UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"ESTUDO ESPECTROSCÓPICO E ELETROQUÍMICO DA REDUÇÃO DE ÍONS PERCLORATO SOBRE SUPERFÍCIES ELETROMODIFICADAS DE ESTANHO"

Edson Barbosa de Sousa

Dissertação de Mestrado

Profª. Dra. Dalva Lucia A. de Faria
ORIENTADORA

SÃO PAULO
2005

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Sousa, Edson Barbosa de
S725e Estudo espectroscópico e eletroquímico da redução de íons perclorato sobre superfícies eletromodificadas de estanho / Edson Barbosa de Sousa. -- São Paulo, 2005.
114p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Faria, Dalva Lucia Araújo de

1. Eletrodo : Físico química 2. Efeito Raman I. T. II Faria, Dalva Lucia Araújo de, orientador.

541.37 CDD

"Estudo espectroscópico e eletroquímico da redução de íons perclorato sobre superfícies eletromodificadas de estanho"

EDSON BARBOSA DE SOUSA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Físico-Química.

Aprovado(a) por:

Profa. Dra. DALVA LÚCIA ARAÚJO DE FARIA
IQ – USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. MAURO BERTOTTI
IQ – USP

Prof. Dr. ROMEU CARDOZO ROCHA FILHO
UFSCar

SÃO PAULO
23 DE NOVEMBRO 2005

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....i
AGRADECIMENTOS.....ii
RESUMO.....iii
ABSTRAT.....iv

1 – INTRODUÇÃO..... 01

1.1 – MOTIVAÇÃO.....01

1.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....04
1.2.1 – Redução de perclorato sobre superfícies metálicas..... 04
1.2.2 – Redução química de perclorato..... 16
1.2.3 - O estanho em de meio cloreto..... 17
1.2.4 - Geração e/ou alteração de superfícies metálicas por técnicas eletroquímicas.....20

1.3 - CARACTERIZAÇÃO DE ADSORBATOS: ESPECTROSCOPIA RAMAN E NO INFRAVERMELHO.....22

1.4– OBJETIVOS..... 24

2 - PARTE EXPERIMENTAL..... 25

2.1 – EQUIPAMENTOS E DISPOSITIVOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE ROTINA..... 25
2.1.1 - Eletrodos de trabalho.....25
2.1.2 –Eletrodos de referência..... 27
2.1.3 – Eletrodo auxiliar..... 29
2.1.4 – Eletrodos seletivos para cloreto..... 30
2.1.5 – Célula eletroquímica..... 35

2.1.6 – Sistema eletroquímico de medidas.....35
2.1.7 – Outros Dispositivos..... 36

2.2 – EQUIPAMENTOS E DISPOSITIVOS UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DE ESPECTROS *IN SITU* E *EX SITU*..... 37
2.2.1 – Aparelho para obtenção de espectros *Raman*..... 37
2.2.2 – Aparelho para obtenção de espectros no infravermelho..... 37
2.2.3 – Sistema eletroquímico.....37

2.3 – EQUIPAMENTOS E DISPOSITIVOS UTILIZADOS PARA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SAL SnCl(OH)..... 40

2.4 – REAGENTES E SOLUÇÕES.....41

2.5 – PROCEDIMENTO..... 44
2.5.1 – Pré-tratamento da superfície do eletrodo de trabalho..... 44
2.5.2 – Procedimento eletroquímico..... 45
2.5.3 – Procedimento químico..... 48
2.5.4 – Determinação de cloreto na solução de trabalho..... 48
2.5.5 – Procedimento para síntese do sal cloreto básico estanoso.....52
2.5.6 – Procedimento para obtenção do efeito SERS em estanho.....53

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 54

3.1 - OBTENÇÃO DE REPRODUTIBILIDADE..... 54
3.1.1 – Perfil voltamétrico.....54
3.1.2 – Influência do pH na redução de perclorato a cloreto..... 56
3.1.3 – Influência de óxidos na redução de perclorato..... 62

3.2 – INFLUÊNCIA DA DESSORÇÃO DE CLORETO DA SUPERFÍCIE.....64

3.3 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE POLARIZAÇÃO..... 65

3.4 – INFLUÊNCIA DO TIPO DE SUPERFÍCIE.....65
3.4.1 - Alteração da superfície por métodos potenciodinâmicos..... 68
3.4.2 - Envelhecimento de filmes superficiais por métodos potenciodinâmicos.....72
3.4.3 - Envelhecimento de filmes superficiais por métodos potenciostáticos.....75
3.4.4 – Resultados obtidos para os diferentes tipos de superfícies.....77

3.5 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA.....79

3.6 – INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO.....81

3.7 – ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DA REDUÇÃO.....82
3.7.1 – Caracterização do sal cloreto básico estanoso – um possível intermediário 83
3.7.2 - Espectros *ex situ* da superfície do eletrodo de trabalho.....88
3.7.3 - Espectros *in situ* da superfície do eletrodo de trabalho.....90
3.7.4 - Espectros *ex situ* da superfície do eletrodo de trabalho utilizando o efeito SERS.....92
3.7.5 - Espectros *in situ* da superfície do eletrodo de trabalho utilizando o efeito SERS.....94

4 – DISCUSSÃO FINAL.....97
5 – CONCLUSÃO.....101
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....103

APÊNDICE 1.....112
CURRICULUM VITAE.....114

DEDICATÓRIA

À minha esposa, Luciana e às minhas filhas Bárbara e Bruna, fontes inesgotáveis de alegria, carinho e atenção, que constituíram o combustível utilizado para impulsionar todas as minhas ações na busca desta realização.

Ao meu irmão Wilson, cujos incentivos e sábias incitações nos momentos certos muniram-me da autoconfiança necessária para encarar novos desafios.

À minha mãe D. Nésia, em cuja estrutura de caráter e força interior sempre procurei me espelhar.

Desejo agradecer

À Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria, pela oportunidade, orientação, amizade e pelas contribuições significativas ao meu aprimoramento.

Ao Prof. Dr. Biagio F. Giannetti, pela orientação, amizade e confiança e cessão do completo e agradável ambiente de suporte para o desenvolvimento de parte do presente estudo.

À Profa. Dra. Márcia L. Temperini pelo eficiente provimento de material suporte para o desenvolvimento do projeto e pela simpatia.

À Prof. Dra. Silvia H. B. Mosca, pelas pacientes e valiosas aulas de utilização daquela estranha aparelhagem e pela amizade.

À Prof. Dra. Cecília M. V. B. de Almeida, pelas imprescindíveis e esclarecedoras dicas que muito contribuíram para nortear a condução dos ensaios rotineiros.

Ao Paulinho pela cotidiana disposição de colaborar com a confecção de peças e dispositivos imprescindíveis à realização deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, Carlos, Ricardo I, Ricardo II, Morari, Guilherme, Celly, Rômulo, Marcelo e, especialmente, ao Antônio Carlos e ao Gustavo Andrade pela constante e paciente disposição em colaborar com dicas valiosas e pela amizade.

À UNIP, por investir em grupos de pesquisa e pelo apoio ao trabalho.

À FAPESP pelos equipamentos concedidos.

Resumo

Medidas eletroquímicas, incluindo cronoamperometria, voltametria cíclica, procedimentos eletroquímicos de envelhecimento de filmes superficiais, espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia Raman *in situ* e *ex situ*, incluindo o efeito SERS, foram empregados no estudo da redução eletroquímica de íons perclorato a cloreto sobre eletrodo de estanho. Solução de perclorato de sódio 0,5 mol L^{-1} foi utilizada como eletrólito. Observou-se que a concentração máxima de cloreto produzida em decorrência da redução de íons perclorato ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}) ocorre na região de potenciais localizada no final da contribuição de corrente da dupla camada elétrica e início da região de desprendimento de hidrogênio. A concentração limite de cloreto é decorrente do estabelecimento de um equilíbrio entre os íons cloreto na solução e cloreto adsorvido que inativa os sítios na superfície, impedindo a continuidade do processo.

Programas de perturbação de potencial visando a eletromodificação da superfície do estanho foram aplicados, com o objetivo de verificar a ocorrência de mudanças das propriedades eletrocatalíticas dessas superfícies. A influência das variáveis, velocidade da perturbação, tempo de duração e limites de potencial na cinética de redução de perclorato e na concentração máxima de cloreto foi estudada. Em todos os casos a concentração máxima de cloreto detectada na solução foi de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}, exceto no tratamento de ativação eletroquímica quando essa concentração atinge $5,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}.

A influência da presença de óxidos superficiais, temperatura e agitação da solução, pH, e tempo de polarização no processo de redução de perclorato também foi avaliada. Concluiu-se que (i) a presença de óxidos catalisa o processo de redução; (ii) a influência da temperatura é significativa a 70 °C; (iii) a agitação e o pH da solução não exercem influência na concentração máxima de cloreto produzida e (iv) a concentração máxima de cloreto estabiliza-se após cerca de 150 minutos de polarização.

Abstract

Electrochemical measurements including chronoamperometry, cyclic voltammetry, film surface electrochemical ageing procedures, FTIR and Raman spectroscopy including the SERS effect were carried out in order to study the electrochemical reduction of perchlorate ions at tin electrodes. Sodium perchlorate solution 0.5 mol L^{-1} was employed as electrolyte. It was observed that maximum chloride concentration produced by the perchlorate reduction (5.0×10^{-5} mol L^{-1}), takes place within a potential range comprising the negative side of de double layer region and the positive side of the hydrogen evolution region. The upper limit of chloride concentration occurs due to the establishment of an equilibrium between the chloride ions in solution and the adsorbed chloride ions that blocks the surface sites where the reduction process takes place.

In order to electromodify the tin surface, the electrode was subjected to perturbing potential programs, aiming to evaluate changes in the electrocatalytic properties of the modified sufaces. The influence of the experimental variables perturbation sweep rate as well as perturbation time and potential limits on the perchrolate reduction kinetic and on the maximum chloride concentration was studied. Except to the activation treatment, the maximum chloride concentration was 2.0×10^{-5} mol L^{-1} for all the applied perturbation programs.

The influence of the oxides on the electrode surface, stirring, temperature, pH and polarization time on the reduction process was evaluated too. It was shown that (i) the presence of oxides on the electrode surface favors the reduction reaction; (ii) there is significant influence of temperature at 70 °C; (iii) pH and stirring the solution exerts no influence on the maximum chloride concentration produced and (iv) the maximum chloride concentration produced by electroreduction is reached after 150 minutes.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 - MOTIVAÇÃO

O estanho é um dos mais antigos metais conhecidos pelo homem. Extraído de seu principal minério, a *cassiterita* (SnO_2), por redução pelo carbono, o metal vem sendo empregado há mais de 4000 anos, na forma de bronze (liga com cobre). Possui ponto de fusão 231,9 °C, aparência prateada, é mole, dúctil, maleável e pouco tenaz. É um metal muito utilizado em ligas, soldas na indústria micro-eletrônica, cerâmicas, na indústria gráfica, em amálgamas dentários e ligas com titânio na engenharia aeronáutica [1,2].

Uma das características mais interessantes do estanho, sua alta resistência à corrosão de uma forma geral e especialmente à corrosão causada por aditivos conservantes de alimentos industrializados, faz com que seja amplamente utilizado na indústria alimentícia como revestimento de lâminas de aço, conhecidas como folhas de flandres, destinadas à embalagem de alimentos [1,2]. Isso é possibilitado pela característica de ser o estanho um contaminante metálico de baixa toxicidade como pode ser observado ao se comparar os valores máximos para ingestão estabelecidos pela *Food Agriculture Organization of the United Nations (FAO) e World Health Organization (WHO)* na 36a. Sessão da *Codex Alimentarius Commission*, realizada em 26 de março de 2004, em Rotterdam [3], para os metais:

Estanho: 14,0 mg/kg de massa corpórea por semana

Chumbo: 0,20 mg/kg de massa corpórea por semana

Cádmio: 0,007 mg/kg massa corpórea por semana

Mercúrio: 0,0016 mg/kg massa corpórea por semana

No Brasil, apesar de não existir regulamentação que inclua restrições de toxicidade alimentar relativas ao estanho, a Resolução Conama nº 20 publicada no Diário Oficial da União em 30 de julho de 1986 para fins de estabelecer critérios e classificar as águas doces, salinas e salobras do

Território Nacional, determina como concentração máxima admissível de estanho nos efluentes de qualquer fonte poluidora seja de 2,0 mg/L para águas classe 1 à classe 7 e de 4,0 mg/litro para águas classe 8 (apêndice 1). Comparando-se os teores máximos admissíveis para águas classe 1, estipulados naquela Resolução, para os elementos considerados tóxicos como chumbo, cádmio e mercúrio, cujos valores são, 0,03 mg/L, 0,001 mg/L e 0,0002 mg/L, respectivamente, fica evidente a caracterização do estanho, pelas Agências de Proteção Ambiental, como metal de baixa toxicidade.

As características descritas constituem razões pelas quais a investigação do comportamento do estanho, especialmente de sua resistência à corrosão, tem se desenvolvido ao longo dos anos, tanto em laboratórios de indústrias quanto em Universidades. Dentre os estudos de corrosão, os métodos eletroquímicos seguramente ocupam posição de destaque.

Nos métodos eletroquímicos de análise utiliza-se normalmente uma concentração relativamente alta de eletrólito suporte, entre outras razões, para que a força iônica seja mantida relativamente estável na solução em estudo, no decorrer dos processos.

Dentre as características que deve ter o eletrólito suporte, destaca-se a necessidade de que seja inerte naquele meio, ou seja, não deve interferir com as espécies eletroativas e deve ser estável na faixa de potenciais do estudo em andamento, o que significa não decompor, não sofrer redução ou oxidação [4, 5].

Dentre os sais possíveis de serem utilizados como eletrólito suporte, o perclorato de sódio está entre os considerados adequados, uma vez que é normalmente descrito na literatura como pouco agressivo em relação à maioria dos metais [6]. No caso do estanho, entretanto, tem-se observado que o mesmo não é tão inerte como descrito e alguns estudos relatam a ocorrência de sua redução a cloreto durante análises eletroquímicas [7].

O estudo de métodos de redução de íons perclorato possui duas motivações básicas:

(i) Saúde pública, pois o perclorato de amônio tem sido encontrado como contaminante de corpos d´água [7-12], inclusive poços de água potável,

especialmente aqueles localizados em áreas próximas a indústrias que produzem propulsores de foguetes, explosivos e fogos de artifício, uma vez que a substância é uma das matérias-primas desse tipo de indústria e produz efeitos nocivos à saúde humana [7-10], mesmo em níveis bastante baixos (a partir de 18 μg/L), tais como inibição das funções da tireóide [8].

(ii) Razões técnicas, pois, embora o perclorato seja considerado um bom eletrólito suporte em função de sua alta estabilidade em condições experimentais [7, 13, 14], diversos trabalhos têm relatado sua redução catalítica, eletrocatalítica e/ou eletroquímica em decorrência da interação com superfícies sólidas metálicas [7]. Tal redução não é cineticamente favorecida e por esse motivo não ocorre em grande extensão, apesar de ser termodinamicamente possível uma vez que o potencial padrão de redução para o par ClO_4^-/Cl^- é 1,36 V [15]. Estudos mostram que perclorato pode afetar a superfície do eletrodo [16], até mesmo formando complexos que, por adsorção, bloqueiam o eletrodo e afetam as propriedades da dupla camada elétrica [17].

1.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 - REDUÇÃO DE PERCLORATO SOBRE SUPERFÍCIES METÁLICAS

Percloratos podem afetar a superfície do eletrodo e as reações que nela ocorrem de diversas maneiras [16], tais como, formar complexos na solução que se tornam especificamente adsorvidos [17] e cujos efeitos na superfície do eletrodo, além da ocupação dos sítios ativos, certamente podem afetar as propriedades da dupla camada elétrica.

Anderson e Shain [18], estudando a influência do eletrólito na redução de Cu(II) em meio ácido, utilizaram nitratos, percloratos e misturas de nitrato/perclorato e puderam constatar uma significativa influência dos ânions na redução do cobre em eletrólito constituído pela mistura nitrato/perclorato. Os resultados foram atribuídos à alteração das características da dupla camada elétrica causada pela presença de perclorato na mistura.

Outro efeito a ser considerado é a influência catalítica que a superfície pode ter na redução de perclorato [18-22]. Estes processos podem levar a resultados que encobrem a reação principal com os efeitos dos íons do eletrólito.

O trabalho de Vasina e Petrii publicado em 1970 [19] foi o primeiro estudo encontrado na literatura sobre a redução de íons perclorato em superfícies metálicas. Os autores investigaram a adsorção, em meio ácido, de íons perclorato sobre eletrodos de platina e sobre eletrodos de ródio eletrodepositado em platina. Foram utilizadas várias formas de purificação do perclorato utilizado nos experimentos sem que se observasse alteração significativa nos resultados obtidos. Constatou-se que a faixa de potenciais na qual ocorre adsorção do ânion ClO_4^- no eletrodo de platina era de 0,20 V a 0,55 V (EPH), sendo que a redução ocorre em potenciais mais negativos que 0,20 V, à temperatura ambiente. A determinação da quantidade de cloreto formado, por titulação amperométrica, forneceu um valor máximo de $7{,}0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}. A

redução de perclorato sobre eletrodos de ródio eletrodepositado sobre platina foi mais intensa que a observada para a platina e ocorre em potenciais mais negativos que 0,10 V, sendo que a faixa de potenciais de 0,10 a 0,55 V foi identificada como sendo o intervalo no qual ocorre a adsorção dos ânions. Vasina e Petrii [19] consideram que a adsorção de íons ClO_4^- seja um processo irreversível e que a redução só ocorre após esta adsorção, segundo a reação:

$$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- \longrightarrow Cl^- + 4H_20$$

Muitos outros estudos de redução de perclorato sobre outras superfícies metálicas seguiram-se a esse [20-33]. Dentre esses, muitos trabalhos sugerem que a superfície apenas catalisa a redução sem que ocorra a adsorção de ClO_4^- e sim de íons cloreto formados o que acabaria por inibir a redução [20-22, 24-26, 28-30].

Uma terceira hipótese condiciona a redução de perclorato à presença de um filme de óxido na superfície do eletrodo, sendo que o ânion é adsorvido no filme e a seguir reduzido [27]. Existe, portanto, controvérsia sobre o mecanismo da redução de ClO_4^-.

Um estudo detalhado sobre a redução de perclorato em eletrodo recoberto com platina em pó cuja área ativa era de 10 m^2g^{-1} foi feito por Horányi e Vértes [20]. Ressaltando que o potencial padrão de redução (EPH) do par ClO_4^- / Cl^- é de 1,36 V [15] e tendo como base os estudos anteriores sobre a redução de perclorato por hidrogenação catalisada por carbeto de tungstênio sobre platina [21,22,28], procuraram demonstrar que a redução no estado estacionário ocorre mais intensamente em temperaturas acima da temperatura ambiente (50 °C a 70 °C) e que a velocidade do processo depende da pressão parcial do hidrogênio, da concentração de íons ClO_4^- e do pH da solução. Os resultados obtidos levaram os autores [20] a sugerir que os íons ClO_4^- são reduzidos por hidrogênio na presença do eletrodo. Assumindo que a redução do perclorato é um processo composto por várias etapas, os autores propõem duas etapas eletroquímicas:

(i) Oxidação eletroquímica de hidrogênio adsorvido à superfície do eletrodo produzindo íons H^+:

$$H_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2H_{ads}$$

$$H_{ads} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + e^-$$

(ii) Redução eletroquímica de perclorato:

$$ClO_4^-{}_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 8e^- \longrightarrow Cl^-_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

Em ródio, Clavilier e colaboradores [23] observaram que cloreto é produzido durante varreduras no sentido de potenciais positivos e negativos e relacionaram esse fato à observação de uma pequena modificação do perfil potenciodinâmico, no intervalo de potenciais que compreende a região de domínio da dupla camada elétrica. Também puderam concluir neste trabalho que o acúmulo dos produtos de redução de perclorato inibe a adsorção de hidrogênio, bloqueia a própria redução e impede, progressivamente a formação do óxido.

O comportamento de eletrodos de rênio eletrodepositado sobre ouro e platina, foi investigado por Bakos e colaboradores [24], os quais relataram a ocorrência da redução eletrocatalítica de perclorato em um intervalo de potenciais de 0,0 V a 0,3 V (ERH), ou seja, pouco mais positivos do que os potenciais de evolução de hidrogênio. Comparando com os dados da literatura sobre platina, a respeito da influência da adsorção do cloreto formado em decorrência da redução de perclorato, os autores demonstraram [24] que as espécies adsorvidas estão diretamente envolvidas no mecanismo de redução, o qual deve incluir várias etapas, sendo que estas etapas ocorrem na superfície, sem que ocorra dessorção significativa dos intermediários formados. Encontrou-se um máximo de concentração de cloreto durante a redução, que foi explicado por:

(i) Ocorrência de redução eletrocatalítica em alguns sítios oxidados da superfície

(ii) Diminuição significativa da atividade catalítica de redução a potenciais mais negativos

Baseando-se na alta sensibilidade dos métodos radioanalíticos, Horányi e Inzelt [25] realizaram estudos sobre a adsorção em platina, do cloreto presente em ácido perclórico. Os resultados revelaram que a atividade do cloreto previamente marcado diminuía em decorrência da presença do cloreto formado pela redução do eletrólito uma vez que a adsorção destes últimos na superfície competia com a adsorção dos marcados.

Métodos radiométricos foram utilizados também no trabalho de Horányi e colaboradores [26] para o estudo da redução eletrocatalítica, em meio ácido, de perclorato em filmes de tecnécio e rênio eletrodepositados em platina. A ocorrência da redução de ClO_4^- foi observada nas duas superfícies em uma ampla faixa de potenciais. Os autores relatam que no intervalo de potenciais em que ocorre a formação de cloreto há um potencial onde a concentração de cloreto obtida é máxima [26].

Painot e Augustynski [27], em estudo sobre a corrosão de alumínio, constataram que ocorre um deslocamento do potencial crítico de corrosão para valores mais negativos quando perclorato é usado como eletrólito de suporte. Os autores atribuíram esse efeito à presença de um filme de óxido de alumínio que propicia a redução de íons ClO_4^- formando íons Cl^-, os quais permanecem adsorvidos no filme.

Mediante a análise da superfície do metal por espectroscopia fotoeletrônica (ESCA), verificou-se a ocorrência de uma incorporação progressiva de íons Cl^- no filme de óxido, em função do potencial aplicado ao eletrodo. Segundo os autores [27], a presença de cloreto dentro do filme de óxido indica que o ClO_4^- é reduzido, quantitativamente, na interfase óxido/solução.

Estudos mais recentes [29,30] mostram a ocorrência de redução de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} em eletrodo de platina platinizada. Com a utilização da

voltametria em conjunto com medidas radioanalíticas, propõe-se que a redução ocorre em um intervalo de potenciais de 0,2 V a 0,7 V em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), sendo que abaixo de 0,2 V o processo é bloqueado pela adsorção competitiva de hidrogênio. A ocorrência de adsorção competitiva foi confirmada por meio de adições de $H_2{}^{35}SO_4$ e $^{36}Cl^-$, que causaram uma diminuição significativa no valor da corrente de redução.

Baseando-se nos dados obtidos, Horányi e Bakos [29] concluíram que o perclorato a ser reduzido deve estar fracamente adsorvido, visto que pode ser facilmente substituído por outros ânions ou ainda, dependendo do potencial aplicado, por hidrogênio. Além disto, considerando que o Cl^- que resulta da redução permanece adsorvido à superfície, pode-se afirmar que este íon atua como inibidor da reação pela desativação de sítios catalíticos.

A importância da preparação e do pré-tratamento aplicado ao eletrodo em relação à eficiência da redução foi destacada na referência [30]. Trabalhando com soluções para platinização cuja composição consistia em diferentes concentrações de ácido cloro platínico (H_2PtCl_6) e ácido clorídrico (HCl), com e sem adição de ácido perclórico ($HClO_4$) ou de oxiacetato de chumbo ($Pb(OAc)_2$), observou-se que a quantidade de cloreto formado depende diretamente da solução na qual é feita a platinização do eletrodo. A maior quantidade de cloreto foi obtida nos eletrodos platinizados em soluções nas quais foi adicionado 6,5 x 10^{-4} mol L^{-1} de oxiacetato de chumbo, entretanto, a variação do tempo de platinização, ou seja, o aumento da área real da superfície, não modificou a atividade catalítica do eletrodo.

O comportamento de eletrodos de ródio foi investigado por Rhee e colaboradores [31] que compararam os voltamogramas obtidos em meio de HF 0,1 mol L^{-1}, HF 0,1 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,001 mol L^{-1}, $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,001 mol L^{-1} e apenas $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}. Observou-se que a interação entre a superfície desses eletrodos e as soluções contendo ácido perclórico produzem perfis voltamétricos distorcidos pelo aparecimento de um pico de corrente negativo no curso da varredura no sentido de potenciais positivos. Esse pico de corrente indicaria a ocorrência de um processo catódico que foi atribuído à redução dos íons perclorato a cloreto. Observou-se ainda que mantendo o

potencial no valor mais negativo correspondente à dupla camada elétrica durante 60 segundos, ocorre uma intensa adsorção de cloreto na superfície do eletrodo o que, por sua vez, causa um deslocamento do pico de dessorção de hidrogênio para valores mais negativos. Admitindo que quanto mais positivo é o potencial de dessorção de hidrogênio menor será a interação ânion/superfície, o deslocamento observado, neste caso, indica fortes interações.

Utilizando voltametria, Ahmadi e colaboradores [32] investigaram o comportamento dos ânions sulfato e perclorato adsorvidos sobre eletrodos de irídio e ródio. A ocorrência de deslocamento do potencial de pico de dessorção de hidrogênio para valores mais negativos foi atribuída à formação de um intermediário superficial que impede a adsorção de hidrogênio e cuja concentração aumenta com o aumento do número de varreduras. Propuseram, em concordância com a referência [31], que o intermediário é cloreto adsorvido, produzido pela decomposição do perclorato na superfície de ródio. A redução de perclorato é admitida como sendo puramente química, apesar da concentração inicial de ClO_4^- na superfície ser dependente do potencial de corte anódico (Eλa). Variando Eλa, Ahmadi e colaboradores [32] concluíram que a decomposição de perclorato ocorre entre 0,075 V e 0,025 V (EPH) e que a adsorção de cloreto na superfície do eletrodo inibe a redução de ClO_4^-. Sugeriram ainda que a decomposição de perclorato na presença de irídio ocorre conforme o modelo proposto para o ródio (processo químico) e relataram que, no caso do irídio, não se detecta nenhum pico de corrente resultante da redução eletroquímica.

As conclusões relatadas por Sánchez-Cruz e colaboradores [33] não estão em concordância com o modelo proposto na referência [32], pois descreveram a redução de perclorato na superfície do eletrodo de irídio como sendo uma reação eletroquímica que resulta na formação de Cl^-, cuja concentração de saturação é $5{,}0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}. Durante o estudo relatado na referência [33] os autores puderam observar a ocorrência de picos de corrente ao aumentarem a temperatura da solução, o que favoreceu sensivelmente a redução de ânions perclorato. Propuseram então dois possíveis mecanismos, sendo que em ambos está envolvida uma etapa de adsorção de ClO_4^- que

precede a etapa de transferência de carga, sendo:

(I) $ClO_4^-{}_{(aq)} \rightleftharpoons ClO_4^-{}_{(ads)}$

$ClO_4^-{}_{(ads)} + 8H^+{}_{(aq)} + e^- \longrightarrow$ intermediários $\longrightarrow Cl^-{}_{(ads)} + 4H_2O_{(l)}$

$Cl^-{}_{(ads)} \rightleftharpoons Cl^-{}_{(aq)}$

ou

(II) $ClO_4^-{}_{(aq)} \rightleftharpoons ClO_4^-{}_{(ads)}$

$H^+{}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons H_{(ads)}$

$ClO_4^-{}_{(ads)} + 8H_{(ads)} \longrightarrow$ intermediários $\longrightarrow Cl^-{}_{(ads)} + 4H_2O_{(l)}$

$Cl^-{}_{(ads)} \rightleftharpoons Cl^-{}_{(aq)}$

Apesar de, conforme mostrado no mecanismo (II), a formação de H_{ads} ocorrer antes da formação de H^+ (que na equação acima aparece compondo H_2O), o que indicaria que a decomposição de perclorato pode ser oxi-redução química, os autores [33], baseados nos resultados obtidos, optaram pelo mecanismo (I). Atribuíram ainda a concentração de saturação de Cl^- observada à inibição da redução de ClO_4^- devida à adsorção competitiva dos dois ânions.

No estudo conduzido por Wasberg e Horányi [34], utilizou-se voltametria combinada com injeção de fluxo contínuo para demonstrar o papel central da adsorção no processo da redução de perclorato. Os resultados experimentais obtidos confirmaram a previsão de que o processo de redução, o qual envolve muitos passos consecutivos, ocorre exclusivamente na superfície do eletrodo e que íons cloreto são o principal produto.

Foi também durante experimentos com voltametria hidrodinâmica para estudo do comportamento de eletrodos de ródio eletrodepositado sobre platina, em solução de ácido perclórico, que Wasberg e Horányi [35] observaram um pico de corrente negativa no curso da varredura no sentido de potenciais positivos, quando $HClO_4$ 1,0 mol L^{-1} era usado como eletrólito, o que

evidenciava um processo catódico, especificamente, redução de íons perclorato. Observações detalhadas levaram os autores [35] a concluírem que:

a) O processo de redução ocorre, quase exclusivamente, durante a varredura no sentido de potenciais positivos.

b) A distorção do pico anódico desaparece gradualmente nos ciclos subseqüentes, porém, a assimetria deste com relação ao pico catódico persiste.

c) O acréscimo de cerca de 1,0 x 10^{-4} mol L^{-1} de Cl^- é suficiente para inibir quase completamente a redução de ClO_4^- em soluções cuja concentração de $HClO_4$ é 1,0 mol L^{-1}.

Referindo-se às duas opções de mecanismos propostas por Sánchez-Cruz e colaboradores [33] e baseando-se em resultados de curvas não lineares de mínimos quadrados, Wasberg e Horányi [35] optaram pelo mecanismo (II) (anteriormente mencionado) e, portanto a velocidade da reação, neste caso se daria por:

$$v = \kappa \Theta_H \Theta_{ClO_4^-}$$

sendo que Θ_H e $\Theta_{ClO_4^-}$ são dependentes do potencial.

A redução de perclorato a cloreto em eletrodo ativado de titânio foi investigada por Brown [36]. O autor concluiu que a reação ocorre por meio da transferência de oxigênio do íon à superfície do metal o qual reage com espécies Ti(II) adsorvidas, segundo as reações:

a) Reação por transferência de 1 elétron:

$$ClO_4^-{}_{(aq)} + (Ti(II))^{n+}{}_{ads} + H^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons (Ti(III)OH)^{n+}{}_{ads} + ClO_{3(s)}$$

$$(Ti(III)OH)^{n+}{}_{ads} + e^- + H^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons (Ti(II))^{n+}{}_{ads} + H_2O_{(l)}$$

b) Reação por transferência de 2 elétrons:

$$ClO_4^-{}_{(aq)} + (TiOH)^+{}_{ads} + H^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons (Ti(OH)_2)^{2+}{}_{ads} + ClO_3^-{}_{(aq)}$$

$$(Ti(OH)_2)^{2+}{}_{ads} + 2e^- + H^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons (TiOH)^+{}_{ads} + H_2O_{(l)}$$

sendo que a estabilidade relativa do intermediário ClO_3[†] irá determinar se a reação irá ocorrer por transferência de um elétron ou formará diretamente íons ClO_3^- por transferência de 2 elétrons.

O autor [36] constatou ainda que a velocidade da reação

$$ClO_3^-{}_{(aq)} + 6e^- + 6H^+{}_{(aq)} \longrightarrow Cl^-{}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$$

é pelo menos cinco ordens de grandeza maior que a velocidade da reação de redução de perclorato a cloreto.

A redução de perclorato sobre eletrodos de rutênio eletrodepositado sobre ouro [37] e sobre platina [38], também foi investigada. Durante varredura lenta de potenciais (menos que 10 mV/s) na região de evolução de hidrogênio com eletrodo de rutênio eletrodepositado sobre platina em meio perclorato e na temperatura ambiente, uma rápida transformação no registro da corrente, de anódica para catódica, foi observada por Colom e González-Tejera [38]. Com adição de H_2SO_4 ou HCl à solução de $HClO_4$, os autores provaram que a reversão da corrente era devida à presença de íons perclorato. A análise da solução de trabalho revelou a presença de cloreto. Esse estudo permitiu concluir que:

[†] Nota do autor: Não há registro do produto $ClO_3(s)$ na literatura, o que leva a crer que se trata de espécie extremamente instável e, portanto, caso ocorra sua formação esta será seguida da imediata redução a ClO_3^-.

(a) O processo de redução é muito lento.

(b) A redução ocorre por meio da interação de íons perclorato com hidrogênio adsorvido à superfície do eletrodo para fornecer, como produto final, cloreto e água.

(c) O processo parece ser função da atividade catalítica da superfície do eletrodo e do metal nobre.

Bet-Pera e Jaselskis [39] investigaram a redução catalítica de perclorato sobre eletrodo de gota de mercúrio em presença de molibdato. Concluíram que a redução catalítica em solução de $HClO_4$ 1,0 mol L^{-1} na presença de molibdênio (VI) depende não apenas da concentração de perclorato, mas, também da natureza e da concentração de outros ânions presentes. O efeito de espécies iônicas foi atribuído à formação competitiva de pares com o molibdênio.

A redução de íons ClO_4^- no curso da dissolução espontânea de metais em meio ácido foi investigada por Láng, Ujvári e Horányi, os quais publicaram estudos sobre o comportamento desse íon quando interagindo com ferro [40], níquel e cobre [41] e zinco e alumínio [42]. Tais estudos levaram os autores a constatarem claras evidências da redução de íons ClO_4^- nas respectivas interfaces (Fe, Al, Zn, Ni, Cu) com o meio ácido, por meio de vários passos consecutivos, sendo um deles a transformação de perclorato em clorato, o qual, por sua vez, constitui a etapa determinante da velocidade da reação. A análise dos resultados obtidos nos trabalhos [40-42] levou seus autores a recomendarem fortemente que estudos dos processos de corrosão desses metais em soluções contendo íons ClO_4^- não devem ser discutidos sem que se leve em consideração o papel dos processos de redução e a possível influência dos produtos dessa redução, no caso, íons cloreto.

A estabilidade de íons perclorato também foi estudada durante interação destes com óxido de cromo [43], com complexos de coordenação simples de oxorênio [44] e com íons Tc (VII) [45].

Solymosi e Börcsök [43] concluíram que o óxido de cromo catalisa a decomposição de ácido perclórico, que ocorre à temperatura de 110 °C, produzindo cloro e oxigênio gasosos, conforme a reação:

$$2HClO_{4(l)} \longrightarrow Cl_{2(g)} + 7/2O_{2(g)} + H_2O_{(g)}$$

Abu-Omar e colaboradores [44], na busca por método limpo e eficiente para promover a redução catalítica de perclorato, obtiveram êxito ao reagirem os íons com complexos oxorênio. Determinaram que a reação catalítica ocorre inicialmente pela oxidação do complexo rênio(V) (verde) a cátions complexos dioxorênio(VII) (vermelho), seguida pela sua rápida redução de volta a oxorênio(V) usando sulfetos orgânicos.

Horanyi e Bakos [45] combinaram estudos eletroquímicos e radiométricos para investigarem o comportamento de íons Tc(VII), em meio ácido perclórico, em superfícies sobre as quais foram eletrodepositados platina e ouro. Tendo como base estudo comparativo dos registros obtidos em meio de H_2SO_4 e $HClO_4$, os autores demonstraram que ocorre redução catalítica de íons perclorato sobre superfícies coberta com espécies de tecnécio (Tc, Tc_2O_3 ou TcO_2) por meio da reação:

$$ClO_4^-{}_{(aq)} + 8H^+{}_{(aq)} + 8e^- \longrightarrow Cl^-{}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

Durante o estudo do comportamento da superfície de estanho em meio de perclorato de sódio e ácido cítrico realizado por Almeida e colaboradores [46] foram obtidos resultados que levaram à conclusão de que, na faixa de potenciais compreendida entre a dupla camada e o desprendimento de hidrogênio ocorre redução de perclorato a cloreto, o qual, ao se adsorver na superfície do eletrodo, interfere nos formatos dos perfis voltamétricos e produz corrosão por pites. A análise preliminar dos resultados levou os autores [46] a sugerir um mecanismo de duas etapas:

$$Sn_{(s)} + ClO_4^-{}_{(aq)} + 7H^+{}_{(aq)} + 6e^- \longrightarrow SnCl(OH)_{(s)} + 3H_2O_{(l)} \quad (R.1)$$

$$SnCl(OH)_{(s)} + H^+{}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Sn(s) + Cl^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \quad (R.2)$$

$$ClO_4^-{}_{(aq)} + 8H^+{}_{(aq)} + 8e^- \longrightarrow Cl^-{}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} \quad (R.3)$$

ou seja, a formação do sal SnCl(OH) precede a descarga de cloreto. A reação final (R.3) é igual à sugerida na literatura para a redução de perclorato em presença de outros metais [15,17-33].

Almeida e colaboradores [46] também constataram uma concentração limite de cloreto decorrente da redução de perclorato o que está de acordo com o mencionado por outros autores [15,17-33], sugerindo que, neste caso, a inibição ocorra devido à competição entre a reação de redução e as reações R.4 e R.5:

$$Sn_{(s)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow SnOH^+{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} + 2e^- \quad (R.4)$$

$$SnOH^+{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)} \longrightarrow SnCl(OH)_{(s)} \quad (R.5)$$

Também foi levado em conta o fato de que, sendo o cloreto básico de estanho pouco solúvel, sua formação cause passivação da superfície [47-49] e, portanto, a ocorrência de novos processos é impedida.

Outro fato constatado por Almeida e colaboradores [46] é que a presença de óxido na superfície do eletrodo catalisa a reação de redução, uma vez que a análise quantitativa usando eletrodo íon seletivo indicou que a concentração de cloreto gerada pela superfície previamente oxidada foi maior. Apesar de considerarem que o aumento dessa concentração pudesse ser função da rugosidade decorrente da oxidação da superfície com conseqüente aumento da área real, consideraram que a participação do óxido na redução ocorreria segundo a reação:

$$ClO_4^-{}_{(aq)} + SnO_{(s)} + 6H^+{}_{(aq)} + 6e^- \longrightarrow Cl^-{}_{(aq)} + SnO_{2(s)} + 3H_2O_{(l)} \quad (R.6)$$

que por sua vez é semelhante à reação proposta para o óxido de alumínio por Paynot e Augustynski [27].

1.2.2 – REDUÇÃO QUÍMICA DE PERCLORATO

A redução química de perclorato foi investigada nos trabalhos [50-54]. Cope e colaboradores [50] observaram que a velocidade de redução de íons perclorato por titânio (III) depende do pH, em uma razão específica de 1,89 x 10^{-4} $[H^+]$ / litro.$mol^{-1}.s^{-1}$, a 25°C, força iônica 1,0 mol L^{-1}, segundo a reação:

$$ClO_4^-{}_{(aq)} + 8Ti^{3+}{}_{(aq)} + 4\ H_2O_{(l)} \longrightarrow Cl^-{}_{(aq)} + 8TiO^{2+}{}_{(aq)} + 8H^+{}_{(aq)}$$

Com o aumento da concentração de cloreto, a velocidade de redução diminui, visto que a redução obedece à equação [51]:

$$-d[Ti^{3+}] / dt = 10^{-2}.[ClO_4^-](8,89.[Ti^{3+}] + 3,59.[Ti^{3+}Cl] + 1,36.[Ti^{3+}Cl][H^+])$$

Utilizando-se de polarografia, Kallen e Earley [52] investigaram a redução de perclorato por hexaaquorutênio (II), $Ru(H_2O)_6^{2+}$:

$$2Ru^{2+}{}_{(aq)} + ClO_4^-{}_{(aq)} + 2H^+{}_{(aq)} \longrightarrow 2Ru^{3+}{}_{(aq)} + ClO_3^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

cuja equação de velocidade é dada por:

$$d[Ru^{3+}] / dt = 2k_3.[Ru^{2+}][ClO_4^-][H^+]^0$$

Comparando os resultados obtidos para o rutênio (II) com os relatados para outros aquo-íons os autores [52], baseados em dados experimentais e em dados da literatura [50,53,54], mostraram uma seqüência de velocidade de redução que pode ser interpretada como uma medida da interação dos íons metálicos com íons perclorato:

Ru(II) > Ti(III) > Mo(V) > V(II) = V(III)

A redução química de perclorato pelos diversos cátions estudados tem em comum o fato de ser uma reação bastante lenta quando comparada à redução eletroquímica, uma vez que o processo químico demora dias para ser completado e o eletroquímico se completa em poucas horas [7,46].

1.2.3 - O ESTANHO EM MEIO DE CLORETO

Em virtude da constatação feita por Almeida e colaboradores [46] da ocorrência de redução de íons perclorato a cloreto, sobre superfície de estanho e tendo em mente, conforme recomendado nas referências [40-42], que os estudos dos processos que ocorrem em soluções contendo íons ClO_4^- não podem ser discutidos sem que se leve em consideração o papel dos processos de redução e a possível influência dos produtos dessa redução, no caso, íons cloreto, buscou-se na literatura informações a respeito do comportamento do metal estanho neste meio.

Hoar [48] estudou o comportamento de estanho em soluções quase neutras, utilizando medidas de potencial de circuito aberto, sugerindo que, em soluções contendo cloreto ocorre a formação de um filme de óxido poroso. Foi proposto, pelo estabelecimento de um diagrama E-pH dos sistemas Sn/SnO, Sn/SnO_2 e Sn/SnCl(OH), que o sal básico é formado, preferencialmente, a qualquer outro óxido quando o pH está abaixo de 2,5. Em vista da conhecida ação dos haletos sobre a maioria dos metais, parece paradoxal que a presença destes ânions possa favorecer a passivação, mas a formação de sais básicos pouco solúveis do tipo SnCl(OH), sob as condições utilizadas, resulta em um filme passivante em um potencial mais negativo do que se o filme fosse constituído apenas por óxido [46].

Estudos sobre a influência da superfície do metal e as interações desta superfície com diferentes ânions [47] demonstraram que o filme pode

sofrer rupturas quando ocorre a dissolução do metal na base dos poros. Estes tipos de ruptura ocorrem no caso de soluções cujos ânions não formam precipitados estáveis com estanho (II), como cloretos, brometos, cloratos, percloratos, sulfatos e nitratos. No caso de soluções cujos ânions formam precipitados estáveis com estanho (II) - iodatos, boratos, fosfato monobásico, cromatos, sulfocianatos, iodetos e nitritos entre outros - a ruptura do filme não ocorre [48].

Os relatos de Hoar [47,48], deram origem a uma série de estudos sobre o comportamento eletroquímico do estanho em diversos meios.

Britton e Michael [55] estudaram a corrosão de estanho em soluções diluídas de cloreto quase neutras. Variando o pré-tratamento da superfície e adicionando inibidores à solução, os autores concluíram que o estanho começa a dissolver somente quando o pH é suficientemente alto para hidrolisar o SnO_2 presente na superfície do metal. O valor mínimo de pH depende de vários fatores e a presença de haletos favorece a passivação.

A influência de íons cloreto na dissolução do estanho em soluções aquosas foi estudada por vários autores [56-58]. Empregando medidas de valência e ensaios potenciostáticos e galvanostáticos, Johnson e Liu [56] estudaram a dissolução do estanho em soluções ácidas de HCl, estabelecendo que o número de oxidação aparente de dissolução do metal é função do eletrólito e da densidade de corrente. Contatou-se que o número de oxidação aparente varia de 0,4 a 2,4. Esses resultados não estão de acordo com os obtidos por outros pesquisadores [57,58], que obtiveram o número de oxidação dos íons dissolvidos igual a dois, em ensaios com estanho amalgamado; entretanto, a etapa determinante proposta para o processo:

$$SnCl_{2(s)} + Cl^-_{(aq)} \longrightarrow SnCl_3^-{}_{(aq)}$$

está de acordo com o estudo cinético que mostrou um coeficiente de Tafel de 64 mV por década, implicando uma etapa determinante envolvendo um único elétron [59].

Estudando os parâmetros cinéticos de eletrodos rotativos de estanho em soluções contendo cloreto, no intervalo de pH de 1,2 a 2,9, Stirrup e Hampson [59] demonstraram que a etapa determinante da dissolução do metal envolve a transferência simultânea de dois elétrons. Foi proposto um mecanismo baseado na ordem de reação unitária em relação ao cloreto:

$$Sn_{(s)} + Cl^-_{(aq)} \longrightarrow SnCl^+_{(aq)} + 2e^-$$

e as seguintes reações químicas paralelas:

$$SnCl^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \longrightarrow SnCl_{2(s)}$$
$$SnCl_{2(s)} + Cl^-_{(aq)} \longrightarrow SnCl_3^-{}_{(aq)}$$
$$SnCl_3^-{}_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \longrightarrow SnCl_4^{2-}{}_{(aq)}$$

e

$$SnCl^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow SnCl(OH)_{(s)} + H^+_{(aq)}$$
$$SnCl^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow SnCl(OH)_{(s)}$$

A formação de SnCl(OH) passivaria a superfície bloqueando o eletrodo, o que está de acordo com a proposta de Hoar [48] no estudo do comportamento de estanho em soluções quase neutras.

Usando medidas termométricas, Baraka e colaboradores [60] verificaram a influência de vários ânions na dissolução de estanho em HNO_3 4,0 mol L^{-1}. A ordem de agressividade dos ânions estudados, apresentada pelos autores foi:

$$NO_3^- > Cl^- > HSO_4^- > SO_4^{2-} > H_2PO_4^-$$

Drogowska e colaboradores [61] investigaram o comportamento anódico do estanho na presença de cloreto em pH 4,0. Utilizando eletrodos rotativos, determinaram a ordem de reação em relação aos íons cloreto como igual a um e propuseram o mecanismo:

$$Sn_{(s)} + Cl^-_{(aq)} \longrightarrow SnCl_{ads} + e^-$$
$$SnCl_{ads} \longrightarrow SnCl^+_{(aq)} + e^-$$

O processo envolve duas etapas consecutivas, cada qual envolvendo a transferência de um elétron. O filme de óxido formado foi analisado por microscopia de emissão de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Baseando-se nos diagramas de equilíbrio do sistema Sn/H_2O-Cl [62], os autores propuseram que $Sn(OH)Cl.H_2O$ seja o único sólido estável, com estado de oxidação +2, que deve estar presente na superfície do eletrodo [61,62].

O aumento da estabilidade do filme, em função do aumento do potencial aplicado, foi atribuído a um processo de desidratação e envelhecimento do filme [63]

A formação de pites, como relatada na referência [46], também foi observada no trabalho de Kim e Sukhotin [64] que visou estabelecer um paralelismo entre as condições de passivação do estanho em diversos meios. Os autores determinaram os potenciais característicos de transição entre o estado passivo e o estado ativo em soluções de sulfato, perclorato, nitrato, acetato e fosfato, variando o pH de 0,0 a 13,0. Dos dados obtidos de curvas de polarização potenciodinâmicas, os autores concluíram que os potenciais característicos apresentam pequena variação com a natureza do ânion, sendo de fato característicos do sistema Sn/H_2O. A determinação do potencial de corrosão nas soluções de trabalho revelou a ocorrência da formação de pites em meio de sulfato, perclorato e nitrato.

1.2.4 – GERAÇÃO E/OU ALTERAÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

O comportamento eletroquímico de superfícies policristalinas de metais nobres e não-nobres é susceptível de mudanças importantes após a aplicação de programas de variação de potenciais [17,65-69] como, por exemplo, a formação de óxidos. Esses óxidos por sua vez, apresentam propriedades eletrocatalíticas [17,65,66], comportamento eletrocrômico [67] e

capacidade de incluir hidrogênio na rede cristalina [68]. Além disso, pode ocorrer aumento significativo da área ativa do eletrodo após redução [69].

Essas mudanças podem ser acompanhadas e avaliadas mediante o emprego de técnica de voltametria cíclica. As mudanças observadas nos perfis voltamétricos são principalmente resultado do aumento da área real, de variação nas proporções relativas das faces cristalográficas ou de variações da morfologia superficial, entre outras [69].

Estudos nos quais tem-se aplicado programas de variação de potenciais a eletrodos sólidos mostram resultados promissores relativos a mudanças nas propriedades eletrocatalíticas produzidas por eletromodificações induzidas na superfície [70]. Durante estudo do comportamento de estanho em meio de ácido cítrico, para o qual foi utilizado perclorato de sódio 0,5 mol L^{-1} como eletrólito suporte, Almeida e colaboradores [46] constataram, na superfície do metal, por meio de técnicas de mapeamento, a presença de íons cloreto decorrentes da redução de perclorato. No caso específico do eletrodo de estanho e a reação eletrocatalítica de redução de perclorato, foi observado um aumento da corrente de redução quando o eletrodo era submetido a um programa de potencial previamente à sua redução [71].

Pode-se, portanto, avaliar a influência da modificação eletroquímica da superfície do eletrodo de estanho na redução de perclorato, mediante emprego de programas de variação de potencial. Para isso basta reconhecer as faixas de potenciais nas quais ocorre redução de ClO_4^- e comparar a cinética de redução de perclorato nas diferentes superfícies eletrogeradas e sob diferentes condições experimentais, tais como, variando-se o pH e temperatura.

Os intermediários que participam do processo de redução podem ser identificados com o uso conjunto das técnicas de espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho, que propiciam o grau de seletividade necessário para esse fim.

1.3 – CARACTERIZAÇÃO DE ADSORBATOS: ESPECTROSCOPIA RAMAN E NO INFRAVERMELHO

Diversas técnicas de análise de superfícies, tais como difração de raios X [59], microscopia de tunelamento [23,70], microscopia eletrônica de varredura [72,73], espectroscopia Mössbauer de transmissão e conversão eletrônica [74], detecção por meio de radiotraçadores [24-26,75,76] e espectroscopia fotoeletroquímica [27,77] têm sido usadas para caracterizar filmes formados e/ou espécies adsorvidas sobre superfícies metálicas em diferentes meios.

Outras formas de caracterizar superfícies são as espectroscopias Raman e de absorção no infravermelho - complementares entre si - as quais permitem a obtenção de informações e caracterização *in situ* e *ex situ* de processos químicos e/ou eletroquímicos de superfície, em função de fornecerem respostas específicas e seletivas resultantes da interação da radiação eletromagnética com a matéria [78,79].

Quando um feixe de radiação eletromagnética monocromática de alta energia incide sobre uma substância, uma fração do feixe é espalhada em todas as direções. A maior parte dessa radiação que é espalhada tem a mesma freqüência da radiação incidente. Trata-se do espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh. Uma pequena parte da radiação, porém, é espalhada com freqüência diferente da incidente e é o chamado espalhamento inelástico.

Raman (1888-1970) [80] constatou que a diferença de comprimento de onda entre a radiação incidente e a espalhada corresponde aos comprimentos de onda da região do infravermelho, que estão relacionados às absorções características que alteram as vibrações (quantizadas) dos átomos nas ligações químicas [78,79].

Assim, embora os mesmos valores de freqüência vibracional sejam obtidos através de espectros Raman ou no infravermelho, os diferentes mecanismos que estão envolvidos nos processos tornam as técnicas complementares entre si, uma vez que enquanto radiação na região do infravermelho ao ser absorvida altera as vibrações dos átomos da ligação

química, a radiação da região do ultravioleta e do visível interage com os elétrons mais externos das moléculas e íons, podendo haver ou não transferência de energia. Quando ocorre transferência de energia, esta pode ser usada para alterar um estado vibracional do fundamental para excitado e, portanto, o fóton espalhado terá energia menor que a incidente (espalhamento Raman Stokes). Se a interação se dá com um estado vibracional excitado, o fóton espalhado terá energia maior que o incidente (espalhamento Raman anti-Stokes). Em qualquer caso a variação de energia corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais [78,79].

A função de complementaridade das técnicas Raman e infravermelho decorre da forma com que a radiação interage com a matéria nos dois casos. Enquanto que para um modo vibracional ser ativo no infravermelho faz-se necessário haver variação do momento dipolar durante essa vibração, para que haja atividade Raman é necessário ocorrer variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração [79]. Essa diferença de comportamento faz com que alguns modos vibracionais possam ser ativos com uma técnica e inativos com outra. Além disso, modos ativos podem ter pequena intensidade como é o caso da água na espectroscopia Raman [78], o que permite o estudo de soluções aquosas por essa técnica, ao contrário do que ocorre com o infravermelho.

Há na literatura diversos trabalhos sobre a utilização das espectroscopias Raman e no infravermelho na caracterização de substâncias adsorvidas nas superfícies em que foram geradas e que podem ser utilizadas no presente estudo para, por comparação, identificar intermediários que participem do processo de redução de perclorato a cloreto [81-87]. Nakamoto [81] e Katon [82] descrevem detalhadamente a aplicabilidade das técnicas e fornecem fartos exemplos e dados de freqüências vibracionais características de compostos de interesse no estudo em curso. Diversos autores [83-87] relatam especificamente a utilização das técnicas Raman e de infravermelho aplicadas a sistemas eletroquímicos, como caracterização de eletrodos modificados [83], bandas características de íons perclorato em configuração tetraédrica (não adsorvido) e adsorvido por um ou dois oxigênios [84],

espectroeletroquímica de filmes corrosivos em superfície de estanho [85] e bandas características de SnO_2 de diferentes estruturas [86,87].

1.4 – OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é realizar ensaios que possibilitem determinar a influência de parâmetros físico-químicos como pH, temperatura e potencial, na redução de perclorato sobre eletrodo de estanho e caracterizar os intermediários que participam do processo de redução. Serão interpretadas as condições experimentais de geração de cloreto sob uma abordagem cinética e mecanística, buscando o aprofundamento e a ampliação de estudo anterior [46], o qual relatou essencialmente experimentos eletroquímicos em condições potenciostáticas, à temperatura ambiente e não houve o uso de técnicas espectroscópicas.

Os objetivos específicos são:

(a) Determinar as variáveis eletroquímicas que influenciam a redução de ClO_4^- sob condições potenciostáticas e, especialmente, potenciodinâmicas.

(b) Determinar a influência de fatores experimentais como temperatura e agitação da solução no processo.

(c) Eletromodificar a superfície de estanho aplicando programas de perturbação eletroquímica e comparar a cinética de redução de perclorato nas diferentes superfícies eletrogeradas e sob diferentes condições experimentais.

(d) Caracterizar os intermediários que participam do processo de redução, por meio da análise de espectros de absorção no infravermelho e de espalhamento Raman a serem obtidos da superfície dos eletrodos de trabalho *in situ* e *ex situ.*

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – EQUIPAMENTOS E DISPOSITIVOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE ROTINA

2.1.1 - ELETRODOS DE TRABALHO

Foram construídos três eletrodos de trabalho, A, B, e C com as áreas geométricas aproximadas:

Eletrodo A: $7,8 \times 10^{-3}$ cm^2

Eletrodo B: 0,28 cm^2

Eletrodo C: 0,95 cm^2

Eletrodo A

Construído com um segmento de fio de estanho Aldrich Chemical (99,999%), com 10,0 mm de comprimento e 1,0 mm de diâmetro, soldado perpendicularmente à extremidade desencapada de um fio de cobre de 180,0 mm de comprimento. O segmento de estanho assim montado foi colocado em um molde cilíndrico de PVC de aproximadamente 10 mm de comprimento, o qual foi, a seguir, preenchido com resina de poliéster pré-catalisada. Após a polimeralização, o conjunto foi desmoldado e o fio de cobre foi introduzido em um tubo de vidro preenchido com resina pré-catalisada, porém ainda não polimerizada, de modo que o excesso de resina era expulso do referido tubo à medida que o fio de cobre era nele introduzido. Obteve-se, dessa forma, a completa vedação da parte metálica constituída pelo fio de cobre soldado ao fio de estanho, ficando exposta apenas a superfície do estanho cuja área geométrica acima mencionada formaria a interface eletrodo/solução de trabalho (Figura 1). A construção como acima descrita propiciou a configuração vertical da superfície do eletrodo quando na solução de trabalho, visando facilitar o desprendimento de gases eventualmente formados na mesma.

Eletrodo B

Constituiu-se de um cilindro de estanho Goodfellow (99,999%), com 6,0 mm de diâmetro e 10,0 mm de comprimento, soldado a um contato elétrico de cobre e envolvido por resina de poliéster pré-catalisada, conforme procedimento descrito anteriormente.

Eletrodo C

Foi construído conforme procedimento descrito por Almeida e colaboradores [46], o qual consistia em fundir grânulos de estanho Merck (99,963%) em um tubo Pirex com de 11,0 mm de diâmetro interno e cerca de 10 mm de comprimento. Após esfriamento, o cilindro de estanho fundido era retirado do tubo Pirex e envolvido por resina de poliéster pré-catalisada, conforme procedimento descrito anteriormente.

A construção desse eletrodo (ver detalhe na figura 1) visou disponibilizar uma área maior para ocorrência dos processos eletroquímicos de redução de perclorato e, portanto, gerar maior concentração de cloreto na solução, além de permitir a verificação de possíveis variações na cinética e/ou potencial do processo em relação à referência [46], cujos resultados buscava-se reproduzir.

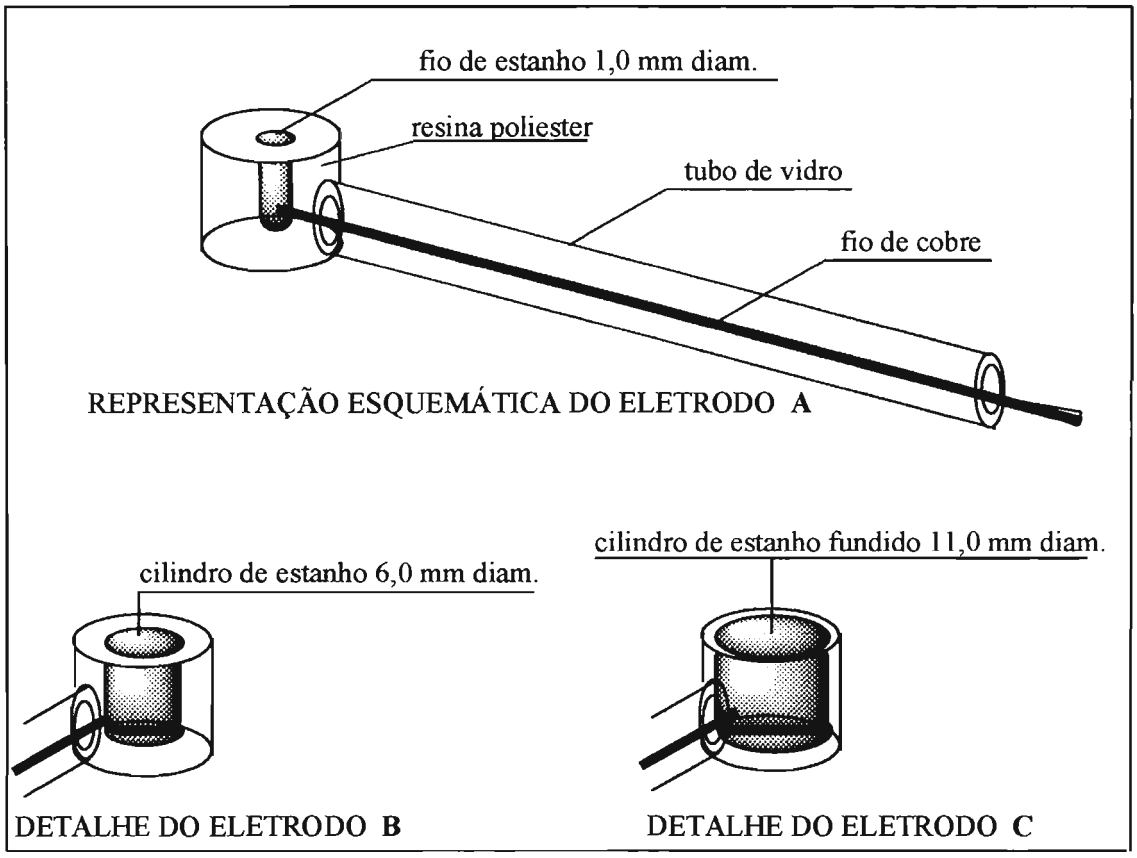


Figura 1: Representação esquemática dos eletrodos de trabalho.

2.1.2 – ELETRODOS DE REFERÊNCIA

a) Eletrodos de Hg/Hg_2SO_4

Para as medições na faixa de pH entre 4,0 e 11,0 foram utilizados dois eletrodos de referência do tipo Hg/Hg_2SO_4, cujos eletrólitos de preenchimento original - solução saturada de K_2SO_4 - foram substituídos por solução saturada de Na_2SO_4, em função da possibilidade de contato, por difusão, dos íons ClO_4^- contidos na solução de trabalho ($NaClO_4$ 0,5 mol L^{-1}) com íons K^+ do eletrólito de preenchimento. Isso causaria a precipitação de $KClO_4$ (pouco solúvel), com o conseqüente entupimento da placa de vidro sinterizado ("frita") que encerra o compartimento do eletrólito de preenchimento

do eletrodo de referência. Foi utilizado um eletrodo em conjunto com o eletrodo de trabalho (A) e o outro em conjunto com um eletrodo seletivo e um multímetro digital para acompanhamento da formação de cloreto.

b) Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH)

Construiu-se um ERH, conforme procedimento descrito na referência [46], para ser utilizado em conjunto com os eletrodos B e C, com o objetivo principal de obter reprodutibilidade das condições operacionais e resultados mencionados na literatura [46]. Além disso, esse tipo de eletrodo contorna problemas associados a potencial de junção. Um fio de platina de 20,0 mm de comprimento foi soldado a um fio de cobre e preso ao interior de um tubo de vidro de 5,0 mm de diâmetro e cerca de 100 mm de comprimento, por meio de um estrangulamento por fusão do vidro na altura da solda que unia o fio de platina e de cobre, de modo a formar um compartimento extra, de cerca de 25 mm de comprimento, no tubo de vidro (Figura 2). A seguir, platinizou-se a parte do fio de platina desse compartimento, utilizando-se solução 2,0% de ácido cloroplatínico em ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1} e uma fonte de corrente contínua, conforme procedimento descrito em [5]. O eletrodo assim formado, após o compartimento do fio de platina platinizada ser preenchido com o eletrólito suporte, era mergulhado na solução de trabalho e catodizado com uma fonte de corrente contínua, visando gerar hidrogênio no interior do compartimento, de forma que a disposição do fio de platina platinizado fosse tal que aproximadamente metade de seu comprimento estivesse inserida na atmosfera de hidrogênio e a outra metade no eletrólito suporte (Figura 2).

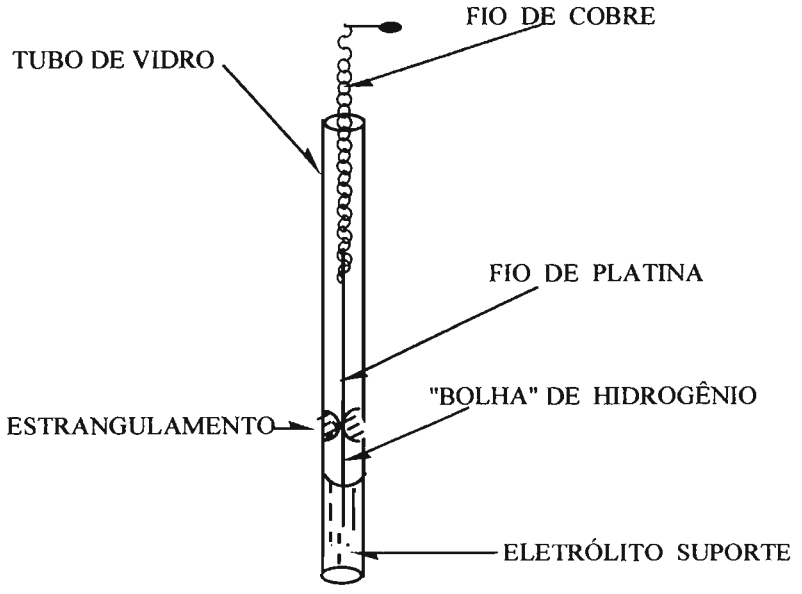


Figura 2: Representação esquemática do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) construído.

Procedeu-se, visando determinar a estabilidade do ERH construído, a diversos ensaios nos quais a diferença de potencial entre esse eletrodo e o eletrodo de referência de Hg/Hg_2SO_4 mergulhados em soluções de $NaClO_4$ 0,5 mol L^{-1} (solução de trabalho padrão), com diferentes valores de pH era medida durante tempo suficiente para constatar-se a estabilização dos valores lidos. Pôde-se observar, a partir dos ensaios exaustivamente repetidos, que os valores de diferença de potencial medidos entre pH 1,0 e 11,0 apresentavam reprodutibilidade confiável (-0,731 V em pH 1,0; -1,431 V em pH 4,0; -1,471 V em pH 7,0 e –1,531 V em pH 11,0). Não foram encontrados na literatura estudos que justifiquem os valores acima.

Todos os valores de potencial constantes na presente dissertação referem-se ao ERH imerso na mesma solução do eletrodo de trabalho, exceto quando outro eletrodo de referência for mencionado.

2.1.3 – ELETRODO AUXILIAR

Consiste em mola helicoidal com cerca de 10 mm de comprimento e 5,0 mm de diâmetro que foi formada a partir de um fio de platina platinizada de

cerca de 100 mm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro, com uma das extremidades soldada a um fio de cobre de cerca de 120 mm. A referida mola é inserida no compartimento do contra-eletrodo que, tendo sua outra extremidade guarnecida por uma placa de vidro sinterizado ("frita"), é preenchido com a solução de trabalho ($NaClO_4$ 0,5 mol L^{-1}).

2.1.4 – ELETRODOS SELETIVOS PARA CLORETO

2.1.4.1 – ELETRODO NÃO COMERCIAL

Para fins de acompanhar a formação de cloreto decorrente da redução de íons ClO_4^- através da observação da variação da diferença de potencial entre um eletrodo seletivo e os eletrodos de referência, construiu-se, por adaptação das instruções contidas em [5], um eletrodo íon seletivo que era constituído por um fio de prata recoberto eletroquimicamente pelo sal cloreto de prata. O equilíbrio

$$AgCl_{(s)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)} \qquad E^o = 0{,}22\ V$$

é perturbado pela variação da atividade dos íons cloreto e o potencial da superfície recoberta pelo sal varia segundo a equação de Nernst:

$$E = E^o_{AgCl/Ag} - (RT/F)\ln a_{Cl^-}$$

Quanto maior for, portanto, a atividade dos íons cloreto na solução de trabalho, menor será o potencial do eletrodo seletivo de cloreto e maior será a diferença de potencial entre este e o eletrodo de referência, cujo potencial é praticamente constante. Os valores de diferença de potencial obtidos serão utilizados para avaliar a concentração de cloreto na solução de trabalho, a

partir de curva de calibração elaborada para esse fim usando soluções de concentração de cloreto conhecidas.

O procedimento para construção do eletrodo seletivo para cloreto, adaptado da referência [5], consiste em limpar um fio de prata com ácido nítrico 3,0 mol L^{-1}, enxaguando-o abundantemente em seguida com água deionizada. O fio de prata livre de impurezas é então parcialmente introduzido em uma solução de HCl ou KCl 0,1 mol L^{-1} e conectado, pela extremidade seca, ao ânodo de uma fonte de corrente contínua cujo cátodo está conectado a um eletrodo de platina que se encontra parcialmente imerso em outra solução eletrolítica. As duas soluções são conectadas por uma ponte salina. O recobrimento do fio de prata com cloreto de prata ocorre pela passagem de densidade corrente anódica de 0,4 mA/cm^2, durante 30 minutos. Após cuidadosa lavagem, o eletrodo era deixado em repouso (envelhecendo) durante dois dias em solução saturada de AgCl.

2.1.4.2 - ELETRODO COMERCIAL

A utilização do eletrodo seletivo para cloreto mencionado no item 2.1.4.1 foi abandonada em virtude das constantes oscilações dos valores medidos. Atribui-se tais oscilações a efeitos de indução causados pelo campo elétrico gerado pela passagem de corrente elétrica na superfície do eletrodo de trabalho [88,89] e, também, à dissolução do AgCl (K_{ps} = 1,8 x 10^{-10}) eletrodepositado no fio de prata, quando imerso na solução de trabalho que inicialmente não contém íons cloreto (detalhes nas pgs. 50 e 51). Em razão disso foi adquirido um eletrodo íon seletivo com membrana de estado sólido.

No eletrodo seletivo com membrana de estado sólido a condução através da membrana é principalmente iônica, sendo conseqüência da existência de defeitos pontuais intrínsecos da rede cristalina ou de defeitos introduzidos por dopagem em posições intersticiais que alteram a estrutura do sólido [4]. Quando a membrana está mergulhada em uma solução contendo

cloreto, aparece um potencial elétrico cuja intensidade depende da concentração dos íons cloreto. Esse potencial constitui a resposta do eletrodo.

Especificações:

Faixa de concentração.....5,0 x 10^{-5} até 1,0 mol L^{-1}

Faixa de pH.....0,0 até 14,0

Faixa de Temperatura.....0 até 70ºC

Resposta por década.....entre 54 e 59 mV

Resistência da membrana.....<0,2 MΩ

Embora o limite de detecção de cloreto pelo eletrodo seletivo, conforme especificado pelo fabricante, fosse de 5,0 x 10^{-5} mol L^{-1}, foi realizada uma série de medições, em triplicata, inclusive em soluções de concentração menor, nas quais utilizou-se o mencionado eletrodo *versus* um eletrodo de referência de Hg/Hg_2SO_4 para determinar a variação da diferença de potencial em função da concentração de cloreto em solução de perclorato de sódio 0,5 mol L^{-1}, ou seja, a solução de trabalho utilizada no presente estudo. Para tanto, foram preparadas 11 soluções, cuja faixa de concentração de cloreto era entre 1,0 x 10^{-6} mol L^{-1} e 1,0 x 10^{-3} mol L^{-1} ($-6,0 < \log [Cl^-] < -3,0$).

As respostas do eletrodo apresentaram regularidade, principalmente nas medições feitas nas soluções com concentrações de cloreto maiores ou iguais a 3,9 x 10^{-6} mol L^{-1} ($\log [Cl-] \geq -5,4$), conforme pode ser observado na Tabela 1.

TABELA 1: Respostas do eletrodo seletivo para cloreto Analyon CL-651 (*versus* eletrodo de referência Hg/Hg_2SO_4) à variação de concentração de cloreto de soluções padrão, sob agitação.

Log [Cl^-] mol/L	MEDIÇÕES EM pH 1,0			MEDIÇÕES EM pH 4,0		
	1ª. ΔE (mV)	2ª. ΔE (mV)	3ª. ΔE (mV)	1ª. ΔE (mV)	2ª. ΔE (mV)	3ª. ΔE (mV)
-6,0	-155	-156	-157	-143	-149	-153
-5,7	-159	-159	-157	-146	-151	-151
-5,4	-160	-160	-160	-150	-153	-153
-5,1	-164	-163	-163	-154	-156	-157
-4,8	-167	-167	-167	-160	-159	-160
-4,5	-174	-174	-173	-165	-163	-165
-4,2	-185	-184	-183	-171	-170	-173
-3,9	-197	-197	-196	-187	-187	-187
-3,6	-210	-216	-211	-204	-205	-203
-3,3	-227	-230	-226	-220	-220	-220
-3,0	-244	-247	-244	-237	-240	-240

Além da regularidade apresentada na Tabela 1, observou-se que as respostas do eletrodo seletivo apresentaram razoável linearidade na variação da diferença de potencial em função do log da concentração de cloreto, sendo que o coeficiente angular para concentrações entre $6,3 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} ($-4.2 < \log [Cl^-] < -3,0$), intervalo abrangido na faixa de concentrações especificada pelo fabricante, foi de 50 mV dec^{-1} para as soluções de pH 1,0 e de 57 mV dec^{-1} para pH 4,0 (Figura 3 – parte B), valores aproximadamente concordantes com as especificações (ver página 32).

No gráfico da figura 3 pode ser observado também que, embora não abrangidas pela faixa de concentrações ideais de trabalho, as medições efetuadas com as soluções do intervalo de concentrações de cloreto de 5,0 x 10^{-6} mol L^{-1} a 6,3 x 10^{-5} mol L^{-1} (-5,3 < log [Cl^-] < -4,2) produziram regularidade de respostas e alguma linearidade, apesar de apresentar um coeficiente angular menor (Figura 3 - parte A). Como os valores de concentração de cloreto decorrentes da redução de perclorato detectados no presente estudo encontravam-se nesse intervalo, decidiu-se utilizar as retas dele decorrentes, para a determinação de cloreto nos ensaios de rotina.

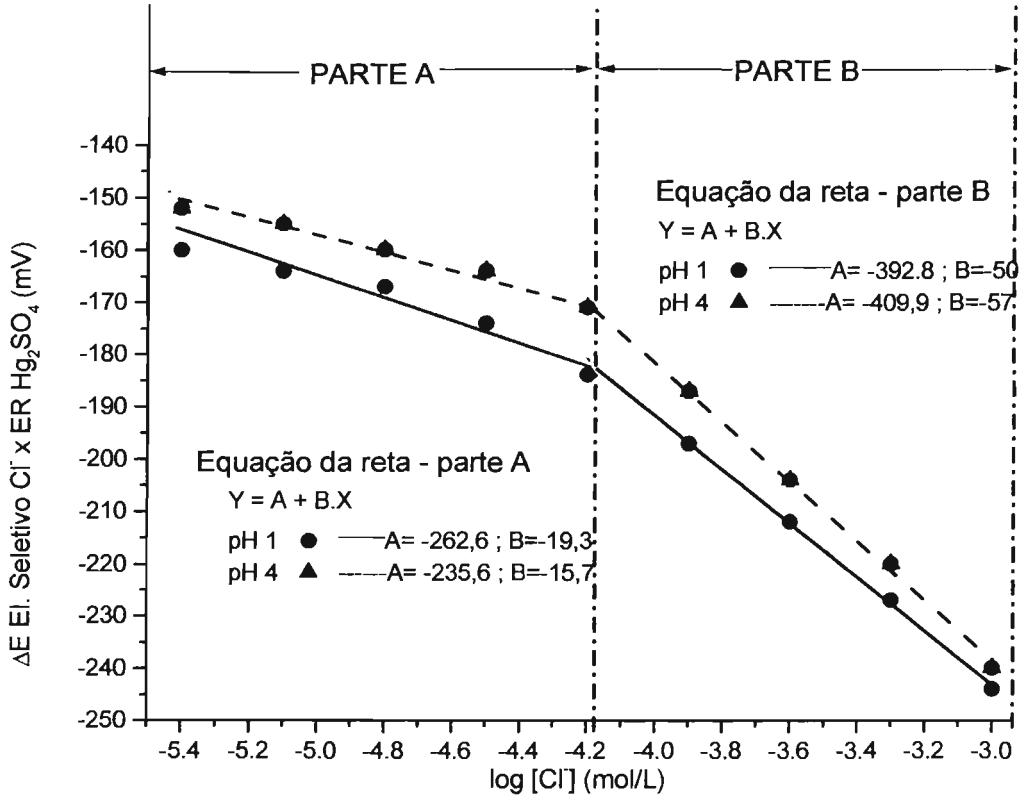
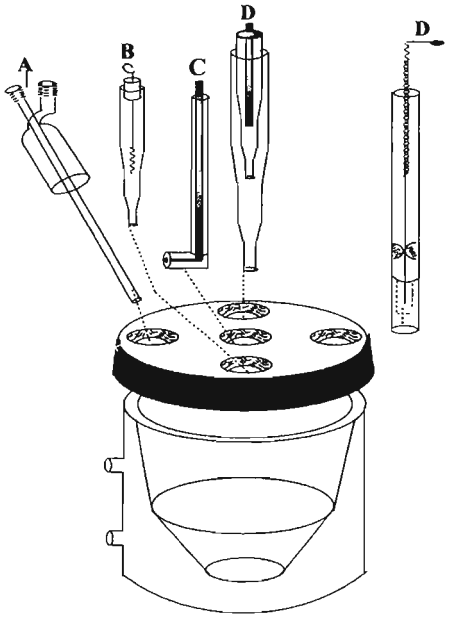


Figura 3: Representação gráfica das respostas do eletrodo seletivo de cloreto marca Analyon, modelo Cl-651, à variação da concentração de cloreto. Parte A: Respostas para soluções de concentração inferior à faixa de especificações do fabricante. Parte B: Respostas para soluções de concentração abrangida pela faixa de especificações do fabricante. Medição feita em triplicata e sob agitação.

2.1.5 – CÉLULA ELETROQUÍMICA

Célula convencional com corpo de vidro em forma de "V" de 100 mL de capacidade, munida de camisa de termostatização, cuja tampa era dotada de 5 furos para adaptação dos diversos componentes da célula (Figura 4).



A - BORBULHADOR
B - CONTRA-ELETRODO
C - ELETRODO DE TRABALHO
D - ELETRODO DE REFERÊNCIA DE Hg/Hg_2SO_4 ou ERH

Figura 4: Representação da célula eletroquímica utilizada para os processos de rotina.

2.1.6 – SISTEMA ELETROQUÍMICO DE MEDIDAS

Para gerar as perturbações e efetuar as medições potenciostáticas e potenciodinâmicas foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT20 acoplado a um microcomputador dotado de software fornecido pelo fabricante que efetua os registros gráficos e armazena os dados gerados durante a perturbação.

2.1.7 – OUTROS DISPOSITIVOS

a) MULTÍMETRO DIGITAL ICEL, modelo MD-5660C, utilizado para testes *ex situ* da estabilidade do eletrodo reversível de hidrogênio *versus* eletrodo de referência de Hg/Hg_2SO_4 e inicialmente, para acompanhamento *in situ* da formação de cloreto na solução de trabalho, por meio do acompanhamento da variação da diferença de potencial entre este e um eletrodo de referência de Hg/Hg_2SO_4 imerso na mesma solução.

b) MEDIDOR DE pH ORION modelo 410A com precisão de 0,01.

c) AQUECEDOR AGITADOR MAGNÉTICO FISATOM, modelo 752A, utilizado para os ensaios sob agitação.

d) APARELHO DE BANHO CIRCULADOR NESLAB, modelo RTE-101, faixa de trabalho de –12 °C a 130 °C, faixa de estabilização 0,03 °C, utilizado para variação e controle de temperatura das soluções de trabalho.

e) FONTE DE CORRENTE CONTÍNUA LEADER, modelo 164A, utilizada para platinizar o fio de platina do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), gerar hidrogênio no ERH na solução de trabalho e depositar eletroquimicamente AgCl sobre fio de prata na construção do eletrodo íon seletivo para cloreto.

f) BALANÇA ANALÍTICA HANGPING, modelo FA2004, precisão 0,001g, utilizada na pesagem dos sais para preparo das diversas soluções necessárias ao estudo em curso.

2.2 – EQUIPAMENTOS E DISPOSITIVOS UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DE ESPECTROS *IN SITU* E *EX SITU*

2.2.1 – APARELHO PARA OBTENÇÃO DE ESPECTROS RAMAN

Microscópio Renishaw System 3000, acoplado a um microscópio metalúrgico Olympus BH2-UMA com detector CCD Wright 600x400 pixels, refrigerado termoeletricamente. Os espectros foram obtidos usando a linha em 632,8 nm de um laser de He-Ne (Spectra Physics modelo 127) e em 514,5 nm de um laser de Ar^+ (Ohmnichrome modelo 543R-AP-A01).

2.2.2 – APARELHO PARA OBTENÇÃO DE ESPECTROS NO INFRAVERMELHO

Um espectrômetro BOMEM MB-100 foi utilizado para a obtenção de espectros por absorbância. Para a obtenção de espectros por reflectância, foi utilizado um acessório de reflectância Specac Silver Gate Reflection ATR System, munido de cristal de germânio (uma única reflexão).

2.2.3 – SISTEMA ELETROQUÍMICO

a) CÉLULA ELETROQUÍMICA

Célula moldada em *Teflon®* com 35,0 mm de diâmetro interno e 10,0 mm de altura, dotada de um orifício com rosca para adaptação do eletrodo de trabalho, um pequeno orifício para introdução do contra eletrodo e calha apropriada para adaptação do eletrodo de referência (Figuras 5 e 6).

b) ELETRODO DE TRABALHO

Cilindro de estanho Goodfellow, 99,999%, com 30,0 mm de comprimento e 6,0 mm de diâmetro que teve cerca de 15 mm de seu comprimento envolto por resina pré-catalisada, na qual, após a secagem de desmoldagem, foi confeccionada rosca para adaptação ao fundo do corpo da célula de *Teflon®* (Figuras 5 e 6).

c) ELETRODO DE REFERÊNCIA

Eletrodo de Ag/AgCl inserido em corpo de vidro preenchido com solução saturada de KCl. A solução de preenchimento não entra em contato com a solução de trabalho em função da característica do corpo de vidro, em cujo fundo foi soldado um fio de platina que faz contato entre as soluções, permitindo apenas que ocorra troca iônica (Figuras 5 e 6).

d) CONTRA ELETRODO

Fio de platina platinizada com 1,0 mm de diâmetro e 30,0 mm de comprimento que atravessa o corpo da célula de *Teflon®* (Figuras 5 e 6).

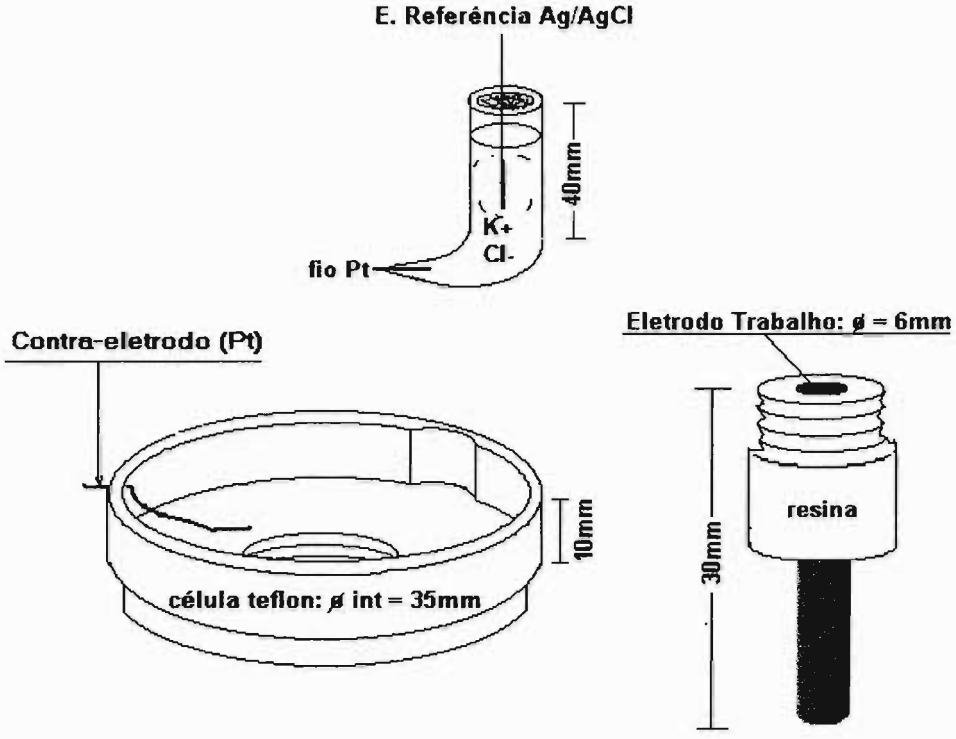


Figura 5: Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada para aquisição de espectros Raman *in situ*.

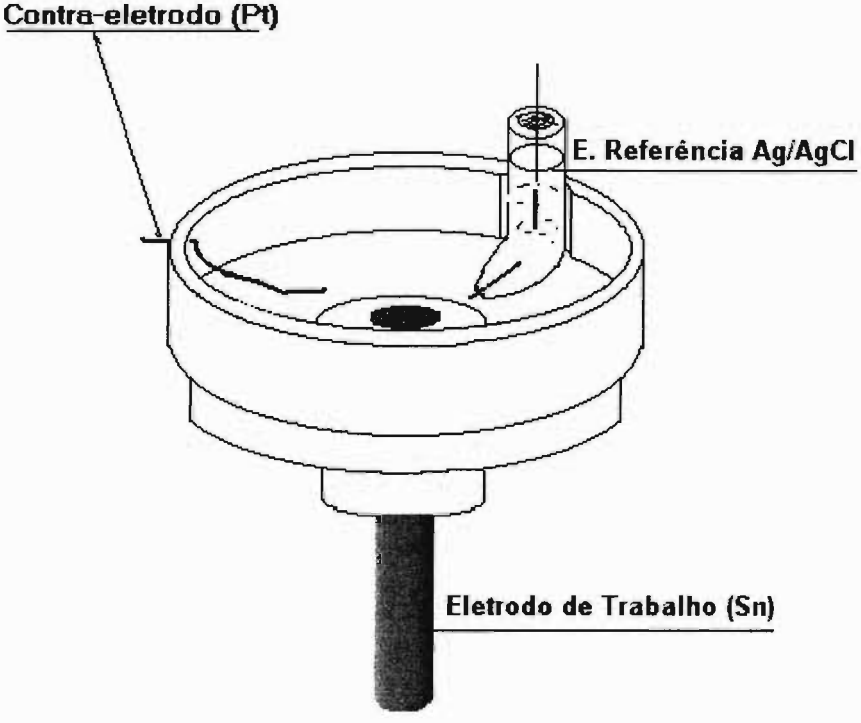


Figura 6: Célula eletroquímica para aquisição dos espectros Raman *in situ*, depois de montada.

e) POTENCIOSTATO

EG&G, modelo PAR 263A (*Princeton Applied Research*), utilizado para gerar as variações de potencial do processo.

2.3 – EQUIPAMENTOS E DISPOSITIVOS UTILIZADOS PARA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SAL SnCl(OH)

Com fins de confirmar ou refutar a hipótese de mecanismo para redução do perclorato sugerida por Almeida e colaboradores [46], descrita no item 1.2.1, a partir do 4º parágrafo da página 14, procedeu-se à síntese do sal cloreto básico de estanho do qual obteve-se o espectro Raman e no infravermelho. Pretendeu-se, com os referidos espectros, produzir dados que permitissem comparar com os espectros a serem obtidos *in situ* e *ex situ*, da superfície do eletrodo de trabalho, decorrente dos procedimentos eletroquímicos deste, em meio perclorato. Caso se identifique nestes espectros bandas que coincidam com as obtidas no espectro do sal, a hipótese sugerida na referência [46] estaria confirmada.

A síntese a partir da hidrólise do $SnCl_2.H_2O$ foi baseada em procedimento relatado por Randall e Murakami [90]. O composto foi caracterizado espectroscopicamente com os dispositivos descritos nos itens 2.2.1 e 2.2.2.

a) CENTRÍFUGADORA EXCELSA BABY I

FANEM, modelo 206, utilizada para decantação da suspensão formada pela hidrólise do sal $SnCl_2.H_2O$ para fins de preparo do sal cloreto básico de estanho SnCl(OH).

b) APARELHO DIGITAL PARA DETERMINAÇÃO DE PONTO DE FUSÃO

ELECTROTHERMAL, modelo IA9100, utilizado na tentativa de determinar o ponto de fusão do sal cloreto básico de estanho [SnCl(OH)] produzido a partir da hidrólise do $SnCl_2.H_2O$, para fins de complementar a caracterização da referida substância.

c) ELETRODO DE PASTA DE CARBONO

Para obtenção de perfil voltamétrico do composto sintetizado, optou-se pelo uso de eletrodo de pasta de carbono. Este eletrodo é constituído de uma pasta de grafite e parafina que, previamente liquefeita por aquecimento, é esfriada ao ar e, conseqüentemente, solidificada em torno da ponta de um fio de cobre de 2,0 mm de diâmetro [91].

2.4 – REAGENTES E SOLUÇÕES

a) ÁGUA

A água utilizada para preparar as soluções foi destilada e posteriormente purificada/deionizada em dispositivo Milli-Q, o que equivale à tripla destilação da mesma.

b) PERCLORATO DE SÓDIO

Foi utilizado perclorato de sódio Merck, de grau analítico, 99,988%, com o qual foram preparadas soluções de concentração 0,5 mol L^{-1}. Conforme especificado na embalagem, o teor de cloreto no sal utilizado é menor ou igual a 0,002%.

c) ÁCIDO PERCLÓRICO

Foi utilizado ácido perclórico Merck, 11,7 mol L^{-1}, de grau analítico, 99,993%, para reduzir o pH das soluções de trabalho para os valores 4,0 e 1,0. Conforme especificado na embalagem, o teor de cloreto no ácido utilizado é menor ou igual a 0,001%.

d) HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Foi utilizado hidróxido de sódio de procedência Merck, de grau analítico, 99-100%, para preparar solução 0,5 mol L^{-1}, com o objetivo de corrigir e/ou aumentar o pH da solução de trabalho para 9,0, 11,0 ou 12,0 nos ensaios realizados em meio básico.

e) NITROGÊNIO

Nitrogênio, 99,996%, super seco, fornecido pela White Martins.

f) CLORETO DE SÓDIO

Cloreto de sódio Merck, grau analítico, 99,97%, foi usado na preparação de soluções padrão de diversas concentrações de cloreto, para elaboração de curva de calibração de variação da diferença de potencial (seletivo *x* eletrodo de referência) *versus* log [Cl^-].

g) SULFATO DE SÓDIO

Sulfato de sódio Merck, de grau analítico, 99,99%, foi usado na preparação de solução saturada que substituiu o eletrólito de preenchimento dos eletrodos de referência de Hg/Hg_2SO_4 utilizados neste estudo.

h) CLORETO DE ESTANHO DIHIDRATADO

Cloreto de estanho dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$) Merck, grau analítico, 99,92%, foi usado para preparar o sal cloreto básico de estanho para obtenção dos respectivos espectros de absorção no infravermelho e Raman visando a caracterização espectroscópica dos possíveis intermediários no mecanismo da reação de redução de perclorato.

2.5 – PROCEDIMENTO

2.5.1 – PRÉ-TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE TRABALHO

2.5.1.1 – LIXAMENTO

Os processos eletroquímicos que ocorrem na superfície dos eletrodos sólidos são influenciados pela sua morfologia e, assim, superfícies diferentes, embora do mesmo material, fornecem diferentes respostas às mesmas perturbações [70]. Almeida e colaboradores [46] e Bonilla [71], durante estudo do comportamento de estanho em meio ácido cítrico [46] e de bicarbonato de sódio [71], testaram vários métodos para limpeza da superfície do estanho, dentre eles, polimento com lixa, polimento com alumina, ataque químico com HCl, água oxigenada ou ácido nítrico . Segundo os autores [46,71], o método mais eficiente e também o de maior simplicidade é o que consiste em lixamento com movimentos suaves, regulares e perpendiculares entre si, utilizando lixa de carbeto de silício de granulação 600 mesh, sob fluxo de água e leve pressão, para evitar deformações plásticas por amassamento e altas temperaturas geradas no atrito. Aplicou-se, portanto, esse procedimento, sendo que após cada lixamento, o eletrodo foi lavado com água tridestilada (Milli-Q).

2.5.1.2 – TRATAMENTO ELETROQUÍMICO

Objetivando determinar o potencial de catodização mais adequado para a redução eletroquímica de eventuais óxidos superficiais formados por oxidação do metal ao ar, após cada lixamento procedia-se a diversos ensaios nos quais variava-se o potencial de catodização do eletrodo de trabalho o qual era aplicado durante o intervalo de tempo fixo em 300 segundos. Decorrido o

tempo de catodização no potencial escolhido, era feita uma varredura triangular com sentido inicial anódico, a 100 mV/s, na faixa que permitisse visualizar os principais picos de oxidação e redução do estanho. Uma vez repetidos os ensaios um número de vezes suficiente para verificação de reprodutibilidade, pôde-se avaliar qual potencial de catodização produzia um perfil voltamétrico com picos catódicos e anódicos melhor definidos.

Com os mesmos objetivos mencionados no parágrafo anterior e por procedimentos semelhantes, procedeu-se a novos ensaios nos quais fixou-se o potencial de catodização no valor mais adequado, determinado anteriormente e variou-se o tempo de catodização que foi de 60 s, 300 s, 600 s, 900 s e 1800 s.

A partir da análise dos perfis voltamétricos obtidos nos ensaios, optou-se por aplicar ao eletrodo de trabalho um pré-tratamento que consistia em catodizá-lo no potencial –1,5 V (ERH), durante o tempo de 60 segundos, porque foi esse procedimento que produziu melhor definição dos picos e melhor relação potencial/corrente (E/I) além da necessária estabilidade de resposta eletroquímica.

Os ensaios para determinação dos valores mais adequados de potencial de catodização foram repetidos para todos os valores de pH empregados.

2.5.2 – PROCEDIMENTO ELETROQUÍMICO

Após o pré-tratamento descrito em 2.5.1.1, o eletrodo era colocado na célula eletroquímica, contendo 50,0 mL de solução de perclorato de sódio 0,5 mol/L. Montada a célula conforme esquematizado na figura 4, era iniciado o borbulhamento de nitrogênio na solução para desaeração por cerca de 10 minutos, após o que era aplicado o tratamento eletroquímico descrito em 2.5.1.2 (catodização) que, conforme descrito, visava conseguir reprodutibilidade das superfícies.

Foram realizados diversos ensaios, por métodos potenciodinâmicos e por métodos potenciostáticos, na faixa de temperatura de 10 °C a 70 °C.

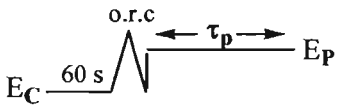
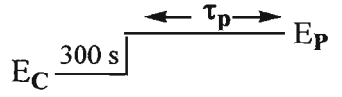
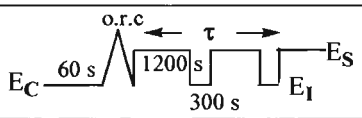
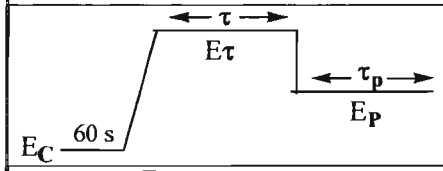
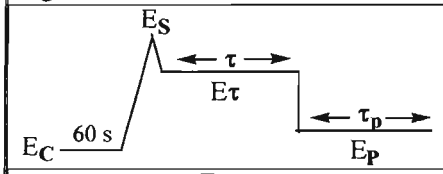
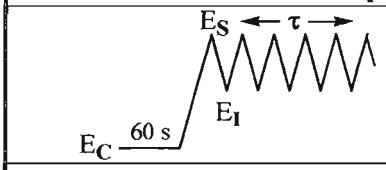
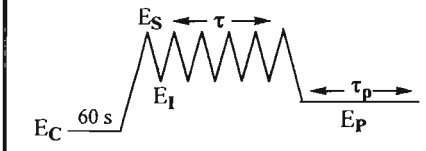
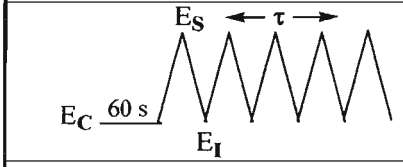
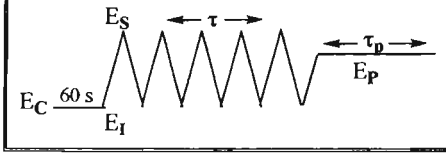
Nos ensaios potenciodinâmicos, utilizou-se a técnica de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 100 mV/s (exceto quando citado outro valor), potencial de corte catódico limitado ao valor utilizado para a catodização e potencial de corte anódico limitado pela região que antecede à de desprendimento de oxigênio, para as soluções de pH 4,0 ou maior. Para os ensaios em pH 1,0, o potencial de corte anódico foi limitado por pequena incursão na região de dissolução ativa do metal.

Nos ensaios potenciostáticos visou-se determinar potenciais nos quais a formação de Cl^- e, portanto, a redução de íons ClO_4^-, era mais intensa. Para tanto, baseando-se na análise dos perfis potenciométricos dos ensaios potenciodinâmicos e nos valores encontrados na literatura [46, 71], procedeu-se a realização de experimentos a potencial constante, com valores de potencial entre -1,25 V e –0,25 V (ERH) mantidos entre 2,0 e 9,0 horas. O tempo mínimo foi estabelecido com base no trabalho realizado por Almeida e colaboradores [46], no qual foi observado que após 80,0 minutos a concentração de cloreto permanecia constante.

Antes e depois de cada ensaio, procedia-se à obtenção de um perfil potenciométrico, à velocidade de 100 mV/s e potenciais de corte catódico e anódico limitados aos potenciais descritos acima, para comparação com perfis tomados por padrão. Com este procedimento era possível avaliar as eventuais alterações da superfície do eletrodo de trabalho decorrentes do ensaio eletroquímico. Outro procedimento padrão que precedia os ensaios consistia em ativar a superfície do eletrodo de trabalho com a execução de 5 a 10 ciclos de oxidação e redução (o.r.c.) com a mesma velocidade e limites de potenciais acima mencionados.

Na Tabela 2 a seguir estão representados, resumidamente, os procedimentos eletroquímicos executados no presente estudo.

TABELA 2: Procedimentos eletroquímicos executados: (τ) duração da perturbação; ($E\tau$) valor de potencial durante a perturbação; (E_S) valor superior de potencial durante a perturbação; (E_I) valor inferior de potencial durante a perturbação; (τ_P) duração da polarização; (E_P) valor de potencial de polarização; (E_C) potencial de catodização (pré-tratamento).

PROGRAMA DE PERTURBAÇÃO	pH	τ (s)	$E\tau$ (V)	E_I/E_S (V/V)	Num. ciclos	τ_P (h)	E_P (V)	T (°C)
	1; 4; 7; 9; 11	-	-	-	-	1,5 a 9,0	-0,20 a -1,25	10 20 25 30 35 70
	1; 4; 7	-	-	-	-	2,0 a 4,0	-0,45 a -0,85	25
	1	14400	-	-1,2 / -0,65	-	-	-	25
	4	120 a 300	0,07 0,15 0,30 0,50	-	-	4,0	-0,75	25
	4	300	0.04	0,15	-	4,0	-0,75	25
	4	300 a 1800	-	-0,07/0,60 0,00/0,30 0,01/0,15 0,02/0,07 0,03/0,15	1120 a 90000	-	-	25
	4	300 a 1800	-	-0,07/0,60 0,00/0,30 0,01/0,15 0,02/0,07 0,03/0,15	1120 a 90000	4,0	-0,75	25
	1 e 4	360 a 9300	-	-0,40/0,60 -0,75/0,80 -1,3/0,30 -1,3/0,40 -1,3/0,50	300 a 22785	-	-	25
	4	360 a 9300	-	-0,40/0,60 -0,75/0,80 -1,3/0,30 -1,3/0,40 -1,3/0,50	300 a 22785	4,0	-0,75	25

2.5.3 – PROCEDIMENTO QUÍMICO

a) – REDUÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO DE TRABALHO

Foi utilizado ácido perclórico Merck, 11,7 mol L^{-1}, para diminuir o pH da solução de trabalho. Conforme especificado na embalagem, o teor de cloreto no ácido utilizado é menor ou igual a 0,001% (g/g). A concentração de cloreto inicial na solução de trabalho foi verificada com o eletrodo seletivo para cloreto, antes de cada ensaio.

b) – AUMENTO DO pH DA SOLUÇÃO DE TRABALHO

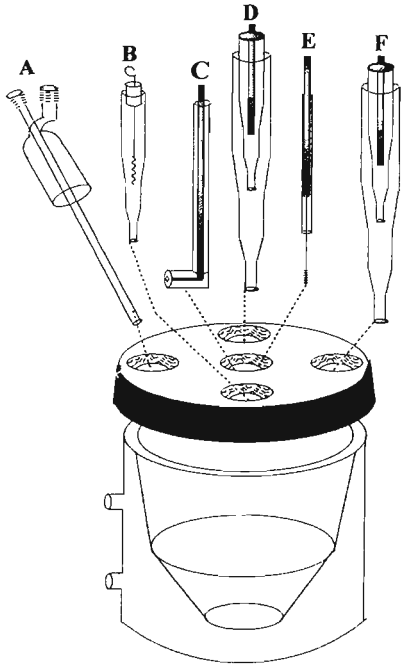
Utilizada solução de hidróxido de sódio 0,5 mol L^{-1} para aumentar o pH das soluções de trabalho para os ensaios realizados com valores de pH 9,0 e 11,0. A realização dos ensaios mencionados visou obter dados de redução de perclorato que confirmassem os resultados obtidos na referência [46].

2.5.4 – DETERMINAÇÃO DE CLORETO NA SOLUÇÃO DE TRABALHO

Conforme mencionado nos itens 2.4.2 e 2.4.3, foi empregado o sal perclorato de sódio e ácido perclórico, para, respectivamente, compor e acidificar as soluções de trabalho. Segundo especificado nas embalagens dos respectivos produtos, o teor de cloreto é menor ou igual a 0,002% (g/g) para o sal e é menor ou igual a 0,001% (g/g) para o ácido. Conforme pode ser observado, uma eventual concentração inicial de cloreto na solução de trabalho em função do teor de cloreto declarado na embalagem do sal $NaClO_4.H_2O$ utilizado para preparar as soluções 0,5 mol L^{-1}, ou seja, 0,002%, produziria uma concentração em torno de 3,9 x 10^{-5} mol L^{-1} de cloreto em soluções recém

preparadas, se for considerado o valor máximo. Para fins de descartar a possibilidade de erros na determinação de cloreto causados pela contaminação inicial da solução, o controle da formação de cloreto decorrente da redução de perclorato foi feito por meio de medições da variação da diferença de potencial entre o eletrodo seletivo e o eletrodo de referência, na solução de trabalho, antes e após cada ensaio.

O eletrodo íon seletivo para cloreto descrito no item 2.1.4.1, construído artesanalmente, foi planejado e utilizado, a princípio, para acompanhar *in situ* a variação da concentração de cloreto na solução de trabalho. Para tanto era imerso na solução juntamente com o eletrodo de trabalho, ao qual era previamente unido por meio de anel elástico, de forma que ficasse a cerca de 1,0 mm de distância da superfície de estanho. A variação de potencial do eletrodo seletivo era acompanhada por um segundo eletrodo de referência de Hg/Hg_2SO_4 posicionado na mesma célula eletroquímica (Figuras 7 e 8). O objetivo era detectar o cloreto formado durante os ensaios, na região onde a concentração era maior, ou seja, próximo à camada de difusão.



A - BORBULHADOR
B - CONTRA-ELETRODO
C - ELETRODO DE TRABALHO
D - ELETRODO DE REFERÊNCIA 1
E - ELETRODO PRATA/CLORETO DE PRATA
F - ELETRODO DE REFERÊNCIA 2

Figura 7: Representação esquemática da montagem dos eletrodos para acompanhamento da formação de cloreto *in situ* . O dispositivo A conecta-se ao cilindro de N_2; os eletrodos B, C e D conectam-se ao potenciostato enquanto que E e F conectam-se a um multímetro digital.

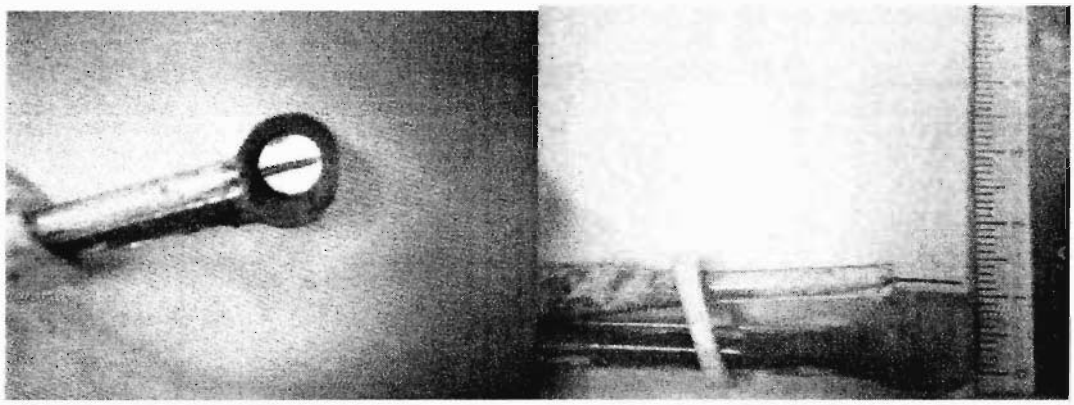


Figura 8: fotos do posicionamento do eletrodo íon seletivo em relação ao eletrodo de trabalho, para acompanhamento da formação de cloreto *in situ*.

A forma de utilização do eletrodo seletivo para cloreto como descrita foi abandonada em virtude das constantes oscilações dos valores medidos. Atribui-se tal fato a efeitos de indução causados pelo campo elétrico gerado pela passagem de corrente elétrica na superfície do eletrodo de trabalho [88,89] e, também, à dissolução do sal AgCl (K_{ps} = 1,8 x 10^{-10}) eletrodepositado no fio de prata, quando imerso na solução de trabalho que inicialmente não contém cloreto.

Os efeitos da indução foram comprovados durante ensaios nos quais deslocava-se o eletrodo seletivo da posição original para outras posições dentro da célula enquanto o eletrodo de trabalho era submetido a um potencial suficientemente negativo para produzir forte desprendimento de H_2, ou seja, durante passagem de corrente elétrica constante pela superfície do eletrodo de trabalho. Para cada nova posição do eletrodo seletivo era medida a diferença de potencial em relação ao eletrodo de referência de Hg/Hg_2SO_4. Constatou-se que o potencial do eletrodo seletivo variava significativamente para mais ou para menos em função da posição na célula e em função da distância deste em

relação ao eletrodo de trabalho, o que é característico de efeitos induzidos por campo eletromagnético [88,89].

Os efeitos da dissolução do sal AgCl eletrodepositado no fio de prata, quando imerso em soluções isentas de cloreto, foram comprovados pelo registro da queda da diferença de potencial entre o eletrodo seletivo e o eletrodo de referência em função do tempo (Figura 9).

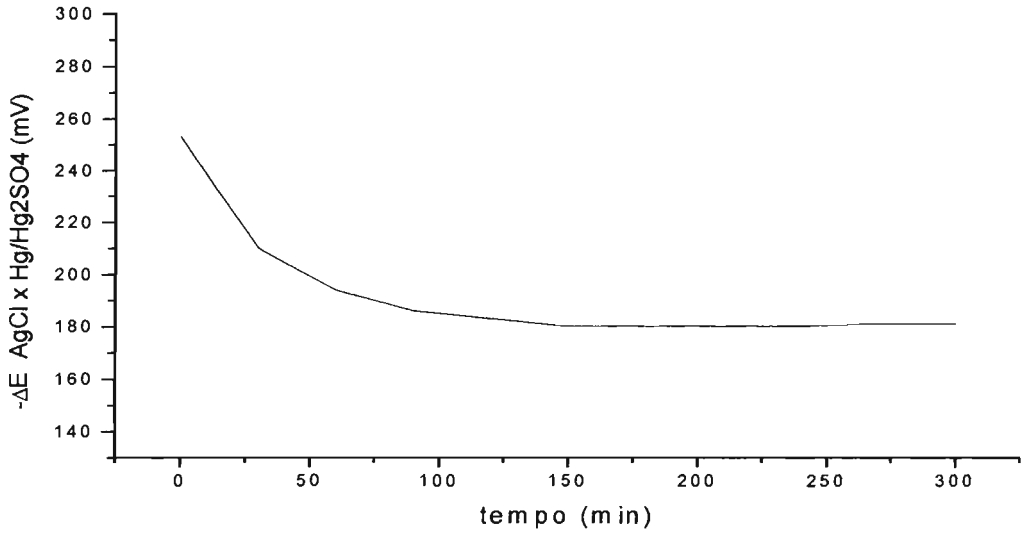


Figura 9: Medida da variação da diferença de potencial em função do tempo feita com o eletrodo seletivo p/ cloreto (artesanal) *versus* eletrodo de referência Hg/Hg_2SO_4 em solução de $NaClO_4$ 0,5 mol L^{-1} fora da célula de trabalho.

Considerando que a diferença de potencial entre o eletrodo seletivo e o eletrodo de referência Hg/Hg_2SO_4 é de –250 mV e que a diferença de potencial entre um fio de prata e o mesmo eletrodo de referência é de 330 mV, conforme medições feitas, pode-se supor que a dissolução do sal ao expor a superfície metálica cause um aumento do potencial do eletrodo seletivo e, portanto, diminuição da diferença de potencial entre este e o eletrodo de referência Hg/Hg_2SO_4.

2.5.5 – PROCEDIMENTO PARA SÍNTESE DE CLORETO BÁSICO ESTANOSO

A busca na literatura por dados referentes ao cloreto básico de estanho ou cloreto básico estanoso resultou na constatação de trabalhos publicados sobre substâncias que, apesar de chamadas pelo mesmo nome, apresentavam fórmulas unitárias diferentes. Deve-se destacar, no entanto, que as rotas de síntese dessas substâncias eram diferentes, sendo que algumas foram formadas em conseqüência da presença de estanho metálico em meio de cloreto [48,59,61,62,92] e outras foram sintetizadas pela hidrólise do sal cloreto estanoso dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$) [90,93,94]. Optou-se por adaptar o método de síntese descrito por Randall e Murakami [90], já que estes autores sintetizaram um composto a partir da hidrólise do $SnCl_2.2H_2O$, para o qual encontraram a fórmula $SnCl(OH).H_2O$, semelhante, portanto, à fórmula do composto sugerida na referência [46] como sendo a etapa intermediária no processo de redução do perclorato a cloreto.

O procedimento consistiu em dissolver 10,0 g de cloreto de estanho dihidratado em volume de água destilada (cujo pH foi ajustado para 2,2 com solução de HCl 0,1 mol L^{-1}) suficiente apenas para dissolver o sal. Grânulos de estanho metálico foram, a seguir, adicionados à solução a fim de evitar a oxidação do Sn^{2+} a Sn^{4+}. A solução foi agitada e desaerada por meio de borbulhamento de nitrogênio sendo, a seguir, adicionada, sob atmosfera de N_2, a 500 mL de água destilada previamente desaerada. A suspensão formada foi decantada por seis vezes com uso de centrífuga e lavada com água destilada desaerada, após o que o sobrenadante era succionado. Todos esses procedimentos foram efetuados sob atmosfera de N_2. Foi mantido um fluxo suave desse gás sobre a massa depositada até a completa secagem, a fim de garantir um ambiente livre de oxigênio.

O composto final foi analisado por difração de raios X para determinar a estrutura; também foi feita análise química elementar para determinar o teor de C, N e H e feita análise por espectrometria de emissão atômica com plasma Indutivamente acoplado (ICP-AES) para determinar teor

total de estanho. Foram obtidos espectros Raman e no Infravermelho e procedeu-se à análise voltamétrica do composto adsorvido sobre eletrodo de pasta de carbono, o qual foi construído conforme instruções contidas na referência [91].

2.5.6 - OBTENÇÃO DO EFEITO *SERS* EM ESTANHO

O Espalhamento Raman Intensificado pela Superfície (*Suface Enhanced Raman Scattering - SERS*), ou simplesmente efeito SERS, como o nome sugere, trata da obtenção de espectros de partículas coloidais adsorvidas em superfícies metálicas rugosas, normalmente prata, ouro ou cobre, as quais possuem a capacidade de intensificar as bandas nos espectros Raman por um fator de 10^3 a 10^6 [95].

O benefício do efeito SERS tem se estendido a outros metais tais como estanho [85], ferro [96, 97] e cromo [97] por meio de um artifício que consiste na eletrodeposição de uma camada de prata sobre a superfície de interesse.

Para obtenção do efeito SERS neste trabalho adotou-se o procedimento descrito em [85], que consistiu em mergulhar o eletrodo de trabalho em solução 1,0 x 10^{-3} mol L^{-1} de $AgNO_3$ e passou-se –0,0200 mA de corrente durante 500 segundos totalizando 10,0 mC de carga catódica. Como a superfície do eletrodo tem área geométrica de 0,28 cm^2, esta foi submetida à aproximadamente 35,7 mC/cm^2. A superfície foi então lavada abundantemente com água deionizada e seca com jato de N_2.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÂO

3.1 - REPRODUTIBILIDADE

3.1.1 – PERFIL VOLTAMÉTRICO

Inicialmente buscou-se reproduzir os voltamogramas da literatura [46]. A figura 10 exemplifica os perfis voltamétricos característicos de estanho em meio de perclorato nos valores de pH 1,0, 4,0, 7,0 e 11,0.

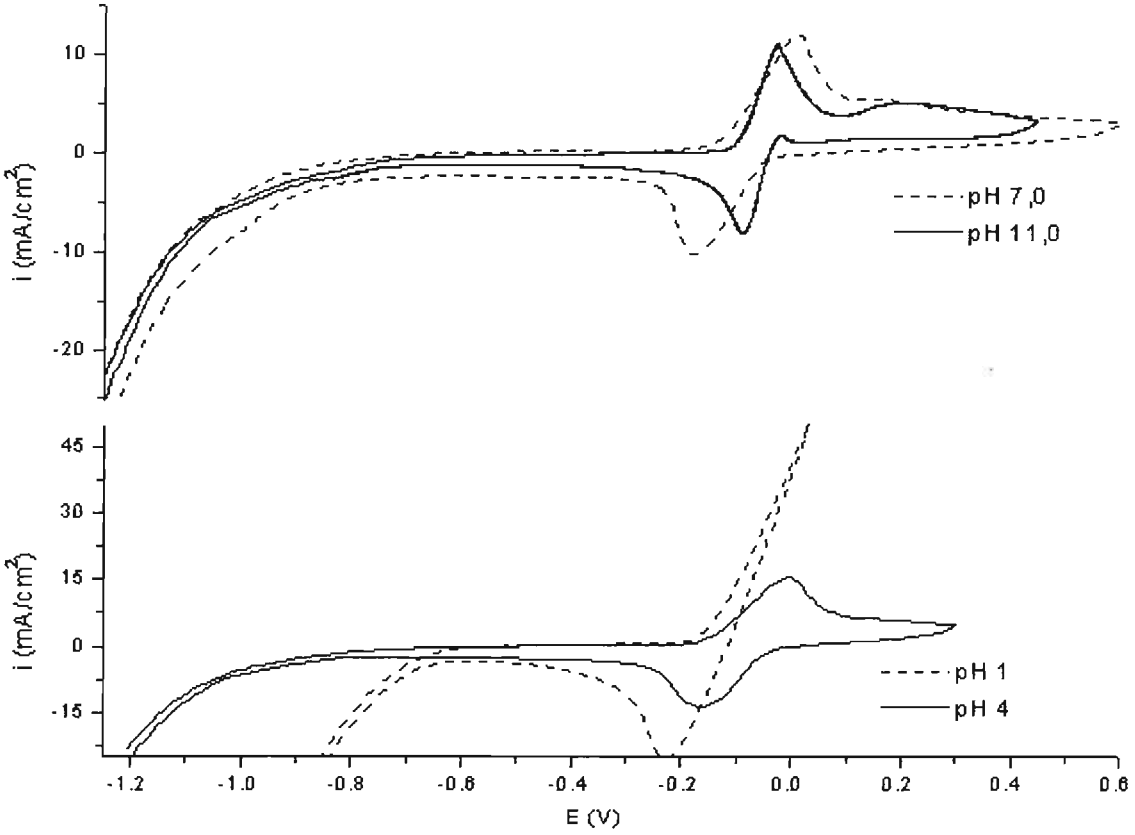


Figura 10: Voltamogramas típicos obtidos com eletrodo de estanho em meio de perclorato de sódio 0,5 mol L^{-1}, nos valores de pH indicados (v = 100 mV/s).

A partir dos gráficos pode-se observar que, enquanto em pH 1,0 inicia-se a dissolução ativa do Sn em cerca de –0,18 V, a partir de pH 4,0 esse processo é acompanhado pela passivação da superfície decorrente da hidrólise dos íons Sn^{2+} seguida pela precipitação de $Sn(OH)_2/SnO$ e/ou $Sn(OH)_4/SnO_2$

[63, 72]. Nota-se também o deslocamento do início da região de desprendimento de hidrogênio para potenciais menos catódicos em função do menor valor de pH, o que decorre, naturalmente, da equação de Nernst:

$$E = E^{o\prime}_{H+/H2} - 0{,}059pH$$

Outra similaridade verificada quando se comparam os resultados obtidos por Almeida e colaboradores [46] é a que trata da inclinação no perfil voltamétrico obtido após horas de trabalho quando comparado ao perfil obtido com a superfície recém polida, como pode ser observado na figura 11.

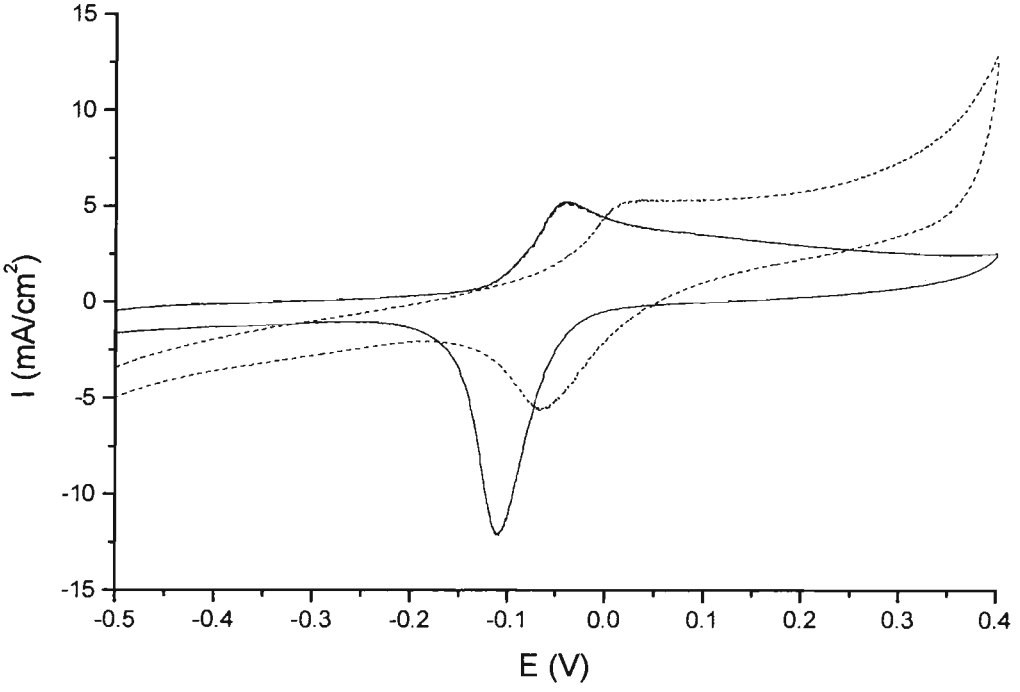


Figura 11: Voltamogramas de Sn em meio de perclorato de sódio 0,5 mol L^{-1}, pH = 4,0, v = 100 mV/s; (—) superfície do eletrodo recém lixada; (-----) superfície do eletrodo após 4,0 horas de catodização em –0,75 V.

Os formatos dos voltamogramas obtidos nos ensaios potenciodinâmicos foram similares aos relatados na referência [46], além de coincidirem com os publicados por outros autores cujos trabalhos foram conduzidos nas faixas de pH aqui estudadas [49, 63, 72, 77, 98-102].

3.1.2 – INFLUÊNCIA DO pH NA REDUÇÃO DE PERCLORATO A CLORETO

Almeida e colaboradores [46], durante o estudo do comportamento da superfície de estanho em meio de perclorato de sódio e de ácido cítrico, constataram a ocorrência de redução de perclorato a cloreto nos ensaios potenciostáticos realizados na faixa de potencial compreendida entre o que antecede a oxidação do Sn e o potencial do início do desprendimento de H_2 e, por isso, essa foi considerada a faixa de interesse no presente estudo. No referido estudo [46] foi constatado que os valores máximos de concentração de cloreto decorrente da redução de perclorato eram dependentes do pH, uma vez que se obteve mais cloreto nas soluções com maior concentração de íons H^+.

Outro fato constatado na literatura relativa à redução de perclorato [7, 11, 19, 20, 23-38, 46, 71] é a existência de um limite máximo para a concentração de cloreto nas soluções, o que foi atribuído à inativação das superfícies pela adsorção de produtos da redução [7, 11, 19, 20, 23-38, 46, 71, 75, 76], o que impediria o continuidade do processo. Almeida e colaboradores [46] relatam que, em função dessa inativação, a concentração de cloreto se torna constante após cerca de 80 minutos de catodização.

A fim de reproduzir os resultados encontrados na literatura mencionada [46], foram feitos repetidos ensaios em diversos valores de potenciais localizados na faixa de interesse, nos valores de pH 1,0, 4,0, 7,0, 9,0 e 11,0, por técnica cronoamperométrica.

Ensaios potenciostáticos em pH 1,0

Os ensaios foram realizados na faixa de potencial compreendida entre -0,25 V e –1,15 V com incrementos de -0,1 V (Figura 12). Os experimentos tinham a finalidade de determinar o potencial no qual a geração de cloreto era maior e tiveram duração de quatro horas, tempo superior ao considerado suficiente para que a concentração limite de cloreto fosse alcançada [46], que é de 80 minutos.

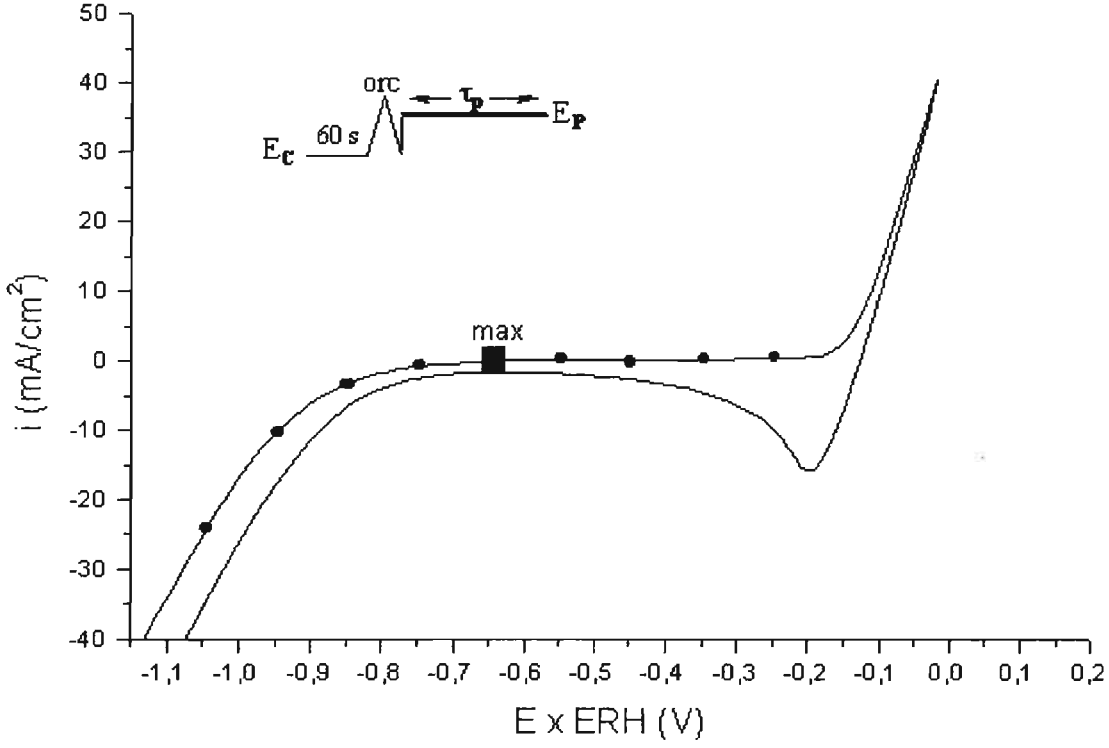


Figura 12: Indicação dos potenciais (E_P) nos quais foram realizados ensaios potenciostáticos em pH 1,0, com tempo de polarização (τ_P) de 4,0 horas, com eletrodo de estanho em meio de perclorato de sódio 0,5 mol L^{-1}. E_C = potencial de catodização. orc = ciclos de oxidação e redução; máx = potencial no qual a produção de cloreto foi máxima.

Concentrações de cloreto relativamente significativas, e que apresentaram reprodutibilidade, foram detectadas para os ensaios realizados na faixa de potencial localizada entre –0,55 V e –0,85 V, sendo que o valor de máxima concentração, 5,0 x 10^{-5} mol L^{-1} de cloreto, foi detectado para os ensaios realizados no potencial –0,65 V. Os ensaios realizados em –0,85 V

produziram 1,0 x 10^{-5} mol L^{-1} e os ensaios realizados em –0,55 V produziram concentração de cloreto menor que 1,0 x 10^{-5} mol L^{-1}. Os ensaios realizados em –0,75 V produziram concentração de cloreto em torno de 3,0 x 10^{-5} mol L^{-1}.

Ensaios potenciostáticos em pH 4,0

Os ensaios foram realizados na faixa de potencial compreendida entre -0,25 V e –1,25 V com incrementos de -0,1 V (Figura 13), para determinar o potencial no qual a geração de cloreto era maior e tiveram duração de quatro horas.

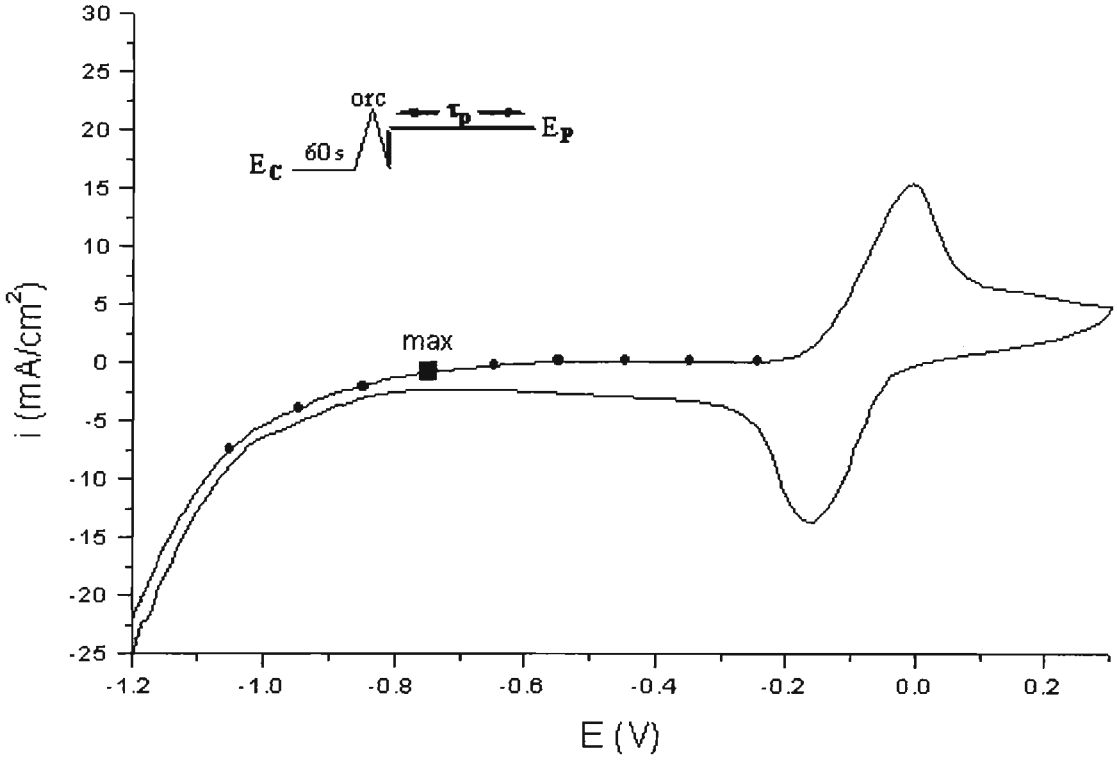


Figura 13: Indicação dos potenciais (E_P), nos quais foram realizados ensaios potenciostáticos em pH 4,0, com tempo de polarização (τ_P) de 4,0 horas, com eletrodo de estanho em meio de perclorato de sódio 0,5 mol L^{-1}. E_C = potencial de catodização. o.r.c. = ciclos de oxidação e redução. Máx = potencial no qual a produção de cloreto foi máxima.

Concentrações de cloreto significativas, e que apresentaram reprodutibilidade, foram detectadas para os ensaios realizados na faixa de potencial localizada entre –0,65 V e –0,95 V, sendo que o valor de máxima

concentração, 5,0 x 10^{-5} mol L^{-1} de cloreto, foi detectado para os ensaios realizados no potencial –0,75 V. Os ensaios em –0,95 V e em –0,65 V produziram concentração de cloreto em torno de 1,0 x 10^{-5} mol L^{-1}. Os ensaios que foram realizados no potencial –0,85 V produziram concentração de cloreto em torno de 3,0 x 10^{-5} mol L^{-1}.

Ensaios potenciostáticos em pH 7,0

Os ensaios foram realizados na faixa de potencial compreendida entre -0,15 V e –1,05 V com incrementos de -0,1 V (Figura 14), para determinar o potencial no qual a geração de cloreto era maior e tiveram duração de quatro horas.

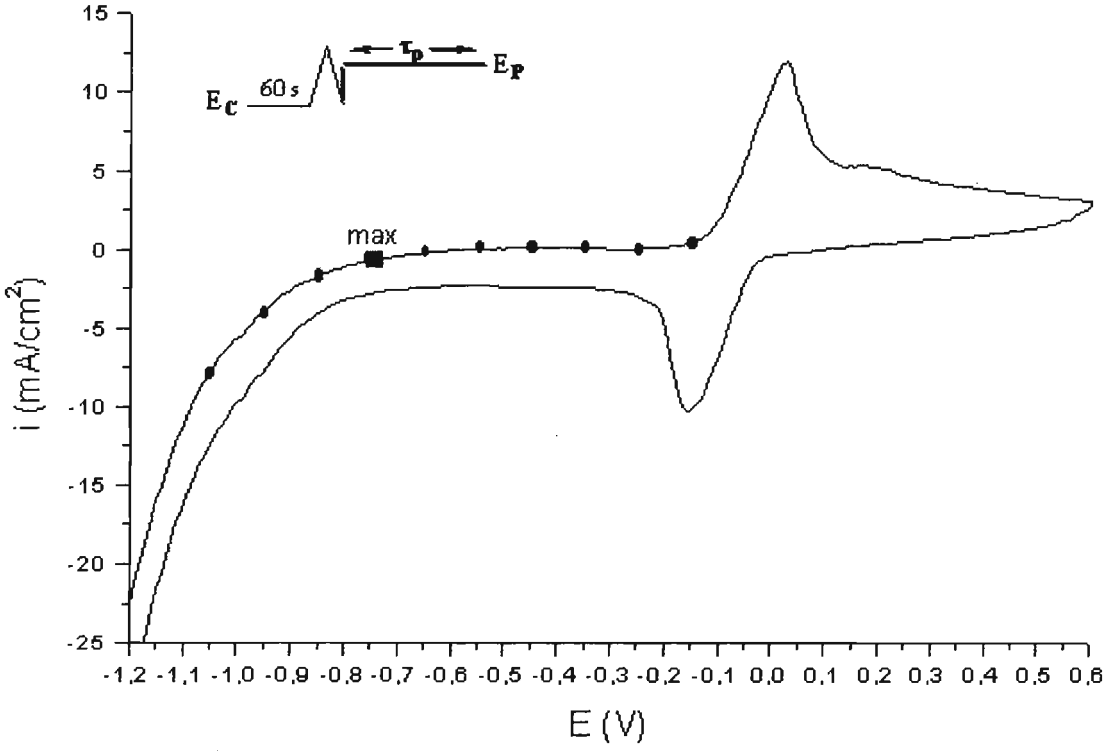


Figura 14: Indicação dos potenciais (E_P), nos quais foram realizados ensaios potenciostáticos em pH 7,0, com tempo de polarização (τ_P) de 4,0 horas, com eletrodo de estanho em meio de perclorato de sódio 0,5 mol L^{-1}. E_C = potencial de catodização. o.r.c. = ciclos de oxidação e redução. Máx = potencial no qual a produção de cloreto foi máxima.

Concentrações de cloreto significativas foram detectadas para os ensaios realizados na faixa de potencial localizada entre –0,65 V e –0,95 V, sendo que o valor de máxima concentração, 5,0 x 10^{-5} mol L^{-1} de cloreto, foi detectado para os ensaios realizados no potencial –0,75 V. Os ensaios realizados em –0,95 V e em –0,65 V apresentaram concentração de cloreto em torno de 1,0 x 10^{-5} mol L^{-1}. Os ensaios realizados em –0,85 V apresentaram concentração de cloreto em torno de 3,0 x 10^{-5} mol L^{-1}.

Ensaios potenciostáticos em pH 9,0

Os ensaios foram realizados na faixa de potencial compreendida entre -0,25 V e –0,85 V com incrementos de -0,1 V (Figura 15), para determinar o potencial no qual a geração de cloreto era maior e tiveram duração de quatro horas.

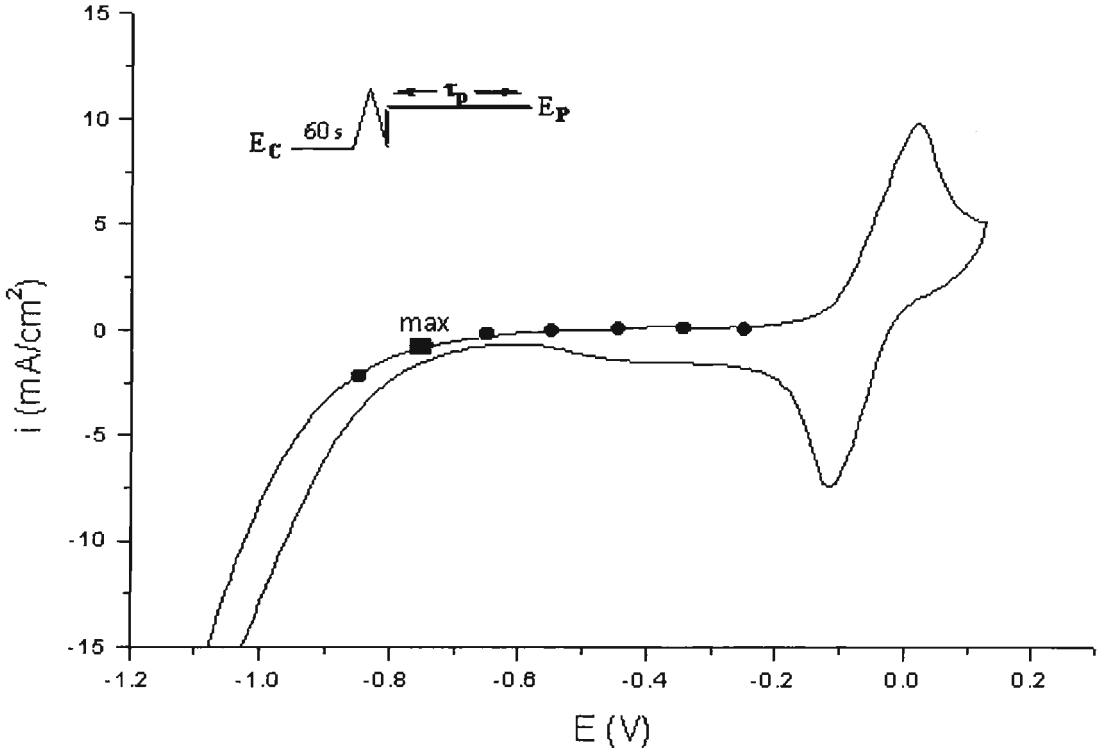


Figura 15: Indicação dos potenciais (E_P), nos quais foram realizados ensaios potenciostáticos em pH 9,0, com tempo de polarização (τ_P) de 4,0 horas, com eletrodo de estanho em meio de perclorato de sódio 0,5 mol L^{-1}. E_C = potencial de catodização. o.r.c. = ciclos de oxidação e redução. Máx = potencial no qual a produção de cloreto foi máxima.

Concentrações de cloreto significativas foram detectadas para os ensaios realizados na faixa de potencial localizada entre –0,65 V e –0,85 V, sendo que o valor de máxima concentração, 5,0 x 10^{-5} mol L^{-1} de cloreto, foi detectado para os ensaios realizados no potencial –0,75 V. Os ensaios realizados em –0,85 V e em –0,65 V apresentaram concentração de cloreto em torno de 1,0 x 10^{-5} mol L^{-1}.

Ensaios potenciostáticos em pH 11,0

Os ensaios foram realizados na faixa de potencial compreendida entre -0,55 V e –0,85 V com incrementos de -0,1 V (Figura 16), para determinar o potencial no qual a geração de cloreto era maior e tiveram duração de quatro horas.

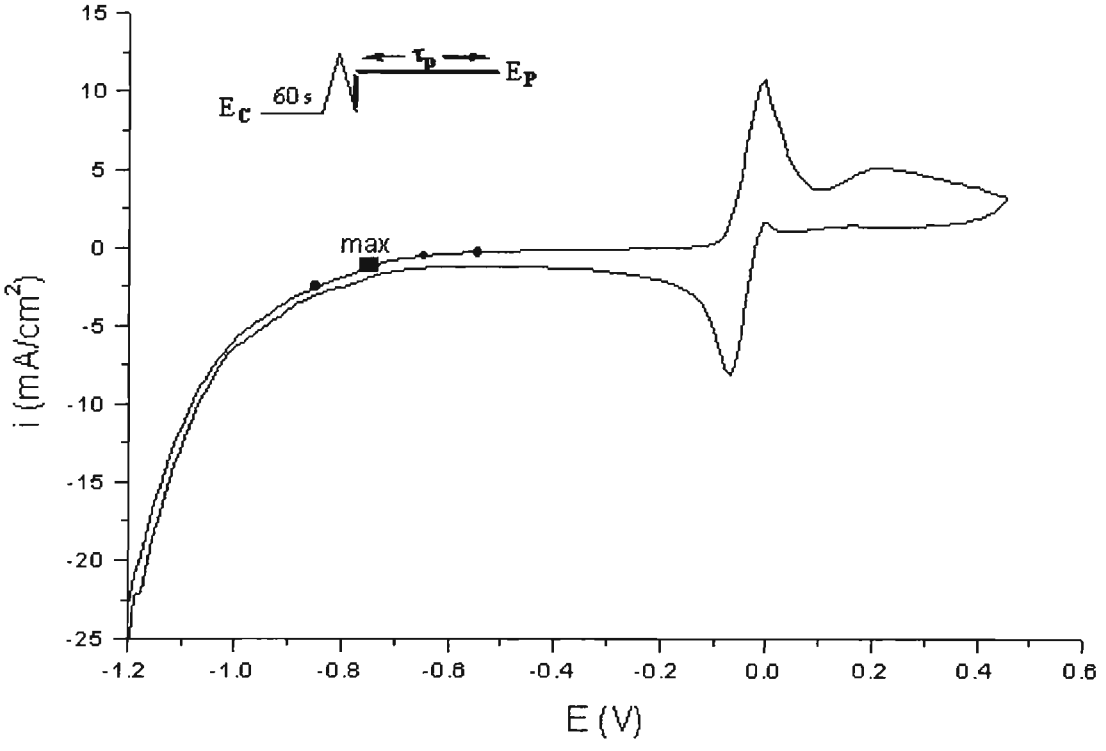


Figura 16: Indicação dos potenciais (E_P), nos quais foram realizados ensaios potenciostáticos em pH 11,0, com tempo de polarização (τ_P) de 4,0 horas, com eletrodo de estanho em meio de perclorato de sódio 0,5 mol L^{-1}. E_C = potencial de catodização. o.r.c. = ciclos de oxidação e redução. Max = potencial no qual a produção de cloreto foi máxima.

Concentrações de cloreto significativas foram detectadas para os ensaios realizados na faixa de potencial localizada entre –0,65 V e –0,85 V, sendo que o valor de máxima concentração, 5,0 x 10^{-5} mol L^{-1} de cloreto, foi detectado para os ensaios realizados no potencial –0,75 V. Os ensaios realizados em –0,85 V e em –0,65 V apresentaram concentração de cloreto em torno de 1,0 x 10^{-5} mol L^{-1}.

Como pode ser observado, no presente estudo não se constatou dependência entre o potencial no qual se obtém máxima concentração de cloreto e o pH. Nota-se, contudo, que essa concentração máxima ocorre na região de potencial cujas cargas correspondem ao final da contribuição da dupla camada elétrica (dce) e início da contribuição da reação de desprendimento de hidrogênio.

Essa região de potenciais tem como característica a ocorrência de hidrogênio adsorvido (H_{ads}), porém, em baixa quantidade, o que corrobora a hipótese segundo a qual a redução de íons perclorato decorre da interação entre estes e H_{ads} na superfície metálica [19, 32, 34, 37, 38]. Desse modo, em potenciais mais negativos o excesso de H_{ads} competiria com a adsorção de perclorato à superfície.

3.1.3 – INFLUÊNCIA DE ÓXIDOS NA REDUÇÃO DE PERCLORATO.

Foi constatado por Almeida e colaboradores [46] que a presença de óxido na superfície do eletrodo catalisa a reação de redução, uma vez que a análise quantitativa indicou que a concentração de cloreto gerada pela superfície previamente oxidada foi maior. Apesar destes autores reconhecerem que o aumento pudesse ser função da rugosidade decorrente da oxidação da superfície com conseqüente aumento da área real, consideraram que a participação do óxido na redução ocorreria segundo a equação:

$$ClO_4^-{}_{(aq)} + SnO_{(s)} + 6H^+{}_{(aq)} + 6e^- \longrightarrow Cl^-{}_{(aq)} + SnO_{2s)} + 3H_2O_{(l)} \qquad (R.6)$$

que por sua vez é semelhante à reação proposta para o óxido de alumínio por Paynot e Augustynski [27]. As propriedades eletrocatalíticas de óxidos foram estudadas e confirmadas por outros autores [17,43,65,66], inclusive seu efeito catalítico na decomposição do ácido perclórico [43].

Segundo dois outros trabalhos da literatura [49,103], após a execução de ciclos de oxidação e redução (o.r.c.) de uma superfície metálica, torná-la totalmente livre dos óxidos formados requer que esta seja submetida a potencial suficientemente catódico durante cerca de 10 min [49] ou 16 minutos [103]. Presume-se, portanto, que os ensaios potenciostáticos que foram precedidos pela ativação da superfície por o.r.c. tenham sido conduzidos em presença de óxido.

Para verificar a influência da presença de óxidos na superfície, diversos ensaios potenciostáticos foram realizados nos valores de pH 1,0, 4,0 e 7,0, nos respectivos potenciais de máxima produção de cloreto, com 4 horas de duração, utilizando superfície recém polida cujo pré-tratamento eletroquímico consistiu apenas em catodização durante 5 minutos, para eliminação dos óxidos formados ao contato com o ar (Figura 17b), sem a aplicação prévia do procedimento de ativação por o.r.c., como era feito rotineiramente (Figura 17a).

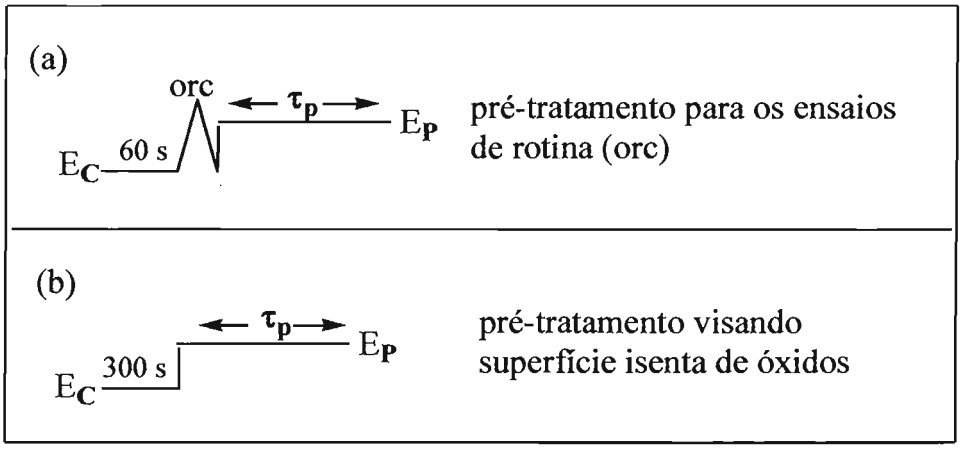


Figura 17: Representação esquemática dos diferentes pré-tratamentos eletroquímicos utilizados nos ensaios potenciostáticos. (τ_P) duração da polarização = 4,0 horas; (E_P) potencial de polarização; (E_C) potencial de catodização; (orc) ciclos de oxidação e redução.

As concentrações de cloreto obtidas por meio do procedimento

esquematizado na figura 17b foram maiores ou iguais a 5,0 x 10^{-6} mol L^{-1}, porém menores que 1,0 x 10^{-5} mol L^{-1}. Esses resultados corroboram a constatação mencionada na referência [46], segundo a qual a presença de óxidos catalisa a reação de redução de perclorato.

3.2 – INFLUÊNCIA DA DESSORÇÃO DE CLORETO DA SUPERFÍCIE

Íons cloreto podem ser removidos da superfície sobre a qual estão adsorvidos se esta for submetida a potenciais suficientemente catódicos, inclusive pela ação mecânica do desprendimento de H_2 [19,23,32-34]. Pode-se presumir que um procedimento eletroquímico que promova essa dessorção possibilitaria, portanto, um aumento da concentração final máxima de íons cloreto decorrentes da redução de perclorato, já que os sítios desativados pela adsorção seriam reativados e permitiriam a adsorção de novos íons perclorato.

Sob a mencionada premissa, realizaram-se ensaios potenciostáticos, nos valores de pH 1,0 e 4,0, nos respectivos potenciais de máxima produção de cloreto, com intercalação, a cada 20,0 minutos, de períodos nos quais o potencial era ajustado para o valor de catodização utilizado no pré-tratamento eletroquímico (Figura 18), cuja duração era de 5,0 minutos. Estes ensaios tiveram duração total de 4 horas.

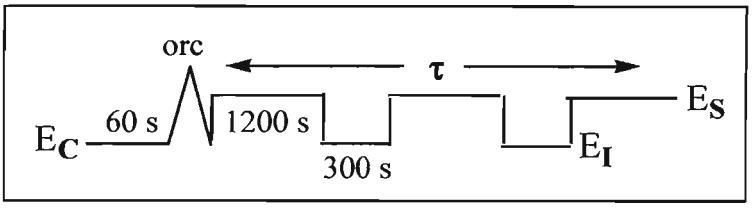


Figura 18: Representação esquemática do procedimento eletroquímico para dessorção periódica de cloreto durante o ensaio. (τ) duração da perturbação = 4,0 horas; (E_S) valor superior de potencial durante a perturbação; (E_I) valor inferior de potencial durante a perturbação (E_I = E_C); (E_C) potencial de catodização (pré-tratamento); (orc) ciclos de oxidação e redução.

As concentrações máximas de cloreto obtidas dessa forma foram iguais às obtidas nos ensaios de rotina, ou seja, 5,0 x 10^{-5} mol L^{-1}, o que leva a crer que se forma um equilíbrio entre o cloreto em solução e o adsorvido à superfície, equilíbrio este que é restabelecido imediatamente após o retorno do potencial ao valor de máxima concentração de cloreto.

3.3 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE POLARIZAÇÃO

Para o estudo da influência do tempo de polarização, realizaram-se ensaios potenciostáticos nos valores de pH 1 e 4, nos respectivos valores de potencial de máxima produção de cloreto, com tempo de polarização que variou entre 1,5 e 9,0 horas. A concentração máxima de cloreto foi obtida nos ensaios com duração igual ou superior a duas horas e meia. Adotou-se o tempo de duração de 4 horas para os ensaios potenciostáticos subseqüentes para fins de prover margem de segurança para obtenção da máxima concentração de cloreto possível.

3.4 - INFLUÊNCIA DO TIPO DE SUPERFÍCIE NA REDUÇÃO DE PERCLORATO

O comportamento eletroquímico de superfícies policristalinas de metais nobres e não-nobres é susceptível a mudanças importantes após a aplicação de programas de perturbação de potenciais [17,65-69] como, por exemplo, a formação de óxidos. Esses óxidos por sua vez, apresentam propriedades eletrocatalíticas [17,65,66], comportamento eletrocrômico [67] e capacidade de incluir hidrogênio na rede cristalina [68]. Além disso, pode ocorrer aumento significativo da área ativa do eletrodo após redução [69].

Estudos nos quais tem-se aplicado programas de variação de potenciais a eletrodos sólidos mostram resultados promissores relativos a

mudanças nas propriedades eletrocatalíticas produzidas por eletromodificações induzidas na superfície [70]. Bonilla [71], durante estudos para fins de caracterização eletroquímica e de eletromodificação de superfícies de estanho em meio de bicarbonato, utilizou diversos programas de variação de potenciais para fins de gerar e envelhecer diferentes superfícies em eletrodos de estanho, as quais eram analisadas por voltametria cíclica. No caso específico do eletrodo de estanho e a reação eletrocatalítica de redução de perclorato, foi observado um aumento da corrente de redução quando o eletrodo era submetido a um programa de potencial previamente à sua redução [71].

Os processos de envelhecimento eletroquímico constituem-se de procedimentos capazes de promover mudanças nas reações eletroquímicas relacionadas à passagem dos produtos para configurações de energia mais estáveis [70], ou seja, são procedimentos que produzem algum tipo de mudança estrutural que aumenta a estabilidade da superfície em questão. Assim, tanto a corrosão quanto a passivação de metais, encontram-se sujeitas aos efeitos de envelhecimento [104].

Noel e Vasu [105] interpretaram os processos de envelhecimento como um fenômeno de reconstrução superficial decorrente de troca de posições (*place exchange*) entre átomos durante a formação de filmes de espécies contendo oxigênio, formando superfícies de menor energia livre que a gerada em ensaio convencional. A natureza dinâmica do processo de envelhecimento é colocada em evidência.

O deslocamento no sentido negativo de potencial do principal pico catódico em perfis potenciodinâmicos, um dos principais efeitos decorrentes do envelhecimento de superfícies metálicas, foi observado nos estudos com superfícies de estanho realizados nos trabalhos de diferentes autores [77,102,104].

Metikoš-Huković e outros [77] atribuem o deslocamento do pico de redução ao aumento da espessura do filme formado potenciodinamicamente e se referem a uma transformação da camada externa de óxido não estequiométrico para a espécie SnO_2, altamente estável. Processos de envelhecimento combinados com desidratação e homogeneização foram

descritos pelos autores como os processos responsáveis pela transformação.

O deslocamento promovido pelo aumento do potencial de corte positivo em eletrodo de estanho foi atribuído à transformação do filme para uma configuração mais estável [102]. Nesse trabalho, as mudanças promovidas pelo aumento do número de ciclos voltamétricos foram interpretadas como uma transformação do filme inicialmente formado em um filme mais estável, menos fácil de reduzir.

A influência da variação do potencial de corte positivo no perfil de redução foi também mencionada por Drogowska e colaboradores [104]. Os autores consideraram, no processo global de oxidação, a ocorrência de reações químicas lentas, provavelmente desidratação, relacionadas com transformações para estruturas mais estáveis.

Bonilla [71] utilizou as metodologias de eletrogeração e envelhecimento de superfícies descritas em [70,104] para estudar os efeitos de envelhecimento de superfície de estanho em meio de bicarbonato.

Para fins de verificar a influência de diferentes superfícies eletrogeradas de estanho na redução de perclorato a cloreto decidiu-se executar os programas de variação de potenciais utilizados por Bonilla [71] para eletrogerar e/ou envelhecer as superfícies de eletrodos de estanho.

Deve-se salientar que os ensaios sobre a influência do tipo de superfície na redução de perclorato consistiram em aplicar os programas de variação de potencial descritos em [71] para gerar ou envelhecer as diferentes superfícies no eletrodo de trabalho a ser utilizado nos subseqüentes ensaios potenciostáticos, sem a preocupação inicial de se estudar o tipo de superfície gerado, mas apenas verificar se a quantidade de cloreto gerado com aquela superfície era significativamente maior. O estudo do tipo de superfície seria decorrente da obtenção de resultados positivos.

Preliminarmente foram realizados ensaios em pH 1,0. Tendo em vista, contudo, que não havia sido observada dependência entre a intensidade da redução de perclorato a cloreto e o valor de pH, escolheu-se realizar os demais ensaios em pH 4,0 em função da melhor sensibilidade do eletrodo

seletivo para cloreto utilizado, conforme pode ser observado na figura 3 (página 34). Além disso, neste valor de pH foi conduzida a maior parte do trabalho de Almeida e colaboradores [46], cujos resultados pretendeu-se ampliar e aprofundar.

3.4.1 - ALTERAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR MÉTODOS POTENCIODINÂMICOS

Procedeu-se a aplicação de perturbação triangular com varredura direta no sentido dos potenciais positivos e velocidade de 0,1 V/s, 0,2 V/s e 200 V/s, conforme será especificado na descrição dos respectivos procedimentos. No item (a) da figura 19 está ilustrado o tipo de perturbação aplicada durante todos os procedimentos em pH 1,0 (esquematizados na figura 20) e também os procedimentos representados pelas faixas (A), (B) e (C) que estão representados na figura 21. No item (b) da figura 19 está ilustrada a seqüência aplicada após a perturbação, nos procedimentos representados pelas faixas (D) a (H) da figura 21.

Deve ficar claro que cada ensaio executado foi precedido pela substituição da solução de trabalho e por novo pré-tratamento da superfície do eletrodo.

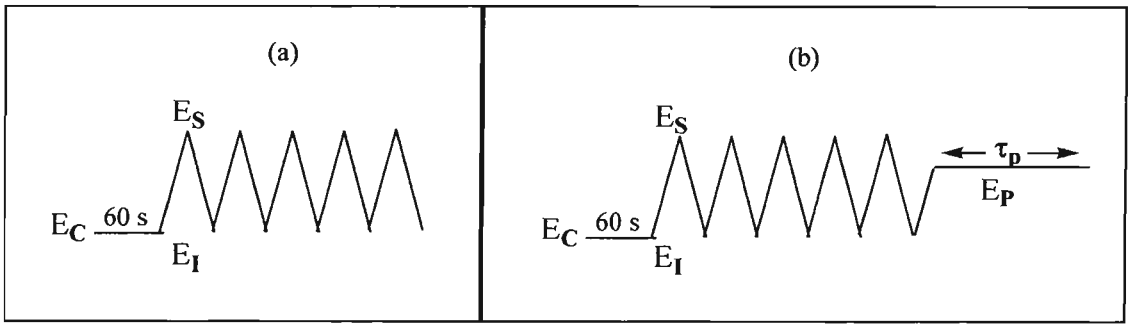


Figura 19: Representação esquemática dos procedimentos eletroquímicos para geração ou alteração de superfícies durante os ensaios. (E_S) valor superior de potencial durante a perturbação; (E_I) valor inferior de potencial durante a perturbação; (E_C) potencial de catodização (pré-tratamento); (τ_P) duração da polarização = 4,0 horas; (E_P) valor de potencial de polarização (-0,75 V).

pH 1,0

Procedeu-se a variação de potencial com velocidade de 0,1 V/s, de forma cíclica, nas faixas de potenciais indicadas na figura 20.

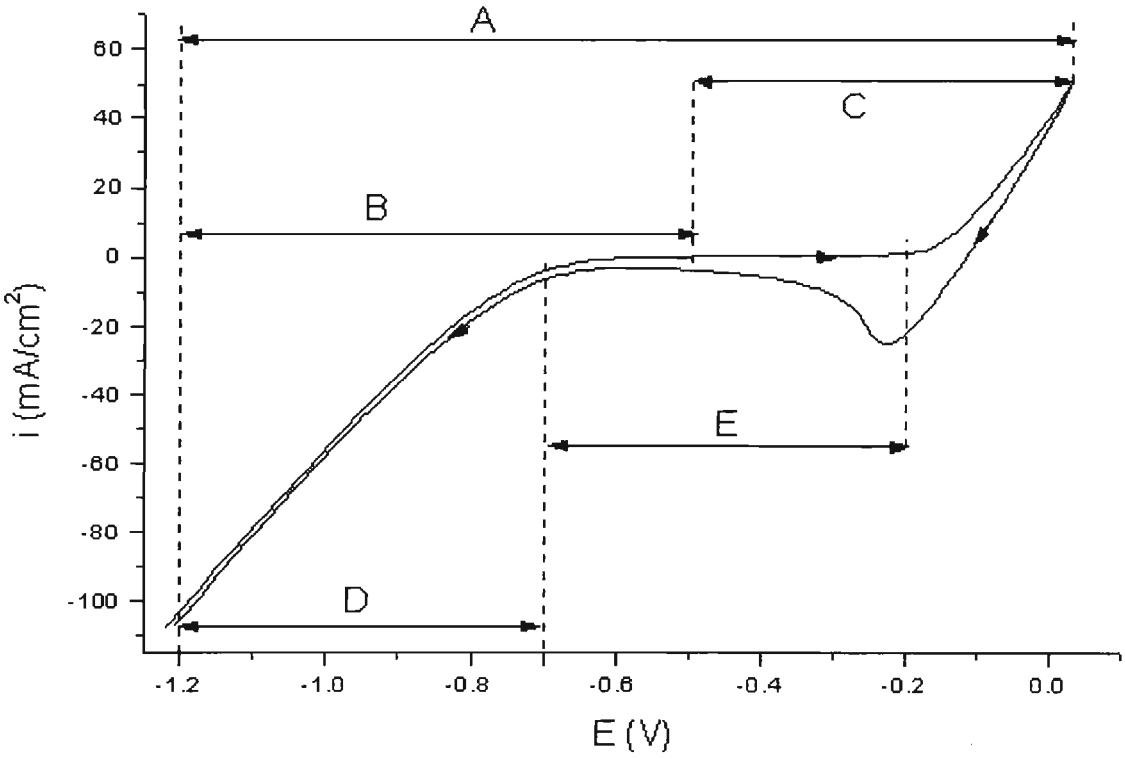


Figura 20: Voltamograma típico obtido em pH 1,0 com indicação da faixa de potencial abrangida nos diversos procedimentos de perturbação cíclica em pH 1,0. Faixas: (A) = -1,20 V a 0,02 V; (B) = -1,20 V a –0,50 V; (C) = -0,50 V a 0,02 V; (D) = -1,20 V a –0,70 V; (E) = -0,70 V a –0,20 V.

A concentração de cloreto foi determinada antes de cada ensaio, após 300 ciclos e 600 ciclos.

pH 4,0

Procedeu-se a variação de potencial, de forma cíclica, nas faixas de potenciais indicadas na figura 21, e velocidade de 0,1 V/s para as perturbações realizadas nas faixas (A), (B) e (C), 0,2 V/s para as realizadas nas faixas (D) e (E) e 200 V/s para as realizadas nas faixas (F), (G) e (H).

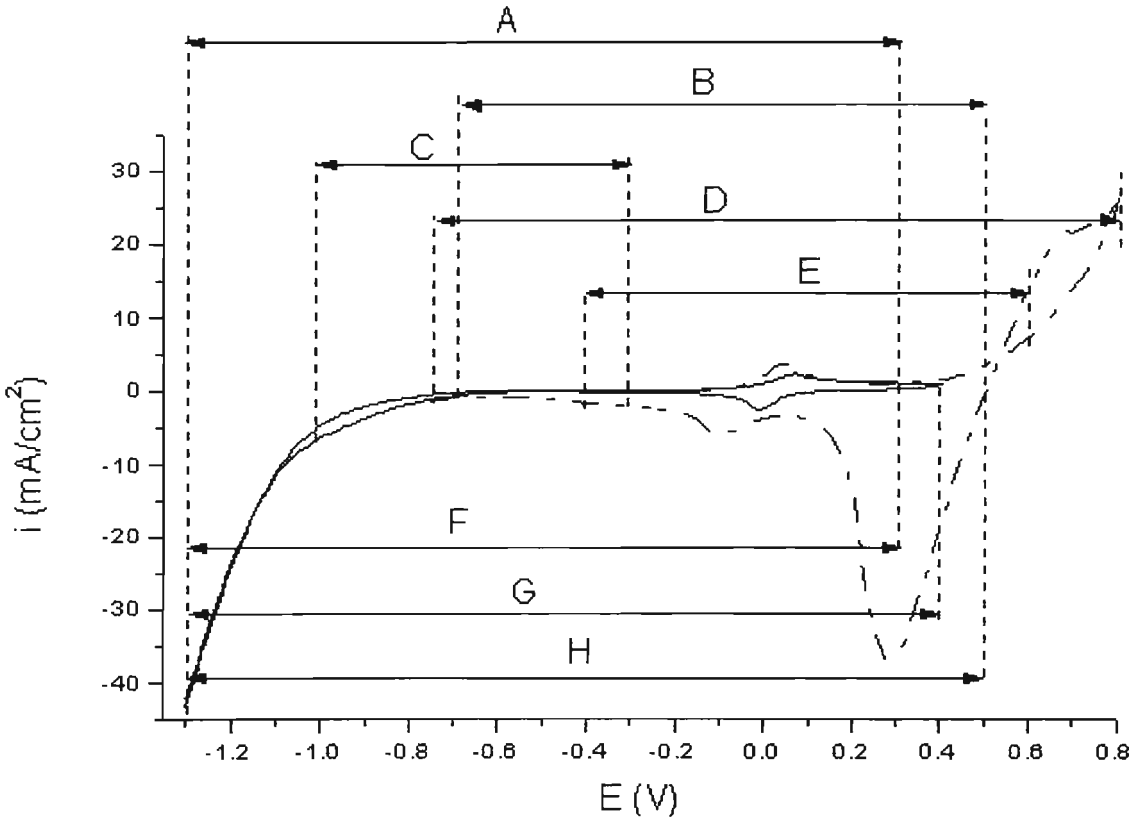


Figura 21: Voltamogramas típicos obtidos em pH 4,0 de varreduras efetuadas no intervalo de potenciais (———) de –1,30 V a 0,40 V e (-·-·-·-) de –0,75 V a 0,80 V, com indicação da faixa de potencial abrangida nos diversos procedimentos de perturbação cíclica em pH 4,0. Faixas: (A) = -1,30 V a 0,30 V; (B) = -0,70 V a 0,50 V; (C) = -1,00 V a -0,30 V; (D) = -0,75 V a 0,80 V; (E) = -0,40 V a 0,60 V; (F) = -1,30 V a 0,30 V; (G) = -1,30 V a 0,40 V; (H) = -1,30 V à 0,50 V.

A concentração de cloreto foi determinada antes de cada ensaio e após 300 ciclos para as perturbações realizadas nas faixas (A) a (E), após 600 ciclos para as realizadas nas faixas (A) a (C), após 22785 ciclos para a realizada na faixa (F), após 21429 ciclos para a realizada na faixa (G), após 20225 ciclos para a realizada na faixa (H) e, ainda, após cada ensaio potenciostático em –0,75 V com 4,0 horas de duração que se seguiu às perturbações realizadas nas faixas (D) a (H).

Triaca e Arvia [70] em estudo sobre o comportamento de superfícies de platina durante os processos eletroquímicos de adsorção/dessorção, constataram a ocorrência de transformações na morfologia da superfície causadas pela aplicação de programas de perturbação repetitivos de potencial,

cujo mecanismo é extremamente dependente da janela de potencial e da freqüência da perturbação periódica, já que esses são parâmetros que determinam a prevalência dos processos faradaicos que ocorrem nos limites superiores (E_S) e inferiores (E_I) de potencial.

Essas transformações no fator de rugosidade ou, ainda, a geração de múltiplas faces com orientação cristalográfica preferencial, decorrem da aplicação de programas de perturbação na faixa de eletrossorção de hidrogênio e oxigênio.

Um exemplo de modificações induzidas na superfície do eletrodo causada pela aplicação de programas de variação de potenciais [70] pode ser observado na figura 22.

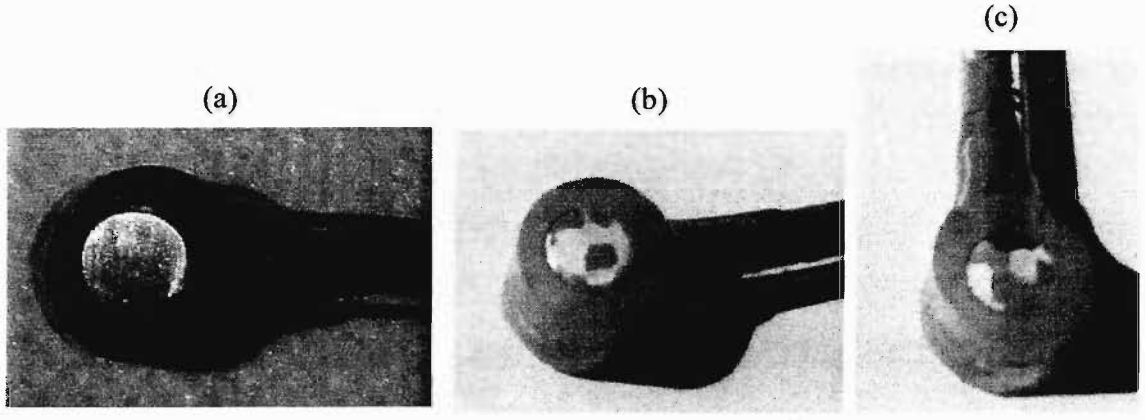


Figura 22: Fotografias do eletrodo B (de área geométrica 0,28 cm^2) que foram obtidas antes (a) e após [(b) e (c)] o procedimento representado pela faixa (H) da figura 21 (perturbação triangular que consistiu de 20225 ciclos entre a região de potenciais de desprendimento de hidrogênio e a de dissolução ativa do metal, a 200 V/s)

As fotografias do eletrodo B que foram obtidas antes (a) e após [(b) e (c)] o procedimento representado pela faixa (H) da figura 21 (perturbação triangular que consistiu de 20225 ciclos entre a região de potenciais de desprendimento de hidrogênio e a de dissolução ativa do metal, a 200 V/s) revelam a diferença de relevo induzida naquela superfície. Mesmo a olho nu é possível verificar as transformações nas proporções relativas das faces cristalográficas que produziram uma superfície de morfologia particularmente facetada.

3.4.2 - ENVELHECIMENTO DE FILMES SUPERFICIAIS POR MÉTODOS POTENCIODINÂMICOS

Procedeu-se a variação de potencial desde o valor de catodização até o potencial suficiente para gerar filmes de espécies contendo oxigênio, limitado por E_S (Figura 23), à velocidade de 0,2 V/s. A seguir o filme gerado era submetido a uma perturbação triangular de potencial, à velocidade de 5,0 V/s, com limites confinados por E_I e E_S (Figura 23), visando a formação e remoção de uma fração do filme formado inicialmente [71]. A todos os procedimentos potenciodinâmicos de envelhecimento aplicados seguiram-se ensaios potenciostáticos constituídos de polarização, no potencial de -0,75 V, durante 4,0 horas.

Cada ensaio executado foi precedido pela substituição da solução de trabalho e por novo pré-tratamento da superfície do eletrodo.

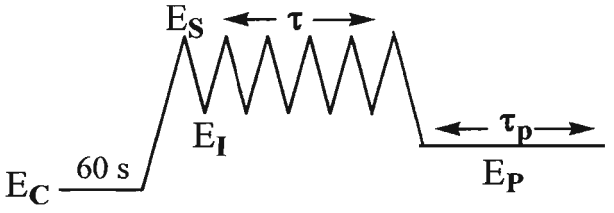


Figura 23: Representação esquemática do procedimento eletroquímico para envelhecimento de superfície por técnicas potenciodinâmicas. (τ) duração da perturbação; (E_S) valor superior de potencial durante a perturbação; (E_I) valor inferior de potencial durante a perturbação; (E_C) potencial de catodização (pré-tratamento); (τ_P) duração da polarização = 4,0 horas; (E_P) valor de potencial de polarização (-0,75 V).

A figura 24 que representa um voltamograma típico obtido em pH 4,0 de varreduras efetuadas no intervalo de potencial de –0,75 V a 0,80 V, à velocidade de 0,2 V/s, apresenta a faixa de potencial abrangida em dois procedimentos de perturbação triangular realizados [entre –0,07 V (E_I) e 0,60 V (E_S)], sendo um deles de 1120 ciclos (5 minutos) e o outro, com nova solução de trabalho e novo pré-tratamento, de 6720 ciclos (30 minutos). Após cada um desses procedimentos seguiram-se 4,0 horas de polarização em –0,75 V.

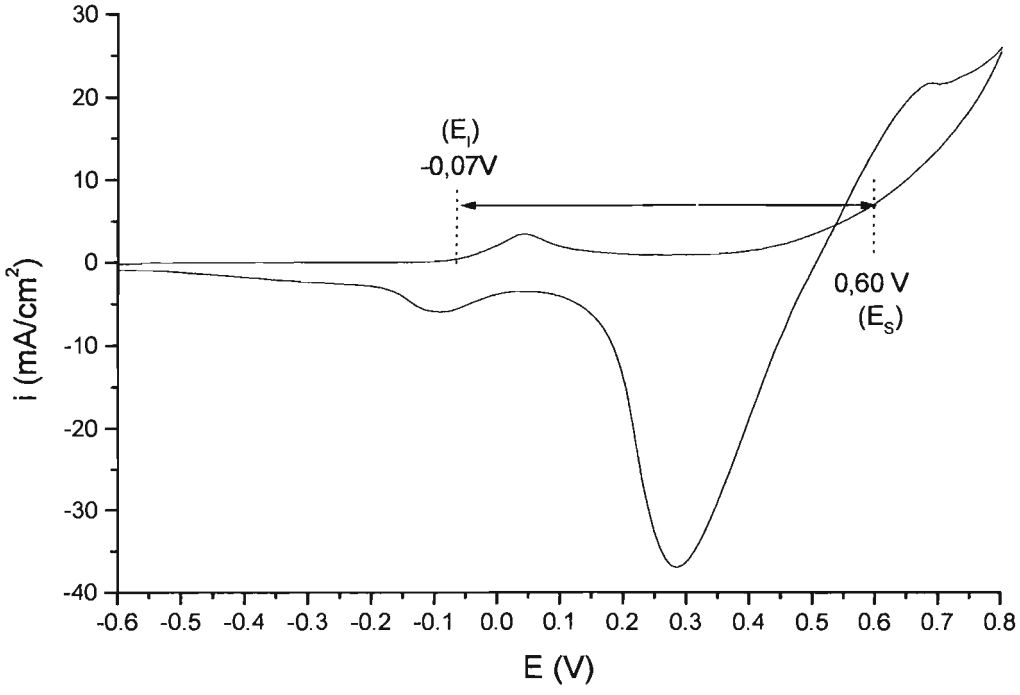


Figura 24: Voltamograma típico obtido em pH 4,0 de varreduras efetuadas no intervalo de potenciais de –0,75 V a 0,80 V, a velocidade de 0,2 V/s, com indicação da faixa de potencial abrangida durante perturbação cíclica realizada entre os potenciais –0,07 V e 0,60 V.

A concentração de cloreto foi determinada antes e após 1120 ciclos (5 minutos), antes e após 6720 ciclos (30 minutos) e após as 4,0 horas de polarização em –0,75 V que se seguiram a cada um dos procedimentos de perturbação triangular.

A figura 25, que representa parte do voltamograma típico obtido em pH 4,0 de varreduras efetuadas no intervalo de potenciais de –1,30 V a 0,40 V, indica as faixas de potencial abrangidas pelos limites E_I e E_S os quais são, respectivamente, 0,00 V e 0,30 V na faixa representada pela letra (A), 0,01 V e 0,15 V na faixa representada por (B), 0,02 V e 0,07 V na faixa representada por (C) e 0,03 V e 0,15 V na faixa representada por (D).

A figura 25 não mostra toda a faixa de potencial abrangida no voltamograma obtido, mas apenas a região de interesse relativo ao procedimento aplicado.

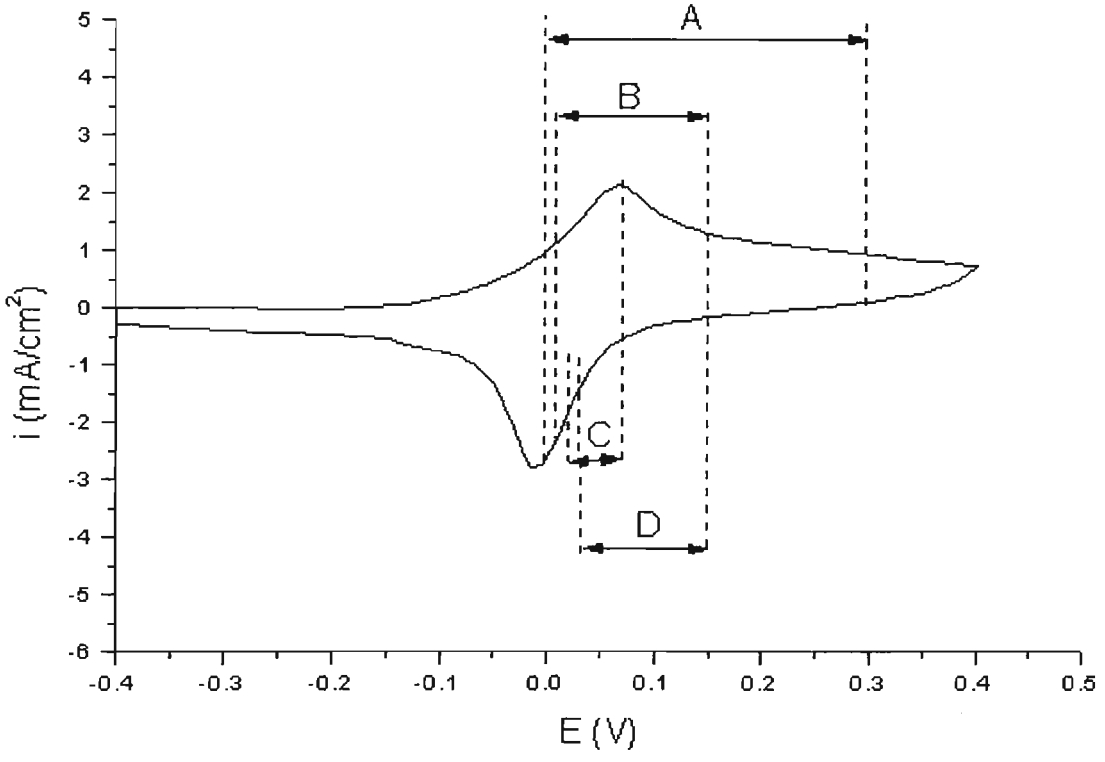


Figura 25: Detalhe do voltamograma típico obtido em pH 4,0 de varreduras efetuadas no intervalo de potenciais de –1,30 V a 0,40 V, com indicação da faixa de potencial abrangida durante perturbação cíclica realizada entre os potenciais –0,07 V e 0,60 V.

A concentração de cloreto foi determinada antes e após 2500 ciclos (5 minutos), antes e após 15000 ciclos (30 minutos) no procedimento representado pela faixa (A), antes e após 8570 ciclos (8 minutos), antes e após 32138 ciclos (30 minutos) no procedimento representado pela faixa (B), antes e após 15000 ciclos (5 minutos), antes e após 90000 ciclos (30 minutos) no procedimento representado pela faixa (C), antes e após 25000 ciclos (5 minutos) no procedimento representado pela faixa (D) e após cada ensaio potenciostático (4,0 horas de polarização em –0,75 V) que se seguiu a cada perturbação triangular descrita. Deve-se ressaltar que após cada ensaio

potenciostático a solução de trabalho foi substituída por nova solução e o eletrodo era submetido a novo pré-tratamento.

3.4.3 - ENVELHECIMENTO DE FILMES SUPERFICIAIS POR MÉTODOS POTENCIOSTÁTICOS

Procedeu-se a varredura de potencial no sentido positivo desde o valor de catodização até o potencial suficiente para gerar filmes de espécies contendo oxigênio, à velocidade de 0,2 V/s. Deteve-se a varredura no valor de potencial $E\tau$ (que pode coincidir ou não com o limite positivo (E_S)) por um período de tempo τ [Figura 26]). Após esse procedimento a composição final do filme resultante corresponde a uma mistura de espécies formadas em tempos diferentes [71].

A todos os procedimentos de envelhecimento aplicados seguiram-se ensaios potenciostáticos constituídos de polarização no potencial de -0,75 V, durante 4,0 horas.

Conforme mencionado no item 3.4.1, deve-se salientar que cada procedimento executado foi precedido por substituição da solução de trabalho e por novo procedimento de pré-tratamento da superfície do eletrodo.

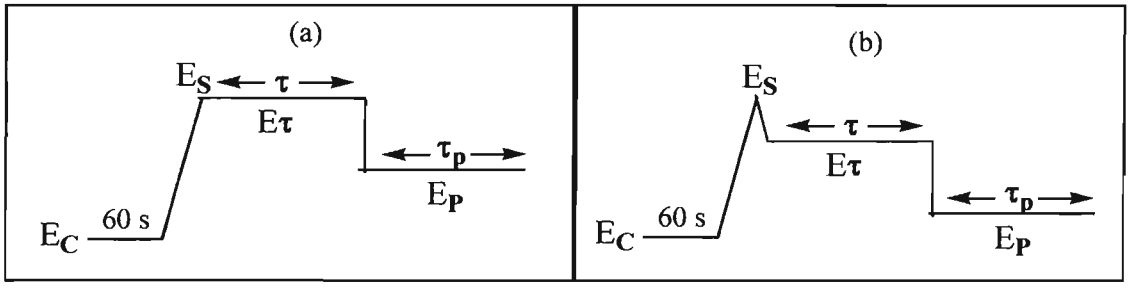


Figura 26: Representação esquemática dos procedimentos eletroquímicos para envelhecimento de superfície por técnicas potenciostáticas. (τ) duração da perturbação; ($E\tau$) valor de potencial durante a perturbação; (E_S) valor superior de potencial durante a perturbação; (E_C) potencial de catodização (pré-tratamento); (τ_P) duração da polarização = 4,0 horas; (E_P) valor de potencial de polarização (-0,75 V).

A figura 27 representa parte de voltamogramas típicos obtidos em pH 4,0 de varreduras efetuadas no intervalo de potenciais entre –1,30 V a 0,40 V (linha contínua) e entre –0,75 V e 0,80 V (traço e ponto), com indicação dos potenciais ($E\tau$) nos quais deteve-se a varredura por um intervalo de tempo (τ), nos procedimentos de envelhecimento por técnicas potenciostáticas. Os potenciais ($E\tau$) foram: 0,07 V (A), 0,15 V (B), 0,30 V (C), 0,50 V (D) e 0,04 V (E). O tempo de espera (τ) nesses potenciais foi de 300s para os ensaios representados pelos pontos (A), (B), (C) e (E) e de 120 s para o ensaio representado pelo ponto (D). (E_S) foi igual a ($E\tau$) para os ensaios (A), (B), (C) e (D) (parte (a) do esquema representado na figura 26). (E_S) foi de 0,15 V para o ensaio (E) (parte (b) do esquema representado na figura 26).

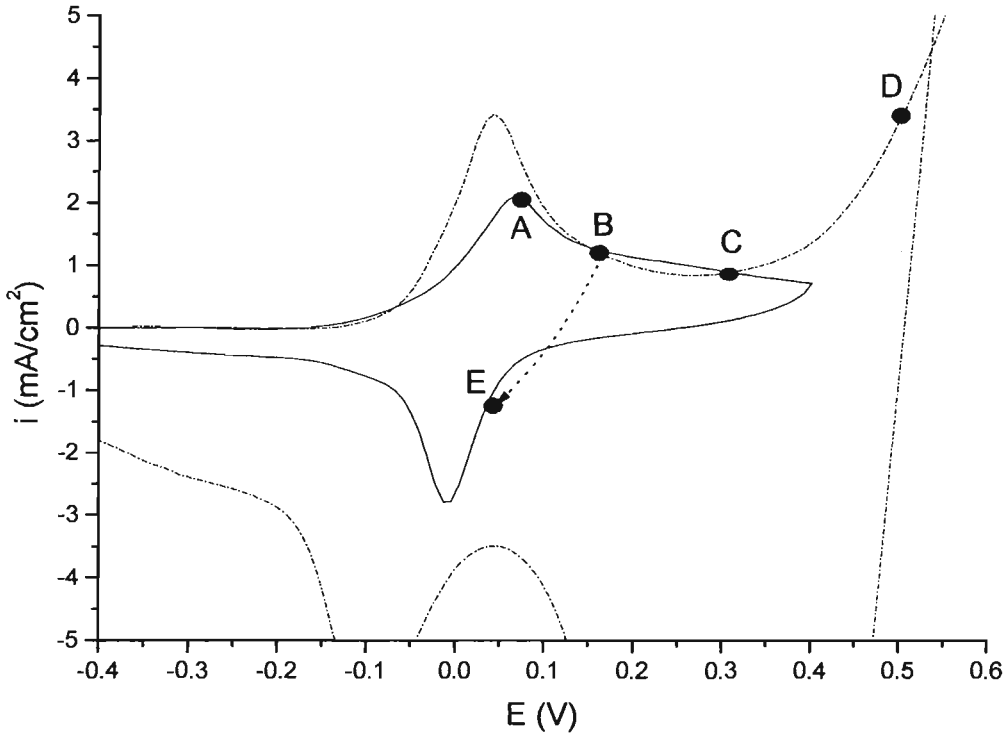


Figura 27: Detalhe de voltamogramas típicos obtidos em pH 4,0 de varreduras efetuadas no intervalo de potenciais (———) de –1,30 V a 0,40 V e (-·-·-·-·-) de –0,75 V a 0,80 V, com indicação dos potenciais ($E\tau$) nos quais deteve-se a varredura por um tempo (τ), nos procedimentos de envelhecimento por técnicas potenciostáticas. ($E\tau$) = 0,07 V (A), 0,15 V (B), 0,30 V (C), 0,50 V (D) e 0,04 V (E). (τ) = 300 s para nos pontos (A), (B), (C) e (E); (τ) = 120 s no ponto (D).

A linha pontilhada que liga os pontos (B) e (E) da figura 27 foi utilizada para representar que, para o procedimento representado por (E), após o pré-tratamento (catodização em –1,5 V por 60 s) foi feita varredura direta de potencial até o ponto (B) seguido por varredura inversa até o potencial representado por (E), sendo neste mantido por 300 s, conforme descrito anteriormente.

A concentração de cloreto foi determinada antes de cada procedimento e após 4,0 horas de polarização em –0,75 V que se seguiram aos respectivos tempos (τ) de aplicação da perturbação.

3.4.4. – RESULTADOS OBTIDOS PARA OS DIFERENTES TIPOS DE SUPERFÍCIES

A comparação entre os valores obtidos com eletrodo seletivo para cloreto, antes e após cada um dos ensaios potenciostáticos que se seguiram aos programas de perturbação de potenciais descritos até aqui, revelou a ocorrência da redução de perclorato nas superfícies eletrogeradas e/ou envelhecidas pelos citados programas, porém, na maior parte deles a concentração máxima de cloreto encontrada foi de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}. Atribui-se tal fato ao deslocamento do potencial de máxima produção de cloreto nas superfícies modificadas eletroquimicamente [23, 31, 32] e à presença de óxidos persistentes inativando parte dos sítios nas superfícies envelhecidas, pois, sendo uma estrutura mais estável, são mais difíceis de reduzir [77, 102, 104].

A atribuição da diminuição do valor máximo de concentração de cloreto à presença de óxidos persistentes, a princípio contradiz a conclusão relatada no item 3.1.3 (página 62). Deve-se ressaltar, no entanto, que aqueles são óxidos incipientes, remanescentes mesmo após a varredura no sentido suficientemente negativo de potencial para produzir sua redução. Estão presentes, portanto, em pequena quantidade e favorecem a adsorção de íons perclorato sem competir com os mesmos.

A ocorrência de redução de perclorato também foi constatada nas medições feitas após os ensaios potenciodinâmicos nos quais o valor de potencial de máxima concentração de cloreto (-0,65 V para pH 1,0 e –0,75 V para pH 4,0) foi abrangido pela janela de potenciais do procedimento aplicado. A exceção deu-se quando a velocidade de varredura foi de 200 V/s, provavelmente por incompatibilidade com a velocidade do processo [23]. Nos ensaios potenciodinâmicos que resultaram em redução de perclorato, a concentração máxima de cloreto foi de 1,0 x 10^{-5} mol L^{-1}.

A análise das concentrações de cloreto obtidas em decorrência da aplicação dos programas de perturbação descritos permitiu concluir que a redução máxima de íons perclorato em solução 0,5 mol L^{-1} em superfície do estanho, mesmo influenciada pelos procedimentos mencionados, permaneceu inalterada, ou seja, o valor máximo obtido não foi maior que 5,0 x 10^{-5} mol L^{-1}.

Valores limite para a concentração de cloreto decorrente da redução de perclorato também foram constatados nos estudos desse processo em outras superfícies metálicas [11,19,25,28,33-35], sendo tal fato atribuído à adsorção específica do cloreto em sítios da superfície, inativando-os para a adsorção de novos íons perclorato.

Theis e colaboradores [11], estudando o processo de redução de perclorato sobre eletrodo coberto por TiO_2 obtiveram 5,0 x 10^{-4} mol L^{-1} de concentração máxima de cloreto, em pH 7,2.

Vasina e Petrii [19] verificaram um máximo de 7,0 x 10^{-5} mol L^{-1} de cloreto decorrente da redução sobre ródio. Os autores [19] constataram ainda que a redução em soluções de perclorato 1,0 mol L^{-1} é totalmente inibida se a elas for adicionado HCl 1,0 x 10^{-4} mol L^{-1}, fato este igualmente constatado por Wasberg e Horányi [34].

Horányi e Inzelt [25] em estudo de redução sobre platina concluíram que o limite máximo de cloreto é dependente da concentração de íons, perclorato sendo que a razão molar ClO_4^-/Cl^- é aproximadamente 10^5 - 10^6.

Em estudo da redução catalisada por carbeto de tungstênio (WC), Horányi e Vértes [28], tendo verificado que a adição de 5,0 x 10^{-5} mol L^{-1} de cloreto inibe completamente a redução de perclorato em solução 1,0 mol L^{-1},

declararam não considerar a ocorrência da reação em soluções cuja concentração de perclorato seja menor que esta.

A completa inibição da redução de perclorato causada pela adição de 5,0 x 10^{-5} mol L^{-1} de cloreto também foi verificada no estudo com ródio feito por Wasberg e Horányi [35].

Sanchez e colaboradores [33] obtiveram 3,0 x 10^{-5} mol L^{-1} de concentração máxima de cloreto em decorrência da redução de perclorato em solução 1,0 mol L^{-1} sobre eletrodo de irídio, após 4,0 horas de polarização.

3.5 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REDUÇÃO

A investigação da influência da temperatura na redução eletroquímica de perclorato a cloreto sobre superfícies metálicas conduzida por diferentes autores [20-22,28,33,38] levou-os a constatar aumentos significativos na concentração final do principal produto da redução, cloreto, em função do aumento da temperatura, marcadamente a partir de 50 °C.

Para verificar a influência da temperatura na redução, realizaram-se diversos ensaios potenciostáticos com duração de 4,0 horas, em pH 4,0, no potencial de máxima produção de cloreto (-0,75 V), e com temperaturas variando entre 10 e 35 °C.

A figura 28 apresenta o registro da variação das áreas dos voltamogramas obtidos nas diferentes temperaturas nas quais procederam-se os ensaios. Não se observou influência na quantidade máxima de cloreto produzida, decorrente dessa variação de temperatura.

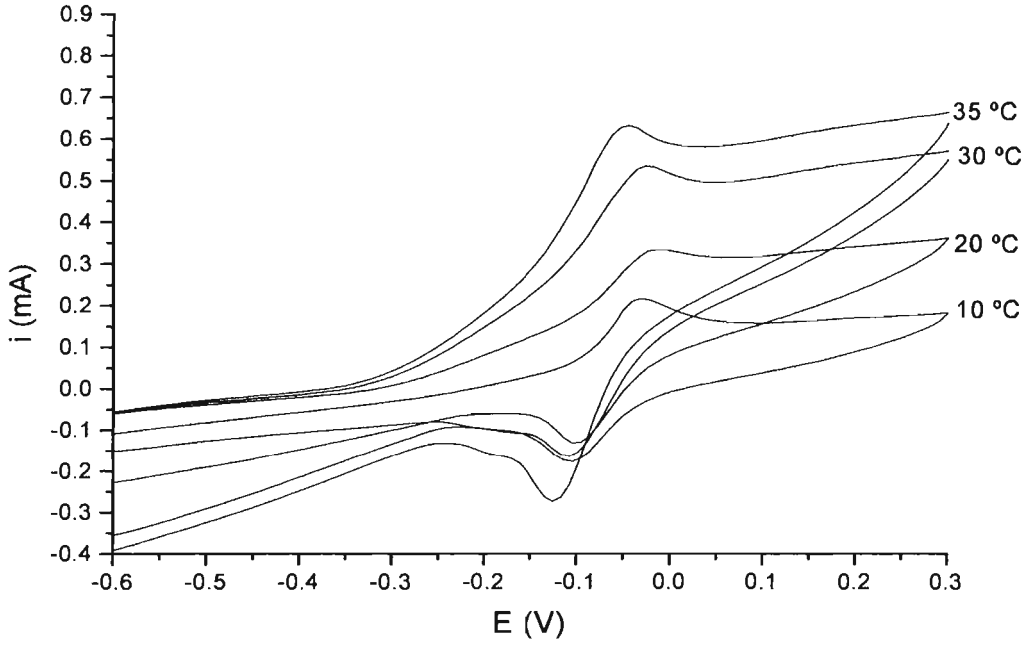


Figura 28: Detalhe de voltamogramas obtidos, em pH 4,0, nas temperaturas indicadas.

O aumento da corrente do pico anódico decorrente do aumento de temperatura até 35 °C (registrado na figura 28) apresenta linearidade da variação logarítmica em função do inverso da temperatura, o que evidencia apenas comportamento de Arrhenius (Figura 29), cuja dedutível energia de ativação aparente deve-se ao processo que produziu o referido pico. Não está relacionada, portanto, com o processo de redução de perclorato a cloreto, objeto do presente estudo.

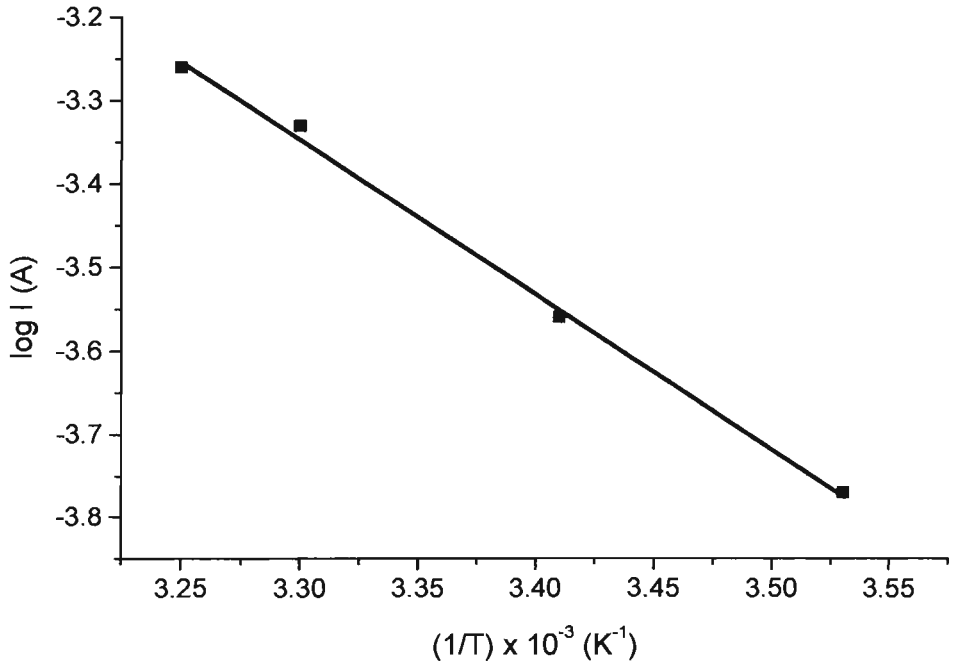


Figura 29: Variação do log de i (A) do pico anódico registrado na figura 28 em função do inverso da temperatura (T^{-1}), mostrando comportamento de Arrhenius.

Foram realizados alguns ensaios a 70 °C, para os quais obteve-se concentração máxima de cloreto de 6,5 x 10^{-5} mol L^{-1}, portanto, ligeiramente superior à máxima obtida até então. Esses resultados concordam com o observado por outros autores [20-22,28,33,38], os quais observaram aumentos significativos da redução de perclorato apenas nos ensaios realizados a temperaturas acima de 50 °C.

3.6 – INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO NA REDUÇÃO

Para verificar a influência da agitação da solução na redução, realizaram-se ensaios potenciostáticos com duração de 4,0 horas, em pH 4,0, no potencial de máxima produção de cloreto (-0,75 V), e repetiram-se os potenciodinâmicos anteriormente mencionados cujas janelas de potenciais

abrangiam o potencial –0,75 V, à temperatura de 25 °C, cujas soluções de trabalho foram mantidas sob agitação constante.

Não houve alterações significativas com relação aos resultados obtidos anteriormente. Comportamento similar foi observado por Vasina e Petrii [19] e também por Cruz e colaboradores [33]. Segundo os mencionados autores, a quantidade máxima de cloreto decorrente da redução de perclorato é a mesma, tanto em solução quiescente quanto em solução sob agitação, fato esse que pode ser atribuído à adsorção específica de cloreto à superfície do metal, ficando impossibilitada sua remoção por meio desse procedimento.

3.7 – ESTUDO ESPECTROSCÓPICO

O levantamento bibliográfico realizado para o presente estudo induziu fortemente a adoção da hipótese de que a reação de redução de perclorato decorra de sua interação com espécies adsorvidas à superfície do eletrodo de trabalho, tal como puderam concluir outros autores [11,19,25,28,33-35].

Se não sobraram dúvidas a respeito da ocorrência da redução eletroquímica de perclorato a cloreto sobre as superfícies metálicas, o mesmo não se pode dizer do mecanismo pelo qual tal reação ocorre. Grande parte dos trabalhos publicados [15, 17-33] descreve apenas a reação geral:

$$ClO_4^-{}_{(aq)} + 8H^+{}_{(aq)} + 8e^- \longrightarrow Cl^-{}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

Brown [36], baseado na estabilidade estrutural do íon perclorato concluiu que o caminho da reação deve, necessariamente, passar pela transferência de um átomo de oxigênio por vez para uma espécie capaz de estabilizá-lo. Isso implicaria na possível presença das espécies intermediárias ClO_3^- e/ou ClO_3, ClO_2^- e/ou ClO_2 e ClO^- e/ou ClO na solução de trabalho.

Almeida e colaboradores [46], estudando a reação de redução sobre superfície de estanho e baseados nas possíveis reações entre o produto da

redução e o metal e no comportamento voltamétrico observado, sugeriram que o penúltimo passo da reação global acima seja a formação do intermediário SnCl(OH), um sal pouco solúvel que permaneceria adsorvido à superfície do eletrodo.

Visando caracterizar os intermediários que participam do processo de redução, procedeu-se à análise de espectros de absorção no infravermelho e de espalhamento Raman obtidos *in situ* e *ex situ* da superfície do eletrodo de trabalho, os quais foram comparados com dados disponíveis na literatura e com espectros obtidos do sal cloreto básico estanoso, um dos possíveis intermediários do processo, sintetizado para esse fim, conforme procedimento descrito no item 2.5.5 da página 52.

3.7.1 – CARACTERIZAÇÃO DO SAL CLORETO BÁSICO ESTANOSO – UM POSSÍVEL INTERMEDIÁRIO

O composto sintetizado a partir de adaptação do procedimento descrito por Randall e Murakami [90], que obtiveram uma substância cuja fórmula era $SnCl(OH).H_2O$, foi analisada por espectrometria de emissão atômica com plasma Indutivamente acoplado (ICP-AES) para determinar o teor total de estanho, análise química elementar para determinar o teor de C, N e H, difração de raios X para determinar sua estrutura e foi utilizado um aparelho de ponto de fusão na tentativa de obter-se o valor para o composto sintetizado. Foram obtidos espectros Raman e no infravermelho e procedeu-se a análise voltamétrica do composto aderido sobre eletrodo de pasta de carbono, o qual foi construído conforme instruções contidas em [91].

Os resultados das análises realizadas por ICP para determinação do teor de Sn e a análise elementar para determinação do teor de C, H e N revelaram que o composto sintetizado, de coloração levemente amarelada, era constituído por 75,6% de Sn, 9,9% de Cl, 14,0% O e 0,5% H. O percentual de oxigênio foi obtido por diferença, ou seja, o valor percentual necessário para somar 100% da massa do composto. Esses valores são aproximadamente

compatíveis com o composto de fórmula $2SnCl_2.7Sn(OH)_2$, um sólido em forma de pó amarelado descrito na literatura [94] como o mais básico entre os cloretos básicos de Sn(II), cuja composição teórica é 73,77% de Sn, 9,79% de Cl, 15,47% de O e 0,97% de H. Também é possível tratar-se de uma mistura já que o composto $SnCl(OH).H_2O$ referido na literatura [90], da qual adaptou-se o procedimento para a síntese do presente composto, é descrito como precipitado branco e o exame do composto ao microscópio revelou algumas porções mais claras e outras mais amareladas.

Os resultados obtidos da análise elementar foram comparados com os encontrados na literatura [48,59,61,62,90,92-94], os quais descrevem as características de compostos chamados de cloreto básico estanoso, apesar de não terem as mesmas fórmulas moleculares.

Hoar [48] estudou o comportamento do estanho em soluções quase neutras, utilizando medidas de potencial de circuito aberto, sugerindo que, em soluções contendo cloreto ocorre a formação de um filme de óxido poroso. Ficou demonstrado, pelo estabelecimento de um diagrama potencial/pH para os sistemas Sn/SnO, Sn/SnO2 e Sn/SnCl(OH), que o sal básico é formado preferencialmente a qualquer outro óxido quando o pH está abaixo de 2,5.

Stirrup e Hampson [59], estudando os parâmetros cinéticos de eletrodos rotatórios de estanho em soluções contendo cloreto demonstraram que, no intervalo de pH de 1,2 a 2,9 a etapa determinante da dissolução do metal envolve a transferência simultânea de dois elétrons. Foi proposto um mecanismo baseado na ordem de reação unitária em relação ao cloreto:

$$Sn_{(s)} + Cl^-_{(aq)} \longrightarrow SnCl^+_{(aq)} + 2e^-$$

e as seguintes reações químicas paralelas:

$$SnCl^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow Sn(OH)Cl_{(s)} + H^+_{(aq)}$$

$$SnCl^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow Sn(OH)Cl_{(s)}$$

Drogowska e colaboradores [61] investigaram o comportamento anódico do estanho na presença de cloreto em pH 4,0. Utilizando eletrodos giratórios, determinaram a ordem de reação em relação aos íons cloreto como igual a um e propuseram o mecanismo:

$$Sn_{(s)} + Cl^-_{(aq)} \longrightarrow SnCl_{ads} + e^-$$
$$SnCl_{ads} \longrightarrow SnCl^+_{(aq)} + e^-$$

O processo envolve duas etapas consecutivas, cada qual envolvendo a transferência de um elétron. O filme de óxido formado foi analisado por microscopia de emissão de raios X e microscopia eletrônica de varredura; e baseando-se nos diagramas de equilíbrio do sistema Sn/H_2O-Cl [62], propõe-se que $SnCl(OH).H_2O$ é o único sólido estável, no qual o estanho tem estado de oxidação 2+, que deve estar presente na superfície do eletrodo [61,62].

Uma substância encontrada por Matzko e colaboradores [92] em um naufrágio ocorrido em águas marinhas há mais de 100 anos, cuja formação foi atribuída à presença do estanho metálico em meio cloreto, apresentava-se em forma de placas delgadas, frágeis e incolores. Análises preliminares mostraram que o sólido dissolvia-se rapidamente em ácido nítrico e lentamente em ácido clorídrico. A análise elementar mostrou que a substância era composta por 73,4% Sn, 15,7% Cl, 11,0% O e 0,4% H, o que corresponde à fórmula $Sn_3O(OH)_2Cl_2$.

Também chamado cloreto básico de estanho foi o composto sintetizado por Donaldson e colaboradores [93], a partir da dissolução de 25,0 g de $SnCl_2.2H_2O$ em presença de Sn metálico, em 20,0 mL de ácido clorídrico concentrado e 10,0 mL de água livre de oxigênio. A análise química da substância levou os autores [93] a atribuírem a fórmula geral $Sn_4(OH)_6Cl_2$ para o composto sintetizado e, alegando a ausência de maiores evidências, tais como, condições para determinação da estrutura completa da substância, também consideram a possibilidade de a fase sólida ser representada pela fórmula $Sn_3(OH)_4.Sn(OH)_2Cl_2$.

Carson [94], em seu estudo da decomposição de cloreto estanoso

por água, realizou uma série de experimentos nos quais variou a massa de $SnCl_2$ dissolvido e o volume de água para dissolução. Obteve precipitados amorfos e amarelados, sendo que alguns deles possuíam até 20% de Sn^{4+} em sua composição. Para um dos compostos sintetizados, a análise química revelou a fórmula $2SnCl_2.7Sn(OH)_2$. O autor [93] definiu esse composto como o mais básico dos cloretos básicos de estanho (II).

Embora consciente de que o composto sintetizado no presente trabalho possivelmente não possua a fórmula unitária pretendida, ou seja, $SnCl(OH).H_2O$, optou-se por concluir sua caracterização em função da possibilidade desse composto também participar no processo da redução dos íons ClO_4^-.

A análise do difratograma de raios X mostrou somente um halo referente a um material amorfo com bandas de bases largas e sem picos definidos (Figura 30).

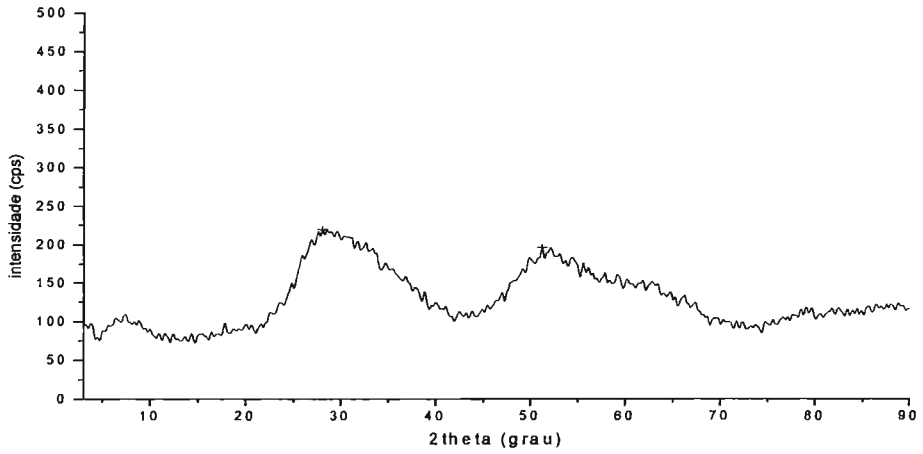


Figura 30: Espectro de difração de raios X do composto $Sn_xCl_y(OH)_z$ sintetizado.

O caráter amorfo do material foi confirmado no espectro Raman, que apresentou bandas largas e fracas na região de baixa freqüência, conforme pode ser observado na figura 31.

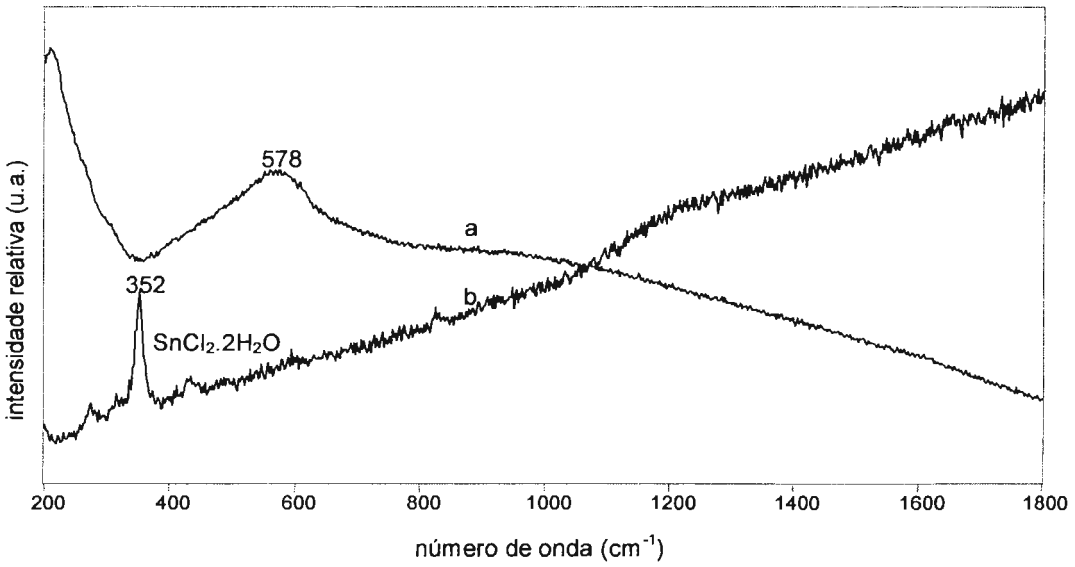


Figura 31: (a) Espectros Raman do composto sintetizado e (b) espectro Raman do sal $SnCl_2.2H_2O$, a partir do qual foi produzido o composto.

Segundo Donaldson e colaboradores [93], vários produtos de hidrólise do $SnCl_2.2H_2O$ são amorfos.

Para a análise voltamétrica, o eletrodo de pasta de carbono (descrito na página 41) era comprimido contra o sal pulverizado, de forma que uma camada do mesmo permanecesse aderida ao eletrodo, o qual era a seguir transferido para a célula eletroquímica com 50,0 mL de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, ocupando o lugar destinado ao eletrodo de trabalho, conforme arranjo esquematizado na figura 4 da página 35 Procedia-se, então, a varredura a partir do potencial de circuito aberto e no sentido da redução, a 0,1 V/s.

Apesar da dificuldade de observação do comportamento voltamétrico cíclico em virtude do contínuo desprendimento do composto da pasta de carbono para a solução, a hipótese de que trata-se de uma mistura é corroborada pelo formato típico do voltamograma obtido, conforme pode ser observado na figura 32, a qual apresenta dois picos de corrente catódicos, provavelmente devido à presença no composto, das espécies Sn^{2+} e Sn^{4+}.

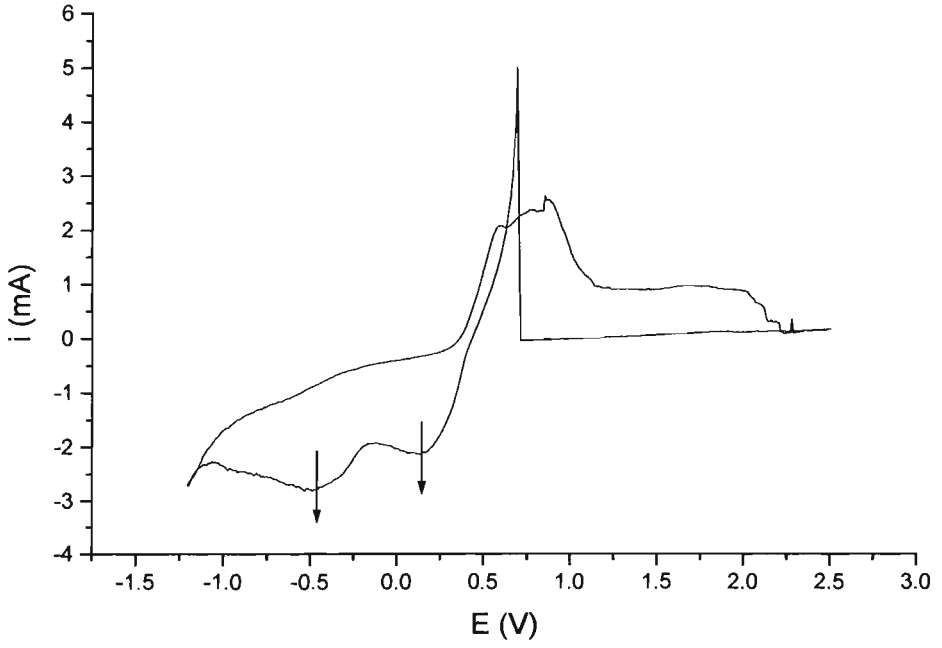


Figura 32: Voltamograma típico do composto sintetizado aderido ao eletrodo de pasta de carbono, em solução de Na_2SO4 0,5 mol L^{-1}. Varredura no sentido da redução, a partir do potencial de circuito aberto, a 0,1 V/s.

No ensaio para determinar o ponto de fusão, o aumento de temperatura até 400 °C causou o escurecimento gradativo da substância a partir de 230 °C e resultou em um pó escuro de tom cinza esverdeado, resultado provável de sua degradação térmica.

3.7.2 – ESPECTROS *EX SITU* DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE TRABALHO

Para obtenção dos espectros *ex situ* da superfície do eletrodo de trabalho, utilizou-se um laser de He-Ne (radiação em 632,8 nm), cuja potência máxima na amostra era de 0,4 mW. Foram obtidos espectros de diversos pontos da superfície do eletrodo de trabalho após este ter sido submetido a 7,0 horas de polarização em –0,75 V, em pH 4,0. Foram obtidos também espectros

no infravermelho, por reflectância da superfície do mesmo eletrodo após o ensaio eletroquímico descrito. Nos dois casos a superfície foi previamente lavada com água deionizada para eliminação do perclorato de sódio proveniente da solução de trabalho.

A figura 33 mostra na linha (b) o espectro obtido da solução $NaClO_4$ 0,5 mol L^{-1} e na linha (e) o espectro característico de linhas de plasma do laser de He-Ne, para fins de comparação com os espectros Raman [linhas (c) e (d) da figura 33] e de infravermelho [linha (a) da mesma figura] obtidos da superfície do eletrodo após o procedimento eletroquímico descrito.

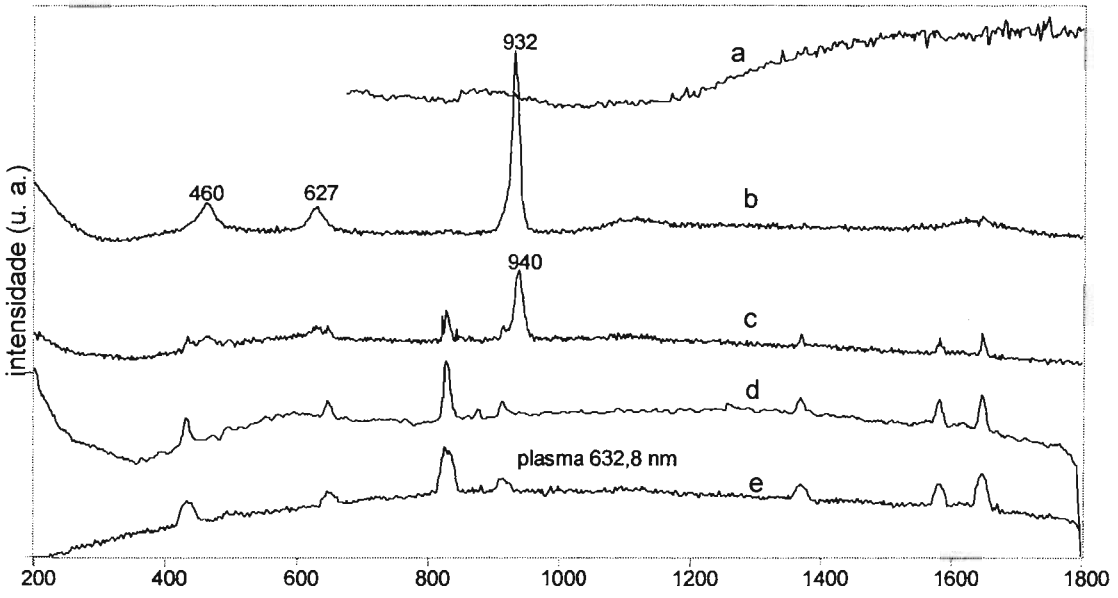


Figura 33: Espectros vibracionais: (a) infravermelho da superfície do eletrodo B após 7,0 horas de polarização em –0,75 V (pH 4,0) em solução $NaClO_4$ 0,5 mol L^{-1}, após lavagem c/ água; (b) espectro Raman de solução $NaClO_4$ 0,5 mol L^{-1}; (c) Raman da superfície do eletrodo B após 7,0 horas de polarização em –0,75 V (pH 4,0) em solução $NaClO_4$ 0,5 mol L^{-1} antes de ser lavada com água deionizada; (d) idem a (c), após lavagem com água deionizada; (e) espectro Raman com as linhas de plasma características do laser de He-Ne (632,8 nm).

O espectro obtido da solução de $NaClO_4$ 0,5 mol L^{-1} [figura 33 (linha b)] apresenta as bandas características do íon perclorato não coordenado, portanto de configuração tetraédrica: estiramento simétrico em 932 cm^{-1},

deformação angular simétrica em 627 cm^{-1} e deformação angular anti-simétrica em 460 cm^{-1} [84].

O espectro apresentado na linha (c) da figura 33 apresenta as linhas de plasma características do laser de He-Ne e as bandas características do íon perclorato, porém, apresenta uma banda em 940 cm^{-1} que é atribuída ao modo vibracional do estiramento da ligação quando o íon está coordenado por um oxigênio [84], portanto, adsorvido à superfície metálica. Esta banda desaparece quando o eletrodo é lavado com água deionizada, permanecendo apenas as linhas de plasma características do laser, como pode ser observado no item (d). O espectro obtido no infravermelho da superfície previamente lavada [item (a)] igualmente não apresenta bandas.

Da análise dos espectros *ex situ* pôde-se concluir que as espécies formadas em decorrência do ensaio eletroquímico descrito, que porventura tenham permanecido na superfície do eletrodo, são fracamente espalhadoras da irradiação incidente ou a quantidade presente é insuficiente para produzir um espalhamento significativamente sensível. Uma terceira hipótese é que estas espécies não permanecem na superfície do eletrodo.

3.7.3 - ESPECTROS RAMAN *IN SITU* DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE TRABALHO

Para obtenção dos espectros Raman *in situ* da superfície do eletrodo de trabalho utilizou-se um laser de He-Ne (radiação em 632,8 nm), cuja potência máxima na solução era de 1,0 mW. Foram obtidos espectros de diversos pontos da superfície do eletrodo de trabalho inserido na célula eletroquímica preparada para esse fim, conforme esquematizado na figura 6 da página 39. O conjunto de eletrodos da célula eletroquímica que era composto por eletrodo de trabalho (Sn), eletrodo de referência (AgCl) e contra-eletrodo (Pt) encontrava-se conectado a um potenciostato para aplicação do programa de variação de potenciais.

A figura 34 mostra na linha (a) o espectro da superfície do eletrodo imediatamente após o lixamento e já inserido na célula eletroquímica, na linha (b) o espectro obtido após adição de solução $NaClO_4$ 0,5 mol L^{-1} de pH 4,0 na célula eletroquímica, na linha (c) o espectro após aplicação do procedimento de ativação da superfície por ciclos de oxidação e redução (o.r.c.) na janela de potenciais entre –1,20 V e 0,30 V e na linha (d) o espectro típico obtido durante a polarização do eletrodo de trabalho em –0,75 V.

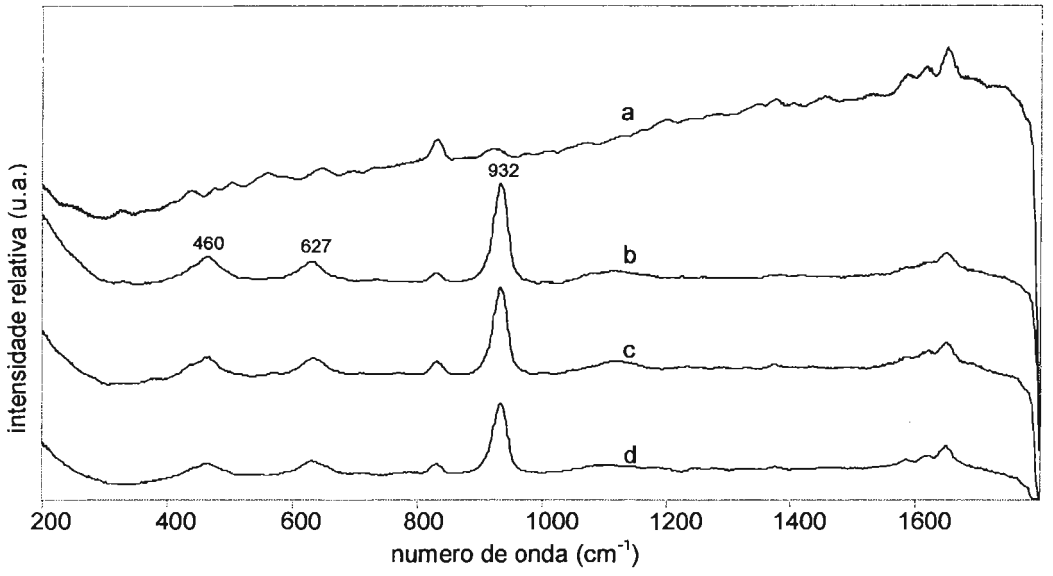


Figura 34: Espectros Raman *in situ*: (a) superfície do eletrodo imediatamente após o lixamento; (b) espectro obtido após adição de solução $NaClO_4$ 0,5 mol L^{-1} de pH 4,0 na célula eletroquímica; (c) espectro após aplicação do procedimento de ativação da superfície por ciclos de oxidação e redução (o.r.c.) entre –1,20 V e 0,30 V; (d) espectro típico obtido durante a polarização do eletrodo de trabalho em –0,75 V.

Os espectros obtidos após o pré-tratamento e durante a polarização em –0,75 V não apresentam bandas distintas das já obtidas quando se sobrepõem o espectro da superfície do eletrodo com o espectro da superfície sob solução de perclorato de sódio 0,5 mol L^{-1}.

Da análise dos espectros Raman *in situ* pôde-se concluir que as espécies formadas em decorrência do ensaio eletroquímico descrito, que

porventura tenham permanecido na superfície do eletrodo, são fracamente espalhadoras da irradiação incidente ou que a quantidade presente é insuficiente para produzir um espalhamento significativamente sensível. A ausência, neste caso, da banda atribuída ao íon perclorato quando monocoordenado, ou seja, em 940 cm^{-1}, pode ser devida ao espalhamento significativamente maior proveniente de íons perclorato de configuração tetraédrica em 932 cm^{-1}.

3.7.4 - ESPECTROS *EX SITU* DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE TRABALHO UTILIZANDO O EFEITO **SERS**

Para obtenção dos espectros *ex situ* utilizando SERS procedeu-se à deposição de um filme de prata, conforme descrito na página 53, sobre a superfície do eletrodo de trabalho após este ter sido submetido a 7,0 horas de polarização em –0,75 V, em pH 4,0. A seguir procedeu-se a aquisição dos espectros Raman conforme procedimento descrito no item 3.7.2 (página 87).

A figura 35 apresenta na linha (a) o espectro obtido da superfície do eletrodo antes da deposição do filme de prata, na linha (b) o espectro típico obtido após a deposição do filme de prata, na linha (c) o espectro do sal sintetizado, em função da possibilidade de ser este um intermediário do processo de redução do perclorato, conforme já descrito.

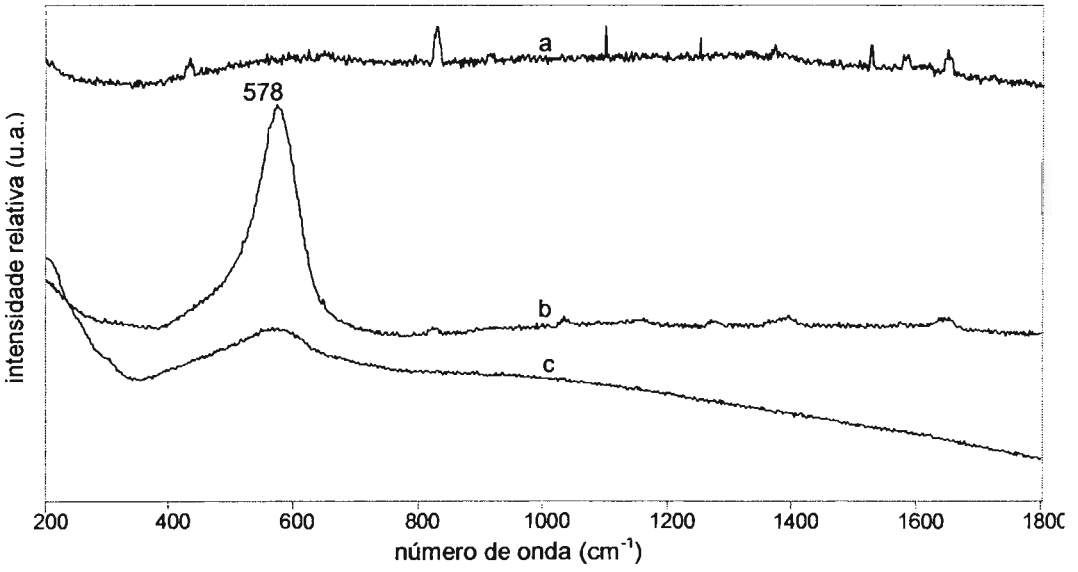


Figura 35: Espectros Raman utilizando SERS: (a) superfície do eletrodo que foi submetido a 7,0 horas de polarização em –0,75 V antes da deposição do filme de prata; (b) espectro obtido após a deposição do filme de prata; (c) espectro do sal sintetizado.

Os espectros obtidos após a deposição do filme de prata na superfície do eletrodo não apresentaram resultados que contribuíssem para elucidar o mecanismo do processo, contrariando as expectativas. Pode-se notar, no entanto, que houve intensificação significativa de uma banda larga com pico em 578 cm^{-1} (linha (b) da figura 35) que no espectro obtido antes da deposição do filme de prata (linha (a) da mesma figura) apresentava-se apenas como uma discreta ondulação.

De acordo com os trabalhos da literatura [85-87,106] diversas freqüências vibracionais abrangidas pela mencionada banda podem ser atribuídas a $Sn(OH)_4$ e a SnO_2, sendo que este último apresenta pequenos deslocamento nas suas freqüências em função das diferentes morfologias e granulometrias [86, 106]. A presença dessas espécies pode ser atribuída à formação natural decorrente do contato do estanho com o ar atmosférico.

A presença de uma banda (não intensificada) no espectro do sal sintetizado (linha (c) da figura 35), praticamente na mesma posição da banda

intensificada (linha (b) da figura), sugere a presença deste sal naquela superfície, ou ainda, a presença das espécies $SnO_2/Sn(OH)_4$ no sal sintetizado.

A possibilidade de essa banda ser decorrente da deposição do filme de prata na superfície pode ser descartada uma vez que eventuais óxidos de prata apresentam freqüências vibracionais cujos números de onda encontram-se abaixo de 500 cm^{-1} [107].

3.7.5 - ESPECTROS *IN SITU* DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE TRABALHO UTILIZANDO O EFEITO **SERS**

Para obtenção dos espectros *in situ* utilizando SERS procedeu-se à deposição de um filme de prata sobre a superfície do eletrodo de trabalho previamente lixado e lavado com água deionizada. O procedimento para deposição da prata foi o mesmo descrito na página 53.

Utilizou-se um laser de Ar^+ (radiação em 514,5 nm). Foram obtidos espectros de diversos pontos da superfície do eletrodo de trabalho com o filme de prata. O conjunto de eletrodos da célula eletroquímica que era composto por eletrodo de trabalho (Sn), eletrodo de referência (AgCl) e contra-eletrodo (Pt) encontrava-se conectado a um potenciostato para aplicação do programa de variação de potenciais.

A figura 36 mostra na linha (a) o espectro da superfície do eletrodo já inserido na célula eletroquímica após deposição do filme de prata, após ser lavado com água deionizada e seco com N_2, na linha (b) o espectro obtido após adição de solução $NaClO_4$ 0,5 mol L^{-1} de pH 4,0 na célula eletroquímica, na linha (c) o espectro após aplicação do procedimento de ativação da superfície por ciclos de oxidação e redução (o.r.c.) na janela de potenciais entre –1,20 V e 0,30 V e na linha (d) espectro típico obtido durante a polarização do eletrodo de trabalho em –0,75 V.

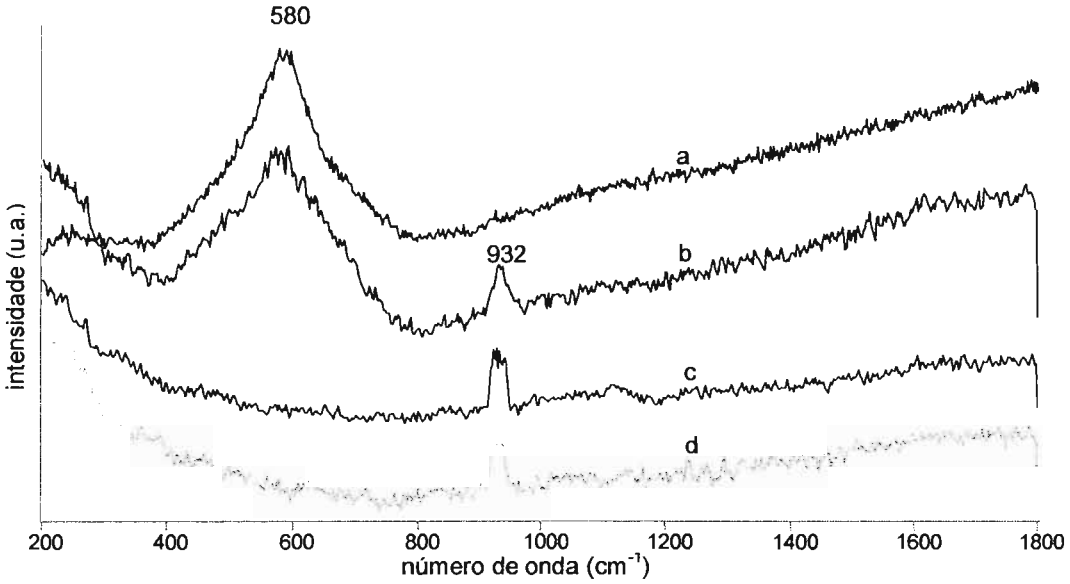


Figura 36: Espectros Raman *in situ* utilizando o efeito SERS: (a) superfície do eletrodo após deposição do filme de prata, após lavado e seco com N_2; (b) espectro obtido após adição de solução $NaClO_4$ 0,5 mol L^{-1} de pH 4,0 na célula eletroquímica; (c) espectro após aplicação do procedimento de ativação da superfície por ciclos de oxidação e redução (o.r.c.) entre –1,20 V e 0,30 V; (d) espectro típico obtido durante a polarização do eletrodo de trabalho em –0,75 V.

Também neste caso os espectros obtidos não apresentaram resultados que contribuíssem para elucidar o mecanismo do processo. A presença da banda significativamente intensificada com pico em torno de 580 cm^{-1} (linha (a) da figura 36) foi recorrente tal como observado quando da deposição do filme de prata sobre a superfície que havia sido submetida a 7,0 horas de polarização em –0,75 V e também neste caso pode ser atribuída aos óxidos/hidróxidos de estanho [85-87,106] formados ao ar.

Igualmente recorrente é o registro da banda em 932 cm^{-1} (linha (b) da figura 36) no espectro, após a adição da solução de $NaClO_4$ 0,5 mol L^{-1} à célula eletroquímica. Como já mencionado tal banda é atribuída às vibrações características dos íons perclorato de configuração tetraédrica, portanto, não coordenado.

Os espectros dispostos nas linhas (c) e (d) da figura 36 que foram obtidos, respectivamente, após o procedimento de ativação da superfície com

ciclos de oxidação e redução (o.r.c) entre –1,20 V e 0,30 V e durante o período de polarização em –0,75 V, registraram o desaparecimento da banda intensificada em 580 cm^{-1}. Pode-se atribuir tal fato à redução eletroquímica dos óxidos de estanho decorrente do procedimento eletroquímico aplicado.

Outra explicação para o desaparecimento da citada banda seria a perda do efeito SERS em função da destruição do filme de prata depositado, decorrente da aplicação do programa de perturbação, porém essa possibilidade seria plausível apenas se o programa de perturbação eletroquímico aplicado abrangesse potenciais superiores a 0,80 V nos quais ocorreria a reoxidação do filme de prata depositado [96], o que não foi o caso.

4 – DISCUSSÃO FINAL

O presente estudo permitiu confirmar a ocorrência da redução eletroquímica de íons perclorato a cloreto na superfície de eletrodos de estanho, porém a quantidade de cloreto lançado na solução em decorrência dessa redução permaneceu constante ao atingir a concentração de 5,0 x 10^{-5} mol L^{-1} nos ensaios realizados em soluções aquosas de $NaClO_4$ 0,5 mol L^{-1} e em temperaturas de até 35 °C. Essa concentração máxima foi alcançada independentemente das áreas geométricas dos eletrodos utilizados. A independência com a área superficial do eletrodo evidencia o estabelecimento de um equilíbrio entre as espécies que se encontram adsorvidas à superfície do eletrodo de estanho e aquelas que estão na solução.

Não foi constatada dependência do pH com o potencial no qual se obtém máxima concentração de cloreto, uma vez que o valor limite mencionado foi detectado nos ensaios realizados em pH de 1,0 a 11,0. Verificou-se, contudo, que essa concentração máxima ocorre na região de potenciais cujas cargas correspondem ao final negativo da contribuição da dupla camada elétrica (dce) e início da contribuição da reação de desprendimento de hidrogênio (-0,65 V para pH 1,0 e –0,75 V para os demais valores de pH).

Essa região de potenciais tem como característica a ocorrência de hidrogênio adsorvido (H_{ads}), porém em baixa quantidade, o que corrobora a hipótese segundo a qual a redução de íons perclorato decorre da interação entre estes e H_{ads} na superfície metálica. Desse modo, em potenciais mais negativos o excesso de H_{ads} competiria com a adsorção de perclorato à superfície.

A concentração limite de 5,0 x 10^{-5} mol L^{-1} não foi alcançada quando os ensaios foram realizados em superfícies isentas de óxidos. As concentrações de cloreto obtidas dessa forma ficaram entre 5,0 x 10^{-6} e 2,0 x 10^{-5} mol L^{-1}. Os resultados obtidos evidenciaram que a presença de óxidos incipientes catalisa a reação de redução de perclorato.

Como íons perclorato têm por característica a baixa adsortividade e a reação de redução é um fenômeno de superfície (o que requer a prévia adsorção dos íons para a ocorrência do processo), pode-se atribuir a influência dos óxidos à disponibilização de sítios favoráveis à sua adsorção.

A concentração máxima de cloreto foi obtida nos ensaios com duração igual ou superior a duas horas e meia (150 minutos) de polarização no potencial de máxima produção do produto da redução (-0,65 V para pH 1,0 e –0,75 V para os demais valores de pH).

. A redução de perclorato em superfícies de estanho eletrogeradas e/ou envelhecidas pela aplicação de programas de perturbação de potenciais foi verificada, porém, a concentração máxima de cloreto encontrada foi de 2,0 x 10^{-5} mol L^{-1}. Atribui-se tal fato ao deslocamento do potencial de máxima produção de cloreto na superfície descaracterizada pela presença de excesso dos óxidos que, submetidos a procedimento de envelhecimento, formam uma estrutura mais estável.

A redução de perclorato também foi constatada como decorrência de ensaios potenciodinâmicos, com a técnica de voltametria cíclica, nos quais o valor de potencial de máxima concentração de cloreto foi abrangido pela janela de potenciais do procedimento aplicado, exceto quando a velocidade de varredura foi de 200 V/s, o que pode ser atribuído à incompatibilização com a cinética do processo. Nos ensaios potenciodinâmicos que resultaram em redução de perclorato a concentração máxima de cloreto foi de 1,0 x 10^{-5} mol L^{-1}.

Observou-se aumento da corrente do pico anódico com o aumento de temperatura até 35 °C, cuja linearidade da variação logarítmica em função do inverso da temperatura evidenciou comportamento de Arrhenius, contudo, sem influência na quantidade máxima de cloreto produzida.

A concentração máxima de cloreto obtida nos ensaios realizados a 70 °C, foi de 6,5 x 10^{-5} mol L^{-1}, portanto cerca de 30% superior à máxima obtida,

concordando com as expectativas de que aumentos significativos da redução de perclorato ocorreriam apenas para temperaturas acima de 50 °C.

A quantidade máxima de cloreto decorrente da redução de perclorato foi similar, tanto em solução quiescente quanto em solução sob agitação. Esse fato pode ser atribuído à adsorção específica do cloreto à superfície, ficando impossibilitada sua remoção por meio desse procedimento.

Os espectros *in situ* e *ex situ* não apresentaram resultados que contribuíssem para elucidar o mecanismo do processo, contrariando as expectativas. As bandas de intensidade significativas registradas nos espectros ficaram restritas àquelas características de estiramento simétrico da ligação ClO do íon perclorato quando não coordenado, portanto de configuração tetraédrica em 932 cm^{-1}, bandas do íon perclorato quando coordenado por um átomo de oxigênio em 940 cm^{-1}, além de bandas largas, intensificadas pela superfície, em torno de 580 cm^{-1}, atribuídas às espécies SnO_2 e/ou $Sn(OH)_4$.

Da análise dos espectros, pôde-se concluir que as espécies formadas em decorrência dos ensaios eletroquímicos que porventura tenham permanecido na superfície do eletrodo ou são fracamente espalhadoras da irradiação incidente ou a quantidade presente é insuficiente para produzir um espalhamento sensível ou ambos.

Os métodos, equipamentos e dispositivos utilizados no presente estudo, embora permitissem constatar a redução eletroquímica de íons perclorato a cloreto, lamentavelmente não foram sensíveis o suficiente para detectar os intermediários do processo, provavelmente em função deste ocorrer em escala muito reduzida.

Pode-se constatar, contudo, que a reação requer a prévia adsorção de perclorato e que ocorre a partir da oxidação de $H_{ads.}$ A reação certamente se dá pela transferência de um átomo de oxigênio por vez gerando como intermediários cloratos, cloritos e hipocloritos, os quais são reduzidos com velocidades

suficientemente altas [36] para serem detectados pelos métodos utilizados. De forma geral, portanto, o processo se completaria conforme a reação:

$$
\begin{array}{rcl}
ClO_4^-{}_{(aq)} & \rightleftharpoons & ClO_4^-{}_{(ads)} \\
8H^+{}_{(aq)} + 8e^- & \longrightarrow & 8H_{(ads)} \\
ClO_4^-{}_{(ads)} + 8H_{(ads)} & \longrightarrow & \text{intermediários} \longrightarrow Cl^-{}_{(ads)} + 4H_2O(l) \\
Cl^-{}_{(ads)} & \rightleftharpoons & Cl^-{}_{(aq)} \\
\hline
ClO_4^-{}_{(aq)} + 8H^+{}_{(aq)} + 8e^- & \longrightarrow & \text{intermediários} \longrightarrow Cl^-{}_{(aq)} + 4H_2O(l)
\end{array}
$$

O mecanismo descrito explica satisfatoriamente o processo que ocorre na superfície de estanho livre de óxidos, porém, conforme já mencionado, foi constatada a presença de SnO_2 nessa superfície e foi verificado que a quantidade de cloreto produzida na presença de óxido é significativamente superior. Para justificar esse fato deve-se considerar a ocorrência de dois processos distintos e simultâneos, sendo um deles a participação do óxido na redução, a qual se daria como conseqüência da oxidação de Sn^{2+} a Sn^{4+}, conforme a reação:

$$ClO_4^-{}_{(aq)} + SnO_{(s)} + 6H^+{}_{(aq)} + 6e^- \longrightarrow Cl^-{}_{(aq)} + SnO_{2(s)} + 3H_2O_{(l)}$$

em concordância com a referência [46].

5 - CONCLUSÕES

Técnicas eletroquímicas e espectroscópicas foram utilizadas objetivando determinar a influência de variáveis experimentais como pH, temperatura, morfologia de superfície e potenciais de polarização na redução de perclorato a cloreto sobre superfície de estanho, bem como caracterizar possíveis intermediários dessa redução.

As principais conclusões obtidas a partir dos ensaios realizados são:

1. Há um limite para a quantidade de cloreto gerado, que corresponde a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} e independe do pH da solução e de sua agitação, para temperaturas até 35 °C. Uma possível explicação para esse fato é a existência de um equilíbrio entre as espécies que se encontram adsorvidas na superfície do eletrodo (íons cloreto e cloreto básico de estanho) e as presentes na solução.
2. O pré-tratamento eletroquímico da superfície de estanho realizado à temperatura ambiente influencia a quantidade máxima de cloreto formado. Sem a aplicação de ciclos de oxidação-redução essa concentração limite é de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}. Possíveis explicações são a morfologia de superfície e a presença de óxidos incipientes nas superfícies pré-tratadas.
3. Quando o pré-tratamento do eletrodo e a polarização são feitos a 70 °C, ocorre um aumento significativo (30%) na quantidade máxima de cloreto gerada, a qual atinge $6,5 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}.
4. O potencial no qual a concentração máxima de cloreto é produzida (-0,75 V) é independente do pH exceto para pH 1,0, quando foi 100 mV mais positivo (-0,65 V).
5. Espécies intermediárias eventualmente formadas não foram detectadas por espectroscopia vibracional, particularmente pela espectroscopia Raman por meio do efeito SERS. Possivelmente esse fato deve-se a que as espécies presentes no eletrodo ou são

fracas espalhadoras de luz e/ou estão presentes em quantidade insuficiente para produzir espalhamento detectável de luz.

6. Os resultados aqui relatados corroboram as proposições da literatura de que hidrogênio adsorvido à superfície do metal participa da reação de redução de perclorato a cloreto.

6 - REFERÊNCIAS

[1] N. N. Greenwood e A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Ed. Pergamon, New York, 1984.

[2] Carlos A. L. Filgueiras, Química Nova, **21** (1998) 176.

[3] FAO – Food Agriculture Organization of the United Nations e WHO – World Health Organization, Relatório da 36ª reunião da Codex Alimentarius Commission, sobre aditivos e contaminantes dos alimentos, realizada em Rotterdan, em 26 de março de 2004. Disponível para *download* em: *<http://www.codexalimentarius.net/download/report/615/al04_13e.pdf>* Acesso em 20 de setembro de 2004.

[4] A. M. O. Brett e C. M. A. Brett, "Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações", Livraria Almedina, Coimbra, 1996.

[5] D. T. Sawyer, A. Sobkowiaw e J. L. Robert, "Electrochemistry for Chemists", John Wiley and Sons Inc., Nova Iorque, 1995.

[6] B. E. Conway e G. Jerkiewicz, J. Electroanal. Chem., **357** (1993) 47.

[7] G. G. Láng e G. Horányi, J. Electroanal. Chem., **552** (2003) 197.

[8] United States, Environmental Protection and Development (EPA), "Perchlorate Environmental Contamination: Toxicological Review and Risk Characterization", Washington, 2002.

[9] E. T. Urbansky e M. R. Schock, J. Environ. Manag. **56** (1999) 79.

[10] USEPA. Review of Proposed RfD for Perchlorate. Correspondence from Joan S. Dollarhide, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, to Mike Girrard, Chairman, Perchlorate Study Group, Washington,1995.

[11] T. L. Theis, A. K. Zander e M. A. Anderson, "Two Technologies for the Destruction of Perchlorate in Aqueous Solution", Relatório quadrimestral submetido à American Water Works Association Research Foundation, pelas Universidade de Clarkson, Nova Iorque, e Universidade de Wisconsin, Visconsin, 1999.

[12] E. T. Urbansky, Environ. Sci and Pollut. Research, **9** (2002) 187.

[13] S. Y. Zhao, S. H. Chen, H. Y. Ma, D. G. Li e F. J. Kong, J. Appl. Electrochem., **32** (2002) 231.

[14] H. Ma, G. Li, S. Chen, S. Zhao e X. Cheng, Corr. Science, **44** (2002) 1177.

[15] M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Nova Iorque ,1966.

[16] M. Stulikova, Talanta, **38** (1991) 805.

[17] A. D. Paul, K. I. Robbins e C. V. Overfield, Proc. West Va. Acad. Sci., **3** (1966) 237.

[18] J. L. Anderson e I. Shain, Anal. Chem., **50** (1978) 163.

[19] S. Y. Vasina e O. A. Petrii, Elektrokhimiya, **6** (1970) 242.

[20] G. Horányi e G. Vértes, J. Electroanal. Chem., **64** (1975) 252.

[21] G. Horányi e G. Vértes, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **10** (1974) 767.

[22] G. Vértes e G. Horányi, J. Electroanal. Chem., **54** (1974) 445.

[23] J. Clavilier, M. Wasberg, M. Petiti e L. H. Klein, J. Electroanal. Chem., **374** (1994) 123.

[24] I. Bakos, G. Horányi, S. Szabó e E. M. Rizmayer, J. Electroanal. Chem., **359** (1993) 241.

[25] G. Horányi e G. Inzelt, J. Electroanal. Chem., **86** (1978) 215.

[26] G. Horányi, I. Bakos, S. Szabó e E. M. Rizmayer, J. Electroanal. Chem., **337** (1992) 365.

[27] J. Painot e J. Augustynski, Electrochim. Acta, **20** (1975) 747.

[28] G. Horányi e G. Vértes, J. Electroanal. Chem., **63** (1975) 359.

[29] G. Horányi e I. Bakos, J. Electroanal. Chem., **331** (1992) 727.

[30] I. Bakos e G. Horányi, J. Electroanal. Chem., **347** (1993) 383.

[31] C. K. Rhee, M. Wasberg, G. Horányi e A. Wiecowski, J. Electroanal. Chem., **291** (1990) 281.

[32] A. Ahmadi, R. W. Evans e G. Attard, J. Electroanal. Chem., **350** (1993) 279.

[33] M. Sánchez-Cruz, M. J. G. Tejera e M. C. Villamanan, Electrochim. Acta, **30** (1985) 1563.

[34] M. Wasberg e G. Horányi, J. Electroanal. Chem., **385** (1995) 63.

[35] M. Wasberg e G. Horányi, J. Electroanal. Chem., **381** (1995) 151.

[36] G. M. Brown, J. Electroanal. Chem. **198** (1986) 319.

[37] G. Horányi e E. M. Rizmayer, J. Electroanal. Chem., **181** (1984) 199.

[38] F. Colom e M. J. Gonzalez-Tejera, J. Electroanal. Chem., **190** (1985) 243.

[39] F. Bet-Pera e B. Jaselskis, Electrochim. Acta, **30** (1985) 217.

[40] G. Láng, M. Ujvári e G. Horányi, Corrosion Science, **45** (2003) 1.

[41] M. Ujvári, G. Láng e G. Horányi, J. Appl. Electrochem., **31** (2001) 1171.

[42] M. Ujvári, G. Láng e G. Horányi, J. Appl. Electrochem., **32** (2002) 581.

[43] F. Solymosi e S. Börcsök, Inorg. Phys. Theor., **9** (1969) 601.

[44] M. M. Abu-Omar, L. D. McPherson, J. Arias e V. M. Bereau, Angew. Chem., Int. Ed., **39** (2000) 4310.

[45] G. Horányi e I. Bakos, J. Appl.. Electrochem., **23** (1993) 547.

[46] C. M. V. B. Almeida, B. F. Giannetti e T. Rabockai, J. Electroanal. Chem. **422** (1997) 185.

[47] T.P. Hoar, Trans. Faraday. Soc., **30** (1934) 472.

[48] T.P. Hoar, Trans. Faraday Soc., **33** (1937) 1152.

[49] M. Drogowska, H. Menard e L. Brossard, J. Appl. Electrochem., **21** (1991) 84.

[50] V. W. Cope, R. G. Miller e R. T. M. Fraser, J. Chem. Soc., **A** (1967) 301.

[51] F. R. Duke e P. D. Quinney, J. Amer. Chem. Soc., **76** (1954) 3800.

[52] T. W. Kallen e J. E. Earley, J. Chem. Soc., **A** (1970) 851.

[53] G. Bredig e J. Michael, Z. Phys. Chem., **100** (1922) 124.

[54] W. R. King e C. S. Gamer, J. Phys. Chem, **58** (1954) 29.

[55] S. C. Britton e D.G. Michael, J. Appl. Chem., **7** (1957) 349.

[56] J. W. Johnson e E.C. Liu, J. Less Common Metais, **34** (1974) 113.

[57] M. L. Rumpel, A. W. Davidson e J. Kleinberg, Inorg. Chem., **3** (1964) 935.

[58] M. E. Straumanis e M. Duta, Inorg. Chem., **5** (1966) 992.

[59] B.N. Stirrup e N.A. Hampson, J. Appl. Chem., **6** (1976) 353.

[60] A. Baraka, M. E. Ibrahim e M. M. Al Abdallah, Br. Corrosion J., **15** (1980) 212.

[61] M. Drogowska, L. Brossard e H. Menard, J. Appl. Electrochem., **19** (1989) 231.

[62] C.I. House e G.H. Kelsall, Electrochim. Acta, **29** (1984) 1459.

[63] B. F. Giannetti, P. T. A. Sumodjo e T. Rabockai, J. Appl. Electrochem., **20** (1990) 672.

[64] N. D. Kim e A. M. Sukhotin, Zhur. Prikl. Khim., **63** (1990) 1737.

[65] M. R. Gennero de Chialvo e A. C. Chialvo, Electrochim. Acta, **33** (1988) 825.

[66] M. R. Gennero de Chialvo e A. C. Chialvo, Electrochim. Acta, **35** (1990) 437.

[67] K. K. Lian e V. I. Birss, J. Electrochem. Soc., **138** (1991) 2885.

[68] L. D Burke. O. J. Murphy , J. Electroanal. Chem., **109** (1980) 373.

[69] S. H. Bonilla e C. F. Zinola, Electrochim. Acta, **43** (1998) 423.

[70] W. E. Triaca e A. J. Arvia, J. Appl. Electrochem. **20** (1990) 347.

[71] Bonilla S. H., "Caracterização eletroquímica e eletromodificação de superfícies de estanho em meio bicarbonato", Tese de doutorado, Instituto de Química, USP (2001).

[72] B. F. Giannetti, P. T. A. Sumodjo, T. Rabockai, A. M. Souza e J. Barbosa, Electrochim. Acta, **37** (1992) 143.

[73] A. C. Chialvo e M. R. Gennero de Chialvo, J. Appl. Electrochem. **21** (1991) 440.

[74] M. Shibuya, K. Endo e H. Sano, Bull. Chem. Soc. Japan, **51** (1978)1363.

[75] G. Horányi, Electrochim. Acta, **25** (1980) 43.

[76] G. Horányi e E. M. Rizmayer, J. Electroanal. Chem., **198** (1986) 379.

[77] M. Metikoš-Huković, M. Šeruga e S. Ferina, Ber. Bunsen-ges. Phys. Chem., **96** (1992) 799.

[78] Howell G. M. Edwards e Dalva L. A. de Faria, in *Non-destructive Micro Analysis of Cultural Heritage Materials*, Editado por K. Janssens e R. Van Grieken, incluído na série *Comprehensive Analitycal Chemistry XLII*, "Infrared, Raman microscopy and fibre-optic Raman spectroscopy (FORS)", Comprehensive Analytical Chemistry XLII, Elsevier, Antuérpia, 2004.

[79] Oswaldo Sala, "Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho", Unesp, São Paulo, 1995.

[80] F. A. Miller e G. B. Kauffman, J. Chem. Educ., **66** (1989) 795.

[81] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and Applications in Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1994.

[82] J. E. Katon, Vibrational Spectroscopy, **7** (1994) 201.

[83] M. L. A. Temperini, "Aplicações do Efeito Raman Intensificado pela Superfície (SERS) em Sistemas Eletroquímicos", Tese de Livre-docência, Instituto de Química, USP, 1994.

[84] A. C. Sant'Ana, W. A. Alves, R. H. A. Santos, A. M. D. Ferreira e M. L. A. Temperini, Polyhedron, **22** (2003) 1673-1682.

[85] B. X. Huang, P. Tornatore, Y. S. Li, Electrochim. Acta, **46** (2000) 671.

[86] M. Ocaña, C. J. Serna, J. V. Garcia-Ramos e E. Matijevic, Solid State Ionics, **63** (1993) 170.

[87] M. Ocaña e C. J. Serna, Spectrochim. Acta, **47A** (1991) 765.

[88] N. Sato, J. Phys. D: Appl. Phys., **13** (1980) L3.

[89] A. Ramos, H. Morgan, N. G. Green e A. Castellanos, J. Colloid and Interf. Sci., **217** (1999) 420.

[90] M. Randall e S. Murakami, J. Amer. Chem. Soc., **52** (1930) 3967.

[91] C. M. V. B. Almeida e B. F. Giannetti, Electrochem. Comm., **4** (2002) 985.

[92] J. J. Matzko, H. T. Evans Jr., M. E. Mrose e P. Aruscavage, Canadian Mineralogist, **23** (1985) 233.

[93] J. D. Donaldson, W. Moser e W. B. Simpson, J. Chem. Soc. (1963) 1727.

[94] C. M. Carson , J. Amer. Chem. Soc., **41** (1919) 1969.

[95] R. L. Garrel, Anal. Chem., **61** (1989) 401.

[96] J. C. Rubin e J. Dünnwald, J. Electroanal. Chem., **258** (1989) 327.

[97] C. A. Melendres, M. Pankuch, Y. S. Li e R. L. Knight, Electrochim. Acta, **17** (1992) 2747.

[98] S. H. Bonilla e B. F. Giannetti, Z. Phys. Chem., **218** (2004) 837.

[99] S. H. Bonilla, J. Rodriguez, C. F. Zinola, C. Bello e B. F. Giannetti, Corr. Science, **47** (2005) 835.

[100] V. V. Kondrat'ev, V. I. Kravtsov e R. V. Mustafin, Russian J. Electrochem., **30** (1994) 1.

[101] Y. Castrillejo, M. A. García, A.-M. Martinez, C. Abejón, P. Pasquer e G. Picard, J. Electroanal. Chem., **434** (1997) 43.

[102] S. D. Kapusta e N. Hackerman, Electrochim. Acta, **25** (1980) 1625.

[103] T. Hurlen, Electrochim. Acta, **39** (1994) 1359.

[104] M. Drogowska, L. Brossard e H. Menard, J. Electrochem. Soc., **138** (1991) 1243.

[105] M. Noel e K. I. Vasu, "Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry", cap. 8, Aspect Publications Ltd., Londres, 1990.

[106] J. Zuo, C. Xu, X. Liu e C. Wang, J. Appl. Phys., **75** (1994) 1835.

[107] M. L. A. Temperini, G. I. Lacconi e O. Sala, J. Electroanal. Chem., **227** (1987) 21.

APÊNDICE 1

-Trechos da resolução CONAMA 20/86 referidos no presente trabalho –

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 20, de 18 de junho de 1986 Publicado no D.O.U. de 30/07/86
O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, no uso das atribuições que lhe confere o art. 7º, inciso IX, do Decreto 88.351, de 1º de junho de 1983, e o que estabelece a RESOLUÇÃO CONAMA Nº 003, de 5 de junho de 1984;

...Considerando a necessidade de reformular a classificação existente, para melhor distribuir os usos, contemplar as águas salinas e salobras e melhor especificar os parâmetros e limites associados aos níveis de qualidade requeridos, sem prejuízo de posterior aperfeiçoamento;
RESOLVE estabelecer a seguinte classificação das águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional:

Art. 1º - São classificadas, segundo seus usos preponderantes, em nove classes, as águas doces, salobras e salinas do Território Nacional:

ÁGUAS DOCES

I - Classe Especial - águas destinadas:

a) ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção.
b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

II - Classe 1 - águas destinadas:

a) ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado;
b) à proteção das comunidades aquáticas;
c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao Solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película.
e) à criação natural e/ou intensiva (aqüicultura) de espécies destinadas á alimentação humana.

III - Classe 2 - águas destinadas:

a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
b) à proteção das comunidades aquáticas;
c) à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho);
d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
e) à criação natural e/ou intensiva (aqüicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

IV - Classe 3 - águas destinadas:

a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
c) à dessedentação de animais.

V - Classe 4 - águas destinadas:

a) à navegação;
b) à harmonia paisagística;
c) aos usos menos exigentes.

ÁGUAS SALINAS

VI - Classe 5 - águas destinadas:

a) à recreação de contato primário;
b) à proteção das comunidades aquáticas;
c) à criação natural e/ou intensiva (aqüicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

VII - Classe 6 - águas destinadas:

a) à navegação comercial;
b) à harmonia paisagística;
c) à recreação de contato secundário.

ÁGUAS SALOBRAS

VIII - Classe 7 - águas destinadas:

a) à recreação de contato primário;
b) à proteção das comunidades aquáticas;
c) à criação natural e/ou intensiva (aqüicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

IX - Classe 8 - águas destinadas:

a) à navegação comercial;
b) à harmonia paisagística;
c) à recreação de contato secundário

Deni Lineu Schwartz
Presidente