

**“ESTUDO DAS ADSORÇÕES ESPECÍFICAS DE ARSÊNIO E ÁCIDO
HÚMICO EM SUPERFÍCIES DE Pt POLICRISTALINA E FILME PtO”**

HEBERT ALMEIDA MENEZES

TESE DE DOUTORADO apresentada ao
Programa De Pós-Graduação em Química área de
concentração em “Química do Cerrado e do
Pantanal”, convênio Multiinstitucional da
UFG/UFMS/UFU, como parte dos requisitos à
obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Maia

Campo Grande/MS

2010

Dedico este trabalho aos meus pais
por todo amor, carinho,
pelas noites em claro,
pelas preocupações
e angústias.

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. Adriana Evaristo de Carvalho pela ajuda nos cálculos dos experimentos de espectroscopia de impedância.

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

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

A Capes pela bolsa de Doutorado concedida e pelo apoio financeiro.

A PROPP/UFMS pelo apoio e financiamento deste trabalho meus sinceros agradecimentos.

A todos que de alguma maneira contribuíram na elaboração e realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	vi
Resumo	ix
Abstract	v
 CAPÍTULO I: Introdução	 1
Objetivos	7
 CAPÍTULO II: Procedimentos Experimentais.....	 8
2.1 Estudos Eletroquímicos e Microgravimétricos	8
2.2 Estudos Eletroquímicos e de Espectroscopia de Impedância (EIS).....	11
 CAPÍTULO III: Resultados e Discussão.....	 14
3.1 PARTE I: Estudos Envolvendo Ácido Húmico (HM) e Arsênio (As) Utilizando microgravimetria.....	14
3.2 PARTE II: Estudos Envolvendo Ácido Húmico (HM) e Arsênio (As) Utilizando EIS.....	46
 CAPÍTULO IV: Conclusões.....	 69
4.1 Conclusão Geral.....	69
4.2 Conclusões Específicas.....	70
 CAPÍTULO V: Referências Bibliográficas.....	 72

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1.1** **A:** Variações de massa vs. tempo em um eletrodo de Pt 15 durante a adsorção específica de soluções (a) S1 (■); (b) S2 (●); (c) S2 após adsorção específica como em (a) (▲); (d) S1 (▼) após adsorção específica como em (c), seguida de lavagem do eletrodo com água em abundância. **B:** Variações de massa vs. tempo em um eletrodo de Pt durante a adsorção específica de soluções (a) S3 (■); (b) S4 (●); (c) S5 (▲); (d) S6 (▼); (e) S7 (◆); (f) S8 (◀)
- Figura 3.1.1C** Variações de massa, calculadas usando as equações de 17 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/HM (—), (c) Pt/As (—), (d) 19 Pt/HM/As (—), (e) Pt/As/HM (—), e (f) Pt/M5 (—) em H₂SO₄ 0,5 M. As superfícies modificadas do eletrodo foram lavadas com água (cinco vezes) antes da aquisição dos CVs. 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) 20 Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), (f) Pt/M5 (—), (g) Pt/M6 (—) em H₂SO₄ 0,5 M. As superfícies modificadas do eletrodo foram lavadas com água (cinco vezes) antes da aquisição dos CVs. 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 MCs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/HM (—), (c) Pt/As (—), (d) 27
Pt/HM/As (—), (e) Pt/As/HM (—), e (f) Pt/M5 (—) em H₂SO₄
0,5 M. As superfícies modificadas do eletrodo foram lavadas
com água (5 vezes) antes das aquisições dos MCs. 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 MCs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) 28
Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), (f) Pt/M5 (—) e (g) Pt/M6 (—) em
H₂SO₄ 0,5 M. As superfícies modificadas do eletrodo foram
lavadas com água (5 vezes) antes dos MCs. 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 MC (—) para Pt em H₂SO₄ 0,5 M. 34
B: (a) 1º CV (—) e (b) 1º MC (—) 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 MC. As varreduras iniciaram em 0,05 V vs.
EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.
- Figura 3.1.7** **A:** Variações de massa vs. tempo em eletrodo de filme PtO 35
durante a adsorção específica de soluções (a) S1 (■); (b) S2
(●); (c) S2 (▲) após adsorção específica em (a); (d) S1 (▼)
após adsorção específica em (b), seguida por lavagem do
eletrodo com água em abundância. **B:** Variações de massa
vs. tempo em eletrodo de filme PtO durante a adsorção
específica de soluções (a) S3 (■); (b) S4 (●); (c) S5 (▲); (d)
S6 (▼); (e) S7 (◆) e (f) S8 (◆).
- Figura 3.1.8** 1º CVs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/HM (—), (c) 39
PtO/As (—), (d) PtO/HM/As (—), (e) PtO/As/HM (—), e (f)

PtO/M5 (—) em solução de H_2SO_4 0,5 M. As superfícies modificadas do eletrodo foram lavadas com água (cinco vezes) antes dos CVs. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.1.9 1º CVs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/M1 (—), (c) 40
PtO/M2 (—), (d) PtO/M3 (—), (e) PtO/M4 (—), (f) PtO/M5 (—)
e (g) PtO/M6 (—) em solução de H_2SO_4 0,5 M. As superfícies
modificadas do eletrodo foram lavadas com água (cinco
vezes) antes dos CVs. As varreduras foram iniciadas em 0,75
V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.1.10 1º MCs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/HM (—), (c) 43
PtO/As (—), (d) PtO/HM/As (—), (e) PtO/As/HM (—), e (f)
PtO/M5 (—) em solução de H_2SO_4 0,5 M. As superfícies
modificadas do eletrodo foram lavadas com água (5 vezes)
antes dos MCs. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs.
EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.1.11 1º MCs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/M1 (—), (c) 44
PtO/M2 (—), (d) PtO/M3 (—), (e) PtO/M4 (—), (f) PtO/M5 (—)
e (g) PtO/M6 (—) em solução de H_2SO_4 0,5 M. As superfícies
modificadas do eletrodo foram lavadas com água (5 vezes)
antes dos MCs. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs.
EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.2.1 1º CVs para (a) Pt pura em 0,5 M H_2SO_4 (—), (b) Pt pura em 47
tampão fosfato pH 7,0 (—), (c) Pt/HM (—), (d) Pt/As (—), (e)
Pt/HM/As (—), e (f) Pt/As/HM (—) em solução tampão fosfato
pH 7,0. As superfícies modificadas dos eletrodos foram
lavadas com água (5 vezes) antes das aquisições dos CVs.

As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.2.2 1º CVs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), (f) Pt/M5 (—) e (g) Pt/M6 (—) em solução tampão fosfato pH 7,0 (força iônica 0,5 M). As superfícies modificadas dos eletrodos foram lavadas com água (5 vezes) antes das aquisições dos CVs. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. **48**

Figura 3.2.3 Espectros da capacitância (10 kHz–40 mHz, sentido horário) para (a) Pt pura ($\square$) em H_2SO_4 0,5 M, (b) Pt pura ($\circ$), (c) Pt/AH ($\triangle$), (d) Pt/As (∇), (e) Pt/AH/As ($\diamond$), (f) Pt/As/AH ($\triangleleft$), (g) Pt/M1 ($\triangleright$), (h) Pt/M2 ($\bullet$), (i) Pt/M3 ($\star$), (j) Pt/M4 ($\blacklozenge$), (k) Pt/M5 ($+$) e (l) Pt/M6 ($\times$) em solução tampão fosfato pH 7,0. As superfícies dos eletrodos modificados foram lavadas com água (5 vezes) antes das aquisições das EIS. Potenciais constantes usados para as aquisições das EIS: (A) 0,25, (B) 0,55, (C) 0,66, (D) 0,86, e (E) 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 3.2.4. **53**

Figura 3.2.4 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 As, em soluções de H_2SO_4 0,5 M e tampão fosfato pH 7,0. R_s : resistência da solução, C_{dl} : capacitância da dupla camada elétrica, Q_{dl} : elemento de constante de fase envolvendo seu expoente n para representar C_{dl} , C_{ad} : capacitância de **54**

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

Figura 3.2.5 Espectros da capacitância (10 kHz–40 mHz, sentido horário) **65**
para (a) Pt pura (○), (b) Pt/HM (△), (c) Pt/As (▽), (d) Pt/HM/As (◇), (e) Pt/As/HM (◁), (f) Pt/M1 (▷), (g) Pt/M2 (●), (h) Pt/M3 (★), (i) Pt/M4 (◆), (j) Pt/M5 (+) e (k) Pt/M6 (×) em solução tampão fosfato pH 7,0. As superfícies dos eletrodos modificados foram lavadas com água (5 vezes) antes das aquisições das EIS. 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 3.2.4B.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.1	Fração de recobrimento interfacial estimada dos voltamogramas cíclicos das Figuras 3.1.2 e 3.1.3.	26
Tabela 3.1.2	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.	30
Tabela 3.1.3	Recobrimento superficial estimado dos voltamogramas cíclicos (potencial de varredura 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 0,35 V em varredura na direção de potencial positivo nas Figuras 3.1.4 e 3.1.5.	33
Tabela 3.1.4	Frações de recobrimento interfacial estimadas dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.1.8 e 3.1.9.	38
Tabela 3.1.5	Recobrimentos superficiais estimados dos voltamogramas cíclicos (potencial de varredura de 0,75 a 1,4 V vs. EHMS) nas Figuras 3.1.8 e 3.1.9 e variações de massa corrigidas de acordo com as variações de massa obtidas ao final da varredura em direção de potencial positivo nas Figuras 3.1.10 e 3.1.11.	45
Tabela 3.2.1	Recobrimentos superficiais estimados dos voltamogramas cíclicos (potencial de varredura de 0,75 a 1,4 V vs. EHMS) nas Figuras 3.1.8 e 3.1.9 e variações de massa corrigidas de acordo com as variações de massa obtidas ao final da	51

varredura em direção de potencial positivo nas Figuras 3.1.10 e 3.1.11.

Tabela 3.2.2	Valores obtidos através de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos do circuito equivalente mostrado na figura 3.2.4A ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 0,25 V vs. EHMS.	56
Tabela 3.2.3	Valores obtidos através de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos dos circuitos equivalentes mostrados nas figuras 3.2.4B e 3.2.4C ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 0,55 V vs. EHMS.	57
Tabela 3.2.4	Valores obtidos através de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos dos circuitos equivalentes mostrados nas figuras 3.2.4B e 3.2.4C ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 0,66 V vs. EHMS.	58
Tabela 3.2.5	Valores obtidos através de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos dos circuitos equivalentes mostrados nas figuras 3.2.4B e 3.2.4C ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 0,86 V (E_{oc}) vs. EHMS.	59
Tabela 3.2.6	Valores obtidos através de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos dos circuitos equivalentes mostrados nas figuras 3.2.4B e 3.2.4C	60

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

Tabela 3.2.7	Fração de recobrimento interfacial e número de sítios ativos bloqueados estimados de C_{ad} ($q = C_{ad} \times E$, tabelas 3.2.2 e 3.2.6), obtidas dos cálculos para os espectros de capacitância a 0,25 e 1,15 V vs. EHMS mostrados na figura 3.2.3.	64
Tabela 3.2.8	Valores obtidos através de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos do circuito equivalente mostrado na figura 3.2.4B ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 1,15 V vs. EHMS.	67
Tabela 3.2.9	Fração de recobrimento interfacial e número de sítios ativos bloqueados estimados de C_{ad} ($q = C_{ad} \times E$, Tabela 3.2.8), obtidas dos cálculos para os espectros de capacitância a 1,15 V vs. EHMS mostrados na figura 3.2.5.	68

RESUMO

A mobilidade de arsênio em ambientes naturais é controlada primariamente por adsorção em superfícies de óxidos metálicos, e a extensão desta adsorção pode ser fortemente influenciada pela presença de outras substâncias dissolvidas que interagem com a superfície dos óxidos ou com o próprio arsênio. MON (matéria orgânica natural), um constituinte predominante em águas naturais, é bastante reativo sobre ambos metais e superfícies de óxidos metálicos e é assim um forte candidato a influenciar a mobilidade de arsênio [1]. Essas interações entre arsênio, matéria orgânica e óxidos metálicos muito provavelmente envolvem mecanismos de transferência eletrônica. Considerando que o arsênio (cuja fonte pode ser geológica, pesticidas ou outras) é um elemento extremamente tóxico, é de fundamental relevância o estudo detalhado das suas possíveis interações com matéria orgânica (no presente estudo utilizou-se ácido húmico que é um dos principais componentes da matéria orgânica) e com óxidos metálicos. Nesta tese relata-se o estudo de adsorção específica de arsênio (As) e ácido húmico (HM), em Pt e filmes PtO, usando voltametria cíclica (CV), microgravimetria (MC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em H₂SO₄ 0,5 M e solução tampão fosfato pH 7 e pode servir como uma alternativa para estudos envolvendo a adsorção específica dessas espécies em minerais do solo. Adsorção de As é normalmente avaliada através de experimentos de adsorção em batelada, seguida pela análise utilizando espectrofotometria de absorção atômica de geração de hidreto (HGAA) ou plasma indutivamente acoplado a espectrometria de emissão óptica (ICP-OES). Constatou-se que a adsorção específica de As e HM depende tanto da superfície quanto das espécies presentes na solução de adsorção. O HM não desorve o As previamente adsorvido nas concentrações de HM utilizadas no presente estudo, mas co-adsorve com As a partir de uma solução aquosa de As₂O₃ 1x10⁻⁶ M contendo HM (1mg L⁻¹ de carbono). O As adsorve fortemente em Pt na presença de HM ou durante a adsorção específica sequencial com HM.

ABSTRACT

The mobility of arsenic in natural environments is controlled primarily by adsorption on metal oxide surfaces, and the extent of adsorption can be strongly influenced by the presence of other dissolved substances that interact with the surface oxide or its own arsenic. NOM (natural organic matter), a predominant constituent in natural waters, is very reactive on both surfaces of metals and metal oxides and is thus a strong candidate to influence the mobility of arsenic [1]. These interactions between arsenic, organic matter and metal oxides probably involve mechanisms of electron transfer. Whereas the arsenic (whose source may be geological, pesticides or other) is an extremely toxic element, is of fundamental importance for the detailed study of their possible interactions with organic matter (in this study we used humic acid which is a major component organic matter) and metal oxides. This thesis reports the study of specific adsorption of arsenic (As) and humic acid (HM) onto Pt and PtO films using cyclic voltammetry and cyclic massogram in 0.5-M H_2SO_4 is presented, which may serve as an alternative to studies involving specific adsorption of these species on soil minerals. Adsorption of As is normally evaluated by conducting batch adsorption experiments, followed by analysis using hydride-generation atomic absorption spectrophotometry (HGAA) or inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). We found that specific adsorption of As and HM depends both on the surface and on these species present in the adsorption solution. HM does not desorb previously adsorbed As at the HM concentrations used in the present study, but it does co-adsorb with As from a 1×10^{-6} -M aqueous solution of As_2O_3 containing 1mg of carbon L^{-1} HM. Arsenic adsorbs strongly on Pt in the presence of HM or during sequential specific adsorption with HM.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Arsênio (As) é um elemento amplamente encontrado no meio ambiente. Ele ocorre naturalmente, proveniente de rochas, solo e emissões vulcânicas, também é encontrado em águas naturais. Entretanto, o homem tem contribuído negativamente para a poluição dos sistemas naturais com arsênio por meio de suas atividades como: extração de minérios, combustão de combustíveis fósseis, pesticidas e herbicidas contendo arsênio, usado como aditivo para ração animal. Embora o uso de pesticidas e herbicidas contendo arsênio tenha diminuído nas últimas décadas, seu uso para preservar madeira ainda é comum. O impacto no meio ambiente causado pelo uso desses compostos contendo arsênio permanece por vários anos [2]. A concentração de arsênio em águas naturais depende da composição geológica e do grau de poluição do meio ambiente. As características geoquímicas dos materiais aquíferos e suas interações com o meio aquoso também desempenham um papel importante na retenção e/ou mobilidade do arsênio no ambiente de subsuperfície [3].

Os principais modos de intoxicação por arsênio ocorrem via consumo de águas poluídas e por ingestão de alimentos contaminados [4].

Os efeitos carcinogênicos da intoxicação por As estão associados à exposição crônica por vários anos. Os tipos de câncer associados à exposição crônica são o câncer de pele, pulmão (inalação), próstata, bexiga, rim e fígado [5]. A intoxicação aguda e crônica por As provoca diversas outras patologias, não cancerígenas, à saúde humana: cutâneas (hiperpigmentação, hiperqueratose); gastrintestinais (diarréia, hemorragias gastrintestinais); cardiovasculares (arritmias cardíacas, hipotensão e falha congestiva no coração, problemas no sistema circulatório vascular levando à gangrena); hematológicos (anemia), pulmonares (fibrose); neurológicos (dores de cabeça, confusão mental, coma); endocrinológicos (problemas no metabolismo de carboidratos e respiração celular); reprodutivos e de desenvolvimento como abortos espontâneos e fetos com baixo peso [4,6].

A magnitude do problema e os efeitos adversos para a saúde fazem do arsênio um dos mais importantes contaminantes ambientais, o que gera regulamentos cada vez mais rigorosos. A diretriz da Organização Mundial da Saúde limita em no máximo 10 µg/L o arsênio na água potável [7]. No Brasil o limite máximo permitido é de 10 µg/L [8].

A contaminação de águas subterrâneas com arsênio tem sido reportada em 20 países, dos quais os quatro maiores casos ocorrem na Ásia [9]. Estes incluem Bangladesh, Índia, Mongólia e Taiwan. Após algum tempo, nestes locais verificou-se que milhões de pessoas apresentavam doenças causadas pela contaminação.

No Brasil observa-se contaminação expressiva de arsênio no Quadrilátero Ferrífero (QF). Nos sedimentos e nas águas superficiais do QF, Borba e colaboradores [10] constataram que os maiores teores de As também estão localizados nas proximidades das mineralizações auríferas, onde as concentrações de As podem alcançar até 4500 mg/kg nos sedimentos e 350 µg/L na água. Nos sedimentos do QF, o As está associado a óxidos de ferro e sulfetos. As origens do As nos sedimentos e nas águas superficiais se devem à oxidação natural das rochas e principalmente à atividade antrópica, que se deu por meio do lançamento dos rejeitos da mineração nas drenagens. Segundo estimativas de Borba e colaboradores [11] a atividade antrópica provocou o lançamento nos rios do QF de, pelo menos, 390.000t de As durante 300 anos de mineração.

O Mato Grosso do Sul tem atraído a atenção mundial devido a sua biodiversidade e o seu bioma (Pantanal). Porém, esta enorme biodiversidade bem como o próprio bioma tem sido pouco explorada do ponto de vista científico, dificultando a conservação dos mesmos.

No pantanal sul-matogrossense, a Nhecolândia se constitui de um ambiente complexo, com um sistema hidrográfico de grande densidade, onde sobressaem dois rios permanentes que a delimitam, o rio Taquari ao norte e a oeste-noroeste e o rio Negro a leste e ao sul. A Nhecolândia notabiliza-se pela presença de milhares de lagoas, muitas delas salinas e outras de água doce [12]. Nesse contexto, um grupo de pesquisadores estudou o funcionamento hídrico de duas lagoas, uma salina e outra de água doce, através dos fluxos de água e de solutos tanto nas águas superficiais quanto nos lençóis freáticos. Dados obtidos por esses pesquisadores

sobre a composição mineral das lagoas apontam a presença de arsênio em concentrações da ordem de ppm nas suas águas [12].

Arsênio ocorre na natureza em quatro estados de oxidação: As (V), As (III), As (0) e As (-III). Em águas naturais é encontrado na forma inorgânica como oxiânion do arsenito trivalente [As(III)] ou do arsenato pentavalente [As(V)]. Formas orgânicas de As podem ser formadas pela atividade biológica, em águas superficiais, mas são pouco importantes quantitativamente. As formas orgânicas, porém, ocorrem onde as águas sofrem impacto da poluição industrial [13]. Arsênio inorgânico geralmente é mais tóxico e tem mais mobilidade do que espécies organoarsênio, enquanto que arsenito trivalente [As(III)] é considerado mais tóxico, solúvel e móvel do que o arsenato pentavalente [As(V)] [14]. A mobilidade e toxicidade do arsênio são determinados pelo seu estado de oxidação [15], (hidro)óxidos de ferro, alumínio e manganês estão presentes nos solos e sedimentos, e são potencialmente os mais importantes adsorventes de As. Estudos espectroscópicos têm confirmado que As (III) e As (IV) podem formar complexos nas superfícies dos (hidro)óxidos através de troca de ligações com grupos funcionais OH e OH₂⁺. As (III) pode também formar complexos por simples ligações eletrostáticas na superfície de hidróxido de alumínio amorfo e minerais sulfeto [16].

Substâncias húmicas (SH), que são os principais componentes da matéria orgânica natural (NOM), são alguns dos materiais mais abundantes na Terra. Elas são formadas durante a decomposição de biomassa vegetal e animal em sistemas naturais e normalmente contêm um esqueleto de unidades alquilas e aromáticas com grupos funcionais, tais como ácidos carboxílicos, hidroxilas fenólicas e grupos quinonas ligados [17,18]. A presença de SH em águas naturais pode competir com poluentes alvo (incluindo As) e diminuir a eficiência de remoção desses poluentes, reduzindo as suas taxas de adsorção e as capacidades de equilíbrio [17]. Em águas naturais, SH ocorrem no intervalo de uns poucos mg de carbono L⁻¹ até umas poucas centenas de mg de carbono L⁻¹ [18]. Substâncias húmicas dissolvidas (SHD) são compostas por uma mistura de ácidos húmicos e fúlvicos (HM e FV) de diferentes massas molares [19]. O HM pode complexar metais e metalóides através de seus grupos funcionais contendo oxigênio, e ainda pode se adsorver em partículas minerais superficiais. Estes sítios superficiais modificados muitas vezes

podem controlar o destino e transporte de traços de contaminantes em ambos os ambientes aquáticos e terrestres [20].

Muitos estudos têm relatado a adsorção de As em diferentes óxidos na presença ou ausência de HM. Bauer e Blodau [21], por exemplo, encontraram que sorção de matéria orgânica dissolvida (DOM) tem o potencial para mobilizar AS a partir de óxidos de ferro, solos e sedimentos.

Liu e colaboradores [22], investigando o efeito da NOM na adsorção de As em TiO_2 comercial em um intervalo simulado de águas brutas contaminadas com As (III), reportaram que NOM diminuiu a adsorção de As na faixa testada de pH de 4,0-9,4 e sugeriram que a NOM é um fator importante para controlar a especiação de As e a adsorção em superfícies de TiO_2 .

Ko e colaboradores [20], realizaram estudos que avaliavam a influência da ordem de contato na especiação durante a adsorção de As em sistemas ternários equilibrados compostos por As, HM, e hematita, e constataram que, em geral, a adsorção de As diminuiu na presença de HM do solo, ao contrário do comportamento observado para a adsorção em metal catiônico. A baixa afinidade do HM para a complexação com As leva a diminuição da adsorção [20].

Habuda-Stanić e colaboradores [23] investigaram a remoção de As de água potável utilizando adsorventes preparados para revestir a superfície de dois materiais poliméricos (troca de silicato de alumínio natural zeólita-clinoptilolita e uma resina de troca iônica modificada com óxido férrico hidratado). Eles encontraram que a adsorção de íons As (III) aumentou com a elevação do pH e o tempo de contato quando a resina de troca iônica modificada foi usada como um adsorvente. O aumento da concentração inicial, no entanto, não teve efeito significativo sobre a adsorção de íons As(III) [23].

Cabelka e colaboradores [24] estudaram a oxidação eletrocatalítica do As(III) via voltametria hidrodinâmica em eletrodos de Pt em 0,5 M de ácido perclórico. Eles observaram que a adsorção do As(III) em eletrodos de Pt ocorre com transferência de carga parcial e que a oxidação do As(III) é eletrocatalisada pela formação de PtOH na superfície do eletrodo, no entanto, a eletrocatalise é lenta para superfícies

recobertas com uma camada bem desenvolvida de PtO. Cabelka e colaboradores [25] também propõe que é PtOH e não PtO é o agente ativo para a transferência de átomos de O no mecanismo eletrocatalítico de oxidação do As(III) em eletrodos de Pt.

Kao e Kuwana [26] estudaram a oxidação de As(III) em eletrodos limpos de Pt e encontraram que o potencial de oxidação é dependente do pré-tratamento do eletrodo. Os autores propõe um mecanismo baseado na idéia que formas de menor valência de óxidos de Pt catalisam a oxidação de As(III).

Zhou e colaboradores [27] estudaram a composição química de uma camada de arsênio adsorvida irreversivelmente em Pt(111) em solução de ácido sulfúrico via ciclovoltametria e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS-X-ray photoelectron spectroscopy). Os autores assumem que As(III) existe como As(OH)₃ na superfície do eletrodo.

Redman e colaboradores [1] declararam que de seis amostras de NOM testadas, quatro formaram complexos aquosos com arsenato (As(V)) e arsenito (As(III)) [1]. Quando NOM e As foram incubados conjuntamente com hematita, NOM atrasou drasticamente o equilíbrio de adsorção e diminui a extensão de adsorção de ambos arsenato e arsenito [1]. Quando NOM e As foram introduzidos seqüencialmente, todas as amostras de NOM substituíram arsenato e arsenito adsorvidos na superfície de hematita e espécies de arsênio similarmente substituíram NOM adsorvido de hematita em quantidades significativas. Os autores concluem que a competição entre NOM e As pela adsorção aparenta ser um importante processo em águas naturais e que NOM tem uma participação importante na mobilidade de arsênio [1]. Os autores também observaram que arsenito desorve ou é impedido de adsorver em maior extensão que arsenato em presença de NOM [1].

O procedimento normalmente empregado para o estudo de adsorção e dessorção de As por óxidos envolve a realização de experimentos em repetitivos em grande escala com diferentes amostras e a quantificação dos montantes de As por espectrofotometria de absorção atômica por geração de hidretos (HGAA) [28] ou

plasma indutivamente acoplado a espectrometria de emissão óptica (ICP - OES) [29].

Estudos anteriores já descrevem interações do As com diferentes óxidos metálicos, bem como a influência da NOM, DOM, ou HM na sua adsorção e dessorção. Tanto quanto é do nosso conhecimento, no entanto, não há publicações descrevendo a influência do HM na adsorção de As em Pt ou filmes PtO. O presente trabalho descreve a investigação destes aspectos usando experimentos de voltametria cíclica e massograma cíclico (microgravimetria) em H₂SO₄ 0,5 M e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em solução tampão fosfato pH 7. Este tipo de estudo serve como um modelo alternativo para experimentos envolvendo amostras de óxido e pode melhorar a compreensão dos fatores que influenciam a adsorção/dessorção de As.

OBJETIVOS

O objetivo desse estudo é investigar as adsorções específicas de As e HM em Pt ou filmes PtO e a influência de HM na adsorção de As. Os experimentos foram realizados utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica, microgravimetria (massograma cíclico, MC) e espectroscopia de impedância eletroquímica. Esse estudo também serve como um modelo alternativo para experimentos envolvendo amostras de óxido e pode melhorar a compreensão dos fatores que influenciam a adsorção/dessorção de As.

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 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 em um padrão circular (área geométrica em contato com a solução = $1,37 \text{ cm}^2$) (Maxtek). Um eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS) foi empregado como eletrodo de referência e uma placa de Pt (Degussa) 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 a 100 mV s^{-1} (20 ciclos) avaliando-se as curvas dos voltamogramas cíclicos quanto a limpeza da Pt. A solução de H_2SO_4 0,5 M ou tampão fosfato pH 7,0 foi trocada na célula, até que as curvas dos voltamogramas cíclicos indicassem Pt limpa. 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 a partir da integração das correntes (descontando as correntes correspondentes ao carregamento da dupla camada) vs. tempo, na região de potencial positivo 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 foi calculado como $2,9 \pm 0,5 \text{ C m}^{-2}$ usando-se a relação

2,10 C m⁻² para a formação de uma monocamada de hidrogênio em uma superfície de Pt [30]. Para os experimentos realizados em tampão fosfato pH 7,0 o fator de rugosidade do eletrodo de trabalho foi calculado como $7,40 \pm 0,08$.

A equação de Sauerbrey ($\Delta m = -\Delta f/C_f$ [31]) 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 $0,056 \pm 0,005$ Hz ng⁻¹ cm² foi determinado através 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 [32], o valor obtido é muito próximo ao valor teórico (0,056 Hz ng⁻¹ cm²).

As₂O₃ (padrão primário), HM (ácido húmico sal de sódio) foram obtidos 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 solução estoque de As₂O₃ 1 x 10⁻² M foi preparada dissolvendo a massa correspondente em 1 mL de NaOH 0,1 M e adicionando 5 ml de água, “sonicando” por 1 minuto, e completando o volume com água até atingir a concentração final da solução estoque.

A concentração de HM em mg de carbono L⁻¹ foi obtida considerando que aproximadamente 60% do seu peso molecular pode ser atribuído 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 [33] e em solução de tampão fosfato pH 7,0. 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 [33] 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 [33], e no presente trabalho assumiu-se a

ocorrência de filme similar quando usou-se tampão fosfato (pH 7,0). Assumiu-se também que o fator de razão 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 HM 1 mg de carbono L⁻¹ (S1); solução de As₂O₃ 1 x 10⁻⁴ M (S2); imersão nas soluções em sequência HM 1 mg de carbono L⁻¹ (S1) e As₂O₃ 1 x 10⁻⁴ M (S2) – lavagem do eletrodo com água em abundância entre as imersões nas duas soluções; imersão nas soluções em sequência As₂O₃ 1 x 10⁻⁴ M (S2) e HM 1 mg de carbono L⁻¹ (S1) – lavagem do eletrodo com água em abundância entre as imersões nas duas soluções; solução de As₂O₃ 1 x 10⁻⁶ M contendo 1 mg de carbono L⁻¹ de HM (S3); solução de As₂O₃ 5 x 10⁻⁶ M contendo 1 mg de carbono L⁻¹ de HM (S4); solução de As₂O₃ 1 x 10⁻⁵ M contendo 1 mg de carbono L⁻¹ de HM (S5); solução de As₂O₃ 5 x 10⁻⁵ M contendo 1 mg de carbono L⁻¹ de HM (S6); solução de As₂O₃ 1 x 10⁻⁴ M contendo 1 mg de carbono L⁻¹ de HM (S7); solução de As₂O₃ 5 x 10⁻⁴ M contendo 1 mg de carbono L⁻¹ de HM (S8). Todas as soluções de As₂O₃ apresentaram valores de pH em torno de 6,4 a 25 °C, e para uma solução de apenas HM 1 mg de carbono L⁻¹ o pH obtido foi de 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 e então transferido para a célula eletroquímica contendo solução de H₂SO₄ 0,5 M ou solução tampão fosfato pH 7,0 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 PtO) serão designados como: Pt/HM, Pt/As, Pt/HM/As (adsorção em sequência), Pt/As/HM (adsorção em sequência), Pt/M1 (M1: adsorção em solução de As₂O₃ contendo HM) , Pt/M2 , Pt/M3, Pt/M4, Pt/M5 e Pt/M6 (ou, no caso de os seus homólogos PtO, PtO/HM, PtO/As, PtO/HM/As, 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. Relação das soluções estudadas

	<i>SOLUÇÕES ESTUDADAS</i>
S1	Solução de Ácido Húmico (HM) 1 mg de Carbono L ⁻¹
S2	Solução de As ₂ O ₃ 1 x 10 ⁻⁴ M
S3	Solução de As ₂ O ₃ 1 x 10 ⁻⁶ M contendo 1 mg de carbono L ⁻¹ de HM (Pt/M1)
S4	Solução de As ₂ O ₃ 5 x 10 ⁻⁶ M contendo 1 mg de carbono L ⁻¹ de HM (Pt/M2)
S5	Solução de As ₂ O ₃ 1 x 10 ⁻⁵ M contendo 1 mg de carbono L ⁻¹ de HM (Pt/M3)
S6	Solução de As ₂ O ₃ 5 x 10 ⁻⁵ M contendo 1 mg de carbono L ⁻¹ de HM (Pt/M4)
S7	Solução de As ₂ O ₃ 1 x 10 ⁻⁴ M contendo 1 mg de carbono L ⁻¹ de HM (Pt/M5)
S8	Solução de As ₂ O ₃ 5 x 10 ⁻⁴ M contendo 1 mg de carbono L ⁻¹ de HM (Pt/M6)

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 como eletrodo de trabalho uma placa de Pt

policristalina com área geométrica de $1,06 \text{ cm}^2$. Um eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS) foi usado como eletrodo de referência e uma placa de Pt (Degussa) 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, 0,66, 0,86 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 aquecendo-se ao rubro a placa de platina em chama de maçarico a gás butano antes de esta ser colocada na solução de trabalho. Após a imersão na solução de trabalho a limpeza foi realizada eletroquimicamente em solução de H_2SO_4 0,5 M ou de tampão fosfato pH 7,0 em ambiente saturado por N_2 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 H_2SO_4 0,5 M ou de tampão fosfato pH 7,0 foi trocada na célula até que as curvas dos voltamogramas cíclicos indicassem a limpeza da Pt.

As soluções foram preparadas como descrito em 2.1 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 As e HM foi realizado como descrito em 2.1, as siglas usadas para os experimentos microgravimétricos são utilizadas para os experimentos de impedância eletroquímica, por exemplo: S1, S4. 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 de H_2SO_4 0,5 M ou

tampão fosfato pH 7,0. Em seguida foram realizadas as medidas de voltametria cíclica e EIS simultaneamente. Em conformidade com as sequências de imersão nas soluções, os eletrodos de Pt modificada (ou PtO) serão designados como: Pt/HM, Pt/As, Pt/HM/As, Pt/As/HM, Pt/M1, Pt/M2, Pt/M3, Pt/M4, e Pt/M5 (ou, no caso de seus homólogos de PtO, PtO/HM, PtO/As, PtO/HM/As, etc.). Todos os experimentos (imersão, eletroquímica, e EIS) foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio. Os experimentos foram realizados no mínimo em duplicata.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PARTE I: Estudos Envolvendo Ácido Húmico (HM) e Arsênio (As) utilizando microgravimetria

Os estudos a seguir foram realizados seguindo os procedimentos experimentais descritos na seção 2.1 utilizando a técnica de Microgravimetria (massograma cíclico, MC). Foram utilizados nesses estudos soluções de ácido húmico e arsênio. Como eletrólito suporte foi usado H_2SO_4 0,5 M.

3.1.1 Estudo das Variações de Massa Durante a Adsorção Específica de HM e As em Pt

Os estudos das variações de massa durante as adsorções nas soluções aquosas dos compostos HM e As 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 oito diferentes soluções aquosas. Essas variações foram calculadas considerando-se as variações de massa na Pt em contato com as soluções em contato com água apenas. Apesar de um aumento assintótico da massa com o tempo, inicialmente evidente em todas as situações de adsorção específica, ao longo do tempo o aumento de massa tornou-se menos pronunciado (Figura 3.1.1 A) ou até mesmo diminuiu em algumas situações, conforme Figura 3.1.1 B.

O número de moléculas de HM especificamente adsorvido à superfície da Pt foi, portanto, menor do que o de átomos de As, uma vez que o peso molecular do

HM é muito maior do que o peso atômico de As. Os experimentos realizados em sequências de adsorção (curvas *c* e *d*, Figura 3.1.1 A) revelaram forte adsorção de As após a adsorção específica na primeira solução S1 (solução de ácido húmico 1 mg de C L⁻¹), porque a lavagem copiosa do eletrodo com água antes da segunda adsorção específica permitiu que a variação da massa final recuperada fosse comparável a variação da massa da primeira adsorção específica na solução S2 (As₂O₃ 1x10⁻⁴ M) (curva *b*, Figura 3.1.1). Estes experimentos também revelaram forte adsorção de As após a adsorção específica primeiramente na solução S2, uma vez que a variação da massa final do HM especificamente adsorvido durante a segunda adsorção específica na solução S1 foi menor que o obtido em solução S1 apenas (curva *a*, Figura 3.1.1 A) .

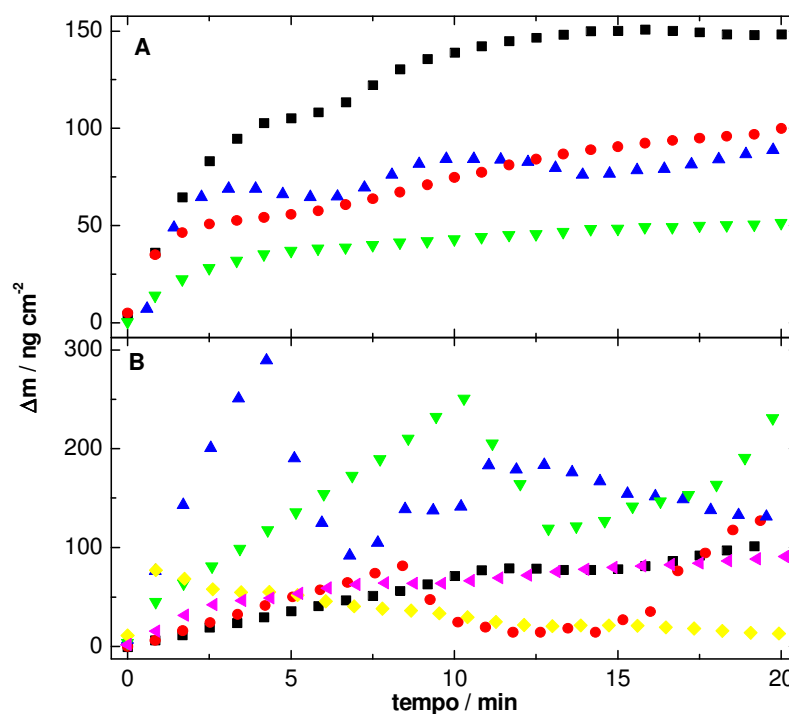


Figura 3.1.1. A: Variações de massa vs. tempo em um eletrodo de Pt durante a adsorção específica de soluções (a) S1 (■); (b) S2 (●); (c) S2 após adsorção específica como em (a) (▲); (d) S1 (▼) após adsorção específica como em (b), seguida de lavagem do eletrodo com água em abundância. **B:** Variações de massa vs. tempo em um eletrodo de Pt durante a adsorção específica de soluções (a) S3 (■); (b) S4 (●); (c) S5 (▲); (d) S6 (▼); (e) S7 (◆); (f) S8 (◄)

Uma forte competição envolvendo adsorções (co-adsorções) específicas de As e HM (co-adsorção) ficaram evidentes quando as soluções S3-S8 foram utilizadas (ver Figura 3.1.1 B, e particularmente as maiores oscilações em massa com o tempo nas curvas *b*, *c* e *d*, Figura 3.1.1 B). As massas finais durante as adsorções específicas (co-adsorção) seguem o padrão $S7 < S8 < S3 < S4 = S5 < S6$ (242 ng cm^{-2}). O número de átomos de As adsorvidos deve ter sido maior do que o de moléculas de HM adsorvidas, sobretudo quando as soluções S3-S6 foram utilizadas. As menores variações na massa final ocorreram quando as soluções S7 e S8 foram utilizadas (Figura 3.1.1 B), as variações podem ser atribuídas à adsorção de um número maior de átomos de As do que moléculas de HM. O número de moléculas de HM adsorvidas foi considerado constante para soluções S3-S6, enquanto que para S7 e S8 o número de moléculas adsorvidas de HM foi considerado drasticamente reduzido (ver curva *d*, Figura 3.1.1 A, onde a massa final de HM adsorvido especificamente é bastante diminuída após a primeira adsorção em solução S2). A maior massa final na curva *f* em relação à curva *e*, Figura 3.1.1 B, dá credibilidade à noção de que menos moléculas de HM foram adsorvidas no caso de *f*, uma vez que a massa final é semelhante a que ocorre quando As é adsorvido separadamente (curva *b*, Figura 3.1.1 A).

Também é útil comparar o número de moléculas adsorvidas por cm^2 durante a adsorção específica em Pt (Figura 3.1.1 A), com o número de moléculas adsorvidas por cm^2 obtido após a adsorção específica sobre esta superfície (Tabela 3.1.4). Considerando-se os menores valores de variação da massa ($51,4 \text{ ng cm}^{-2}$) durante a adsorção específica da solução S1 (Figura 3.1.1 A), o número de moléculas adsorvidas por cm^2 encontrado foi de $3,09 \times 10^{12}$ — ou seja, 39 vezes mais moléculas por cm^2 do que as que restaram na superfície de Pt após a lavagem com água (Tabela 3.1.4). Considerando também o valor mais baixo da variação da massa (89 ng cm^{-2}) durante a adsorção específica da solução S2 (Figura 3.1.1 A), o número de átomos de As adsorvidos por cm^2 encontrado foi $7,15 \times 10^{14}$, ou 3,6 vezes mais átomos por cm^2 do que os que restaram na superfície de Pt após a lavagem com água (Tabela 3.1.4). Estas comparações corroboram o fato de que o número de moléculas adsorvidas por cm^2 restantes na Pt após a lavagem da mesma, é baixo para HM. Apenas moléculas de HM fortemente adsorvidas permanecem na

superfície da Pt. Visto que, átomos de arsênio são fortemente adsorvidos (depositados) na superfície da Pt durante adsorção específica a partir de soluções aquosas contendo As_2O_3 .

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 [34] formularam uma equação denominada Z-Match [35], que foi usada para determinar as variações de massa por unidade de área no caso da adsorção de HM no nosso estudo (Figura 3.3.1C).

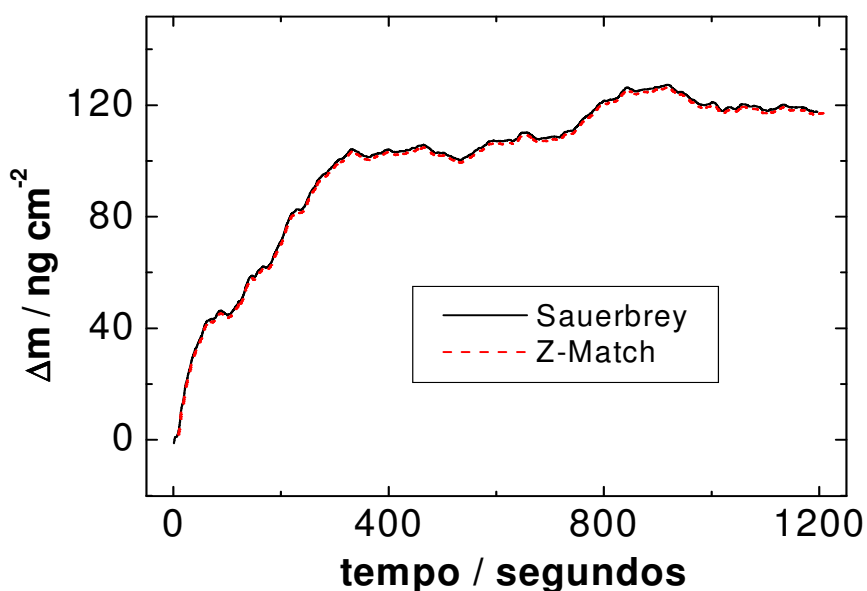


Figura 3.1.1. C. Variações de massa, calculadas usando as equações de Sauerbrey e Z-Match vs. tempo, em um eletrodo de Pt durante adsorção específica em uma solução S1.

Para este cálculo foi assumido que a densidade de AH adsorvido é de $1,25 \text{ g cm}^{-3}$ (baseada na densidade aproximada de polifenol [36], visto que AH é também constituído de grupos fenólicos). Assumiu-se que o módulo de cisalhamento de AH adsorvido é $2,13 \times 10^{10} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2} \text{ cm}^{-3}$ (baseado no módulo de cisalhamento aproximado do polifenol [36]). A figura 3.1.1.C 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 HM e As Adsorvidos Especificamente em Pt

As Figuras 3.1.2 e 3.1.3 apresentam o comportamento do primeiro ciclo voltamétrico (CV) para Pt pura em H_2SO_4 0,5 M e o comportamento para dez eletrodos de Pt modificados pela adsorção específica de oito diferentes soluções aquosas (ver seção Experimental). As três regiões do CV (Figura 3.1.2) têm sido descritas na literatura [37]. A região I está relacionada à adsorção/dessorção de hidrogênio depositado em subtenção (do 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 na direção de potencial negativo.

O decréscimo nas densidades de corrente envolvendo dessorção/adsorção de hidrogênio em UPD, para ambos os pares de picos (H_{A2} , H_{A1} e H_{C2} , H_{C1}) [38], observado quando se compara os compostos especificamente adsorvidos em superfície de Pt com Pt pura (Figura 3.1.2), sugere a adsorção específica do HM e/ou As em sítios ativos de Pt para dessorção/adsorção de hidrogênio — 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 aumento das densidades de corrente observadas na região II em relação à Pt pura, resultando em um pico de oxidação em 0,69 V, sugere que os átomos de As adsorvidos na superfície da Pt são oxidados nesta região e que este pico de oxidação é principalmente alterado nos eletrodos Pt/M1-Pt/M6 (Figura 3.1.3). Nenhum aumento de densidade de corrente é observado para o eletrodo Pt/HM (curva *b*, Figura 3.1.2).

Na região III, semelhante à região II, um pico de oxidação é visível em 1,15 V (não presente na Pt pura), embora não seja muito aparente para os eletrodos Pt/As, Pt/HM/As, Pt/As/HM, e Pt/M2-Pt/M6 (Figuras 3.1.2 e 3.1.3). Este pico de oxidação não é detectado pelos eletrodos Pt/HM e Pt/M1, mas aumentos nas densidades de corrente foram detectados após 1,09 V, em comparação com aqueles de Pt pura (curvas *b*, Figuras 3.1.2 e 3.1.3). Isto sugere que há oxidação do As e/ou HM

adsorvido na superfície da Pt nessa região. Na varredura decrescente de potenciais, é observada a diminuição do pico de redução em 0,77 V para os eletrodos Pt/HM e Pt/M1 (curvas *b*, Figuras 3.1.2 e 3.1.3) e a presença de um pequeno pico de redução em 0,57 V para os eletrodos Pt/As, Pt/HM/As, Pt/As/HM, e Pt/M2-Pt/M6 (ver curvas *c* - *f*, Figura 3.1.2, e curvas *b* - *g*, Figura 3.1.3). O primeiro pico é atribuído à redução de óxido de Pt ($PtO_{x_{ads}}$) e o segundo à redução de átomos de As dessorvidos.

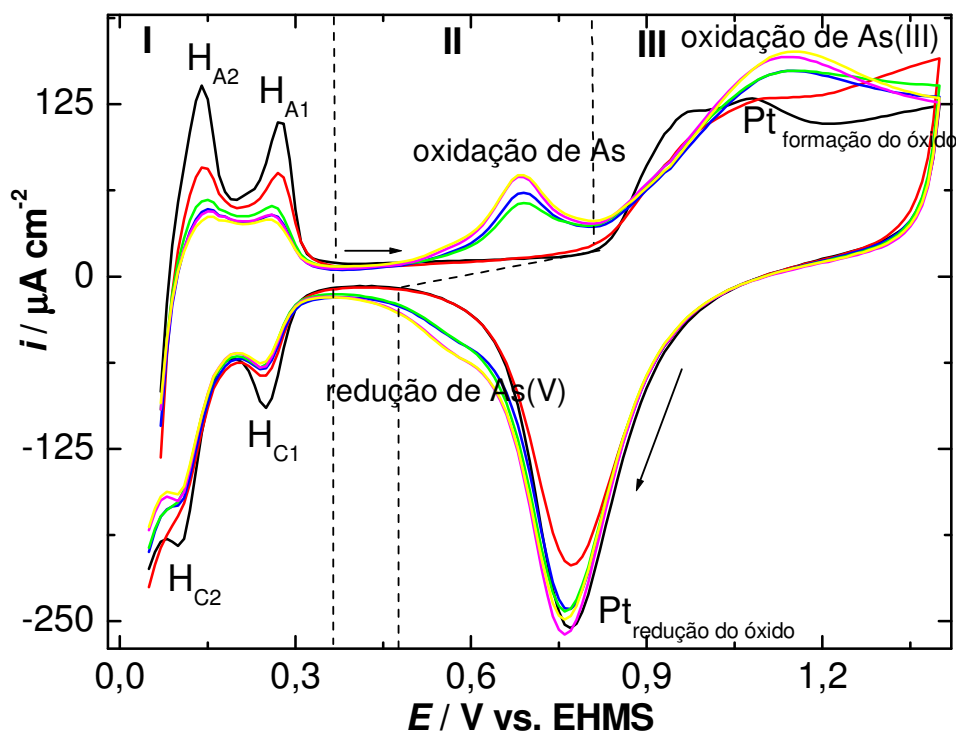


Figura 3.1.2. 1º CVs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/HM (—), (c) Pt/As (—), (d) Pt/HM/As (—), (e) Pt/As/HM (—), e (f) Pt/M5 (—) em H_2SO_4 0,5 M. As superfícies modificadas do eletrodo foram lavadas com água (cinco vezes) antes da aquisição dos CVs. As varreduras se iniciaram em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Em termos gerais, os valores das densidades de corrente envolvendo UPD dessorção/adsorção de hidrogênio na região que seguem os padrões da Pt pura > Pt/HM > Pt/HM/As > Pt/As > Pt/As/HM > Pt/M5 (Figura 3.1.2) e Pt pura > Pt/M1 > Pt/M2 > Pt/M5 = Pt/M3 > Pt/M6 > Pt/M4 (Figura 3.1.3). Na região II, as densidades de corrente envolvendo a oxidação do As adsorvido seguem os padrões Pt pura =

Pt/HM < Pt/HM/As < Pt/As < Pt/As/HM < Pt/M5 (Figura 3.1.2) e Pt pura < Pt/M1 < Pt/M2 < Pt/M3 < Pt/M5 < Pt/M6 < Pt/M4 (Figura 3.1.3). Na região III, as densidades de corrente que envolvem a oxidação em 1,15 V seguem os padrões Pt pura < Pt/HM < Pt/HM/As = Pt/As < Pt/As/HM < Pt/M5 (Figura 3.1.2) e Pt pura < Pt/M1 < Pt/M2 < Pt/M5 < Pt/M3 < Pt/M6 < Pt/M4 (Figura 3.1.3), enquanto que para aquelas que envolvem a redução em 0,57 V, os padrões são Pt pura = Pt/HM < Pt/HM/As = Pt/As < Pt/As/HM = Pt/M5 (Figura 3.1.2) e Pt pura < Pt/M1 < Pt/M2 < Pt/M3 = Pt/M5 = Pt/M6 < Pt/M4 (Figura 3.1.3). Esse comportamento das densidades de corrente revelam claramente a co-adsorção de As e HM nos experimentos de adsorção específica.

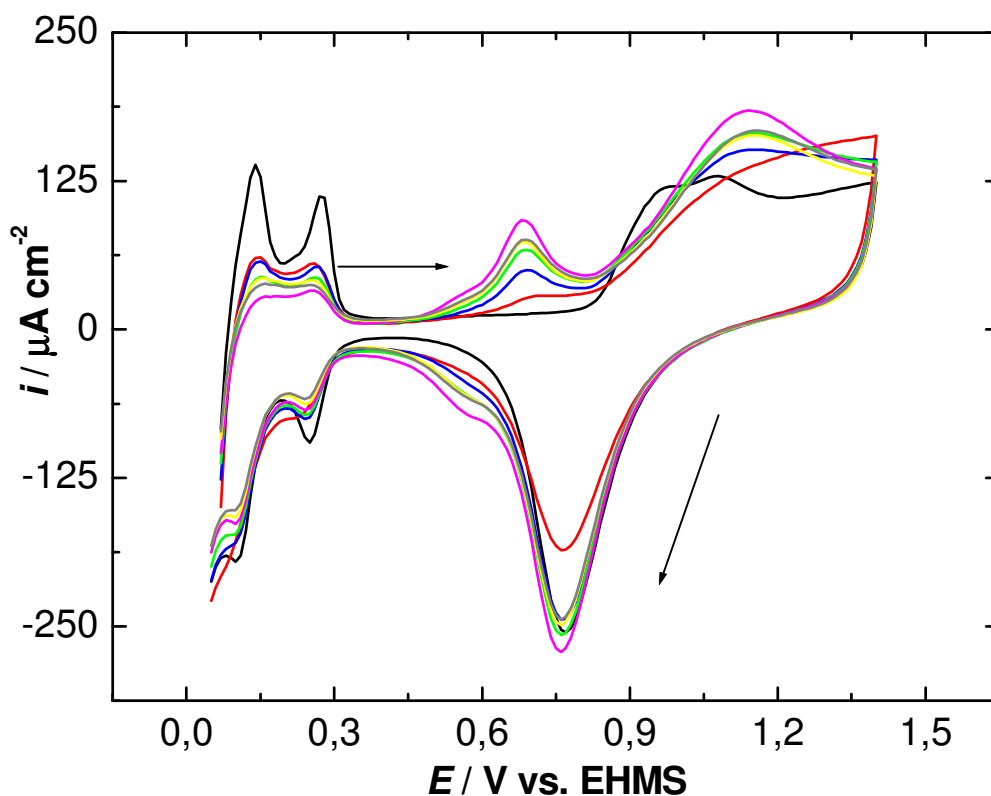
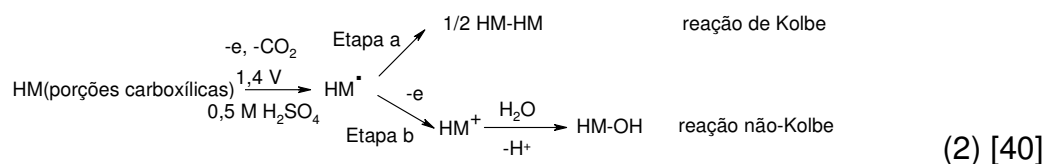
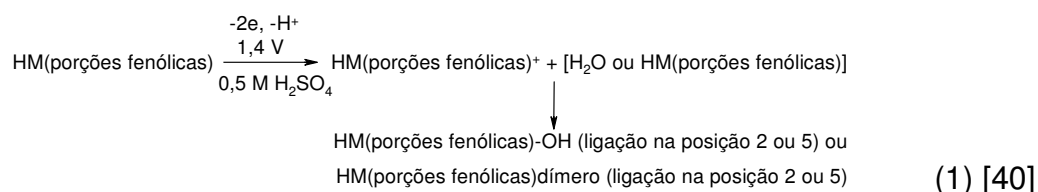


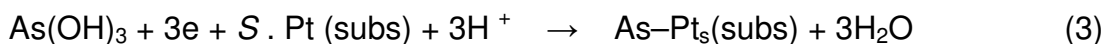
Figura 3.1.3. 1º CVs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), (f) Pt/M5 (—), (g) Pt/M6 (—) em H₂SO₄ 0,5 M. As superfícies modificadas do eletrodo foram lavadas com água (cinco vezes) antes da aquisição dos CVs. As varreduras se iniciaram em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Foi proposto um mecanismo para descrever a adsorção e oxidação de HM sobre Pt [39]. Deve-se salientar que os produtos de oxidação do HM podem ser adsorvidos novamente pela superfície da Pt.



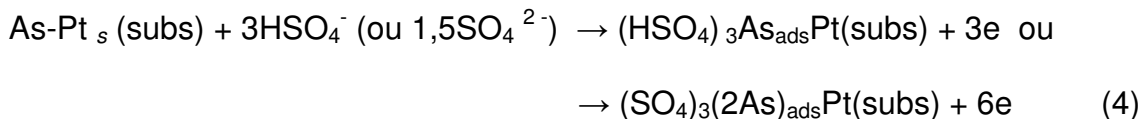
No caso do As, supõem-se que inicialmente envolva a adsorção de ácido arsenioso H_3AsO_3 , também conhecido como arsenito [41,42], cujo estado de oxidação nas amostras não foi confirmado em nosso laboratório, que é formado a partir de As_2O_3 dissolvido em soluções aquosas de pH aproximadamente neutro, as quais foram utilizadas para a adsorção específica de As na superfície do Pt. Conclui-se que arsenito sofre redução em E_{oc} , com base nas quantidades de átomos de As depositadas em função do potencial de deposição, como calculado por Furuya e Motoo [43]. Deve-se notar que o pico em 0,69 V (pico de oxidação) do presente trabalho é coincidente com o potencial de pico de B no estudo de Cabelka e colaboradores [24]. Segundo Shibata e colaboradores [44] arsenito sofre redução em E_{oc} , de acordo com os voltamogramas obtidos após aplicação de um potencial de 0,6 V em uma solução de ácido sulfúrico contendo íons As. Em seu estudo [44], as variações nas correntes anódicas ocorrem no potencial da região de carregamento da dupla camada e na região de formação de óxido de Pt sobre o eletrodo de Pt, apresentando um recobrimento de 0,48 de ad-átomos de arsênio, os quais exibiram

comportamentos semelhantes aos observados nas Figuras 3.1.2 e 3.1.3, o que sugere que os átomos (As ad-átomos) são depositados como segue:



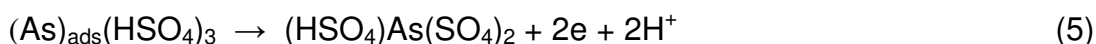
onde $\text{As-Pt}_s(\text{subs})$ designa Pt tendo ad-átomos de arsênio e S é o número de sítios da Pt ocupados por cada estes ad-átomos [43]. Furuya e Motoo encontraram o valor de S igual a 2,5 [43].

Estes ad-átomos de As são mais efetivamente oxidados a As (III) [24] em 0,69 V (pico de oxidação) (Figuras 3.1.2 e 3.1.3), segundo a reação:

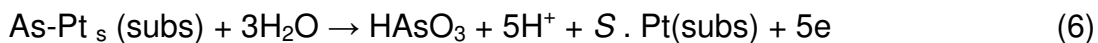


Nesta equação (a qual se baseia na constatação por Shibata e colaboradores [44] que arsênio depositado é oxidado a As(III) como complexo $(\text{As}_{2n})_{\text{ads}}\text{O}_{3n}$ sobre superfícies de Pt e Au), As_{ads} são átomos de arsênico adsorvidos, ou ad-átomos [45]. No presente estudo, assumiu-se a formação de complexos de $(\text{As}_n)_{\text{ads}}(\text{HSO}_4)_{3n}$ e/ou $(\text{As}_{2n})_{\text{ads}}(\text{SO}_4)_{3n}$ com $n \geq 1$.

Os complexos resultantes $(\text{As}_n)_{\text{ads}}(\text{HSO}_4)_{3n}$ e/ou $(\text{As}_{2n})_{\text{ads}}(\text{SO}_4)_{3n}$ adsorvidos à superfície da Pt são oxidados a As(V) [24] em 1,15 V (pico de oxidação), conforme reação abaixo:



Furuya e Motoo [43] propuseram que a dissolução de átomos de arsênio depositados em uma superfície de Pt ocorre conforme:



Outra possibilidade, sugerida por Shibata e colaboradores [44], é que a subsequente oxidação/hidrólise/dessorção de complexos $(\text{As}_{2n})_{\text{ads}}\text{O}_{3n}$ produzirá AsO_4^{3-} [44-45].

Cabelka e colaboradores [24] propuseram que o As(V) é depositado como As(0) por sobrepotencial na mesma região onde foi observado um pico de redução em 0,57 V (Figuras 3.1.2 e 3.1.3).

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 [37], que sugeriram que quantidades de área-específica devem ser baseadas nas áreas eletroativas da Pt. As densidades de carga para dessorção oxidativa de hidrogênio ($Q_{\text{H}}^{\text{des}}$) foram calculadas através da integração das densidades de corrente anódicas versus o tempo para a região I. A partir dos valores de $Q_{\text{H}}^{\text{des}}$, a fração $\theta_{\text{H}}^{\text{I}}$ de sítios ativos ocupados por hidrogênio pôde ser calculada usando-se a equação:

$$\theta_{\text{H}}^{\text{I}} = Q_{\text{H}}^{\text{des}} / Q_{\text{H}}^{\text{branco}} \quad (7)$$

onde $Q_{\text{H}}^{\text{branco}} = 161 \mu\text{C cm}^{-2}$ é o valor obtido para Pt pura. A fração de sítios de adsorção de hidrogênio bloqueados por HM e As especificamente adsorvidos foi calculada usando-se a equação:

$$\theta_{\text{ads comp/atom}}^{\text{I}} = (Q_{\text{H}}^{\text{branco}} - Q_{\text{H}}^{\text{des}}) / Q_{\text{H}}^{\text{branco}} \quad (8)$$

O recobrimento de arsênio ($\theta_{\text{ads As}}$) sobre Pt pura foi determinado pelo método descrito anteriormente [43,44]. $Q_{\text{As ox}}$ foi calculada integrando a densidade de

corrente anódica em função do tempo para a região II e III, para os eletrodos modificados pela adsorção espontânea envolvendo As, subtraída da integração das densidades de corrente anódica em função do tempo para a região III na Pt pura:

$$\theta_{\text{ads As}} = Q_{\text{As ox}} / 2Q_{\text{H}}^{\text{branco}} \quad (9)$$

Nesta equação, o fator 2 reflete o fato de que 2,5 sítios de Pt ativos são ocupados por um As ad-átomo [43]. Se cada sítio ativo da Pt é ocupado por um H_{ads} cuja dessorção envolve um elétron e se a oxidação de um As ad-átomo (As (0)) para produção de As(V) envolve cinco elétrons (eq. 6), então $Q_{\text{As ox}} / 2Q_{\text{H}}^{\text{branco}}$ resultará em uma cobertura por Ad-átomos de As ligados a cada 2,5 sítios ativos da Pt.

A $\theta_{\text{ads comp/atom}}^{\text{I}}$ varia de acordo com o composto e átomo especificamente adsorvido (Tabela 1), aumentando globalmente para os eletrodos Pt/M1-Pt/M4. A baixos potenciais positivos onde ocorre dessorção UPD de hidrogênio (ver dados na Tabela 1), foram calculados, com base nos valores de cobertura fracionária interfacial ($\theta_{\text{ads comp/atom}}^{\text{I}}$), que 30% e 57% dos sítios de adsorção de hidrogênio são bloqueados pelo HM e As especificamente adsorvido, respectivamente, no caso dos eletrodos Pt/HM e Pt/As. Para os eletrodos Pt/HM/As e Pt/As/HM, assumimos que As especificamente adsorvido predomina (52% e 58%, respectivamente), visto que os valores de $\theta_{\text{ads comp/atom}}^{\text{I}}$ são similares aos obtidos para o eletrodo Pt/As, HM tem um valor menor para o eletrodo Pt/HM, e não há evidência disponível de bloqueio por HM, conforme demonstrado pela ausência de diminuição da densidade de corrente para a redução de óxido de Pt em 0,77 V [39] (compare as curvas *d* - e com *b*, Figura 3.1.2). No caso do eletrodo Pt/M1, 30% e 14% dos sítios foram bloqueados, respectivamente, pela adsorção específica (co-adsorção) de HM e As. Foi assumido que o valor para o HM (30% da fração de recobrimento interfacial, $\theta_{\text{ads comp/atom}}^{\text{I}}$) neste caso deve ser semelhante ao obtido para o eletrodo Pt/HM, com a diferença em $\theta_{\text{ads comp/atom}}^{\text{I}}$ sendo atribuída a fração de recobrimento interfacial de As. Claramente, podemos supor que os valores $\theta_{\text{ads comp/atom}}^{\text{I}}$ são adicionados para o eletrodo Pt/M1. Nesse caso, há evidências de bloqueio por HM, conforme demonstrado pela diminuição nas densidades de corrente para a redução de óxido

de Pt em 0,77 V [39] (curva b, Figura 3.1.3). Para os eletrodos Pt/M2-Pt/M6, a co-adsorção de HM poderia ser considerada desprezível. Este comportamento foi observado durante a co-adsorção de soluções aquosas de As_2O_3 contendo HM (ver seção 3.1.1). O maior bloqueio dos sítios de adsorção de hidrogênio por As adsorvido especificamente (75% da fração de recobrimento interfacial, $\theta_{\text{ads comp}} / \text{atom}^{-1}$) ocorreu no eletrodo Pt/M4.

O bloqueio dos sítios ativos por HM especificamente adsorvido em altos potenciais positivos onde ocorre a formação do óxido (formação de PtOx na região III) foi similar ao encontrado em estudo anterior [39], chegando a 14% e 24%, respectivamente, para os eletrodos Pt/HM e Pt/M1 (Tabela 3.1.1). Uma característica notável é que o recobrimento de As especificamente adsorvido sobre a Pt ($\theta_{\text{ads As}}$) é comparável em magnitude ao bloqueio dos sítios de adsorção de hidrogênio ($\theta_{\text{ads comp/atom}}^{-1}$) (ver tabela 3.1.1) e não bloqueia a formação de PtOx na região III, visto que as densidades de corrente não são modificadas durante redução de óxido de Pt em 0,77 V, em relação à Pt pura (ver Figuras 3.1.2 e 3.1.3) – com exceção dos eletrodos Pt/HM e Pt/M1.

A descrição a seguir é baseada na fração de recobrimento interfacial de As ($\theta_{\text{ads As}}$) e segue o mesmo raciocínio exposto no parágrafo anterior. No eletrodo Pt/As/HM, As especificamente adsorvido recobre 53% da superfície da Pt – muito mais do que a cobertura alcançada no eletrodo Pt/As (38%). No caso do eletrodo Pt/M1, As especificamente adsorvido recobre apenas 12% (co-adsorvido com 24% de HM) da superfície da Pt, mas no eletrodo Pt/M4 o recobrimento por As alcança 88% (sem co-adsorção com HM) da superfície da Pt.

Tabela 3.1.1. Fração de recobrimento interfacial estimada dos voltamogramas cíclicos das Figuras 3.1.2 e 3.1.3.

Interface	θ_H^I	$\theta_{ads\ comp/atom}^I$	$\theta_{ads\ As}$
Pt pura	1,00	0	0
Pt/HM	0,70	0,30	^a
Pt/As	0,43	0,57	0,38
Pt/HM/As	0,48	0,52	0,42
Pt/As/HM	0,42	0,58	0,53
Pt/M1	0,56	0,44	0,12 ^a
Pt/M2	0,50	0,50	0,43
Pt/M3	0,39	0,61	0,62
Pt/M4	0,25	0,75	0,88
Pt/M5	0,37	0,63	0,57
Pt/M6	0,31	0,69	0,63

^a $\theta_{ads\ comp}^{III}$ para HM foi calculada como descrito anteriormente [39], os valores encontrados foram 0,14 e 0,24 para Pt/HM e Pt/M1, respectivamente.

3.1.3 Estudo dos Massogramas Cíclicos de AH e As Especificamente Adsorvidos em Pt

As Figuras 3.1.4 e 3.1.5 apresentam o comportamento do primeiro ciclo massogrâmico (MC) para Pt pura em H₂SO₄ 0,5 M e de dez eletrodos de Pt modificados pela adsorção específica a partir de oito diferentes soluções aquosas (ver seção Experimental). As 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 3.1.4 têm sido descritas na literatura para Pt pura [37]. Na região I, para Pt pura, no presente trabalho, a variação de massa aproxima-se de 18,0 ng cm⁻² em 0,36 V (varredura na direção de potenciais positivos) a qual é atribuída a dessorção oxidativa de hidrogênio e sua substituição por moléculas de água [35-37], e aproximadamente 22,0 ng cm⁻² e 6,0 ng cm⁻² em 0,35 e 0,05 V (varredura na direção de potenciais negativos). A variação de massa na região II é de aproximadamente 15 ng cm⁻² (diferença de massa entre os potenciais de 0,9 e

0,36 V, varredura na direção de potenciais positivos) e $-9,0 \text{ ng cm}^{-2}$ (diferença de massa entre os potenciais de 0,35 e 0,66 V, varredura na direção de potenciais negativos). A variação de massa na região II está diretamente relacionada com a mudança na estrutura da dupla camada e, assim, depende do potencial [37,46]. Na região III, aproximam-se de $30,0 \text{ ng cm}^{-2}$ entre 0,89 e 1,4 V (varredura na direção de potenciais positivos).

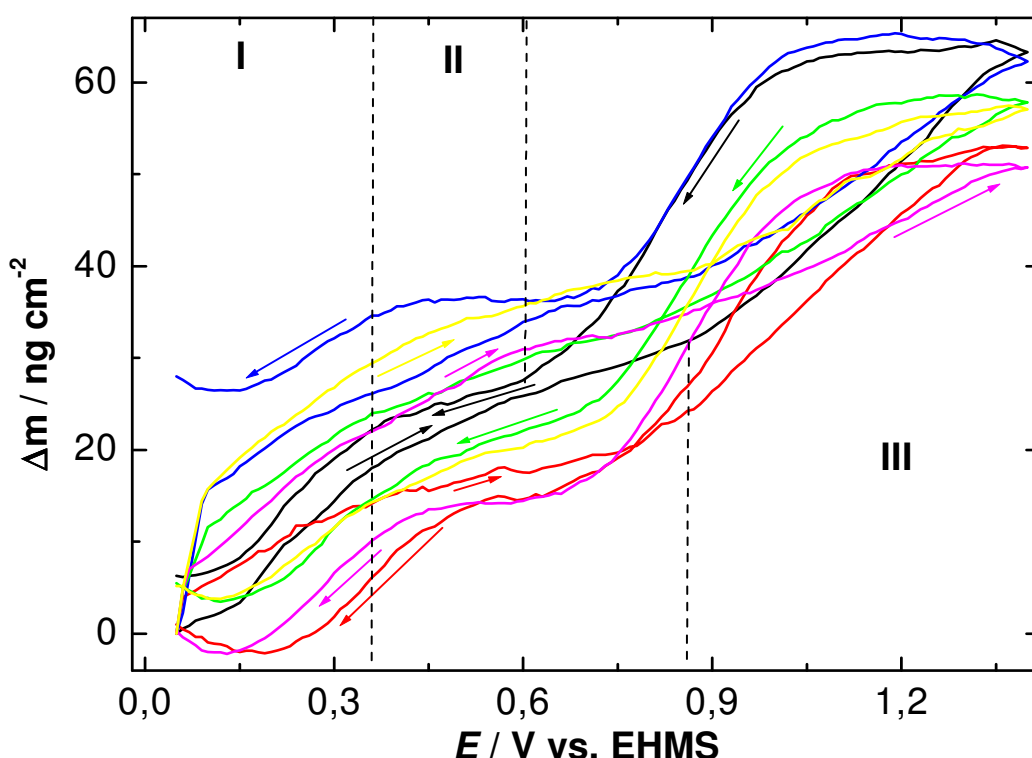


Figura 3.1.4. 1º MCs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/HM (—), (c) Pt/As (—), (d) Pt/HM/As (—), (e) Pt/As/HM (—), e (f) Pt/M5 (—) em H_2SO_4 0,5 M. As superfícies modificadas do eletrodo foram lavadas com água (5 vezes) antes das aquisições dos MCs. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

No eletrodo Pt/HM, as variações da massa global são menores em comparação com Pt pura (curva b, Figura 3.1.4). No eletrodo Pt/As, as variações globais de massa aumentaram em relação à Pt pura (curva c, Figura 3.1.4). Para as outras situações representadas na Figura 3.1.4, as variações globais de massa aumentaram em 1,05 V (em média) na varredura em direção a potenciais positivos,

mas diminuem por todo o restante da varredura para MC, em relação à Pt pura (comparar as curvas *d - f* com a curva *a*, Figura 3.1.4).

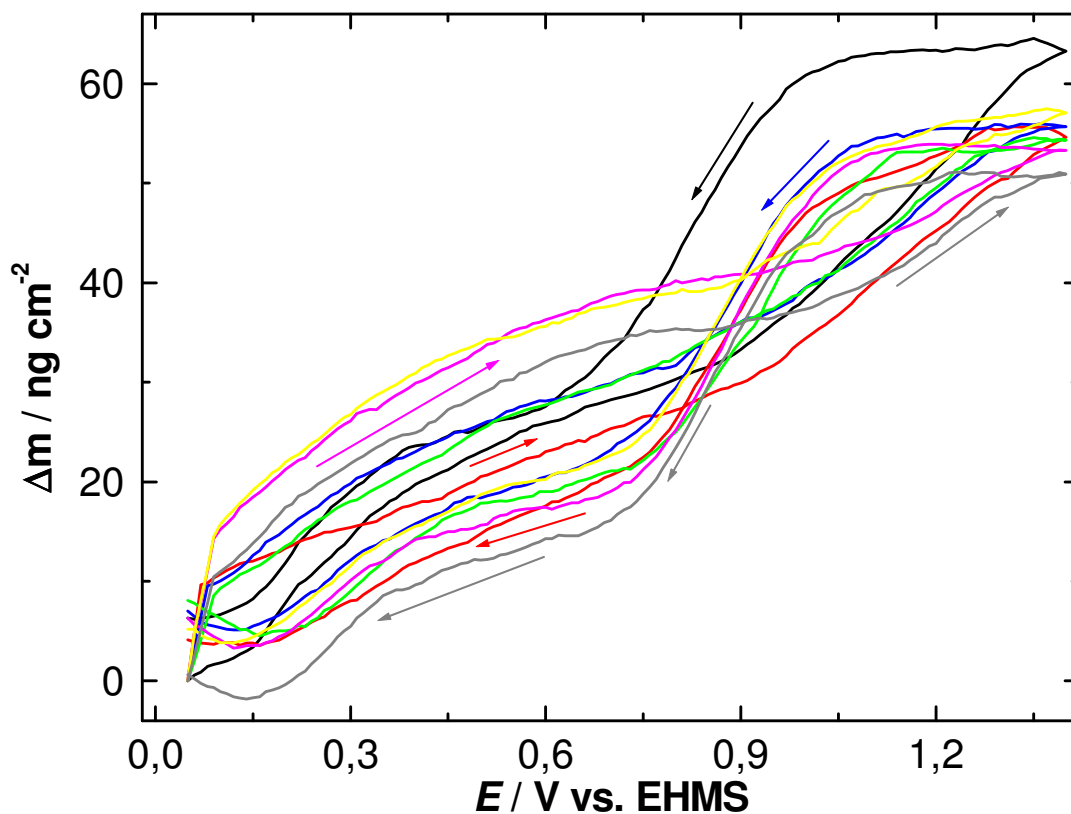


Figura 3.1.5. 1ª MCs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), (f) Pt/M5 (—) e (g) Pt/M6 (—) em H₂SO₄ 0,5 M. As superfícies modificadas do eletrodo foram lavadas com água (5 vezes) antes dos MCs. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Na varredura em direção de potenciais negativos e nas regiões I e II, os decréscimos nas variações de massa são evidentes em relação as que ocorrem na varredura na direção de potencial positivo (ver curvas *b*, *d - f*, Figura 3.1.4). Provavelmente, ocorrem processos irreversíveis para as espécies adsorvidas na varredura em direção a potencial positivo (rápida dessorção de espécies), ou estes processos podem ser atribuídos à presença de um composto especificamente adsorvido e/ou átomo que são dessorvidos – dessorções estas que são mais

facilmente detectadas durante MCs. Nota-se algum grau de variação negativa da massa no final de alguns MCs na Figura 3.1.4.

O comportamento da variação da massa para o eletrodo Pt/M1 é semelhante ao que ocorre para o eletrodo Pt/HM (comparar as curvas *b* nas figuras 3.1.4 e 3.1.5). Em relação aos eletrodos Pt/M2 e Pt/M3 (Figura 3.1.5), os comportamentos da variação de massa são semelhantes, por exemplo, ao comportamento do MC do eletrodo Pt/HM/As em H₂SO₄ 0,5 M (curva *d*, Figura 3.1.4). Nos eletrodos Pt/M4 ou Pt/M5 (curvas *e* e *f*, Figura 3.1.5) um aumento nas variações de massa (varredura em direção a potencial positivo) é observado para as regiões I e II, em comparação às variações de massa da Pt pura (Figura 3.1.4). Para o eletrodo Pt/M6 (curva *g*, Figura 3.1.5), observa-se uma diminuição na variação de massa nas regiões I–III, nas varreduras em direção a potencial positivo e negativos, em relação à situação verificada no eletrodo Pt/M5 (curva *f*, Figura 3.1.5).

Como proposto por Santos e colaboradores [46], é possível determinar identidades quantitativas detalhadas de hidrogênio (quando substituído por água), ânions e átomos adsorvidos na superfície da Pt usando-se a relação $\Delta m = \Delta q M / nF$ (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 [46]. Os valores mostrados na tabela 3.1.2 indicam 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 [47] $\text{Pt(H)} + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt(H}_2\text{O)}_x + \text{H}^+ + \text{e}^-$, com $x \leq 1$. Como comentado por estes autores, no máximo uma molécula de água é substituída em cada sítio de hidrogênio [47]. A relação linear Δm vs. Δq para Pt pura obtida no presente estudo (i.e., região I) sugere um valor para M de 7,58 g mol⁻¹. Isto corresponde a $x \cong 0,42$ (meia monocamada de água). A diminuição em M corresponde à variação de 0,42 monocamada de H₂O em Pt pura para 0,34 monocamada de H₂O no eletrodo Pt/HM e 0,27 monocamada de H₂O no eletrodo Pt/M1 (Tabela 3.1.2). Nos outros casos (Tabela 3.1.2), um aumento de M é

detectado, atingindo valores de 0,81 monocamada de H₂O no eletrodo Pt/As/HM. (O aumento em M também é observado para os eletrodos Pt/M1-Pt/M5.)

Tabela 3.1.2. 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	$(\Delta m/\Delta q) \times (Fn) = M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$ varredura em direção de potencial positivo			$\Delta m/\Delta q \times (Fn) = M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$ varredura em direção de potencial negativo		
	região I	região II	região III	região I	região II	região III
Pt pura	7,58	20,03	8,96	9,77	35,40	17,10
Pt/HM	6,09	13,06	9,78	-1,49	31,48	31,15
Pt/As	10,80	30,52	7,14	-1,01	10,53	11,82
Pt/HM/As	10,64	29,10	7,96	-1,05	15,32	18,60
Pt/As/HM	14,64	31,76	4,50	-1,63	16,65	20,54
Pt/M1	4,78	26,82	8,20	-0,20	11,02	21,30
Pt/M2	10,62	34,23	6,19	-0,91	11,72	20,34
Pt/M3	11,47	39,83	6,52	-1,63	17,35	19,93
Pt/M4	-	24,27	4,26	-1,82	11,46	21,05
Pt/M5	14,13	24,67	4,88	-0,58	14,02	19,52
Pt/M6	-	19,02	4,25	-1,63	15,80	20,00

Na região II, a região da dupla camada, assumiu-se que o aumento da variação da massa está associada à adsorção de íons HSO₄⁻ na superfície da Pt pura e eletrodo Pt/HM [46,48,39]. Os resultados descritos na **Tabela 3.1.2** correspondem aos valores de 0,21 de HSO₄⁻ (M = 20,03 g mol⁻¹) e 0,13 HSO₄⁻ (M = 13,06 g mol⁻¹), respectivamente.

Nos outros casos (Tabela 3.1.2), no entanto, assumiu-se que o aumento de variação da massa está associado com a adsorção de HSO₄⁻ e/ou de íons SO₄⁼ nos átomos de As adsorvidos na superfície de Pt (no caso do SO₄⁼, M na Tabela 3.1.2 deve ser multiplicado por 2, visto que n= 2). Não se está assumindo estes íons como solvatados, porque os valores de M encontrados são inferiores aos valores de M para HSO₄⁻ ou SO₄⁼. Além disso, não se está assumindo adsorção de espécies-oxigênio (OH⁻ ou O) no eletrodo de Pt modificado com ad-átomos de As, como proposto por Shibata e colaboradores [44], porque os valores de M encontrados são

superiores a 17 ou 16 g mol⁻¹ (n = 2), respectivamente. O valor para o eletrodo Pt/As corresponde a 0,31 HSO₄⁻ (M = 30,52 g mol⁻¹) (Tabela 3.1.2). Valores similares, de 0,30 HSO₄⁻ (M = 29,10 g mol⁻¹) e 0,33 de SO₄⁼ (M = 31,76 g mol⁻¹) (Tabela 3.1.2) foram obtidos para os eletrodos Pt/HM/As e Pt/As/HM, respectivamente. M atinge um valor de 39,83 g mol⁻¹ (0,41 HSO₄⁻) para o eletrodo Pt/M3 (Tabela 3.1.2). Para os eletrodos Pt/M5 e Pt/M6, os valores de M diminuíram, atingindo 19,02 g mol⁻¹ (0,20 HSO₄⁻) para o eletrodo Pt/M6.

O valor M de 8,96 g mol⁻¹ (n = 2) (Tabela 3.1.2), obtidos para Pt pura na região III, é atribuído à oxidação da Pt como por exemplo $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PtOx}_{\text{ads}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ na varredura em direção dos potenciais positivos [39]. Valores de M foram mais baixos para os átomos especificamente adsorvido em Pt e um menor valor de M, de 4,25 g mol⁻¹ (Tabela 3.1.2), foi encontrado para o eletrodo Pt/M6. Estes resultados sugerem menor formação de PtOx ou perda de As adsorvido por oxidação quando este elemento está presente nas soluções aquosas utilizadas durante adsorção específica.

Os valores de M foram significativamente menores na varredura em direção a potenciais negativos na Região II, com exceção dos eletrodos de Pt pura e Pt/HM, e mais perceptíveis, na região I (M negativo), em comparação com os valores de M obtidos nas mesmas regiões na varredura na direção de potenciais positivos. Valores de M na região III apresentaram comportamento oposto na varredura em direção de potenciais negativos, uma vez que eles aumentaram em relação aos obtidos na varredura em direção de potenciais positivos. A ocorrência de um processo irreversível global, durante o qual os CVs foram combinados com MCs, pode ser responsável por esses resultados.

Na região III, na varredura em direção de potenciais negativos, a perda de O após redução de PtOx e perda de HSO₄⁻ e/ou íons SO₄⁼ influencia a região II (resultando em menores valores de M). Para HM e As especificamente adsorvidos sobre Pt (exceto para o eletrodo Pt/As), os valores de M foram maiores na região III em relação a Pt pura na varredura na direção de potenciais negativos (ver Tabela 3.1.2), sugerindo a perda adicional de íons HSO₄⁻ e/ou SO₄⁼ que ocuparam o espaço deixado pela dessorção de HM especificamente adsorvido e/ou As oxidado na

varredura em direção de potenciais positivos, conforme proposto na seção 3.1.2. Na região I, a diferença pode ser atribuída à dessorção de HM especificamente adsorvido e/ou subsequentemente As dessorvido. Estas dessorções foram mais facilmente detectadas quando CV foi combinado com o MC (valores de M negativos na região I, ver Tabela 3.1.2).

Medidas de CV e MC podem ser combinadas para se estimar a quantidade de compostos especificamente adsorvidos na superfície da Pt, como sugerido por Gonzalez-Peña e colaboradores [37]. Isto pode ser realizado usando-se as variações da massa ao final da região I (próximo de 0,35 V) juntamente com a variedade de situações representadas nas Figuras 3.1.4 e 3.1.5. O valor de 0,35 V foi escolhido porque neste potencial a dessorção anódica do hidrogênio é completa e o hidrogênio dessorvido é substituído por moléculas de água [44]. Neste caso, θ_H^I (Tabela 3.1.1) é igual a $\theta_{H_2O}^I$. A correção da variação da massa ($\Delta m_{0,35 V}^*$) para levar em conta a variação no nível de água que substitui hidrogênio dessorvido é obtida pela multiplicação de $\theta_{H_2O}^I$ por $\Delta m_{0,35 V}^{\text{branco}}$ (18 ng cm⁻²) (Tabela 3.1.3) e subtraindo este produto do valor de variação de massa correspondendo ao fim da região I:

$$\Delta m_{0,35 V}^* = \Delta m_{0,35 V} - (\theta_{H_2O}^I \times \Delta m_{0,35 V}^{\text{branco}}) \quad (10)$$

O número de moléculas e/ou átomos adsorvidos por unidade de área nessa região de potencial, $N_{\text{HM ou As}}^{0,35V}$, pode ser estimada a partir da relação [39]:

$$N_{\text{HM ou As}}^{0,35V} = (\Delta m_{0,3 V}^*) (N_A / MW_{\text{comp}}) \quad (11)$$

onde N_A é a constante de Avogadro e MW_{comp} é o peso molecular do HM especificamente adsorvido ($\cong 10.000 \text{ g mol}^{-1}$ [49]) ou o peso atômico de As (74,92 g mol⁻¹). Os resultados deste cálculo são apresentados na **Tabela 3.1.3**. 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 (11). O peso molecular do HM foi utilizado para o eletrodo Pt/HM e

Pt/M1, enquanto que o peso atômico de As foi usado para os outros eletrodos de Pt modificados. Assumiu-se a ocorrência de co-adsorção, adicionando assim, a $\Delta m_{0,35V}^*$ os valores de HM e As apresentados na Tabela 3.1.3, segundo o mesmo raciocínio descrito na seção anterior para $\theta_{ads\ comp/atom}^I$.

O número de átomos de As especificamente adsorvidos à superfície da Pt aumentou para os eletrodos Pt/M1-Pt/M6, de acordo com os valores calculados mostrados na Tabela 3.1.3, sendo que o maior ocorreu no eletrodo Pt/M5. Assumindo que o raio hidrodinâmico da molécula de HM é 7 nm [50] e o raio atômico de As é 0,115 nm, é possível calcular que $0,08 \times 10^{12}$ moléculas de HM (Tabela 3.1.3) ocupará $0,12\text{ cm}^2$ e que $199,35 \times 10^{12}$ átomos de As (Tabela 3.1.3) ocupará $0,083\text{ cm}^2$, sugerindo um baixo recobrimento na superfície da Pt tanto por HM quanto por As.

Tabela 3.1.3. Recobrimento superficial estimado dos voltamogramas cíclicos (potencial de varredura 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 0,35 V em varredura na direção de potencial positivo nas Figuras 3.1.4 e 3.1.5.

Interface	$\Delta m_{0,35V}^* (ng\text{ cm}^{-2})$	$N_{HM\text{ ou As}}^{0,35V}$ ($\times 10^{12}$ moléculas ou átomos cm^{-2})	
		HM	As
Pt pura	-	-	-
Pt/HM	1,27	0,08	-
Pt/As	17,93	-	144,07
Pt/HM/As	14,53	-	116,75
Pt/As/HM	14,10	-	113,30
Pt/M1	7,35	0,08	48,85
Pt/M2	12,61	-	101,32
Pt/M3	11,18	-	89,83
Pt/M4	22,80	-	183,20
Pt/M5	24,81	-	199,35
Pt/M6	18,66	-	149,94

A fim de verificar a consistência dos resultados apresentados até agora, foram conduzidos experimentos CV e MC em Pt pura e Pt adsorvida especificamente com água apenas, e ambos os eletrodos foram lavados com água e transferidos para uma solução de H_2SO_4 0,5 M. O comportamento semelhante em ambas as situações (Figura 3.1.6) exclui a possibilidade de contaminação da superfície do eletrodo durante, por exemplo, a transferência para a solução de H_2SO_4 0,5 M, que poderia ser atribuída aos efeitos já descritos.

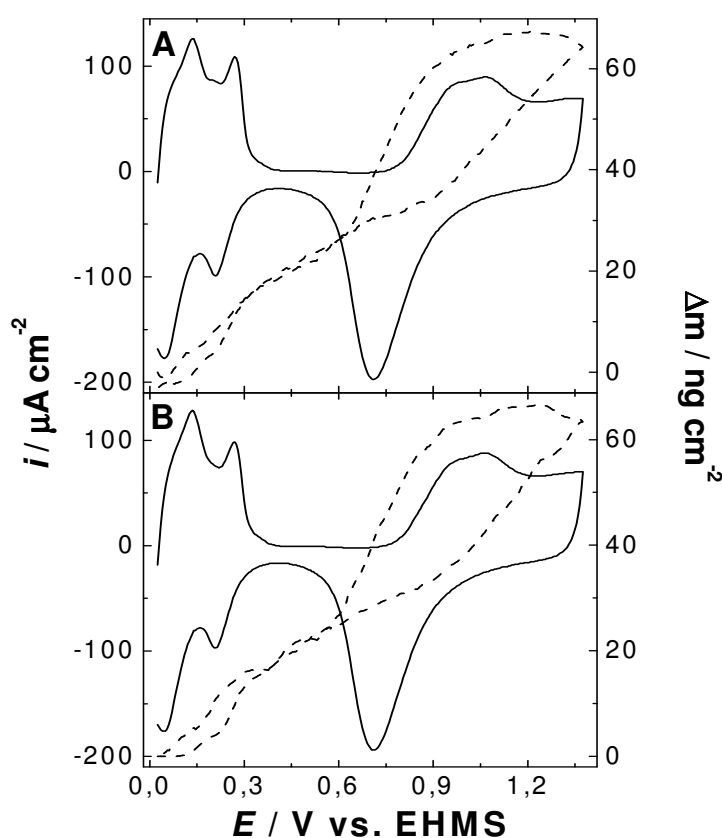


Figura 3.1.6. **A:** (a) 1º CV (—) e (b) 1º MC (— —) para Pt em H_2SO_4 0,5 M. **B:** (a) 1º CV (—) e (b) 1º MC (— —) para Pt em H_2SO_4 0,5 M, após adsorção específica em água. A superfície do eletrodo modificado foi lavada com água (5 vezes) antes das aquisições CV e MC. As varreduras iniciaram em 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 HM e As em um filme PtO

A Figura 3.1.7 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.

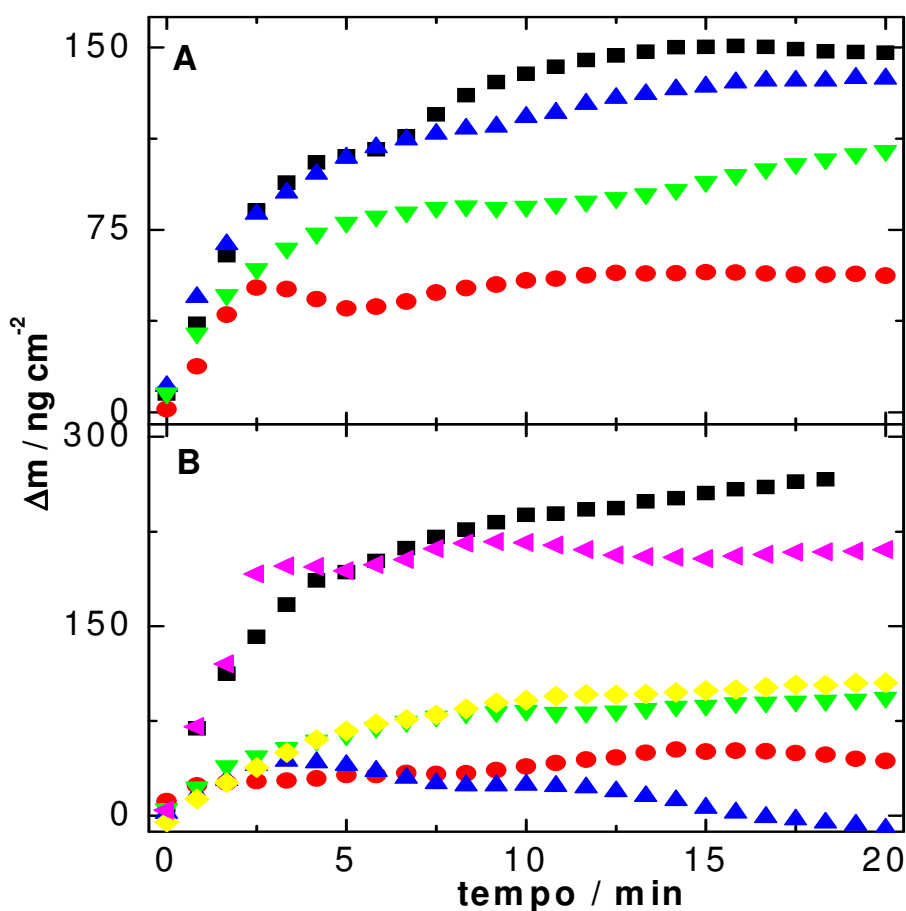


Figura 3.1.7. A: Variações de massa vs. tempo em eletrodo de filme PtO durante a adsorção específica de soluções (a) S1 (■); (b) S2 (●); (c) S2 (▲) após adsorção específica em (a); (d) S1 (▼) após adsorção específica em (b), seguida por lavagem do eletrodo com água em abundância. **B:** Variações de massa vs. tempo em eletrodo de filme PtO durante a adsorção específica de soluções (a) S3 (■); (b) S4 (●); (c) S5 (▲); (d) S6 (▼); (e) S7 (◆) e (f) S8 (◄).

Um aumento médio assintótico com o tempo ficou evidente em todas as situações de adsorção específica durante os primeiros 5 minutos, após esse tempo o aumento de massa tornou-se menos pronunciado. O aumento da massa final foi alto (137 ng cm^{-2}) para a solução S2 utilizada no segundo passo, durante a adsorção específica em sequência da solução S1 em filme PtO (curva *c*, Figura 3.1.7 A). O número de moléculas de HM especificamente adsorvidas no filme PtO foi menor do que os átomos de As, uma vez que o peso molecular do HM é muito maior do que o peso atômico do As, mas suas variações na massa final foram iguais ou inferiores aos de As durante a adsorção específica (comparar as curvas *a* e *b* e as curvas *c* e *d*, Figura 3.1.7 A). No caso das adsorções específicas das soluções S3-S8, a mais alta variação na massa final (267 ng cm^{-2}) foi obtida usando solução S3 (curva *a*, Figura 3.1.7 B). Para esta solução assumiu-se a efetiva co-adsorção de moléculas de HM e átomos de As no filme de PtO, dado o decréscimo final da variação da massa quando as soluções S4 e S5 foram utilizadas (curvas *b* e *c*, Figura 3.1.7 B). Esta diminuição final da massa foi atribuída ao predomínio de adsorção de As em filme de PtO nestes dois casos. Quando as soluções S6-S8 foram utilizadas, as variações na massa final aumentaram (ver curvas *d* - *f*, Figura 3.1.7 B), mas estas variações foram menores em comparação com a adsorção específica da solução S3 (curva *a*, Figura 3.1.7 B), dando suporte à conclusão de que um número maior de átomos de As são adsorvidos, em contraste com um número insignificante de moléculas HM.

Comparando o número de moléculas e/ou átomos especificamente adsorvido por cm^2 de filme de PtO (Figura 3.1.7 A) com o número de moléculas e/ou átomos especificamente adsorvido por cm^2 deste filme (Tabela 3.1.5) e considerando o valor mais baixo da variação da massa (57 ng cm^{-2}) durante a adsorção específica da solução S1 (Figura 3.1.7 A), o número de moléculas adsorvidas por cm^2 encontrado foi $3,44 \times 10^{12}$, ou 8,8 vezes mais do que aquelas que permaneceram no filme após a lavagem com água (Tabela 3.1.5). Da mesma forma, considerando o valor mais baixo da variação da massa (56 ng cm^{-2}) durante a adsorção específica da solução S2 (Figura 3.1.7 A), o número de átomos de As adsorvidos por cm^2 encontrado foi $4,5 \times 10^{14}$, ou 62,4 vezes mais do que o que permaneceu no filme de PtO após a lavagem com água (Tabela 3.1.5). Dada a magnitude destes valores, em

comparação com aqueles que ocorrem em uma superfície de Pt (62,4 e 3,6 vezes, respectivamente), essas diferenças reforçam a proposição feita por Cabelka e colaboradores [24] no tocante a adsorção de As sobre superfícies cobertas de óxido (equações 12-15). Estas comparações mostram que o número de moléculas de HM adsorvidas ou átomos de As por cm^2 restantes no filme de PtO após a lavagem com água é baixo. Apenas moléculas e átomos fortemente adsorvidos permanecem na superfície do filme de PtO.

3.1.5 Voltametrias cíclicas para AH e As adsorvidos especificamente em filme PtO

As Figuras 3.1.8 e 3.1.9 apresentam o comportamento do primeiro ciclo voltamétrico para o filme PtO puro em H_2SO_4 0,5 M e após a adsorção específica nas diferentes soluções aquosas.

Inicialmente, menores densidades de corrente foram detectadas, bem como diferentes curvas em relação à Pt, devido à presença de um filme PtO (comparar as Figuras 3.1.2 e 3.1.8). Para o eletrodos PtO/HM e PtO/M1, as diferenças nas densidades de corrente em relação ao filme PtO puro não foram significativas (curvas *a* e *b* curvas, Figuras 3.1.8 e 3.1.9). Entretanto, para os eletrodos PtO/As, PtO/As/HM, PtO/HM/As, e PtO/M2-PtO/M6, houveram diferenças significativas nas densidades de corrente em relação ao filme PtO puro. As diferenças na varredura em direção de potenciais positivos foram: (a) menores densidades de corrente na região de potencial de 0,9 a 1,05 V (curvas *c* - *f*, Figura 3.1.8) combinado com o aumento das densidades de corrente na região de potencial de 0,9 a 1,1 V (curvas *c* - *g*, Figura 3.1.9), (b) maiores densidades de corrente na região de potencial de 1,05 a 1,4 V (curvas *c* - *f*, Figura 3.1.8) combinado com um maior aumento das densidades de corrente na região de potencial de 1,0 a 1,4 V (curvas *c* - *g*, Figura 3.1.9). As maiores densidades de corrente observadas na última região foram obtidas com o eletrodo PtO/M6. Todas as comparações foram feitas em relação ao filme PtO puro.

$\theta_{\text{ads As PtO}_{\text{oxd}}}$ (calculada integrando-se a diferença entre as densidades de corrente anódica vs. tempo de 0,9 a 1,4 V em eletrodos de PtO modificados em soluções contendo As, em relação ao PtO puro, e dividindo essa diferença pela

integração das densidades de corrente anódica vs. tempo na varredura na direção de potenciais positivos em PtO puro; Tabela 3.1.4) varia de acordo com o composto e/ou átomo especificamente adsorvido, aumentando para os eletrodos PtO/M1-PtO/M6. Graus mais elevados de cobertura da superfície de PtO por As especificamente adsorvido, de até 110%, foram encontrados para os eletrodos PtO/M6. Isto sugere a formação de uma segunda monocamada de As adsorvida na superfície de PtO, como proposto por Furuya e Motoo para superfícies de Pt [43]. O recobrimento da superfície de PtO por As especificamente adsorvido na varredura em direção de potenciais positivos também foi maior para o eletrodo PtO/As. Neste caso (varredura na direção de potenciais positivos), utilizando os valores da fração de recobrimento interfacial ($\theta_{ads\ As\ PtO\ oxd}$) e seguindo o mesmo raciocínio adotado na seção 3.1.2 para $\theta_{ads\ As}$, 6% e 2% dos sítios para a formação de óxido nos eletrodos PtO/HM e PtO/M1, respectivamente, foram encontrados bloqueados por HM especificamente adsorvido. Para os demais casos, assumiu-se que As especificamente adsorvido predomina em filme PtO, com um aumento do recobrimento de 72% para o eletrodo PtO/As ou 110% para o eletrodo PtO/M6.

Tabela 3.1.4. Frações de recobrimento interfacial estimadas dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.1.8 e 3.1.9.

Interface	$\theta_{ads\ As\ PtO\ oxd}$
PtO pura	0
PtO/HM	^a
PtO/As	0,72
PtO/HM/As	0,40
PtO/As/HM	0,53
PtO/M1	^a
PtO/M2	0,13
PtO/M3	0,17
PtO/M4	0,58
PtO/M5	0,50
PtO/M6	1,10

Nota: ^a $\theta_{comp\ PtO\ oxd}$ para HM foi calculado como descrito em [39], apresentando os valores de 0,06 e 0,02 para PtO/HM e PtO/M1, respectivamente.

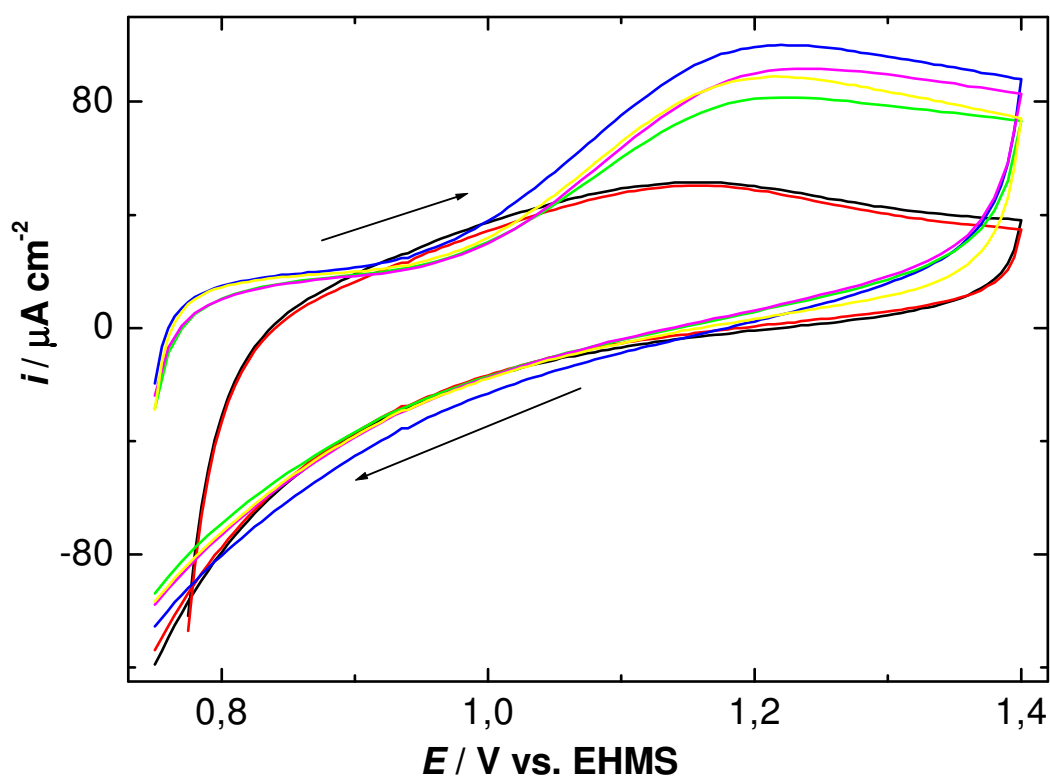


Figura 3.1.8. 1^o CVs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/HM (—), (c) PtO/As (—), (d) PtO/HM/As (—), (e) PtO/As/HM (—), e (f) PtO/M5 (—) em solução de H₂SO₄ 0,5 M. As superfícies modificadas do eletrodo foram lavadas com água (cinco vezes) antes dos CVs. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

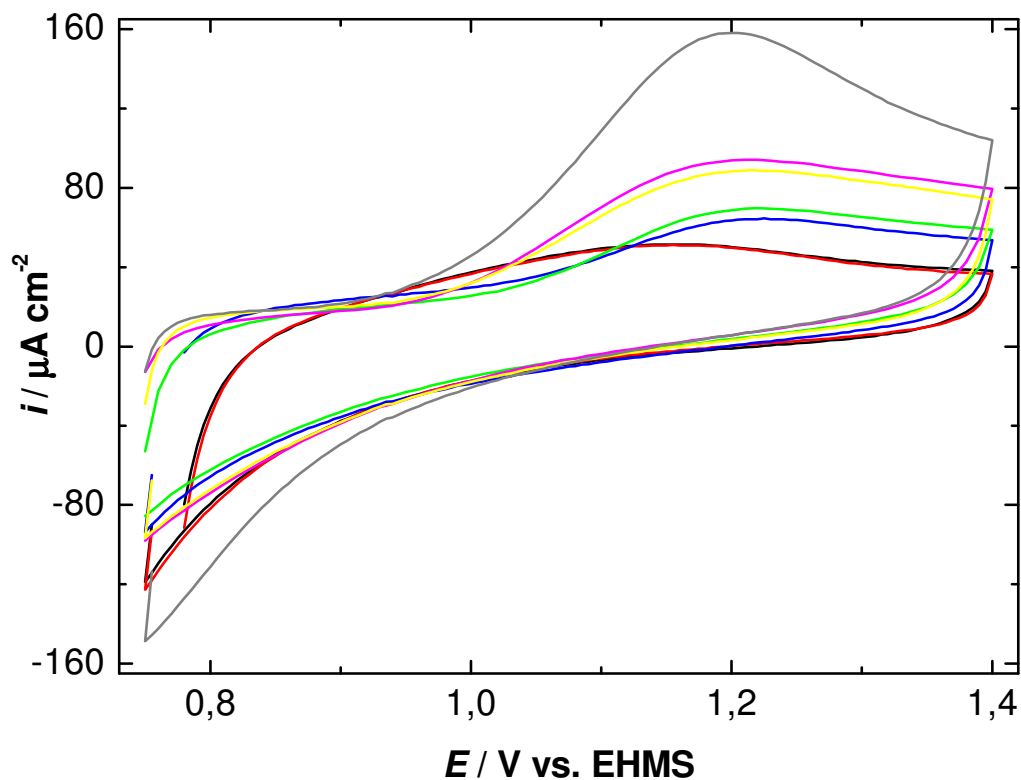


Figura 3.1.9. 1º CVs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/M1 (—), (c) PtO/M2 (—), (d) PtO/M3 (—), (e) PtO/M4 (—), (f) PtO/M5 (—) e (g) PtO/M6 (—) em solução de H_2SO_4 0,5 M. As superfícies modificadas do eletrodo foram lavadas com água (cinco vezes) antes dos CVs. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

3.1.6 Estudo dos massogramas cíclicos de AH e As adsorvidos especificamente em um filme PtO

As Figuras 3.1.10 e 3.1.11 ilustram o comportamento do primeiro MC 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.

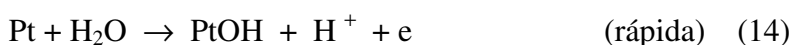
Um aumento na variação da massa ocorre após 0,98 V para filme de PtO puro apenas (varredura na direção de potencial positivo). Na varredura em direção de potencial negativo, uma diminuição acentuada na variação da massa é observada em seguida. A perda de massa (variação de massa negativa) no filme PtO puro pode ser atribuída à redução do filme de PtOx. Nos outros casos (Figura 3.1.10), um aumento constante da variação da massa ocorre próximo de 1,0 V, na varredura na direção de potencial positivo. Este pode ser atribuído à oxidação de HM e/ou As, liberando a superfície do filme PtOx, permitindo a produção de filme PtOx adicional. O ganho de massa mais eficiente foi observado no eletrodo PtO/As (curva *c*, Figura 3.1.10). Na varredura em direção de potenciais negativos, a mudança em massa mostrou-se bastante estável, enquanto que acima de um determinado potencial uma diminuição foi observada (com variação negativa de massa em vários casos, ver curvas *b* - *d*, Figura 3.1.10). Estas variações negativas de massa são provavelmente causadas por reduções adicionais do filme PtOx.

Nos eletrodos PtO/M1 a PtO/M6 (Figura 3.1.11), as variações de massa foram mais pronunciadas do que aquelas que ocorrem no filme de PtO puro. Um aumento global das variações de massa na varredura na direção de potenciais positivos foi detectado. O ganho de massa mais efetivo foi observado no eletrodo PtO/M3 (curva *d*, Figura 3.1.11). Entretanto, uma diminuição na variação da massa foi detectado ao final da varredura na direção de potenciais positivos, principalmente nos eletrodos PtO/M1 e PtO/M6. Esta constatação reforça a idéia de oxidação do HM e/ou As adsorvido ocorrendo nessa região de potencial (curvas *b* e *g*, Figura 3.1.11). Na varredura na direção de potenciais negativos, a variação da massa aumentou (curva *b*, Figura 3.1.11), e permanecendo constante (curva *b,d,f*, Figura 3.1.11), com uma diminuição em certos potenciais (curvas *a*, *b*, *d* - *f*, Figura 3.1.11). O aumento da variação da massa na varredura na direção de potenciais positivos é provavelmente

devido à produção do filme PtOx adicional, enquanto que o aumento da variação da massa na varredura na direção de potenciais negativos é provavelmente causado pela re-adsorção de moléculas ou átomos desorvidos na varredura na direção de potenciais positivos. Por outro lado, a diminuição da variação da massa na varredura na direção de potenciais negativos é provavelmente causada pela redução do filme PtOx adicional. No eletrodo PtO/M6 nos detectamos variações negativas de massa para quase todo o MC, muito provavelmente devido à desorção de As oxidado na varredura na direção de potenciais positivos.

As massas molares obtidas para a varredura na direção de potenciais positivos correspondem aproximadamente à formação de um filme de PtOx, sendo assim fortemente sugestivo desta ocorrência. As massas molares obtidas para varredura na direção de potenciais negativos foram inferiores as calculadas para varredura na direção de potenciais positivos, uma descoberta que corrobora a irreversibilidade do processo de redução do novo filme PtOx formado nesta região de potencial.

Assumindo-se que HM é eletro-oxidado como proposto anteriormente [39], a eletro-oxidação de As segue o mecanismo proposto por Cabelka e colaboradores [24] para uma superfície coberta por óxido:



As variações de massa corrigidas para desorção de HM e/ou As (III) no final da varredura na direção de potenciais positivos são apresentadas na Tabela 3.1.5. Um aumento global nas variações de massa corrigidas foi observado para os eletrodos de PtO modificados. A maior variação de massa corrigida foi obtida para o eletrodo PtO/M3 (Tabela 3.1.5).

Para o eletrodos PtO/HM e PtO/M1, o cálculo do número de moléculas e/ou átomos adsorvidos por unidade de área superficial (equação 11) foi baseado no peso molecular do HM. O peso atômico do As foi usado para os outros eletrodos de PtO modificados. O comportamento do eletrodo PtO/M1 foi considerado um exemplo de co-adsorção, para o qual adicionou-se o valores de $\Delta m_{0,30V}^*$ do HM e As_2O_3 apresentados na Tabela 3.1.5, como foi feito na seção 3.1.3.

O número de átomos de As especificamente adsorvidos no filme PtO aumentou globalmente nos eletrodos PtO/M1-PtO/M6, de acordo com os valores calculados na Tabela 3.1.5. O maior número de átomos de As adsorvidos especificamente foi obtido no eletrodo PtO/M3. Isto pode ser atribuído ao predomínio da adsorção de As nos eletrodos PtO/M1-PtO/M6.

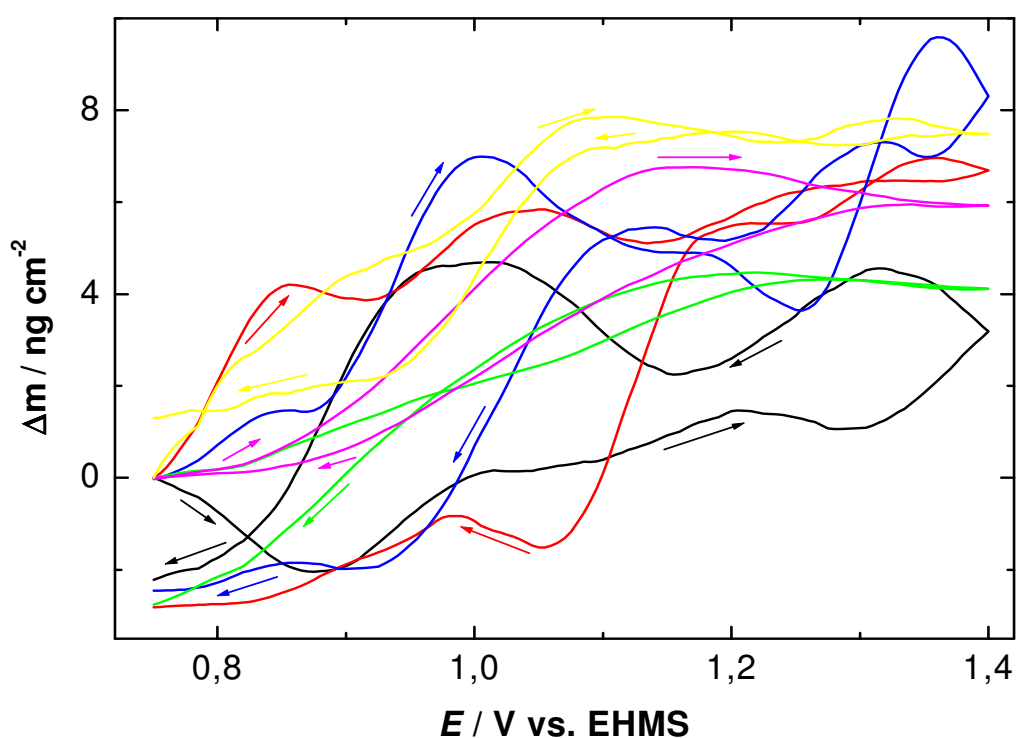


Figura 3.1.10. 1^o MCs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/HM (—), (c) PtO/As (—), (d) PtO/HM/As (—), (e) PtO/As/HM (—), e (f) PtO/M5 (—) em solução de H_2SO_4 0,5 M. As superfícies modificadas do eletrodo foram lavadas com água (5 vezes) antes dos MCs. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

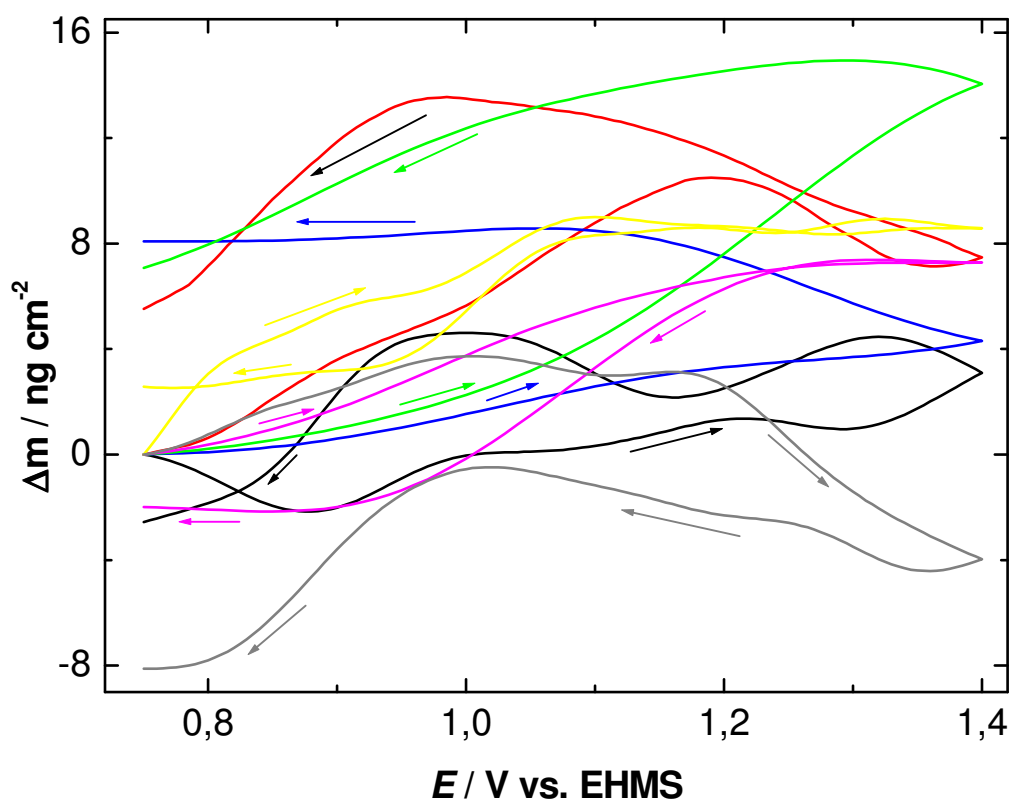


Figura 3.1.11. 1^o MCs para (a) filme PtO puro (—), (b) PtO/M1 (—), (c) PtO/M2 (—), (d) PtO/M3 (—), (e) PtO/M4 (—), (f) PtO/M5 (—) e (g) PtO/M6 (—) em solução de H₂SO₄ 0.5 M. As superfícies modificadas do eletrodo foram lavadas com água (5 vezes) antes dos MCs. As varreduras foram iniciadas em 0,75 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 3.1.5. Recobrimentos superficiais estimados dos voltamogramas cíclicos (potencial de varredura de 0,75 a 1,4 V vs. EHMS) nas Figuras 3.1.8 e 3.1.9 e variações de massa corrigidas de acordo com as variações de massa obtidas ao final da varredura em direção de potencial positivo nas Figuras 3.1.10 e 3.1.11.

Interface	$\Delta m_{1,4 V}^* (ng\ cm^{-2})$	$N_{comp}^{1,4 V}$ ($\times 10^{-12}\ moléculas\ cm^{-2}$)	
		HM	As
Pt pura	-	-	-
PtO/HM	6,50	0,39	-
PtO/As	0,90	-	7,21
PtO/HM/As	2,83	-	22,77
PtO/As/HM	4,23	-	34,00
PtO/M1	7,43	0,39	7,46
PtO/M2	3,91	-	31,44
PtO/M3	13,52	-	108,65
PtO/M4	5,45	-	43,76
PtO/M5	7,00	-	56,25
PtO/M6	7,84	-	63,00

3.2 PARTE II: Estudos Envolvendo Ácido Húmico (HM) e Arsênio (As) utilizando EIS

Os estudos a seguir foram realizados seguindo os mesmos procedimentos que foram utilizados na seção 3.1. As diferenças consistem no emprego da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) acoplada a Voltametria Cíclica, e ao invés de H_2SO_4 0,5 M como eletrólito suporte foi usado uma solução tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M).

3.2.1 Voltametrias Cíclicas de AH e As Adsorvidos Especificamente em Pt

As figuras 3.2.1 e 3.2.2 apresentam o comportamento do primeiro ciclo voltamétrico (CV) para Pt pura em 0,5 M de H_2SO_4 , e em solução tampão fosfato pH 7,0 para Pt pura e para Pt após adsorção específica nas diferentes soluções aquosas (ver seção 2.2). As três regiões do CV (Figura 3.2.1) 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 maiores potenciais positivos para Pt pura em presença de solução de tampão fosfato pH 7,0 em comparação com a solução de H_2SO_4 0,5 M (curvas b-a, Figura 3.2.1). Além disso, observa-se uma diminuição nas densidades de corrente, envolvendo a dessorção/adsorção de hidrogênio, detectada pela comparação dos dez eletrodos modificados em relação a Pt pura (Figuras 3.2.1 e 3.2.2), sugerindo assim a ocorrência de interações entre os sítios superficiais da Pt e ambos HM e As — interações que modificam tanto a oxidação do hidrogênio adsorvido ($\text{H}_{\text{A}2}$, $\text{H}_{\text{A}1}$) como as reduções relacionadas a adsorção de hidrogênio ($\text{H}_{\text{C}2}$, $\text{H}_{\text{C}1}$).

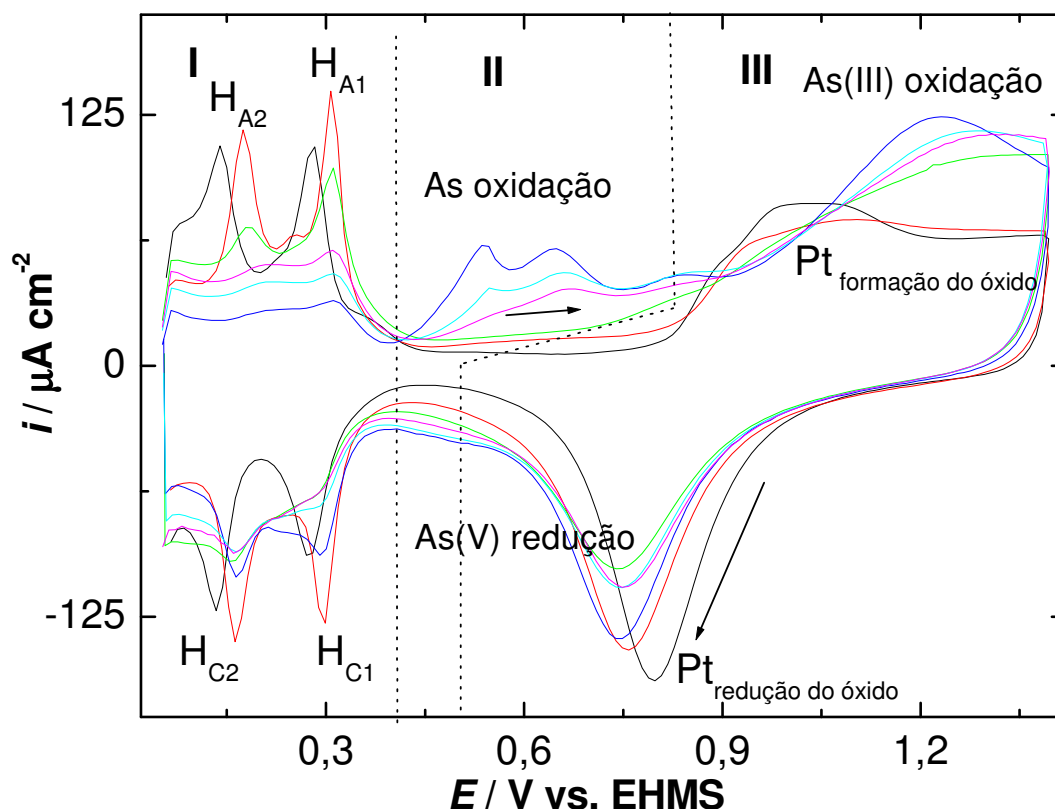


Figura 3.2.1. 1º CVs para (a) Pt pura em 0,5 M H_2SO_4 (—), (b) Pt pura em tampão fosfato pH 7,0 (—), (c) Pt/HM (—), (d) Pt/As (—), (e) Pt/HM/As (—), e (f) Pt/As/HM (—) em solução tampão fosfato pH 7,0. As superfícies modificadas dos eletrodos foram lavadas com água (5 vezes) antes das aquisições dos CVs. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

O aumento nas densidades de corrente observadas na região II em relação à Pt pura (Figura 3.2.1) 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/As, Pt/HM/As, Pt/As/HM e Pt/M1-M6 (Figura 3.2.1 e 3.2.2).

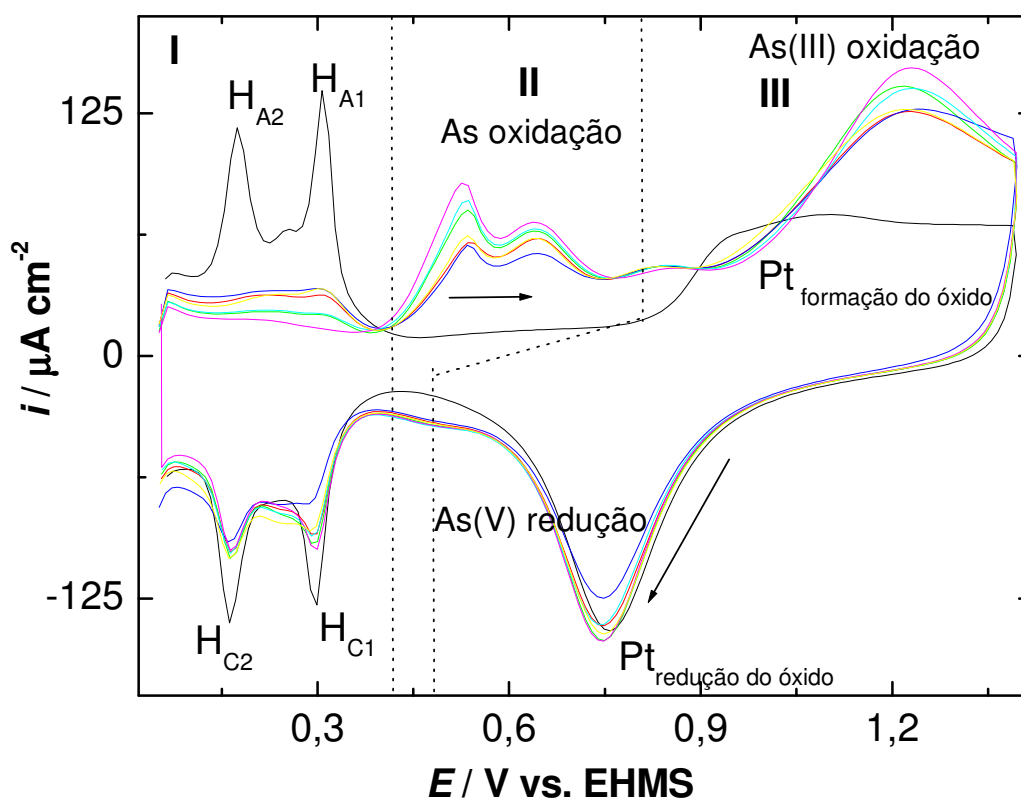


Figura 3.2.2. 1º CVs para (a) Pt pura (—), (b) Pt/M1 (—), (c) Pt/M2 (—), (d) Pt/M3 (—), (e) Pt/M4 (—), (f) Pt/M5 (—) e (g) Pt/M6 (—) em solução tampão fosfato pH 7,0 (força iônica 0,5 M). As superfícies modificadas dos eletrodos foram lavadas com água (5 vezes) antes das aquisições dos CVs. As varreduras foram iniciadas em 0,05 V vs. EHMS em direção de potencial positivo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

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 1,0 V em relação à Pt pura em 0,5 M de H_2SO_4 (Figura 3.2.1). Após 1,07 e 1,03 V, as densidades de corrente tornam-se significativamente maiores em relação à Pt pura em H_2SO_4 0,5 M (curva a, Figura 3.2.1) e solução tampão fosfato pH 7,0 (curva b, Figura 3.2.1), 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 0,76 V (Figuras 3.2.1 e 3.2.2) quando comparadas ao pico de redução da Pt pura em tampão fosfato e a presença de um aumento nas densidades de corrente entre 0,57 e 0,38 V, principalmente para os eletrodos Pt/As, Pt/HM/As, e Pt/As/HM e Pt/M1-M6 (curvas *d,e,f*, Figura 3.2.1; curvas *b-g*, Figura 3.2.2).

Em termos gerais, os valores das densidades de corrente envolvendo a dessorção/adsorção de hidrogênio na região I, seguem os padrões de Pt pura (em H₂SO₄ 0,5M) $\cong$ Pt pura (em solução tampão fosfato pH 7,0) $>$ Pt/HM $>$ Pt/As/HM $>$ Pt/HM/As $>$ Pt/As (Figura 3.2.1) e de Pt pura $>$ Pt/M3 $>$ Pt/M6 $\cong$ Pt/M1 $>$ Pt/M4 $>$ Pt/M2 $>$ Pt/M5 (Figura 3.2.2). Na região II, as densidades de corrente envolvendo a oxidação (em 0,53 V) dos compostos adsorvidos seguem o padrão de Pt pura $<$ Pt/HM $<$ Pt/As/HM $<$ Pt/HM/As $<$ Pt/As (Figura 3.2.1) e Pt pura $<$ Pt/M3 $<$ Pt/M1 $\cong$ Pt/M6 $<$ Pt/M2 $<$ Pt/M4 $<$ Pt/M5 (Figura 3.2.2). Na região III, as densidades de corrente envolvendo a oxidação em 1,23 V seguem os padrões de Pt pura $<$ Pt/HM $<$ Pt/As/HM $<$ Pt/HM/As $<$ Pt/As (Figura 3.2.1) e de Pt pura $<$ Pt/M1 $\cong$ Pt/M6 $\cong$ Pt/M3 $<$ Pt/M4 $<$ Pt/M2 $<$ Pt/M5 (Figura 3.2.2). Esses comportamentos de densidades de corrente revelam claramente a co-adsorção de As e HM nos experimentos de adsorção específica.

O mecanismo para a oxidação de HM foi proposto na seção 3.1.2 e deve ser salientado que os produtos da oxidação do HM podem ser novamente adsorvidos sobre a superfície da Pt [51].

Os resultados de voltametria cíclica mostrados nas Figuras 3.2.1 e 3.2.2 foram analisados quantitativamente como descrito na seção 3.1.2 e são sumarizados na **Tabela 3.2.1**. Para relembrar, as densidades de carga para a dessorção oxidativa do hidrogênio (Q_H^{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 $Q_H^{branco} = 172,1 \mu C cm^{-2}$ é o valor obtido para Pt pura em solução tampão fosfato pH 7,0.

A fração de sítios de adsorção de hidrogênio bloqueados por HM e As especificamente adsorvidos foi calculada usando-se a equação:

$$\theta_{\text{ads comp/atom}}^I = (Q_{\text{H}}^{\text{branco}} - Q_{\text{H}}^{\text{des}}) / Q_{\text{H}}^{\text{branco}} \quad (1)$$

O recobrimento de arsênio ($\theta_{\text{ads As}}$) sobre Pt pura foi determinado pelo método descrito por Furuya e colaboradores [43] e Shibata e colaboradores [44]. $Q_{\text{As ox}}$ foi calculada integrando a densidade de corrente anódica em função do tempo para as regiões II e III, para os eletrodos modificados pela adsorção espontânea envolvendo As, subtraída da integração das densidades de corrente anódica em função do tempo para a região III na Pt pura:

$$\theta_{\text{ads As}} = Q_{\text{As ox}} / 2Q_{\text{H}}^{\text{branco}} \quad (2)$$

Nesta equação, o fator 2 reflete o fato de que 2,5 sítios de Pt ativos são ocupados por um As ad-átomo [43]. Se cada sítio ativo da Pt é ocupado por um H_{ads} cuja dessorção envolve um elétron e se a oxidação de um As ad-átomo (As (0)) para produção de As(V) envolve cinco elétrons (eq. 6 da seção 3.1.2), então $Q_{\text{As ox}} / 2Q_{\text{H}}^{\text{branco}}$ resultará em uma cobertura por Ad-átomos de As ligados a cada 2,5 sítios ativos da Pt.

Tabela 3.2.1. Fração de recobrimento interfacial e número de sítios ativos bloqueados estimados dos voltamogramas cíclicos nas Figuras 3.2.1 e 3.2.2.

Interface	θ_H^I	$\theta_{ads \text{ comp/atom}}^I$	$\theta_{ads \text{ As}}$
Pt pura	1,00	0	0
Pt/HM	0,86	0,14	0
Pt/As	0,26	0,74	0,86
Pt/HM/As	0,46	0,54	0,72
Pt/As/HM	0,60	0,40	0,60
Pt/M1	0,28	0,72	0,87
Pt/M2	0,17	0,83	1,02
Pt/M3	0,30	0,70	0,86
Pt/M4	0,16	0,84	1,02
Pt/M5	0,09	0,91	1,11
Pt/M6	0,28	0,72	0,92

A densidade de sítios ativos bloqueados por compostos adsorvidos espontaneamente na região I da Pt, $N_{AS,I}^{bloq}$, foi calculada usando-se a equação [37]:

$$N_{AS,I}^{bloq} = (Q_H^{branco} - Q_H^{des}) (N_A/F) \quad (3)$$

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

Os resultados apresentados na Tabela 3.2.1 indicam que $\theta_{ads \text{ comp/atom}}^I$ varia de acordo com os compostos adsorvidos especificamente, aumentando em geral para os eletrodos Pt/M1–Pt/M6. Em potenciais positivos menores onde ocorre dessorção de hidrogênio (ver dados na Tabela 3.2.1), foi calculado, baseado nos valores da fração de recobrimento interfacial ($\theta_{ads \text{ comp}}^I$), que por volta de 14% dos sítios para adsorção de hidrogênio são bloqueados por HM e 74% por As adsorvidos especificamente, no caso dos eletrodos Pt/HM e Pt/As, respectivamente. O menor valor de fração de recobrimento interfacial ($\theta_{ads \text{ comp}}^I$) para o eletrodo Pt/HM 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 fosfato pH 7,0). Para os eletrodos Pt/HM/As e Pt/As/HM, foi assumido que HM e As

adsorvidos especificamente contribuem com cerca de 14% e 40% para o bloqueio dos sítios de adsorção de hidrogênio para cada eletrodo modificado, quando HM e As são os primeiro compostos usados para a adsorção nesses eletrodos, os quais deveriam fornecer um valor semelhante ao obtido para HM e As quando estes composto são adsorvidos individualmente, com a diferença em $\theta_{\text{ads comp/atom}}^I$ sendo atribuída a co-adsorção de As e HM, bloqueando os sítios para adsorção de hidrogênio, respectivamente.

Para os eletrodos Pt/M1-Pt/M6 o maior bloqueio dos sítios para adsorção de hidrogênio por As especificamente adsorvido (77% da fração de recobrimento interfacial, $\theta_{\text{ads comp/atom}}^I$) ocorreu no eletrodo Pt/M5. Por fim, assumiu-se que os valores de $\theta_{\text{ads comp/atom}}^I$ são adicionados quando HM e As são adsorvidos em soluções S4-S8.

A descrição a seguir é baseada na fração de recobrimento interfacial de As ($\theta_{\text{ads As}}$) e segue o mesmo raciocínio exposto no parágrafo anterior. No eletrodo Pt/As, As especificamente adsorvido recobre 86% da superfície da Pt. Para o eletrodo Pt/As/HM e Pt/HM/As observa-se que o recobrimento diminuiu em relação ao Pt/As, provavelmente devido a presença de HM. No caso dos eletrodo Pt/M1 a Pt/M6, observa-se que no eletrodo Pt/M5 o recobrimento por As alcança 69% da superfície da Pt.

3.2.2 Estudos de EIS de AH e As adsorvidos especificamente em Pt

A Figura 3.2.3 ilustra o comportamento dos espectros de capacitância (40 mHz-10 kHz, as frequências decrescem no sentido horário) medidos em 0,25, 0,55, 0,66, 0,86 e 1,15 V, em H₂SO₄ 0,5 M para Pt pura, e em solução tampão fosfato pH 7,0 para Pt pura e dez eletrodos de Pt modificados pela adsorção específica em oito soluções aquosas diferentes (ver procedimento experimental na seção 2.2).

Foram escolhidos estes cinco valores de potencial constantes para se realizar os estudos de EIS baseado no raciocínio de que eles estavam sendo conduzidos em quatro pontos representativos dos experimentos voltamétricos discutidos na seção

3.3.1 (0,25, 0,55, 0,66 e 1,15 V) e o último na região de potencial de circuito aberto ($E_{oc} = 0,86$ V) para os eletrodos aqui abordados.

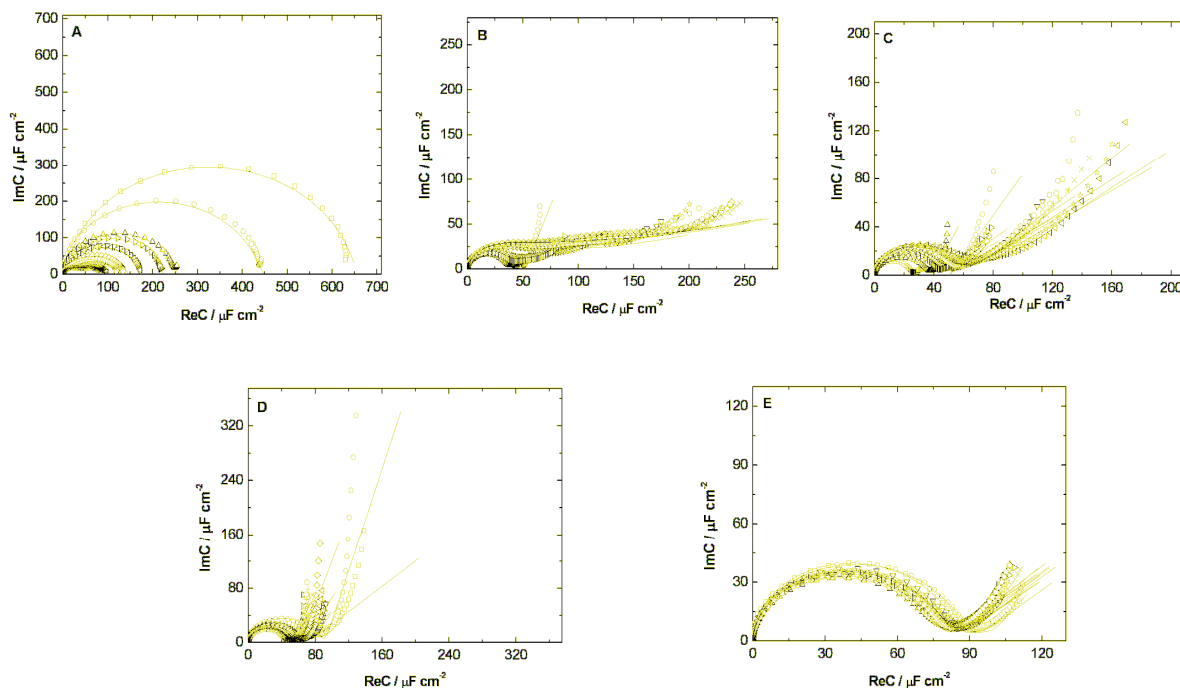


Figura 3.2.3. Espectros da capacitância (10 kHz–40 mHz, sentido horário) para (a) Pt pura (□) em H_2SO_4 0,5 M, (b) Pt pura (○), (c) Pt/AH (△), (d) Pt/As (▽), (e) Pt/AH/As (◇), (f) Pt/As/AH (◁), (g) Pt/M1 (▷), (h) Pt/M2 (●), (i) Pt/M3 (★), (j) Pt/M4 (◆), (k) Pt/M5 (+) e (l) Pt/M6 (×) em solução tampão fosfato pH 7,0. As superfícies dos eletrodos modificados foram lavadas com água (5 vezes) antes das aquisições das EIS. Potenciais constantes usados para as aquisições das EIS: (A) 0,25, (B) 0,55, (C) 0,66, (D) 0,86, e (E) 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 3.2.4.

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. Por causa de seu significado físico, $C(\omega)$ é denominado

‘capacitância interfacial’ e, sendo uma quantidade complexa, pode ser graficada em representação complexa [52,53].

Como sugerido por Kener, Pajkossy e Kolb [52-54], pode-se calcular os espectros de impedância em conformidade com os circuitos da figura 3.2.4, nas regiões de potenciais de adsorções específicas.

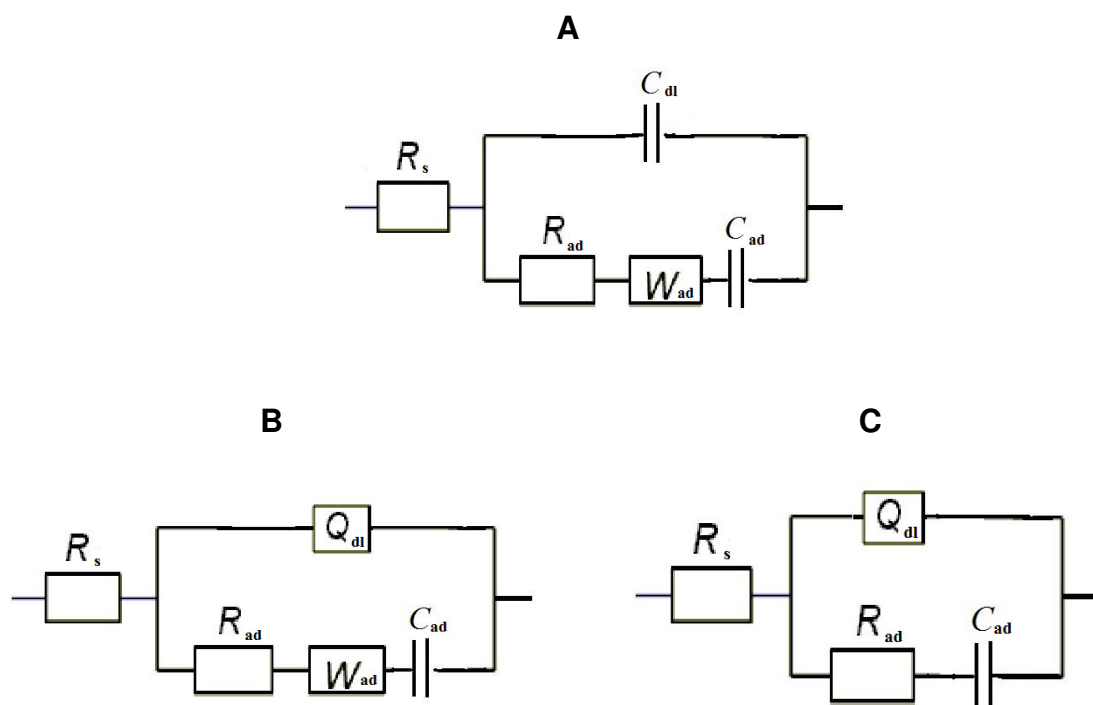


Figura 3.2.4. Circuitos equivalentes para a interface eletrodo-solução quando um processo de adsorção está presente e usados para ajuste das respostas dos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se um eletrodo de Pt puro ou eletrodo de filme PtO, com e sem adsorção de AH e/ou As, em soluções de H_2SO_4 0,5 M e tampão fosfato pH 7,0. R_s : resistência da solução, C_{dl} : capacitância da dupla camada elétrica, Q_{dl} : elemento de constante de fase 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.

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 de [52-54]), com base nos quais é esperado um espectro de capacitância, $C(\omega)$, da forma:

$$C(\omega) = 1/(i\omega(Z(\omega) - R_s)) = C_{dl} + C_{ad}/(1 + \sigma_{ad}C_{ad}(i\omega)^{1/2} + R_{ad}C_{ad}i\omega) \quad (4)$$

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 $Z(W_{ad}) = \sigma_{ad}(i\omega)^{-1/2}$ [52-54].

Os espectros $C(\omega)$ graficados no plano complexo são arcos circulares (Figura 3.2.3) ou arcos distorcidos [52]; 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. Independente da cinética de adsorção, em altas frequências, o segundo termo da eq. (4) 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 ($C(\omega \rightarrow 0) = C_{LF} = C_{dl} + C_{ad}$) [53]; 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 [52]. O denominador do segundo termo da Equação (4) aumenta com a diminuição da concentração do adsorbato (ver Eq. (3) de [53]) e assim, em altas frequências, o espectro $C(\omega)$ fecha-se em direção a C_{dl} devido à diminuição da concentração do adsorbato [55].

É possível observar na Figura 3.2.3 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 fosfato pH 7,0 em 0,55 e 0,66 V, e a adsorção de oxigênio em 0,86 e 1,15 V.

Os valores de ReC interceptando a ordenada próximo de zero para $\omega \rightarrow \infty$ podem ser atribuídos à elevada concentração dos adsorbatos (solução H_2SO_4 0,5 M ou solução de tampão fosfato 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 3.2.2 a 3.2.6 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 3.2.3.

Tabela 3.2.2. Valores obtidos através de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos do circuito equivalente mostrado na figura 3.2.4A 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)	$1,2 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,5$	$17,5 \pm 6,9$	$89,1 \pm 10,7$	643 ± 13
Pt pura (solução tampão fosfato pH 7,0)	$6,3 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,5$	$18,9 \pm 9,6$	$27 \pm 8,1$	432 ± 6
Pt/HM	$7,0 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,3$	$23,5 \pm 5,1$	$19,1 \pm 2,5$	235 ± 12
Pt/As	$10,3 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,4$	$22,0 \pm 2,6$	$10,0 \pm 0,9$	161 ± 4
Pt/HM/As	$8,0 \pm 0,1$	$7,3 \pm 0,8$	$20,5 \pm 1,8$	$3,8 \pm 0,2$	128 ± 3
Pt/As/HM	$6,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,3$	$19,7 \pm 3,0$	$10,7 \pm 1,1$	165 ± 3
Pt/M1	$7,1 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,4$	$21,3 \pm 2,8$	$17,4 \pm 2,7$	204 ± 7
Pt/M2	$8,1 \pm 0,1$	$8,6 \pm 1,7$	$20,1 \pm 1,8$	$2,2 \pm 0,1$	111 ± 3
Pt/M3	$8,4 \pm 0,1$	$8,3 \pm 1,5$	$15,6 \pm 1,9$	$1,4 \pm 0,1$	91 ± 2
Pt/M4	$7,8 \pm 0,1$	$8,8 \pm 1,6$	$21,3 \pm 1,9$	$2,4 \pm 0,2$	111 ± 3

Pt/M5	7,1 ± 0,1	8,6 ± 1,6	21,4 ± 2,7	1,0 ± 0,1	77 ± 3
Pt/M6	8,4 ± 0,2	8,5 ± 1,7	21,1 ± 1,7	1,0 ± 0,1	76 ± 3

Tabela 3.2.3. Valores obtidos através de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos dos circuitos equivalentes mostrados nas figuras 3.2.4B e 3.2.4C ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 0,55 V vs. EHMS.

Interface	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_{ad}/\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{dl}/\mu F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	n	$W_{ad}/mF \text{ cm}^{-2}$	$C_{ad}/\mu F \text{ cm}^{-2}$
Pt pura(H₂SO₄ 0,5 M)	1,3 ± 0,1	2,7 ± 2,0	10,0 ± 2,4	0,45 ± 0,14	-	41,8 ± 1,5
Pt pura (solução tampão fosfato pH 7,0)	7,5 ± 0,1	8,4 ± 1,6	8,9 ± 0,5	0,20 ± 0,02	9,1 ± 3,8	52,0 ± 1,7
Pt/HM	8,2 ± 0,2	8,4 ± 1,5	17,8 ± 1,3	0,65 ± 0,03	11,2 ± 1,9	35,7 ± 1,4
Pt/As	6,5 ± 0,1	8,5 ± 1,7	11,8 ± 0,5	0,86 ± 0,01	0,3 ± 0,1	30,6 ± 6,0
Pt/HM/As	8,1 ± 0,1	8,4 ± 1,6	14,0 ± 0,5	0,84 ± 0,01	0,3 ± 0,1	56,3 ± 6,5
Pt/As/HM	10,1 ± 0,1	8,5 ± 1,5	8,6 ± 0,5	0,85 ± 0,01	27,0 ± 2,1	27,0 ± 5,4
Pt/M1	8,2 ± 0,4	8,4 ± 1,5	20,0 ± 1,4	0,78 ± 0,02	9,1 ± 3,9	32,6 ± 2,5
Pt/M2	10,8 ± 0,1	8,4 ± 1,4	13,7 ± 0,4	0,85 ± 0,01	0,2 ± 0,1	19,8 ± 4,0
Pt/M3	7,5 ± 0,1	8,2 ± 1,0	13,5 ± 0,4	0,85 ± 0,01	0,1 ± 0,1	21,0 ± 5,3
Pt/M4	8,9 ± 0,1	8,5 ± 1,4	14,4 ± 0,4	0,84 ± 0,01	0,3 ± 0,1	43,1 ± 5,1
Pt/M5	8,1 ± 0,1	8,5 ± 1,6	14,0 ± 0,4	0,85 ± 0,01	0,3 ± 0,1	50,0 ± 5,6

Pt/M6	$8,3 \pm 0,1$	$8,6 \pm 1,5$	$14,7 \pm 0,5$	$0,84 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,1$	$54,9 \pm 6,1$
--------------	---------------	---------------	----------------	-----------------	---------------	----------------

Tabela 3.2.4. Valores obtidos através de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos dos circuitos equivalentes mostrados nas figuras 3.2.4B e 3.2.4C ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 0,66 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)	$1,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 1,8$	$30,0 \pm 1,0$	$0,98 \pm 0,01$	-	$41,8 \pm 5,0$
Pt pura (solução tampão fosfato pH 7,0)	$7,0 \pm 0,1$	$8,3 \pm 1,4$	$15,3 \pm 1,0$	$0,34 \pm 0,03$	-	$50,8 \pm 0,8$
Pt/HM	$10,4 \pm 0,2$	$8,5 \pm 1,4$	$11,2 \pm 0,5$	$0,26 \pm 0,03$	$4,1 \pm 1,3$	$39,4 \pm 1,0$
Pt/As	$7,1 \pm 0,2$	$8,5 \pm 1,6$	$49,1 \pm 2,2$	$0,57 \pm 0,02$	$4,9 \pm 3,4$	$70,7 \pm 1,9$
Pt/HM/As	$4,2 \pm 0,1$	$8,3 \pm 1,4$	$33,2 \pm 2,8$	$0,62 \pm 0,03$	$12,9 \pm 3,7$	$50,8 \pm 2,8$
Pt/As/HM	$10,7 \pm 0,1$	$8,5 \pm 1,6$	$24,9 \pm 1,4$	$0,59 \pm 0,02$	$8,4 \pm 2,1$	$45,2 \pm 1,5$
Pt/M1	$7,5 \pm 0,2$	$8,6 \pm 1,5$	$17,4 \pm 1,2$	$0,55 \pm 0,02$	$8,5 \pm 2,3$	$44,2 \pm 1,3$
Pt/M2	$6,8 \pm 0,2$	$8,4 \pm 1,5$	$31,3 \pm 1,6$	$0,57 \pm 0,02$	$9,6 \pm 2,4$	$54,6 \pm 1,6$
Pt/M3	$6,1 \pm 0,2$	$8,4 \pm 1,3$	$51,7 \pm 2,4$	$0,61 \pm 0,02$	$7,6 \pm 2,1$	$61,9 \pm 2,1$
Pt/M4	$6,9 \pm 0,2$	$8,5 \pm 1,6$	$38,4 \pm 2,2$	$0,50 \pm 0,02$	$6,3 \pm 1,9$	$63,8 \pm 1,8$
Pt/M5	$6,9 \pm 0,2$	$8,3 \pm 1,5$	$37,6 \pm 1,8$	$0,61 \pm 0,02$	$8,1 \pm 2,1$	$56,4 \pm 1,8$

Pt/M6	$6,6 \pm 0,2$	$8,4 \pm 1,5$	$43,2 \pm 2,2$	$0,58 \pm 0,02$	$7,6 \pm 2,1$	$59,2 \pm 2,1$
--------------	---------------	---------------	----------------	-----------------	---------------	----------------

Tabela 3.2.5. Valores obtidos através de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos dos circuitos equivalentes mostrados nas figuras 3.2.4B e 3.2.4C ajustados aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando-se os eletrodos descritos abaixo, em 0,86 V (E_{oc}) 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(H_2SO_4 0,5 M)	$1,6 \pm 0,2$	$8,2 \pm 1,3$	$67,0 \pm 6,0$	$0,52 \pm 0,04$	-	$71,7 \pm 3,3$
Pt pura (solução tampão fosfato pH 7,0)	$7,8 \pm 0,3$	$8,7 \pm 1,5$	$34,9 \pm 1,4$	$0,17 \pm 0,02$	$8,5 \pm 3,0$	$92,4 \pm 3,9$
Pt/HM	$6,0 \pm 0,4$	$8,2 \pm 1,3$	$13,5 \pm 1,1$	$0,42 \pm 0,03$	$8,5 \pm 2,4$	$67,6 \pm 1,5$
Pt/As	$7,6 \pm 0,3$	$8,3 \pm 1,4$	$15,2 \pm 0,9$	$0,49 \pm 0,02$	$8,7 \pm 2,8$	$56,4 \pm 1,5$
Pt/HM/As	$9,7 \pm 0,3$	$8,5 \pm 1,5$	$16,5 \pm 0,6$	$0,19 \pm 0,02$	$7,6 \pm 2,3$	$63,3 \pm 1,6$
Pt/As/HM	$9,0 \pm 0,4$	$8,3 \pm 1,3$	$12,3 \pm 0,7$	$0,31 \pm 0,02$	$7,8 \pm 3,0$	$65,8 \pm 1,1$
Pt/M1	$9,5 \pm 0,3$	$8,2 \pm 1,4$	$7,4 \pm 0,5$	$0,23 \pm 0,02$	$7,3 \pm 2,3$	$52,0 \pm 1,0$
Pt/M2	$11,8 \pm 0,3$	$8,5 \pm 1,3$	$8,6 \pm 0,4$	$0,25 \pm 0,02$	$6,9 \pm 2,0$	$53,9 \pm 0,9$
Pt/M3	$9,3 \pm 0,4$	$8,6 \pm 1,3$	$9,4 \pm 0,6$	$0,31 \pm 0,02$	$7,7 \pm 3,6$	$51,7 \pm 1,0$
Pt/M4	$10,1 \pm 0,4$	$8,4 \pm 1,3$	$9,0 \pm 0,5$	$0,22 \pm 0,02$	$6,8 \pm 2,3$	$50,3 \pm 1,1$

Pt/M5	$8,1 \pm 0,4$	$8,5 \pm 1,6$	$9,6 \pm 0,5$	$0,24 \pm 0,02$	$8,6 \pm 3,0$	$51,8 \pm 1,0$
Pt/M6	$5,3 \pm 0,1$	$8,4 \pm 1,6$	$9,0 \pm 0,7$	$0,45 \pm 0,03$	$9,4 \pm 3,1$	$52,5 \pm 0,9$

Tabela 3.2.6. Valores obtidos através de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos dos circuitos equivalentes mostrados nas figuras 3.2.4B e 3.2.4C 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	$W_{ad}/\text{mF cm}^{-2}$	$C_{ad}/\mu\text{F cm}^{-2}$
Pt pura(H₂SO₄ 0,5 M)	$1,1 \pm 0,1$	$8,2 \pm 1,4$	$21,3 \pm 1,9$	$0,97 \pm 0,01$	-	$91 \pm 1,4$
Pt pura (solução tampão fosfato pH 7,0)	$6,1 \pm 0,3$	$8,4 \pm 1,2$	$12,1 \pm 1,5$	$0,53 \pm 0,05$	$15,6 \pm 2,2$	$91,3 \pm 2,3$
Pt/HM	$7,8 \pm 0,4$	$7,9 \pm 1,2$	$16,6 \pm 2,0$	$0,55 \pm 0,04$	$9,2 \pm 2,4$	$79,2 \pm 2,3$
Pt/As	$9,5 \pm 0,3$	$8,4 \pm 1,6$	$15,2 \pm 2,0$	$0,52 \pm 0,05$	$12,0 \pm 2,3$	$85,5 \pm 2,2$
Pt/HM/As	$8,5 \pm 0,2$	$8,2 \pm 1,4$	$15,2 \pm 1,3$	$0,52 \pm 0,03$	$9,8 \pm 2,2$	$79,8 \pm 1,3$
Pt/As/HM	$8,7 \pm 0,3$	$8,4 \pm 1,6$	$14,6 \pm 1,8$	$0,52 \pm 0,04$	$10,9 \pm 2,6$	$83,4 \pm 2,0$
Pt/M1	$8,1 \pm 0,2$	$8,0 \pm 1,2$	$14,3 \pm 1,9$	$0,54 \pm 0,04$	$11,8 \pm 2,6$	$80,9 \pm 2,2$
Pt/M2	$8,3 \pm 0,4$	$8,4 \pm 1,5$	$14,3 \pm 1,2$	$0,56 \pm 0,04$	$12,9 \pm 2,8$	$82,2 \pm 2,5$
Pt/M3	$7,1 \pm 0,3$	$8,1 \pm 1,4$	$14,1 \pm 1,7$	$0,53 \pm 0,04$	$12,3 \pm 2,4$	$80,0 \pm 2,0$

Pt/M4	$7,3 \pm 0,4$	$8,2 \pm 1,4$	$12,8 \pm 1,5$	$0,49 \pm 0,04$	$11,5 \pm 2,6$	$82,1 \pm 3,2$
Pt/M5	$8,1 \pm 0,3$	$8,5 \pm 1,4$	$13,6 \pm 2,0$	$0,56 \pm 0,05$	$13,6 \pm 2,8$	$83,3 \pm 2,4$
Pt/M6	$6,5 \pm 0,3$	$8,3 \pm 0,4$	$15,4 \pm 2,0$	$0,53 \pm 0,04$	$12,5 \pm 2,4$	$84,2 \pm 2,3$

Como primeira observação dos resultados apresentados nas tabelas 3.2.2-3.2.6 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, 0,55, 0,66, 0,86 e 1,15 V (Tabelas 3.2.2 e 3.2.6), as resistências da solução apresentam-se, em geral, 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, neste estudo elas não apresentam papel importante.

As capacitâncias da dupla camada elétrica (C_{dl}) bem como os elementos de constante de fase (Q_{dl}) envolvendo seus expoentes n para representar C_{dl} , em geral, estão na faixa de $20 \mu F cm^{-2}$ [56], com algumas exceções apresentando valores menores (eletrodo Pt/As/AH, tabela 3.2.3, e eletrodo Pt/M2, tabela 3.2.5) e valores maiores (eletrodo Pt/M3, tabela 3.2.4 e eletrodo Pt pura em H_2SO_4 0,5 M, tabela 3.2.5). Os valores de n variaram de 0,17 (eletrodo Pt pura em solução tampão fosfato pH 7, tabela 3.2.5) até 0,98 (eletrodo Pt pura em H_2SO_4 0,5 M, tabela 3.2.4).

As impedâncias difusionais associadas à adsorção de espécies na superfície do eletrodo (W_{ad}) variam de acordo com os eletrodos modificados e são menores, em geral, para os eletrodos Pt/M2-Pt/M6 (Tabelas 3.2.2 e 3.2.3). Isto sugere uma diminuição na difusão das espécies que são adsorvidas especificamente nestes eletrodos (hidrogênio e espécies de fosfato, respectivamente). Para os eletrodos das outras tabelas, os valores das impedâncias difusionais podem ser considerados aproximadamente constantes. Isto sugere pequena influência na difusão das espécies que são adsorvidas especificamente nestes eletrodos (espécies de fosfato e 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 V (Tabela 3.2.2). No caso dos experimentos de EIS conduzidos em 0,25 V (Tabela 3.2.2) observa-se valores elevados de C_{ad} para a Pt pura em presença de H_2SO_4 0,5 M e de tampão fosfato pH 7,0. Para o eletrodo modificado com AH (Pt/AH), a C_{ad} apresentou-se com valor bem inferior em relação ao valor obtido em Pt pura em presença de tampão fosfato pH 7,0. Além disso, os valores de C_{ad} são decrescidos, em geral, para os eletrodos Pt/M1-Pt/M6. Padrão inverso, de aumento, para C_{ad} é observado, aproximadamente, para os mesmos eletrodos, nos experimentos de EIS conduzidos em 0,55 (Tabela 3.2.3), 0,66 (Tabela 3.2.4) e de uma certa constância em 0,86 (Tabela 3.2.5) e 1,15 V (Tabela 3.2.6). Estes comportamentos são condizentes com a diminuição do número de sítios ativos para adsorver espécies de hidrogênio presentes na solução tampão fosfato pH 7,0 para o caso do potencial de 0,25 V e a não influência ou mesmo aumento de adsorção de ânions e espécies de oxigênio devido à presença de compostos previamente adsorvidos especificamente (AH e As) nas soluções S1-S8, os As pode formar complexos de As $((As_n)_{ads}(H_2PO_4)_{3n})$ e/ou $(As_{2n})_{ads}(HPO_4)_{3n})$ sugeridos na seção 3.1.2.

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 de cargas pontuais nestes dois potenciais usando-se a relação simples entre C_{ad} e densidades de cargas dada por:

$$q = C_{ad} \times E \quad (5)$$

Na tabela 3.2.7 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 eq. (5)) e seguindo o mesmo raciocínio já descrito na seção 3.2.1. θ_H^I , $\theta_{ads \text{ comp/atom}}^I$ e $N_{AS,I}^{bloq}$ foram calculados a partir dos valores de C_{ad} obtidos em 0,25 V e, $\theta_{ads \text{ As}}^I$ e $N_{AS,As}$ foram calculados a partir dos valores de C_{ad} obtidos em 1,15 V os quais são os potenciais que pode-se comparar com os dados calculados a partir dos experimentos ciclo voltamétricos. Os $\theta_{ads \text{ comp/atom}}^I$ são

similares, em geral, aos obtidos em experimentos ciclo voltamétricos (compare tabelas 3.2.1 e 3.2.7). Isto sugere uma excelente correspondência entre os dados obtidos nos experimentos EIS (usando-se a eq. 5) e os dados ciclo voltamétricos. Além disso, o mesmo tipo de tendência de fração de recobrimento interfacial é observado. Os $\theta_{\text{ads As}}$ são inferiores aos obtidos em experimentos ciclo voltamétricos, pois nos experimentos de EIS, se está contabilizando a adsorção de oxigênio em um eletrodo onde o potencial é completamente favorável a dessorção de As como $(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{As}_{\text{ads}}(\text{HPO}_4)_2$.

Baseado nos valores da fração de recobrimento interfacial ($\theta_{\text{ads comp/atom}}^{\text{I}}$), por volta de 46% e 63% dos sítios para adsorção de hidrogênio são bloqueados por AH e As adsorvidos especificamente, no caso dos eletrodos Pt/HM e Pt/As, respectivamente (Tabela 3.2.6). No caso do eletrodo Pt/M1, 46% e 7% dos sítios foram bloqueados pela adsorção específica de HM e As, respectivamente (Tabela 3.2.7). Assumiu-se que o valor para HM (46% da fração de recobrimento interfacial, $\theta_{\text{ads comp/atom}}^{\text{I}}$) neste caso poderia ser o mesmo que o obtido para o eletrodo Pt/HM devido à presença de As em baixa concentração na solução S3. Para os eletrodos Pt/M2-Pt/M6, foi assumida como desprezível a co-adsorção de HM com As como observado nas respostas ciclo voltamétricas apresentadas na seção 3.2.1. O maior bloqueio dos sítios para adsorção de hidrogênio por As adsorvido especificamente (82% da fração de recobrimento interfacial, $\theta_{\text{ads comp/atom}}^{\text{I}}$) ocorreu nos eletrodos Pt/M5-Pt/M6. Por fim, assumiu-se que os valores de $\theta_{\text{ads comp/atom}}^{\text{I}}$ são adicionados quando HM e As são adsorvidos em sequência ou em solução S3. O maior número de sítios ativos bloqueados por HM foi obtido para o eletrodo Pt/HM (307×10^{12} sítios cm^{-2}) e por As foi para o eletrodo Pt/M6 (555×10^{12} sítios cm^{-2} , Tabela 3.2.7).

Tabela 3.2.7. Fração de recobrimento interfacial e número de sítios ativos bloqueados estimados de C_{ad} ($q = C_{ad} \times E$, tabelas 3.2.2 e 3.2.6), obtidas dos cálculos para os espectros de capacitância a 0,25 e 1,15 V vs. EHMS mostrados na figura 3.2.3.

Interface	θ_H^I	$\theta_{ads}^{comp/atom}$	$N_{AS,I}^{bloq}$ ($\times 10^{-12}$ sítios cm^{-2})	$\theta_{ads As}$	$N_{AS,As}$ ($\times 10^{-12}$ sítios cm^{-2})
Pt pura (0,5 M H_2SO_4)	1,0	0	0	0	0
Pt pura (solução tampão fosfato pH 7,0)	1,0	0	0	0	0
Pt/HM	0,54	0,46	307	0,13	37,8
Pt/As	0,37	0,63	423	0,06	18,1
Pt/AH/As	0,30	0,70	474	0,13	35,9
Pt/As/HM	0,38	0,62	417	0,09	24,7
Pt/M1	0,47	0,53	356	0,11	32,5
Pt/M2	0,26	0,74	500	0,10	28,4
Pt/M3	0,21	0,79	532	0,12	35,3
Pt/M4	0,26	0,76	501	0,10	28,7
Pt/M5	0,18	0,82	554	0,09	25,0
Pt/M6	0,18	0,82	555	0,08	22,2

A descrição abaixo está baseada na fração de recobrimento interfacial ($\theta_{ads As}$) e segue o mesmo raciocínio exposto no parágrafo anterior. O bloqueio dos sítios ativos por HM adsorvido especificamente foi de 13% e 11% para os eletrodos Pt/HM e Pt/M1, respectivamente (Tabela 3.2.7). Em torno de 6% de bloqueio dos sítios ativos foi ocasionado por As adsorvido especificamente, calculado para o eletrodo Pt/As (Tabela 3.2.7). No eletrodo Pt/M3 o recobrimento de As atinge 12% da superfície de Pt. O maior número de sítios ativos bloqueados por HM foi obtido para o eletrodo Pt/HM (162×10^{12} sítios cm^{-2}) e por As foi para o eletrodo Pt/M3 ($35,3 \times 10^{12}$ sítios cm^{-2}). Faz-se importante salientar que estes resultados estão muito próximos aos resultados obtidos na seção 3.2.1 para a mesma região de potencial.

3.2.4 Estudos de EIS de AH e As adsorvidos especificamente em filme PtO

A Figura 3.2.5 ilustra o comportamento dos espectros de capacitância (40 mHz-10 kHz, as frequências decrescem no sentido horário) medidos em 1,15 V, em solução tampão fosfato pH 7,0 para filme PtO puro e dez eletrodos de filme PtO modificados pela adsorção específica em oito soluções aquosas diferentes (ver procedimento experimental na seção 2.2).

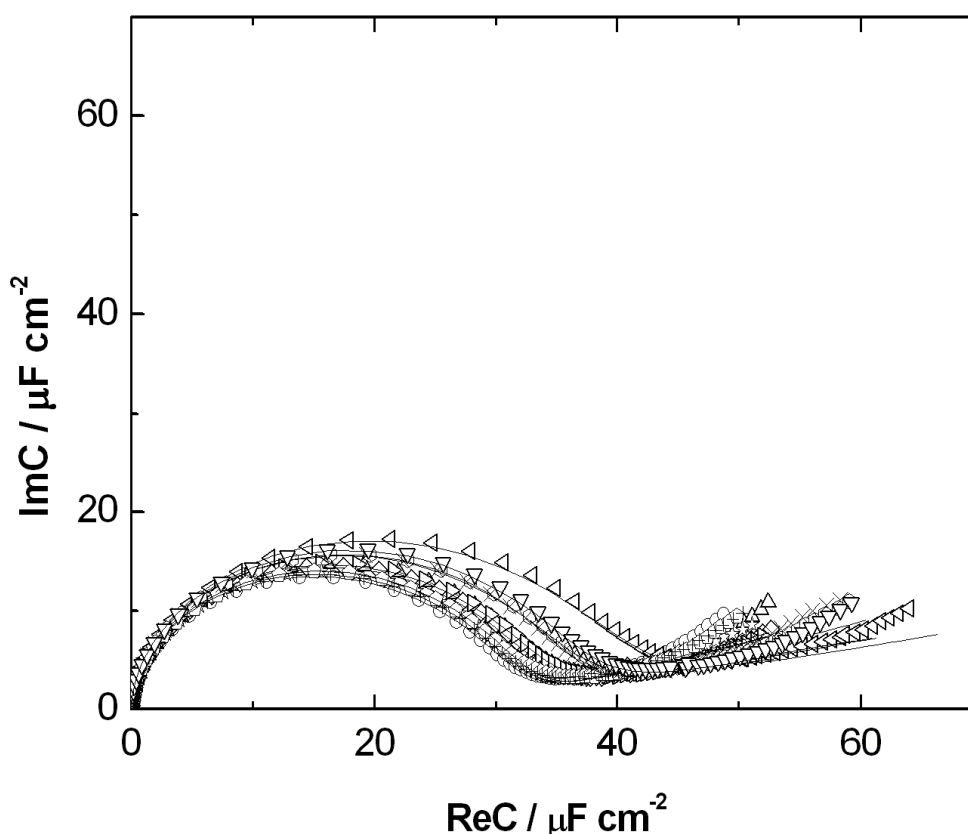


Figura 3.2.5. Espectros da capacitância (10 kHz–40 mHz, sentido horário) para (a) Pt pura (O), (b) Pt/HM (Δ), (c) Pt/As (∇), (d) Pt/HM/As ($\diamond$), (e) Pt/As/HM ($\triangleleft$), (f) Pt/M1 ($\triangleright$), (g) Pt/M2 ($\bullet$), (h) Pt/M3 ($\star$), (i) Pt/M4 ($\blacklozenge$), (j) Pt/M5 (+) e (k) Pt/M6 ($\times$) em solução tampão fosfato pH 7,0. As superfícies dos eletrodos modificados foram lavadas com água (5 vezes) antes das aquisições das EIS. 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 3.2.4B.

É possível observar na Figura 3.2.5 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 de tampão fosfato 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 3.2.8 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 3.2.5.

Como primeira observação dos resultados apresentados na Tabela 3.2.8 as resistências da solução (R_s) e de adsorção (R_{ad}) apresentam-se com valores pequenos e próximos (diferentes de zero). Embora se encontre frequentemente resistências de adsorção (R_{ad}) diferentes de zero em sistemas com certos íons adsorvidos, nos sistemas do estudo R_{ad} não desempenha nenhum papel.

Os elementos de constante de fase (Q_{dl}) envolvendo seus expoentes n para representar C_{dl} , em geral, estão na faixa de $20 \mu F cm^{-2}$ [52] (Tabela 3.2.8). O valor de n foi em média 0,83. As impedâncias difusionais associadas à adsorção de espécies na superfície do eletrodo (W_{ad}) tiveram valor médio de $7,2 mF cm^{-2}$ (Tabela 3.2.8).

As diferenças um pouco mais acentuadas foram observadas para as capacitâncias de adsorção (C_{ad}) (Tabela 3.2.8). O maior valor de C_{ad} foi obtido para o eletrodo Pt/M6 (Tabela 3.2.9).

Tabela 3.2.8. Valores obtidos através de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para os elementos do circuito equivalente mostrado na figura 3.2.4B

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	$W_{ad}/m\text{F cm}^{-2}$	$C_{ad}/\mu\text{F cm}^{-2}$
PtO puro (solução tampão fosfato pH 7,0)	$6,0 \pm 0,3$	$8,2 \pm 1,2$	$13,1 \pm 1,2$	$0,79 \pm 0,02$	$7,3 \pm 0,7$	$29,5 \pm 1,1$
PtO/HM	$8,2 \pm 0,4$	$8,3 \pm 1,3$	$13,4 \pm 1,1$	$0,78 \pm 0,02$	$7,2 \pm 0,7$	$32,3 \pm 1,0$
PtO/As	$6,9 \pm 0,2$	$8,5 \pm 1,2$	$22,1 \pm 2,2$	$0,86 \pm 0,02$	$7,7 \pm 0,3$	$29,5 \pm 2,1$
PtO/HM/As	$7,8 \pm 0,1$	$8,5 \pm 1,2$	$19,1 \pm 1,6$	$0,86 \pm 0,01$	$7,3 \pm 0,7$	$26,4 \pm 1,6$
PtO/As/HM	$9,3 \pm 0,1$	$8,4 \pm 1,2$	$24,1 \pm 2,0$	$0,86 \pm 0,01$	$4,7 \pm 0,4$	$32,0 \pm 2,0$
PtO/M1	$7,2 \pm 0,1$	$8,1 \pm 1,2$	$22,4 \pm 2,2$	$0,89 \pm 0,01$	$6,6 \pm 1,0$	$23,4 \pm 2,2$
PtO/M2	$6,7 \pm 0,1$	$8,4 \pm 1,5$	$23,8 \pm 2,4$	$0,87 \pm 0,02$	$7,2 \pm 1,0$	$27,2 \pm 2,3$
PtO/M3	$6,8 \pm 0,4$	$8,7 \pm 1,7$	$14,5 \pm 1,2$	$0,81 \pm 0,02$	$8,3 \pm 0,8$	$29,0 \pm 1,1$
PtO/M4	$7,0 \pm 0,4$	$8,6 \pm 1,4$	$13,9 \pm 1,2$	$0,80 \pm 0,02$	$7,7 \pm 0,8$	$29,7 \pm 1,2$
PtO/M5	$6,2 \pm 0,2$	$8,2 \pm 1,2$	$13,6 \pm 1,2$	$0,79 \pm 0,02$	$7,6 \pm 0,8$	$29,7 \pm 1,1$
PtO/M6	$6,6 \pm 0,2$	$8,3 \pm 1,4$	$16,1 \pm 1,4$	$0,79 \pm 0,02$	$8,0 \pm 0,8$	$33,6 \pm 1,3$

Na Tabela 3.2.9 são sumarizadas as frações de recobrimento interfacial e número de sítios ativos recobertos estimados de C_{ad} (na verdade de densidades de carga calculadas usando-se a eq. (5)) e seguindo o mesmo raciocínio já descrito na

seção 3.2.1. $\theta_{ads\ As\ PtO\ oxd}$ e $N_{AS, ads\ As\ PtO\ oxd}$ foram calculados a partir dos valores de C_{ad} obtidos em 1,15 V. Os $\theta_{ads\ As\ PtO\ oxd}$ são um pouco menores, em geral, do que os obtidos em experimentos ciclo voltamétricos (comparar Tabelas 3.2.7 e 3.2.9). O mesmo tipo de tendência de fração de recobrimento interfacial é observado.

Tabela 3.2.9. Fração de recobrimento interfacial e número de sítios ativos bloqueados estimados de C_{ad} ($q = C_{ad} \times E$, Tabela 3.2.8), obtidas dos cálculos para os espectros de capacitância a 1,15 V vs. EHMS mostrados na figura 3.2.5.

Interface	$\theta_{PtO\ oxd}$	$\theta_{ads\ As\ PtO\ oxd}$	$N_{AS, ads\ As\ PtO\ oxd}$ ($\times 10^{-12}$ sítios cm^{-2})
PtO (solução tampão universal pH 7,0)	1,00	0	0
PtO/HM	1,09	0	0
PtO/As	1,00	0	0
PtO/HM/As	0,89	0,11	11,1
PtO/As/HM	1,08	0	0
PtO/M1	0,79	0,21	21,9
PtO/M2	0,92	0,08	8,3
PtO/M3	0,98	0,02	1,8
PtO/M4	1,00	0	0
PtO/M5	1,00	0	0
PtO/M6	1,14	0	0

Baseado nos valores da fração de recobrimento interfacial ($\theta_{ads\ As\ PtO\ oxd}$), por volta de 21% dos sítios foram bloqueados pela co-adsorção específica de HM e As, no caso do eletrodo PtO/M1 (Tabela 3.2.9). Para os eletrodos PtO/M2 e PtO/M3, 8% e 2% dos sítios foram bloqueados pela adsorção específica de As, respectivamente. O maior número de sítios ativos bloqueados por As foi obtido para o eletrodo PtO/M2 ($8,3 \times 10^{12}$ sítios cm^{-2}) (Tabela 3.2.9). O número de sítios ativos bloqueados por As foi bem menor do que os valores apresentados na tabela 3.2.8 corroborando a dessorção efetiva do As nos experimentos de EIS, neste potencial.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

4.1 Conclusão Geral

Os estudos de adsorção específica de As e AH, em Pt policristalina e filmes PtO, usando-se voltametria cíclica, massograma cíclico e espectroscopia de impedância eletroquímica em H₂SO₄ 0,5 M, e tampão fosfato pH 7,0 (0,5 M), demonstraram que esta abordagem funciona como uma alternativa para o procedimento usual de estudar adsorção/dessorção específica de As por óxidos através da realização de experimentos em batelada e a posterior quantificação de As por espectrofotometria de absorção atômica por geração de hidretos (HGAA) ou plasma indutivamente acoplado a espectrometria de emissão óptica (ICP - OES), por exemplo.

Nossa metodologia de estudo, muito provavelmente, pode ser aplicada a diferentes elementos químicos poluentes em presença até mesmo de substâncias orgânicas, presentes em soluções usadas durante as adsorções específicas ou em solução de eletrólito de suporte, visto que estudou-se arsênio em presença de ácido húmico e em diferentes eletrólitos de suporte (H₂SO₄, e tampão fosfato), 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 de HM adsorvidas por cm^2 foi menor na Pt do que no filme de PtO, enquanto o número de átomos de As por cm^2 foi maior na Pt do que no filme de PtO após estas superfícies serem lavadas com água.

HM não dessorve As previamente adsorvido nas concentrações de HM utilizadas no presente estudo. No entanto, ele co-adsorve com As partir da solução S3.

Arsênio adsorve fortemente (deposição) em Pt na presença de HM ou durante a adsorção específica sequencial com HM. A adsorção é mais pronunciada para soluções S3-S8. Nesta situação, a fração de sítios ativos bloqueados para a adsorção de hidrogênio e do número de átomos adsorvidos por cm^2 são aumentadas.

Na região de potencial entre 0,75 e 1,4 V, o filme de PtO serviu com sucesso para detectar que o número de átomos de As adsorvidos por cm^2 , para o filme de PtO foi maior quando o eletrodo PtO/M3 foi utilizado.

Os resultados dos experimentos de EIS apresentaram uma excelente correspondência entre os dados obtidos nos experimentos e os dados ciclo voltamétricos. Além disso, o mesmo tipo de tendência de fração de recobrimento interfacial é observado. Os $\theta_{\text{ads As}}$ são inferiores ao obtidos em experimentos ciclo voltamétricos, pois nos experimentos de EIS, se está contabilizando a adsorção de oxigênio em um eletrodo onde o potencial é completamente favorável a dessorção de As como $(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{As}_{\text{ads}}(\text{HPO}_4)_2$.

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/M6 (Tabelas 3.2.2 e 3.2.3). Isto sugere uma diminuição na difusão das espécies que são adsorvidas especificamente nestes eletrodos (hidrogênio e espécies de fosfato, respectivamente). Para os eletrodos das

outras tabelas, os valores das impedâncias difusionais podem ser considerados aproximadamente constantes. Isto sugere pequena influência na difusão das espécies que são adsorvidas especificamente nestes eletrodos (espécies de fosfato e 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 V. No caso dos experimentos de EIS conduzidos em 0,25 V observa-se valores elevados de C_{ad} para a Pt pura em presença de H_2SO_4 0,5 M e de tampão fosfato pH 7,0. Para o eletrodo modificado com AH (Pt/AH), a C_{ad} apresentou-se com valor bem inferior em relação ao valor obtido em Pt pura em presença de tampão fosfato pH 7,0. Além disso, os valores de C_{ad} são decrescidos, em geral, para os eletrodos Pt/M1-Pt/M6. Padrão inverso, de aumento, para C_{ad} é observado, aproximadamente, para os mesmos eletrodos, nos experimentos de EIS conduzidos em 0,55, 0,66 e de uma certa constância em 0,86 e 1,15 V. Estes comportamentos são condizentes com a diminuição do número de sítios ativos para adsorver espécies de hidrogênio presentes na solução tampão fosfato pH 7,0 para o caso do potencial de 0,25 V e a não influência ou mesmo aumento de adsorção de ânions e espécies de oxigênio devido à presença de compostos previamente adsorvidos especificamente (HM e As) nas soluções S1-S8, As pode formar complexos de As $((As_n)_{ads}(H_2PO_4)_{3n})$ e/ou $(As_{2n})_{ads}(HPO_4)_{3n})$.

CAPÍTULO V

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. D. Redman, D.L. Macalady, D. Ahmann, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2889.
- [2] P. L. Smedley, D. G. Kinniburgh, *Appl. Geochemistry* 17 (2002) 517.
- [3] C. K. Jain, I. Ali, *Water Res.* 34 (2000) 4304.
- [4] USEPA. Federal Register, v. 65 (2000) 38888.
- [5] NRC (National Research Council) Washington, DC, National Academic Press (1999) 310.
- [6] WHO (World Health Organization), Geneva (2001a).
- [7] WHO (World Health Organization), Geneva, 1 (1993).
- [8] FUNASA, Portaria nº 1.469/2000, de 29 de dezembro de 2000, Brasília: Fundação Nacional de Saúde, (2001) 32.
- [9] D. Das, A. Chatterjee, B. K. Mandal, G. Smanta, D. Chakraborti, *Analyst* 120 (1995) 917.
- [10] R.P. Borba, B.R. Figueiredo, J. Matschullat, *Environ. Geology* 4 (2003a) 39.
- [11] R.P. Borba, B.R. Figueiredo, B. G. Rawllins, J. Matschullat, *Revista Brasileira de Geociências* 30 (2000) 554.
- [12] J.P. Queiroz Neto, A.Y. Sakamoto, H. M. Lucati, E. Fernandes, Anais do II Simpósio sobre Recursos Naturais e Sócio-Econômico do Pantanal. Embrapa-CPAP/UFMS-CEUL, Corumbá, MS (1996).
- [13] P. L. Smedley, D. G. Kinniburgh, *Appl. Geochemistry* 17 (2002) 517.
- [14] S. Wang, C. N. Mulligan, *Environ. Geochemistry* 28 (2006) 197.
- [15] D. Q. Hung, O. Nekrassova, R. G. Compton, *Talanta* 64 (2004) 269.
- [16] S. Wang, C. N. Mulligan, *J. Hazard. Mater.* B138 (2006) 459.
- [17] A.B.M. Giasuddin, S.R. Kanel, H. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 2022.
- [18] D.L. Sparks, *Environmental Soil Chemistry*, Second Edition, Academic Press, San Diego, CA, 2003, chapter 3.
- [19] K.D. Jones, W.-H. Huang, *J. Hazard. Mater.* B103 (2003) 93.
- [20] Ko, A.P. Davis, J.-Y. Kim, K.-W. Kim, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 53.
- [21] M. Bauer, C. Blodau, *Sci. Total Environ.* 354 (2006) 179.
- [22] G. Liu, X. Zhang, J.W. Talley, C.R. Neal, H. Wang, *Water Res.* 42 (2008) 2309.

- [23] M. Habuda-Stanić, B. Kalajdžić, M. Kuleš, N. Velić, *Desalination* 229 (2008) 1.
- [24] T.D. Cabelka, D.S. Austin, D.C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.* 131(1984) 1595.
- [25] T.D. Cabelka, D.S. Austin, D.C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 359.
- [26] W.H. Kao, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 169 (1984) 167.
- [27] W. P. Zhou, L.A. Kibler, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta*, 49 (2004), 5007.
- [28] A.B.M. Giasuddin, S.R. Kanel, H. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 2022.
- [29] G. Liu, X. Zhang, J.W. Talley, C.R. Neal, H. Wang, *Water Res.* 42 (2008) 2309.
- [30] 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.
- [31] D.A. Buttry, M.D. Ward, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1355.
- [32] G. Vatankhah, J. Lessard, G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, B.E. Conway, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1613.
- [33] S. Gottesfeld, G. Maia, J.B. Floriano, G. Tremiliose-Filho, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3219.
- [34] C.S. Lu, O. Lewis, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 4385.
- [35] H.A. Menezes, G. Maia, *J. Electroanal. Chem.* 586 (2006) 39.
- [36] B. Hartmann, em: J.E. Mark (Ed.), *Physical Properties of Polymers Handbook*, AIP Press – American Institute of Physics, New York, 1996.
- [37] O.I. González-Peña, Y.M. Vong, T.W. Chapman, R. Antaño-López, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5549.
- [38] A. Zolfaghari, M. Chayer, G. Jerkiewicz, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3034.
- [39] A.P. Silva, S.S. Marqueti, G. Maia, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6896.
- [40] Y. Matsumura, em: A.J. Bard, M. Stratmann, H.J. Schäfer (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 8, wiley-VCH, Weinheim, 2004 (Chapter 6).
- [41]] B.K. Biswas, J. Inoue, K. Inoue, K.N. Ghimire, H. Harada, K. Ohto, H. Kawakita, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 1066.
- [42] A. Ghosh, A.E. Sáez, W. Ela, *Sci. Total Environ.* 363 (2006) 46.
- [43] N. Furuya, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 78 (1977) 243.
- [44] M. Shibata, T. Kobayashi, N. Furuya, *J. Electroanal. Chem.* 436 (1997) 103.
- [45] E. Morallón, J. A.-Pardilla, J.M. Calo, D. C.-Amorós, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3996.

- [46] M.C. Santos, D.W. Miwa, S.A.S. Machado, *Electrochem. Comm.* 2 (2000) 692.
- [47] F. Gloaguen, J-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 467 (1999) 186.
- [48]] M. Watanabe, H. Uchida, N. Ikeda, *J. Electroanal. Chem.* 380 (1995) 255.
- [49] M. Fukushima, K. Yamamoto, K. Ootsuka, T. Komai, T. Aramaki, S. Ueda, S. Horiya, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 791.
- [50] M. Kawahigashi, H. Sumida, K. Yamamoto, J. Colloid Interface Sci. 284 (2005) 463.
- [51] H.A. Menezes, G. Maia, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4942.
- [52] T. Pajkossy, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3063.
- [53] Z. Kerner, T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2055.
- [54] T. Pajkossy, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7403.
- [55] Z. Kerner, T. Pajkossy, L.A. Kibler, D.M. Kolb, *Electrochem. Comm.* 4 (2002) 787.
- [56] A. Pusino, S. Petretto, C. Gessa, *Eur. J. Soil Sci.* 55 (2004) 175.