

Artigo

Pré-Tratamento Químico e Eletroquímico para Eletrodos de Platina Policristalina e Análise de Substâncias Interferentes

Emiliano, C. B.;* Lopes, M. C.

Rev. Virtual Quim., 2021, 13 (1), 283-293. Data de publicação na Web: 18 de Dezembro de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>**Chemical and Electrochemical Pre-Treatment of Polycrystalline Platinum Electrodes and Interfering Substances Analysis**

Abstract: Several methodologies are reported in the literature that aim to remove adsorbed substances from polycrystalline platinum electrode surfaces in order to obtain the real electroactive areas. However, those procedures often use highly toxic reagents for humans. Because of that, a methodology for the pretreatment of both the platinum electrode and the working glassware using less harmful solutions to humans and the environment was developed. All materials should be immersed in KMnO_4 1 % for 12 h for the removal of interfering organic; then, rinse with ultrapure water and acidified H_2O_2 5 %. Subsequently, a 5 % HNO_3 bath should be used to remove metallic contaminants and then performing a cyclic voltammetry in H_2SO_4 between H_2 and O_2 evolution potentials to obtain the voltammetric profile. The methodology is efficient since the real surface area of the working electrode increased by about 8 times compared to the untreated electrode. The paper also discusses the sources of interference and disturbances in the cyclic voltammogram arising from the methodology itself.

Keywords: Electroactive area; free active sites; cleaning methodology; interfering organic; interfering metallic.

Resumo

A literatura apresenta diversas metodologias que objetivam a retirada de interferentes adsorvidos à superfície do eletrodo de platina policristalina a fim de que sejam obtidas as áreas eletroativas reais. Contudo, os procedimentos frequentemente utilizam reagentes de alta toxicidade ao ser humano. Em vista disso, foi desenvolvida uma metodologia para o pré-tratamento do policristal de platina e das vidrarias de trabalho utilizando soluções menos nocivas ao ser humano e ao ambiente. Todos os materiais devem ficar imersos por 12 h em KMnO_4 1 % para retirada de interferentes orgânicos; posteriormente, deve-se enxaguar com água ultrapura e H_2O_2 5 % acidificado. Na sequência, deve-se utilizar um banho em HNO_3 5 % para eliminar contaminantes metálicos e, por fim, realizar uma voltametria cíclica em H_2SO_4 entre os potenciais de evolução de H_2 e O_2 para avaliar o perfil voltamétrico. A metodologia é eficiente, já que a área superficial real do eletrodo de trabalho aumentou em cerca de 8 vezes quando comparada ao eletrodo sem tratamento. No trabalho, também são discutidas as fontes de interferência e perturbações no voltamograma cíclico oriundas da própria metodologia.

Palavras-chave: Área eletroativa; sítios ativos livres; metodologia de limpeza; interferentes orgânicos; interferentes metálicos.

* Universidade Estadual do Centro-Oeste, Departamento de Química, Campus Cedeteg, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

Pré-Tratamento Químico e Eletroquímico para Eletrodos de Platina Policristalina e Análise de Substâncias Interferentes

Carla B. Emiliano,* Mauro C. Lopes

^a Universidade Estadual do Centro-Oeste, Departamento de Química, Campus Cedeteg, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

*carlaemiliano@hotmail.com

Recebido em 17 de Janeiro de 2020. Aceito para publicação em 10 de Novembro de 2020.

1. Introdução
2. Materiais e Métodos
 - 2.1. Materiais
 - 2.2. Tratamento químico
 - 2.3. Tratamento eletroquímico
3. Resultados e Discussão
 - 3.1. Eletrodo de platina policristalina
 - 3.2. Interferentes orgânicos
 - 3.3. Interferentes inorgânicos
 - 3.4. Limpeza eletroquímica
4. Conclusões

1. Introdução

A platina policristalina é amplamente utilizada como catalisador em diversas reações eletroquímicas devido a sua capacidade de atuar em compostos orgânicos¹⁻⁵ e inorgânicos.⁶⁻¹⁰ Dessa maneira, a determinação da área da superfície é importante para a compreensão dos processos eletrocatalíticos e erros realizados nessa análise podem levar a interpretações equivocadas sobre os fenômenos superficiais.

A área geométrica (A_g) desse policristal é calculada a partir de suas dimensões geométricas macroscópicas, as quais não levam em consideração fatores como a rugosidade do eletrodo e exposição dos diferentes planos cristalinos com baixos índices

de Miller, por exemplo. Devido a isso, é necessário que a área superficial real, também conhecida por superfície eletroativa (A_e), seja obtida para evitar erros na interpretação dos resultados.^{11,12}

O cálculo da A_e leva em consideração que uma monocamada de hidrogênio atômico é capaz de se adsorver na superfície do eletrodo, em todos os planos cristalinos expostos, ocupando os sítios ativos disponíveis. Considerando-se que no policristal há uma distribuição igualitária dos três planos de baixos índices de Miller – (100), (111) e (110) – ou então uma predominância do plano cristalográfico (100), o qual apresenta $1,3 \times 10^{15}$ átomos de Pt em sua superfície, admite-se que a carga referente a essa monocamada é $210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.^{11,13,14} Assim, a partir dos resultados de um voltamograma cíclico realizado entre os potenciais

de evolução de H_2 e O_2 ^{15,16} pode-se calcular a área superficial real do eletrodo de platina policristalina, a qual é maior que a A_g ^{11,12}

Entretanto, devido à alta capacidade de catalisar inúmeras reações, alguns interferentes, mesmo em baixas concentrações, podem se adsorver aos sítios ativos da platina, bloqueando-os e impedindo ou dificultando que ocorra a adsorção do analito de interesse.^{1,8,17} Devido a isso, cuidados operacionais devem ser tomados com a limpeza do eletrodo, visando sua máxima eficiência, e das vidrarias que serão utilizadas no experimento, para que estas não sejam fonte de contaminação.

Para que o eletrodo de platina policristalina seja considerado limpo, a região entre 0,05 e 0,3 V (vs RHE) de um voltamograma cíclico deve apresentar picos de adsorção e dessorção de hidrogênio molecular simétricos e o cálculo da área dessa região deve apresentar valores próximos para os picos anódicos e catódicos, o que é comumente utilizado para avaliar a A_e ^{15,18}. Entretanto, outros tratamentos do eletrodo e das vidrarias são necessários para eliminar todos os possíveis interferentes e neste ponto não há um consenso sobre a melhor metodologia a ser adotada, visto que são encontradas diversos métodos de pré-tratamento na literatura.^{16,17,19}

Zhang *et al*¹⁸ realizaram um polimento mecânico com alumina e posterior imersão do eletrodo em uma mistura de HNO_3 60% e H_2O_2 30% 1:1 por 30 min a quente, 60 °C, antes de realizarem a voltametria cíclica. Contudo, Tripkovi *et al*²⁰ utilizaram um tratamento térmico após o uso da técnica voltamétrica. A literatura relata também procedimentos com substâncias tóxicas, como Cr^{6+} a 80 °C, ou ainda perigosas de serem manipuladas, como HNO_3 70% a 80 °C por 1 min.¹⁷ Alguns artigos relatam o uso de técnicas eletroquímicas (como varreduras anódicas e catódicas consecutivas entre as regiões de evolução do hidrogênio e oxigênio, até que o perfil voltamétrico se mantenha estável,^{21,22} ou ainda o uso de polarizações consecutivas em diferentes potenciais²³), as quais podem tornar a própria solução de trabalho uma fonte de contaminação, já que os interferentes são transferidos da superfície do eletrodo para a solução.

Além da necessidade do cuidado com a superfície do eletrodo, há que se levar em consideração que vidrarias de laboratório podem ser fonte de contaminação, seja de compostos orgânicos ou inorgânicos, quando mal higienizadas. A literatura relata métodos de limpeza de vidrarias

para retirada de metais traço²⁴ com duração de 1 semana de imersão nas soluções de limpeza e também métodos mais rápidos, embora utilizando ácidos concentrados.²⁵

Com base no exposto, este trabalho discute uma metodologia mais rápida do que a apontada pela literatura, menos tóxica e tão eficiente quanto àquelas já relatadas na literatura para a limpeza de vidrarias e do eletrodo de platina policristalina, ocasionando em uma A_e maior que a A_g , o que demonstra que os sítios ativos do metal estão livres de interferentes. Além disso, relata e discute as possíveis fontes de contaminação que as próprias soluções utilizadas durante a limpeza química podem causar.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (Mili-Q Millipore, resistividade de 18,2 MΩ.cm) conforme indicadas: $KMnO_4$ 1% (Sigma-Aldrich Brasil, ≥ 99%), H_2O_2 (Merck, ≥ 30%) acidificado com H_2SO_4 concentrado (Sigma-Aldrich Brasil, Puriss) na proporção 7:1, HNO_3 5% (Sigma-Aldrich Brasil, 65%), H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ (Sigma-Aldrich Brasil, Puriss).

2.2. Tratamento químico

De acordo com adaptações realizadas no procedimento descrito por Soares *et al*,²⁶ todas as vidrarias e eletrodos foram imersos em solução de $KMnO_4$ 1% por 12h e enxaguados com água ultrapura. Em seguida, realizou-se uma etapa de lavagem com peróxido de hidrogênio acidificado e lavou-se com água ultrapura todos os itens. Posteriormente, os materiais foram mergulhados em solução de HNO_3 5% por 24h seguido de enxágue com água ultrapura. O eletrodo de platina policristalina foi submetido à limpeza eletroquímica para limpeza e ativação da superfície.

Após cada etapa do tratamento foram realizadas voltametrias cíclicas para avaliar o perfil voltamétrico do eletrodo de platina.

2.3. Tratamento eletroquímico

Foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos, sendo o de trabalho um fio de

platina policristalina (99,9%), de área geométrica 0,267 cm², o contraeletrodo uma placa de platina policristalina (99,9%) de área geométrica 1,000 cm² e o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) como referência. O eletrólito, H₂SO₄, foi mantido a 25 °C em um banho ultratermostato Nova Ética 521-5D e desaerado por atmosfera de N₂ (99,9%), o qual passou por um processo de purificação, de acordo com a nota técnica emitida pela *Princeton Applied Research*,²⁷ discutido na seção 3.3.

As voltametrias cíclicas para a limpeza eletroquímica foram realizadas utilizando o potenciostato/galvanostato Omnimetra Instruments Ltda. O eletrodo de platina foi submetido a sucessivas ciclagens entre 0,0 V e 1,5 V a 1 V.s⁻¹ em meio de H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ por até 2h, para estabilização do voltamograma.

Para avaliar a eficiência da limpeza, foi realizado mais um ciclo entre os mesmos potenciais, na velocidade de 100 mV.s⁻¹, para cálculo da A_e, sendo aceita uma variação de área de até 5% entre os experimentos.

3. Resultados e Discussão

3.1. Eletrodo de platina policristalina

O voltamograma cíclico da platina em meio ácido, apresentado na Figura 1, está consolidado na literatura^{11,17,28}. Na região abaixo de 0,05 V, ocorre um aumento da corrente catódica devido à formação de hidrogênio gasoso na superfície do eletrodo.^{11,17}

Entre 0,05 e 0,35 V ocorre a redução dos íons H⁺ para formação de hidrogênio atômico adsorvido (H_{ads}), indicado pelas correntes catódicas, e a oxidação do H_{ads} para H⁺, representada pelas

correntes anódicas.^{11,17} Quando os sítios ativos estão bloqueados por algum interferente, o hidrogênio não se adsorve ao eletrodo e, conseqüentemente, as correntes medidas são suprimidas, resultando em áreas superficiais menores e erros de interpretação do voltamograma podem ocorrer.

Entre 0,35 e 0,8 V na região anódica, há apenas a presença da corrente capacitiva referente à acomodação dos íons e dipolos na superfície.^{11,17} De 0,8 a 1,5 V ocorre a adsorção de espécies contendo oxigênio (PtOH e PtO),²⁹ sendo que sua dessorção só acontece na varredura catódica em potencial de 0,75 V (vs RHE).^{11,17} Acima de 1,5 V (não representado na Figura 1) ocorre a evolução de oxigênio gasoso.

De acordo com Rodríguez *et al*,¹¹ a região de adsorção/dessorção de hidrogênio pode ser utilizada para o cálculo da área superficial real do eletrodo de platina policristalina, através das equações:¹¹

$$Q = \frac{1}{v} \int_{\frac{v_0-v_f}{v}}^{\frac{v_0-v_i}{v}} IdV - Q_{dl} \quad (1)$$

$$A_e = \frac{Q}{e \cdot d_m} \quad (2)$$

onde Q é a carga relacionada à formação de uma monocamada de gás adsorvido, v é a velocidade de varredura, V é o potencial, I é a corrente elétrica, é a carga da dupla camada elétrica, A_e é a área eletroativa, e é a carga elementar e d_m é a densidade de átomos na superfície do metal. A área encontrada para o eletrodo a partir da Figura 1 foi de 2,11 cm², ou seja, um valor aproximadamente 8 vezes maior que a área geométrica (0,267 cm²). Esse valor alto era esperado para o eletrodo utilizado, uma vez que ele sofreu inúmeros processos de ciclagem eletroquímica que deixaram sua superfície altamente rugosa, semelhante à de um eletrodo de platina

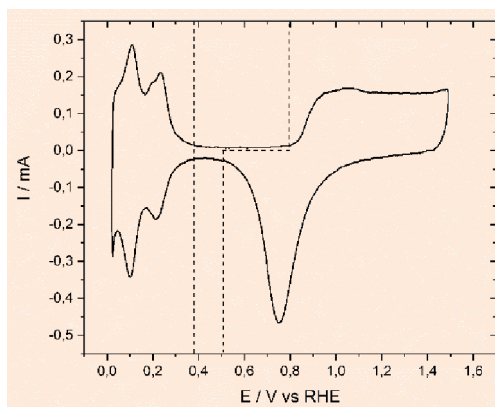


Figura 1. Voltamograma cíclico do eletrodo de Pt policristalina a 100mV.s⁻¹ em H₂SO₄ 1mol.L⁻¹ obtido após pré-tratamento químico e eletroquímico

platinizada.^{28,30} Essa alta rugosidade já é demonstrada pelos elevados valores de corrente observados se considerarmos a área geométrica do eletrodo.

Contudo, para que o perfil voltamétrico observado na Figura 1 seja obtido e toda a superfície do metal esteja livre de interferentes, é necessário que o pré-tratamento do eletrodo de platina policristalina descrito nas seções 2.2 e 2.3 seja realizado em sua integralidade.

3.2. Interferentes orgânicos

Quando os sítios ativos da superfície do metal estão bloqueados por contaminantes, o perfil voltamétrico se altera significativamente. A Figura 2 demonstra dois voltamogramas, sendo que a curva sólida representa o eletrodo de platina policristalina que passou pelo tratamento prévio

descrito nas seções 2.2 e 2.3, enquanto que a curva tracejada não sofreu nenhum pré-tratamento.

Enquanto a curva com o tratamento apresenta uma área superficial de 2,11 cm², a curva sem a limpeza prévia tem a área calculada de 0,647 cm², o que indica que aproximadamente 70% dos sítios ativos do eletrodo não estão disponíveis para a reação de adsorção/dessorção do hidrogênio. Comumente, esse bloqueio dos sítios ativos na região do H_{ads} acontece por adsorção de substâncias orgânicas²⁸ ou inorgânicas⁹.

A fim de eliminar os interferentes orgânicos presentes, todas as vidrarias e eletrodos utilizados foram imersos em solução de KMnO₄ 1% por 12 h e, posteriormente, foram enxaguados com água ultrapura. Em seguida, foi realizado um novo voltamograma cíclico para avaliar se esses contaminantes foram retirados do sistema (Figura 3).

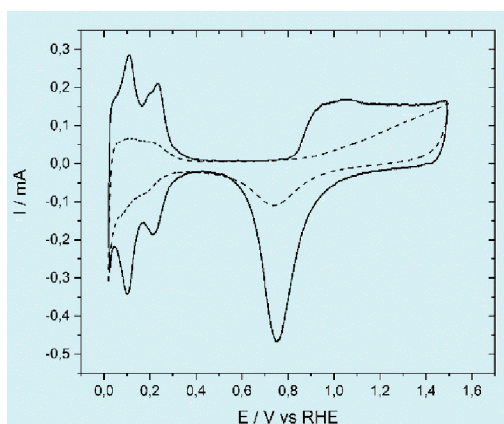


Figura 2. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt policristalina a 100 mV.s⁻¹ em H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹. Utilizando o pré-tratamento químico das vidrarias e eletrodos (curva sólida) e sem a limpeza prévia (curva tracejada)

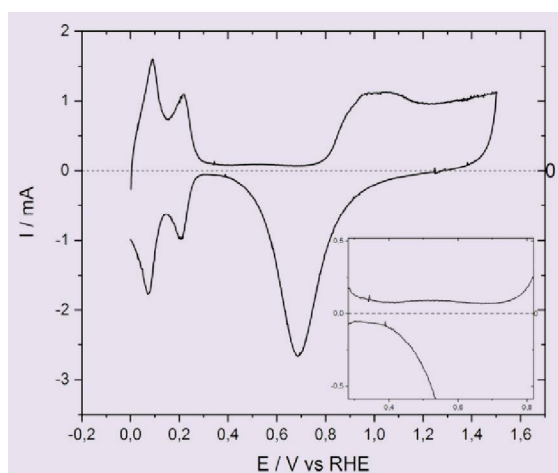


Figura 3. Voltamograma cíclico do eletrodo de Pt policristalina a 1 V.s⁻¹ em H₂SO₄ 1mol.L⁻¹. Em destaque, a região da dupla camada elétrica

Analisando-se a região entre 0,05 e 0,3 V da Figura 3 e utilizando as equações propostas por Rodríguez *et al*¹¹ é possível perceber que a solução de permanganato de potássio foi capaz de retirar as substâncias que estavam bloqueando os sítios ativos do metal, já que a área eletroativa aumentou para 1,14 cm², o que indica que esses contaminantes podem ser substâncias orgânicas, pois o KMnO₄ é um agente oxidante para essa classe de compostos. Neste ponto, deve-se destacar que as soluções utilizadas na literatura para retirada de substâncias orgânicas interferentes em sua maioria são ácidos aquecentes.^{17,18} Isso demonstra que o uso de KMnO₄ é eficiente para retirada desse tipo de contaminante, além de ser menos tóxico.

Contudo, nem todos os sítios ativos estão desbloqueados, o que é demonstrado pelo ombro anódico (destaque da Figura 3), na região da dupla camada elétrica, próximo a 0,5 V, o qual já é percebido em altas velocidades, indicando que em velocidades mais baixas ele será mais relevante, como reportado por Breiter utilizando amil-álcool.³¹

Assim, o excesso de solução de permanganato utilizada na retirada dos compostos orgânicos gera um resíduo na superfície dos eletrodos/vidrarias (Figura 3), tornando-se necessário adicionar mais uma etapa no tratamento químico. Após o banho na solução oxidante e os sucessivos enxágues com água ultrapura, foi utilizada uma etapa de lavagem com H₂O₂ acidificada e posteriores enxágues com água ultrapura para que impurezas provenientes da solução de KMnO₄ fossem eliminadas do

sistema reacional. O uso da solução de peróxido de hidrogênio acidificado (solução piranha) após o banho em KMnO₄ é descrito por Soares *et al*²⁶ como uma das etapas de limpeza de vidrarias.

Contudo, a Figura 4 demonstra que, mesmo após sucessivos enxágues, o voltamograma está deformado, com os picos da região do hidrogênio suprimidos e apresentando correntes catódicas na varredura anódica, o que indica a presença de interferentes no meio reacional.

Nesse caso, a contaminação do meio reacional é proveniente do enxágue com peróxido de hidrogênio acidificado, a última etapa adicionada à limpeza dos eletrodos e vidrarias. Para demonstrar esse ponto, a Figura 5 compara o voltamograma da Figura 4 com voltamogramas obtidos após adição intencional de H₂O₂ em uma solução anteriormente pura.

É possível inferir que a contaminação da platina é proveniente do peróxido utilizado na limpeza do eletrodo e das vidrarias, já que as curvas relativas à adição dessa substância possuem o mesmo perfil voltamétrico (Figura 5) e apresentam picos mais acentuados devido ao aumento na concentração do contaminante.

Assim, mesmo em baixas concentrações, a presença de peróxido deforma o voltamograma, tornando impreciso o cálculo da área eletroativa. Para evitar erros dessa natureza, é necessário que a vidraria seja enxaguada com água ultrapura repetidas vezes para garantir a eliminação completa de resíduos da solução de H₂O₂ acidificada utilizada na limpeza, já que ela é necessária para a remoção de resíduos de KMnO₄.

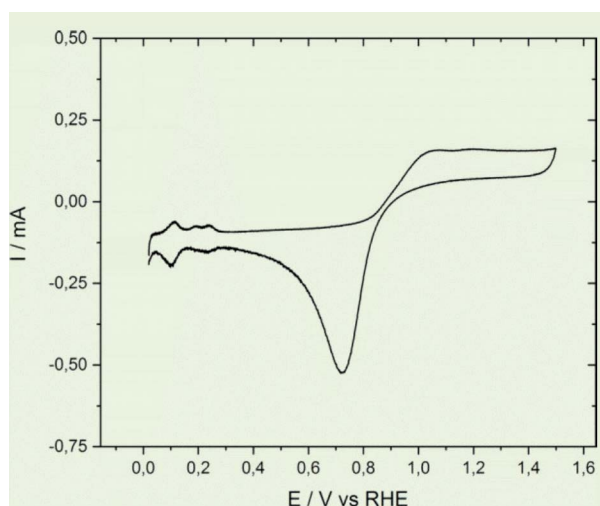


Figura 4. Voltamograma cíclico da Pt policristalina a 100 mV.s⁻¹ em H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ com contaminação de H₂O₂ proveniente da solução de limpeza

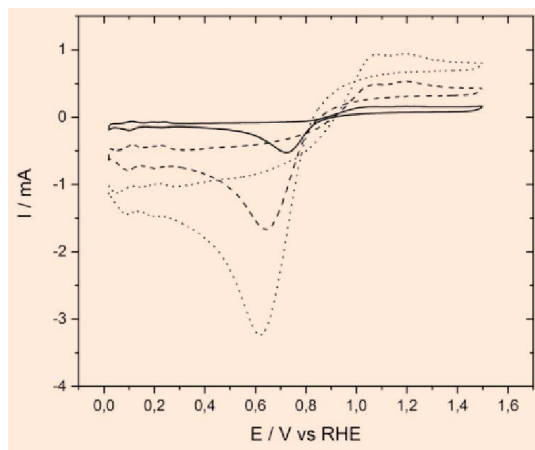


Figura 5. Voltamograma cíclico da Pt policristalina a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Curva sólida, com contaminação de H_2O_2 com concentração desconhecida; linha tracejada, com adição de $10 \mu\text{L}$ de H_2O_2 ; e a linha pontilhada com adição de $20 \mu\text{L}$ de H_2O_2

3.3. Interferentes inorgânicos

Já é discutida na literatura a necessidade de desaeração do meio reacional³². No caso da voltametria da platina policristalina em meio ácido, o oxigênio gasoso, quando não retirado do sistema eletroquímico, reage com o metal formando óxidos de platina e também peróxido de hidrogênio, deformando o voltamograma, conforme ilustrado pela Figura 6.

A presença de O_2 gasoso no meio reacional deforma o voltamograma na região da dupla camada elétrica devido à presença de uma corrente residual, como representado pela curva tracejada da Figura 6, quando comparada à curva sólida que representa um eletrodo limpo em um sistema desaerado. Além disso, é mostrado pela Figura 6 o alargamento do pico catódico relativo à redução dos óxidos e também o deslocamento do potencial desse pico.

Todas essas evidências mostram a necessidade de retirada desse interferente do meio reacional. Comumente, utilizam-se gases inertes, como o nitrogênio, para esse fim. Contudo, dependendo da pureza do gás nitrogênio utilizado, nem todo o oxigênio pode ser eliminado do eletrólito suporte e, com isso, erros experimentais ainda podem ocorrer.³²

Não havendo disponibilidade de gás nitrogênio de pureza analítica, pode-se utilizar um sistema alternativo de purificação representado na Figura 7. $\text{N}_{2(\text{g})}$ (99,9%) é borbulhado em uma solução contendo metavanadato de amônio em meio ácido e amálgama de zinco e mercúrio. Essa primeira solução é responsável por retirar o O_2 misturado ao N_2 . Posteriormente, o nitrogênio purificado é direcionado para outro compartimento contendo o eletrólito suporte na mesma concentração daquela contida na cela eletroquímica. Apenas depois dessas etapas, ele é levado para o meio reacional para desaeração.²²

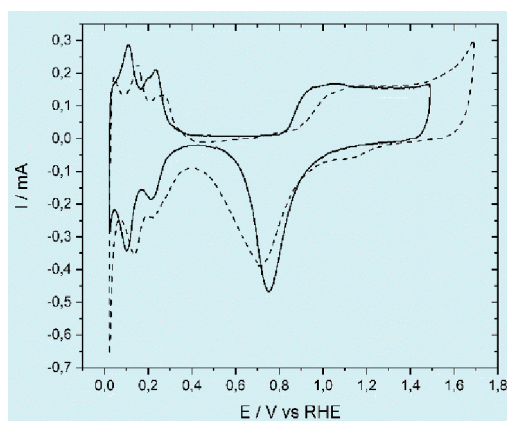


Figura 6. Voltamograma cíclico da Pt policristalina a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com o sistema desaerado (linha sólida) e com O_2 presente no sistema reacional (linha tracejada)

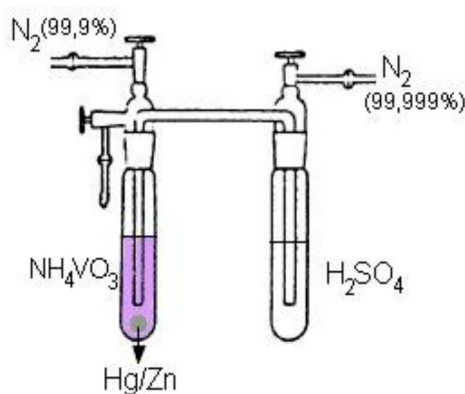


Figura 7. Sistema de purificação do gás nitrogênio utilizado para desaerar o eletrólito suporte. Fonte: o autor

Contudo, esse sistema possui mercúrio, o qual pode se volatilizar e ser carregado para a cela eletroquímica juntamente com o gás nitrogênio. Por ele possuir grande afinidade pela platina, pode ocorrer contaminação do meio reacional, gerando mais um interferente para o sistema, como pode ser ilustrado na Figura 8.

Íons metálicos, como o mercúrio, possuem afinidade pelo eletrodo de platina e podem se adsorver em sua superfície, bloqueando os sítios ativos, como descrito por Martínez e Zinola.³³ Além disso, um pico característico da dessorção oxidativa desse metal é encontrado em 1,2 V vs RHE.³³ Com isso, uma contaminação da solução por ele impossibilita o cálculo da área superficial real e a Figura 8 mostra que esse processo é dependente do tempo de imersão do eletrodo na solução contaminada.

Outros metais também podem causar bloqueios dos sítios ativos do eletrodo de platina, além do mercúrio, e, por isso, após a lavagem com permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio

acidificado, é recomendada uma terceira etapa de limpeza das vidrarias e eletrodos mergulhando-os, por 24 h, em HNO₃ 5% para remoção desses íons metálicos.²⁴

Entretanto, o uso do sistema de purificação do gás nitrogênio para desaeração do eletrólito deve ser cuidadoso, assegurando que o mercúrio esteja completamente amalgamado, não havendo mercúrio metálico no sistema. Caso contrário, o metal pode se volatilizar e ainda haverá uma fonte de interferência capaz de bloquear os sítios ativos da platina.

3.4. Limpeza eletroquímica

Além de ser necessário um tratamento químico das vidrarias e do eletrodo de trabalho, a literatura relata técnicas de limpeza eletroquímica que podem ser aliadas aos processos químicos para se obter uma maior área eletroativa.^{15,16} Segundo J. C. C.,¹⁵ voltametrias cíclicas consecutivas entre os potenciais de evolução de H₂ e O₂ em meio

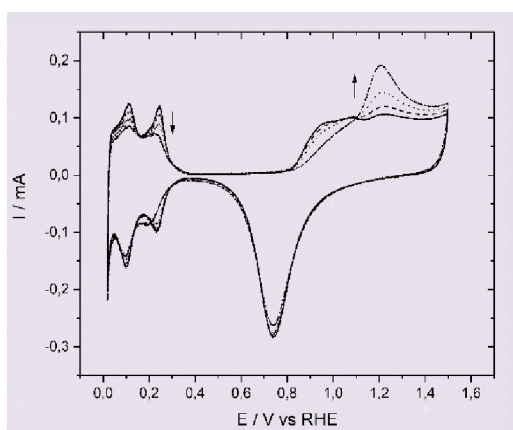


Figura 8. Voltamograma cíclico da Pt policristalina a 100 mV.s⁻¹ em H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ com contaminação de mercúrio. O tempo de imersão na solução contaminada foi variado em 5 min (—), 10 min (---), 30 min (····) e 60 min (- · - ·)

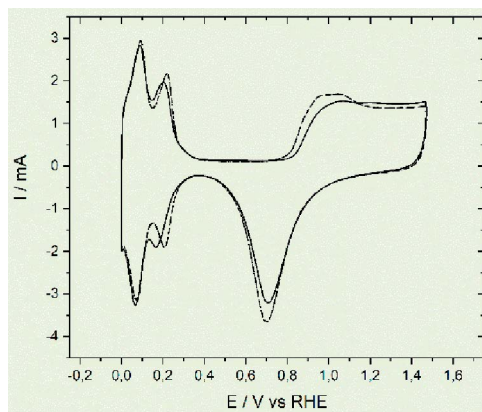


Figura 9. Voltamograma cíclico do eletrodo de Pt policristalina a 1 V.s^{-1} em H_2SO_4 1 mol.L^{-1} após o pré-tratamento químico, sendo a linha sólida o primeiro ciclo e na linha tracejada estão sobrepostos os ciclos 63, 64 e 65

de H_2SO_4 diluído são capazes de reorganizar os átomos da superfície da platina, gerando uma maior área superficial. Além disso, os ciclos iniciais são responsáveis por retirar impurezas restantes da superfície do eletrodo.²⁸ Assim, após o tratamento químico, devem ser realizadas voltametrias cíclicas entre 0,0 e 1,5 V vs RHE a 1 V.s^{-1} até que o voltamograma permaneça estável (Figura 9).

Percebe-se, pela Figura 9, que o voltamograma apresenta os picos referentes à região do hidrogênio definidos a partir já do primeiro ciclo após o tratamento químico, o que não se percebe quando o eletrodo se encontra com os sítios ativos bloqueados (Figura 2). Entretanto, o voltamograma mostra a necessidade de realização de ciclos consecutivos até a estabilização do sistema (linha tracejada), para que o eletrodo esteja limpo e ativo.

Para o cálculo da área eletroativa, recomenda-se utilizar o voltamograma a 100 mV.s^{-1} , conforme mostrado na Figura 1, pois em velocidades de varreduras menores podem surgir evidências de interferentes na superfície do eletrodo.³¹

4. Conclusões

As análises mostram que a limpeza química dos materiais é tão eficiente quanto aquelas já descritas na literatura. Entretanto, utilizam soluções menos tóxicas e, assim, produzem resíduos menos prejudiciais ao ser humano e ao meio ambiente.

Além de apresentar a metodologia para limpeza de contaminantes, o trabalho também relata as possíveis fontes de interferência que podem surgir durante o tratamento químico e como

identificá-las antes que análises equivocadas dos voltamogramas possam ocorrer.

Dessa maneira, recomenda-se a limpeza dos materiais pelo uso de um banho de KMnO_4 para retirada de interferentes orgânicos, com posteriores enxágues em água ultrapura e peróxido de hidrogênio acidificado, seguido de um banho em HNO_3 para eliminar impurezas metálicas e, ao final, a realização de ciclos voltamétricos entre os potenciais de evolução de H_2 e O_2 até a estabilização dos valores de corrente.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Ainda, os autores agradecem à Fundação Araucária, ao CNPQ e ao Laboratório de Interfaces e Eletroquímica (LINE) – UNICENTRO.

Referências Bibliográficas

- Franklin, T. C.; Sothorn, R. D. The competitive adsorption from aqueous solutions of hydrogen and nitriles on platinized platinum. *Journal of Physical Chemistry* **1954**, *58*, 951. [CrossRef]
- Breiter, M. W. Anodic oxidation of formic acid on platinum – I. Adsorption of formic acid, oxygen, and hydrogen in perchloric acid solution. *Electrochimica Acta* **1963**, *8*, 447. [CrossRef]
- Breiter, M. W. Anodic oxidation of methanol on platinum. III. Adsorption Kinetics in Acidic Solution. *Journal of the Electrochemical Society* **1963**, *110*, 449. [CrossRef]

- ⁴ Le Naour, C.; Moisy, P.; Arpigny, S.; Madic, C. Electro-oxidation of dihydroxymalonic acid on polycrystalline platinum electrode. *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 3505. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Perales-Rondón, J. V.; Brimaud, S.; Solla-Gullón, J.; Herrero, E.; Behm, J. R.; Feliu, J. M. Further insights into the formic acid oxidation mechanism on platinum: pH and anion adsorption effects. *Electrochimica Acta* **2015**, *180*, 479. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Figueiredo, M. C.; Katsounaros, Em *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Wandelt K., ed; Elsevier: Amsterdã, 2018. [[CrossRef](#)]
- ⁷ López-Cudero, A.; Cuesta, A.; Gutiérrez, C. The effect of chloride on the electrooxidation of adsorbed CO on polycrystalline platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *548*, 109. [[CrossRef](#)]
- ⁸ de Vooy, A. C. A.; Koper, M. T. M.; Van Santen, R. A.; Van Veen, J. A. R. Mechanistic study of the nitric oxide reduction on a polycrystalline platinum electrode. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 923. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Santos, M. C.; Machado, S. A. S.; Avaca, L.A. Estudos da eletrodeposição de metais em regime de subtensão. *Química Nova* **2000**, *23*, 392. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Damjanovic, A.; Genshaw, M. A.; Bockris, J. O'M. The role of hydrogen peroxide in the reduction of oxygen at platinum electrodes. *Journal of Physical Chemistry* **1966**, *70*, 3761. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Rodríguez, J. M. D.; Melián, J. A. H.; Peña, J. P. Determination of the real surface area of Pt electrodes by hydrogen adsorption using cyclic voltammetry. *Journal of Chemical. Education* **2000**, *77*, 1195. [[CrossRef](#)]
- ¹² Trasatti, S.; Petrii, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *327*, 353. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Brummer, S. B. The use of large anodic galvanostatic transientes to evaluate the maximum adsoption on platinum from formic acid solutions. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, *69*, 562. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Biegler, T.; Rand, D. A. J.; Woods, R. Limiting oxygen coverage on platinized platinum; Relevance to determination of real platinum área by hydrogen. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1971**, *29*, 269. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ C, J. C. Activated Platinum Surfaces. *Platinum Metals Review* **1964**, *8*, 141. [[Link](#)]
- ¹⁶ Swain, G. M. Em *Handbook of Electrochemistry*, Zoski, C., ed. Elsevier: Amsterdã, 2007, cap. 5. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Breiter, M. W. Pre-treatment and adsorptive properties of platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1964**, *8*, 230. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Zhang, W.; Liu, Y.; Luo, H.; Pan, C. Effect of mass transfer process on hydrogen adsorption on polycrystalline platinum electrode in sulfuric acid solution. *Chinese Chemical Letters*. **2019**, *30*, 1168. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Yáñez, C.; Gutiérrez, C.; Ureta-Zañartu, M. S. Electrooxidation of primary alcohols on smooth and electrodeposited platinum in acidic solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *541*, 39. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Tripkovi, D. V.; Popovi, K. Dj.; Jovanovi, V. M.; Nogueira, J. A.; Varela, H.; Lopes, P. P.; Strmcnik, D.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M. Tuning of catalytic properties for electrooxidation of small organic molecules on Pt-based thin films via controlled thermal treatment. *Journal of Catalysis*. **2019**, *371*, 96. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Wongbua-ngam, P.; Veerasai, W.; Wilairat, P.; Kheowan, O. U. Model interpretation of electrochemical behavior pf Pt/H₂SO₄ interface over both the hydrogen oxidation and oxide formation regions. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 12108. [[CrossRef](#)]
- ²² Awad, M. I.; Saleh, M. M.; Ohsaka, T. Impact of SO₂ poisoning of platinum nanoparticles modified glassy carbono electrode on oxygen reduction. *Journal of Power Source* **2011**, *196*, 3722. [[CrossRef](#)]
- ²³ Vassiliev, Y. B.; Bagotzky, V. S.; Gromyko, V. A. Kinetics and mechanism of the formation and reduction of oxide layers on platinum part I. Oxidation and reduction of platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, *178*, 247. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Campos, M. L. A. M.; Bendo, A.; Viel, F. C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traço em águas naturais. *Química Nova* **2002**, *25*, 808. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Lai, S. C. S.; Kleyn, S. E. F.; Rosca, V.; Koper, M. T. M. Mechanism of the dissociation and electrooxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum as studied by SERS. *Journal of Physical Chemistry C*. **2008**, *112*, 19080. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Soares, C. O.; Rodríguez, O.; Buvat, G.; Duca, M.; Garbarino, S.; Guay, D.; Denuault, G.; Tavares, A. C.; Sampled current voltammetry for kinetic studies on materials unsuitable for rotating discs or microelectrodes: application to the oxygen reduction reaction in acidc medium. *Electrochimica Acta* **2020**, *362*, 136946. [[CrossRef](#)]

²⁷ Site da Princeton Applied Research. Disponível em: <<https://www.ameteki.com/library/application-notes/princeton-applied-research>>. Acesso em: 26 novembro 2019.

²⁸ Breiter, M. W. Em *Electrochemical Processes in Fuel Cells*, Breiter, M. W., ed; Springer: Berlin, 1969, cap. 6. [CrossRef]

²⁹ Fugivara, C. S. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 1989. [Link]

³⁰ Daubinger, P.; Kieninger, J.; Unmüsig, T.; Urban, G. A. Electrochemical characteristics of nanostructured platinum electrodes – a cyclic voltammetry study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 8392. [CrossRef]

³¹ Breiter, M. W. The effect of organic molecules on the adsorptive properties of platinum electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **1962**, *109*, 42. [CrossRef]

³² Gough, D. A.; Anderson, F. L.; Giner, J.; Colton, C. K.; Soeldner, J. S. Effect of coreactants on electrochemical glucose oxidation. *Analytical Chemistry* **1978**, *50*, 941. [CrossRef]

³³ Martínez, S.; Zinola, C. F. Surface metal modifiers for methanol electrooxidation on platinum, silver and mercury. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2007**, *11*, 947. [CrossRef]