UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

MONITORAMENTO POR ESPECTROSCÓPIA RAMAN DE PROCESSOS
DE OXIDAÇÃO NA SUPERFÍCIE DE ELETRODO DE PRATA

HENRIQUE DE SANTANA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PROF. DRA. MARCIA LAUDELINA ARRUDA TEMPERINI
ORIENTADORA

1991

- São Paulo -

Aos meus pais, NELSON JOSÉ e MARIA EUNICE pela compreensão,
confiança, carinho, exemplo e estímulo.

As minhas irmãs JANE e ZULEICA e meu irmão MOISÉS pela
amizade e pelos momentos de alegria.

MONITORAMENTO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DE PROCESSOS DE
OXIDAÇÃO NA SUPERFÍCIE DE ELETRODO DE PRATA

HENRIQUE DE SANTANA

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 Físico-Química.

Aprovada por:

Profa.Dra. Marcia Laudelina Arruda Temperini
(Orientadora e Presidenta)

Profa.Dra. Neyde Yukie Murakami Iha (IQ-USP)

Prof.Dr. Celso Ulysses Davanzo (IQ-UNICAMP)

SÃO PAULO, SP

14 DE JANEIRO DE 1991

Defendida em 12/01/91

Ao Prof. Dr. OSWALDO SALA pelo exemplo de dedicação e
carinho às pessoas e à pesquisa.

A Profa. Dra. MÁRCIA LAUDELINA ARRUDA TEMPERINI pela
orientação, paciência, e atenção dedicada à minha formação e
ao acompanhamento deste trabalho, os quais enriqueceram esta
dissertação.

Ao Prof. Dr. JOEL CAMARGO RUBIM pelo companheirismo,
incentivo e pelas valiosas discussões.

Agradecimentos

Aos colegas e professores do Laboratório de Espectroscopia
Molecular pelo agradável convívio e apoio.

A Márcia pelo carinho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

S U M A R I O

Resumo.....	1
Summary.....	2
 1 - Introdução.....	 3
1.1.1 - Referência bibliográfica.....	3
1.2 - Espectroscopia Raman na caracterização de espécies adsorvidas.....	4
1.2.1 - Referências bibliográficas.....	5
1.3 - Revisão bibliográfica.....	7
1.3.1 - Óxidos e espécies O_2^- , O_2^{2-} e CO_3^{2-}	7
1.3.2 - Haletos e suas espécies oxidadas.....	14
1.3.3 - Complexos de Ag(I) e Ag(III).....	23
1.3.4 - Referências bibliográficas.....	29
 2 - Parte Experimental.....	 32
2.1 - Aparelhos e Eletrodos.....	32
2.2 - Procedimentos.....	32
2.2.1 - Gerais.....	32
2.2.2 - Para obtenção dos voltamogramas.....	33
2.2.3 - Para obtenção dos espectros Raman.....	33
2.2.3.1 - In-situ.....	33
2.2.3.2 - Ex-situ.....	34
2.2.3.3 - Variação do pH das soluções de IO_4^-	34
2.3 - Sínteses	35
2.4 - Referências Bibliográficas.....	36

3 - Resultados e Discussão.....	37
3.1 - Sistema Ag/OH ⁻	37
3.2 - Sistema Ag/OH ⁻ /I ⁻	39
3.2.1 - Voltamogramas.....	39
3.2.2 - Espectros Raman in-situ por varredura de de potencial.....	42
3.2.3 - Cálculos termodinâmicos.....	44
3.2.4 - Espectros Raman in-situ por salto.....	46
3.2.5 - Espectros Raman ex-situ.....	50
3.2.6 - Estabilidade com o pH.....	53
3.2.7 - Sistema grafite pirolítico/OH ⁻ /I ⁻	55
3.3 - Caracterização de espécies oxidadas.....	57
3.3.1 - Redução da espécie formada em 0.15V.....	57
3.3.2 - Iodato (IO ₃ ⁻).....	59
3.3.2.1 - Espectros Raman dos sais: NaIO ₃ e AgIO ₃ ..	59
3.3.2.2 - Espectros Raman do sistema Ag/OH ⁻ /IO ₃ ⁻ ...	59
3.3.2.3 - Voltamogramas.....	63
3.3.3 - Periodato (IO ₄ ⁻).....	63
3.3.3.1 - Espectro Raman do sistema Ag/OH ⁻ /IO ₄ ⁻	64
3.3.3.2 - Espectros Raman dos sais: KIO ₄ , AgIO ₄ e da mistura dos sólidos: AgO + KI.....	64
3.3.3.3 - Voltamogramas.....	67
3.3.3.4 - Sistema Pt/OH ⁻ /IO ₄ ⁻	69
3.3.3.5 - Espectros Raman do íon IO ₄ ⁻ em diferentes pH.....	72
3.3.3.5.1 - Discussão dos espectros.....	72

3.3.3.6 - Espectros Raman dos sais: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_6$ e $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{IO}_6$	77
3.3.3.6.1 - Espectro Raman da mistura dos sólidos: $\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_6$	81
3.3.3.7 - Complexo $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{IO}_3\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	83
3.3.3.7.1 - Espectros Raman do complexo $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{IO}_3\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ preparado química e eletroquimicamente.....	83
3.3.4 - Referências Bibliográficas.....	89
4 - Conclusão.....	91
4.1 - Referência Bibliográfica.....	94
5 - Outros Sistemas.....	95
5.1 - $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{Cl}^-$	95
5.1.1 - Voltamogramas.....	95
5.1.2 - Espectros Raman in-situ por salto.....	95
5.2 - $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{Br}^-$	98
5.2.1 - Voltamogramas.....	98
5.2.2 - Espectros Raman in-situ por salto.....	101
5.3 - $\text{Au}/\text{OH}^-/\text{I}^-$	101
5.3.1 - Ativação do eletrodo.....	101
5.3.2 - Voltamograma.....	103
5.3.3 - Espectros Raman in - situ após ativação do eletrodo.....	103
5.3.4 - Referência bibliográfica.....	103

6 - Perspectivas para etapas futuras.....	104
6.1 - Estudo das constantes de equilíbrio das espécies de IO_4^- por espectroscopia Raman à baixa temperatura.....	104
6.2 - Sistema $\text{Cu}/\text{OH}^-/\text{I}^-$	104
6.3 - Sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-(3\text{M})/\text{I}^-$	104
6.4 - Referências bibliográficas.....	105

RESUMO

Utilizou-se a espectroscopia Raman com o objetivo de monitorar os processos de oxidação que ocorre no eletrodo de prata numa solução 0,1M de NaOH e 0,5mM de iodeto, $[Ag/OH^-(0,1M)/I^-(0,5mM)]$. Procurou-se também caracterizar as espécies adsorvidas.

Os espectros Raman da superfície do eletrodo foram obtidos de várias maneiras para se delinear as condições experimentais onde a espécie oxidada de iodeto é estável. Foram também obtidos os espectros de várias espécies plausíveis de serem o produto de oxidação do iodeto.

Os estudos espectroscópicos foram complementados com resultados de voltametria cíclica de eletrodo de prata e platina.

Neste trabalho é proposto a eletrooxidação do iodeto a di-hidrogênioortoperiodato ($H_2IO_6^{3-}$) no intervalo de potencial de 0,0-0,2V. Para potenciais mais positivos foi constatado a oxidação do iodeto pelo AgO.

A espécie adsorvida na superfície do eletrodo foi caracterizada como um composto entre o íon $Ag(I)$ e o $H_2IO_6^{3-}$.

SUMMARY

The Raman spectroscopy has been used for monitoring the oxidation processes that occur on the silver electrode surface in a 0.1M NaOH aqueous solution containing 0.5mM iodide, [Ag/OH-(0.1M)/I-(0.5mM)]. The adsorbed species is also characterized.

The Raman spectra of the electrode surface were obtained in different ways in order to delineate the experimental condition where the oxidized species is stable. The Raman spectra of several compounds which should be the oxidized species were compared with the surface spectra.

The spectroscopic studies were complemented by cyclic voltametric results for silver and platinum electrodes.

In this work it is proposed the electro oxidation of iodide to silver dihydrogen orthoperiodate ($\text{H}_2\text{IO}_4^{3-}$) in 0.0-0.2V potential range. For more positive potentials was confirmed the oxidation of iodide by AgO.

The adsorbed species is characterized as a surface compound between silver(I) e $\text{H}_2\text{IO}_4^{3-}$.

1 - INTRODUÇÃO

Neste trabalho utilizou-se a espectroscopia Raman para monitorar as reações químicas e eletroquímicas entre os haletos ($X = I^-$, Br^- , Cl^-) e o eletrodo de prata-óxidos de prata numa solução 0,1M de NaOH, $Ag/OH^-/X^-$.

O presente estudo é continuação do trabalho realizado com objetivo de caracterizar, por Espectroscopia Raman, as espécies presentes no eletrodo de prata no primeiro e segundo pico de oxidação da prata [1].

Os espectros Raman foram obtidos de várias maneiras com a finalidade de estimar as condições em que os produtos de oxidação dos haletos são formados.

Estudos por voltametria cíclica para o sistema $Ag/OH^-/X^-$ foram realizados para complementar os dados espectroscópicos. Foram também obtidos os voltamogramas dos haletos e possíveis produtos de oxidação em eletrodos de grafite e platina para compararmos com os resultados obtidos em eletrodo de prata.

Foram preparados e obtidos os espectros Raman de várias espécies plausíveis de serem os produtos de oxidação dos haletos. Neste trabalho procurou-se caracterizar as espécies adsorvidas formadas no eletrodo de prata.

1.1.1 - Referência bibliográfica:

[1] M.L.A. Temperini, G.I. Lacconi e O. Sala, J. Electroanal. Chem., 227(1987)21-28.

1.2 - Espectroscopia Raman na caracterização das espécies adsorvidas

Muito do nosso entendimento de filmes e espécies adsorvidas em metais em meios que proporcionem a eletroatividade desta espécie tem sido somente estudado por técnicas eletroquímicas. Estudos por espectroscopia Raman in-situ e ex-situ destes processos podem complementar os estudos eletroquímicos através da identificação das espécies adsorvidas e de sua estrutura na superfície. A utilização da espectroscopia Raman com este objetivo sofreu um grande avanço com a descoberta de efeito SERS por Fleischman e col. [1].

O efeito SERS (surface-enhanced Raman scattering) consiste na intensificação do sinal Raman por uma superfície metálica. As intensidades relativas das bandas Raman, correspondentes à determinados modos vibracionais, sofrem variações com a radiação incidente, podendo-se obter os perfis de excitação correspondentes. Observa-se também uma mudança destas intensidades relativas com o potencial aplicado ao eletrodo em experimento eletroquímico.

O efeito descrito pode ser atribuído aos mecanismos eletromagnéticos e/ou moleculares. As teorias eletromagnéticas atribuem a intensificação ao aumento do campo eletromagnético excitante na superfície, devido à ressonância com os elétrons de condução do metal, dando lugar a um campo eletromagnético espalhado maior [2]. Este

modelo é estudado considerando a ressonância eletromagnética, formulada primeiramente por Moskovits e col. [3].

As teorias moleculares afirmam que a intensificação da polarizabilidade molecular ocorre devido ao deslocamento dos níveis mais energéticos da molécula, quando adsorvidas, para uma posição que permite ressonância entre a radiação excitante e esses níveis. O deslocamento dos níveis de energia da molécula adsorvida depende dos níveis da molécula livre, das bandas energéticas do metal e do grau de transferência de carga entre metal-molécula [4]. O modelo é explicado através da transferência de carga pela vibração molecular, destacando-se os trabalhos realizados por A.Otto [5].

O efeito SERS tem sido confirmado para os metais prata, cobre, ouro, lítio, potássio, sódio e outros que são altamente refletivos no visível. A condição necessária para se observar o efeito depende da rugosidade superficial, criada por ciclos de oxido-redução, no caso de sistemas eletroquímicos, que pode ser uma rugosidade submicroscópica (fraturas de dimensão 10-100nm) ou uma rugosidade de escala atômica (adatoms, vacâncias) dependendo do sistema considerado [2].

1.2.1 - Referências Bibliográficas:

[1] M. Fleischman, P.J. Hendra e A.J. McQuillan, Chem. Phys. Lett., 26(1974)163-66.

- [2] J.T. Yates, Jr. e T.E. Madey, "Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces", Plenum, New York (1987), 399-411.
- [3] H. Abe, K. Manzel, W. Schulze, M. Moskovits e D.P. Dilella, J. Chem. Phys., 74(1981)792.
- [4] M.L.A. Temperini, "Espectroscopia Raman: Princípios e Aplicações", eds. O. Sala et al. 1984, Cap.VI, p.194.
- [5] A. Otto, T. Timper, T. Billman e I. Pockrand, Surf. Sci., 92(1980)L55.

1.3 - Revisão Bibliográfica

Serão relatados os trabalhos mais relacionados com este estudo. Estes foram agrupados segundo as espécies químicas estudadas, para facilitar a leitura.

1.3.1 - Óxidos e espécies O_2^{2-} , O_2^{2-} e CO_3^{2-}

Em um voltamograma típico de um eletrodo de prata em solução aquosa de NaOH 0,1M distingui-se, na varredura anódica, dois máximos de correntes correspondentes à formação de Ag_2O e AgO .

Na varredura catódica a carga resultante está relacionada com a redução das espécies de óxido.

Em estudos anteriores [1] foi obtido os espectros Raman do eletrodo de Ag em solução 0,1M de NaOH a vários potenciais, sendo que as bandas Raman devem-se unicamente a formação de um filme de AgO na superfície do eletrodo, consequência esta de uma oxidação fotoeletroquímica do Ag_2O pela radiação laser na região em que esta espécie é formada (0,22 a 0,42V vs ECS). Foram infrutíferas as tentativas de se obter o espectro Raman do Ag_2O .

Para analisar a oxidação fotoeletroquímica do Ag_2O , foi obtido o espectro Raman e verificado a dependência da intensidade relativa das bandas com o potencial aplicado, com o tempo de aplicação do potencial e com a potência da radiação laser. Esses resultados mostraram que a espécie

espalhadora é AgO em diferentes vizinhanças, o que acarreta uma interação diferente com a superfície metálica. Uma possível representação da interface metal-eletrólito para potenciais correspondentes a eletroformação de Ag_2O , com incidência do laser, seria $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$. Para potenciais onde ocorre o processo correspondente à reação (2), na presença ou ausência da radiação laser, teríamos a predominância do AgO .

A ausência das bandas Raman características do AgO no espectro ex-situ do eletrodo de prata, previamente oxidado em 0,35V (ECS) na ausência de luz, confirmou a necessidade das condições eletroquímicas (potenciais e solução eletrolítica) para a reação de oxidação $\text{Ag}_2\text{O} \Rightarrow \text{AgO}$ pela radiação laser.

Droog e col. [2] estudaram, combinando voltametria cíclica e elipsometria, os primeiros estágios da oxidação do eletrodo de Ag (no intervalo entre 0,0 e 0,2V vs ECS) em 1,0M de NaOH . Os autores consideraram que no primeiro pico anódico, depois da região de dupla camada, ocorre o processo de dissolução da Ag e formação de uma monocamada de óxido na superfície do metal (eletroadсорção de oxigênio). O segundo pico anódico corresponde a formação de uma multicamada desse óxido.

Segundo os autores, o efeito de fotooxidação do Ag_2O a AgO , devido a um feixe de laser incidente na amostra, não ocorre no primeiro pico anódico. Foi também verificado que

impurezas de carbonato em solução não está associada ao primeiro pico anódico.

Lazarescu e col. [3] observaram que o voltamograma do eletrodo de Ag numa solução de KOH 1,0M + KCl 0,1M apresenta uma relação de intensidade entre os picos anódicos diferente e um deslocamento desses picos para potenciais menos positivos, quando comparados com o voltamograma na ausência de Cl⁻.

A atribuição proposta para o primeiro pico anódico (0,1V vs ECS) seria a formação de AgCl e AgCl_n⁽¹⁻ⁿ⁾, justificado pelo aumento da corrente com a concentração de Cl⁻. O segundo pico, que é a primeira etapa de formação do Ag₂O, é também intensificado na presença de Cl⁻. Este pico foi atribuído à penetração de átomos de oxigênio na rede cristalina de prata segundo a reação:

Na presença de Cl⁻ esta reação seria favorecida se parte dos átomos de prata da superfície estivessem envolvidos na ligação com Cl⁻ enfraquecendo assim a ligação Ag-Ag. O terceiro pico corresponde a formação de uma camada densa de Ag₂O que é limitada pela migração dos íons Ag⁺ através da camada. Na presença de Cl⁻ este pico diminui de intensidade devido ao aumento da subcamada de oxigênio.

Segundo os autores a presença de Cl⁻ comprovou que na oxidação anódica da prata em meio alcalino após a dissolução metálica, há formação de duas camadas de Ag₂O, uma não estequiométrica e outra estequiométrica.

M.J.Weaver e J.Desilvestro [4] utilizando os resultados vibracionais Raman, concluíram pela existência de duas formas de óxido distintas no eletrodo de Au/KOH 0,1M no intervalo de potencial de -0,3 a 0,5 V vs. ECS. A banda em 560 cm^{-1} que aparece nos espectros Raman para os potenciais entre 0,2-0,5V foi associada a primeira etapa de formação do óxido, enquanto que a banda em 425 cm^{-1} , que aparece nos espectros para potenciais menos anódicos, foi atribuído ao OH^- especificamente adsorvido. Pela substituição isotópica foi confirmado o envolvimento do grupo OH nesses dois modos vibracionais.

O espectro SER foi também obtido em solução aquosa 1,0M KOH contendo 25mM KCl ou KBr para examinar o efeito de competição entre OH^- e o haleto pela adsorção na superfície. Na presença de Br^- , não é observado a banda em 425 cm^{-1} mas um intenso pico em 185 cm^{-1} , sendo este atribuído ao estiramento Au-Br(ads.). A banda em $550\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ aparece em potenciais mais positivos do que 0,25 V, onde a banda em 185 cm^{-1} decresce de intensidade.

Na presença de Cl^- , a banda em $420\text{-}440\text{ cm}^{-1}$ está presente, embora com intensidade diminuída, entre 0-0,2V, e outra banda fraca aparece entre $280\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento Au-Cl(ads.). Em 0,3 V aparece a banda em $550\text{-}560\text{ cm}^{-1}$, que foi correlacionada com o início da formação anódica do óxido.

A.Otto e col. [5] estudaram as variações espectrais que ocorrem quando filmes de Ag, depositados em ultra-alto

vácuo, são expostos a pequenas doses de oxigênio molecular. Os autores atribuíram as bandas Raman em 1053 e 697 cm^{-1} para os dioxigênios, denominado superóxido (O_2^-) e peróxido (O_2^{2-}), respectivamente. Neste trabalho não foi observada nenhuma banda na região de 1554,7 cm^{-1} que pudesse ser atribuída à adsorção da espécie O_2 .

N. Iwasaki e col. [6] verificaram a evolução dos espectros Raman de um eletrodo de Ag em solução de NaOH(0,5M) durante uma varredura contínua do potencial do eletrodo. Durante e após a redução da camada de óxido crescida no eletrodo, foram observadas bandas atribuídas ao oxigênio atômico e espécies hidroxiladas adsorvidas na superfície de Ag. Segundo os autores a frequência em 330 cm^{-1} é devido ao estiramento prata-oxigênio atômico adsorvido, sendo que esta espécie existe num pequeno intervalo de potencial (0,00-0,125 V) durante a redução. As bandas em 470 e 860 cm^{-1} que aparecem num intervalo maior de potencial foram atribuídas ao estiramento Ag-O e a deformação de ângulo Ag-OH de espécies hidroxiladas adsorvidas.

H. Matsuta e K. Hirokawa [7] observaram, por espectroscopia SERS, as espécies formadas pela adsorção de vários gases em pó de prata, nas condições reais onde esta superfície é usada como catalisador. As espécies adsorvidas formadas da interação de O_2 , seco sob alta pressão (10^5 Pa) com a superfície, apresentam bandas em 242 e 1057 cm^{-1} . A banda Raman em 1057 cm^{-1} foi atribuída à espécie O_2^- .

adsorvida, sendo esta banda não observada para pressões de O_2 iguais ou menores a 10^{-2} Pa. A banda em 242 cm^{-1} é associada ao estiramento oxigênio atômico-prata substrato, oxigênio este adsorvido em sítios que são instáveis em vácuo.

As espécies formadas da interação de vapor de H_2O (com pressões acima de 10^{-2} Pa) e gases (N_2 e/ou O_2) úmidos (com pressão acima de 10^{-2} Pa) com o pó de prata apresentam bandas em 242 , $625-637$, 930 e $950-960\text{ cm}^{-1}$. As bandas em $625-637$, 930 e $950-960\text{ cm}^{-1}$ por permanecerem após a evacuação do sistema foram atribuídas a óxidos superficiais de prata(I).

A ausência da banda em 1057 cm^{-1} nessa experiência foi atribuída a desativação dos centros SERS na ausência de contaminação de carvão que é consumido na reação de gaseificação, ($H_2O + C \rightarrow H_2 + CO$). A contaminação de carvão na superfície, segundo os autores, é necessário para estabilizar os centros ativos SERS.

As espécies formadas da interação de SO_2 (com pressões de 10^{-2} Pa) e O_2 úmido (com pressão de 10^{-2} Pa) com o pó de prata apresentam bandas em $625-630$, $925-930$ e 970 cm^{-1} . As bandas em $925-930$ e 970 cm^{-1} foram atribuídas às espécies SO_3^{2-} e SO_4^{2-} , respectivamente. A banda em $625-630\text{ cm}^{-1}$ foi relacionada como uma superposição das bandas de SO_3^{2-} e SO_4^{2-} . Essa atribuição foi baseada nos valores de frequências observados no espectro Raman das amostras sólidas de Ag_2SO_3 em 620 e 930 cm^{-1} e Ag_2SO_4 em 615 e 962 cm^{-1} . Com o tempo de permanência nessas condições aparecem

bandas em 650 e 995 cm^{-1} , que foram associadas com espécies superficiais de Ag_2O .

Y.Sasaki e col. [8] estudaram, por espectroscopia SER, carbonato (CO_3^{2-}) adsorvido no eletrodo de Ag em solução 0,5M de Na_2CO_3 . Foram atribuídas às bandas Raman em 1675, 1515, 1330, 1056, 690 e 286 cm^{-1} ao CO_3^{2-} quimicamente adsorvido no eletrodo de Ag no potencial de -0,3V. Durante varredura anódica ocorre aumento da intensidade dessas bandas.

Um aumento na corrente anódica é observado por voltametria cíclica, na presença de irradiação laser, acima de 0,5V. Segundo os autores, esta intensificação de corrente é devido a reação fotoeletroquímica de conversão do carbonato de Ag (básico) em óxido de Ag (AgO), como é observado para a oxidação de Ag_2O a AgO no eletrodo de Ag em solução alcalina.

1.3.2 - Haletos e suas espécies oxidadas:

H.Nichols e R.M.Hexter, [9] calcularam as frequências do estiramento simétrico Ag-X(ads.) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br} \text{ e } \text{I}$) em função do grau de cobertura. Para cobertura total as frequências calculadas são $214, 150 \text{ e } 113 \text{ cm}^{-1}$ para Cl^- , Br^- e I^- respectivamente, existindo boa concordância com os valores experimentais.

M.J. Weaver e col. [10] monitoraram a eletrooxidação de iodeto em eletrodo de Au utilizando a espectroscopia SER. O espectro Raman da superfície de Au em solução de $\text{NaI}(1\text{mM}) + \text{HClO}_4(0,1\text{M})$ apresentaram duas bandas Raman em $123 \text{ e } 158\text{cm}^{-1}$ para os potenciais entre $200 \text{ a } -1000\text{mV}$ (ECS). Estas bandas foram atribuídas às vibrações adsorbato(I^-)-superfície (Au) em dois centros de adsorção diferentes.

Considerando, que a medida que o potencial se torna mais anódico, a eletrooxidação do I^- pode ocorrer segundo as reações:

Para os potenciais entre $225\text{--}250 \text{ mV}$, são observados bandas em $110 \text{ e } 145 \text{ cm}^{-1}$. Comparando com o espectro Raman do I_2 em solução, a banda em 110 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento simétrico da espécie I_3^- . A banda em 145 cm^{-1} não pode ser atribuída ao estiramento antissimétrico de I_3^- , devido a sua maior intensidade em relação à da banda em 110 cm^{-1} nem ao estiramento I-I da molécula do I_2 pois sua frequência é esperada em torno de $180\text{--}210 \text{ cm}^{-1}$; assim, os

autores associaram esta banda a espécie I_3^- adsorvida no eletrodo, baseados nos resultados de Loos e col. [11] que atribuíram a banda em 150 cm^{-1} do espectro Raman de uma solução aquosa de I^-/I_2 a espécie I_3^- gerada da reação:

Para o potencial de 300 mV a banda em 160 cm^{-1} é atribuída à espécie I_2 perturbada pela ligação com I^- (ou I_3^-) ou a um poliidoto adsorvido. Para o intervalo de potencial de $350\text{--}400\text{ mV}$ essa banda aumenta de intensidade e desloca para $165\text{--}172\text{ cm}^{-1}$, sendo atribuída à I_2 adsorvido. O I_2 em fase sólida apresenta uma banda em 180 cm^{-1} , a menor frequência observada para o I_2 adsorvido foi atribuída a interação adsorbato-superfície. A intensidade da banda em 170 cm^{-1} tem seu máximo em potenciais ao redor de 500 mV diminuindo para potenciais mais positivos.

J.C.Evans e G.Y-S.Lo [12] obtiveram o espectro vibracional dos íons bromito (BrO_2^-) e hipobromito (BrO^-) em solução aquosa. O produto inicial da reação de Br_2 e OH^- a 0°C é o íon BrO^- , cuja banda Raman é observada em 620 cm^{-1} . São também observadas as bandas em 709 cm^{-1} (BrO_2^-) e a banda em 807 cm^{-1} (BrO_2^-), cujas intensidades relativas variam com o tempo de reação.

Quando um excesso de Br_2 é adicionado em solução alcalina, a banda em 620 cm^{-1} do BrO^- desaparece e a banda do BrO_2^- em 806 cm^{-1} é intensificada. Na região de 300 cm^{-1} surge uma banda larga que segundo os autores é a

sobreposição de três bandas que foram atribuídas às espécies de Br_2^- e Br_3^- .

B.H.Loo e Y.G.Lee [13] obtiveram os espectros SER do Br_2 e íons Br_2^- anódicamente eletrogerados coadsorvidos em eletrodo de Pt em solução de KBr 0,1M. Os autores atribuíram à banda em 161 cm^{-1} ao íon Br_2^- adsorvido em Pt e a banda em 305 cm^{-1} ao Br_2 ligado molecularmente ao eletrodo.

Com o auxílio de voltametria cíclica do eletrodo de Pt em solução 0,1M KBr entre -0,4 e 1,4V (ECS), os autores comentam que o Br^- adsorve fortemente no eletrodo e inibe as reações de evolução de hidrogênio e evolução de oxigênio.

J.C. Wren e col. [14] estudaram por espectroscopia Raman a cinética de desproporcionamento do iodo(I_2) a iodeto(I^-) e iodato(IO_3^-).

O espectro Raman de uma solução de I_2 ($0,1\text{mol dm}^{-3}$)/ I^- ($0,6\text{mol dm}^{-3}$) apresenta as bandas devido ao estiramento simétrico das espécies I_2 (212 cm^{-1}) e I_3^- (115 cm^{-1}), inclusive as bandas harmônicas do estiramento simétrico da espécie I_3^- (em 235 , 352 e 465 cm^{-1}). Estas bandas desapareceram quando se adiciona à solução de I^-/I_2 um volume igual de NaOH (2mol dm^{-3}) sendo observada imediatamente duas bandas em 430 e 560 cm^{-1} . Após 5 segundos de reação são observadas as bandas em 685 e 800 cm^{-1} e as bandas em 430 e 560 cm^{-1} , com menor intensidade. Depois de 15 minutos de reação, somente a banda em 800 cm^{-1} é observada sendo que sua intensidade aumenta em função do tempo de reação.

A atribuição das bandas em 430, 560, 685 e 800 cm^{-1} foram feitas considerando a dependência da intensidade dessas bandas com o tempo de reação e com a concentração de iodeto, para uma concentração fixa de I_2 e OH^- .

As reações intermediárias do desproporcionamento de I_2 são:

A banda em 800 cm^{-1} foi associada a espécie IO_2^- devido sua intensidade ser inicialmente zero, aumentar com o tempo de reação e atingir um máximo de intensidade para tempos longos de reação. O valor desta frequência é consistente com os valores do estiramento simétrico I-O para o íon iodato em solução aquosa.

O comportamento das intensidades das bandas em 430 e 560 cm^{-1} , em função da concentração de I^- e em função do tempo de reação, sugere que essas bandas são devidas as duas espécies que participam de um equilíbrio envolvendo I^- dado por $\text{P}_{430} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{Q}_{560}$, onde P e Q são espécies associadas às bandas em 430 e 560 cm^{-1} , respectivamente.

Os autores atribuíram à espécie hipiodito (IO^-) a banda em 430 cm^{-1} e à espécie I_2OH^- a banda em 560 cm^{-1} ,

embora contrariando dados da literatura onde a frequência de estiramento I-O na espécie HOI é atribuído em 572 cm^{-1} .

O comportamento da intensidade da banda em 685 cm^{-1} com o tempo de reação é típico de um intermediário que é formado nas primeiras etapas de reação e consumido nas etapas seguintes, portanto, segundo as reações acima esta banda foi associada a espécie IO_2^- (iodito). Considerando que a frequência X-O é menor nas espécies XO_4^{n-} quando se passa de Cl^- , Br^- para I^- essa atribuição é consistente com as frequências em 786 cm^{-1} para ClO_2^- e 710 cm^{-1} para BrO_2^- .

J.R. Durig e col. [15] obtiveram o espectro Raman do iodato de sódio (NaIO_3), ácido iódico (HIO_3) e ácido iódico deuterado (DOIO_3) de amostras em solução e sólidos cristalinos. Foram revisadas as atribuições do iodato e atribuído às frequências do ácido iódico. Para este último composto, os autores atribuíram as frequências em 631(40) ao estiramento I-OH, 731(87) ao estiramento simétrico IO_2 , 780(100) cm^{-1} ao estiramento antisimétrico IO_2 .

O espectro Raman da solução aquosa de NaIO_4 e H_5IO_6 foi obtido por H. Siebert [16], sendo que o íon IO_4^- apresentou bandas em 791 (A_1), 853 (F_2), 256 (E), 325 (F_2) cm^{-1} , como esperado para uma molécula do tipo XY_4 de simetria T_d , e uma banda extra em 636 cm^{-1} . No espectro Raman do H_5IO_6 são observadas as bandas em 632 (A_{1g}), 594 (E_g) e 387 (F_{2g}) cm^{-1} , de acordo com uma estrutura O_h , além das bandas devido ao íon IO_4^- , sendo concluído que ocorre o equilíbrio:

cuja constante de equilíbrio segundo os autores é da ordem $K_{eq} = 2,3 \times 10^{-2}$. Em solução aquosa é proposto existir uma interação entre as moléculas e entre a molécula e a água resultando uma estrutura final O_6 , segundo o esquema abaixo:

H. Poulet e J.P. Mathieu [17] obtiveram os espectros Raman do periodato de sódio (NaIO_4) sólido, atribuindo à banda em 782 cm^{-1} ao estiramento simétrico I-O. Estudando a natureza do íon periodato em solução aquosa, verificaram a hidratação do tetraoxiperiodato a hexaoxiperiodato de acordo com o equilíbrio:

O equilíbrio é deslocado para a esquerda com o decréscimo de temperatura, pois foi observado bandas em 380 e 620 cm^{-1} associadas à espécie H_4IO_6^- . O espectro Raman do ácido hexaoxiperiodato (H_5IO_6) em solução aquosa saturada (7M) apresenta uma banda em 640 cm^{-1} . Quando diluída a solução, a intensidade da banda em 640 cm^{-1} decresce e ao mesmo tempo a banda em 790 cm^{-1} aumenta de intensidade.

Estas observações indicam que a dissociação:

ocorre e que é seguida pela reação (1), pois a banda em 790 cm^{-1} corresponde ao estiramento totalmente simétrico do IO_4^- .

V.J. Shiner, Jr. e C.R. Wasmuth [18] utilizando de métodos espectrofotométricos, U.V.-Vis., estudaram a cinética de oxidação de algumas moléculas orgânicas por periodato em solução de pH entre 1-13,6.

Neste trabalho, foi estudada a variação do espectro de absorção da solução aquosa de periodato com o pH, chegando os autores as seguintes espécies em função do pH:

pH	ESPÉCIES
1,0	75% H_5IO_6
6,5	97% IO_4^- + 3% H_4IO_4^-
10,2	100% $\text{H}_2\text{IO}_4^{2-}$
13,6	100% $\text{H}_2\text{IO}_4^{3-}$

D.J.B. Galliford e col. [19] determinaram, por espectroscopia Raman, a constituição das soluções de periodato em meio ácido (HNO_3 0,1M a 5,0M). Para as baixas concentrações de ácido foi considerado o equilíbrio:

onde foi verificado as bandas, com as suas respectivas intensidades relativas, em 795 cm^{-1} (100) atribuída à espécie IO_4^- e em 615 cm^{-1} (2) associada a espécie H_4IO_4^- .

Com o decréscimo do pH, ocorre protonação e a banda em 615 cm^{-1} desloca para 643 cm^{-1} sendo esta banda atribuída à espécie H_2IO_4^- .

G.J. Buist e col. [20] estudaram, por espectrofotometria U.V., o equilíbrio entre os ânions periodato em solução alcalina e determinaram a constante de equilíbrio de formação do dímero de periodato ($\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}$) $^{4-}$ em vários pH (8-12) e diferentes temperaturas.

O espectro Raman do íon dimérico em solução aquosa apresentou as bandas em 410w, 555m, 624s, 724sh e 776s cm^{-1} e o espectro do sólido $\text{K}_4\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ apresentou bandas em 411w, 555m, 625m, 717s, 761s e 794m cm^{-1} .

O espectro Raman do sólido $\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_4$ apresentou bandas em 566w, 612w, 623w, 689m, 721s, 1232m, 1273w e 1299w cm^{-1} . Para o triânion ($\text{H}_2\text{IO}_4^{3-}$) foi observado somente as bandas em 566w, 616w e 734s cm^{-1} .

Não foi possível obter as bandas do diânion ($\text{H}_3\text{IO}_4^{2-}$) devido a baixa concentração dessa espécie em solução.

F.Secco e M.Venturini [21] estudaram a redução do periodato (10^{-3}M) numa solução 0,2M NaClO_4 e pH 6,40 (tampão NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4) em microeletrodo de platina com Renovação Periódica da Camada de Difusão. O processo é representado por duas etapas consecutivas:

cujos potenciais ($E_{1/2}$) correspondentes as reações (1) e (2) são, respectivamente, -0,0021 e -0,56V (ECS).

1.3.3 - Complexos de Ag(I) e Ag(III)

A estrutura do AgO é geralmente descrito pela fórmula $\text{Ag}_2\text{O(I)}-\text{Ag}_2\text{O}_3(\text{III})$ para enfatizar a dupla valência da Ag no AgO. A.N.Mansour [22] observou por raio-X que em uma preparação química o AgO é composto de íons Ag^+ coordenados a dois átomos de oxigênio com distância de 2,13 Å e íons de Ag^{3+} coordenados quatro átomos de oxigênio com distância de 1,99 Å. Para uma preparação eletroquímica de AgO íons Ag^+ estão coordenados com dois átomos de oxigênio a uma distância de 2,13 Å e o número de coordenação de íons Ag^{3+} varia de 2,8 a 3,5 átomos de oxigênio com uma distância de coordenação de 1,99 Å. O AgO na verdade é $\text{AgO}_{1-\delta}$, onde δ é o grau de deficiência de oxigênio próximo dos íons Ag^{3+} .

Dos resultados os autores consideram a existência da estrutura Ag_4O_9 presente em algumas amostras da preparação eletroquímica de AgO.

Na revisão bibliográfica feita por Levason e Spicer [23], é salientado que a química da Ag(III) ainda não bem conhecida, embora com significativos desenvolvimentos tanto na parte da preparação como na caracterização por raio-X de alguns compostos.

Segundo os autores os complexos de Ag(III) com periodato ou telurato são preparados a partir do $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$.

Cohen e Atkinson [24] prepararam o complexo de Ag(III) com periodato pela reação de AgO com KIO_3 em solução básica e subsequente tratamento com NaOH. O periodato presente no

complexo é formado pela oxidação do iodato pelo AgO, conforme a reação total:

O mesmo composto pode ser obtido pela reação de Ag(I) com $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ em presença de iodato, segundo os resultados de análises por métodos químicos convencionais, medidas de raio-x e espectros U.V.- Vis.

Kirschenbaum e col. [25] estudaram a cinética de complexação da Ag(III) com íons periodato e telurato em meio de KOH (0,12-1,2M). Nesta faixa de pH as espécies predominantes de periodato e telurato são, respectivamente, $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$ e $\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$.

Para o periodato, o mecanismo consistente com os resultados cinéticos é:

Os autores mencionam que não existe nenhuma evidência quanto ao número dos íons OH^- que são substituídos e quanto ao grau de protonação do periodato, logo as reações (1) e (2) podem ter as seguintes formulação alternativa:

embora os autores estejam mais inclinados ao primeiro mecanismo proposto.

Rush e Kirschenbaum [26] estudaram a estabilidade do complexo quadrado planar de Ag(III) com oxianions (fosfato,

carbonato, borato, pirofosfato e arsenato) em solução aquosa no intervalo 9-13 de pH a 20°C.

A meia vida de Ag(III) na presença desses ânions em pH 11 é de alguns cem segundos. Este valor é bem maior que a meia vida na ausência desses ânions.

Geralmente para pH inferiores a 12 ocorre decomposição dos Oxi complexos de Ag(III) com a formação de AgO.

Os complexos de Ag(III) com periodato e telurato são estáveis mesmo em pH 7.

Balikungeri e col. [27] analisaram a protonação do ligante periodato nos complexos com Ag(III). No espectro infra-vermelho a banda em 1100 cm^{-1} , foi atribuída à deformação do O-H ligado ao iodo, indicando que o ânion não é o IO_4^{3-} .

Devido aos fatos dos complexos serem preparados em meio fortemente básico, de não ocorrer decréscimo do pH quando estes complexos são dissolvidos em água e pelas medidas de condutividade, os autores propuseram $\text{Na}_5[\text{Ag}(\text{HIO}_4)_2]$ como a fórmula desse complexo, que em solução se dissocia conforme o equilíbrio:

Masse e Simon [28] determinaram a estrutura cristalina do complexo $\text{K}_5\text{Ag}(\text{IO}_3\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Cada unidade do ânion $\text{Ag}(\text{IO}_3\text{OH})_2^{3-}$ contém íons de Ag(III) rodeados por quatro átomos de oxigênio de dois IO_3OH octaedro em uma configuração plana retangular conforme a figura abaixo:

As diferenças no comprimento de ligação I-O, bem como os pequenos desvios de uma estrutura centrosimétrica, estão de acordo com a posição axial e no mesmo lado do plano AgO_4 dos dois OH do complexo.

Ambrose e col. [29] prepararam eletroquimicamente os complexos de Ag(III) -periodato em solução de KOH (3,0M), durante uma polarização anódica da Ag na presença de KIO_4 (10^{-4} M). Foi observado que o pico de transição da $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ apresenta um alargamento e no pico de formação do AgO diminui. No potencial de transição $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ ocorre a formação de uma coloração amarelada nas vizinhanças do eletrodo, atribuída ao complexo formado.

Foram comparados os espectros de absorção das soluções de uma preparação química do complexo $\text{K}_2\text{H}_4\text{Ag}(\text{IO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-3} M) em água (a) e em solução alcalina pH 14 (b) com o espectro de uma solução do complexo preparado eletroquimicamente após polarização da Ag em 1M KOH e 10^{-3} M de KIO_4 (c). Foi observado uma boa concordância entre os

dois últimos espectros, exceto uma banda em 250 nm no espectro (c), que foi atribuída ao excesso de IO_4^- . Os espectros da solução (5×10^{-3} M) de $\text{K}_2\text{H}_4\text{Ag}(\text{IO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em várias concentrações de OH^- sugerem que em altas concentrações de KOH pode ocorrer uma troca de periodato por íons OH^- no complexo.

Liu Zhaohui e col. [30] publicaram recentemente um trabalho sobre a eletroredução do ânion $[\text{Ag}(\text{IO}_4)_2]^{2-}$ (3×10^{-2} M) em solução básica (pH 13), utilizando microeletrodo de Pt.

Para o intervalo de potencial entre 0,6 a -0,1V (ECS), foram observados dois picos catódicos em 0,43 e -0,1V e um pico anódico em 0,1V. Após restringir a varredura entre 0,2-0,7 V foi observado um par de picos de oxidação e redução em 0,43V com comportamento reversível. Após alguns ciclos, entre 0,6 a -0,1V, um pico anódico e outro catódico são observados em 0,23V e -0,05V, respectivamente. Segundo os autores, após vários ciclos entre 0,6 a -0,1V as espécies $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ podem existir devido a pequena concentração de periodato em solução. Essas espécies catalisariam a reação de decomposição do complexo $[\text{Ag}(\text{IO}_4)_2]^{2-}$. Isto é confirmado pelo aumento da corrente dos picos catódico em -0,05 V e anódico em 0,23 V com o número de ciclos.

Os autores propuseram as seguintes reações para os picos observados:

corresponde ao pico catódico em 0,43V,

ao pico catódico em -0,1V,

à decomposição do complexo em solução básica e sua redução em -0,05V:

Jubert e col. [31] estudaram o efeito Raman ressonante do sólido $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{HIO}_3)_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, atribuindo às bandas em 597, 1193,2 e 1789 cm^{-1} ao estiramento simétrico I-O, modo $\nu_1(\text{A}_{1g})$ e suas respectivas harmônicas. Uma banda em 634 cm^{-1} aparece não resolvida ao lado da banda de maior frequência em 597 cm^{-1} , atribuída ao componente de fator do grupo do modo ν_1 .

1.3.4 - Referências bibliográficas

- [1] M.L.A. Temperini, G.I. Lacconi e O. Sala, J. Electroanal. Chem., 227(1987)21-28.
- [2] J.M.M. Droog, P.T. Alderliesten e G.A. Bootsma, J. Electroanal. Chem., 99(1979)173-185.
- [3] V. Lazarescu, O. Radovici e M. Vass, Electrochim. Act., 30(1985)1407-08.
- [4] M.J. Weaver e J. Desilvestro, J. Electroanal. Chem., 209(1986)377-86.
- [5] A. Otto, C. Pettenkofer, I. Pockrand, Surf. Sci., 135(1983)52-64.
- [6] N. Iwasaki, Y. Sasaki e Y. Nishina, Surf. Sci., 198(1988)524-40.
- [7] H. Matsuta e K. Hirokawa, Appl. Spectrosc., 43(1989)239
- [8] Y. Sasaki, N. Iwasaki e Y. Nishina, Surf. Sci., 198(1988)555-570.
- [9] H. Nichols e R.M. Hexter, J. Chem. Phys., 74(1981)2059-65.
- [10] M.A. Tadayoni, P. Gao e M.J. Weaver, J. Electroanal. Chem., 198(1986)125-136.
- [11] K.I. Loos e A.C. Jones, J. Phys. Chem., 78(1974)2306.
- [12] J.C. Evans e G.Y-S. Lo, Inorg. Chem., 6(1967)1483-86.
- [13] B.H. Loo e Y.G. Lee, J. Phys. Chem., 88(1984)706.
- [14] J.C. Wren, J. Paquette, S. Sunder e B.L. Ford, Can. J. Chem., 64(1986)2284.
- [15] J.R. Durig, O.D. Bonner e W.H. Breazeale, J. Phys. Chem., 69(1965)3886.

- [16] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem, 273(1953)21-7.
- [17] H. Poulet e J.P. Mathieu, J. Raman Spectrosc., 2(1974)81-92.
- [18] V.J. Shiner, Jr. e C.R. Wasmuth, J. Amer. Chem. Soc., 81(1959)37-42.
- [19] D.J.B Galliford, R.H. Nuttall e J.M. Ottaway, Talanta, 19(1972)871-6.
- [20] G.J. Buist, W.P. Hipperson e J.D. Lewis, J. Chem. Soc. A, 307(1969)307-12.
- [21] F. Secco e M. Venturini, J. Electroanal. Chem., 54(1974)351-359.
- [22] A.N. Mansour, J. Phys. Chem., 94(1990),1006.
- [23] W. Levason e M.D. Spicer, Coord. Chem. Rev., 76(1987)45-120.
- [24] G.L. Cohen e G. Atkinson, Inorg.Chem., 12(1964)1741-43.
- [25] L.J. Kirschenbaum, J.H. Ambrus e G. Atkinson, Inorg. Chem., 12(1973)2832.
- [26] J.D. Rush e L.J. Kirschenbaum, Polyhedron, 9(1985)1573-78.
- [27] A. Balikungeri, M. Pelletier e D.Monnier, Inorg. Chem. Act., 22(1977)7-14.
- [28] R. Masse e A. Simon, J. Sol. Stat. Chem., 44(1982)201-207.
- [29] J. Ambrose, R.G. Barradas e K. Belinko, J. Eletroanal. Chem., 42(1973)143-50.
- [30] L. Zhaohui e G. Dengping, Electrochim. Act., 35(1990)451-454.

[31] A.H. Jubert, E.J. Baran, A.L. Diez, O. Sala, J. Raman Spectrosc., 18(1987)23.

2 - Parte Experimental

2.1 - Aparelhos e eletrodos

Os espectros Raman foram obtidos no espectrógrafo Jarrell-Ash, duplo monocromador, com detetor monocanal, utilizando a radiação 514,5 nm de um laser de íons Ar e fenda espectral de 10 cm^{-1} . O ângulo de incidência foi de 60° e a luz espalhada observada perpendicularmente ao feixe incidente. Utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro regular de capacidade máxima de 20 ml. O arranjo eletroquímico encontra-se descrito na literatura [1].

Nas medidas eletroquímicas utilizou-se o potenciostato-galvanostato PAR 273 e o sistema registrador HP 7090A. Todos os potenciais citados no trabalho são lidos em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS).

Os espectros U.V.-Vis foram obtidos no espectrômetro DU-70 Beckman.

O eletrodo de trabalho foi construído com prata cristalina (99,99%) revestido com resina acrílica tendo 0,07 cm^2 de área metálica exposta. Como eletrodo de referência e eletrodo auxiliar foram utilizados o eletrodo saturado de calomelano e platina, respectivamente.

O potencial de repouso para o sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{I}^-$ foi medido diretamente no potenciostato.

2.2 - Procedimentos

2.2.1 - Gerais

Antes de cada experimento, o eletrodo de trabalho era polido com CeO_2 e lavado com água bidestilada. O eletrólito,

NaOH 0,1M era preparado antes de cada medida com água bidestilada previamente aquecida até a ebulição e resfriado em N_2 . Os reagentes utilizados são de grau analítico e suas soluções aquosas foram preparadas com água bidestilada.

2.2.2 - Para obtenção dos voltamogramas

Todos os voltamogramas foram obtidos na ausência da radiação excitante e a solução previamente desaerada. Para o voltamograma do segundo pico de oxidação ser maior do que o primeiro pico, que são os perfis potenciodinâmicos típicos deste sistema, é necessário antes de obter o voltamograma aplicar um potencial negativo ao eletrodo de prata (-1,50V) por 30 segundos e utilizar solução alcalina preparada antes de cada experimento.

2.2.3 - Para obtenção dos espectros Raman

2.2.3.1 - In-situ

O procedimento experimental adotado para obtenção dos espectros Raman in-situ consta das seguintes etapas:

1 - A solução eletrolítica era dessaerada por borbulhamento de N_2 .

2 - O eletrodo polido era colocado na solução e aplicado um potencial de -0,8V.

Para os espectros Raman por varredura de potencial a solução de haleto era adicionada e o potencial variado, numa velocidade de 50 mV/s até o potencial onde seria obtido o espectro Raman. Após obtenção do espectro (cujo tempo de registro era de 20 minutos) o potencial era variado para um novo valor mais anódico e novamente obtido o espectro.

Para os espectros Raman por salto de potencial, primeiramente o potencial era variado de -0,8V a um valor de potencial mais anódico, adicionado o haleto e obtido o espectro. Para um novo valor de potencial a solução era trocada, o eletrodo polido e o procedimento anterior repetido.

2.2.3.2 - Ex-situ

Os espectros Raman ex-situ do eletrodo foram obtidos após um salto para o valor de potencial anódico desejado, na ausência de luz. Passados 5 minutos de aplicação do potencial o eletrodo era desconectado e adicionado haleto à solução e borbulhado N_2 . Após 5 minutos a solução era removida. Para obtenção do espectro do eletrodo seco passava-se um fluxo de N_2 na superfície do eletrodo durante uns 20 minutos antes de obter o espectro. Para obtenção do espectro com o eletrodo umidecido verificou-se a necessidade de deixar o eletrodo na cela eletroquímica sem solução e em atmosfera de N_2 para evitar a impregnação na superfície do eletrodo de CO_2 da atmosfera.

2.2.3.3 - Variação do pH das soluções de IO_4^-

Os espectros Raman variando o pH das soluções aquosas de IO_4^- foram obtidos considerando os seguintes dados:

A solubilidade do IO_4^- em solução aquosa é 0,66g/100ml, conforme [2]. Assim foi preparado uma solução mãe e retirado alíquotas de 4,5ml destinada para cada pH. Devido às reações de protonação ($H_nIO_4^- \rightleftharpoons H_{n+1}IO_4^- + H^+$), foi

necessário um ajuste fino do pH embora o volume final das soluções não tenha ultrapassando 5ml.

2.3 - Sínteses:

Os sais de AgI e AgIO_3 foram preparados através da adição de iodeto de potássio e iodato de sódio, respectivamente, numa solução aquosa de nitrato de prata.

O sal de di-hidrogênioortoperiodato de sódio ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_4$) foi preparado pela oxidação direta de NaIO_3 por $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ em solução de NaOH, conforme procedimento descrito por Booth [3], com as seguintes modificações: Foi adicionado 0,5g de NaIO_3 em uma solução contendo 1,0g de NaOH e 10 ml de água destilada. Aqueceu-se a solução até a ebulição por 15 minutos com agitação e após foi adicionado lentamente 0,5g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e em seguida adicionado 1,0g de NaOH. O aquecimento foi prolongado por mais 15 minutos. A solução foi filtrada e o precipitado lavado com água destilada a quente.

O sal de $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{IO}_4$ foi obtido do sólido $\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_4$ após adição de AgNO_3 , dissolvido previamente em água destilada, e HNO_3 (pH 0). O sal de AgIO_4 foi obtido do sólido $\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_4$ após adição de AgNO_3 previamente dissolvido em HNO_3 concentrado, ambos sais preparados conforme proposto por Greenwood e Earnshaw [4].

O complexo inorgânico de Ag(III)-periodato foi preparado eletroquimicamente pela polarização anódica de um eletrodo de Ag com uma densidade de corrente constante por volta de $1,5\text{A}/\text{cm}^2$ numa solução eletrolítica de KIO_4 .

(1M)/KOH(3M). O precipitado de Ag_2O foi filtrado da solução (marron-avermelhado) contendo o complexo. O complexo foi precipitado concentrando a solução em um dessecador, cujo secante foi KOH. Após foi colocado o sólido em capilar fechado à vácuo. O complexo também foi preparado quimicamente pela direta oxidação de AgNO_3 por $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ em solução de KIO_4 (1M)/KOH(3M). A seguir foi feito o mesmo procedimento citado acima. As preparações eletroquímica e química do complexo foram preparadas conforme Masse e Simon [5].

2.4 - Referências Bibliográficas:

- [1] M.L.A. Temperini, "Espectroscopia Raman: Princípios e Aplicações", eds. O. Sala et al. 1984, Cap VI, p.188.
- [2] R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", 52 ed., Chem. Rubber (1971-72), b.124.
- [3] H.H. Willard, E.H. Huffmann e L. Gordon, "Inorganic Syntheses", vol.1, ed.H.S. Booth, McGraw-Hill, London (1939), 170.
- [4] N. Greenwood e A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Pergamon, Nova York (1984), 1022-1025.
- [5] R. Masse e A. Simon, J. Sol. Stat. Chem., 44(1982)201-207.

3 - Resultados e Discussão

3.1 - Sistema Ag/OH⁻

O voltamograma do eletrodo de Ag em solução aquosa de OH⁻ (0,1M) é mostrado na figura 1, onde são observados os picos de formação do Ag₂O(0,35V)(a) e AgO(0,65V)(b) (indicado pela fórmula Ag^I₂O-Ag^{II}₂O₂ para enfatizar a dupla valência da Ag).

Nos extremos de potenciais catódico (-1,50V) e anódico (0,80V) são observados as seguintes reações, respectivamente:

Os espectros Raman "in-situ" nos potenciais de formação eletroquímica do Ag₂O(a) e AgO(b) devem-se unicamente à formação de um filme de AgO na superfície do eletrodo, consequência de uma oxidação fotoquímica do Ag₂O a AgO em 0,35V(a). Verifica-se uma variação das intensidades relativas das bandas Raman do AgO (430 e 490 cm⁻¹) e o desaparecimento da banda em 470 cm⁻¹ com o potencial aplicado (fig.2). Este fato é explicado por Temperini e col.[1] assumindo que a espécie espalhadora (AgO) se encontra em diferentes vizinhanças.

Para os primeiros estágios da oxidação do eletrodo de Ag(0,0-0,2V)(11), ocorre o processo de dissolução da prata:

e a eletroadsorção de oxigênio:

Fig.1 - Voltamograma Cíclico, V.C., do eletrodo de prata em OH^- 0,1M, indicando os picos de formação do Ag_2O (a), AgO (b), a região de liberação de O_2 (I) e a região correspondente aos primeiros estágios de formação do Ag_2O (II).

Fig.2 - Espectros Raman (por salto) do eletrodo de prata em OH^- 0,1M nas citadas regiões de potencial.

A formação do óxido ocorre pela migração dos íons OH^- para a superfície do eletrodo, perdendo a carga. Posteriormente, o oxigênio penetra na rede cristalina da prata formando o óxido [3].

Não foi observado o espectro Raman na região entre 0,0-0,2V (II) de uma provável espécie Ag-OH(ads.) na superfície do eletrodo [1].

No presente trabalho procuramos monitorar os processos de oxidação e caracterizar as espécies adsorvidas na superfície de um eletrodo de Ag em solução 0,1M de OH^- na presença de haletos.

3.2- Sistema $\text{Ag/OH}^-/\text{I}^-$

3.2.1 - Voltamogramas

Na figura 3, comparamos os voltamogramas com e sem I^- do sistema Ag/OH^- (0,1M). Na presença de I^- , é observado um pico em 0,15 V, uma intensificação do pico de formação do Ag_2O e um decréscimo do pico de formação do AgO . Ampliando o voltamograma do sistema $\text{Ag/OH}^-/\text{I}^-$ observa-se (fig.4) um pico em -0,13 V. Esta onda é atribuída à formação de AgI sendo que os dois picos de redução (em -0,25V e -0,29V) (fig.5) são associados às espécies de $(\gamma)\text{-AgI}$ e $(\beta)\text{-AgI}$, respectivamente, conforme Power e col.[4]. Na região de 0,00V a 0,20V para os sistemas Ag/OH^- (0,1M) e Ag/OH^- (0,1M)/ I^- (0,5mM) (fig.6), verifica-se que na presença de I^- ocorre intensificação da corrente.

Fig.3 - Vs. Cs. do eletrodo de prata em OH^- (a) e com adição de iodeto (b) (primeiro ciclo).

Fig.4 - V.C., expandido entre -1,5 a 0,2V, do eletrodo de Ag em OH^- na presença de iodeto.

Fig.5 - Vs. Cs. expandidos indicando o potencial mais anódico da varredura e os potenciais de pico das espécies reduzidas.

Fig.6 - Vs. Cs. expandidos para os sistemas Ag/OH^- e $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{I}^-$

Fig.7 - Vs. Cs., expandidos em duas escalas de potencial diferentes, para o sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{I}^-$ com e sem agitação.

Na figura 7, apresentamos os voltamogramas com e sem agitação para as regiões de potencial entre -0,5-0,0V e 0,0-0,2V no sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{I}^-$, concluindo que o processo limitante envolvido na formação das espécies no eletrodo não é por difusão, pois não ocorreu uma mudança no perfil potenciodinâmico do voltamograma com a agitação.

3.2.2 - Espectros Raman in-situ por varredura de potencial

Os espectros Raman nos potenciais de pico para o sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{I}^-$ são apresentados na figura 8. Durante varredura anódica não foi observado sinal Raman para potenciais mais negativos que -0,2V. O espectro no potencial de -0,13 V apresenta somente uma banda em 110 cm^{-1} . Esta banda é atribuída à interação I^- (adsorvido)- Ag (substrato), por comparação com o espectro Raman normal do AgI sólido o qual apresenta uma banda em 115 cm^{-1} . Para o espectro em 0,15V, surgem duas bandas em 640 (s) e $420\text{ (w)}\text{ cm}^{-1}$ e ocorre um decréscimo na intensidade da banda em 110 cm^{-1} (convém lembrar que não é observado sinal Raman para este potencial na ausência de I^- e que estas bandas não são relacionadas ao AgO). No potencial de 0,35V, de formação do Ag_2O , aparecem as bandas devido ao AgO (430 e 490 cm^{-1}). A banda de maior intensidade é a em 640 cm^{-1} e não é mais observada a banda em 110 cm^{-1} . Para o potencial de 0,65V, formação do AgO ,

Fig.8 - Espectros Raman (por varredura) do eletrodo de prata nos potenciais indicados em OH⁻ na presença de I⁻.

ocorre um aumento da intensidade relativa das bandas características do óxido. Com o tempo de permanência neste potencial a banda em 640 cm^{-1} é deslocada para 630 cm^{-1} e desaparece. Na tabela abaixo é apresentado um resumo dos valores de frequências obtidos durante uma varredura anódica.

V (ECS)	cm^{-1}
-0,13	110(m)
0,10	110(w), 396(w) e 644(s)
0,15	110(w), 420(w) e 640(s)
0,35	430(m), 490(w) e 640(s)
0,65	430(s), 490(m) e 630(w)

Durante varredura catódica, a partir de 0,15 V, as bandas 420(w) e 640(s) são observadas até o potencial de 0,0 V, não sendo observado a banda em 110 cm^{-1} .

3.2.3 - Cálculos Termodinâmicos

Para atribuírmos às bandas em 640 e 420 cm^{-1} a uma espécie oxidada do íon iodeto verificamos que termodinamicamente existe a possibilidade do AgI passar a AgIO_2 , nas condições de trabalho. Esta afirmativa se baseia no cálculo (a), onde obtivemos o valor de 0,15V para o potencial de equilíbrio desse sistema.

CALCULO (a):

$$\epsilon_1 = \epsilon_1^0 + \frac{0,0592}{6} \log (a_{\text{H}^+})^6 \cdot (a_{\text{IO}_3^-}) / (a_{\text{I}^-})$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_2^0 + \frac{0,0592}{6} \log (a_{\text{H}^+})^6$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_2$$

$$\epsilon_1^0 + \frac{0,0592}{6} \log (a_{\text{H}^+})^6 \cdot (a_{\text{IO}_3^-} / a_{\text{I}^-}) = \epsilon_2^0 + \frac{0,0592}{6} \log (a_{\text{H}^+})^6$$

$$\epsilon_2^0 = \epsilon_1^0 + \frac{0,0592}{6} \log (a_{\text{IO}_3^-} \cdot a_{\text{Ag}^+}) / (a_{\text{I}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+})$$

$$\epsilon_2^0 = \epsilon_1^0 + 0,010 \log \text{Kps} (\text{AgIO}_3 / \text{AgI})$$

$$\epsilon_2^0 = 0,843 + 0,010 \log (3,1 \times 10^{-8} / 8,3 \times 10^{-17})$$

$$\epsilon_2^0 = 0,929 \text{ V}$$

$$\epsilon_2 = 0,929 + 0,010 \log \frac{(\text{Kw})^6}{(a_{\text{OH}^-})^6}$$

$$\epsilon_2 = 0,15 \text{V (ECS)}$$

CALCULO (b):

$$\epsilon_1 = \epsilon_2$$

$$\epsilon_1^0 + \frac{0,0592}{2} \log (a_{\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}}) / (a_{\text{IO}_3^-}) \cdot (a_{\text{OH}^-})^4 = \epsilon_2^0 +$$

$$\frac{0,0592}{2} \log (a_{\text{Ag}^+}) \cdot (a_{\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}}) / (a_{\text{OH}^-})^4$$

$$\epsilon_2^0 = \epsilon_1^0 + \frac{0,0592}{2} \log 1/\text{Kps}(\text{AgIO}_3)$$

$$\epsilon_2^0 = 0,4585 + 0,0296 \log 1/3,1 \times 10^{-8}$$

$$\epsilon_2^0 = 0,68 \text{ V}$$

$$\epsilon_2 = 0,68 + 0,0296 \log (10^{-6}) \cdot (10^{-6}) / (0,1)^4$$

$$\epsilon_2 = 0,44 \text{ V (ECS)}$$

Verificamos também que o AgIO_3 pode ser oxidado a $\text{H}_2\text{IO}_4^{2-}$ (di-hidrogênioortoperiodato) segundo o cálculo (b), obtido 0,44V para o potencial de equilíbrio neste sistema.

3.2.4 - Espectros Raman in-situ por salto:

Antes de identificar a espécie que apresenta as bandas em 640 e 420 cm^{-1} , realizamos algumas experiências com o intuito de certificarmos das condições em que esta espécie é detectada.

Na figura 9-(a), temos o espectro Raman característico do AgO , no potencial de formação do Ag_2O , na ausência de I^- obtido após variação brusca do potencial de -0,80 a 0,35V (salto de potencial). Após obtido este espectro (cerca de 20 minutos) foi adicionado 0,5mM de iodeto à solução e registrado o espectro (b), onde é observada a banda em 640 cm^{-1} juntamente com as do AgO (430 e 495 cm^{-1}). Com o aumento do tempo de permanência neste potencial (c) as bandas do óxido desaparecem, restando apenas a banda em 640 cm^{-1} . Após aplicar ao eletrodo um potencial de -0,8 V por 30 segundos e retornar a 0,35V por salto de potencial a banda em 640 cm^{-1} é intensificada e com o tempo de permanência neste potencial decai de intensidade e simultaneamente uma banda em 560 cm^{-1} aparece (d).

Fig.9 - Espectros Raman do eletrodo de Ag em OH⁻ para 0,35V.
 (a) após salto de potencial na ausência de iodeto.
 (b) após adição de iodeto. (c) mesma condição de (b) após 25 minutos. (d) após variação do potencial es-
 quematizado na figura.

2º PICO DE OXIDAÇÃO

Fig.10 - Espectros Raman do eletrodo de Ag em OH^- para 0,65V.

(a) após salto de potencial na ausência de I^-
 (b) após adição de iódeto. (c) mesma condição de (b) após 20 minutos. (d) após variação do potencial esquematizado na figura.

Na figura 10-(a), é apresentado o espectro Raman do AgO para o potencial de 0,65 V, na ausência de I^- , após variação por salto de potencial. Com adição de I^- obtêm-se o espectro (b) onde é observada a banda em 640 cm^{-1} . Com o tempo de permanência no potencial ocorre apenas o deslocamento da banda em 640 cm^{-1} para 630 cm^{-1} . Entretanto, após retornar o potencial a -0,8 V e por salto de potencial voltar a 0,65 V, na presença de I^- , não se observa mais esta banda sendo o espectro do AgO semelhante ao do eletrodo no potencial do primeiro pico de oxidação do sistema Ag/OH $^-$.

Dos resultados obtidos no primeiro pico de oxidação, onde as bandas devido ao AgO fotoformado desaparecem com o tempo de permanência no potencial, ficando somente as bandas em 640 e 420 cm^{-1} , podemos concluir que o AgO esta sendo consumido e que a forma oxidada do iodeto esta sendo gerada através do esquema:

$$AgO + I^- \Rightarrow Ag_2O + Ox(I^-)$$

onde $Ox(I^-)$ seria o produto de oxidação do I^- . Pelo valor do potencial aplicado também ocorre a oxidação eletroquímica do iodeto. Esta forma oxidada poderia formar um sal ou complexo com a prata (I), insolúvel ou preso numa matrix de Ag_2O , que impediria a formação do AgO pela ação da radiação excitante.

No caso do segundo pico de oxidação onde as bandas devido ao AgO eletroquimicamente formado permanecem temos uma condição onde estamos produzindo Ag(III) e Ag(I), devido ao potencial aplicado. Ocorre a formação da espécie oxidada,

tanto pela reação com a Ag(III) como pelo potencial aplicado mas não há impedimento da formação de AgO.

Os resultados após aplicarmos um potencial negativo (-0,8V) por 3 segundos e retornar ao potencial do primeiro ou segundo pico são coerentes com o estado da superfície do eletrodo antes de aplicar o potencial negativo. Isto é, para o primeiro pico de oxidação a banda em 640 cm^{-1} era a mais intensa e é ela que prevalece após ir para potencial negativo e voltar a 0,35V. O que indica que o salto de potencial não elimina totalmente da superfície do eletrodo a espécie oxidada. Por outro lado para o potencial de 0,65V a forma oxidada não era uma espécie predominante na superfície do eletrodo, desaparecendo após aplicar o potencial negativo.

3.2.5 - Espectros Raman ex-situ

Para comprovarmos que o iodeto, além de ser oxidado na superfície do eletrodo pelo potencial aplicado, está sendo oxidado quimicamente pelo AgO, obtivemos os espectros Raman ex-situ em diferentes condições experimentais, que nos levaram a várias conclusões interessantes.

Existem duas condições do eletrodo nos espectros Raman ex-situ; seco onde é eliminado a solução da superfície do eletrodo pela passagem de N_2 e úmido onde é deixado (propositamente) uma película de solução alcalina. Como a solução é alcalina, tivemos o cuidado de obter o espectro Raman na ausência de ar para não ocorrer contaminação do CO_2 .

atmosférico ($\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- \Rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$). Isto foi feito registrando o espectro com o eletrodo na cela eletroquímica sem solução e com purgamento constante de N_2 .

O Ag_2O foi gerado no eletrodo de prata em solução de NaOH (0,1M) por salto de potencial (-0,8V a 0,35V), na ausência da radiação laser, durante 5 minutos, formando o eletrodo $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$.

Não foi observado nenhuma banda no espectro Raman ex-situ do eletrodo seco, concordando com os resultados publicados por Temperini e col.[11]. O espectro Raman ex-situ do eletrodo úmido (fig.11-(a)) apresenta as bandas características do AgO . Este resultado vem complementar e melhorar as conclusões do trabalho de Temperini e col., pois na verdade o que ocorre neste sistema é uma fotooxidação de Ag_2O pela radiação laser dando AgO e não uma fotoeletrooxidação (necessidade de potencial aplicado para ocorrer oxidação) como sugerido no trabalho citado.

Numa nova experiência foi gerado Ag_2O , como anteriormente, o eletrodo foi desconectado e adicionado à solução iodeto. O potencial de repouso neste sistema é igual a -0,185V. Depois de 5 minutos a solução foi retirada e o espectro Raman registrado nas duas condições de eletrodo (seco e úmido). No caso do eletrodo seco não foi observado nenhum espectro e no caso no eletrodo úmido foram observadas as bandas em $640(\text{s})$ e $420(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$ (b), características da espécie oxidada de iodeto. Este resultado indica que existe uma reação química entre AgO e o I^- (adsorvido).

Fig.11 - Espectros Raman ex-situ do eletrodo $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ úmido
 (a) eletrodo formado numa solução de NaOH 0,1M.
 (b) eletrodo formado numa solução de NaOH 0,1M +
 0,5mM de iodeto.

Espectro Raman ex-situ do eletrodo AgO/Ag formado
 em uma solução de NaOH 0,1M + 0,5mM de iodeto (c).

Para complementar foi gerado no eletrodo AgO eletroquimicamente, formando o eletrodo AgO/Ag. Após desconectado o eletrodo foi adicionado iodeto e obtido o espectro Raman ex-situ do eletrodo úmido (c) que também apresentou a banda em $640(\text{m})\text{ cm}^{-1}$. Devido uma fluorescência no sistema, não foi possível obter um espectro de boa qualidade tão pouco obter um espectro do eletrodo seco.

A mesma experiência foi realizada no potencial de 0,15V. Após salto de potencial o eletrodo foi desconectado e adicionamos I^- (0,5mM) a solução. O espectro Raman ex-situ do eletrodo úmido não apresentou nenhuma banda, assim consideramos que não ocorre a formação do Ag_2O na superfície do eletrodo neste potencial. Este resultado comprova que durante a aplicação de potencial no sistema Ag/OH $^-$ /I $^-$ ocorre uma eletrooxidação do iodeto em 0,15V.

O próximo experimento foi feito com o intuito de verificar se a radiação excitante está induzindo uma reação entre AgO e I $^-$. Misturou-se uma amostra sólida preta de AgO comercial em KI sólido branco (PA), ocorrendo a formação de um composto de cor branca. O espectro Raman não apresentou as bandas características do AgO, mas sim do AgIO_3 (ver secção 3.3.3.2) provando que ocorre uma reação química entre AgO e I $^-$.

3.2.6 - Estabilidade com o pH

Com objetivo de verificar a estabilidade desta espécie com o pH foram registrados os espectros Raman para o sistema

Fig.12 - Vs. Cs. do eletrodo de Ag em tampão borato com(---) e sem iodeto(—).

Fig.13 - Vs. Cs., expandidos em duas escalas de potencial diferentes, do eletrodo de Ag em tampão borato com e sem iodeto.

Ag/tampão borato (pH 8,4)/I⁻ (1mM) nos potenciais de 0,25 e 0,40V (ver voltamograma da fig.12), não sendo observado bandas na região entre 200-1000 cm⁻¹. Na figura 13, foi verificado que não ocorre intensificação de corrente com a adição de I⁻ na região entre 0,0-0,35V como observado para o sistema Ag/OH⁻ (0,1M)/I⁻ nos estágios iniciais de formação do óxido (região entre 0,0-0,2V). Foi observado no espectro Raman no sistema Ag/tampão Borato/I⁻, em -0,15V a banda em 110 cm⁻¹, relacionada com a formação de AgI na superfície do eletrodo. Para potenciais mais positivos não foi observada a banda devida a espécie oxidada. Assim, podemos considerar que a espécie oxidada formada em pH 13 é instável em pH 8,4.

Não foi possível obter o espectro Raman do sistema Ag/OH⁻ (pH 12)/I⁻ (0,05mM), devido a baixa relação sinal/ruído.

3.2.7 - Sistema grafite pirolítico/OH⁻/I⁻

Uma evidência experimental de que a espécie I⁻ é eletroativa em solução alcalina é apresentada no voltamograma do sistema grafite pirolítico/OH⁻ (0,1M), na presença e ausência de I⁻ (fig.14). O pico em 0,65 V foi atribuído a oxidação do I⁻ enquanto que o pico em -1,25 V a redução de O₂(I⁻), baseados na variação da corrente destes picos com a concentração de I⁻.

O voltamograma ampliado do sistema Ag/OH⁻/I⁻ (fig.15) na região entre -1,50 a 0,00V apresentou um pico em -1,00V

Fig.14 - Vs. Cs. do eletrodo de grafite pirolítico em OH^- e na presença de iodeto nas concentrações indicadas.

Fig.15 - Vs. Cs., expandidos entre -1,5 a 0,0V, do eletrodo de Ag em OH^- e na presença de I^- . É indicado o retorno catódico(a) após alcançado o potencial de 0,35V.

Fig.16 - Vs. Cs. do eletrodo de Ag na presença de iodeto para diferentes potenciais de retorno.

que aumenta de intensidade após avançarmos para potenciais mais positivos. Este resultado é idêntico ao observado para o mesmo sistema na figura 16, quando deixamos o potencial de retorno menos positivo sem precisarmos atingir os potenciais de formação dos óxidos. Podemos considerar que a redução em $-1,00V$ ($Ag/OH^-/I^-$) esteja relacionado também com uma espécie oxidada de iodeto formada em potenciais mais positivos que $0,15V$.

3.3 - Caracterização da espécie Oxidada

Com o intuito de caracterizar a espécie presente no eletrodo foram realizadas algumas experiências que passaremos a descrever.

3.3.1 - Redução da espécie formada em $0,15V$

Após realizar cinco ciclos no sistema $Ag/OH^-/I^-$ entre $0,0-0,2V$, foi feita uma varredura catódica e observado apenas um pico em $-0,35V$ (fig.17). Expandindo a escala empregada (fig.18) é verificado que o pico em $-0,35V$ é independente dos picos de redução observados para o AgI ($-0,25$ e $-0,29V$). Desta forma atribuímos este pico em $-0,35V$ à redução da espécie $Ox(I^-)$ em solução. Foi verificado ainda (fig.17) que com adição de IO_3^- ($1mM$) em $0,0V$, feito cinco ciclos entre $0,0-0,2V$ e após uma varredura catódica para $-1,5V$, a intensidade de corrente do pico em $-0,35V$ não variou, enquanto que um pico em $-1,14V$ foi observado.

Fig.17 - V. C. do eletrodo de Ag em OH^- na presença de I^- .
 Após 5 ciclos entre 0,0 a 0,2V
 (a) potencial inicial, (b) potencial intermediário
 e (c) potencial final.
 (-.-.-) varredura catódica na presença de iodato
 após 5 ciclos entre 0,0 a 0,2V.

Fig.18 - V. C. expandido para o sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{I}^-$, indicando
 o pico em -0,35V(—) e a formação de AgI (---).

3.3.2 - Iodato (IO_3^-)

Uma das possíveis espécies de ser a forma oxidada do iodeto na superfície do eletrodo de prata é o íon IO_3^- . De acordo com o cálculo termodinâmico (a) é possível a passagem de AgI a AgIO_3 na superfície do eletrodo.

3.3.2.1 - Espectros Raman dos Sais: NaIO_3 e AgIO_3

Foram obtidos os espectros dos sais de NaIO_3 e AgIO_3 (fig.19). O espectro Raman normal do NaIO_3 sólido apresenta bandas intensas na região de 780 cm^{-1} e o espectro do AgIO_3 na região de 710 cm^{-1} . Se associássemos a banda em 640 cm^{-1} à espécie IO_3^- adsorvida ocorreria um deslocamento de frequência de 70 cm^{-1} quando da adsorção. Ahamos, entretanto, este deslocamento muito grande.

3.3.2.2 - Espectros Raman do sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{IO}_3^-$

O espectro Raman do sistema Ag/OH^- em 0,15V, por salto de potencial, após adição de 0,5mM de IO_3^- não apresentou a banda em 640 cm^{-1} . Entretanto para o potencial de 0,35V no espectro Raman obtido, segundo o procedimento anterior, é observada a banda em 640 cm^{-1} (fig.20). O primeiro experimento indica que a banda em 640 cm^{-1} no espectro do sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{I}^-$ para o potencial de 0,15V não é devida a espécie IO_3^- . No segundo experimento na superfície do eletrodo existe AgO , e como o espectro Raman do sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{IO}_3^-$ apresenta a banda em 640 cm^{-1} , concluímos que está ocorrendo uma oxidação de IO_3^- por AgO , pois as bandas Raman do AgO desaparecem com o tempo de permanência no potencial.

Fig.19 - Espectros Raman dos sólidos indicados.

Fig.20 - Espectros Raman do eletrodo de Ag em OH^- para 0,35V.
(a) após salto de potencial na ausência de iodato, (b) após adição de iodato e (c) mesma condição de (b) após 20 e 40 minutos.

Fig. 21 - Vs. Cs. expandidos para os sistemas Ag/OH^- e $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{IO}_3^-$.

Fig. 22 - V. C. do eletrodo de Ag em OH^- na presença de iodato. Após 5 ciclos entre 0,0-0,2V (a) potencial inicial, (b) po_ potencial intermediário e (c) po_ potencial final.

Fig. 23 - Vs. Cs. do eletrodo de Ag em OH^- na presença de iodato nas concen_ trações indicadas.

Fig.24 - Vs: Cs: do eletrodo de prata na presença de iodato. Indicado o início da varredura catódica(a) após 5 ciclos(—) e o início da varredura anódica(b). Mesmo procedimento após 5 ciclos(---) e retorno em (b').

3.3.2.3 - Voltamogramas

Na figura 21, é apresentado o voltamograma ampliado na região entre 0,0-0,20V para o sistema Ag/OH^- com e sem IO_3^- . Como não ocorre variação pronunciada de corrente, consideramos a espécie IO_3^- estável neste intervalo de potencial. Fazendo-se cinco ciclos entre 0,00-0,20V, foi observado um pico em -1,25V durante varredura catódica (fig.22). A intensidade de corrente deste pico aumenta com a concentração de IO_3^- (fig.23). Podemos considerar que este pico se deva a reação de redução de IO_3^- para I^- , pois após termos feito uma varredura anódica (-1,5 a 0,0V) foi observado o pico atribuído a espécie AgI em -0,13V (fig.22). Aplicando-se cinco ciclos entre 0,0-0,45V observa-se (fig.24) o pico em -0,10V, atribuído à redução da Ag_2O a Ag^0 . Após 5 ciclos entre 0,0-0,8V surge um pico de redução em -0,45V, que foi atribuído a redução de IO_4^- a IO_3^- . Estes resultados são coerentes com os espectros Raman e com o cálculo termodinâmico (b).

3.3.3 - Periodato (IO_4^-)

Outra espécie plausível de ser o produto da oxidação do I^- , nas nossas condições experimentais, é IO_4^- . Como será analisado mais adiante o íon IO_4^- em água sofre hidratação dando a espécie H_4IO_4^- , que dependendo do pH da solução poderá dar origem a outras espécies. Inicialmente iremos

desconsiderar essa possibilidade e simplesmente considerar que nas condições de trabalho temos IO_4^- em solução.

3.3.3.1 - Espectro Raman do sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{IO}_4^-$

O espectro Raman, por varredura de potencial, em 0,15 V para o sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{IO}_4^-$ (1mM) apresentou a banda em 640 cm^{-1} (fig.25), semelhante ao obtido para o sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{I}^-$ em 0,15V.

3.3.3.2 - Espectros Raman dos Sais: KIO_4 , AgIO_4 e da mistura dos sólidos $\text{AgO} + \text{KI}$

Comparamos o espectro (fig.26) do sólido KIO_4 (a) com o AgIO_4 (b) e atribuímos as bandas para este último sal, considerando que o espectro do KIO_4 é bem conhecido [5]. Se a espécie AgIO_4 estivesse adsorvida no eletrodo teríamos um deslocamento de 110 cm^{-1} ($750-640\text{ cm}^{-1}$) em relação ao que temos no sólido, como este deslocamento é grande descartamos esta espécie como sendo o sal adsorvido.

Foram obtidos os espectros Raman da mistura dos sólidos $\text{AgO} + \text{KI}$ (c) e este espectro apresentou uma similaridade nas frequências observadas para o AgIO_4 (em $798(\text{w})$ e $754(\text{s})$). Verificou-se também que os sólidos NaIO_3 e KIO_4 não reagem com o AgO , sendo obtidos os mesmos espectros destes sólidos.

Fig.25 - Espectro Raman em 0,15V para o sistema Ag/OH⁻/IO₃⁻.

Fig.26 - Espectros Raman para os sólidos indicados.

3.3.3.3 - Voltamogramas

Na literatura são relatados dois trabalhos eletroquímicos da formação e redução do complexo de Ag(III) e periodato [(6)(7)]. O valor do potencial de redução desse complexo em microeletrodo de platina é 0,43V(ECS). Para verificarmos a formação desse complexo obtivemos os voltamogramas do sistema Ag/OH⁻ com e sem IO₄⁻ na região de formação de Ag(III).

O voltamograma do sistema Ag/OH⁻ para varredura catódica iniciada em 0,80V apresentou um pico de redução em 0,55V na primeira varredura (fig.27). Durante esse ciclo é observado um pico em 0,30V devido a redução do AgO a Ag₂O. No segundo ciclo não é observado mais o pico em 0,55V e ocorre um deslocamento do pico de redução da AgO a Ag₂O para 0,34V. Após adição de IO₄⁻(1mM) em 0,8V, foi feita uma varredura catódica observando uma diminuição da intensidade de corrente dos picos em relação ao sistema Ag/OH⁻. Com adição de mais IO₄⁻(10mM) não foi observado um aumento da corrente do pico em 0,55V. Os resultados indicam que este pico não está relacionado com a formação de um complexo entre Ag(III) e periodato.

O mesmo procedimento, para a região de potencial entre 0,00-0,20V, feito para os sistemas Ag/OH⁻/I⁻ e Ag/OH⁻/IO₃⁻ foi executado para o IO₄⁻ (fig.28). Neste caso foi

Fig.27 - Vs. Cs. expandidos para os sistemas Ag/OH^- e $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{IO}_4^-$. Indicado (a) o início da varredura catódica (1º ciclo).

Fig.28 - Vs. Cs. expandidos para os sistemas Ag/OH^- e $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{IO}_4^-$.

Fig.29 - Vs. Cs. do eletrodo de Ag em OH^- na presença de periodato. Após 5 ciclos entre 0,0-0,2V (a) potencial inicial, (b)(b') potencial intermediário e (c)(c') potencial final.

necessário alterar a escala de corrente após adição do íon IO_4^- , que atribuímos à formação de uma espécie de Ag^+ com IO_4^- . Após cinco ciclos entre 0,0-0,2V foi feito uma varredura catódica até -1,50V (fig.29) onde se observou um pico em -0,38V atribuído à redução da espécie oxidada em solução e um outro pico em -1,14V atribuído à redução do IO_3^- a I^- . Esta última atribuição é confirmada pelo aparecimento do pico de oxidação do AgI quando de uma varredura anódica; para varreduras anódicas à partir de potenciais menos negativos que -1,14V não foi observado este pico. Foi verificada uma dependência dos picos catódicos com a concentração de IO_4^- (fig.30). Desta forma, atribuímos o pico em -0,38V a redução da espécie de IO_4^- para IO_3^- , e o pico em -1,0V a redução de IO_3^- para I^- .

3.3.3.4 - Sistema $\text{Pt}/\text{OH}^-/\text{IO}_4^-$

Para certificarmos dessas atribuições e do comportamento eletroquímico de IO_4^- em solução aquosa pH 13, estudamos o sistema $\text{Pt}/\text{OH}^-/\text{IO}_4^-$ (fig.31). A espécie de IO_4^- foi adicionado ao sistema Pt/OH^- (0,1M) em 0,80V. Após uma varredura catódica até 0,00V e retorno a 0,80V não ocorreu nenhum aumento de corrente entre estes potenciais, portanto a espécie de IO_4^- é estável nesta região. Durante varredura catódica até -0,8V foi verificado um pico de redução em -0,55V, no retorno anódico observamos um pico de oxidação em 0,40V. Em outra varredura catódica até -1,35V foi observado outro pico de redução em -1,02V. Assim,

Fig. 30 - Influência da concentração de periodato nos picos catódicos do V.C. da fig. 29.

Fig. 31 - Vs. Cs. do eletrodo de Pt em OH^- na presença de periodato.

(---) em solução 0,1M de NaOH.

(—) em solução 0,1M de NaOH + 1mM de IO_4^- no intervalo (a) potencial inicial, (b) potencial intermediário e (c) potencial final, para dois fundos de escala de corrente.

consideramos que ocorre a redução da espécie de IO_4^- para IO_3^- em $-0,55\text{V}$ e a redução de IO_3^- para I^- em $-1,02\text{V}$. O pico anódico em $0,4\text{V}$ foi atribuído a oxidação de IO_3^- a espécie IO_4^- .

Concluindo dos resultados de voltametria cíclica para todos os sistemas, principalmente para $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{I}^-$, podemos considerar que existe a formação de AgI em $-0,13\text{V}$, este AgI adsorvido passa a $\text{AgOx}(\text{I}^-)$ em $0,15\text{V}$. Essa espécie deve ser uma das espécies hidratadas de IO_4^- , cuja tentativa de caracterização será feita a seguir. Quando vários ciclos são efetuados entre $0,00$ - $0,20\text{V}$ existe a possibilidade do I^- (solução) passar à forma $\text{Ox}(\text{I}^-)$ (solução) e esta sofrer a redução a IO_3^- em $-0,35\text{V}$ e este a I^- em $-1,14\text{V}$. Secco e Venturini [8] observaram para os pares redox $\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-$ e IO_3^-/I^- , em solução de NaClO_4 + tampão fosfato, os potenciais ($E_{1/2}$) de redução $-0,0021$ e $-0,56\text{V}$ (ECS), respectivamente, em microeletrodo de platina com Renovação Periódica da Camada de Difusão. Os valores de potenciais observados neste experimento não são concordantes com os nossos resultados, devido talvez à técnica empregada e o meio em que é estudado os pares redox. Nos dois casos os valores de potenciais não são coerentes com os valores termodinâmicos tabelados, devido a uma grande irreversibilidade causada pelos processos de eletrodo.

3.3.3.5 - Espectros Raman do íon IO_4^- em diferentes pH

Como dissemos, anteriormente, o íon IO_4^- pode sofrer hidratação dando a espécie H_4IO_4^- que por sua vez dependendo do pH da solução pode dar origem as seguintes espécies: H_5IO_4 , $\text{H}_3\text{IO}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{IO}_4^{3-}$, HIO_4^{4-} e IO_4^{5-} . Para atribuírmos as bandas em 640 e 420 cm^{-1} a uma das espécies de periodato obtivemos os espectros Raman do íon IO_4^- em solução aquosa variando-se o pH.

Temos duas séries de espectros em função do pH; numa, (fig.32), foi mantido a concentração da espécie original (IO_4^-) quando da adição de ácido (HCl) ou base (NaOH), na outra sequência (fig.33), não existe nenhuma relação entre as concentrações nos vários pH, sendo o objetivo principal conseguir um espectro com boa relação sinal/ruído das espécies predominantes naquele pH.

Na região de 900-200 cm^{-1} são observados os estiramentos simétrico e antisimétrico (I-O) e (I-OH), suas deformações de ângulo, e vibração no plano e fora-do-plano para a ligação I-O.

3.3.3.5.1 - Discussão dos espectros

Os espectros Raman de uma solução de IO_4^- em pH 1,5 (figs. 32 e 33 (a)) apresentam as bandas em 792, 640 e 385 cm^{-1} . Neste pH, segundo Shiner [9], a espécie H_5IO_4 é predominante. Considerando para esta espécie simetria C_{4v} , esperaríamos uma banda relacionada ao estiramento (I-O) e

Fig.32 - Espectros Raman das soluções de periodato.

Fig.33 - Espectros Raman das soluções de periodato.

quatro bandas para o estiramento (I-OH). Siebert [10] atribuiu as bandas em 636(s), 594(w) e 387(m) cm^{-1} para a espécie H_5IO_6 considerando uma simetria O_h , enquanto que Galliford e col.[11] não observaram a banda em 594 cm^{-1} . Nossos resultados confirmam os de Galliford atribuindo as bandas em 640 e 385 cm^{-1} para esta espécie. A banda em 792 cm^{-1} é atribuída à espécie IO_4^- pela semelhança de frequência do sólido KIO_4 e pelo comportamento de sua intensidade com o pH.

Com o aumento do pH para 3,0 (b) foram observadas as bandas em 852, 792 e 640 cm^{-1} . Devido o aumento de intensidade das bandas observadas para espécie IO_4^- , podemos verificar que ocorreu uma maior deprotonação do H_5IO_6 . Em pH 6,5 (c) verificamos a total predominância da espécie IO_4^- em solução e a banda em 640 cm^{-1} diminui de intensidade e desloca para 610 cm^{-1} (H_4IO_6^-). Este deslocamento de frequência também foi observado por Galliford. Esses resultados são coerentes com os resultados apresentados por Greenwood e Earnshaw [12] para os valores de pK das reações:

Poulet e Mathieu [13] estudaram por espectroscopia Raman, o equilíbrio (b) em função da temperatura, concluindo que à temperatura ambiente a espécie IO_4^- é predominante e que abaixando a temperatura ocorre um deslocamento do equilíbrio para a espécie H_4IO_6^- .

O espectro Raman para a solução de pH 8,0 (fig.32(d)) apresenta além das bandas atribuídas à espécie IO_4^- uma banda em 759 cm^{-1} que com a elevação do pH para 11 tem sua intensidade aumentada e se desloca para 752 cm^{-1} (e). Neste último espectro não se observa as bandas da espécie IO_4^- e surgem duas novas bandas em 619 e 547 cm^{-1} (fig.33(d)). O pK para a reação abaixo, segundo Greenwood e Earnshaw [12] é de 8,31.

Nossos resultados são coerentes com esse valor e podemos atribuir ao diânion $\text{H}_3\text{IO}_4^{2-}$ as bandas em 752 , 619 e 547 cm^{-1} .

Considerando a configuração cis (C_{3v}) para essa espécie, esperaríamos duas bandas devido ao estiramento (I-O) e duas ao estiramento (I-OH), no caso da configuração trans (C_{2v}) teríamos seis bandas, sendo três para o estiramento (I-O) e três para o estiramento (I-OH). Mesmo no espectro com melhor relação sinal/ruído não foi observado esse número de bandas na região estudada, levando a considerarmos que a configuração mais plausível seja cis. Neste pH, segundo Buist [14] pode ocorrer a formação do íon dimérico $(\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10})^{4-}$ segundo a equação:

sendo as bandas Raman em $776(\text{s})$, $724(\text{sh})$, $624(\text{s})$, $555(\text{m})$ e $410(\text{w})\text{ cm}^{-1}$ características dessa espécie. Não foi observado no espectro Raman nenhuma banda que pudesse ser atribuída a essa espécie.

O espectro Raman da solução de pH 12 (fig.32(f)) apresenta uma banda em 756 cm^{-1} , que corresponde à banda em 752 cm^{-1} do triânion e a banda em 737 cm^{-1} . O pK para a reação:

é 11,60, segundo [12].

Para uma solução de pH 13 este equilíbrio é deslocado para direita e o espectro Raman dessa solução apresenta as bandas em 735 , 680 e 605 cm^{-1} (fig.33(e)), atribuídas ao triânion.

Segundo Shiner [9] a espécie $\text{H}_2\text{IO}_4^{2-}$ é predominante neste pH. Buist [14] atribuiu para o triânion (HIO_4^{3-}) as bandas em $566(\text{w})$, $616(\text{w})$ e $734(\text{s})\text{ cm}^{-1}$. Pelos nossos resultados as bandas em 566 e 616 cm^{-1} são devidas à espécie $\text{H}_2\text{IO}_4^{2-}$.

Para o triânion de simetria C_{2v} esperaríamos quatro bandas para o estiramento (I-O) e duas bandas para o estiramento (I-OH) no espectro Raman. Nossos resultados indicam mais uma simetria O_h , sugerindo que não há diferenças entre os átomos de oxigênio nesta espécie.

Neste pH, ocorreu precipitação de um sal branco sendo necessário filtrar a solução para se obter o espectro da (fig.32), este é o motivo da baixa relação sinal/ruído deste espectro. O espectro do sal precipitado será analisado posteriormente.

O espectro Raman de uma solução de IO_4^- em 12M de KOH apresenta bandas em 687 , 562 , 420 e 282 cm^{-1} (fig.33(f)).

Este espectro pode ser da espécie HIO_4^{4-} sem contudo descartar a possibilidade de neste pH já existir IO_4^{5-} .

3.3.3.6 - Espectros Raman dos sais de periodato $\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_4$ e $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{IO}_4$

Foram também obtidos os espectros dos sais: di-hidrogênioortoperiodato de sódio ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_4$) e tri-hidrogênio ortoperiodato de prata (I) ($\text{Ag}_2\text{H}_2\text{IO}_4$) (fig.34). As frequências observadas para o sal $\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_4$ (a) foram: 718(s), 680(m), 560(m), 465(w), 422(w) e 379(w) cm^{-1} . Comparando com o espectro Raman obtido por Buist [14], cujos valores de frequências observados foram: 721(s), 689(m), 623(w), 612(w) e 566(m,br) cm^{-1} é verificado certa concordância com os nossos resultados.

O espectro do sólido formado da solução de IO_4^- pH 13, utilizada na obtenção do espectro da figura 32(g), apresentou as mesmas frequências observadas na figura 34-(a) para o sal $\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_4$, indicando ser este a espécie predominante neste pH.

Os espectros dos sólidos formados da solução de IO_4^- nas concentrações de OH^- iguais a 3M e 10M (fig.35) apresentaram as bandas do $\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_4$ e é observada uma banda em 652 cm^{-1} no espectro do precipitado formado em 10M de OH^- . Podemos considerar que o sal $\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_4$ seja estável nesta concentração de OH^- , mas que possa estar se formando o sal de Na_4HIO_4 ou Na_5IO_4 neste sistema, cuja frequência é observada em 652 cm^{-1} . Hauck [15] obteve o espectro infra-

Fig.34 - Espectros Raman dos sólidos indicados.

Fig.35 - Espectros Raman dos sólidos obtidos em solução de periodato nas concentrados de base indicado

vermelho do sal Na_5IO_6 , com bandas em 645, 605, 462 e 300 cm^{-1} . Não foi encontrado na literatura os espectros infra-vermelho e Raman do sal Na_4HIO_6 .

O espectro Raman do $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ (fig.34(b)) apresenta bandas em 670(s), 615(w) e 465(m) cm^{-1} . Na literatura são relatado dois trabalhos vibracionais deste composto. Temme e col. [16] observaram as bandas Raman 677(s), 619(w), 466(m) e 380(w,br) cm^{-1} e no espectro infra-vermelho as bandas em 715, 670, 590, 470, 368, 350 e 278 cm^{-1} e Mielke e col.[17] obtiveram somente o espectro infra-vermelho com bandas em 715(m,sh), 670(vs), 590(vs), 450(m), 360(s) e 300(m) cm^{-1} . Nossos resultados Raman concordam com os de Temme e col.

No esquema abaixo são resumidos os valores de frequências Raman observados para as soluções de periodato nos vários pH e para os sais preparados.

Os deslocamentos de frequência da banda em 752 cm^{-1} no espectro Raman do diânion ($\text{H}_2\text{IO}_4^{2-}$) para 670 cm^{-1} no espectro do $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{IO}_4$, correspondendo uma variação de 82 cm^{-1} quando da formação do sal de prata. Considerando ser desta ordem o deslocamento de frequência observado no espectro Raman dos sais de prata em relação ao espectro dos íons em solução, esperaríamos para os sais de Ag^+ com as espécies HIO_4^{4-} ou IO_4^{3-} uma banda na região de 605 cm^{-1} e para o sal $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{IO}_4$ uma banda ao redor de 640 cm^{-1} .

Como na superfície do eletrodo é observada uma banda em 640 cm^{-1} e a espécie $\text{H}_2\text{IO}_4^{2-}$ é estável na condição de pH da solução eletrolítica, este sal $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{IO}_4$ é um forte candidato à espécie formada no eletrodo.

Não foi encontrado na literatura a síntese do sal $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{IO}_4$. Greenwood e Earnshaw [12] apresentaram um esquema da interconversão de periodatos, mas não é citado este ânion. Todas as tentativas de obter este sal segundo o esquema de Greenwood e Earnshaw resultaram numa mistura de compostos, o que nos levou a obtê-lo pelo método descrito abaixo.

3.3.3.6.1 - Espectro Raman da mistura dos sólidos: AgNO_3 e $\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_4$

Com o objetivo de atribuírmos as bandas características do espectro do sal $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{IO}_4$, reagimos os seguintes sólidos:

Fig.36 - Espectros Raman dos sólidos' indicados.

Fig.37 - Espectro Raman do AgNO_3 .

$\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_4$. Obtivemos um espectro semelhante ao sólido $\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_4$ (fig.36) mais uma banda distinta em 640 cm^{-1} . Foi verificado, também, que o espectro do sólido AgNO_3 (fig.37) não apresenta a banda em 640 cm^{-1} .

Esta banda corresponde em frequência ao valor obtido para a espécie oxidada adsorvida no eletrodo e corresponde ao valor de frequência esperado para o sólido $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{IO}_4$, baseado nos deslocamentos de frequência quando da formação do sal de prata com este íon; portanto podemos atribuir essa frequência à espécie $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{IO}_4$ e considerar que é esta espécie formada na superfície do eletrodo.

3.3.3.7 - Complexo $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{IO}_3\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Existe a possibilidade de se formar um complexo na superfície do eletrodo entre o íon de Ag(III) do AgO e a espécie de periodato formada. Na literatura são relatadas as sínteses do complexo $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{IO}_3\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

3.3.3.7.1 - Espectros Raman do complexo $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{IO}_3\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ preparado química e eletroquimicamente

Na figura 38, é apresentado o espectro Raman do eletrodo para o sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{I}^-$ no potencial de $0,35\text{ V}$ (a), o espectro Raman do complexo sólido preparado quimicamente (b) e os espectros do complexo preparado eletroquimicamente, para duas radiações excitantes: $647,1$ e $457,9\text{ nm}$ (c).

Fig.38 - Espectros Raman
 (a) do sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{I}^-$; (b) do complexo de Ag(III) preparado quimicamente; (c) do complexo de Ag(III) preparado eletroquimicamente para duas radiações excitantes indicadas.
 * Bandas devido ao $\text{K}_3\text{H}_2\text{IO}_6$.

Fig.39 - Espectros de Absorção eletrônica para os complexos entre Ag(III) e HIO_6^{-4} prepara dos eletroquímica (a) e quimicamente (b).

O complexo nas duas preparações apresentaram misturas de espécies. Uma das impurezas é o sal $K_2H_2IO_6$ pois são observadas as bandas Raman deste sal no espectro do complexo, indicadas na figura 38. Pode-se notar pela intensidade das bandas que a preparação eletroquímica dá um produto mais impuro que a preparação química.

Os espectros U.V.-Vis do complexo $K_2[Ag(IO_3OH)_2].8H_2O$ (figs.39) em solução aquosa de NaOH $10^{-1}M$, preparado química e eletroquimicamente são semelhantes ao espectro U.V.-Vis descrito por Ambrose e col. [6]. A banda em 250 nm atribuída ao periodato[6] é muito mais intensa no espectro U.V.-Vis do complexo obtido eletroquimicamente, confirmando, assim, os resultados Raman.

Como o sal $K_2H_2IO_6$ é branco e o complexo é vermelho excitando o espectro Raman com duas radiações de frequência na região de absorção do complexo teremos o efeito Raman Ressonante e as intensidades das bandas devido ao complexo devem sofrer intensificação. Com este objetivo foi registrado o espectro Raman do complexo preparado eletroquimicamente na radiação 457,9nm. Este espectro apresentou uma intensificação de algumas bandas Raman com a radiação excitante, e comparando as intensidades observadas nas duas radiações conclui-se que as bandas na região de 570 cm^{-1} foram intensificadas. Assim, atribuímos estas bandas ao complexo. Este resultado está coerente com o espectro do complexo preparado quimicamente, que apresenta uma menor

Fig.40 - Espectros Raman das diferentes preparações do complexo de Ag(III) com impurezas de Ag_2O .

mistura de espécies, sendo a banda em 575 cm^{-1} a de maior intensidade na radiação $647,1\text{ nm}$.

Estes resultados concordam com os obtidos no trabalho de Jubert e col.[18], que observaram para o complexo $\text{Na}_5[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ a maior intensificação da banda em 597 cm^{-1} relacionada ao estiramento (I-O).

O espectro Raman do complexo $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{IO}_3\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ não é semelhante ao espectro do eletrodo de prata logo podemos descartar a possibilidade de formação de um complexo de Ag(III) e $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$ na superfície do eletrodo.

Na figura 40 (a) e (b), temos os espectros do complexo preparado química e eletroquimicamente, respectivamente, sem a eliminação do Ag_2O obtido durante a preparação. Estes espectros apresentaram uma banda em 620 cm^{-1} que pode corresponder à banda em 640 cm^{-1} no espectro do eletrodo, sugerindo que o sal $\text{K}_3\text{H}_2\text{IO}_6$, formado juntamente com o complexo, esteja reagindo com a Ag^+ formando o $\text{Ag}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ discutido na [secção 3.3.3.6.1].

3.4 - Referências Bibliográficas

- [1] M.L.A. Temperini, G.I. Lacconi e O. Sala, J. Electroanal. Chem., 227(1987)21-28.
- [2] J.M.M. Droog, P.T. Alderliesten e G.A. Bootsma, J. Electroanal. Chem., 99(1979)173-185.
- [3] V. Lazarescu, O. Radovici e M. Vass, Electrochim. Act., 30(1985)1407-08.
- [4] G.P. Power, W.P. Staunton e I.M. Ritchie, Electrochim. Act., 27(1982)165-169
- [5] H.F. Shuruell, B.J. Petelenz e O. Sala, Can. J. Spectrosc., 26(1981)44-8.
- [6] J. Ambrose, R.G. Barradas e K. Belinko, J. Electroanal. Chem., 42(1973)143-50.
- [7] L. Zhaohui e G. Dengping, Electrochim. Act., 35(1990)451.
- [8] F. Secco e M. Venturini, J. Electroanal. Chem., 54(1974)351-359.
- [9] V.J. Shiner, Jr. e C.R. Wasmuth, J. Amer. Chem. Soc., 81(1959)37-42.
- [10] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem., 273(1953)21-7.
- [11] D.J.B. Galliford, R.H. Nuttall e J.M. Ottaway, Talanta, 19(1972)871-6.
- [12] N. Greenwood e A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Pergamon, Nova York (1984), 1024-1025.
- [13] H. Poulet e J.P. Mathieu, J. Raman Spectrosc., 2(1974)81-92.
- [14] G.J. Buist, W.P. Hipperson e J.D. Lewis, J. Chem. Soc. A, 307(1969)307-12.

- [15] J. Hauck, Z. Naturforsch., 25b(1970)647.
- [16] F.P. Temme, J.A.S. Smith e T.C. Waddington, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 69(1973)1.
- [17] Z. Mielke, J. Baran e H. Ratajczak, Act. Phys. Polon., A52(1977)233-41.
- [18] A.H. Jubert, E.J. Baran, A.L. Diez, O. Sala, J. Raman Spectrosc., 18(1987)23.

4 - Conclusão

Os resultados por espectroscopia Raman e voltametria cíclica para o eletrodo de prata numa solução alcalina de pH 13 contendo 0,5mM de iodeto mostraram que para o potencial aplicado ao eletrodo de 0,15V ocorre uma eletrooxidação do AgI adsorvido.

A eletrooxidação do AgI no potencial de 0,15V foi também comprovada pelos resultados Raman ex-situ da superfície do eletrodo úmido.

Os espectros Raman no potencial de 0,35V alcançado por salto de potencial indicaram que o AgO, formado fotoquimicamente pela radiação laser, oxida AgI adsorvido a $\text{AgOx(I}^-)$. Este resultado foi confirmado pelo espectro Raman de uma mistura dos sólidos AgO + KI que apresentou as bandas características do AgIO_4 .

Através da comparação dos espectros da superfície do eletrodo com os espectros Raman de vários compostos plausíveis de serem a forma oxidada do iodeto e dos deslocamentos de frequência do íon livre quando da formação de sais de prata chegamos à identificar a espécie adsorvida como um sal entre Ag(I) e o íon $\text{H}_2\text{IO}_4^{2-}$ adsorvido na superfície do eletrodo.

Alguns trabalhos podem ser analisados utilizando os resultados obtidos nessa dissertação.

No trabalho sobre a cinética de complexação do periodato com o ânion Ag(OH)_4^- [1] em meio de KOH (0,12-1,2M) é proposto a formação do complexo $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{IO}_4)_2]^{2-}$

baseado na predominância do íon $\text{H}_2\text{IO}_4^{3-}$ neste intervalo de pH.

Nossos resultados indicaram a espécie $\text{H}_2\text{IO}_4^{3-}$ como sendo a espécie adsorvida no eletrodo de prata em solução alcalina pH 13 confirmando a proposta deste ânion como o ligante nos complexos de Ag(III) neste meio, entretanto como os espectros da espécie adsorvida no eletrodo são os mesmos tanto nos potenciais de formação de Ag(I) como os de Ag(III) não podemos opinar quanto a formação do complexo entre $\text{H}_2\text{IO}_4^{3-}$ e Ag(III).

Ambrose e col. [2], estudaram a formação eletroquímica do complexo de Ag(III) com periodato $[\text{Ag}(\text{IO}_4)_2]^{2-}$ em solução 1,0M e 3,0M de KOH.

Nos nossos experimentos nunca foi notado coloração na solução eletrolítica que indicasse a formação de um complexo de Ag(III) com periodato e nem o espectro Raman da superfície do eletrodo é o espectro característico desse complexo.

Uma das razões de não ocorrer a formação desse complexo nos nossos experimentos pode ser a baixa concentração de hidróxido utilizada em relação as do trabalho de Ambrose e col.

Recentemente Zhaohui e Dengping [3] estudaram as propriedades eletroquímicas dos complexos de prata (III) com periodato, segundo os autores de fórmula $[\text{Ag}(\text{IO}_4)_2]^{2-}$, em microeletrodo de platina numa solução aquosa alcalina, pH 13.

Partindo de 0,6V(ECS) observaram os picos catódicos em 0,43V e -0,1V atribuídos as seguintes reações:

Salientaram os autores que o produto final das eletroreduções é prata depositada na superfície do eletrodo.

Verificaram também que à medida que efetuam ciclos entre 0,6 a -0,1V aparecia um pico catódico em -0,05V e um correspondente pico anódico em 0,23V que foram atribuídos à redução e oxidação do aquo complexo de Ag(III) de fórmula $[Ag(OH)_2(IO_6)H_2O]$. A formação deste composto é catalizada pela presença de AgO/Ag_2O à medida que vários ciclos são efetuados. Segundo os autores AgO e Ag_2O são formados devido a baixa concentração de periodato em solução.

Acreditamos que após vários ciclos o sistema estudado por Zhaohui e Dengping torna-se semelhante ao nosso, pois ocorre deposição de prata no eletrodo e é liberado o íon IO_4^{3-} que em solução alcalina pH 13 forma a espécie $H_2IO_6^{3-}$.

Essa afirmativa é baseada na semelhança entre os valores de potencial anódico obtido pelos autores (0,23V) e os nossos valores para os sistemas $Ag/OH^-/I^-$ e $Ag/OH^-/IO_4^-$ (0,15V).

O espectro Raman neste potencial não apresentou as bandas características da espécie IO_4^{3-} nem do complexo de Ag(III) e periodato preparado segundo o mesmo procedimento utilizado pelos autores. Consideramos que o pico anódico

observado por Zhaohui e Dengping corresponde à formação da espécie caracterizada nesta dissertação, o sal $\text{Ag}_3\text{H}_2\text{IO}_4$.

4.1 - Referência Bibliográfica:

- [1] L.J. Kirschenbaum, J.H. Ambrus e G. Atkinson, Inorg. Chem., 12(1973)2832.
- [2] J. Ambrose, R.G. Barradas e K. Belinko, J. Electroanal. Chem., 42(1973)143-50.
- [3] L. Zhaohui e G. Dengping, Electrochim. Act., 35(1990)451-454.

5 - Outros Sistemas

Embora não estudado com maior profundidade, passaremos a relatar alguns resultados obtidos para os sistemas haletos (Cl^- e Br^-) em Ag e o sistema estudado por Weaver e col.[1] com eletrodo de Au em meio de $\text{KOH}(0,1\text{M})$ só que com adição de I^- a este sistema.

5.1 - $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{Cl}^-$

5.1.1 - Voltamogramas

O voltamograma do sistema Ag/OH^- na presença de Cl^- (fig.41) na região de formação do Ag_2O apresenta um aumento de intensidade dos picos anódicos e catódicos correspondentes e uma diminuição do pico anódico e catódico correspondentes à AgO . O voltamograma ampliado do sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{Cl}^- (1\text{mM})$ (fig.42) apresenta um pequeno aumento da corrente por volta de 0,165V. Este aumento na corrente pode indicar a formação de AgCl .

5.1.2 - Espectros Raman in-situ por salto

Não observamos a banda Raman característica da interação $\text{Cl}^- (\text{adsorvido})-\text{Ag}$ (240 cm^{-1}) em 0,165V, após atingirmos este potencial por salto. Este fato pode ser pela maior adsorção do íon OH^- na superfície em relação ao íon Cl^- . Neste potencial não observamos bandas na região entre $200-1000\text{ cm}^{-1}$.

Fig.41 - Vs. Cs. do eletrodo de Ag em OH⁻ (a) e na presença de cloreto (b) (1^o ciclo).

Fig.42 - Vs. Cs. expandidos para os sistemas Ag/OH⁻ e Ag/OH⁻/Cl⁻.

Fig.43 - Espectros Raman do eletrodo de Ag em OH^- para 0,35V.

(a) após salto de potencial na ausência de cloreto e após 20 e 50 min. de permanência no potencial.

(b) com adição de cloreto após o salto.

Fig.44 - Espectros Raman do eletrodo de Ag em OH^- para 0,65V.

(a) após salto de potencial na ausência de cloreto e após 20 e 50 min. de permanência no potencial. (b) com adição de cloreto após o salto.

Os espectros Raman do Ag_2O (fig.43) na presença e ausência de Cl^- (1mM) em 0,35V, obtido após a variação do potencial por salto, são semelhantes. Convém lembrar que como ocorre uma fotooxidação do Ag_2O eletroquimicamente formado a AgO devido a radiação excitante, as bandas Raman observadas são devidas ao AgO adsorvido no eletrodo tendo uma camada de Ag_2O antes do eletrodo de prata. Para o potencial de 0,65V (fig.44) o espectro Raman do AgO na presença de Cl^- é diferente do espectro sem o haleto na solução, mas é semelhante ao espectro do AgO para o potencial de 0,35V.

5.2 - $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{Br}^-$

5.2.1 - Voltamogramas

O voltamograma do sistema $\text{Ag}/\text{OH}^-/\text{Br}^-$ (0,5mM) (fig.45) apresenta o mesmo comportamento do voltamograma na presença de Cl^- no que se refere a intensificação dos picos do Ag_2O e decréscimo dos picos do AgO . O voltamograma na região entre 0,00 e 0,20 V (fig.46) apresenta modificações pronunciadas em relação ao voltamograma na ausência de Br^- , que são devidas à formação de AgBr , observa-se após alguns ciclos (0,00 $\rightarrow$ 0,20V) uma coloração amarelada na superfície do eletrodo.

Fig:45 - Vs. Cs: do eletrodo de Ag em OH^- (a) e com adiço de brometo (b) (1^o ciclo).

Fig:46 - Vs. Cs: expandidos para os sistemas Ag/OH^- e $Ag/OH^-/Br^-$.

Fig:47 - Espectro Raman do eletrodo de Ag (por varredura) em OH^- no potencial de 0,05V na presença de Br^-

Fig:48 - Espectros Raman do eletrodo de Ag em OH^- para 0,35V;
(a) após salto de potencial na ausência de brometo;
(b) e (c) após adição de brometo.

5.2.2 - Espectros Raman in-situ por salto

O espectro Raman em 0,05 V, após salto de potencial, apresenta uma banda em 150 cm^{-1} (fig.47), que foi atribuída ao estiramento Br-(adsorvido)-Ag. Foi observado que na ausência da radiação excitante não ocorre mudança da cor da superfície, entretanto na presença da radiação laser ocorre um escurecimento em toda a superfície do eletrodo. Nenhuma banda Raman foi obtido entre $200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

Os espectros Raman do Ag₂O, após salto de potencial a 0,35 V, com adição de Br⁻ (0,2mM) apresentou as bandas em $570\text{ e }740\text{ cm}^{-1}$ (fig.48), devido a instabilidade do sinal não possibilitou estudar a dependência com o tempo de permanência neste potencial, nem obter o espectro em 0,65 V. A observação das bandas na região de $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ e o aumento da corrente anódica na região de 0,00 e 0,35 V sugere a uma oxidação do íon Br⁻.

5.3 - Au/OH⁻/I⁻

5.3.1 - Ativação do eletrodo

O eletrodo foi preparado para obtenção dos espectros Raman após ativação durante 30 ciclos numa faixa de potencial programada com seus respectivos tempos de permanência naqueles potenciais, conforme o trabalho de Weaver e col. [2] para este sistema, sendo esta ativação ilustrada na figura 49.

Fig.49 - V. C. programado
para ativação do
eletrodo de Au¹
em KCl 0,1M.

Fig.50 - V. C. expandido para o sistema $\text{Au}/\text{OH}^-/\text{I}^-$.

Fig. 51 - Espectros Raman do sistema Au/OH^- (por varredura) nos potenciais indicados e após adição de I^- (indicado o tempo de permanência após adição).

5.3.2 - Voltamograma

O voltamograma ampliado entre -0,5 a 0,2V apresentou os picos em -0,15V e em 0,15V (fig.50).

5.3.3 - Espectros Raman in-situ após ativação do eletrodo

Os espectros por varredura de potencial (fig.51) apresentaram as bandas relacionadas ao primeira etapa de formação do óxido em 560 cm^{-1} , a banda relacionada ao OH^- especificamente adsorvido e após adição de I^- (0,1-0,2mM), foi observado uma modificação no espectro e o aparecimento das bandas em 499 e 590 cm^{-1} .

5.3.4 - Referência bibliográfica

- [1] M.J. Weaver e J. Desilvestro, J. Electroanal. Chem., 209(1986)377-86.
- [2] P. Gao, D. Gosztola, L.H. Leung e M.J Weaver, J. Electroanal. Chem., 233(1987),211-22.

6 - Perspectivas para etapas futuras

6.1 - Estudo das constantes de equilíbrio das espécies de IO_4^- por espectroscopia Raman à baixa temperatura

Considerando as espécies em solução obtidas no estudo do IO_4^- , achamos interessante comentar a necessidade de um estudo mais detalhado por espectroscopia Raman das constantes de equilíbrio envolvidas.

6.2 - Sistema $\text{Cu}/\text{OH}^-/\text{I}^-$

Segundo Hamilton e col. [1], os filmes anódicos formados em cobre em solução de hidróxido de sódio podem ser caracterizados por espectroscopia Raman in-situ para as seguintes espécies: CuO , Cu_2O e $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ambrose e col. [2] investigaram por ciclo voltametria o sistema $\text{Ag}/\text{OH}^- (1,0\text{M})$ e evidenciaram a espécie solúvel $\text{Cu}(\text{OH})_4^-$.

Considerando estes resultados, poderíamos distinguir melhor para este sistema uma possível reação de uma espécie de haleto oxidada e o cobre em seus vários estados de oxidação.

6.3 - Sistema $\text{Ag}/\text{OH}^- (3\text{M})/\text{I}^-$

Fazer o trabalho em 3M de OH^- para atribuírmos o comportamento do complexo $[\text{Ag}^{+1}(\text{HIO}_4)_2]^{2-}$ na superfície do eletrodo.

6.4 - Referências bibliográficas:

- [1] J.C. Hamilton, J.C. Farmer e R.J. Anderson, J.
Electrochem. Soc., 133(1986)739.
- [2] J. Ambrose, R.G. Barradas e D.W. Shoesmith, J.
Electroanal. Chem., 47(1973)47-64.

CURRICULUM

Dados pessoais

Nome: Henrique de Santana

Data de nascimento: 31 de agosto de 1966

Nacionalidade: Brasileira Natural de: Londrina(Pr)

Formação

- 2º. grau: Colégio Londrinense, Londrina(Pr), concluído em 1983
- Licenciatura e Bacharelado em química: Universidade Estadual de Londrina, 1984-1988

outras informações

- Curso de Iniciação Profissional em Química: SENAI, 1984
- Participação como colaborador da monografia do curso de especialização em química da Universidade Estadual de Londrina, sob título: Controle de processos para a produção de álcool, de Maria Mercedes Pelegrini, 1986

Estágios

- Deptº. de química da Universidade Estadual de Londrina, 85-86, Controle de qualidade do processo de produção de álcool (640 hs)
- Fundação Instituto Agrônômico do Paraná, 87-88, área de solos (1248 hs)

Participação em Reuniões Científicas

- Trabalho apresentado na 41ª. Reunião da SBPC sob o tema:
Espectros Raman de óxido de prata adsorvido em eletrodo de
prata na presença de haletos, 1989