 7% da superfície da Pt, mas no eletrodo Pt/M4 o recobrimento de MAF atinge 22% (com cerca de 24% de co-adsorção com AH) da superfície de Pt. O maior número de sítios ativos bloqueados por AH foi obtido para o eletrodo Pt/AH (194×10^{12} sítios cm^{-2}) e por MAF foram os eletrodos Pt/MAF e Pt/M4 (175×10^{12} sítios cm^{-2}).

3.3.2 Estudos De EIS De AH E MAF Adsorvidos Especificamente Em Pt

A Figura 3.3.3 ilustra o comportamento dos espectros de capacitância (40 mHz-10 kHz, as frequências decrescem no sentido horário) medidos em 0,25, 0,55, 0,9 e 1,15 V, em H₂SO₄ 0,5 M para Pt pura, e em solução tampão universal pH 7,0 para Pt pura e nove eletrodos de Pt modificados pela adsorção específica em sete soluções aquosas diferentes (ver procedimento experimental na seção 2.2).

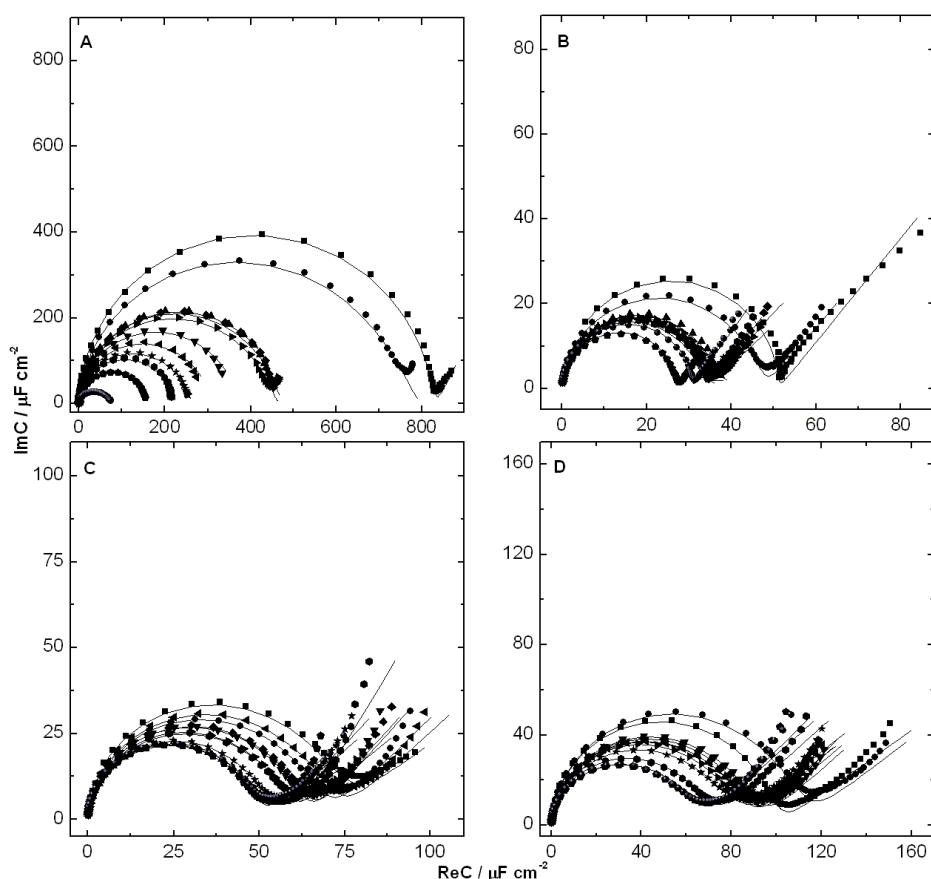


Figura 3.3.3. Espectros da capacitância (10 kHz–40 mHz, sentido horário) para (a) Pt pura (■) em H₂SO₄ 0,5 M, (b) Pt pura (●), (c) Pt/AH (▲), (d) Pt/MAF (▼), (e) Pt/AH/MAF (◆), (f) Pt/MAF/AH (◄), (g) Pt/M1 (►), (h) Pt/M2 (●), (i) Pt/M3 (★), (j) Pt/M4 (◆), e (k) Pt/M5 (●) em solução tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M). Potenciais usados para as aquisições das EIS: (A) 0,25, (B) 0,55, (C) 0,9, e (D) 1,15 V vs. EHMS. As linhas representam os espectros calculados (ajustados) através de métodos não-lineares de mínimos quadrados, usando-se os diferentes circuitos mostrados na figura 3.3.4.

Foram escolhidos estes quatro valores de potencial constantes para se realizar os estudos de EIS baseado no raciocínio de que eles estavam sendo conduzidos em três pontos representativos dos experimentos voltamétricos discutidos na seção 3.3.1 (0,25, 0,55 e 1,15 V) e o último na região de potencial de circuito aberto ($E_{oc} = 0,9$ V) para os eletrodos aqui abordados.

Os espectros de capacitância medidos são apresentados graficamente, nesta seção, acoplados a curvas teóricas graficadas e que foram calculadas da função complexa $C(\omega) = Y(\omega)/(i\omega) = 1/([Z(\omega) - Z(\omega \rightarrow \infty)]Ai\omega)$ onde ω , $Z(\omega \rightarrow \infty) = R_s$, A , e i são a frequência angular, a resistência da solução, a área do eletrodo, e a unidade imaginária, respectivamente. Devido ao seu significado físico, $C(\omega)$ é denominado 'capacitância interfacial' e, sendo uma quantidade complexa, pode ser graficada em representação complexa [60-61].

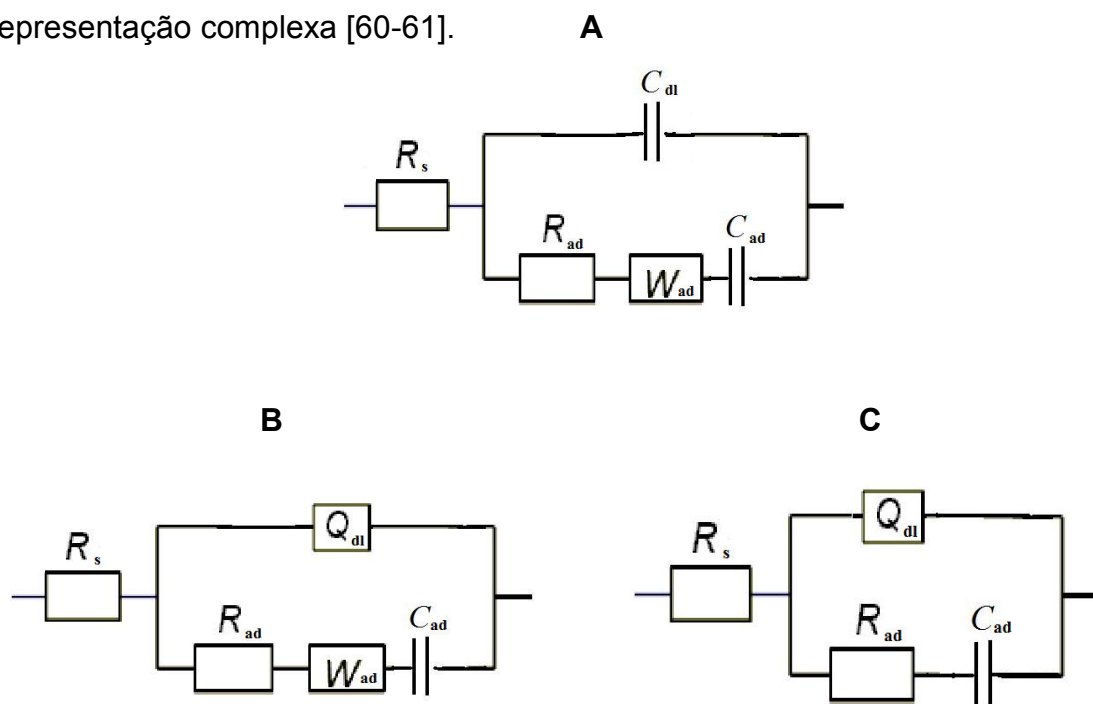


Figura 3.3.4. Circuitos equivalentes para a interface eletrodo-solução quando um processo de adsorção está presente e usados para ajuste das respostas dos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se um eletrodo de Pt puro ou eletrodo de filme PtO, com e sem adsorção de AH e/ou MAF, em soluções de H_2SO_4 0,5 M e tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M). R_s : resistência da solução, C_{dl} : capacitância da dupla camada elétrica, Q_{dl} : elemento de fase constante envolvendo seu expoente n para representar C_{dl} , C_{ad} : capacitância de adsorção, R_{ad} : resistência

de adsorção, W_{ad} : impedância difusional associada à adsorção de espécies na superfície do eletrodo.

Como sugerido por Kener, Pajkossy e Kolb [60-62], pode-se calcular os espectros de impedância em conformidade com os circuitos da figura 3.3.4, nas regiões de potenciais de adsorções específicas.

Os elementos de adsorção relacionados com estes circuitos podem ser interpretados pelas teorias clássicas de impedância de adsorção elaboradas por Ershler, Frumkin e Melik-Gaykasyan, e de Lorenz e Möckel (ver referências [60-62]), com base nos quais é esperado um espectro de capacitância, $C(\omega)$, da forma:

$$C(\omega) = 1/(i\omega(Z(\omega)-R_s)) = C_{dl} + C_{ad}/(1+\sigma_{ad}C_{ad}(i\omega)^{1/2}+R_{ad}C_{ad}i\omega) \quad (14)$$

onde C_{dl} , C_{ad} , e R_{ad} , são as capacitâncias para a dupla camada e para a adsorção, e a resistência da adsorção, respectivamente, e σ_{ad} é o coeficiente da impedância Warburg, W_{ad} , definida por $Z(W_{ad}) = \sigma_{ad}(i\omega)^{-1/2}$ [60-61].

Os espectros $C(\omega)$ graficados no plano complexo são arcos circulares (Figura 3.3.3) ou arcos distorcidos [60]; semicírculos e ‘arcos comprimidos’ para os extremos de adsorção (controlada por difusão) lenta e rápida, respectivamente; e arcos enviesados para o caso intermediário, de cinéticas mistas (ver, por exemplo, Figura 1 de [60-61]). Independente da cinética de adsorção, em altas frequências, o segundo termo da equação (14) se aproxima de zero, assim o limite de frequência elevada se iguala à capacitância da dupla camada ($C(\omega \rightarrow \infty) = C_{HF} = C_{dl}$); em baixas frequências, a soma da capacitância da dupla camada e da capacitância de adsorção podem ser medidas ($C(\omega \rightarrow 0) = C_{LF} = C_{dl} + C_{ad}$) [61]; e estas têm o significado físico de $C_{dl} = (\partial q^M / \partial E)_{\Gamma}$ e $C_{LF} = dq^M / dE$ onde q^M e Γ são o excesso de carga do metal e o excesso superficial do adsorbato, respectivamente [60]. O denominador do segundo termo da equação (14) aumenta com a diminuição da concentração do adsorbato (ver equação (3) de [61]) e assim, em altas frequências, o espectro $C(\omega)$ fecha-se em direção a C_{dl} devido à diminuição da concentração do adsorbato [63].

É possível observar na Figura 3.3.3 que os espectros de $C(\omega)$ são semicírculos sugerindo o extremo de adsorção (controlada por difusão) lenta, e, em geral, o espectro fecha-se em direção a C_{dl} pela diminuição da concentração do adsorbato, devido aos compostos previamente adsorvidos especificamente, que bloqueiam a superfície do eletrodo para a adsorção de hidrogênio em 0,25 V, adsorção de espécies aniônicas presentes no tampão universal pH 7 em 0,55 V, e a adsorção de oxigênio em 0,9 e 1,15 V.

Os valores de ReC interceptando a ordenada próximo de zero para $\omega \rightarrow \infty$ pode ser atribuído à elevada concentração dos adsorbatos (solução H_2SO_4 0,5 M ou solução de tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M) influenciando inclusive os espectros para apresentarem semicírculos, sugerindo o extremo de adsorção (controlada por difusão) lenta do adsorbato devido a sua elevada concentração.

Nas tabelas de 3.3.2 a 3.3.4 são apresentados os valores obtidos para os elementos de circuitos equivalentes, calculados utilizando-se método não-linear de mínimos quadrados. Estas tabelas fornecem uma visão amplificada dos resultados experimentais e teóricos (simulados) de EIS mostrados na Figura 3.3.3.

Tabela 3.3.2. Valores obtidos por meio de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos do circuito equivalente mostrado na figura 3.3.4A ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 0,25 V vs. EHMS.

Interface	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_{ad}/\Omega \text{ cm}^2$	$C_{dl}/\mu F \text{ cm}^{-2}$	$W_{ad}/mF \text{ cm}^{-2}$	$C_{ad}/\mu F \text{ cm}^{-2}$
Pt pura(H_2SO_4 0,5 M)	$11,2 \pm 0,3$	$6,9 \pm 2,2$	$18,3 \pm 2,9$	$34,1 \pm 3,4$	837 ± 3
Pt pura (solução tampão universal pH 7,0)	$11,1 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,3$	$16,6 \pm 6,0$	$24,4 \pm 2,0$	784 ± 11
Pt/AH	$9,7 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$	$7,4 \pm 1,3$	$30,0 \pm 1,0$	484 ± 3
Pt/MAF	$9,6 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,5$	$12,0 \pm 4,0$	$31,3 \pm 4,7$	353 ± 16

Pt/AH/MAF	10,4 ± 0,3	1,9 ± 0,3	9,1 ± 3,3	30,2 ± 2,3	469 ± 5
Pt/MAF/AH	9,8 ± 0,2	2,0 ± 0,1	14,0 ± 3,0	27,6 ± 2,7	299 ± 5
Pt/M1	10,8 ± 0,9	2,0 ± 0,7	6,9 ± 6,0	22,9 ± 2,5	461 ± 8
Pt/M2	11,3 ± 0,2	2,4 ± 0,2	16,1 ± 3,6	26,8 ± 3,7	209 ± 5
Pt/M3	10,5 ± 0,2	2,1 ± 0,1	13,0 ± 2,2	23,9 ± 1,6	250 ± 3
Pt/M4	11,9 ± 0,1	2,8 ± 0,2	17,6 ± 2,4	12,5 ± 0,9	148 ± 3
Pt/M5	10,2 ± 0,8	0,9 ± 0,6	5,6 ± 8,54	2,90 ± 0,6	76 ± 9

Tabela 3.3.3. Valores obtidos por meio de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos do circuito equivalente mostrado na figura 3.3.4C ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 0,55 V vs. EHMS.

Interface	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_{ad}/\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{dl}/\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	n	$C_{ad}/\mu\text{F cm}^{-2}$
Pt pura(H₂SO₄ 0,5 M)	9,8 ± 0,1	2,9 ± 2,2	24,0 ± 0,7	0,44 ± 0,02	51,0 ± 0,4
Pt pura (solução tampão universal pH 7,0)	10,1 ± 0,1	3,8 ± 1,2	15,0 ± 1,0	0,55 ± 0,04	44,9 ± 0,7
Pt/AH	10,1 ± 0,2	4,8 ± 1,3	26,1 ± 3,0	0,95 ± 0,01	16,7 ± 3,1
Pt/MAF	10,1 ± 0,2	5,4 ± 1,7	23,0 ± 3,2	0,97 ± 0,01	15,1 ± 3,2
Pt/AH/MAF	9,8 ± 0,3	2,8 ± 1,7	13,3 ± 0,6	0,48 ± 0,02	33,6 ± 0,4
Pt/MAF/AH	10,1 ± 0,4	4,1 ± 1,2	21,1 ± 4,4	0,94 ± 0,02	18,1 ± 4,5
Pt/M1	10,1 ± 0,3	2,4 ± 1,4	13,2 ± 0,5	0,51 ± 0,03	34,5 ± 0,3
Pt/M2	10,1 ± 0,3	3,9 ± 1,6	10,2 ± 0,4	0,44 ± 0,02	33,3 ± 0,3
Pt/M3	10,5 ± 0,1	4,2 ± 1,0	11,0 ± 0,7	0,43 ± 0,04	33,1 ± 0,3
Pt/M4	10,0 ± 0,2	5,9 ± 1,0	6,64 ± 0,3	0,41 ± 0,02	26,8 ± 0,2
Pt/M5	9,8 ± 0,2	5,1 ± 0,6	10,0 ± 0,3	0,39 ± 0,02	30,5 ± 0,2

Tabela 3.3.4. Valores obtidos por meio de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos do circuito equivalente mostrado na figura 3.3.4B ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 0,90 V (E_{oc}) vs. EHMS.

Interface	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_{ad}/\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{dl}/\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$	n	$W_{ad}/m\text{F cm}^{-2}$	$C_{ad}/\mu\text{F cm}^{-2}$
Pt pura(H_2SO_4 0,5 M)	$1,8 \pm 0,8$	$9,1 \pm 1,8$	$23,0 \pm 3,3$	$0,61 \pm 0,02$	$9,2 \pm 0,6$	$78,6 \pm 2,9$
Pt pura (solução tampão universal pH 7,0)	$1,9 \pm 1,4$	$9,7 \pm 1,9$	$21,4 \pm 0,9$	$0,50 \pm 0,02$	$7,6 \pm 0,4$	$70,5 \pm 0,8$
Pt/AH	$5,1 \pm 0,6$	$5,6 \pm 0,6$	$16,7 \pm 0,5$	$0,65 \pm 0,01$	$8,3 \pm 0,4$	$50,5 \pm 0,5$
Pt/MAF	$3,1 \pm 1,7$	$11,0 \pm 3,2$	$19,0 \pm 0,8$	$0,46 \pm 0,02$	$7,7 \pm 0,5$	$65,0 \pm 0,7$
Pt/AH/MAF	$3,2 \pm 0,3$	$11,0 \pm 3,3$	$20,5 \pm 0,8$	$0,46 \pm 0,02$	$7,2 \pm 0,5$	$66,0 \pm 0,7$
Pt/MAF/AH	$3,4 \pm 2,2$	$7,3 \pm 2,3$	$23,0 \pm 1,2$	$0,52 \pm 0,03$	$8,0 \pm 0,6$	$73,5 \pm 1,0$
Pt/M1	$4,7 \pm 1,3$	$6,7 \pm 1,4$	$20,5 \pm 0,8$	$0,56 \pm 0,02$	$7,6 \pm 0,5$	$59,8 \pm 0,6$
Pt/M2	$2,4 \pm 1,3$	$6,5 \pm 1,3$	$21,7 \pm 0,8$	$0,34 \pm 0,02$	$6,5 \pm 0,7$	$62,5 \pm 0,6$
Pt/M3	$3,0 \pm 1,1$	$9,6 \pm 3,1$	$19,5 \pm 0,7$	$0,48 \pm 0,02$	$6,8 \pm 0,4$	$55,1 \pm 0,6$
Pt/M4	$3,2 \pm 0,7$	$11,4 \pm 3,3$	$15,1 \pm 0,6$	$0,49 \pm 0,02$	$6,7 \pm 0,4$	$51,7 \pm 0,5$
Pt/M5	$2,3 \pm 1,5$	$7,4 \pm 1,6$	$19,1 \pm 0,7$	$0,54 \pm 0,02$	$7,2 \pm 0,4$	$51,9 \pm 0,5$

Tabela 3.3.5. Valores obtidos por meio de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos do circuito equivalente mostrado na figura 3.3.4B ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 1,15 V vs. EHMS.

Interface	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_{ad}/\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{dl}/\mu F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	n	$W_{ad}/mF \text{ cm}^{-2}$	$C_{ad}/\mu F \text{ cm}^{-2}$
Pt pura(H₂SO₄ 0,5 M)	6,5 ± 1,3	7,2 ± 1.4	42,2 ± 1,6	0,61 ± 0,02	17,3 ± 1,2	101 ± 1,4
Pt pura (solução tampão universal pH 7,0)	5,5 ± 1,2	5,4 ± 1.2	33,2 ± 1,9	0,57 ± 0,03	13,6 ± 1,2	112 ± 1,8
Pt/AH	3,2 ± 1,9	7,9 ± 2.0	25,8 ± 1,3	0,52 ± 0,03	9,3 ± 0,7	88,8 ± 1,2
Pt/MAF	3,6 ± 1,8	7,4 ± 1.9	26,1 ± 1,5	0,53 ± 0,03	9,2 ± 0,6	93,6 ± 1,4
Pt/AH/MAF	2,3 ± 1,1	10,0± 2,4	25,0 ± 1,2	0,48 ± 0,02	9,1 ± 0,6	92,0 ± 1,1
Pt/MAF/AH	4,0 ± 1,6	6,4 ± 1,6	28,4 ± 1,4	0,54 ± 0,03	8,6 ± 0,6	89,2 ± 1,3
Pt/M1	5,7 ± 1,2	6,0 ± 1,2	30,2 ± 1,2	0,56 ± 0,02	8,9 ± 0,6	84,1 ± 1,2
Pt/M2	5,2 ± 1,4	5,8 ± 1,5	36,5 ± 1,2	0,53 ± 0,02	6,9 ± 0,4	72,0 ± 1,1
Pt/M3	6,7 ± 1,3	5,1 ± 1,4	34,7 ± 1,5	0,56 ± 0,02	6,8 ± 0,4	81,6 ± 1,4
Pt/M4	5,3 ± 2,9	5,6 ± 3,1	33,5 ± 1,2	0,49 ± 0,02	5,8 ± 0,4	67,9 ± 1,2
Pt/M5	5,6 ± 2,3	4,8 ± 2,4	34,8 ± 1,3	0,52 ± 0,02	6,0 ± 0,4	67,6 ± 1,1

Como primeira observação dos resultados apresentados nas tabelas 3.3.2-3.3.5 as resistências da solução (R_s) e de adsorção (R_{ad}) apresentam-se com valores pequenos (diferentes de zero), com o fato que para os experimentos de EIS realizados em potenciais fixos de 0,25 e 0,55 V (Tabelas 3.3.2 e 3.3.3), as resistências da solução apresentam-se com valores um pouco maiores em relação aos das resistências de adsorção, enquanto que para os experimentos de EIS realizados em potenciais fixos de 0,9 e 1,15 V (Tabelas 3.3.4 e 3.3.5), as resistências da solução apresentam-se com valores aproximados aos obtidos para as resistências de adsorção. Embora se encontre frequentemente resistências de adsorção (R_{ad}) diferentes de zero em sistemas com certos íons adsorvidos [ref. 7 citada em 60], nos sistemas do estudo em [60], R_{ad} não desempenha nenhum papel, como também é o caso do presente sistema aqui abordado.

As capacitâncias da dupla camada elétrica (C_{dl}) bem como os elementos de fase constante (Q_{dl}) envolvendo seus expoentes n para representar C_{dl} , em geral, estão na faixa de 20 $\mu\text{F cm}^{-2}$ [60], com algumas exceções apresentando valores menores (eletrodo Pt/M5, tabela 3.3.2, e eletrodo Pt/M4, tabela 3.3.3) e valores maiores (eletrodo Pt pura em H_2SO_4 0,5 M, tabela 3.3.5). Os valores de n variaram de 0,34 (eletrodo Pt/M2, tabela 3.3.4) até 0,97 (eletrodo Pt/MAF, tabela 3.3.3).

As impedâncias difusionais associadas à adsorção de espécies na superfície do eletrodo (W_{ad}) variam de acordo com os eletrodos modificados e são decrescidas, em geral, para os eletrodos Pt/M2-Pt/M5 (Tabela 3.3.2) e para os eletrodos Pt/M1-Pt/M5 (Tabela 3.3.5). Isto sugere uma diminuição na difusão das espécies que são adsorvidas especificamente nestes eletrodos (hidrogênio e espécies de oxigênio, respectivamente).

As diferenças mais acentuadas foram observadas para as capacitâncias de adsorção (C_{ad}), principalmente para os experimentos de EIS conduzidos em 0,25 (Tabela 3.3.2) e 1,15 V (Tabela 3.3.5). No caso dos experimentos de EIS conduzidos em 0,25 V (Tabela 3.3.2) observa-se valores elevados de C_{ad} para a Pt pura em presença de H_2SO_4 0,5 M e de tampão universal pH 7,0. Para o eletrodo modificado com AH (eletrodo Pt/AH), a C_{ad} apresentou-se com valor bem inferior em relação ao valor obtido em Pt pura em presença de tampão universal pH 7,0. Além disso, os valores de C_{ad} são decrescidos, em geral, para os eletrodos Pt/M1-Pt/M5, o mesmo padrão de decréscimo para C_{ad} é observado, aproximadamente, para os mesmos

eletrodos, nos experimentos de EIS conduzidos em 0,55 (Tabela 3.3.3), 0,90 (Tabela 3.3.4) e 1,15 V (Tabela 3.3.5). Este comportamento é condizente com a diminuição do número de sítios ativos para adsorver espécies presentes na solução tampão universal pH 7,0 (hidrogênio, ânions, espécies de oxigênio) devido à presença de compostos previamente adsorvidos especificamente nas soluções S1,S2, M1-M5.

Baseado na ocorrência de maiores variações detectadas para C_{ad} (e variações (menores) detectadas para W_{ad}), nos experimentos de EIS conduzidos em 0,25 e 1,15 V, calculou-se as densidades cargas pontuais nestes dois potenciais usando-se a relação simples entre C_{ad} e densidades cargas dada por:

$$q = C_{ad} \times E \quad (15)$$

Na tabela 3.3.6 são sumarizadas as frações de recobrimento interfacial e número de sítios ativos bloqueados estimados de C_{ad} (na verdade de densidades de carga calculadas usando-se a equação 15) e seguindo o mesmo raciocínio já descrito na seção 3.3.1. θ_H^I , $\theta_{ads\ comp}^I$ e $N_{AS,I}^{bloq}$ foram calculados a partir dos valores de C_{ad} obtidos em 0,25 V e, $\theta_{ads\ comp}^{III}$ e $N_{AS,III}^{bloq}$ foram calculados a partir dos valores de C_{ad} obtidos em 1,15 V. Os $\theta_{ads\ comp}^I$ são maiores (quase o dobro), em geral, do que os obtidos em experimentos ciclo voltamétricos (compare tabelas 3.3.1 e 3.3.6). Isto sugere uma maior sensibilidade para os experimentos EIS. No entanto, o mesmo tipo de tendência de fração de recobrimento interfacial é observado.

Baseado nos valores da fração de recobrimento interfacial ($\theta_{ads\ comp}^I$), por volta de 38% e 55% dos sítios para adsorção de hidrogênio são bloqueados por AH e MAF adsorvidos especificamente, no caso dos eletrodos Pt/AH e Pt/MAF, respectivamente (Tabela 3.3.6). No caso do eletrodo Pt/M1, 38% e 3% dos sítios foram bloqueados pela adsorção específica de AH e MAF, respectivamente (Tabela 3.3.6). Assumiu-se que o valor para AH (38% da fração de recobrimento interfacial, $\theta_{ads\ comp}^I$) neste caso poderia ser o mesmo que o obtido para o eletrodo Pt/AH devido à presença de MAF em baixa concentração na solução de MAF 1×10^{-6} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH (M1). Para os eletrodos Pt/M2-Pt/M5, foi assumida a co-adsorção efetiva de AH (com MAF) que pode ser inferior a 38%, embora não tenha sido possível quantificá-la. O maior bloqueio dos sítios para adsorção de hidrogênio por MAF co-adsorvido especificamente (52% da fração de recobrimento interfacial,

$\theta_{ads\ comp}^I$) ocorreu no eletrodo Pt/M5. Por fim, assumiu-se que os valores de $\theta_{ads\ comp}^I$ são adicionados quando AH e MAF são adsorvidos em sequência ou em soluções M1-M5. O maior número de sítios ativos bloqueados por AH foi obtido para o eletrodo Pt/AH (468×10^{12} sítios cm^{-2}) e por MAF foi para o eletrodo Pt/M5 (637×10^{12} sítios $cm^{-2} = (1105 - 468) \times 10^{12}$ sítios cm^{-2}) (Tabela 3.3.6).

Tabela 3.3.6. Frações de recobrimento interfacial e número de sítios ativos bloqueados estimados de C_{ad} ($q = C_{ad} \times E$, tabelas 3.3.2 e 3.3.5), obtidas dos cálculos para os espectros de capacitância a 0,25 e 1,15 V vs. EHMS mostrados na figura 3.3.3.

Interface	θ_H^I	$\theta_{ads\ comp}^I$	$N_{AS,I}^{bloq}$ ($\times 10^{-12}$ sítios cm^{-2})	$\theta_{ads\ comp}^{III}$	$N_{AS,III}^{bloq}$ ($\times 10^{-12}$ sítios cm^{-2})
Pt pura (0,5 M H_2SO_4)	1,0	0	0	0	0
Pt pura (solução tampão universal pH 7,0)	1,0	0	0	0	0
Pt/AH	0,62	0,38	468	0,21	162
Pt/MAF	0,45	0,55	673	0,16	127
Pt/AH/MAF	0,60	0,40	492	0,18	139
Pt/MAF/AH	0,38	0,62	757	0,20	159
Pt/M1	0,59	0,41	504	0,25	195
Pt/M2	0,27	0,73	897	0,36	282
Pt/M3	0,32	0,68	833	0,27	213
Pt/M4	0,19	0,81	993	0,39	312
Pt/M5	0,10	0,90	1105	0,40	314

A descrição abaixo está baseada na fração de recobrimento interfacial ($\theta_{ads\ comp}^{III}$) e segue o mesmo raciocínio exposto no parágrafo anterior. O bloqueio dos sítios ativos por AH adsorvido especificamente foi de 21% para os eletrodos Pt/AH e Pt/M1, respectivamente (Tabela 3.3.6). Em torno de 16% de bloqueio dos sítios ativos foi ocasionado por MAF adsorvido especificamente, calculado para o eletrodo Pt/MAF (Tabela 3.3.6). No eletrodo Pt/M5 o recobrimento de MAF atinge 19% (com cerca de 21% de co-adsorção com AH) da superfície de Pt. O maior número de sítios ativos bloqueados por AH foi obtido para o eletrodo Pt/AH (162×10^{12} sítios cm^{-2}) e por MAF foi para o eletrodo Pt/M5 (152×10^{12} sítios cm^{-2}). Faz-se importante

salientar que estes resultados estão muito próximos aos resultados obtidos na seção 3.3.1 para a mesma região de potencial.

3.3.3 Voltametrias Cíclicas Para AH E MAF Adsorvidos Especificamente Em Filme PtO

A Figura 3.3.5 apresenta o comportamento do primeiro ciclo voltamétrico para o filme PtO puro em H_2SO_4 0,5 M e em tampão universal pH 7,0, e o comportamento em tampão universal pH 7,0 após a adsorção específica em seis diferentes soluções aquosas.

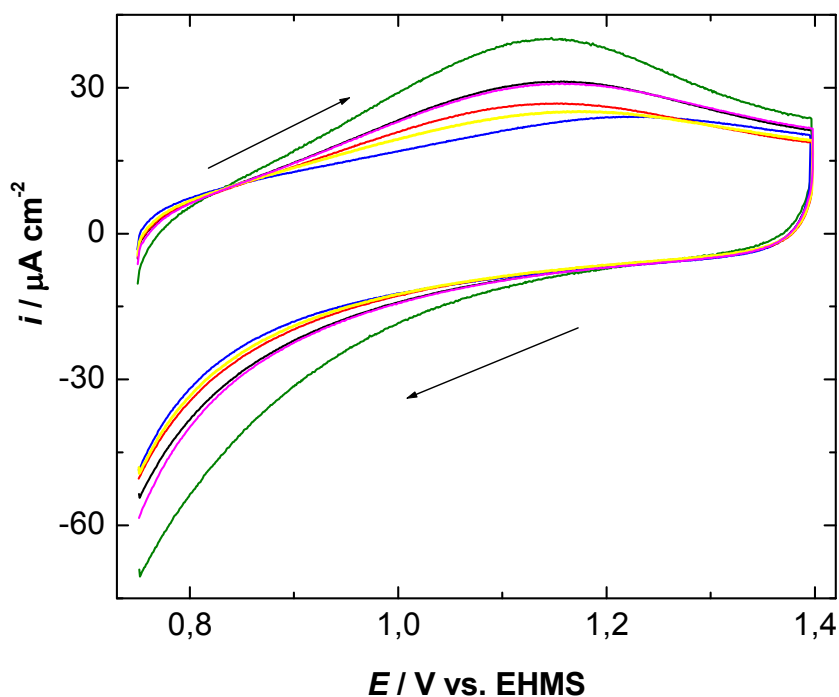


Figura 3.3.5. 1º CVs para (a) filme PtO puro (—) em H_2SO_4 0,5 M, (b) PtO puro (—), (c) PtO/AH (—), (d) PtO/MAF (—), (e) PtO/AH/MAF (—), e (f) PtO/MAF/AH (—) em solução tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M). O eletrodo com filme PtO foi imerso nas soluções, de pesticida MAF e AH, previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Inicialmente, foram detectadas densidades de corrente significativamente menores, bem como diferentes curvas em relação a Pt, devido à presença de um filme PtO (compare Figuras 3.3.1 e 3.3.5). Adicionalmente, para os diferentes compostos adsorvidos especificamente, isoladamente ou em combinação, as diferenças nas densidades de corrente em relação a um filme PtO puro foram significativas. A principal diferença na varredura em direção a potencial positivo foi à ocorrência de menores densidades de correntes na região de potencial entre 0,83 e 1,4 V. De forma geral, menores (em módulo) densidades de correntes negativas ocorreram na região de potencial entre 1,15 e 0,75 V na varredura em direção a potencial negativo. Essas diminuições nas densidades de corrente corroboram a ocorrência de adsorção de MAF e AH no filme PtO. As diferenças mais pronunciadas (menores densidades de corrente) ocorreram para o eletrodo PtO/AH (Figura 3.3.5). É interessante notar que os resultados mostrados acima são parecidos com os que foram obtidos para os experimentos envolvendo MCF e AH em solução tampão fosfato pH 7,0 (seção 3.2.5).

A Figura 3.3.6 mostra o comportamento do primeiro ciclo voltamétrico para o filme PtO puro em tampão universal pH 7,0 e após a adsorção específica em soluções aquosas contendo diferentes concentrações de MAF e 10 mg de carbono L⁻¹ de AH. Na varredura em direção de potencial positivo, as densidades de corrente apresentaram-se menores na região de potencial entre 0,82 e 1,40 V. Houve uma diminuição nas densidades de corrente para os eletrodos PtO/M1-PtO/M5. Estas respostas confirmam a co-adsorção de MAF e AH, e possivelmente uma maior quantidade de MAF é adsorvida com a elevação da concentração deste nas soluções usadas para adsorção específica (Figura 3.3.6). Na varredura em direção de potencial negativo as densidades de corrente apresentaram uma diminuição (em módulo) na região de potencial entre 1,32 e 0,75 V. Estas comparações foram feitas em relação ao filme PtO puro.

Os resultados apresentados na Tabela 3.3.7 indicam que $\theta_{\text{PtO oxd}}$ varia de acordo com os compostos adsorvidos especificamente, diminuindo com o aumento da concentração de MAF em soluções aquosas contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH. Ademais, $\theta_{\text{cmp PtO oxd}}$ varia de acordo com os compostos adsorvidos especificamente, aumentando com o aumento da concentração de MAF em uma solução aquosa contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH. Níveis elevados de bloqueio,

de até 19%, foram encontrados para os eletrodos PtO/AH, e PtO/M4-PtO/M5. Neste caso (varredura na direção de potencial positivo), usando os valores da fração de recobrimento interfacial ($\theta_{\text{comp PtO}_{\text{oxd}}}$) e seguindo o mesmo raciocínio adotado na seção 3.3.1 para $\theta_{\text{ads comp}}$, 19% e 11% dos sítios para a formação de óxido são bloqueados por AH e MAF adsorvidos especificamente, respectivamente, quando estes compostos são adsorvidos individualmente. Por sua vez, na adsorção específica sequencial de AH-MAF, AH adsorvido especificamente predomina (15%), ao passo que na adsorção específica seqüencial de MAF-AH, MAF adsorvido especificamente bloqueia apenas 1% dos sítios. No caso das soluções aquosas contendo ambos AH e MAF, 6% e 11% dos sítios foram bloqueados pela adsorção específica de AH e MAF, respectivamente, para os eletrodos PtO/M4-PtO/M5. O maior número de sítios ativos bloqueados por AH foi obtido para o eletrodo PtO/AH (84×10^{12} sítios cm^{-2}) e por MAF foi para o eletrodo PtO/M4 (59×10^{12} sítios $\text{cm}^{-2} = (84 - 25) \times 10^{12}$ sítios cm^{-2}).

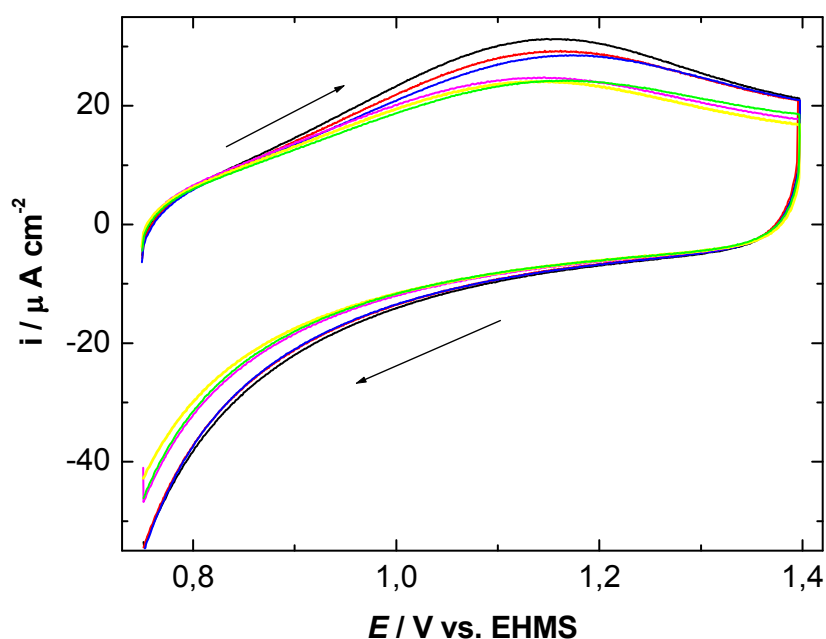


Figura 3.3.6. 1º CVs para (a) filme PtO puro (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), e (f) Pt/M5 (—) em solução tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M). O eletrodo com filme PtO foi imerso nas soluções, de pesticida MAF contendo AH, previamente às varreduras. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

No caso da varredura na direção de potencial negativo, usando os valores da fração de recobrimento interfacial ($\theta_{comp\ PtO\ red}$) e seguindo o mesmo raciocínio adotado na seção 3.3.1 para $\theta_{ads\ comp}$, 12% e 8% dos sítios para a formação de filme PtO adicional durante a varredura na direção de potencial positivo são bloqueados por AH e MAF adsorvidos especificamente, respectivamente, quando estes compostos são adsorvidos individualmente. No caso das soluções aquosas contendo ambos AH e MAF, 3% e 13% dos sítios foram bloqueados pela adsorção específica de AH e MAF, respectivamente, para o eletrodo PtO/M4. O maior número de sítios ativos bloqueados por AH foi obtido para o eletrodo PtO/AH (37×10^{12} sítios cm^{-2}) e por MAF foi para o eletrodo PtO/M4 (47×10^{12} sítios $cm^{-2} = (56 - 9) \times 10^{12}$ sítios cm^{-2}).

Tabela 3.3.7. Frações de recobrimento interfacial e número de sítios ativos bloqueados estimados dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.3.4 e 3.3.5.

Interface	$\theta_{PtO\ oxd}$	$\theta_{comp\ PtO\ oxd}$	$N_{AS, PtO\ bloq\ oxid}$ ($\times 10^{-12}$ sítios cm^{-2})	$\theta_{comp\ PtO\ red}$	$N_{AS, PtO\ bloq\ red}$ ($\times 10^{-12}$ sítios cm^{-2})
PtO pura (0,5 M H ₂ SO ₄)	1,0	0	0	0	0
PtO pura (solução tampão universal pH 7,0)	1,0	0	0	0	0
PtO/AH	0,81	0,19	84	0,12	37
PtO/MAF	0,89	0,11	50	0,08	25
PtO/AH/MAF	0,85	0,15	70	0,11	34
PtO/MAF/AH	0,99	0,01	3	-	-
PtO/M1	0,94	0,06	25	0,03	9
PtO/M2	0,93	0,07	31	0,03	9
PtO/M3	0,84	0,16	72	0,14	44
PtO/M4	0,81	0,19	84	0,19	56
PtO/M5	0,81	0,19	81	0,16	50

3.3.4 Estudos De EIS De AH E MAF Adsorvidos Especificamente Em Filme PtO

A Figura 3.3.7 ilustra o comportamento dos espectros de capacitância (40 mHz-10 kHz, as frequências decrescem no sentido horário) medidos em 1,15 V, em H_2SO_4 0,5 M para filme PtO puro, e em solução tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M) para filme PtO puro e nove eletrodos de filme PtO modificados pela adsorção específica em sete soluções aquosas diferentes (ver procedimento experimental na seção 2.2).

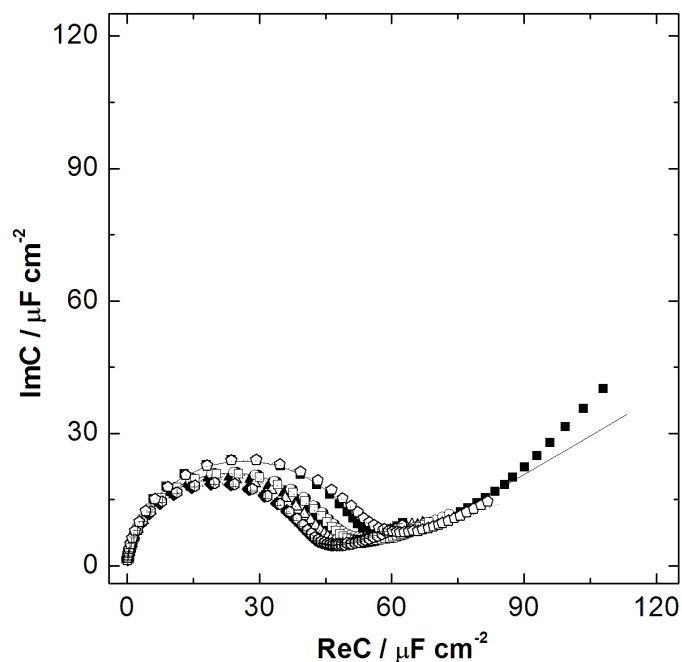


Figura 3.3.7. Espectros da capacitância (10 kHz–40 mHz, sentido horário) para (a) filme PtO puro (■) em H_2SO_4 0,5 M, (b) filme PtO puro (●), (c) PtO/AH (▲), (d) PtO/MAF (▼), (e) PtO/AH/MAF (◆), (f) PtO/MAF/AH (◄), (g) PtO/M1 (►), (h) PtO/M2 (●), (i) PtO/M3 (★), (j) PtO/M4 (◆), e (k) PtO/M5 (●) em solução tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M). Potencial constante usado para as aquisições das EIS: 1,15 V vs. EHMS. As linhas representam os espectros calculados (ajustados) através de métodos não-lineares de mínimos quadrados, usando-se o circuito mostrado na figura 3.3.4B.

É possível observar na Figura 3.3.7 que os espectros de $C(\omega)$ são semicírculos sugerindo o extremo de adsorção (controlada por difusão) lenta, e, em

geral, o espectro fecha-se em direção a C_{dl} pela diminuição da concentração do adsorbato, devido aos compostos previamente adsorvidos especificamente, que bloqueiam a superfície do eletrodo para a adsorção de oxigênio adicional ao filme PtO em 1,15 V.

Os valores de ReC interceptando a ordenada próximo de zero para $\omega \rightarrow \infty$ pode ser atribuído à elevada concentração dos adsorbatos (solução H_2SO_4 0,5 M ou solução de tampão universal pH 7,0 (força iônica 0,5 M) influenciando inclusive os espectros para apresentarem semicírculos, sugerindo o extremo de adsorção (controlada por difusão) lenta do adsorbato devido a sua elevada concentração.

Na tabela 3.3.8 são apresentados os valores obtidos para os elementos de circuitos equivalentes, calculados utilizando-se método não-linear de mínimos quadrados. Estas tabelas fornecem uma visão amplificada dos resultados experimentais e teóricos (simulados) de EIS mostrados na Figura 3.3.7.

Como primeira observação dos resultados apresentados na Tabela 3.3.8 as resistências da solução (R_s) e de adsorção (R_{ad}) apresentam-se com valores pequenos (diferentes de zero) e as resistências da solução apresentam-se com valores um pouco maiores em relação aos das resistências de adsorção. Embora se encontre frequentemente resistências de adsorção (R_{ad}) diferentes de zero em sistemas com certos íons adsorvidos [ref. 7 citada em 60], nos sistemas do estudo em [60], R_{ad} não desempenha nenhum papel, como também é o caso do presente sistema aqui abordado.

Os elementos de fase constante (Q_{dl}) envolvendo seus expoentes n para representar C_{dl} , em geral, estão na faixa de $20 \mu F cm^{-2}$ [60], com uma exceção apresentando valor maior (eletrodo filme PtO puro em H_2SO_4 0,5 M, Tabela 3.3.8). O valor de n foi em média 0,8. As impedâncias difusionais associadas à adsorção de espécies na superfície do eletrodo (W_{ad}) tiveram valores médios de $8,0 mF cm^{-2}$ (Tabela 3.3.8).

As diferenças um pouco mais acentuadas foram observadas para as capacitâncias de adsorção (C_{ad}) (Tabela 3.3.8). Os maiores valores de C_{ad} foram obtidos para o filme PtO puro em presença de H_2SO_4 0,5 M e para o eletrodo Pt/M4 (Tabela 3.3.8).

Tabela 3.3.8. Valores obtidos por meio de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos do circuito equivalente mostrado na figura 3.3.4B ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 1,15 V vs. EHMS.

Interface	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_{ad}/\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{dl}/\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	n	$W_{ad}/m\text{F cm}^{-2}$	$C_{ad}/\mu\text{F cm}^{-2}$
Pt pura(H₂SO₄ 0,5 M)	$6,8 \pm 0,8$	$2,4 \pm 0,3$	$42,7 \pm 1,2$	$0,66 \pm 0,01$	$8,9 \pm 0,4$	$54,8 \pm 1,1$
Pt pura (solução tampão universal pH 7,0)	$8,8 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$25,0 \pm 1,3$	$0,81 \pm 0,01$	$7,6 \pm 0,3$	$41,7 \pm 1,3$
Pt/AH	$13,3 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$20,8 \pm 0,6$	$0,79 \pm 0,01$	$8,2 \pm 0,3$	$42,0 \pm 0,7$
Pt/MAF	$8,5 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,2$	$20,1 \pm 0,8$	$0,8 \pm 0,01$	$8,0 \pm 0,3$	$40,4 \pm 0,8$
Pt/AH/MAF	$8,9 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,2$	$24,7 \pm 1,0$	$0,78 \pm 0,01$	$7,5 \pm 0,3$	$43,0 \pm 0,9$
Pt/MAF/AH	$8,3 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	$21,2 \pm 1,1$	$0,8 \pm 0,01$	$7,7 \pm 0,3$	$43,3 \pm 0,9$
Pt/M1	$8,5 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$	$19,3 \pm 0,6$	$0,78 \pm 0,01$	$7,8 \pm 0,2$	$38,9 \pm 0,6$
Pt/M2	$8,8 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	$19,8 \pm 0,5$	$0,79 \pm 0,01$	$7,8 \pm 0,2$	$37,8 \pm 0,5$
Pt/M3	$8,2 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,1$	$19,4 \pm 0,5$	$0,78 \pm 0,01$	$7,9 \pm 0,2$	$38,6 \pm 0,4$
Pt/M4	$8,9 \pm 0,4$	$2,6 \pm 0,4$	$24,9 \pm 1,2$	$0,74 \pm 0,02$	$7,1 \pm 0,4$	$51,9 \pm 1,3$
Pt/M5	$8,2 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$	$19,0 \pm 0,5$	$0,77 \pm 0,01$	$7,9 \pm 0,2$	$38,1 \pm 0,4$

Na Tabela 3.3.9 são sumarizadas as frações de recobrimento interfacial e número de sítios ativos bloqueados estimados de C_{ad} (na verdade de densidades de carga calculadas usando-se a equação (15)) e seguindo o mesmo raciocínio já descrito na seção 3.3.1. $\theta_{comp\ PtO\ oxd}$ e $N_{AS, PtO\ oxd}^{bloq}$ foram calculados a partir dos valores de C_{ad} obtidos em 1,15 V. Os $\theta_{comp\ PtO\ oxd}$ são um pouco menores, em geral, do que os obtidos em experimentos ciclo voltamétricos (comparar Tabelas 3.3.7 e 3.3.9). O mesmo tipo de tendência de fração de recobrimento interfacial é observado.

Tabela 3.3.9. Frações de recobrimento interfacial e número de sítios ativos bloqueados estimados de C_{ad} ($q = C_{ad} \times E$, Tabela 3.3.8), obtidas dos cálculos para os espectros de capacitância a 1,15 V vs. EHMS mostrados na figura 3.3.7.

Interface	$\theta_{PtO\ oxd}$	$\theta_{comp\ PtO\ oxd}$	$N_{AS, PtO\ oxd}^{bloq}$ ($\times 10^{-12}$ sítios cm^{-2})
PtO pura (0,5 M H ₂ SO ₄)	1,0	0	0
PtO (solução tampão universal pH 7,0)	1,0	0	0
PtO/AH	1,00	0	0
PtO/MAF	0,97	0,03	9,6
PtO/AH/MAF	1,03	0	0
PtO/MAF/AH	1,04	0	0
PtO/M1	0,93	0,07	20,4
PtO/M2	0,91	0,09	28,3
PtO/M3	0,92	0,08	22,5
PtO/M4	1,24	0	0
PtO/M5	0,91	0,09	26,1

Baseado nos valores da fração de recobrimento interfacial ($\theta_{comp\ PtO\ oxd}$), por volta de 3% dos sítios para adsorção de espécies de oxigênio são bloqueados por MAF adsorvidos especificamente, no caso do eletrodo filme PtO/MAF (Tabela 3.3.9). No caso do eletrodo Pt/M1, 7% dos sítios foram bloqueados pela adsorção específica de MAF (Tabela 3.3.9). Para os eletrodos PtO/M2 e PtO/M5, 9% dos sítios foram bloqueados pela adsorção específica de MAF. Através desses resultados não foi possível detectar co-adsorção de MAF com AH. O maior número de sítios ativos bloqueados por MAF foi obtido para o eletrodo PtO/M2 ($28,3 \times 10^{12}$ sítios cm^{-2})

(Tabela 3.3.9). O número de sítios ativos bloqueados por MAF foi um pouco menor do que os valores apresentados na tabela 3.3.7.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

4.1 Conclusão Geral

Estudos de adsorção específica de PPC e AH, MCF e AM, e MAF e AM em Pt policristalina e filmes PtO, usando-se voltametria cíclica, massograma cíclico e espectroscopia de impedância eletroquímica em H₂SO₄ 0.5 M, e tampões fosfato e universal pH 7,0 (0,5 M), demonstraram que esta abordagem funciona como uma alternativa para o procedimento usual de estudar adsorção específica de pesticidas em solos minerais (argilas, óxidos de Al/Fe) na qual adsorção é avaliada pela realização de experimentos em batelada ou em colunas de sorção com amostras em geral e as análises de pesticidas, conduzidas por cromatografia gasosa (CG), cromatografia líquida de alta desempenho (HPLC), ou eletroforese capilar, por exemplo.

Nossa metodologia de estudo, muito provavelmente, pode ser aplicada a diferentes pesticidas ou substâncias orgânicas poluentes em presença de diferentes íons ou substâncias orgânicas, presentes em soluções usadas durante as adsorções específicas ou em solução de eletrólito de suporte, visto que usou-se diferentes pesticidas com diferentes pK_as e diferentes hidrofobicidade/hidrofilicidade, e em presença de ácido húmico e em diferentes eletrólitos de suporte (H₂SO₄, e tampões fosfato e universal), após adsorção específica, e mesmo assim foi possível detectar e quantificar estas adsorções específicas, permitindo assim, que se faça futuramente uma analogia desses estudos com os fenômenos de adsorção no meio ambiente.

4.2 Conclusões Específicas

O número de moléculas adsorvidas por cm^2 sobre Pt ou filme PtO (após lavagem desses eletrodos com água) é baixo, sugerindo que só as moléculas fortemente adsorvidas permanecem sobre estas superfícies.

AH adsorve especificamente em Pt e não interfere na adsorção de PPC, visto que não desorve PPC previamente adsorvido nas concentrações de AH utilizados no presente estudo. Isso também é válido para as soluções aquosas utilizadas com diferentes concentrações de PPC, nas quais a fração de sítios ativos bloqueados é maior e o número de moléculas adsorvidas por cm^2 aumenta na região de potencial entre 0,05 e 0,38 V. Na região de potencial entre 1,4 e 0,47 V, a presença de AH interfere com a fração de sítios ativos bloqueados referentes aqueles bloqueados por PPC nas adsorções em sequência de AH–PPC e PPC–AH, bem como para uma solução aquosa 1×10^{-6} M de PPC contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH.

PPC adsorve fortemente em Pt quando está na presença de AH ou durante a adsorção específica em sequência com AH. A adsorção é mais efetiva quando a concentração de PPC é aumentada em solução aquosa contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH. A fração de sítios ativos bloqueados e o número de moléculas adsorvidas por cm^2 aumentam na situação descrita anteriormente e na região de potencial entre 0,05 e 0,38 V. Na região de potencial entre 1,4 e 0,47 V, a fração de sítios ativos bloqueados por PPC aumenta na adsorção específica em soluções aquosas com diferentes concentrações de PPC contendo 10 mg de carbono L^{-1} AH.

Na região de potencial entre 0,75 e 1,4 V o filme PtO, bem sucedidamente, serviu para detectar que a fração de sítios ativos bloqueados foi maior para a adsorção específica em soluções aquosas de PPC, para a sequência de adsorção específica PPC-AH, e para a adsorção específica na solução aquosa 1×10^{-4} M de PPC contendo 10 mg de carbono L^{-1} AH. O maior número de moléculas adsorvidas por cm^2 foi encontrado para a adsorção específica em soluções aquosas de PPC e para uma solução aquosa 5×10^{-5} M de PPC contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH.

AH adsorve especificamente em Pt e não interfere na adsorção de MCF, visto que não desorve MCF previamente adsorvido nas concentrações de AH utilizados no presente estudo. Isso também é válido para as soluções aquosas utilizadas com diferentes concentrações de MCF, nas quais a fração de sítios ativos bloqueados é

maior e o número de moléculas adsorvidas por cm^2 aumenta na região de potencial entre 0,05 e 0,38 V.

Observa-se que para a adsorção específica em solução aquosa de AH seguida pela adsorção específica de MCF e para a adsorção específica em solução aquosa de MCF seguida pela adsorção específica de AH as densidades de corrente nessa região foram as menores em comparação à Pt pura e as outras adsorções em tampão fosfato pH 7,0, significando que provavelmente quando ocorre adsorção nas duas substâncias (AH e MCF) em sequência ocorre um maior bloqueio dos sítios para adsorção de hidrogênio.

Observou-se claramente co-adsorção de MCF e AH nos experimentos de adsorção específica envolvendo ambos compostos atingindo o máximo de co-adsorção em solução M3 (solução de MCF 1×10^{-5} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH), situação similar foi observada no estudo de PPC e AH. Nessa adsorção específica em M3 atingiu-se um máximo de recobrimento de 42% na adsorção da solução M3, sendo que foram atribuídas as porcentagens de 24% e 18% dos sítios bloqueados, respectivamente, às adsorções específicas de AH e MCF dessa solução M3. Em vista dos resultados obtidos, conclui-se que a fração de sítios ativos bloqueados e o número de moléculas adsorvidas aumentam quando MCF e AH são adsorvidos sequencialmente (soluções S1 e S2) ou em soluções contendo ambos os compostos (soluções M2 e M3).

MCF é mais efetivo para bloquear os sítios para adsorção de hidrogênio e menos efetivo para bloquear os sítios para formação de óxido em relação à PPC. Na região de potencial entre 1,4 e 0,47 V, a fração de sítios ativos bloqueados por MCF aumenta na adsorção específica em soluções aquosas com diferentes concentrações de MCF contendo 10 mg de carbono L^{-1} AH.

Os valores calculados apresentados na tabela 3.2.6 indicam que o número de moléculas adsorvidas especificamente de MCF é maior quando a adsorção específica sobre o filme PtO é conduzida em solução aquosa M1 (solução de MCF 1×10^{-6} M contendo 10 mg de carbono L^{-1} de AH) e em solução contendo apenas MCF. Este comportamento pode ser atribuído a co-adsorção de AH e MCF. A diminuição, em geral, de moléculas adsorvidas especificamente de MCF nos eletrodos de Pt/M1 para Pt/M5 deve-se possivelmente a repulsão das cargas

negativas de MCF em relação à superfície filme PtO que diminui a adsorção do mesmo com o aumento de sua concentração.

AH permanece adsorvido especificamente em Pt em presença de tampão universal pH 7,0 e não interfere na adsorção de MAF, visto que não desorve MAF previamente adsorvido nas concentrações de AH utilizados no presente estudo. Isso também é válido para as soluções aquosas utilizadas com diferentes concentrações de MAF, nas quais o número de sítios ativos bloqueados é maior na região de potencial entre 0,05 e 0,40 V. É importante lembrar que número de sítios ativos bloqueados obtidos de dados de EIS foi maior para todos os casos. No geral, considerando-se os resultados dos números de sítios ativos bloqueados obtidos de dados ciclovoltagemétricos para essa região de potencial, os números seriam comparáveis aos obtidos para o sistema AH e PPC. Na região de potencial entre 1,4 e 0,47 V, a presença de AH não interfere acentuadamente no número de sítios ativos bloqueados por MAF. Nesse caso, o número de sítios ativos bloqueados obtidos de dados de EIS foi similar para todos os casos. No geral, considerando-se os resultados dos números de sítios ativos bloqueados obtidos de dados ciclovoltagemétricos para essa região de potencial, os números seriam menores em relação aos obtidos para o sistema AH e PPC, sugerindo assim um menor bloqueio para a produção de PtOx no sistema AH e MAF.

MAF adsorve fortemente em Pt quando está na presença de AH ou durante a adsorção específica em seqüência com AH. A adsorção é mais efetiva quando a concentração de MAF é aumentada em solução aquosa contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH. O número de sítios ativos bloqueados aumenta na situação descrita anteriormente e na região de potencial entre 0,05 e 0,40 V. Na região de potencial entre 1,4 e 0,47 V, o número de sítios ativos bloqueados por MAF aumenta na adsorção específica em soluções aquosas com diferentes concentrações de MAF contendo 10 mg de carbono L⁻¹ AH. Comportamento similar foi observado para o sistema AH e PPC.

Na região de potencial entre 0,75 e 1,4 V, o filme PtO, bem sucedidamente, serviu para detectar que o número de sítios ativos bloqueados foi maior para a adsorção específica em soluções aquosas de AH e M4 (solução de MAF 5 x 10⁻⁶ M contendo 10 mg de carbono L⁻¹ de AH) e para a seqüência de adsorção específica AH-MAF. O número de sítios ativos bloqueados aumenta para a adsorção específica

em soluções aquosas onde a concentração de MAF é aumentada e contém 10 mg de carbono L⁻¹ de AH. No geral, considerando-se os resultados dos números de sítios ativos bloqueados obtidos de dados ciclovoltamétricos e de EIS, são maiores do que os obtidos para o sistema AH e PPC, reforçando que MAF (na presença de AH) adsorve em maior quantidade do que PPC, na superfície de filme PtO.

CAPÍTULO V

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.N.T. Lopes, Pesticidas mais empregados na cultura de soja no município de Dourados (MS): determinação em água para consumo humano, Araraquara, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2006, Tese de doutorado, 116 p.
- [2] C.A. Spadotto, M.A.F. Gomes, L.C. Luchini, M.M. Andréa, Monitoramento de risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações, Embrapa Meio Ambiente, 2004, 29 p, Documento 42.
- [3] C.W. Thorstensen, O. Lode, O.M. Eklo, A. Christiansen, Sorption of bentazone, dichlorprop, MCPA, and propiconazole in reference soils from Norway, J. Environ. Qual. 30 (2001) 2046-2052.
- [4] A. Calderbank, The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil, Rev. Environ. Contam. Toxicol. 108 (1989) 71-103.
- [5] M.M. Andréa, Formação e bioliberação de resíduos-ligados de [¹⁴C]-lindano [¹⁴C]-paration em dois solos brasileiros, São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Universidade de São Paulo, 1992, Tese de doutorado, 130 p.
- [6] K.D. Jones, W.-H. Huang, Evaluation of toxicity of the pesticides, chlorpyrifos and arsenic, in the presence of compost humic substances in aqueous systems, J. Hazard. Mater. B103 (2003) 93-105.
- [7] A. Falzoni, R. Seeber, D. Tonelli, C. Ciavatta, C. Gessa and D. Montecchio, Dependence on molecular of acide-base properties of humic and fulvic acides, Analusis 26 (1998) 214-219.
- [8] N.R. Poppi, Estudos dos ácidos húmico e fúlvico, extraídos de solos, por métodos químicos e espectroscópicos – separação e identificação de seus produtos por CG/EM, São Carlos, Departamento de Química e Física Molecular, Universidade de São Paulo, 1988, Dissertação de mestrado, 120 p.
- [9] O.P. Bansal, Adsorption and interaction of oxamyl and dimecron with some soils of India, J. Ind. Soc. Soil Sc. 30 (1982) 459-467.
- [10] M. Jimenez, F. Martinez, A. Reillo, Adsorption of DDT-pyrethroid pesticides on metal oxides, Acta Tech. Leg. Medic. 6 (1995) 566-571.

- [11] A. Dannenberg, S.O. Pehkonen, Investigation of the heterogeneously catalyzed hydrolysis of organophosphorus pesticides, *J. Agric. Food Chem.* 46 (1998) 325-334.
- [12] L. Clausen, I. Fabricius, Atrazine, isoproturon, mecoprop, 2,4-D, and bentazone adsorption onto iron oxides, *J. Environ. Qual.* 30 (2001) 858-869.
- [13] Y. Matsui, D.R.U. Knappe, K. Iwaki, H. Ohira, Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves, *Environ. Sci. Technol* 36 (2002) 3432-3438.
- [14] O. Adam, M. Bitschené, G. Torri, F.D. Giorgi, P.-M. Badot, G. Crini, Studies on adsorption of propiconazole on modified carbons, *Sep. Purif. Technol.* 46 (2005) 11-18.
- [15] Q. Wu, G. Riise, R. Kretzschmar, Size distribution of organic matter and associated propiconazole in agricultural runoff material, *J. Environ. Qual.* 32 (2003) 2200-2206.
- [16] C.W. Thorstensen, O. Lode, O.M. Eklo, A. Christiansen, Sorption of Bentazone, Dichlorprop, MCPA, and Propiconazole in Reference Soils from Norway, *J. Environ. Qual.* 30 (2001) 2046-2052.
- [17] Q. Wu, G. Riise, H. Lundekvam, J. Mulder, L.E. Haugen, Influences of suspended particles on the runoff of pesticides from an agricultural field at Askim, SE-Norway, *Environ. Geochem. Health* 26 (2004) 295-302.
- [18] G. Riise, H. Lundekvam, Q.L. Wu, L.E. Haugen, J. Mulder, Loss of pesticides from agricultural fields in SE Norway – runoff through surface and drainage water, *Environ. Geochem. Health* 26 (2004) 269-276.
- [19] A.L. Gimsing, J.C. Sørensen, B.W. Strobel, H.C.B. Hansen, Adsorption of glucosinolates to metal oxides, clay minerals and humic acid, *Appl. Clay Sci.* 35 (2007) 212-217.
- [20] A. Pusino, S. Petretto, C. Gessa, Sorption of primisulfuron on soil, and inorganic and organic soil colloids, *Eur. J. Soil Sci.* 55 (2004) 175-182.
- [21] W.S.D. Rocha, J.B. Regitano, L.R.F. Alleoni, V.L. Tornisielo, Sorption of imazaquin in soils with positive balance of charges, *Chemosphere* 49 (2002) 263-270.

- [22] N. Koleli, A. Demir, H. Arslan, C. Kantar, Sorption behavior of methamidophos in a heterogeneous alluvial soil profile, *Colloid. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 301 (2007) 94-99.
- [23] L. Clausen, F. Larsen, H.-J. Albrechtsen, Sorption of the herbicide dichlobenil and the metabolite 2,6-dichlorobenzamide on soils and aquifer sediments, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4510-4518.
- [24] R. Ahmad, H. Katou, R.S. Kookana, Measuring sorption of hydrophilic organic compounds in soils by an unsaturated transient flow method, *J. Environ. Qual.* 34 (2005) 1045-1054.
- [25] Q. Li, X. Wang, D. Yuan, Solid-phase extraction of polar organophosphorous pesticide from aqueous samples with oxidized carbon nanotubes, *J. Environ. Monit.* 11 (2009) 439-444.
- [26] M.V. Shankar, K.K. Cheralathan, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Enhanced photocatalytic activity for the destruction of monocrotophos pesticide by TiO₂/H β , *J. Mol. Catal. A: Chem.* 223 (2004) 195–200.
- [27] S. Yan, Y. Fang, W. Yao, Z. Gao, Characterization and quality assessment of binding properties of the monocrotophos molecularly imprinted microspheres prepared by precipitation polymerization in toluene, *Polym. Eng. Sci.* 47 (2007) 1302-1308.
- [28] X. Zhu, J. Cai, J. Yang, Q. Su, Y. Gao, Films coated with molecular imprinted polymers for the selective stir bar sorption extraction of monocrotophos, *J. Chromatogr. A* 1131 (2006) 37–44.
- [29] S. Anandan, A. Vinu, N. Venkatachalam, B. Arabindoo, V. Murugesan, Photocatalytic activity of ZnO impregnated H β and mechanical mix of ZnO/H β in the degradation of monocrotophos in aqueous solution, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 256 (2006) 312–320.
- [30] S.T. Han, J. Li, H.L. Xi, D.N. Xu, Y. Zuo, J.H. Zhang, Photocatalytic decomposition of acephate in irradiated TiO₂ suspensions, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 1165-1172.
- [31] K. Dai, T. Peng, H. Chen, R. Zhang, Y. Zhang, Photocatalytic Degradation and Mineralization of Commercial Methamidophos in Aqueous Titania Suspension, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 1505-1510.

- [32] Q. Li, X. Wang, D. Yuan, Solid-phase extraction of polar organophosphorous pesticide from aqueous samples with oxidized carbon nanotubes, *J. Environ. Monit.* 11 (2009) 439-444.
- [33] N. Koleli, C. Kantar, U. Cuvalci, H. Yilmaz, Movement and adsorption of methamidophos in clay loam and sandy loam soils, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 86 (2006) 1127-1134.
- [34] B.S. Ismail, A.O.S. Enoma, U.B. Cheah, K.Y. Lum, Z. Malik, Adsorption, desorption, and mobility of two insecticides in Malaysian agricultural soil, *J. Environ. Sci. Health B37* (2002) 355-364.
- [35] C. De Pasquale, A. Jones, A. Charlton, G. Alonzo, Use of SPME extraction to determine organophosphorus pesticides adsorption phenomena in water and soil matrices, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 85 (2005) 1101-1115.
- [36] Y. Yu, Q.-X. Zhou, Adsorption characteristics of pesticides methamidophos and glyphosate by two soils, *Chemosphere* 58 (2005) 811-816.
- [37] J.-H. Yen, K.-H. Lin, Y.-S. Wang, Potential of the Insecticides Acephate and Methamidophos to Contaminate Groundwater, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 45 (2000) 79-86.
- [38] H. Angerstein-Kozłowska, em: E. Yeager, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, S. Sarangapani (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 9, Plenum Press, New York, 1984, p. 24.
- [39] D.A. Buttry, M.D. Ward, Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1355-1379.
- [40] G. Vatankhah, J. Lessard, G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, B.E. Conway, Dependence of the reliability of electrochemical quartz-crystal nanobalance mass responses on the calibration constant, C_f : analysis of three procedures for its determination, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1613-1622.
- [41] S. Gottesfeld, G. Maia, J.B. Floriano, G. Tremiliose-Filho, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, Study of thick anodic oxide films on Pt by spectroscopic ellipsometry, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3219-3224.
- [42] W.R. Carmody, Easily prepared wide range buffer series, *J. Chem. Educ.* 38 (1961) 559-560.

- [43] C.S. Lu, O. Lewis, Investigation of film thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 4385-4390.
- [44] H.A. Menezes, G. Maia, Films formed by the electrooxidation of p-aminophenol (p-APh) in aqueous medium: What do they look like?, *J. Electroanal. Chem.* 586 (2006) 39-48.
- [45] B. Hartmann, em: J.E. Mark (Ed.), *Physical Properties of Polymers Handbook*, AIP Press – American Institute of Physics, New York, 1996.
- [46] O.I. González-Peña, Y.M. Vong, T.W. Chapman, R. Antaño-López, Study of adsorption of citrate on Pt by CV and EQCM, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5549-5554.
- [47] A. Zolfaghari, M. Chayer, G. Jerkiewicz, Energetics of the Underpotential Deposition of Hydrogen on Platinum Electrodes I. Absence of Coadsorbed Species, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3034-3041.
- [48] D. Šmejkalová, A. Piccolo, Enhanced Molecular Dimension of a Humic Acid Induced by Photooxidation Catalyzed by Biomimetic Metalporphyrins, *Biomacromolecules* 6 (2005) 2120-2125.
- [49] M.C. Santos, D.W. Miwa, S.A.S. Machado, Study of anion adsorption on polycrystalline Pt by electrochemical quartz crystal microbalance, *Electrochem. Comm.* 2 (2000) 692-696.
- [50] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M.P. Soriaga, Y.-S. Park, Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄. Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1451-1459.
- [51] F. Gloaguen, J-M. Léger, C. Lamy, An electrochemical quartz crystal microbalance study of the hydrogen underpotential deposition at a Pt electrode, *J. Electroanal. Chem.* 467 (1999) 186-192.
- [52] M. Watanabe, H. Uchida, N. Ikeda, Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper ad-atoms on gold and platinum electrodes Part I. Adsorption of anions in sulfuric acid, *J. Electroanal. Chem.* 380 (1995) 255-260.
- [53] Y. Matsumura, em: A.J. Bard, M. Stratmann, H.J. Schäfer (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 8, wiley-VCH, Weinheim, 2004 (Chapter 6).
- [54] D.G. Peters, em: A.J. Bard, M. Stratmann, H.J. Schäfer (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 8, wiley-VCH, Weinheim, 2004 (Chapter 8).

- [55] H.A. Menezes, G. Maia, Specific adsorption of arsenic and humic acid on Pt and PtO films, *Electrochim. Acta* (2010), doi: 10.1016/j.electacta.2010.03.099.
- [56] M. Fukushima, K. Yamamoto, K. Ootsuka, T. Komai, T. Aramaki, S. Ueda, S. Horiya, Effects of the maturity of wood waste compost on the structural features of humic acids, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 791-797.
- [57] M. Kawahigashi, H. Sumida, K. Yamamoto, Size and shape of soil humic acids estimated by viscosity and molecular weight, *J. Colloid Interface Sci.* 284 (2005) 463-469.
- [58] A.K. Singh, T. White, D. Spassova, Y. Jiang, Physicochemical, Molecular-Orbital and Electronic Properties of Acephate and Methamidophos, *Comp. Biochem. Physiol.* 119C (1998) 107-117.
- [59] R.P. Schwarzenbach, P.M. Gschwend, D.M. Imboden, *Environmental Organic Chemistry*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2003, Chapter 11.
- [60] T. Pajkossy, D.M. Kolb, Double layer capacitance of Pt(111) single crystal electrodes, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3063-3071.
- [61] Z. Kerner, T. Pajkossy, Measurement of adsorption rates of anions on Au(111) electrodes by impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2055-2063.
- [62] T. Pajkossy, D.M. Kolb, Anion-adsorption-related frequency-dependent double layer capacitance of the platinum-group metals in the double layer region, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7403-7409.
- [63] Z. Kerner, T. Pajkossy, L.A. Kibler, D.M. Kolb, The double layer capacity of Pt(1 0 0) in aqueous perchlorate solutions, *Electrochem. Comm.* 4 (2002) 787-789.