Universidade de São Paulo

Instituto de Química

Área: Química Analítica

Eletrodos modificados por óxidos de
molibdênio: estudos eletroquímicos
e aplicação na determinação de
iodato em sal de cozinha

Luis Kosminsky (Pós-graduando)

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Mauro Bertotti

“Eletrodos Modificados por Óxidos de Molibdênio: Estudos Eletroquímicos e Aplicação na Determinação de Iodato em Sal de Cozinha”.

LUIS KOSMINSKY

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 Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovado por:

Prof. Dr. MAURO BERTOTTI
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. PAULO TENG AN SUMODJO
IQ - USP

Prof. Dr. KOSHUN IHA
ITA - SP

SÃO PAULO
16 DE JULHO DE 1999.

Dedico com carinho esta conquista aos meus pais,
contínuos na minha orientação para a vida.

Agradeço ao Prof. Dr. Mauro Bertotti a orientação no
projeto e a condução desse discípulo ao saber.

Agradeço...

... a Deus pela criação, redenção e santificação do mundo.
... aos meus pais e minha irmã pela alegria do convívio,
... aos meus amigos pelo coleguismo,
... aos Profs. Paulo Teng e Koshun Iha pelo empenho em me ajudar a crescer,
... ao Prof. Roberto Tokoro pelas discussões e ensinamentos, inclusive sobre Química,
... aos Profs. Gutz, Lúcio e Claudimir pelo uso dos equipamentos do laboratório na construção da célula eletroquímica,
... ao Prof. Manfredo Tabacniks e ao Instituto de Física - USP pelos experimentos realizados em RBS,
... ao Dr. Marcelo Bariatto e ao LSI - USP pelos experimentos realizados em SEM,
... à Prof^a. Suzana Córdoba de Torresi pelos experimentos realizados em espectroeletroquímica,
... à Prof^a. Márcia Temperini pelos experimentos realizados em Raman,
... ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro,
... a todos os que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

" Mas, embora a fé esteja acima da razão, não poderá existir nunca uma verdadeira divergência entre fé e razão, porque o mesmo Deus, que revela os mistérios e comunica a fé, foi quem colocou também, no espírito humano, a luz da razão. E Deus não poderia negar-Se a Si mesmo, pondo a verdade em contradição com a verdade."

[João Paulo II, Carta encíclica *Fides et Ratio*

(*Fé e Razão*), 14 de setembro de 1998, 53]

ÍNDICE

Resumo.....	i
Abstract.....	ii

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Introdução

1.1– Eletrodos Modificados.....	1
1.1 – Óxidos de Molibdênio.....	4
1.2 – Eletrocatalise.....	6
1.3 – Importância do Iodato na alimentação humana.....	9
Objetivos.....	12

CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Reagentes e Soluções.....	13
2.2 – Aparelhagem.....	14
2.2.1 - Confeção da Célula Wall-Jet.....	16

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – Modificação da superfície do eletrodo.....	17
3.1.1 – Formação eletroquímica do filme modificador.....	17
3.1.2 - Fotomicrografia do filme depositado.....	22
3.1.3 - Análise do filme por técnica de Retro-espalhamento.....	24

3.2 - Estudos sobre o comportamento eletroquímico do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ no eletrodo modificado.....	26
3.2.1 - Verificação da permeabilidade do filme.....	26
3.2.2 – Análise da cinética de oxi-redução do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em eletrodo modificado.....	28
3.3 - Estudos voltamétricos e cronoamperométricos sobre a catálise da redução de iodato na superfície modificada.....	33
3.3.1 - Ação catalítica do iodato sobre eletrodo modificado por filme de espécies reduzidas de molibdênio.....	33
3.3.2 – Comportamento voltamétrico do Mo(VI) em sistemas submetidos à convecção.....	34
3.3.3 - Análises Mecanísticas preliminares.....	46
3.3.3.1 - Da formação do filme na presença de iodato.....	46
3.3.3.2 - Da geração de iodeto na redução catalisada do iodato.....	49
3.3.3.3 - Da influência do pH na redução do Mo(VI) em soluções contendo iodato.....	51
3.3.3.4 – Da dependência do sinal catalítico com o transporte de massa do substrato.....	53
3.4 - Utilização do eletrodo modificado em metodologia analítica para determinações por FIA.....	56
3.4.1 - Sistema de desoxigenação On-line.....	57
3.4.2 - Desenvolvimento do Método Amperométrico em Fluxo.....	59
3.4.2.1 - Influência da espessura do filme na obtenção do sinal analítico.....	60

3.4.2.2 - Influência do pH do fluxo transportador na obtenção do sinal analítico.....	62
3.4.3 - Determinação de BrO_3^- em fluxo.....	64
3.4.3.1 – Levantamento da Curva de Calibração.....	64
3.4.3.2 - Repetibilidade do método.....	65
3.4.3.3 - Aplicação do método em fluxo na determinação do teor de KBrO_3 em farinha de trigo comercial.....	66
3.4.4 - Análise de interferentes.....	68
3.4.5 - Determinação de IO_3^- em fluxo.....	70
3.4.5.1 - Análise de iodato em amostras naturais.....	70
3.4.5.2 - Repetibilidade do método e durabilidade do eletrodo modificado.....	74
3.4.5.3 - Determinação do limite inferior de detecção para KIO_3	74

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

4.1 – Conclusões.....	75
4.2 – Perspectivas para trabalhos futuros.....	78
Referências Bibliográficas.....	80
Curriculum Vitae.....	84

RESUMO

O presente trabalho versa sobre a modificação de eletrodos de carbono vítreo por óxidos de molibdênio e estudos referentes à catálise de redução de oxiânions, bem como o emprego do sensor assim preparado para análise de bromato e iodato em amostras sintéticas e naturais.

Estudos executados em solução contendo Mo (VI) na faixa de pH de 1,8 a 3,0 indicaram que em meios mais ácidos a resposta catalítica é muito maior, envolvendo a participação de prótons na abstração de oxigênio ao reduzir o substrato. Os resultados dos experimentos voltamétricos realizados com eletrodo de carbono vítreo modificado demonstraram que iodeto é gerado na eletroredução de iodato.

O processo de modificação do eletrodo consistiu na execução de experimentos voltamétricos sucessivos com o eletrodo de carbono vítreo em solução contendo Mo (VI), em pH ajustado para otimização da formação do filme e minimização das perdas de depósito por solubilização ácida. O material imobilizado assim obtido foi analisado por técnicas espectrais e microscópicas, observando-se a existência de centros preferenciais de formação de depósito (grumos) ao qual foi atribuída a fórmula mínima de $\text{MoO}_{2,78}$. O óxido de valência mista mostrou grande potencialidade de catálise na redução de oxiânions oxidantes, observando-se antecipação do potencial de redução do iodato, acompanhada de grande intensificação no sinal de corrente.

Trabalhando-se em condições de convecção forçada regida pela rotação do eletrodo de trabalho, foram observadas anomalias nos sinais de

corrente durante o decorrer dos experimentos eletroquímicos. Explicações para tal fato foram associadas à formação de diferentes fases de óxidos de molibdênio com atividades catalíticas distintas.

O sensor desenvolvido para determinação de iodato foi utilizado em sistema em fluxo após otimização de parâmetros como pH do transportador e da amostra, bem como condições relacionadas à modificação do eletrodo (espessura do filme). Amostras de sal de cozinha foram analisadas pelo método proposto e os resultados obtidos foram concordantes com aqueles oriundos do emprego de metodologia padrão.

ABSTRACT

The electroreduction of both iodate and bromate at glassy carbon discs modified by molybdenum oxide films in sulfuric acid medium is discussed. Studies carried out at the 1.8 – 3.0 pH range with Mo(VI) in solution show that at more acidic conditions the catalytic response is much larger since protons participate in the oxygen abstraction step when the substrate is reduced. The results of voltammetric experiments carried out with a glassy carbon electrode coated by the molybdenum oxide layer established that iodide is generated in the electroreduction of iodate.

The electrochemical modification of the glassy carbon electrode was carried out by cycling consecutively the potential in a solution containing Mo(VI) at a convenient pH. At the optimal condition an adherent film is obtained and the acidic solubilisation is minimised. The immobilised material was analysed by spectral techniques and scanning electronics microscopy, indicating the existence of preferential centres of deposition of material whose formula was calculated to be $\text{MoO}_{2.78}$. The electroreduction of the analyte occurs at a glassy carbon disc modified electrode, the film acting as an efficient electrocatalyst for the mass transport controlled reduction.

Rotating disc experiments performed in solutions containing both Mo(VI) and iodate at pH 1.8 confirmed that an immobilised form of molybdenum is responsible for the reduction of the substrate, even though at more acidic solutions the film is partially solubilised. The response from

chronoamperometric experiments shows unexpected results explained by the existence of different catalytic species in equilibrium as two distinct phases with different catalytical activity.

A method for the amperometric determination of iodate with the modified electrode in a flow injection configuration was described and the sensor was applied to the determination of iodate in commercial salt samples in a wall-jet cell coupled to a flow injection apparatus after convenient desoxygenation of the carrier solution.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Eletrodos Modificados

O interesse por eletrodos modificados tem-se manifestado fortemente na busca de catalisadores para processos eletroquímicos com possibilidades de aplicações tecnológicas, mecanísticas e cinéticas [1-3]. Entende-se por *eletrodo modificado* o dispositivo eletrônico que teve sua superfície de contato com a solução eletródica alterada no intuito de lhe conferir novas propriedades, diferentes daquelas existentes antes do procedimento de modificação [4]. Normalmente, a modificação envolve alterações químicas na região interfacial, contribuindo para a formação de um depósito com uma ou mais camadas de material. A modificação da superfície do eletrodo pode ser obtida, basicamente, por três métodos diferentes: a Adsorção, a Formação de Ligações Químicas e a Deposição de Filme [1,2,3].

Adsorção. Refere-se a adsorção forte e irreversível de substância eletroativa na superfície do eletrodo, gerando sítios de interação química com espécies de interesse. Neste tipo de modificação as espécies apresentam elevada energia de ligação com o eletrodo (adsorção química) ou são imobilizadas por interação eletrostática (adsorção física). Dentro desse contexto, há no Instituto de Química – USP exemplo bastante interessante deste processo de modificação do eletrodo no qual avalia-se a existência de adsorção de azoteto

(N_3^-) em superfícies de mercúrio (Hg) e a potencialidade de eventual "pré-concentração por reação química" posterior com íons cobalto (Co^{2+}) [5].

Formação de Ligação Covalente. Refere-se às alterações causadas por reações químicas entre a superfície do eletrodo e espécies eletroativas ou condutoras. A figura 1 apresenta o caso do eletrodo sólido de Carbono Vítreo no qual a existência de diversos sítios carbonílicos e hidroxílicos favorece a ocorrência de interações com espécies eletrofílicas [2].

Figura 1. Estrutura do Carbono Vítreo

Deposição de Filme. Refere-se à geração de filmes que contenham uma ou mais monocamadas (até cerca de 10^5) [2] de material eletroativo, ou de interesse químico. A adesão à superfície do eletrodo é conseguida por uma combinação dos efeitos de adsorção e de baixa solubilidade na solução com a qual está em contato, fator importantíssimo para a durabilidade do eletrodo modificado e obtido, facilmente na maioria das vezes, devido à natureza do material depositado como: substâncias orgânicas, organometálicas e metais de coordenação. Existem diferentes maneiras de proceder à imobilização do filme na superfície do eletrodo [6], quer seja pela aplicação mecânica, por sputtering [7] ou por geração eletroquímica direta de espécie insolúvel a partir de espécies solúveis existentes em solução. O presente trabalho se enquadra no segundo caso, com utilização de soluções de Mo(VI) e formação, por ciclagem sucessiva de potencial em experimentos voltamétricos, de um filme de espécies reduzidas de molibdênio.

1.2 - Óxidos de Molibdênio

Os óxidos de Molibdênio e Tungstênio são semi-condutores do tipo n, e suas formas reduzidas apresentam relativa condutividade [8]. Há na literatura [16] propostas para os processos de eletrodo, envolvendo a redução eletroquímica do Mo(VI) em meio ácido, sugerindo-se a composição dos filmes formados como sendo:

i. Óxidos hidróxidos, provenientes da seguinte reação de redução:

ii. Óxidos não estequiométricos:

iii. Esses óxidos formam estruturas lamelares poliméricas que podem sofrer a intercalação de cátions monovalentes, como o H^+ , originando os denominados Bronzes, conforme a seguinte reação:

Compostos deste tipo podem, analogamente ao tungstênio [9,10], apresentar eletrocromismo devido a possíveis alterações estruturais e de composição com a aplicação de potencial e a inserção de íons [11]. Existem na literatura estudos sobre a utilização do fenômeno de intercalação de lítio em filmes de vanádio para confecção de eletrodos para baterias de lítio [12].

Nota-se que, em todos os casos, deve haver uma dependência do comportamento eletroquímico com o pH do meio devido ao envolvimento de íons H^+ . Por outro lado, os óxidos e óxidos hidróxidos de molibdênio devem ser

solúveis em meios muito ácidos, sugerindo a existência de um compromisso entre a formação / dissolução do filme e a acidez do meio.

Neste trabalho são apresentados resultados eletroquímicos referentes à influência do pH na formação / dissolução do filme, assim como dados espectrais que permitam elucidar a composição média do filme.

A existência de orbitais vazios confere aos óxidos de molibdênio grande potencialidade na atuação como catalisadores frente a redução de oxianions que requerem a perda de átomos de oxigênio [13]. Tal fato se deve à baixa energia orbital do átomo central de molibdênio e sua conseqüente facilidade em receber elétrons, bem como à disponibilidade de elétrons desemparelhados nos substratos oxigenados, favorecendo sua transferência através de reações químicas de óxido-redução entre as espécies [14].

1.3 – Eletrocatalise

A eletrocatalise é o processo que ocorre quando a espécie imobilizada na superfície do eletrodo, ou o próprio eletrodo, participa diretamente da etapa química da transformação do substrato, ou se o material imobilizado atua como mediador, facilitando a transferência de carga entre o eletrodo e espécies em solução [1]. Do ponto de vista analítico, duas vantagens decorrem deste fenômeno [8, 15, 16]:

- a) diminuição da sobretensão, altamente vantajoso no que tange à seletividade das determinações e
- b) regeneração química da espécie eletroativa, conduzindo a ciclos catalíticos que intensificam o sinal de corrente e melhoram a sensibilidade.

Exemplo disso é fornecido por Fitsev et al [17], segundo o qual o cromo apresenta ciclo catalítico na redução de bromato, com processo de óxido-redução em meio amoniacal, oxidando-se de Cr(II) a Cr(III), adsorvendo-se ao eletrodo graças à sua solvatação pela amônia, conforme o esquema:

Os filmes compostos de óxidos de valência mista de molibdênio são também bastante conhecidos na literatura como mediadores exímios da reação de redução de oxianions oxidantes [16], como no caso do bromato para o qual se observa antecipação no potencial de redução frente a eletrodos modificados e intensificação no sinal de componente catódico do filme [18]. Em função do tamanho relativamente grande do átomo central do iodato, há uma maior "dispersão eletrônica" ao seu redor de forma que se pode postular a existência de uma ação catalítica do filme mais intensa sobre o iodato que sobre o bromato; por sua vez, o bromato deve apresentar sinal superior ao clorato na redução eletroquímica catalisada pelos óxidos de molibdênio.

A figura 2 apresenta um esquema da atuação desses filmes no processo catalítico da redução de iodato. Na superfície do eletrodo encontra-se imobilizada uma fina camada de filme de molibdênio em diferentes estados de oxidação conforme Dong observou por XPS [8]. Varrendo-se o potencial rumo a valores mais negativos, ocorre um processo de eletrodo no qual as espécies de molibdênio do filme são reduzidas. As espécies eletroquimicamente reduzidas são imediatamente reoxidadas por reação química com o iodato proveniente da solução, regenerando as espécies oxidadas de molibdênio, acentuando o componente catódico de corrente por intensificação do ciclo eletroquímico e, ao mesmo tempo, suprimindo o componente anódico, uma vez que não há espécies reduzidas acumuladas no filme graças à imediata reação com o iodato.

Figura 2. Esquema do ciclo catalítico de redução de iodato em superfície modificada por óxidos de molibdênio.

1.4– Importância do iodato na alimentação humana

O iodo é reconhecido como nutriente essencial para todas as espécies animais, inclusive a humana [19]. O corpo humano possui aproximadamente 25 mg de iodo, dos quais 10 mg se localizam na glândula tireóide, fazendo parte dos hormônios tiroxina e triiodotiroxina, com importante papel na regulação metabólica. Historicamente, é o primeiro nutriente a ser reconhecido como essencial para os animais. Datando de 3000 Antes da Era Cristã há documentos recomendando o consumo de água do mar em pequenas doses para habitantes das regiões montanhosas.

A produção dos hormônios da tireóide é sensivelmente afetada pelo teor de iodo presente no organismo, de modo que sua deficiência gera um esforço para aumento de excreção pela glândula e conseqüente dilatação da mesma, anomalia denominada bócio [20]. As alterações ocorrem, na maior parte das vezes, em períodos de elevadas taxas de metabolismo, atingindo preferencialmente mulheres em ciclo menstrual ou puberdade, fato já conhecido pelos romanos do antigo império.

Papiros egípcios de aproximadamente 1500 Antes da Era Cristã descrevem a remoção cirúrgica de parte de uma tireóide e a ingestão de um sal especial obtido em uma determinada região do sul do Egito. Porém, o primeiro uso de uma forma purificada contendo iodo data de 1816, quando o médico inglês Prout prescreveu a ingestão de iodato de potássio para o tratamento de bócio, havendo, desde então, estudos relacionados a substâncias com atuação sobre a tireóide, as chamadas substâncias goitrogênicas [21].

Atualmente, a deficiência de iodo é um problema mundial, afetando diversos países como se vê no mapa a seguir:

Mapa 1. Regiões afetadas pelo problema de bócio no mundo [21].

Apesar de dependente de iodo para produção de enzimas, a tireóide é também sensível ao excesso desse nutriente causando outra forma de bócio e o hipertireoidismo [22]. A dose diária necessária é entre 100 e 300 µg. Doses entre 500 e 1000 µg diárias não demonstram afetar sensivelmente o funcionamento da tireóide mas, quando doses progressivamente maiores são ministradas há a princípio um aumento na produção hormonal, mas uma

resposta do organismo gera uma queda sensível na síntese desses hormônios, conduzindo ao bócio. Esse fenômeno, conhecido como efeito de Wolff-Chaikoff, é desencadeado sobretudo quando as doses diárias excedem 2 mg, contudo parece ser uma alteração transitória, corrigível pela própria adaptação do organismo. Em alguns indivíduos ocorre a inibição crônica da síntese hormonal, causando o hipotireoidismo.

O excesso de iodo pode ainda induzir o hipertireoidismo, sobretudo quando desencadeado por drogas artificiais ou alimentação excessivamente rica nesse componente. Após tratamentos prolongados (um a três anos), o retorno à normalidade demora de três a dez anos. O iodato é também utilizado como adstringente e antiséptico em gatos, havendo notícias de descamação com uso de doses muito elevadas [23]; sua dose letal para animais (cachorros) é de 200 mg de KIO_3 / Kg do animal [24].

OBJETIVOS

O objetivo deste projeto foi desenvolver um sensor amperométrico, empregando-se eletrodo modificado por óxidos de molibdênio, em sistema FIA, para a quantificação de iodato de potássio presente em sal de cozinha comercial e de bromato de potássio em amostras de farinha de trigo comerciais.

Desejou-se, também, investigar preliminarmente os parâmetros que influenciam a modificação e a estabilidade do sensor, caracterizando-os e avaliando seu potencial catalítico perante oxianions oxidantes no tocante a fenômenos relacionados ao mecanismo e a cinética de reação eletroquímica.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – REAGENTES E SOLUÇÕES

As soluções de Na_2MoO_4 (sal Merck) foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque 10 mmol.L^{-1} , aproximadamente, e borbulhadas com Argônio por trinta minutos.

As soluções de KBrO_3 (sal Merck) foram preparadas a partir de uma solução estoque $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

As soluções de Na_2SO_4 (sal Merck) 50 mmol.L^{-1} foram preparadas pela dissolução de massa apropriada do sal seco em água destilada.

As soluções de NaCl $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ foram preparadas pela dissolução do sal (das marcas Synth e Reagen) em água destilada e seus pHs corrigidos pela adição de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (solução estoque).

As soluções de KIO_3 (sal da marca Reagen) foram preparadas a partir de uma solução estoque $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

Para análise do teor de iodato e bromato em amostras comerciais, foram necessárias aberturas de amostra que consistiram na dissolução de amostras de massa conhecida de sais de cozinha comerciais em volumes conhecidos de água destilada, acidificada por HCl até pH final de 2,5. As espécies solúveis das amostras de farinha de trigo comerciais foram extraídas mediante a

sonificação, por trinta minutos, de mistura contendo massa conhecida de amostra em volume conhecido de água destilada acidificada por H_2SO_4 até pH final de 2,5 e posterior filtração sob pressão reduzida [25].

2.2 – APARELHAGEM

A correção de pH, quando necessária, foi feita por adição de HCl e H_2SO_4 1,0 mol.L⁻¹ ou NaOH 2,0 mol.L⁻¹, e os valores lidos em potenciômetro tipo 713 da Metrohm.

Utilizou-se potenciostato modelo 273-A da EG&G Princeton Applied Research e eletrodo de carbono vítreo da Metrohm com diâmetro geométrico de 4 mm, polido em alumina de 1 μm de diâmetro, lavado com jato de água de torneira e posterior jato de água destilada, como eletrodo de trabalho. Empregou-se eletrodo de Ag/AgCl (NaCl saturado) como referência e de fio de platina (Pt) como auxiliar. Como eletrodo rotativo, utilizou-se disco de carbono vítreo de 4 mm de diâmetro modelo EDI101T da Tacussel. Nos experimentos com eletrodo rotativo empregou-se módulo para rotação do eletrodo, modelo EGM200T, acoplado ao potenciostato PAR 273A.

Para desoxigenação do sistema em fluxo foi usada bomba de vácuo da marca Tecnal, modelo TE058, com mangueiras de borracha e, para forçar o fluxo do líquido transportador, foi usada bomba peristáltica C8/2-XV da Alitea.

Os experimentos envolvendo microscopia eletrônica SEM (Scanning Electronic Microscopy) foram realizados em aparelho Philips modelo 515 no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica.

A prática de retro-espalhamento RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) foi feita em equipamento essencialmente composto por um acelerador eletrostático tipo Pelletron-tandem, modelo 5SDH, fornecido pela NEC, National Electrostatic Corporation, dos EUA, que alcança 1,7 MV de tensão máxima no terminal. Acopladas ao acelerador existem duas câmaras de alto vácuo, uma dedicada para PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) e a outra para análises RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry). A câmara para análises RBS tem 43 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura e permite análises por RBS, canalização de feixe (channeling) e reações nucleares (NRA). Pode conter até três detectores de barreira de superfície montados respectivamente com $\theta = 170^\circ$, 110° e 30° (para análises por FRS). O porta-amostra está montado num goniômetro com cinco graus de liberdade, controlado por microcomputador. A aquisição de dados é feita por um buffer-multicanal acoplado a um microcomputador pessoal. Para cálculo e simulação de espectros de RBS utiliza-se o programa RUMP (DooLittle, 1985). Os experimentos foram realizados no laboratório LAMFI-USP localizado no Instituto de Física-USP.

Os filmes utilizados para as análises microscópicas e de retro-espalhamento Rutherford foram formados na superfície do eletrodo em pH 2,5 mediante a varredura de sessenta ciclos de potencial entre 0,2 V e -0,8 V [16], posteriormente lavados com água destilada abundante e secos por fluxo de argônio (Ar). Devido à pequena profundidade das câmaras para análise em ambas as técnicas, fez-se necessário cortar transversalmente o eletrodo em fatias de 1mm para cada análise.

2.2.1 - Confeção da Célula Wall-Jet

A célula (esquema II) empregada nos experimentos em fluxo foi construída com um pote acrílico de tampa rosqueável com capacidade de 100 mL. A parte inferior do pote foi centralmente perfurada e transpassada por uma ponta de micropipeta de 100 μ L bem ajustada, com auxílio de tubo de borracha ao redor, de modo a ficar fixa e na direção de colocação do eletrodo de trabalho. A tampa sofreu três perfurações alinhadas no sentido de seu diâmetro, para a colocação ajustada dos eletrodos (de referência, de trabalho e auxiliar).

ESQUEMA II

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Modificação da superfície do Eletrodo

3.1.1 – Formação eletroquímica do filme modificador

Para o desenvolvimento do sensor, o trabalho foi realizado com um eletrodo de carbono vítreo de 4 mm de diâmetro, modificado eletroquimicamente pela deposição de um filme de espécies de molibdênio mediante a ciclagem sucessiva de potencial entre os limites de +0,2 V a -0,8 V [18] (versus eletrodo de referência de Ag/AgCl) em solução contendo Mo (VI) em meio de pH acondicionado.

Nos voltamogramas obtidos em solução de Mo(VI) e pH 2,5 (figura 3), observa-se o aumento dos componentes catódico e anódico de corrente a cada ciclo, bem como a existência de pré-ondas atribuíveis às diferentes espécies de Mo presentes em solução [26-31] ou formadas após a redução e posterior oxidação eletroquímicas.

Figura 3. Ciclos voltamétricos sucessivos obtidos com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} em solução 1 mmol.L^{-1} em Na_2MoO_4 e 50 mmol.L^{-1} em Na_2SO_4 , pH 2,5.

A Fig. 3 ilustra a formação do filme da espécie de Mo sobre o eletrodo em dez ciclos sucessivos em pH 2,5, podendo-se observar o crescimento gradativo da corrente a cada ciclo. Uma vez reduzido o Mo(VI), proveniente da solução, este permanece imobilizado na superfície do eletrodo possivelmente por efeito de redução de solubilidade. Sua reoxidação eletroquímica deve conduzir a uma espécie diferente da existente em solução, também pouco solúvel, permanecendo em superfície e incrementando o componente catódico no ciclo subsequente. Segundo Dong [8], a formação de filme deve ocorrer através da formação de uma espécie reduzida e não estequiométrica de Mo.

Uma vez que a formação do filme requer a participação de íons H^+ [8] (conforme descrito na introdução), foi avaliada a influência do pH no meio modificador e na estabilidade do filme formado em eletrólito suporte.

Figura 4. Primeiro (1) e décimo (10) ciclos voltamétricos obtidos em solução de pH 2,0, com eletrodo polido e em solução 1,0 mmol.L⁻¹ de Na₂MoO₄ (A) e com eletrodo modificado colocado em solução de eletrólito suporte (B). ($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$)

Figura 5. Primeiro (1) e décimo (10) ciclos voltamétricos obtidos em solução de pH 2,5, com eletrodo polido e em solução 1,0 mmol.L⁻¹ de Na₂MoO₄ (A) e com eletrodo modificado colocado em solução de eletrólito suporte (B). ($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$)

Figura 6. Primeiro (1) e décimo (10) ciclos voltamétricos obtidos em solução de pH 3,0, com eletrodo polido e em solução 1,0 mmol.L⁻¹ de Na₂MoO₄ (A) e com eletrodo modificado colocado em solução de eletrólito suporte (B). ($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$)

Comparando os voltamogramas com eletrodo modificado em solução de Na_2SO_4 nas Fig. 4 e 5, nota-se que a corrente para o décimo ciclo é inferior à do primeiro, indicando haver perda de depósito em ambos os pHs. No pH 3,1 a diminuição é menor, portanto esse pH é melhor para trabalhos que requerem o eletrodo modificado.

Verificada eletroquimicamente a modificação da superfície do eletrodo, desejou-se caracterizar o filme depositado com o auxílio de técnicas que permitissem a identificação da sua composição e distribuição superficial no eletrodo [32]. Foram realizados, então, experimentos com técnicas microscópicas e espectroscópicas de análise.

3.1.2 - Fotomicrografia do filme depositado

Fotomicrografias das superfícies do eletrodo polido e modificado com ampliação de dez mil vezes podem ser visualizadas nas figuras 7 e 8, respectivamente. Observa-se que a ciclagem sucessiva de potencial na solução de Mo(VI) conduz ao processo de deposição com formação de camada composta por um filme de óxidos de molibdênio.

Comparando-se as figuras 7 e 8, nota-se um menor número de ranhuras na superfície do eletrodo modificado que no eletrodo polido, sugerindo a presença de um fino depósito de filme em toda a sua extensão tomando-a mais regular. Adicionalmente observa-se a formação de grumos espessos, mostrando a existência de núcleos preferenciais de formação do filme.

As microscopias foram realizadas com filmes formados em solução com pH 2,5 por ser esta a condição de trabalho empregada na modificação do eletrodo precedendo os experimentos analíticos e mecanísticos, de modo a permitir a observação de um filme comparável com o usado nos estudos subseqüentes, apesar da diferença na espessura causada pelos sessenta ciclos de potencial.

Figura 7. Fotomicrografia da superfície polida de carbono vítreo do eletrodo, obtida em MEV.

Figura 8. Fotomicrografia da superfície modificada por óxidos de molibdênio do eletrodo de carbono vítreo através de 60 ciclos sucessivos de potencial em solução 1 mmol.L^{-1} em Mo(VI) , 50 mmol.L^{-1} em Na_2SO_4 e pH 2,5.

3.1.3 - Análise do filme por técnica de Retro-espalhamento

Experimentos iniciais relativos à elucidação do estado de oxidação do Mo no filme depositado eletroquimicamente envolveriam o uso da técnica de análise térmica em atmosferas inerte e oxidante. Todavia a necessidade de uma massa mínima de filme (2 mg) requisitada para o experimento de análise térmica implicaria experimento de eletrodeposição com soluções relativamente concentradas em Mo(VI), nas quais diferentes formas de molibdênio poderiam estar presentes em função dos equilíbrios de polimerização e pH do meio [26 - 31], alterando as características do depósito formado.

Sendo uma técnica de análise de superfície [32], o RBS apresenta vantagens com relação as técnicas termoanalíticas na aplicação para caracterização do material depositado e na elucidação do estado de oxidação do molibdênio [33]. Seu fundamento consiste na incidência de um plasma com energia suficiente para remoção de elétrons do material presente na superfície analisada [34]; a energia desses elétrons, captados em um anteparo, indica o átomo do qual eles foram arrancados, não requerendo a presença de filmes com grandes espessuras.

A análise dos dados obtidos por Retro-espalhamento Rutherford do filme depositado sobre o eletrodo de carbono vítreo conduziu ao espectro apresentado na figura 9, indicando a presença de $2,29 \cdot 10^{17}$ átomos de Mo/ cm^2 e $6,36 \cdot 10^{17}$ átomos de O/ cm^2 com 2% de erro obtendo-se, assim, a fórmula $\text{MoO}_{2,78}$ como média para a mistura de óxidos de diferentes números de oxidação presentes na superfície do eletrodo, pois não foram detectados átomos de H ou de Na. Tais valores são bem concordantes com os obtidos por

Dong et al. em técnica de XPS, conduzindo a fórmula média $\text{MoO}_{2,80}$ [8,16]. Desta forma, exclui-se a presença de bronzes de molibdênio (H_xMoO_3) [35]. Esse valor conduz a um número de oxidação médio de 5,56 para o Mo presente no filme.

O potencial final aplicado na formação do filme foi de +0,2V, valor no qual os átomos de hidrogênio de sua composição já poderiam ter sido liberados em solução não sendo detectados por RBS, além de ser esta técnica processada em alto vácuo, retirando os íons H^+ possivelmente presentes pela extração de água. Há também a possibilidade de que o hidrogênio não faça parte da estrutura do bronze e, por isso, não tenha sido observado em RBS, uma vez que, se tivesse ocorrido intercalação de íons, ter-se-ia observado também sinal para Na^+ intercalado (proveniente do eletrólito suporte), o que não foi o caso.

Nota-se, ainda, a presença de Al no filme, possivelmente devido a resquícios de alumina utilizada no polimento do eletrodo e de carbono, devido ao "substrato" de carbono vítreo do eletrodo.

O filme analisado é fruto de ciclos completos de potencial, portanto o resultado expressa a composição de um filme resultante da aplicação de um potencial final igual a +0,2 V, condição onde o material estaria predominantemente oxidado. Como os experimentos envolvendo a atividade catalítica do filme foram feitos em -0,6 V, talvez suas características devam ser diferentes daquelas obtidas no experimento envolvendo a técnica de RBS.

Figura 9. Análise por Retro-espalhamento Rutherford da superfície do eletrodo de carbono vítreo modificado por óxidos de molibdênio através de 60 ciclos sucessivos de potencial em solução 1 mmol.L^{-1} em Mo(VI) , 50 mmol.L^{-1} em Na_2SO_4 e pH 2,5. A linha ondulada consiste no dado experimental e a linha lisa no ajuste tentativo executado pelo software utilizado.

3.2 - Estudos sobre o comportamento eletroquímico do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ no eletrodo modificado

3.2.1 - Verificação da permeabilidade do filme

Com relação à permeabilidade física do filme, o sinal para $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foi observado mesmo para filmes produzidos por cento e oitenta ciclos de potencial em solução de molibdato (máximo número de ciclos utilizado). A figura 10 indica que não há impermeabilização da superfície do eletrodo, havendo redução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mesmo em eletrodo modificado pelo filme de

molibdênio. Observações semelhantes foram feitas por Kulesza e Faulkner [15], os quais concluíram que no caso de eletrodos modificados por óxidos de tungstênio de até 2000 Å o processo de redução eletroquímica para ferricianeto ocorre em razão da permeabilidade do filme.

Figura 10. Voltamogramas em solução 50 mmol.L⁻¹ em Na₂SO₄, pH 2,5 com: a = eletrodo polido; c = eletrodo modificado por 10 ciclos de potencial. Voltamogramas em solução 50 mmol.L⁻¹ em Na₂SO₄, pH 2,5, 1 mmol.L⁻¹ em K₃[Fe(CN)₆] com b = eletrodo polido; d = eletrodo modificado por 10 ciclos de potencial.

3.2.2 – Análise da cinética de oxi-redução do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em eletrodo modificado

Na medida em que um dos parâmetros importantes nos estudos referentes à eletrocatalise de substratos em eletrodos modificados por filmes diz respeito à difusão da espécie eletroativa no filme depositado, foram realizados estudos envolvendo o controle da convecção com auxílio de eletrodo rotativo. Assim, tentou-se verificar a dependência mecanística da redução eletroquímica do ferricianeto com a permeabilidade física dos óxidos de molibdênio imobilizados no eletrodo de carbono vítreo, ou seja, se o ferricianeto sofre redução eletroquímica direta na superfície de carbono vítreo.

Considerando que o processo eletroquímico global de oxi-redução do ferricianeto de potássio acontece na superfície de carbono vítreo, graças à permeabilidade física do filme, existem três etapas com cinéticas distintas responsáveis pela redução do ferricianeto:

- i. Difusão do analito na solução aquosa até atingir a superfície modificada do eletrodo;
- ii. Difusão do analito através do filme até atingir a superfície de carbono vítreo;
- iii. Transferência de elétrons entre o eletrodo polarizado e o analito.

Pode-se também postular que o filme de molibdênio apresente capacidade para intermediar o processo de redução eletroquímica do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Neste caso, o processo global de oxi-redução do ferricianeto deverá apresentar duas etapas de cinéticas distintas:

- i. Difusão do analito na solução aquosa até atingir a superfície modificada do eletrodo;
- ii. Transferência de elétrons entre a superfície modificada e polarizada do eletrodo e o analito.

Qualquer que seja o caso, a cinética do processo será definida pela etapa mais lenta.

O sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ foi empregado por apresentar comportamento eletroquímico bem definido com valores relativamente elevados para o coeficiente de transferência eletrônica, indicando processo reversível [36]. Assim os estudos feitos com $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ visaram à eventual observação de possíveis alterações de seu comportamento ocasionadas pela superfície modificada por óxidos de molibdênio, o que pode ser indicativo da resistência ou não do filme à transferência de elétrons.

Voltamogramas foram obtidos em solução de ferricianeto com diferentes velocidades de rotação do eletrodo. A figura 11 mostra que, em eletrodo rotativo, o sistema apresenta um potencial de meia onda bem definido e que o mesmo não se altera com a velocidade de rotação havendo, contudo, uma diminuição do componente anódico com o aumento da velocidade de rotação devido à efetiva remoção do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ gerado na camada de difusão. Observa-se também um aumento na onda catódica devido à intensificação do transporte de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ para a superfície do eletrodo em função da convecção forçada, obtendo-se como consequência voltamogramas de estado estacionário.

Figura 11. Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de potencial de 50 mV.s^{-1} em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 2 mmol.L^{-1} , NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{pH } 3,0$ com eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de rotação:

- a = 0 rpm
- b = 100 rpm
- c = 400 rpm
- d = 900 rpm
- e = 1600 rpm
- f = 2500 rpm

Observa-se pela figura 12 que, em eletrodo modificado, o comportamento eletroquímico do sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ apresenta uma pequena antecipação no potencial característico de sua onda catódica com relação ao eletrodo polido (fig 11), atribuível à catálise exercida pelo filme sobre a redução do ferricianeto, ou a diferenças entre os procedimentos de polimento do eletrodo de carbono vítreo. Conclui-se que, praticamente, não

ocorre influência ou alteração na cinética de reação de eletrodo do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ / $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ pela modificação da superfície do eletrodo por óxido de molibdênio.

Figura 12. Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de potencial de 50 mV.s^{-1} de solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 2 mmol.L^{-1} , NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{pH } 3,0$ com eletrodo de carbono vítreo modificado por óxido de molibdênio entre cada experimento em diferentes velocidades de rotação:

a = 0 rpm

b = 100 rpm

c = 400 rpm

d = 900 rpm

e = 1600 rpm

f = 2500 rpm

A análise das correntes limites de redução em função das velocidades de rotação do eletrodo (figura 13) indicam que não ocorrem alterações significativas no que diz respeito à redução eletroquímica de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ao se trabalhar com eletrodo polido ou modificado. Desta forma, ratificam-se as observações anteriores de que nesse caso a eficiência no transporte de elétrons pelo filme ou sua permeabilidade física corroborada pela existência de

grumos na microscopia [37] são responsáveis pela redução da espécie eletroativa, não sendo possível por esse experimento decidir-se por uma das hipóteses. Todavia, não é suficientemente claro se existe de fato uma fina película de filme em toda a extensão do eletrodo mas somente grumos. Nesse caso, a existência de núcleos com filme pode sugerir que a redução do ferricianeto ocorra diretamente sobre a região da superfície de carbono vítreo que não apresenta grumo de óxidos de molibdênio, sem que haja permeação de filme.

Figura 13. Retas obtidas por regressão linear para as correntes limites de redução do $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em eletrodo polido (a), conforme obtido na figura 11, e modificado (b), conforme obtido na figura 12, em função da raiz quadrada da respectiva velocidade de rotação do eletrodo.

3.3 - Estudos voltamétricos e cronoamperométricos sobre a catálise da redução de iodato na superfície modificada do eletrodo.

3.3.1 – Ação catalítica do iodato sobre eletrodo modificado por filme de espécies reduzidas de molibdênio.

Em estudo anterior [18] foi comprovado que em eletrodos modificados por óxidos reduzidos de molibdênio a redução eletroquímica de bromato é facilitada em processo de eletrodo dependente do transporte de massa. No intuito de se estudar o comportamento do iodato frente ao eletrodo modificado, experimentos voltamétricos foram realizados em solução estacionária contendo o oxiânion, a fim de verificar a existência do processo catalítico.

A figura 14 mostra que a presença de IO_3^- em solução afeta significativamente o sinal de corrente num experimento voltamétrico com o eletrodo modificado, intensificando o sinal de corrente catódica. O aumento de corrente é função da regeneração do material eletroativo no eletrodo (note que o iodato não é eletroativo nessa faixa de potencial), e o desaparecimento do sinal de corrente anódica mostra ter havido consumo químico da espécie reduzida de molibdênio (voltamograma 14c). A existência de histerese na figura 14c, na região de -300mV indica uma alteração no mecanismo de reação da redução do molibdênio quando na presença do iodato.

Figura 14. Voltamogramas em: A = solução 50 mmol.L⁻¹ em NaCl, 1 mmol.L⁻¹ em KIO₃, pH 2,5, com eletrodo polido; B = solução 50 mmol.L⁻¹ em NaCl, pH 2,5, com eletrodo modificado e C = solução 50 mmol.L⁻¹ em NaCl, 1 mmol.L⁻¹ em KIO₃, pH 2,5, com eletrodo modificado.

3.3.2 - Comportamento voltamétrico do Mo(VI) em sistemas submetidos à convecção

Com objetivo de investigar a eventual formação de depósito de material contendo molibdênio, bem como possíveis alterações no comportamento do filme frente à redução catalisada de iodato em função do regime de transporte de massa, voltamogramas foram obtidos sob regime de convecção forçada e controlada em soluções contendo Mo (VI), acondicionadas em diferentes pHs.

A existência de componente anódico nos voltamogramas da figura 15 comprova a formação de material adsorvido no eletrodo em pH 3,0, pois no

caso de se formarem apenas espécies solúveis seriam obtidos voltamogramas de estado estacionário em razão da convecção forçada.

Com o intuito de investigar o processo de redução do Mo(VI) em meio mais ácido, condição mais favorável para a redução do iodato, foram realizados estudos em pH 1,8. A ausência de onda anódica e a presença de onda catódica nos voltamogramas da figura 16 indicam que não há, ou há em menor extensão, a formação de filme em pH 1,8. Assim, pode-se postular a formação de alguma espécie reduzida de Mo solúvel em solução, ou com cinética irreversível de óxido-redução no eletrodo.

A antecipação de potencial da onda catódica observada nos voltamogramas obtidos em meio mais ácido, em relação àqueles em meio menos ácido, mostra o envolvimento de prótons no processo eletroquímico associado à redução do Mo(VI). Deve-se também ressaltar a possibilidade de existência de diferentes formas de Mo(VI) envolvidas em equilíbrios de protonação e polimerização [27], o que talvez pudesse justificar as diferenças de corrente observadas nos voltamogramas das figuras 15 (pH 3,0) e 16 (pH 1,8).

Dados apresentados anteriormente indicaram que a formação do filme de Mo é favorecida em soluções sulfúricas de pH 3 (item 3.1.1). Todavia a redução do iodato consiste em processo químico em que prótons são consumidos, de forma que a avaliação da atividade catalítica de espécies de molibdênio perante a redução do iodato foi efetuada em pH 3,0 e 1,8. Nota-se que a catálise é mais efetiva em meio de pH 1,8 que em pH 3,0, qualquer que seja a concentração de KIO_3 presente (figuras 15 a 20). Tal fato é esperado em

razão da redução do substrato envolver consumo de prótons. Há ainda a possibilidade de que a reação com o substrato em pH 1,8 regenere mais eficientemente a espécie oxidada de Mo, ou uma espécie que seja mais eletroativa nesse potencial.

A ausência de componente anódico em meio mais ácido (figura 18) indica que a ação catalítica do filme em presença do iodato leva ao consumo do filme. Comparando-se os voltamogramas das figuras 17 e 19, obtidos em soluções com diferentes concentrações de iodato, o filme não permanece depositado em concentrações elevadas de KIO_3 , ou à formação de filme com diferente característica catalítica, e irreversível eletroquimicamente. Pode-se postular a existência de um equilíbrio entre espécies insolúveis formadas pela redução de Mo (VI) no eletrodo, através da observação comparativa das figuras 15 a 20, conforme o modelo a seguir:

O equilíbrio deve ter sua velocidade proporcional à quantidade de Mo (A) presente em superfície e ser, portanto, tempo-dependente. Assim, a espécie (A), formada preferencialmente em meio menos ácido, deve reagir menos intensamente com KIO_3 que a espécie (B), formada preferencialmente em meio mais ácido. A análise dos dados pode ser feita observando-se dois aspectos: a dependência da corrente com a chegada de material ao eletrodo e a dependência da corrente em função dos equilíbrios que ocorrem na superfície

do eletrodo. A linearidade da dependência da corrente limite com a raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo nos dois pHs, observada nas figuras 21 e 22, indica que, em ambos os casos, o processo de eletrodo é controlado pelo transporte de massa.

Figura 15. Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de potencial de 50 mV.s^{-1} de solução de Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} , Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} e pH 3,0 com eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de rotação:

- a = 0 rpm
- b = 100 rpm
- c = 400 rpm
- d = 900 rpm
- e = 1600 rpm
- f = 2500 rpm

Figura 16. Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de potencial de 50 mV.s^{-1} de solução de Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} , Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} e pH 1,8 com eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de rotação:

a = 0 rpm

b = 100 rpm

c = 400 rpm

d = 900 rpm

e = 1600 rpm

f = 2500 rpm

Figura 17. Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de potencial de 50 mV.s^{-1} de solução de Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} , Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , KIO_3 $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ e pH 3,0 com eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de rotação:

- a = 0 rpm
- b = 100 rpm
- c = 400 rpm
- d = 900 rpm
- e = 1600 rpm
- f = 2500 rpm

Figura 18. Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de potencial de 50 mV.s^{-1} de solução de Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} , Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , KIO_3 $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ e pH 1,8 com eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de rotação:

- a = 0 rpm
- b = 100 rpm
- c = 400 rpm
- d = 900 rpm
- e = 1600 rpm
- f = 2500 rpm

Figura 19. Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de potencial de 50 mV.s^{-1} de solução de Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} , Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , KIO_3 $3,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e pH 3,0 com eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de rotação:

- a = 0 rpm
- b = 100 rpm
- c = 400 rpm
- d = 900 rpm
- e = 1600 rpm
- f = 2500 rpm

Figura 20. Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de potencial de 50 mV.s^{-1} de solução de Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} , Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , KIO_3 $3,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e pH 1,8 com eletrodo de carbono vítreo submetido à rotação de:

- a = 0 rpm
- b = 100 rpm
- c = 400 rpm
- d = 900 rpm
- e = 1600 rpm
- f = 2500 rpm

Figura 21. Retas obtidas por regressão linear das correntes limites em função da raiz quadrada da velocidade de rotação para análise dos dados das figuras 15(a), 17(b) e 19(c).

Figura 22. Retas obtidas por regressão linear das correntes limites em função da raiz quadrada da velocidade de rotação para análise dos dados das figuras 14 (a), 16(b) e 18(c).

A espécie de molibdênio gerada eletroquimicamente e que possui atividade catalítica perante a redução de iodato deve consistir em fase sólida imobilizada no eletrodo de acordo com os dados apresentados nas figuras 23 e 24. Esta conclusão baseia-se no fato de que no caso de haver geração eletroquímica de produtos solúveis dever-se-ia esperar uma diminuição na razão I_c/I_L (onde I_c é a corrente limite obtida na presença de KIO_3 e I_L é a corrente limite obtida em sua ausência) em face da remoção da espécie catalítica da camada de reação ao aumentar-se o nível de convecção.

Assim, a explicação para o aumento na razão I_c/I_L deve estar associada à formação de maior número de sítios catalíticos de filme em condições experimentais nas quais a chegada de material eletroativo à superfície do eletrodo é forçada pelo aumento da velocidade de rotação.

Figura 23. Dependência da razão I_c/I_L (onde I_c é a corrente limite obtida na presença de KIO_3 e I_L é a corrente limite obtida em sua ausência) em pH 1,8, em função da velocidade de rotação do eletrodo (a = KIO_3 0,1 mmol.L⁻¹ e b = KIO_3 3,0 mmol.L⁻¹).

Figura 24. Dependência da razão I_c/I_L (onde I_c é a corrente limite obtida na presença de KIO_3 e I_L é a corrente limite obtida em sua ausência) em pH 3,0, em função da velocidade de rotação do eletrodo (a = KIO_3 0,1 mmol.L⁻¹ e b = KIO_3 3,0 mmol.L⁻¹).

3.3.3 - Análises Mecanísticas preliminares

3.3.3.1 - Da formação do filme na presença de iodato

Estudos anteriores [18, 38] evidenciaram comportamento não esperado no perfil eletroquímico da catálise de redução de bromato, tendo-se observado aumento na corrente catalítica ao longo do tempo para experimentos cronoamperométricos. Fato similar foi notado trabalhando-se com iodato como substrato. A indicação de que existe uma dependência temporal no equilíbrio das espécies formadas na redução de Mo (VI) frente ao iodato pode ser apreciada na figura 25, onde se observa que, sob regime de convecção, a corrente limite catódica é maior trabalhando-se com velocidades de varredura menores. Este fato pode ser explicado considerando-se o equilíbrio proposto anteriormente (esquema III), onde a espécie mais catalítica perante a redução do iodato demanda um tempo até ser formada no eletrodo, tempo esse que não é suficiente em experimento com varreduras de potencial mais rápidas. Além disso, após a reversão no sentido da varredura de potencial, obtém-se sinal de corrente catódica superior à observada na varredura para potenciais mais negativos, sugerindo a ocorrência de um fenômeno na superfície do eletrodo atribuível a uma transformação química.

Figura 25. Voltamogramas cíclicos de solução de Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} , Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , KIO_3 $3,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e pH 1,8 com eletrodo de carbono vítreo submetido à rotação de 2500 rpm e com velocidades de varredura de potencial de:
 a = 20 mV.s^{-1}
 b = 50 mV.s^{-1}
 c = 100 mV.s^{-1}

Os resultados obtidos com os experimentos de voltametria cíclica envolvendo equilíbrios estabelecidos ao longo do tempo puderam ser ratificados empregando-se a técnica cronoamperométrica, na qual os processos de eletrodo são observados em potencial constante. Na figura 26, observa-se que o sinal de corrente cresce com o tempo para velocidades de rotação mais altas. Explicações para o aumento no sinal podem estar relacionadas à formação de fase mais cataliticamente ativa no que concerne à redução do substrato com o decorrer dos experimentos em potencial controlado. O aumento mais pronunciado da corrente observado em condições de rotação mais alta sugere que a cinética de transformação química das

espécies reduzidas de Mo é dependente da quantidade relativa da espécie anteriormente denominada (A) (esquema III) na superfície do eletrodo.

Figura 26. Cronoamperogramas de solução de Mo(VI) 1 mmol.L⁻¹, Na₂SO₄ 50 mmol.L⁻¹ e KIO₃ 3,0 mmol.L⁻¹, com eletrodo de carbono vítreo polarizado em -0,6 V e submetido à rotação de:

- a = 0 rpm
- b = 100 rpm
- c = 400 rpm
- d = 900 rpm
- e = 1600 rpm
- f = 2500 rpm

Uma hipótese alternativa para interpretar os dados apresentados nas figuras 25 e 26 no que diz respeito ao crescimento no sinal de corrente em função do tempo está relacionada à deposição de maior quantidade de material catalítico na superfície do eletrodo. Desta forma, a corrente catalítica relativa à redução do substrato aumentaria no início dos experimentos em função do

aumento do número de sítios catalíticos de molibdênio na superfície do eletrodo.

3.3.3.2 - Da geração de iodeto na redução catalisada do iodato.

Objetivando a compreensão do processo químico decorrente da interação entre o iodato e o filme modificador do eletrodo, experimentos preliminares conduziram à verificação da formação de iodeto na redução catalisada do iodato. Os experimentos foram realizados com o eletrodo modificado e em presença de iodeto (Figura 27A). Os picos catódico e anódico ao redor de -450 mV representam a redução e posterior oxidação do material imobilizado e, ao redor de $+500$ mV, o comportamento eletroquímico típico do iodeto é observado.

O voltamograma obtido com eletrodo modificado e em presença de iodato é apresentado na figura 27B; o aumento no componente catódico de corrente na região de -450 mV, se deve à ação catalítica do filme perante o iodato, com conseqüente regeneração química da forma oxidada. Do mesmo modo, o desaparecimento do componente anódico se deve ao consumo da espécie eletroreduzida de molibdênio por reação química com iodato. O aparecimento de sinal voltamétrico na região de $+500$ mV indica a presença de iodeto na superfície do eletrodo, mostrando que esta é uma das espécies formadas na redução do iodato pelo filme de molibdênio.

As interações químicas específicas que ocorrem entre os sítios catalíticos do filme de molibdênio e o orbital p dos átomos de oxigênio do

substrato devem envolver a formação de um estado de transição complexo por mecanismo de transferência de elétrons de esfera interna [14, 16, 18]. Sendo o iodo um átomo relativamente grande, pode-se prever que as reações com o iodato sejam relativamente rápidas, conduzindo à formação de iodeto em um processo envolvendo a transferência de seis elétrons conforme a equação:

Figura 27. Voltamogramas cíclicos obtidos em 50 mV.s^{-1} com eletrodo modificado por óxidos de molibdênio em solução de iodeto 1 mmol.L^{-1} (A) e iodato 1 mmol.L^{-1} (B); Eletrólito suporte Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} em $\text{pH} = 2,5$. Experimentos iniciados em $E = +0,2 \text{ V}$.

3.3.3.3 - Da influência do pH na redução do Mo(VI) em soluções contendo iodato

A existência de diferentes espécies de Mo(VI) em soluções com pHs variados [26 – 31, 39] conduz a sensíveis diferenças no comportamento eletroquímico. As figuras 28 e 29 apresentam a influência do pH do meio e, portanto, da concentração de prótons em solução na redução do Mo (VI) na presença de iodato. A antecipação do processo de redução em meios mais ácidos corroboram as conclusões anteriores sobre o envolvimento de prótons no processo eletroquímico. Considerando-se que o processo de eletrodo é controlado por transporte de massa conforme indicaram estudos anteriores, pode-se avaliar a variação de potencial em função da concentração de H^+ na reação de redução do Mo(VI) no eletrodo. Conclui-se que a redução catalisada de iodato é função da concentração de H^+ no meio.

Figura 28. Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de potencial de 50 mV.s⁻¹ de solução de Mo(VI) 1 mmol.L⁻¹, Na₂SO₄ 50 mmol.L⁻¹ e KIO₃ 3,0 mmol.L⁻¹, com eletrodo de carbono vítreo submetido à rotação de 2500 rpm e:
a = pH 3,0
b = pH 2,7
c = pH 2,4
d = pH 2,1
e = pH 1,8

Figura 29. Reta obtida pela regressão linear dos valores de potencial (" $E_{1/2}$ ") obtidos em corrente igual à metade da corrente limite na figura 28, em função do pH do meio.

3.3.3.4 – Da dependência do sinal catalítico com o transporte de massa do substrato

Além da influência do pH e do transporte de massa na formação do filme modificador do eletrodo, bem como em sua ação catalítica, a influência da concentração do substrato no sinal eletroquímico é requerida como informação mecanística.

A dependência do sinal de corrente e, portanto, da cinética de eletrodo em função da concentração de KIO_3 pode ser observada nas figuras 30 e 31, corroborando as conclusões de que o processo global é governado pelo transporte de massa nas condições experimentais de estudo.

Figura 30. Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de potencial de 50 mV.s^{-1} de solução de Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} , Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} e pH 3,0 com eletrodo de carbono vítreo submetido à rotação de 2500 rpm:

- a = KIO_3 $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$
- b = KIO_3 $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$
- c = KIO_3 $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$
- d = KIO_3 $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$
- e = KIO_3 $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$
- f = KIO_3 $3,0 \text{ mmol.L}^{-1}$

O experimento incorreu em certa dificuldade na tomada de valores comparáveis nas diferentes concentrações de KIO_3 devido à diferença no perfil do sinal de corrente após os máximos observados na figura 30; soma-se a isso a dificuldade experimental de diferenças causadas em superfície pelo polimento do eletrodo entre cada estudo das diferentes concentrações (dificuldade vulgarmente denominada “problemas de eletrodo sólido”). Tentou-se contornar tais dificuldades escolhendo-se um valor arbitrário de potencial

(-0,8 V) no qual foram efetuadas as medições de corrente, para construção de uma curva no intuito de avaliar a dependência da corrente catalítica em função da concentração do substrato.

A figura 31 mostra a potencialidade de utilização do sensor em empregos analíticos, área de grande interesse na literatura [3], uma vez que há uma dependência direta entre o sinal de corrente e a concentração de substrato.

Figura 31. Reta obtida pela regressão linear das correntes limites medidas em -0,8 V em função da concentração de KIO_3 presente em solução.

3.4 - Utilização do eletrodo modificado em metodologia analítica para determinações por FIA.

Observados os comportamentos do eletrodo modificado em sistema com convecção forçada e objetivando-se o emprego do método em análises de amostras naturais, foram realizados estudos para a aplicação do eletrodo modificado em sistema hidrodinâmico de fluxo devido às potencialidades dessa técnica.

A análise por injeção em fluxo é uma ferramenta fortemente estabelecida na literatura [40, 41], baseada na injeção de pequenas alíquotas de amostra pré-tratada em um fluxo transportador e não segmentado de líquido apropriado, rumo ao detector. Os sinais obtidos, na forma de picos, são idênticos para quaisquer amostras do mesmo analito no que se refere ao processo físico sofrido pelo mesmo no interior da tubulação, mas difere com relação à extensão da interação da amostra com o sensor (eletroquímico ou fotométrico) e, portanto, com a concentração efetiva do material. Assim, os procedimentos em FIA requerem, a priori, o levantamento de uma curva de calibração. As vantagens destes procedimentos estão relacionadas, sobretudo, ao aumento na frequência analítica (maior número de análises por unidade de tempo) e ao pequeno volume de amostra necessário para análise [41]. Como o bromato e o iodato apresentam a mesma atividade catalítica em eletrodo modificado por óxido de molibdênio, desenvolveu-se método amperométrico em fluxo utilizando como sensor o eletrodo modificado.

O método oficial [25] de análise de bromato em farinha envolve a utilização de reagentes caros e processos cromatográficos lentos. De maneira similar, os procedimentos convencionais [42] para análise de iodato em sal de cozinha envolvem o consumo de grande massa de amostra e demorados procedimentos volumétricos, consistindo em campo potencial de interesse, até mesmo social, para aplicação dos estudos desse trabalho [43].

3.4.1 - Sistema de desoxigenação On-line

Trabalhando-se em região de potencial negativa, interferências nos sinais analíticos obtidos para o substrato por reações secundária e paralelas referentes ao oxigênio dissolvido nas soluções podem ser esperadas. As tentativas de desoxigenação das soluções por borbulhamento com Argônio não foram bem-sucedidas devido à reabsorção de oxigênio, durante a passagem do fluxo transportador pelos dutos poliméricos, e porque a eficiência de desoxigenação pelo borbulhamento não foi suficientemente alta para reduzir significativamente o sinal da linha de base (figura 32).

Figura 32. Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos com eletrodo de carbono vítreo polido, com velocidade de varredura de potencial de 50 mV.s^{-1} , em fluxo de 3 mL.min^{-1} de solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , pH 3,2 após borbulhamento com Argônio na pressão de 150 Kgf.cm^{-2} por: A = 0 min, B = 5 min, C = 30 min e D = 60 min.

Objetivando a redução do sinal de corrente relativo ao O_2 dissolvido no líquido transportador, foi adaptado um mecanismo de desoxigenação do fluxo por redução da pressão a que o capilar permeável a gases por onde passa o fluxo está submetido, de modo análogo ao descrito por Pedrotti et al [44].

A implementação do sistema de desoxigenação em fluxo contribuiu sobremaneira para a melhoria dos resultados, de modo que a linha de base teve seu valor de corrente bastante diminuído, conforme mostra a figura 33, permitindo uma melhor observação dos picos de corrente com a injeção do substrato. Observa-se em 33B o aumento no sinal de corrente à medida que o oxigênio difunde para a solução transportadora.

Figura 33. Sinais de corrente obtidos em eletrodo modificado mantido em potencial de $-0,6\text{ V}$, durante a passagem de solução $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 50\text{ mmol.L}^{-1}$, pH 3,0 e: A = com utilização de sistema desoxigenador; B = com solução borbulhada previamente com Argônio por trinta minutos, sem o uso do desoxigenador (Vazão = $2,8\text{ mL.min}^{-1}$).

3.4.2 - Desenvolvimento de Método Amperométrico em Fluxo

Uma vez montado o sistema em fluxo, foram otimizados alguns parâmetros para a obtenção de melhor sinal analítico nas injeções dos analitos de interesse [45]. Conforme descrito por Pedrotti et al [44], o comprimento ideal para a bobina de desoxigenação é de 3,0 m, consistindo no maior fator de dispersão da amostra. Dessa forma, não foram testados diferentes volumes de alça de amostragem ou diferentes vazões, mas foi usada uma alça relativamente grande (1,0 mL) e imprimiu-se fluxo de $2,8\text{ mL.min}^{-1}$, para experimentos em fluxo. Com o objetivo de averiguar o comportamento do

eletrodo sólido no que tange à interação química entre o filme e o analito no sistema em fluxo, foram realizados experimentos de otimização de parâmetros como espessura do filme, pH da amostra e pH do transportador.

Nestes estudos empregou-se bromato como substrato uma vez que para este oxi-ânion também se observa o efeito catalítico trabalhando-se com eletrodo modificado.

3.4.2.1 - Influência da espessura do filme na obtenção do sinal analítico.

A quantidade de filme na superfície do eletrodo é função do número de ciclos de potencial realizados em experimentos voltamétricos com solução de Mo(VI) – conforme figura 3 – e deve influenciar a resposta do eletrodo para injeções de BrO_3^- pois, a presença de pouco filme, o qual pode ser rapidamente removido pelo eletrólito transportador, ocasiona diminuição da corrente-resposta. Porém, um aumento muito grande no número de ciclos gerando filmes mais espessos pode implicar diminuição na corrente catalítica em experimentos em fluxo, pois nestes casos o analito encontra restrição à sua difusão pela camada de filme que atua como uma membrana. Desta forma, conclui-se que deve haver um número adequado de ciclos para a formação de depósito com utilidade analítica no sistema proposto.

A figura 34 ressalta que o número de ciclos de potencial realizados em experimentos voltamétricos com solução de Mo(VI), quando da deposição do filme, influencia a resposta do eletrodo modificado durante as injeções de BrO_3^- no sistema em fluxo. Observa-se um aumento no sinal passando-se de cinco

para dez ciclos, justificável pelo aumento do número de sítios catalíticos presentes no filme com aumento de sua espessura. Porém, com vinte ciclos a resposta torna a cair, talvez por uma dificuldade de penetração do íon no filme, em condição de fluxo que o arrasta constantemente da superfície do eletrodo modificado. Conclui-se que a melhor condição de modificação do eletrodo em meio de Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} com pH 3,1, deve ser pela aplicação de dez ciclos consecutivos de potencial.

Figura 34. Diagramas obtidos para injeções de solução de KBrO_3 1 mmol.L^{-1} e de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} em pH 3,0, em fluxo transportador de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} em pH 3,0, utilizando-se como sensor o eletrodo modificado por óxidos de molibdênio preparado a partir de solução 1 mmol.L^{-1} em Mo(VI) e 50 mmol.L^{-1} em Na_2SO_4 pela aplicação de A = 5 ciclos voltamétricos; B = 10 ciclos voltamétricos e C = 20 ciclos voltamétricos.

3.4.2.2 - Influência do pH do fluxo transportador na obtenção do sinal analítico.

Nos estudos referentes à formação e composição do filme de óxidos de molibdênio, assim como na redução catalítica do IO_3^- , observou-se destacada influência da acidez das soluções. Portanto, para testar a influência do pH do meio na ação catalítica do filme no sistema FIA, foram realizados experimentos com alteração da acidez do fluxo transportador. Os valores de pH adotados foram condizentes com os primeiros resultados obtidos em sistema estacionário, os quais indicaram a formação e estabilidade preferenciais na faixa de pH entre 2 e 3.

Nota-se, na figura 35, que em meios muito ácidos a linha base do diagrama tem seu valor de corrente muito elevado devido à maior eletroatividade do filme na presença de H^+ , prejudicando a relação sinal / ruído. Além disso, com o fluxo mantido em pH 3,0 obtém-se maior sensibilidade e reprodutibilidade no que diz respeito às injeções de bromato. É possível, ainda, que em pH mais baixo ocorra um desgaste contínuo do filme ocasionando perda de sensibilidade nas determinações analíticas. Tendo-se observado que a redução dos oxiânions na superfície modificada é favorecida pela maior acidez do meio, uma vez que o mecanismo de redução envolve a presença de íons H^+ , o pH das amostras foi mantido em 2,5 e o pH do líquido transportador em 3,0 com o intuito de minimizar a solubilização do depósito durante os experimentos.

Nestas condições, a durabilidade do eletrodo modificado mostrou-se bastante satisfatória conforme atestam os resultados que serão apresentados mais adiante.

Figura 35. Diagramas obtidos com eletrodo modificado, polarizado em $-0,6\text{ V}$, com injeções de solução 50 mmol.L^{-1} em Na_2SO_4 , pH 2,5 e KBrO_3 : a = $0,10\text{ mmol.L}^{-1}$; b = $0,25\text{ mmol.L}^{-1}$; c = $0,50\text{ mmol.L}^{-1}$; d = $0,75\text{ mmol.L}^{-1}$ e e = $1,00\text{ mmol.L}^{-1}$, colocado em fluxo de solução 50 mmol.L^{-1} em Na_2SO_4 com pH: em I = 2,5 e em II = 3,0.

3.4.3 - Determinação de BrO_3^- em fluxo

3.4.3.1 – Levantamento da Curva de Calibração

Os dados obtidos com eletrólito carregador em pH 3,0 e injeções de amostra em pH 2,5 permitiram a obtenção de uma curva de calibração para bromato, com base nos sinais de corrente apresentados no diagrama da figura 36.

Figura 36. Fluxo de $2,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de solução $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ em Na_2SO_4 , pH 3,0, com degaseificação sob pressão reduzida, eletrodo modificado e mantido em potencial de $-0,6 \text{ V}$ e injeções de solução $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ em Na_2SO_4 , pH 2,5 e KBrO_3 : a = $0,10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; b = $0,25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; c = $0,50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; d = $0,75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ e e = $1,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

No diagrama da figura 36, referente aos picos de a até e para injeções feitas até aproximadamente 1350 s, observa-se uma ligeira queda no sinal de corrente entre a primeira e a segunda injeções na mesma concentração. Todavia tal fato não foi observado na segunda parte do diagrama (tempo superior a 1350 s). Estudos posteriores foram então realizados com o intuito de verificar a repetibilidade do método, conforme segue:

3.4.3.2 - Repetibilidade do método

Para testar a repetibilidade do método foram feitas 23 injeções de solução $0,75 \text{ mmol.L}^{-1}$ em bromato conforme mostra-se na figura 37. O desvio padrão dos diagramas é de 2,2 %. Este valor indica a elevada repetibilidade dos sinais analíticos sugerindo a permanência do filme no eletrodo apesar do regime convectivo imposto pelo elevado valor do fluxo do eletrólito carregador ($2,8 \text{ mL.min}^{-1}$) e de eventuais reações químicas que pudessem ocasionar a dissolução do material depositado.

Esses dados indicam a boa possibilidade de aplicação do método para análise de bromato com o sistema em fluxo em razão da boa sensibilidade de resposta do eletrodo modificado ao substrato e à estabilidade química e mecânica do sensor amperométrico.

Figura 37. Eletrodo modificado, polarizado em $-0,6\text{ V}$ e sob fluxo de $2,8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de solução $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em NaCl em pH 3,0 e injeções de solução $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em NaCl, $0,75\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ em KBrO_3 e pH 2,5.

3.4.3.3 - Aplicação do método em fluxo na determinação do teor de KBrO_3 em farinha de trigo comercial.

Os sais de bromato, sobretudo o bromato de potássio, foram largamente utilizados pela indústria alimentícia como aditivo para massas de panificação como clarificador de massa e para aumentar o volume do pão após cozimento. Porém a Joint Expert Committee on Food Additives (JECFA), desde fevereiro de 1992, considerou desapropriado o uso de bromatos em produtos alimentícios, devido à sua toxicidade [25].

Recentes estudos sobre a toxicidade de bromatos revelam a formação de células tumorosas nas regiões foliculares da tireóide de ratos e em células renais de hamsters [46].

As amostras comerciais de farinhas Sol e Dona Benta (com e sem fermento), uma vez tratadas conforme descrito na parte experimental, foram injetadas diretamente em fluxo de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , pH 3,0, porém o sinal analítico era negativo (picos para baixo) e irreprodutíveis, observando-se uma destruição do filme depositado. Observou-se ainda a formação de uma suspensão branco-leitosa quando a amostra atingia o eletrodo. Foram testadas então, sem sucesso, diferentes soluções transportadoras com NaNO_3 e meio alcoólico/aquoso nas razões 3:1, 2:1 e 1:1, conforme sugerido pela literatura para extração de BrO_3^- de amostras de farinha [25].

Em teste qualitativo posterior, observou-se que o extrato farináceo interagia com espécies de molibdênio ao adicionar-se uma alíquota de 1 mL de extrato em 10 mL de solução 1 mmol.L^{-1} em Mo(VI), observando-se a formação de uma suspensão branco-leitosa.

Outro teste qualitativo foi realizado com o objetivo de investigar a eventual presença de agentes redutores na farinha. A dois tubos de ensaio adicionou-se solução de permanganato de potássio na mesma concentração e pH (igual ao da amostra). A um deles foi adicionado um volume do extrato farináceo e ao outro o mesmo volume de água destilada no mesmo pH da amostra. No tubo com farinha observou-se descolorimento da solução, ao passo que no tubo sem farinha a solução permaneceu violácea. Concluiu-se que na farinha deve haver espécies redutoras que interagiram com o permanganato,

descolorando a solução. Assim não deve haver material oxidante (BrO_3^-) analisável pela metodologia em fluxo proposta nas amostras de farinha de trigo analisadas.

3.4.4 - Análise de interferentes

A determinação de bromato é possibilitada porque o BrO_3^- é um oxidante que reage quimicamente com o filme de molibdênio regenerando a espécie eletroativa na superfície do eletrodo. Assim é provável que substratos capazes de reagir com as formas reduzidas de molibdênio existentes no filme devem ser interferentes no método analítico. Desta forma, foram realizados estudos com o intuito de investigar a resposta de alguns oxianions na resposta do eletrodo modificado.

A figura 38 apresenta os resultados de experimentos relativos à injeção de soluções contendo BrO_3^- na presença de NO_3^- , NO_2^- e IO_3^- . Observa-se que na presença de íons NO_3^- (b) em solução, há um aumento da corrente em relação à sua ausência (a), devendo haver uma ação catalítica por parte do NO_3^- . Todavia essa ação deve ser menor que para o bromato, pois o pico no diagrama devido à injeção da solução contendo BrO_3^- e NO_3^- é menor que o dobro do pico devido somente ao BrO_3^- . Os íons NO_2^- , quando presentes, reduzem a ação catalítica do BrO_3^- , observando-se uma diminuição do sinal de corrente de pico devida à injeção de solução contendo NO_2^- e BrO_3^- nas mesmas concentrações (c), em relação à injeção de solução somente de BrO_3^- (a). Essa diminuição de sinal deve-se à reação química entre BrO_3^- e NO_2^- .

Com relação ao IO_3^- , mesmo em concentração dez vezes inferior à do BrO_3^- , observa-se um grande aumento no sinal de corrente (d) quando compara-se com os sinais obtidos na sua ausência (a).

Figura 38. Eletrodo modificado, polarizado em $-0,6 \text{ V}$ e colocado em fluxo de solução 50 mmol.L^{-1} em Na_2SO_4 , pH 3,0, com injeções de solução 50 mmol.L^{-1} em Na_2SO_4 , pH 2,5 e:

- a: $0,75 \text{ mmol.L}^{-1}$ em KBrO_3 ;
- b: $0,75 \text{ mmol.L}^{-1}$ em KBrO_3 e $0,75 \text{ mmol.L}^{-1}$ em KNO_3 ;
- c: $0,75 \text{ mmol.L}^{-1}$ em KBrO_3 e $0,75 \text{ mmol.L}^{-1}$ em NaNO_2 ;
- d: $0,75 \text{ mmol.L}^{-1}$ em KBrO_3 e $0,07 \text{ mmol.L}^{-1}$ em KIO_3 .

Constatada a ausência de BrO_3^- em farinhas comerciais e verificado que o sinal para o iodato é muito mais intenso que para o bromato, utilizando-se o eletrodo modificado por óxidos de molibdênio, optou-se pelo desenvolvimento de procedimento experimental para a determinação dessa substância, que também apresenta grande interesse de quantificação em matrizes naturais.

3.4.5 - Determinação de IO_3^- em fluxo

3.4.5.1 - Análise de iodato em amostras naturais.

Evidenciado o fato de que o eletrodo modificado por óxidos de molibdênio polarizado em $-0,6 \text{ V}$ é sensor efetivo para a redução de iodato, curvas de calibração com soluções sintéticas de iodato foram obtidas na faixa de concentração de $10 \mu\text{mol.L}^{-1}$ a 14 mmol.L^{-1} . Estudos de otimização de parâmetros foram então realizados para a quantificação de iodato em amostras dos sais de cozinha comerciais Cisne e Campo Verde. A figura 39 apresenta dados referentes à determinação do teor de iodato em uma amostra de sal da marca Cisne, pela metodologia amperométrica com adição de padrão. Nota-se que o sensor não apresenta efeito de memória de injeção nem para a etapa de concentrações crescentes a cada três injeções, nem para a etapa de concentrações decrescentes.

Figura 39. Detecção amperométrica em eletrodo modificado por óxido de molibdênio e polarizado em $-0,6\text{ V}$ sujeito a fluxo transportador de solução de $\text{NaCl } 0,5\text{ mol.L}^{-1}$ ($3,0\text{ mL.min}^{-1}$) e pH 3,0. Injeção de soluções de sal de cozinha $29,283\text{ g.L}^{-1}$ em pH 2,5, com adição de KIO_3 nas seguintes concentrações finais:

- a: 0 mmol.L^{-1} ;
- b: $0,1\text{ mmol.L}^{-1}$;
- c: $0,2\text{ mmol.L}^{-1}$;
- d: $0,4\text{ mmol.L}^{-1}$;
- e: $0,5\text{ mmol.L}^{-1}$.

A recuperação obtida foi de 102 % considerando-se a razão dos coeficientes angulares das retas obtidas Sem adição/ Com adição de padrão respectivamente. Assim a análise pode ser feita com ou sem adição de padrão.

O resultado obtido para o percentual em massa de KIO_3 na amostra de sal de cozinha foi comparado em ambos os casos com o método volumétrico tradicional por titulação com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ padronizada empregando-se $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [42], obtendo-se os valores apresentados na tabela 1:

Tabela 1. Teor de KIO_3 determinado nos sais de cozinha comerciais analisados, pelos métodos volumétrico (titulação com tiosulfato do triiodeto quantitativamente gerado em solução de iodeto) e amperométrico (redução em eletrodo modificados por óxidos de molibdênio).

Amostra de sal		
Método	Cisne $\cdot 10^{-3} \%$	Campo Verde $\cdot 10^{-3} \%$ m/n
Volumétrico	$8,9 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,2$
Amperométrico	$9,1 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,1$

Os resultados para os diferentes métodos são bastante semelhantes, indicando que o método amperométrico empregado pode ser utilizado na determinação de iodato em sal de cozinha, permitindo maior número de análises por unidade de tempo e análise mais simplificada e automatizada. O desvio nos dados referentes à análise do sal Campo Verde com adição de padrão pode ser justificado pela presença de material sólido e insolúvel (semelhante à areia) nas amostras, prejudicando a confiabilidade da medida de massa, uma vez que foram tomadas massas de amostras em diferentes momentos do experimento, umas para volumetria e outras para amperometria. A presença desse material de diferente composição pode ter prejudicado a reprodutibilidade do processo.

Há na literatura, proposta para análise de KIO_3 por absorção atômica, porém o método é indireto e envolve o uso de Hg_2^{2+} e Hg , ambos reagentes tóxicos [47, 48]; há, ainda, procedimentos de análise colorimétrica de oxiânions oxidantes após oxidação quantitativa de iodeto adicionado em excesso [49, 50, 51] e medidas cinéticas em processos nos quais reagentes orgânicos são

usados como redutores, com posterior detecção fotométrica [52] ou fluorimétrica [53].

A legislação brasileira recomenda a adição de 10-30 mg de KIO_3 por Kg de sal. Os valores obtidos indicam a presença média de até 90 mg de KIO_3 por Kg de sal Cisne, representando um excesso na adição desse componente ou denunciando irregularidades na homogeneização do material. Com relação ao sal Campo Verde, contactou-se a distribuidora da marca, uma vez que o sal não apresenta valores de rótulo, obtendo-se o seguinte conjunto de dados referentes ao produto:

Umidade	1,100 %
Insolúveis	0,079 %
Cálcio	0,048 %
Magnésio	0,012 %
Sulfatos	0,132 %
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	5,0 ppm
NaCl (seco)	99,23 %
KIO_3	48 mg / Kg

Esses valores indicam uma aproximação bastante grande nos valores obtidos experimentalmente (49 mg / Kg) e o efetivamente adicionado de KIO_3 , justificando um valor obtido acima do obrigatório pela legislação para esse substrato. Contatos com a distribuidora do sal Cisne deverão ser efetuados com o intuito de verificar a quantidade adicionada de KIO_3 .

3.4.5.2 - Repetibilidade do método e durabilidade do eletrodo modificado

A durabilidade do filme e a repetibilidade do método foram determinadas através de cinquenta injeções sucessivas de solução de KIO_3 na concentração de $0,05 \text{ mmol.L}^{-1}$, obtendo-se uma variação de sinal de 6% ao final do experimento, que durou uma hora e meia, concluindo-se que o sensor é durável e o sinal reproduzível.

3.4.5.3 - Determinação do limite inferior de detecção para KIO_3

O limite de detecção foi calculado como sendo a concentração de iodato que injetada produz sinal analítico duas vezes superior ao desvio padrão do branco. O valor experimental obtido para o limite inferior de detecção foi de $0,01 \text{ mmol.L}^{-1}$, suficientemente baixo para efetuar as quantificações nas amostras de sais comerciais.

CAPÍTULO 4

4.1 - CONCLUSÕES

Através de estudos eletroquímicos realizados para a modificação do eletrodo de carbono vítreo por óxidos de molibdênio, observou-se uma forte dependência na formação e durabilidade do filme com o pH do meio, optando-se por trabalhar com o eletrodo em faixa de pH entre 2,5 e 3,0.

Análises microscópicas e espectrais de superfície indicaram a existência de núcleos preferenciais de deposição e conduziram à atribuição de uma fórmula mínima de $\text{MoO}_{2,78}$ para o material depositado. Sua permeabilidade física foi testada frente ao $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, não se observando praticamente nenhuma interferência na cinética de redução; tal fato indica que o filme é permeável ou transporta elétrons para que o processo de oxi-redução ocorra na superfície do eletrodo de trabalho.

Pelos resultados relacionados à redução eletroquímica do Mo(VI) em meio ácido, comprovou-se a formação de filme de óxidos reduzidos de molibdênio. Constatou-se que a redução de bromato é favorecida ao realizar-se experimentos eletroquímicos com o eletrodo modificado, fato este atribuído à atividade catalítica do filme no que concerne à transferência de elétrons para o substrato. Evidenciou-se que este papel catalítico é ainda mais efetivo ao empregar-se iodato como substrato, razão pela qual direcionou-se o projeto no sentido de investigar o papel catalítico do filme de molibdênio em soluções

ácidas contendo iodato. Avaliações cinéticas e mecanísticas, sobretudo com a utilização de sistema convectivo forçado por eletrodo rotativo, conduziram à elaboração da proposta de existência de duas espécies reduzidas de molibdênio, com diferentes atividades catalíticas frente a redução do iodato, formadas preferencialmente em pHs diferentes uma da outra e em equilíbrio dependente do regime temporal de formação de material na superfície do eletrodo. Como alternativa, pode-se entender o fenômeno com sendo o crescimento de filme na presença de iodato, gerando um aumento no sinal de corrente ao longo do tempo.

A acentuada atividade catalítica apresentada pelo filme na redução dos oxianions bromato e iodato permitiu a aplicação do eletrodo modificado como sensor para esses analitos em sistema em fluxo após a confecção de célula Wall-Jet. Utilizou-se degaseificador sob pressão reduzida observando-se diminuição no limite de detecção para os analitos quando o meio encontrava-se desaerado uma vez que o O_2 é eletroativo em $-0,6\text{ V}$.

O sinal analítico mostrou-se dependente do pH do fluxo transportador e das amostras de analito injetadas, bem como da espessura (ou da quantidade) de material existente na superfície do eletrodo. A curva analítica apresentou menor coeficiente linear (sinal referente ao branco ou linha base) para o eletrodo modificado pela aplicação de dez ciclos de potencial em solução de $Mo(VI)$ do que para o modificado por cinco ou por vinte ciclos. Do mesmo modo, a sensibilidade do método foi maior para dez ciclos de potencial.

A análise de amostras naturais de sal de cozinha apresentou valores percentagem em massa de KIO_3 / massa de sal bem superiores aos exigidos

pela legislação nacional. Contatos com a distribuidora de sal Campo Verde forneceram valores reais de adição de KIO_3 ao sal muito próximos dos obtidos pelas análises executadas neste trabalho. Os valores obtidos pelo método amperométrico, ora proposto, apresentam ótima concordância com o método volumétrico tradicional. Como vantagens da metodologia desenvolvida encontram-se o uso de menores massas amostrais de sal e a maior velocidade de análise.

Tentou-se analisar igualmente o teor de KBrO_3 em amostras naturais de farináceos. Todavia, testes qualitativos apontaram a presença de redutores em extratos ácidos de farinha e, portanto, a inexistência de KBrO_3 .

4.2 - PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando esclarecer com mais detalhes as características do filme, pretende-se efetuar experimentos espectroeletrocromicos para obter conclusões acerca da presença de fases com propriedades eletrocromicas e investigar o comportamento espectral por técnica Raman. Um aprimoramento dos resultados preliminarmente obtidos por RBS pode ser obtido analisando-se o filme desenvolvido em potencial de $-0,6V$, situação que melhor se aproxima da realidade de trabalho em que o eletrodo é mantido nas determinações analíticas de iodato.

No que diz respeito à cinética do processo de eletrodo, podem ser executados estudos que envolvam a rápida varredura de potencial em condições de intensa chegada de material com microeletrodos [54-57], com a intenção de minimizar os efeitos capacitivos de corrente e favorecer a chegada de material à superfície do eletrodo. Estudos relacionados à variação de temperatura [18] durante os processos de formação do filme são relevantes em função da provável existência de equilíbrio envolvendo diferentes fases depositadas no eletrodo e apresentam interesse com relação à sua influência em condições de intensa chegada de material ao eletrodo, com o uso de eletrodo rotativo.

Com relação ao emprego analítico, pretende-se utilizar o sensor amperométrico proposto neste trabalho [58, 59] na determinação de

nitrocompostos [33] e ampliar sua sensibilidade e potencialidade catalítica pela incorporação de partículas de platina no filme depositado eletroquimicamente [60], bem como compará-lo aos filmes preparados por sputtering.

Observada a dependência do potencial de redução do eletrodo modificado com a acidez das soluções de trabalho, pretende-se posteriormente realizar estudos sobre a viabilidade de utilização do eletrodo modificado como sensor potenciométrico para íons H^+ em condições químicas e instrumentais a serem testadas previamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Zak and T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 150, 645.
- [2] R.W. Murray, *Eletroanal. Chem.*, **1984**, 13, 191
- [3] J.A. Cox, R.K. Jaworski, P.J. Kulesza, *Electroanalysis*, **1991**, 3, 869.
- [4] L.R. Faulkner, *Electrochim. Acta.*, **1989**, 34, nº 12, 1699.
- [5] C. Giovedi, "Comportamento eletroquímico dos metais Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II) e Zn(II) na presença do ligante azoteto", 163 p., São Paulo, **1998** [Tese de doutoramento – Universidade de São Paulo – Professor orientador Roberto Tokoro]
- [6] R.W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, **1980**, 13, 135.
- [7] S. Badilescu, K. Boufker, P.V. Ashrit, F.E. Girouard and V.-V. Truong, *Appl. Spectrosc.*, **1993**, 47, 749.
- [8] B. Wang, S. Dong, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 370, 141.
- [9] S.I.C. de Torresi, A. Gorenstein, R.M. Torresi and M.V.Vázquez, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 318, 131.
- [10] P. Pichat, M. Mozzanega and C. Hoang-Van, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 467.
- [11] J.J. Birtill and P.G. Dickens, *Mat. Res. Bull.*, **1978**, 13, 311.
- [12] N. Kumagai, H. Kitamoto, M. Baba, S. Durand-Vidal, D. Devilliers, H. Groult, *J. App. Electrochem.*, **1998**, 28, 41.
- [13] C. Schlenker, Low-dimensional Properties of molybdenum Bronzes and oxides, Kluwer Academic Publishers.
- [14] P.J. Kulesza and L.R Faulkner, *Colloids and Surfaces*, **1989**, 41, 123.

- [15] P.J. Kulesza e L.R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4905.
- [16] B. Wang, S. Dong, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 379, 207.
- [17] I.M. Fitsev, V.F. Toropova, E.V. Romadanskaya and L.A. Anisimova, *J. Anal. Chem.*, **1999**, 54, nº 5, 446.
- [18] M. Bertotti, D. Pletcher, *Electroanalysis* **1996**, 8, No. 12.
- [19] Iodine Content of Food, Review of literature, **1825-1951**, 3-11.
- [20] A.H. Ensminger, M.E. Ensminger, J.E. Konlande, J.R.K. Robson, Foods & Nutrition Encyclopedia, 2nd Edition, v. 1.
- [21] A.H. Ensminger, M.E. Ensminger, J.E. Konlande, J.R.K. Robson, Foods & Nutrition Encyclopedia, 2nd Edition, v. 2.
- [22] W.H. Martindale, The Extra Pharmacopedia, **1993**, 1, 970.
- [23] The Merck Index, eleventh edition, **1989**, 793.
- [24] Manual "Material Safety Data Sheets (MSDS)", 1999, Utah's University.
- [25] *Boletim do Instituto Adolfo Lutz (BIAL)*, **1996**, ano 6, No. 1.
- [26] J. J. Cruywagen, A. G. Draaijer., *Polyhedron*, **1992**, 217, 305.
- [27] J. J. Cruywagen and H. F. De Wet, *Polyhedron*, **1988**, 547.
- [28] P. L. Brown, M. E. Shying and R. N. Sylva, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 2149.
- [29] K. H. Tytko, G. Baethe and J. J. Cruywagen, *Inorg. Chem.*, **1985**, 3132.
- [30] J. J. Cruywagen and B. B. Heyns, *Inorg. Chem.*, **1987**, 2569.
- [31] J. J. Cruywagen and A. G. Draaijer, *Polyhedron*, **1992**, 141.
- [32] Southampton Electrochemistry Group, Instrumental Methods in Electrochemistry. Ellis Horwood, New York, **1993**.

- [33] P.A. Spevack and N.S. McIntyre, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 11020.
- [34] M.H. Tabacniks, "Análise de filmes finos por PIXE e RBS", monografia do Instituto de Física – USP.
- [35] P. G. Dickens, J. J. Birtill e C. J. Wright, *J. Solid State Chem.*, **1979**, 28, 185.
- [36] A. M. O. Brett, C. M. A. Brett, *Electroquímica. Princípios, métodos e aplicações*. Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [37] L. Christie, A.M. Christie and C.A. Vincent, *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 2909.
- [38] M. Bertotti, D. Pletcher, *Química Nova*. **1998**, 21(2), 167.
- [34] R. M. Wightman., *Anal. Chem.*, **1981**, 53, 1125A.
- [39] B. Wang, X. Y. Li e S. Dong., *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 435, 23.
- [40] J. Ibanez and K. Rajeshwar, *Environmental Electrochemistry, Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*, Academic Press, **1997**.
- [41] J. Ruzicka and E.H. Hansen, "*Flow Injection Analysis*", **1981**, Wiley, New York
- [42] A. I. Vogel., *Química Analítica Quantitativa*, **1981**,. Editora Mestre Jou.
- [43] G. Medeiros, *Folha de São Paulo, opinião*, 23 de junho de **1998**, 3.
- [44] J. J. Pedrotti, L. Angnes, I. G. R. Gutz, *Anal. Chim. Acta*. **1994**, 298, 393.
- [45] J. Ruzicka, *Flow Injection Analysis*. **1991**, 62,
- [46] M. Ishidate Jr., *Food Chem. Toxicol.* **1984**, 22, 623.
- [47] A.M. Wifladt and W. Lund, *Talanta*, **1989**, 36, nº 3, 395.
- [48] D. Chakraborty and A.K. Das, *Talanta*, **1989**, 36, nº 6, 669.
- [49] L.R. Johnson and A.W. Alcock, *Cereal Chem.*, **1948**, 25, 266.

- [50] B.G. Osborne, *Analyst*, **1987**, 112, 137.
- [51] R. L. G. N. P. Silva, A. F de Oliveira e E. A. Neves., *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, N° 2, 171.
- [52] Medina-Escriche, A. Sevillano-Cabeza, M. Martín-Penella and M. Llobat-Estelles, *Analyst*, **1985**, 110, 1467.
- [53] F.G. Sánchez, A.N. Díaz and M.S. Navas, *Analyst*, **1989**, 114, 743.
- [54] M.S. Fleischmann, S. Pons, D. Rolinson and P. Schmidt. "Ultramicroelectrodes", Datatech Science, Morgantown, NC, **1987**.
- [55] R.M. Wightman and D.O. Wipf, *Electroanal. Chem.*, **1988**, 15, 267.
- [56] M.I. Montenegro, A.M. Queiros and J. Daschbach, "Microelectrodes – Principle and Applications", NATO ASI series, Reidel, Dordrecht, **1990**.
- [57] J.V. Macpherson, S. Marcar and P.R. Unwin, *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 2175.
- [58] L. Kosminsky and M. Bertotti, no prelo em *Electroanalysis*.
- [59] L. Kosminsky and M. Bertotti, no prelo em *J. Electroanal. Chem.*
- [60] V.N. Maistrenko, S.V. Sapel'nikova and F. Kh. Kudasheva, *J. Anal. Chem.*, 1999, 54(5), 434.