UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ELETRODOS MODIFICADOS PELA
CODEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA DE METAIS
E ÓXIDOS DE MOLIBDÊNIO: ESTRUTURA,
COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES.

LUIS KOSMINSKY
Tese de Doutorado

Prof. Dr. Mauro Bertotti
Orientador

São Paulo
2003

(Nota da BCQ: Não foi possível capturar fielmente a imagem das figuras desta tese)
Esta tese possui numeração incorreta

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005678

Ficha Catalográfica

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

K86el	<p>Kosminsky, Luis</p> <p>Eletrodos modificados pela codeposição eletroquímica de metais e óxidos de molibdênio : estrutura, composição e propriedades / Luis Kosminsky. -- São Paulo, 2003. 129p.</p> <p>Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Bertotti, Mauro</p> <p>1. Química eletroanalítica 2. Voltametria : Química analítica 3. Voltametria cíclica : Química analítica 4. Eletroanálise : Química I. T. II. Bertotti, Mauro, orientador.</p> <p>543.0871 CDD</p>
-------	--

“Eletrodos modificados pela codeposição eletroquímica de metais e óxidos de molibdênio: estrutura, composição e propriedades”

LUIS KOSMINSKY

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Química Analítica

Aprovado por:

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

Profa. Dra. SUSANA INÊS CORDOBA DE TORRESI
IQ – USP

Profa. Dra. SILVIA MARIA LEITE AGOSTINHO
IQ – USP

Prof. Dr. NELSON RAMOS STRADIOTTO
IQ – UNESP – Araraquara

Profa. Dra. MARIA VALNICE BOLDRIN ZANONI
IQ – UNESP – Araraquara

SÃO PAULO
23 DE OUTUBRO 2003.

Dedico este trabalho aos meus pais, Abraão e Maria Helena, e à minha irmã Luiza, por vivermos juntos tudo o que cabe a uma família biológica cujos membros se amam. Dedico-o ao Santo Padre, o Papa João Paulo II, por seu testemunho vivo de amor ao Cristo, orientador perseverante no discernimento sobre a vontade de Deus a respeito da família humana no nosso tempo. Dedico-o, também, aos Religiosos e Seminaristas da Congregação de Nossa Senhora de Sion, pela amizade e pelos alegres momentos de convivência com essa família religiosa.

Meu muito obrigado...

... a Deus pela Criação, Redenção e Santificação dos Homens e das Mulheres;

... ao Prof. Dr. Mauro Bertotti pela orientação científica e pela confiança depositada em minhas sugestões sobre procedimentos experimentais e interpretações de dados;

... ao Prof. Dr. Roberto Tokoro pelas nossas conversas sobre diversos assuntos;

... ao Prof. Dr. Manfredo H. Tabacniks e ao LAMFI pela realização dos trabalhos em RBS;

... à Profa. Dra. Márcia C. A. Fantini e ao LNLS pela realização dos trabalhos em SXS;

... ao Prof. Dr. Renato C. Matos pela realização dos trabalhos em eletrodos mistos contendo Pt e óxidos de molibdênio;

... à FAPESP pela bolsa de doutorado (projeto 99/00597-8);

... à Universidade de São Paulo pelo acolhimento no laboratório SEME do Instituto de Química e pela ajuda de custos na participação do Simpósio Internacional de Eletroquímica (ISE);

... aos atuais membros do laboratório SEME: Audrei, Denise, José Roberto, Marcelo, Thiago e Tiago, pelo coleguismo;

... aos funcionários da USP que colaboraram para a limpeza e a organização dos locais de trabalhos, de forma especial à Cristina e à Lúcia;

... a todos os professores que me deram aula desde meu Jardim da Infância até hoje, dos quais tenho, certamente, ainda que não conscientemente, alguma marca;

... aos motoristas e cobradores da linha 477U, que utilizei nos últimos 11 anos (desde o início de minha graduação) no trajeto Ipiranga - USP e vice-versa.

... ao Sr. ou à Sra. que lê estas palavras neste momento, por considerar minha tese útil em algum aspecto;

... a todos os que colaboraram direta ou indiretamente com a realização deste trabalho.

A Fé e a Razão constituem como que as duas asas pelas quais o espírito humano se eleva para a contemplação da verdade. Foi Deus quem colocou no coração do homem o desejo de conhecer a verdade e, em última análise, de O conhecer a Ele, para que, conhecendo-O e amando-O, possa chegar também à verdade plena sobre si próprio.

(João Paulo II, in Carta Apostólica Fides et Ratio, 1998)

A verdade não é algo que possuímos, mas uma pessoa por quem nos devemos deixar possuir.

(Card. Francis Arinze e Card. Jozef Tomko,
in Diálogo e Anúncio, 1991)

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	ii
PARTE 1 - INTRODUÇÃO	1
PARTE 2 - OBJETIVOS	9
PARTE 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	
i. Soluções e reagentes.....	10
ii. Equipamentos	11
iii. Tratamento de amostras	13
iv. Análise espectrofotométrica de nitrito	13
v. Algumas considerações sobre a técnica Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)	13
vi. Algumas considerações sobre a técnica Soft X-ray Spectroscopy (SXS)	15
vii. Algumas considerações sobre a técnica de Microscopia de Força Atômica (MFA)	16
PARTE 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	
i. Comportamento eletroquímico do Mo(VI) em solução, avaliado com sistema gerador / coletor	20
ii. Modificação do eletrodo de carbono vítreo pela deposição de óxidos de molibdênio	28
iii. Caracterização dos filmes modificadores do eletrodo	30
iii.i. Análise por técnica RBS da espessura e composição dos filmes eletroquimicamente depositados de óxidos de molibdênio com e sem intercalação de nanopartículas metálicas	31
iii.i.i. Análise da influência do número de ciclos voltamétricos em solução de Mo(VI) empregados na modificação do eletrodo	31
iii.i.ii. Influência da concentração de Cu(II) em solução na codeposição com o filme de óxidos de Mo	34
iii.i.iii. Avaliação por RBS do eletrodo misto de Pt e óxidos de molibdênio	36
iii.ii. Estudos sobre a estrutura do filme de óxidos de molibdênio com ou sem codeposição de metais por técnica sxs	39

iii.ii.i. Caracterização estrutural do eletrodo modificado por óxidos de molibdênio	40
iii.ii.ii Influência da codeposição de metais a partir de soluções com concentração cem vezes menores em cátions dos metais que em Mo(VI)	42
iii.ii.iii. Influência da codeposição de metais a partir de soluções com concentração dez vezes menores em cátions dos metais que em Mo(VI)	44
iii.ii.iv. Influência da codeposição de metais a partir de soluções com concentração em cátions dos metais iguais à de Mo(VI)	45
iii.ii.v. Caracterização dos metais codepositados com os óxidos de molibdênio no eletrodo modificado	48
iii.ii.v.i. Caracterização do Paládio codepositado com os óxidos de molibdênio	49
iii.ii.v.ii. Caracterização da Platina codepositada com os óxidos de molibdênio	50
iii.ii.v.iii. Caracterização do Ródio codepositado com os óxidos de molibdênio	51
iii.iii. Estudos preliminares sobre a topografia dos eletrodos modificados por óxidos de molibdênio	53
iv. Estudos sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo modificado	55
iv.i. Comportamento eletroquímico em potenciais positivos do eletrodo modificado	55
iv.i.i. Estudos envolvendo o íon NO_2^-	55
iv.i.ii. Estudos envolvendo a molécula de NO	66
iv.ii. Comportamento eletroquímico dos eletrodos mistos de metais e óxidos de molibdênio	71
iv.ii.i. Modificação do eletrodo de carbono vítreo com filme misto de óxidos de molibdênio e paládio. Estudos frente à redução de iodato	71
iv.ii.ii. Modificação do eletrodo de carbono vítreo com filme misto de platina e óxidos de molibdênio	78
iv.ii.ii.i. Estudos frente à oxidação de H_2O_2	78
iv.ii.ii.ii. Otimização do sistema	82
iv.ii.iii. Análise comparativa do comportamento eletroquímico dos eletrodos mistos frente a alguns analitos	86
iv.ii.iii.i. Estudos sobre a oxidação de nitrito em eletrodos modificados com óxidos de molibdênio com ou sem a codeposição de metais	87
iv.ii.iii.ii. Estudos sobre a redução de iodato em eletrodos modificados com óxidos de molibdênio com ou sem a codeposição de metais	89
iv.ii.iii.iii. Estudos sobre a oxidação de etanol em eletrodos modificados com óxidos de molibdênio com ou sem a codeposição de metais	91

v. Estudos preliminares para desenvolvimento de sensores eletroquímicos com o eletrodo de carbono vítreo modificado por polioxomolibdato ($\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$)	97
v.i. Modificação do Eletrodo de Carbono Vítreo	97
v.ii. Estudo sobre as propriedades eletrocatalíticas do Filme Misto	100
vi. Outros estudos envolvendo os eletrodos modificados	109
vi.i. Uso de microeletrodos de ouro modificados pelo filme misto na redução de H_2O_2	109
vi.ii. Imobilização do complexo <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})\text{SO}_4]^{+3}$ sobre a superfície de carbono vítreo pelo filme de óxidos de molibdênio	113
PARTE 5 - CONCLUSÕES	115
PARTE 6 - BIBLIOGRAFIA	119
Curriculum Vitæ	124

RESUMO

Filmes de óxidos de molibdênio, com ou sem a inclusão de metais, foram eletroquimicamente depositados sobre eletrodos de carbono vítreo em solução de Mo(VI) com pH ajustado em 2,5 ou 3,0. Estes filmes foram caracterizados por Soft X-ray Spectroscopy (SXS), X-ray Diffraction (XRD) e Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS). A coordenação local dos sítios de Mo foram analisadas. As configurações estruturais locais do Mo foram avaliadas quando diferentes números de ciclos de potencial foram empregados na modificação da superfície do eletrodo. Alguns metais (Pt, Pd, Rh e Cu) foram codepositados com as espécies de Mo e seu efeito nos materiais obtidos foi investigado. O grau de ocupação do orbital 4d do Mo foi examinado como um indicador da existência de interações entre o Mo e o metal codepositado. A incorporação de Pt no filme de óxidos na superfície de um eletrodo de ouro foi caracterizada por espectroscopia PIXE.

O eletrodo modificado por óxidos de molibdênio foi estudado em faixas de potencial positivas frente à oxidação de nitrito (NO_2^-) e de óxido nítrico (NO). A relação entre a porosidade do filme e a presença de água em seus interstícios foi examinada e a capacidade de retenção de NO e NO_2 foi também investigada. O eletrodo modificado foi usado como um sensor amperométrico em um sistema de injeção em fluxo (FLA) e o método foi empregado na determinação de nitrito em amostras de lingüiça. A oxidação de H_2O_2 foi investigada em superfície recoberta por filme de óxidos de Mo com Pt codepositada. O efeito do pH, do potencial e do tempo de pré-redução do filme de Pt e MoO_x foi discutida. O comportamento eletroquímico dos filmes codepositados de Rh, Pd, Pt ou Cu e MoO_x foi caracterizados comparativamente pela redução do iodato e pela oxidação do nitrito e do etanol nestes substratos. $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ foi empregado para preparar filmes contendo molibdênio e sua resposta eletroquímica foi comparada com as obtidas com o filme depositado por procedimento usual. O filme de óxidos de molibdênio foi usado com sucesso na imobilização de um complexo de Ru(III) na superfície de carbono vítreo.

ABSTRACT

Molybdenum oxide films with and without metal inclusion were electrochemically deposited on glassy carbon electrodes from Mo(VI) solutions at pH 2.5 or pH 3.0. These films were characterized by Soft X-ray Spectroscopy (SXS), X-ray Diffraction (XRD) and Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS). The local coordination of Mo sites was analyzed. The Mo local structure configurations were evaluated when different number of potential cycles were employed in the modification of the electrode surface. Some metals (Pt, Pd, Rh and Cu) were codeposited with the Mo species and their effect on the obtained material was investigated. The occupancy level of the 4d orbital of Mo was examined as an indicator of interactions between Mo and codeposited metals. The incorporation of Pt in the oxide film at a gold electrode surface was characterized by PIXE spectroscopy.

The electrode modified by molybdenum oxides was studied at positive potential ranges for the oxidation of nitrite (NO_2^-) and nitric oxide (NO). The relationship between the porosity of the film and its water content was examined and the entrapment of NO and NO_2 was also investigated. The modified electrode was used as an amperometric sensor in a flow injection configuration and the method was employed in the determination of nitrite in sausage samples. The oxidation of H_2O_2 was investigated at surfaces covered by the Mo film with codeposited Pt. The effect of pH and potential and time of pre-reduction on the response of the film with Pt was discussed. The electrochemical behaviour of codeposited films of Rh, Pd, Pt or Cu and MoO_x was characterized comparatively for the reduction of iodate and the oxidation of nitrite and ethanol. $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ was also employed to prepare films containing molybdenum and their electrochemical responses were compared with those obtained by using the film electrodeposited by the usual procedure. The molybdenum oxide film was successfully used for the immobilization of Ru(III) complex at glassy carbon surfaces.

O molibdênio é um dos elementos mais empregados no desenvolvimento de catalisadores pois, sendo um metal de transição, apresenta sua camada eletrônica interna incompleta, o que lhe proporciona atuação catalítica [1]. No Mo, as transições eletrônicas ocorrem com relativa facilidade, permitindo contínuas alterações em seus estados de oxidação (sobretudo 0, 4+, 5+ e 6+), caracterizando-o como um bom doador ou aceptor de elétrons. Isso possibilita a existência de uma variedade de compostos nos diversos estados de valência, com diferentes seletividade e sensibilidade [1]. Comercialmente, sua utilização se dá nas reações catalisadas de: oxidação, hidrogenação, desidrogenação, isomerização, ciclização, cloração e condensações orgânicas [1].

O molibdênio possui um papel importante em mais de 30 enzimas, com relevância ambiental, agrônômica e de saúde [2]. A maioria dessas enzimas está envolvida em reações de transferência de átomos de oxigênio e de elétrons, algumas dependentes de um cofator bioquímico de molibdênio (Moco) [2]. O Mo é um elemento chave para os seres humanos e sua deficiência ou excesso podem causar danos à saúde. Sua concentração normal no sangue é ao redor de $0.05 \mu\text{g.L}^{-1}$ e uma dieta diária contendo de 14 a 250 μg desse elemento é recomendada para crianças e adultos, respectivamente [3]. Mo(VI) está presente em vegetais em concentrações baixas, mas mensuráveis [4], e é, por vezes, adicionado a vinhos para favorecer a atuação da enzima humana sulfito-oxidase na oxidação do SO_3^{2-} empregado comercialmente pela indústria vinícola como preservante [5].

Alguns aços e ligas especiais apresentam Mo em sua composição com a finalidade de aumentar a resistência à deformação por calor e à corrosão em solução, uma vez que o material se torna mais refratário e apresenta maiores coeficientes de elasticidade e resistência a cisalhamento [6].

Graças a esses importantes aspectos da química do Mo, a determinação do Mo(VI), que é a espécie mais comum de molibdênio presente em alimentos e amostras biológicas e metalúrgicas, tem mostrado interesse crescente para a sociedade química [6].

No corrente ano, apenas até julho, 58 artigos foram publicados em revistas indexadas, presentes no *Web of Science*, envolvendo estudos ou aplicações de óxidos de molibdênio, conjugados ou não com outros substratos, demonstrando o largo interesse científico também no conhecimento e utilização desse material.

Espécies aquosas de Mo(VI) apresentam uma química complexa como consequência de diversos equilíbrios de protonação e polimerização, dependentes das condições experimentais, como pH e concentração total do elemento [7-8]. Estudos potenciométricos e espectrofotométricos foram empregados com sucesso na caracterização de diversos íons passíveis de ocorrerem simultaneamente em solução, tais como HMoO_4^- , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$, $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$ e $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ [9].

O aumento da força iônica do meio, gerado por eletrólitos suportes de diferentes naturezas, atua sobre os equilíbrios de Mo(VI) em solução aquosa conduzindo a uma elevação na presença de polímeros, equivalente ao aumento da concentração de Mo(VI). Tal fato foi explicado como decorrente do decréscimo da atividade da água no meio, pois esta é utilizada também para solvatar os íons do eletrólito suporte, favorecendo os equilíbrios de condensação [7].

Cruywagen e Wet mostraram que o Mo(VI) em solução é fortemente adsorvido por carvão ativo na faixa de pH compreendida entre 1,0 e 5,0, formando diferentes estruturas, e que ligações por pontes de oxigênio podem associar monômeros contendo Mo em longas cadeias [10]. Juntamente com Draaijer, o primeiro autor realizou trabalhos para direcionar a formação de espécies de Mo(VI), eletricamente neutras em solução, com o intuito de extraí-las com solvente orgânico de tris-n-butil fosfato (TBP), caracterizando-as posteriormente por espectrofotometria [8].

Mo(VI) é também reconhecidamente capaz de catalisar a oxidação química do iodeto por peróxido de hidrogênio [11], conforme a seguinte equação:

Cálculos ab initio sobre os catalisadores de óxidos de molibdênio, na presença ou na ausência de metais codepositados, apresentaram clusters representativos da atividade catalítica dos sítios de óxidos dos molibdênio empregados na oxidação seletiva de hidrocarbonetos [12]. No intuito de fornecer informações de modelagem sobre a superfície de materiais compostos por óxidos de Mo e outros metais, a ativação da ligação Mo=O por interação com metais vicinais foi estudada. A análise das distâncias de ligações e dos preenchimentos orbitais mostrou que a ligação Mo=O pode ser ativada por unidades metálicas ou óxidas vizinhas, se o nível HOMO dessas unidades for energeticamente próximo ao orbital π^* da ligação Mo=O [12]. Este efeito não é dependente apenas da natureza do metal e do número de átomos de oxigênio vizinhos, mas também da posição do metal em relação aos oxigênios, isto é, da distância entre o metal e o molibdênio. Com isso, concluiu-se que a

codeposição de diferentes metais nos catalisadores de óxidos de molibdênio, além de ser importante fator de alteração da geometria molecular da superfície, também gera um mecanismo indireto de ativação e desativação dos sítios catalíticos via elementos estruturais vicinais [12].

Pelo método *ab initio* da teoria de densidade funcional (DFT-LCGTO), Michalak e colaboradores [13] concluíram que os compostos MoO_x apresentam natureza iônica, com oxigênios não equivalentes em suas estruturas. As interações com as vizinhanças ocorrem por ligações duplas do centro de Mo e a formação de ligações dos oxigênios com hidrogênios apresentam caráter tanto iônico quanto covalente. A dessorção de hidroxilas e, portanto, a transferência de átomos de oxigênio é facilitada em pontos específicos dos sítios dos óxidos [13].

A deposição de espécies de molibdênio sobre superfícies sólidas por adsorção em solução [10,14], CVD [15], sol-gel [16,17] ou técnicas eletroquímicas [18] produz óxidos não estequiométricos (representados por MoO_{3-x}) ou bronzes (H_xMoO_3). A intercalação de prótons ou cátions de metais alcalinos nos interstícios desses óxidos ocorre como forma de compensação de cargas, quando da polarização de superfície [19], gerando mudanças estruturais [20] e efeito eletrocromático [21-23]. Por testes preliminares em XANES, duas fases principais foram caracterizadas nos filmes de óxidos de molibdênio: MoO_2 , em filmes mais reduzidos, e MoO_3 , em filmes mais oxidados [24]. A transição química entre estas fases foi avaliada por Neutron Powder Diffraction, durante a redução de MoO_3 por H_2 a 550 °C [25]. Observou-se a existência inicialmente de maior quantidade de MoO_2 que do intermediário Mo_4O_{11} , posterior enriquecimento nesse intermediário e, finalmente, nova formação de MoO_2 , porém com parâmetros de célula unitária alterados [25], concluindo-se que, ao menos quimicamente, a transição entre o MoO_3 e o MoO_2 pode ser direta, gerando um produto intermediário, ou indireta, gerando um produto diferente.

Mudanças na composição dos filmes são correlacionadas com os comportamentos eletroquímicos quando os óxidos de Mo atuam como catalisadores ou mediadores em reações químicas. Por exemplo, conjugando diversas técnicas, Mestl e colaboradores [26] investigaram a influência da estrutura e da composição dos óxidos de molibdênio em suas atividades catalíticas. Estes demonstraram que deficiências de átomos de oxigênio induzidas no âmago dos óxidos de molibdênio, alterando-os de MoO_3 para MoO_2 podem ser conseguidas por técnicas térmicas. Óxidos, compostos por espécies bem caracterizadas de Mo (IV, V e VI) apresentaram diferentes comportamentos redox ou diferentes processos de

transferência eletrônica [26].

Quimicamente, foi possível preparar compostos com Mo nos estados de oxidação mencionados acima, controlando-se, sob fluxo de implantação de oxigênio iônico ou radicalar, a quantidade de oxigênio incorporada em um substrato metálico. Filmes finos de MoO_x depositados por sputtering sob baixos fluxos de oxigênio apresentavam-se predominantemente azuis, enquanto em altos fluxos de oxigênio apresentavam-se predominantemente transparentes [27-28]. Também o potencial de intercalação de Li^+ variou de 2,8 eV para 3,2 eV com baixo e alto fluxo de oxigênio, respectivamente [27], demonstrando a possibilidade de formação de diferentes espécies com atividades distintas, pela alteração de condições químicas na preparação dos óxidos [27]. Pelo controle de parâmetros na modificação de superfícies, Rauschenbach et al. detectaram, por XRD, uma fase de óxido de molibdênio $\delta\text{-MoO}_2$ [29], previamente ao recobrimento da superfície por uma camada de óxido amorfa, diferentemente de Khawaja et al., que obtiveram somente fases amorfas com a alteração das espessuras do filme na modificação com MoO_x [30].

Sítios presentes nos óxidos têm a habilidade de promover interações diretas com alguns analitos, como oxianions, uma vez que estes são capazes de transferir átomos de oxigênio para os analitos simultaneamente à ocorrência do processo de transferência eletrônica [31]. A atividade catalítica pode ser acentuada pela codeposição de outros óxidos metálicos, como de vanádio, de tungstênio e nióbio [32-33], ou centros metálicos, como de Pt [14,34]. Ioroi et al. relataram que a inserção de platina foi responsável por uma diminuição na cristalinidade dos óxidos depositados e por alterações em seus parâmetros dimensionais de célula unitária (lattice parameters) [14].

A estrutura local de materiais imobilizados em superfície também é influenciada pela composição, estrutura e morfologia do substrato de que a superfície é formada. Trabalhando com diferentes substratos, como SiO_2 e TiO_2 como matrizes, para a deposição de óxidos de molibdênio, Oyama et al. reportaram a existência de diferentes simetrias de coordenação dos óxidos de molibdênio, tais como tetraedros isolados ou uma mistura de tetraedros e octaedros distorcidos [35]. A formação ordenada de nanopartículas de óxidos de molibdênio em superfícies orientadas é outro importante ponto para estudos sobre o efeito de vacâncias de oxigênio (O) nos filmes sobre suas propriedades químicas [36], gerando deformações estruturais por interação com os oxigênios dos óxidos que compõem o substrato. Substratos mistos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, quando modificados pela deposição de óxidos de molibdênio, tiveram suas superfícies enriquecidas com polimolibdatos nos casos de substratos com maiores teores

de alumina e enriquecidas em heteropolimolibdato - $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ - em amostras com elevados teores de sílica [37]. Fases discretas de poliedros de MoO_4 ou cristalinas de MoO_3 também foram percebidas em substratos de Al_2O_3 , dependendo da quantidade de material depositada [38].

A codeposição de nanopartículas de metais, nos interstícios dos óxidos, afeta a atividade desses modificadores de eletrodo como catalisadores ou mediadores em algumas reações. Tal fato é atribuído a alterações nas organizações estruturais dos óxidos, próximas aos centros metálicos, com modificação da coordenação do Mo, formando sítios mais ativos frente a determinados analitos. Nestes centros ocorrem mudanças no estado de oxidação do Mo, com a intercalação de átomos de hidrogênio, gerando bronzes por efeito "spillover" [39]. Outra possível justificativa para a acentuação dos processos eletroquímicos em alguns filmes mistos é a facilitação da transferência eletrônica através dos sítios metálicos, gerando filmes mais condutores [40].

Estudos eletrocromáticos mostraram que a codeposição de óxidos de Co, Cr, Fe, Ni, W ou Zn em filmes de MoO_x é altamente influenciada pela janela de potencial empregada na formação do filme fino, variando a razão entre os teores dos metais e do Mo, bem como sua faixa de atividade espectral [41].

A codeposição de óxidos de Mo e W gerou uma espécie com maior atividade fotocatalítica, com elevada dependência da composição percentual do filme [42]. A composição, por sua vez, foi afetada pela natureza do eletrólito suporte mas, estranhamente, não pelo potencial de deposição [42].

Fielicke e Rademann [43] estudaram clusters de óxidos de bismuto dopados com óxidos de molibdênio como catalisadores para reações de eteno. Estes observaram que a acentuada reatividade dos óxidos de bismuto ($\text{Bi}_6\text{O}_9^{7-}$) varia muito pouco com a adição de unidades de MoO_3 , fornecendo evidências sobre a independência da atuação dos diferentes centros de óxidos metálicos nesses clusters específicos [43]. Isso indica que os diferentes componentes de um filme misto podem ter ação independente um do outro.

Mudanças na atividade catalítica de óxidos mistos de molibdênio e manganês (Mo-MnO), após a calcinação, foram atribuídas à formação de lacunas de oxigênios na cela unitária, produzindo espécies de Mo(V) [44]. O material assim gerado apresenta possibilidade de moldagem química, conduzindo a diferentes arquiteturas moleculares. Estes clusters de polioxomolibdatos foram também empregados na construção de compósitos sólidos, os quais atuam como "tijolos de construção", conferindo algumas estruturas e propriedades

específicas, dependentes da sua forma de deposição e da aplicação de técnicas de cristalização hidrotérmicas [44]. Na presença de compostos orgânicos, o uso destes blocos demonstrou ser uma técnica versátil para a síntese de novos materiais com uma grande variedade arquitetônica-estrutural. Utilizando-se ligantes coordenados, como o cobre-organonitrogenado, foi possível imprimir informações na microestrutura inorgânica do material sintetizado [45].

Outros estudos com a codeposição de óxidos mistos de manganês e molibdênio comprovaram a existência de uma fase nanocristalina de $\gamma\text{-MnO}_2$, com Mn e Mo nos estados de oxidação 4+ e 6+, respectivamente [46]. O eletrodo assim modificado apresentou atividade eletrocatalítica para a eletrólise de água do mar, com 100% de eficiência para a liberação de oxigênio, diminuindo a formação de cloro a índices indetectáveis [46].

Ioroi e colaboradores [14] obtiveram um filme de Pt e MoO_x , com todas as fases amorfas, mais ativo que o filme misto PtRu(1:1) frente à oxidação de CO. Codepositando o mesmo metal, Cabrera e colaboradores [47] constataram que as nanopartículas metálicas estão uniformemente dispersas no interstício dos óxidos, e que o molibdênio apresenta-se com número de oxidação 4+, 5+ e 6+.

A atividade catalítica do filme misto de Pt e óxidos de Mo frente à oxidação de metanol é bastante intensificada, em relação ao eletrodo de Pt [48]. Tal fato foi mecanisticamente justificado como efeito do envolvimento do par Mo(VI)/Mo(IV) nos óxidos de valência mista e do envolvimento do próton por "spillover" no metal [48].

A modificação de superfícies por técnica sol-gel com óxidos de molibdênio pode ser realizada com o sol de acetilacetato empregando o sistema $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3/\text{MoO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$. O gel é preparado pela adição de NH_3 ao sol [49]. As alterações no material para aumentar sua atividade catalítica dependem de posteriores aquecimentos severos [49]. A técnica mais empregada no crescimento de filmes de óxidos de molibdênio é a CVD. Contudo, este procedimento requer tratamentos térmicos e pressões, por vezes, elevadas. Nessas condições experimentais, propriedades físicas dos filmes são significativamente alteradas e uma diminuição em sua resistividade é observada [50], geralmente transformando todo o material em espécies mais oxidadas. Por outro lado, procedimentos eletroquímicos são vantajosos, uma vez que são simples e permitem um controle fino da espessura de material depositado. Além disso, a codeposição de metais pode ser realizada em um processo contínuo, permitindo uma distribuição uniforme no ângulo do filme.

Estudos na região do infravermelho mostraram que as ligações Mo=O são suprimidas na fase gel em processos de secagem. Ainda assim, as espécies de MoO_x geradas com técnica sol-gel se mantêm ativas para a intercalação de Li⁺ [51]. Ligações do tipo Mo-O-Mo também são percebidas e diferentes cargas locais podem existir no âmago dos filmes, como decorrência de efeito indutivos e de doação/acepção de elétrons por substituintes orgânicos associados ao óxidos de Mo [51].

Takashi et. al. alteraram a área superficial de filmes de óxidos de Mo, na presença de Pt, pela redução química dos óxidos com H₂ a 673 K [52]. O aumento da área foi atribuído à formação de bronzes do tipo H_xMoO₃, muito mais ativos na isomerização de pentano que os óxidos [52].

As propriedades físicas de filmes de óxidos de Mo produzidos por técnica de evaporação são bastante dependentes da temperatura atingida pelo substrato na modificação. A resistividade do material diminui com o aumento da temperatura do substrato na faixa de 1x10¹⁰ a 5x10⁴ Ohm.cm [53]. Filmes preparados entre 50 e 200°C apresentaram-se amorfos, enquanto os preparados entre 320 e 400°C foram policristalinos. Também a atividade espectral dos filmes foi influenciada, analogamente à sua resistividade [53].

Wang e Dong, trabalhando com microeletrodos de fibra de carbono, concluíram que a deposição eletroquímica de óxidos de molibdênio é dependente do tratamento da superfície. A anodização dos microeletrodos resultou em uma intensificação da quantidade de grupos funcionais em superfície, afetando a velocidade de deposição dos óxidos de Mo, intensificando os sinais de corrente nos voltamogramas cíclicos da deposição e gerando um filme com maior reversibilidade eletroquímica [54].

A existência de diferentes espécies em solução, como função da acidez e da concentração de Mo(VI) no meio, também afeta a eletrodeposição dos óxidos [55]. Os valores ótimos de pH para a deposição e a estabilização dos filmes estão compreendidos entre 2,5 e 3,0 [55]. A atividade eletrocatalítica do eletrodo modificado também é influenciada pela natureza do filme como função do pH de deposição [55].

Diferentes comportamentos eletroquímicos de espécies eletroativas em superfícies condutoras são obtidos nas superfícies modificadas por MoO_x. Segundo Dong et. al., dois mecanismos principais podem ser constatados: (i) para espécies com potencial formal mais positivo que ~ 0 V, a redução do filme se comporta como uma chave de controle, do tipo liga-desliga, da transferência eletrônica com a espécie presente em solução, requerendo maior sobretensão para permitir a ocorrência de corrente faradaica [56]. Formam-se espécies

compactas com ligações tridimensionais fortes [57]; (ii) espécies com potencial formal mais negativo que -0,2 V são reversíveis na superfície modificada. A explicação para esta diferença é atribuída à estrutura do filme. Quando o MoO_x está oxidado, o baixo grau de hidratação causa dificuldade de penetração de prótons e de transporte iônico no interior do filme. Como consequência, há uma alta resistência na interface óxido/eletrólito, resultando no bloqueio dos processos eletroquímicos. Porém, quando o MoO_x está reduzido, elétrons são injetados no filme e prótons o penetram para compensar a carga, o que converte o material em uma estrutura mais porosa. Assim, as espécies eletroativas podem penetrar no filme e sofrer processos eletroquímicos com a reversão da polarização da superfície [56].

Diversos estudos já foram realizados sobre os processos catalisados pelos óxidos de molibdênio com ou sem a codeposição de metais em seus interstícios. A título de exemplo, vale mencionar um caso de cada tipo de sensor, a fim de se conhecer seus mecanismos mais gerais.

As superfícies modificadas com MoO_x possuem atividade catalítica frente a reações catódicas de íons oxigenados, altamente irreversíveis, nas quais o teor de átomos de oxigênio nos produtos é menor que nos reagentes [19]. Algumas propostas de mecanismos de reação envolvem a formação de um intermediário, pela ligação entre o orbital 2p do oxigênio do oxiânion (clorato ou bromato) e o orbital vacante do molibdênio [19]:

O passo lento da reação envolveria a transferência de um átomo de oxigênio do oxiânion para o centro dos óxidos de molibdênio não estequiométricos, gerando MoO_3 e ClO_2 ou BrO_2 [19]. Na reação com iodato, diferentemente, observou-se a transferência de mais de um átomo de oxigênio por íon oxigenado, apresentando, como produto final da redução a espécie I^- [58].

Outro exemplo é a isomerização do heptano, fortemente aumentada pela codeposição de Pd em filmes de óxidos de Mo. Esse efeito é atribuído ao aumento da área superficial, à formação de bronzes por efeito spillover e à ativação do filme por nanopartículas metálicas de Pd que agem como centros doadores de elétrons e permitem interações químicas com o heptano [59].

PARTE 2

OBJETIVOS

O presente trabalho visa ser uma contribuição na área de estudos sobre molibdênio, sobretudo no que tange ao comportamento e caracterização de sua forma óxida como modificador de eletrodos sólidos.

Dentre as diversas maneiras possíveis de modificar eletrodos pela deposição de óxidos de molibdênio, concentra-se na avaliação das características do eletrodo de carbono vítreo modificado eletroquimicamente, pela ciclagem sucessiva de potencial em solução contendo Mo(VI). Pretende-se também apresentar um trabalho sistemático para avaliação da interferência gerada pela codeposição de alguns metais com os óxidos de molibdênio, em suas estruturas, composições e propriedades eletroquímicas.

Para tanto, pretende-se correlacionar a avaliação morfológico-estrutural dos filmes obtidos, realizada por técnicas espectrais e microscópicas, com estudos sobre sua composição, realizados por técnicas espectroscópicas.

Deseja-se, também, empregar os eletrodos modificados por óxidos de Mo, com ou sem a codeposição de metais, como sensores em procedimentos analíticos, incrementando-lhes a sensibilidade e a seletividade de análise.

Por fim, pretende-se correlacionar os efeitos sobre as estruturas dos óxidos de molibdênio, gerados pela codeposição de metais, com suas atividades eletroquímicas frente a alguns analitos comuns, comparando as potencialidades de emprego de cada sensor desenvolvido.

PARTE 3

MATERIAIS E MÉTODOS

i. Soluções e reagentes

A solução estoque de Na_2MoO_4 , aproximadamente 10 mmol.L^{-1} em Mo(VI), foi preparada pela dissolução direta da massa de sal Merck em água desionizada suficiente. Ao se repor a solução estoque, um período de, no mínimo, dez dias sem utilização foi necessário para estabilizar o sinal eletroquímico dela proveniente [10]. As soluções recém preparadas pela dissolução do sal não apresentaram sinais eletroquímicos característicos da presença de Mo(VI). As soluções de trabalho foram preparadas por diluição diária da solução e borbulhadas com Argônio por vinte minutos previamente aos experimentos.

As soluções de NO_2^- (sal Merck) foram preparadas a partir da diluição de solução estoque diariamente preparada 100 mmol.L^{-1} em água desionizada, utilizando-se micropipetas disponíveis no laboratório.

Os valores de pH 3,0, 4,7, 7,4 e 9,1 foram ajustados nos seguintes sistemas, respectivamente: Na_2SO_4 (50 mmol.L^{-1}) / H_2SO_4 ; HAc / Ac^- ; PO_4^{3-} / HPO_4^{2-} e NH_4^+ / NH_4OH .

A sulfanilamida utilizada para os testes espectrofotométricos com nitrito é da marca Merck e a acetonitrila, empregada como solvente orgânico para realização de experimentos em meio aprótico, é produzida pela Fisher Scientific.

As soluções de IO_3^- (sal Merck) foram preparadas a partir da diluição de solução estoque (100 mmol.L^{-1} em água desionizada).

A solução estoque de $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ foi preparada dissolvendo-se 1,315 g de MoO_3 em água com 2 g de NaOH , transferindo-se a solução resultante para um balão de 500 mL e diluindo-se com água até 250 mL. A solução foi acidificada com 5 mL de H_2SO_4 (1:1) e, posteriormente, o balão foi preenchido até 500 mL e homogeneizado. Finalmente, obtém-se uma solução ácida contendo Mo(VI) $2,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, que pode ser estocada por até duas semanas.

Uma solução estoque de Pt(IV) $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada a partir do sal K_2PtCl_6 , e de Pt(II) $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a partir de PtCl_2 , ambas em pH = 1, ajustado com HCl.

O ácido ascórbico e a dopamina foram obtidos da Sigma (Milwaukee, USA) e o peróxido de hidrogênio, o óxido de molibdênio (VI) e o sulfato de sódio foram obtidos da Merck (Darmstadt, Germany).

O tampão PBS, pH ~7,4 foi preparado a partir dos sais $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e KH_2PO_4 , e

o complexo de rutênio *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)SO₄]⁺³ foi fornecido pelo grupo de pesquisa do Professor Douglas Wagner Franco, do IQ - São Carlos.

As soluções estoques de Cu(II) $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, foram obtidas a partir do sal CuSO₄ P.A., pela dissolução em água desionizada.

As soluções estoques de Pt(II), Rh (II) e Pd(II), $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, foram preparadas a partir dos respectivos cloretos dissolvidos em solução de HCl $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

Todas as demais soluções foram preparadas momentos antes de seus usos com sais Merck e a água desionizada.

A água desionizada empregada no preparo das soluções foi obtida em sistema de purificação Nanopure Infinity (Barnstead).

A atmosfera saturada em NO_{2(g)} empregada, foi gerada no interior de um dessecador pela reação entre raspas de Cu metálico e HNO₃ concentrado, na presença de oxigênio.

O NO_(g) utilizado foi adquirido em cilindros pequenos da White Martins. Como a célula eletroquímica precisava estar bem vedada para impedir a entrada de oxigênio, o que acarretaria a formação de NO_{2(g)} e nitrito, o eletrodo de trabalho foi colado a ela antes de iniciar-se o processo de borbulhamento de NO e previamente desoxigenado por fluxo de argônio.

ii. Equipamentos

A correção de pH das soluções de trabalho, quando necessária, foi feita por adição de H₂SO₄ 1 mol.L^{-1} ou NaOH 2 mol.L^{-1} , e os valores lidos em potenciômetro tipo 713 da Metrohm.

Quando necessário, o eletrodo modificado foi seco em dessecador com sílica e sob pressão reduzida, obtida empregando-se bomba de vácuo TE 058 produzida pela Tecnal.

As atividades eletroquímicas foram desenvolvidas em uma célula eletroquímica convencional de 50 mL, à temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$), empregando-se potenciostato modelo 273-A da EG&G Princeton Applied Research.

Utilizou-se o bipotenciostato modelo AFCBP1 produzido pela Pine. Empregou-se módulo para rotação do eletrodo AFMT29T S/N 8468, com eletrodos de carbono vítreo com os seguintes raios especificados pelo fabricante: $r_{\text{disco}} = 0,56134 \text{ cm}$; $r_{\text{anel interno}} = 0,62484 \text{ cm}$ e $r_{\text{anel externo}} = 0,79248 \text{ cm}$.

Os eletrodos de carbono vítreo são produzidos pela Metrohm com diâmetros geométricos de 2 mm (para os estudos com NO_2^-) ou de 3 mm (para os estudos com NO). Nos trabalhos sobre a oxidação de H_2O_2 , utilizou-se eletrodo de disco de ouro de 3 mm de diâmetro como trabalho. Os eletrodos foram polidos em alumina de 1 μm de diâmetro, lavados com jato de água de torneira e posterior jato com água destilada. Como auxiliar, empregou-se eletrodo de fio de Pt e como referência $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl}_{(\text{sat.})}$.

Para os estudos de superfície, empregaram-se eletrodos de placa de carbono vítreo, provenientes de cortes de uma placa de 50 mm X 50 mm, Alfa Aesar.

Para os experimentos em fluxo, utilizou-se bomba peristáltica Ismatec ISM-828 e célula eletroquímica wall-jet, confeccionada em acrílico e cedida pelo prof. Dr. Lúcio Angnes. Os experimentos espectrofotométricos para comparação com o método FIA foram realizados em aparelho Beckman DU-70.

O agitador magnético modelo 752 foi fabricado pela Fisatom.

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), tendo sido empregado o de 170° . 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, em colaboração com o Prof. Manfredo Tabacniks.

As medidas de absorção de raios X, na borda L do Mo (≈ 2.5 keV), L do Rh (≈ 3.0 keV), L do Pd (≈ 3.15 keV) e M da Pt (≈ 2.65 keV) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas, na linha de luz de Soft X-ray Spectroscopy. A linha L do Cu (≈ 0.93 keV) não foi medida devido a problemas técnicos. O monocromador foi um duplo cristal de InSb (111). A resolução de energia da linha foi $\Delta E =$

0.2 eV. O elemento de focalização foi um espelho toroidal (Zerodur com camada de ouro) e a detecção foi feita pela corrente total (modo TEY), medida com eletrômetro.

A difração de raios-X (XRD) com medidas de θ -2 θ utilizou uma radiação Cu-K α (1.2 kW) filtrada com Ni, no modo "step scanning", com passos de 0,05° e contagens de 10 s.

iii. Tratamento de amostras

Nitratos e nitritos de metais alcalinos são solúveis em água, mas o nitrito é destruído em condições de elevada acidez. Assim, a extração do nitrito da lingüiça [60] foi realizada pesando-se 109 g de amostra, a qual foi transferida para um béquer contendo 200 mL de tampão NH₄Cl/NH₄OH pH 9,1 (condição em que os trabalhos em fluxo foram executados). Agitou-se a mistura por 15 minutos, deixando-a em posterior repouso por 1 hora.

O extrato foi então filtrado em papel de filtro Nalgon 7.5 μ m e diluído 5 vezes com o mesmo tampão para injeções em concentrações na faixa de trabalho.

iv. Análise espectrofotométrica de nitrito

A concentração de nitrito presente na lingüiça analisada foi determinada pelo método padrão de Griess [61] para efeito de comparação com os resultados obtidos amperometricamente com o eletrodo modificado por óxidos de molibdênio. Inicialmente, o nitrito é diazotizado com sulfanilamida e o produto é conjugado a um sal de naftiletilenodiamônio, com a formação de um produto colorido, mensurável a 520 nm. Os extratos das amostras de lingüiça foram devidamente diluídos em hidróxido de cálcio para precipitação de proteínas em suspensão, evitando a formação de sólidos.

v. Algumas considerações sobre a técnica Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

A técnica Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) consiste na incidência de um feixe de He⁺ (plasma), com alta energia e sob ação de um intenso campo elétrico, sobre uma amostra de superfície, geralmente filmes finos depositados sobre matrizes sólidas, avaliando-se a intensidade da energia e a posição de espalhamento dos elétrons dos átomos atingidos. Esses dois parâmetros são característicos do elemento atingido [62-63].

Quantificando-se o número de elétrons em determinada banda de energia e deslocamento, obtém-se um número de contagens proporcional à quantidade de cada elemento por unidade de superfície.

A figura 1 apresenta um esquema simplificado da técnica RBS. Nela, há a incidência de um plasma com energia E_0 , de um elemento com massa M_1 e número atômico Z_1 , sobre um anteparo com material em superfície de um elemento com massa M_2 e número atômico Z_2 . Como consequência, ocorre um retroespalhamento de elétrons formando um ângulo θ com a direção da incidência do feixe.

Figura 1. Esquema simplificado de funcionamento da técnica RBS.

Com estes parâmetros conhecidos, pode-se identificar o elemento presente em superfície (determinar M_2), através da determinação experimental de uma constante (K_M), que é função da posição em que o feixe retroespalhado atinge o detector, conforme a seguinte expressão:

$$K_M = \frac{E_1}{E_2} = \left[\frac{(1 - (M_1/M_2)^2 \cdot \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + (M_1/M_2) \cdot \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2$$

Para o caso de retroespalhamento, em 180° , denominado "elástico", a expressão acima se simplifica a:

$$K_M = \left(\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right)^2$$

A espessura pode ser estimada pela contagem, no detector, do número de elétrons incidentes por unidade de área de um determinado elemento, quantificando-se o número de átomos desse elemento por unidade de área. A unidade de área é empregada por ser definida pela espessura do feixe. Conhecendo-se o raio atômico do elemento, pode-se determinar o número de monocamadas, uma vez que o plasma possui energia suficiente para penetrar profundamente a amostra. Assim, o número de átomos por unidade de área determinado será, na verdade, o número de átomos total do elemento presentes na profundidade do filme, indicada por $n \cdot 2r$, onde "n" é o número de monocamadas e "2r" o diâmetro do elemento.

vi. Algumas considerações sobre a técnica Soft X-ray Spectroscopy (SXS)

A técnica "Soft X-ray Spectroscopy" (SXS), cuja linha de luz é disponibilizada pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), está simplificada esquematizada na figura 2. Esta consiste em se incidir feixes de raios-X sobre as superfícies de Al e da amostra, respectivamente, provocando ionizações nas mesmas. Estando ambas aterradas, ocorre um fluxo de elétrons para se restabelecer a eletroneutralidade do sistema. Esse fluxo é medido por um amperímetro para cada placa, sendo indicado por I_0 e I , respectivamente. A medição de I_0 é feita para se corrigir distúrbios na intensidade e homogeneidade do feixe, uma vez que o Sinal fornecido no espectro é a razão entre I e I_0 .

Figura 2. Esquema simplificado de funcionamento da técnica SXS.

Absorção de raios-X é excelente para a caracterização da simetria local de fases de óxidos de molibdênio nanodispersas. As bordas $L_{2,3}$ -Mo (2.52 keV para a borda L_3 e 2.63 keV para a borda L_2) são bastante pronunciadas e podem suprir informações sobre o estado de oxidação e a coordenação dos sítios de molibdênio [35, 64]. O espectro de absorção do MoO_x apresenta dois picos na borda L_3 cujas distâncias entre si estão correlacionadas com a coordenação do molibdênio [35, 64]. A posição da borda é um parâmetro indicativo do estado de oxidação da amostra analisada. Maiores valores de energia são associados com espécies mais oxidadas, conforme foi demonstrado em estudos envolvendo medidas de borda K [65].

Comparativamente à técnica de XPS, difere no fato de empregar radiação menos penetrante e, por isso, analisar materiais mais superficiais nas amostras. A radiação empregada em SXS é suficiente para estudos em filmes finos.

vii. Algumas considerações sobre a técnica de Microscopia de Força Atômica (MFA)

A técnica de MFA, cujo funcionamento está simplificada esquematizado na figura 3, consiste na incidência de radiação laser sobre um defletor que possui uma ponteira

muito fina, denominado cantilever. Este percorre a superfície em análise, com seus vales e topos, gerando diferentes deflexões no laser incidente, que produz no anteparo uma imagem da superfície percorrida pela ponteira.

Figura 3. Esquema simplificado de funcionamento da técnica MFA.

Esta técnica apresenta duas variantes: a análise com contato, na qual o cantilever toca a superfície analisada, sendo indicada para superfícies ou filmes resistentes ou bem aderidos, e a análise sem contato, na qual o cantilever vibra sobre a superfície, sem tocá-la, mas descrevendo igualmente sua topografia.

Entre as informações importantes obtidas por MFA para eletrodos, a fractalidade da superfície é uma das mais interessantes [68-69]. Sensores com superfícies fractais, como as apresentadas na figura 4, possuem comportamentos eletroquímicos distintos se comparados àqueles com superfícies regulares, podendo apresentar voltamogramas com sinais de corrente de pico variando em função da velocidade de varredura de potencial com expoentes (γ) superiores a 1 [66-67, 70].

Figura 4. Alguns exemplos de superfícies fractais de eletrodos, construídos por Pajkossy e Nikos [66-67]

A variação da corrente de pico em um voltamograma com a velocidade de varredura de potencial, em uma superfície fractal polarizada é uma função exponencial, com expoente (γ) > 1 , descrita em termos de um Fator de Fractalidade (FD). O mesmo FD é também determinável por MFA, como função do número de vezes que uma mesma superfície é vista com aumentos sucessivos de resolução (α) conforme as seguintes equações:

$$i = f(v^\gamma); \gamma > 1$$

$$FD = 2\gamma + 1$$

$$HHC = f(r^\alpha)$$

$$FD = 3 - \alpha$$

onde

i = corrente de pico, medida em técnica voltamétrica com uma sonda que não interaja quimicamente com o modificador de superfície

v = velocidade de varredura de potencial empregada na voltametria.

γ = parâmetro determinado experimentalmente por ajuste matemático entre os sinais de corrente de pico obtidos com diferentes velocidades de varredura.

FD = fator de fractalidade. Índice que indica quão fractal é a superfície, sendo tão maior quanto mais fractal ela for.

HHC = número de elementos que se reproduzem em diferentes ampliações, conseguidas com o emprego da técnica de microscopia de força atômica.

r = dimensão da superfície avaliada pela técnica de microscopia de força atômica.

α = parâmetro determinado experimentalmente por ajuste matemático entre os sinais de elementos fractais da superfície com diferentes ampliações empregadas.

Dessa forma, a fractalidade de uma superfície condutora pode ser determinada por técnica de microscopia de força atômica e correlacionada ao comportamento eletroquímico, frente a um analito quimicamente inerte, pelo parâmetro FD, comum a ambas as técnicas (microscópica e voltamétrica).

O emprego da técnica RBS na análise do filme de óxidos de molibdênio, com ou sem codeposição de metais, visa determinar a espessura e a composição média do modificador, tentando-se correlacioná-las ao comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados, que possuem maiores ou menores números de sítios de óxidos ou diferentes constituições químicas.

A estrutura local, a coordenação e, qualitativamente, a reatividade dos filmes são objetos de análise da técnica SXS, bem como uma determinação mais precisa do número de oxidação médio dos elementos neste presentes. Com isso, busca-se avaliar alterações no comportamento dos eletrodos, sobretudo na transferência de elétrons e em sua capacidade de retenção física ou de interação química com alguns analitos.

A observação por MFA caracteriza a topografia do material eletroquimicamente depositado, possibilitando a construção de superfícies que forneçam melhores sinais eletroquímicos, aumentando-lhes a sensibilidade.

PARTE 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

i - Comportamento eletroquímico do Mo(VI) em solução, avaliado com sistema gerador / coletor.

Inicialmente, desejou-se investigar o comportamento eletroquímico do Mo(VI) em solução, visto que as curvas de distribuição das espécies são altamente dependentes do pH [7, 9-10], de modo que seu comportamento eletroquímico é fortemente influenciado pela espécie presente. Para tanto, empregou-se sistema gerador-coletor, estudando-se diferentes condições de acidez em solução de Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} . Os potenciais das ondas catódicas ou anódicas foram avaliados na reação eletroquímica tanto no eletrodo de disco, referentes às espécies presentes em solução, quanto no eletrodo de anel, referentes às espécies geradas no disco, as quais também devem ser diferentes em valores de pH distintos.

As figuras de 5 a 16 apresentam os voltamogramas obtidos em solução contendo Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} em diferentes valores de pH e com diferentes velocidades de rotação do eletrodo. As figuras de numeração ímpar são relativas ao comportamento eletroquímico observado no disco, e as de numeração par são relativas ao comportamento eletroquímico observado no anel. Entre a realização de cada voltamograma, em cada figura, o eletrodo foi convenientemente polido devido à eventual formação de óxidos na superfície [58].

Figura 5. Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo rotativo de disco de carbono vítreo em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e $\text{pH} = 1,0$, com diferentes velocidades de rotação: 0 (A), 100 (B), 400 (C), 900 (D), 1600 (E), 2500 (F), 3600 (G) e 4900 (H) rpm. Velocidade de varredura = 50 mV.s^{-1} . O eletrodo foi polido entre cada varredura.

Figura 6. Sinais de correntes obtidos com eletrodo rotativo de anel de carbono vítreo, polarizado em +0,2 V, concomitantemente à realização dos voltamogramas da figura 5.

Figura 7. Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo rotativo de disco de carbono vítreo em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e $\text{pH} = 2,0$, com diferentes velocidades de rotação: 0 (A), 100 (B), 400 (C), 900 (D), 1600 (E), 2500 (F), 3600 (G) e 4900 (H) rpm. Velocidade de varredura = 50 mV.s^{-1} . O eletrodo foi polido entre cada varredura.

Figura 8. Sinais de correntes obtidos com eletrodo rotativo de anel de carbono vítreo, polarizado em +0,2 V, concomitantemente à realização dos voltamogramas da figura 7.

Figura 9. Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo rotativo de disco de carbono vítreo em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e $\text{pH} = 3,0$, com diferentes velocidades de rotação: 0 (A), 100 (B), 400 (C), 900 (D), 1600 (E), 2500 (F), 3600 (G) e 4900 (H) rpm. Velocidade de varredura = 50 mV.s^{-1} . O eletrodo foi polido entre cada varredura.

Figura 10. Sinais de correntes obtidos com eletrodo rotativo de anel de carbono vítreo, polarizado em +0,2 V, concomitantemente à realização dos voltamogramas da figura 9.

Figura 11. Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo rotativo de disco de carbono vítreo em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e $\text{pH} = 4,0$, com diferentes velocidades de rotação: 0 (A), 100 (B), 400 (C), 900 (D), 1600 (E), 2500 (F), 3600 (G) e 4900 (H) rpm. Velocidade de varredura = 50 mV.s^{-1} . O eletrodo foi polido entre cada varredura.

Figura 12. Sinais de correntes obtidos com eletrodo rotativo de anel de carbono vítreo, polarizado em +0,2 V, concomitantemente à realização dos voltamogramas da figura 11.

Figura 13. Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo rotativo de disco de carbono vítreo em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e $\text{pH} = 5,0$, com diferentes velocidades de rotação: 0 (A), 100 (B), 400 (C), 900 (D), 1600 (E), 2500 (F), 3600 (G) e 4900 (H) rpm. Velocidade de varredura = 50 mV.s^{-1} . O eletrodo foi polido entre cada varredura.

Figura 14. Sinais de corrente obtidos com eletrodo rotativo de anel de carbono vítreo, polarizado em +0,2 V, concomitantemente à realização dos voltamogramas da figura 13.

Figura 15. Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo rotativo de disco de carbono vítreo em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e $\text{pH} = 9,0$, com diferentes velocidades de rotação: 0 (A), 100 (B), 400 (C), 900 (D), 1600 (E), 2500 (F), 3600 (G) e 4900 (H) rpm. Velocidade de varredura = 50 mV.s^{-1} . O eletrodo foi polido entre cada varredura.

Figura 16. Sinais de correntes obtidos com eletrodo rotativo de anel de carbono vítreo, polarizado em +0,2 V, concomitantemente à realização dos voltamogramas da figura 15.

Observa-se que em todos os casos acima o aparecimento de componente catódico de corrente, nos voltamogramas obtidos no eletrodo de disco, é simultaneamente acompanhado pelo aparecimento de componente anódico de corrente no eletrodo anel, mantido polarizado em +0,2 V. Isso indica que ocorre a formação de pelo menos uma espécie eletrorreduzida de Mo solúvel e que, portanto, nem todo o sinal eletroquímico obtido ao varrer a região negativa de potencial em solução de Mo(VI) é proveniente da eletrodeposição de óxidos de molibdênio.

Vale ressaltar que os fatores de coleta obtidos em todos os experimentos com Mo(VI) variaram entre 0,001 e 0,039 para pH = 1 e $\omega = 100$ rpm e para pH = 9 e $\omega = 4900$ rpm, respectivamente. Comparativamente ao valor típico do eletrodo empregado para sistema eletroquímico reversível (ferricianeto de potássio), que é 0,37, foram bastante inferiores os fatores de coleta obtidos com Mo(VI). Isso demonstra que a fração solúvel do produto gerado pela redução do Mo(VI) no disco é pequena, comprovando a formação de depósitos. Outra possibilidade é a existência de processo eletroquímico irreversível no eletrodo de disco, gerando materiais não eletroativos.

A obtenção de sinal no anel indica a existência de um processo eletroquímico passível de ser revertido, com reoxidação em potenciais menos positivos que +0,2 V. Nota-se, também, que em todos os casos, há uma intensificação no sinal de corrente com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo, indicando a influência do transporte de massa no processo

global de eletrodo. No disco, em pH = 3,0 (figura 9), por exemplo, tomando-se a corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo, obtém-se uma reta ($i = 107,46 + 5,08 \omega^{1/2}$) com coeficiente de correlação de 0,991, indicando a existência de um processo governado pelo transporte de massa.

Nas figuras 5 e 6, observa-se a ocorrência de processos catódico e anódico, respectivamente, ao redor de -0,35 V (no disco), talvez referente à espécie $\text{Mo(OH)}_5(\text{H}_2\text{O})^+$, conforme o diagrama de distribuição das espécies de Mo(VII) na literatura [10], indicando a existência de processo eletroquímico pouco influenciado pela velocidade de rotação do eletrodo a partir de 1600 rpm, pois os sinais de corrente se sobrepõem. A descarga verificada em potenciais mais negativos que -0,7 V pode ser atribuída ao H^+ , presente em elevada concentração em solução. Nas figuras 7 e 8, verifica-se a ocorrência de pelo menos três processos eletroquímicos em pH 2,0, caracterizados por uma onda catódica ao redor de -0,40V e duas ondas anódicas ao redor de -0,10, -0,25 V. Esses processos podem ser especulativamente atribuídos a espécies como HMo_2O_7^- , $\text{Mo(OH)}_5(\text{H}_2\text{O})^+$ e Mo(OH)_6 , conforme o diagrama de distribuição na literatura [10].

As figuras 9 e 10 apresentam os resultados obtidos em pH 3,0. Para pequenas velocidades de rotação nota-se no voltamograma do disco a existência de uma onda de corrente catódica e duas de corrente anódica, como frutos da geração de diferentes espécies na redução de Mo(VI). Ao se aumentar a velocidade de rotação do eletrodo, verifica-se o deslocamento da onda de corrente anódica de -0,1 V para potenciais menos positivos (antecipação) e o desaparecimento da onda anódica na região de -0,45 V. A dependência de prótons deve ser o fator limitante para a oxidação da espécie cujo componente se encontra em -0,1 V, visto que o processo de oxidação é antecipado pela maior agitação (transporte de prótons). Pode-se ainda pensar que entre as espécies geradas na redução do Mo(VI) nesse pH haja um intermediário, cuja formação depende da cinética da reação, formando-se produtos diferentes a partir de alterações deste intermediário.

As quatro ondas de componente anódico verificadas no anel em pH 4,0 (figura 12) para maiores velocidades de rotação do eletrodo talvez sejam atribuíveis aos produtos de redução das espécies HMo_2O_7^- , HMoO_4^- , MoO_4^{2-} e Mo(OH)_6 , segundo os diagramas de distribuição das espécies [10]. Contudo, seus potenciais de redução parecem ser bem próximos, visto que apenas uma onda catódica de corrente é observada com o eletrodo de disco. É interessante notar que também o aparecimento da onda anódica no disco conduz ao aparecimento de uma onda catódica no anel, sugerindo que a espécie formada pela

eletrooxidação do material depositado no disco conduz à formação de espécies diferentes das originais da solução.

Entre os valores de pH 5,0 e 9,0, não se observa grande diferença nos voltamogramas obtidos com o eletrodo de disco (figuras 13 e 15), observando-se uma única onda catódica, talvez atribuível ao MoO_4^{2-} [10]. Contudo, os sinais no anel são bastante diferentes entre si. Em valores de pH maiores, as ondas ao redor de $-0,70$ V (potencial de disco) são intensificadas e desaparecem os componentes catódicos ao redor de $-0,45$ V, indicando que em valores de pH mais elevados e maiores velocidades de rotação tende-se a formar preferencialmente uma espécie na redução do MoO_4^{2-} , cujo processo de eletrodo é irreversível.

Sabendo-se que a maior parte do material eletrogerado na redução de Mo(VI) em superfície de carbono vítreo permanece imobilizada, conforme indicam os fatores de coleta no sistema gerador-coletor empregado, decidiu-se dedicar esforços no estudo dos materiais depositados no eletrodo, no tocante à sua caracterização e aplicações. Em estudos anteriores [58], constatou-se a possibilidade de imobilização de espécies de óxidos de molibdênio na superfície de carbono vítreo. Essa imobilização e a estabilidade do filme gerado apresentaram-se dependentes do pH de trabalho, otimizado ao redor de pH 3, valor no qual a deposição é máxima e a perda de material por ciclagem de potencial em eletrólito suporte é mínima.

ii. Modificação do eletrodo de carbono vítreo pela deposição de óxidos de molibdênio.

Já bastante referendado na literatura, inclusive pelo nosso grupo de pesquisa [58], o processo de modificação da superfície de eletrodos de carbono vítreo, pela deposição de óxidos de molibdênio, consiste na realização de procedimentos voltamétricos sucessivos (geralmente, a menos que se especifique nesse trabalho, com dez ciclos), na faixa de potencial compreendida entre $+200$ mV e -800 mV, em solução de Mo(VI) com pH controlado.

A Fig. 17 ilustra a formação do filme de óxidos de Mo sobre o eletrodo durante dez ciclos sucessivos de potencial em pH 2,5, podendo-se observar o crescimento gradativo da corrente a cada ciclo. Uma vez reduzido, o Mo(VI), proveniente da solução, permanece imobilizado na superfície do eletrodo possivelmente por efeito de redução de solubilidade. O processo de reoxidação eletroquímica deve conduzir a uma espécie diferente da existente em solução, também pouco solúvel, e esta permanece na superfície e incrementa o componente

catódico no ciclo subsequente. Segundo Dong [54], a formação de filme deve ocorrer através da geração de uma espécie reduzida e não estequiométrica de Mo. Nos voltamogramas realizados na modificação do eletrodo, observa-se que em uma série de dez, como a figura 17, o primeiro ciclo apresenta apenas uma componente catódica bem definida e duas ondas anódicas presentes após a inversão do sentido de varredura de potencial. A partir do segundo ciclo, verifica-se a presença de duas ondas catódicas e duas anódicas, o que sugere que a espécie reoxidada de um ciclo passa por processo de redução eletroquímica diferente do sofrido pela espécie proveniente da solução.

Figura 17. Ciclos voltamétricos sucessivos obtidos com eletrodo de carbono vítreo em solução 1 mmol.L^{-1} em Na_2MoO_4 e 50 mmol.L^{-1} em Na_2SO_4 , pH 2,5 com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

Os óxidos de molibdênio e tungstênio são semi-condutores do tipo n, e suas formas reduzidas apresentam relativa condutividade [54]. Há na literatura [19] 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 equação:

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.

O eletrodo assim modificado, quando em solução de eletrólito suporte em pH controlado, apresenta o comportamento voltamétrico no primeiro ciclo igual ao obtido no último ciclo de modificação. Em procedimentos voltamétricos sucessivos ocorre decréscimo no sinal de corrente (tanto catódico quanto anódico), o qual estabiliza-se entre o quarto e o décimo ciclo com valores da ordem de 85-90% daqueles obtidos no primeiro ciclo. Desse modo, a modificação do eletrodo, para estudos de caracterização ou emprego como sensor, envolveu também uma etapa de estabilização mediante a realização de dez ciclos voltamétricos em eletrólito suporte em pH 3,0, para evitar a solubilização dos óxidos ao longo dos experimentos posteriores.

iii. Caracterização dos filmes modificadores do eletrodo.

A presença de cátions metálicos na solução de Mo(VI) pode gerar filmes mistos pela codeposição de espécies metálicas e de óxidos de molibdênio. Esses materiais podem apresentar acentuada capacidade eletrocatalítica frente a diversos analitos, por conjugar um aumento na condutividade dos filmes, devido à presença de nanopartículas metálicas, e modificações estruturais nos sítios dos óxidos que podem conferir-lhes maior atividade como mediadores em reações de eletrodo. Assim, modificou-se a superfície dos eletrodos de carbono vítreo pela codeposição de diferentes metais (Cu, Rh, Pd e Pt) e óxidos de Mo, caracterizando-se os materiais obtidos quanto à estrutura, composição e propriedades.

iii.i. Análise por técnica RBS da espessura e composição dos filmes eletroquimicamente depositados de óxidos de molibdênio com e sem intercalação de nanopartículas metálicas.

Iniciando a análise do filme de óxidos de molibdênio quanto à sua estrutura, composição e alterações decorrentes da intercalação metálica em seus interstícios, estudos foram realizados com a técnica de *Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford* (RBS).

iii.i.i. Análise da influência do número de ciclos voltamétricos em solução de Mo(VI) empregados na modificação do eletrodo.

A ciclagem sucessiva de potencial, com eletrodo de carbono vítreo em solução de Mo(VI), conduz a uma série de voltamogramas cíclicos de intensidades de corrente sempre crescentes em relação ao ciclo anterior na sequência. Contudo, não se possuía ainda indicações quantitativas acerca de alterações na espessura do filme depositado e de sua proporcionalidade ao número de ciclos de potencial empregados na modificação. Dessa forma, experimentos por RBS foram realizados em eletrodos de carbono vítreo modificados em séries de 3, 10, 30 e 60 ciclos de potencial em solução de Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} , $\text{pH} = 3,0$.

Observando-se os quatro espectros presentes na figura 18, obtidos pela ciclagem de potencial 3, 10, 30 e 60 vezes sucessivas em solução de Mo(VI), nota-se que os picos característicos da presença de Mo (2,05 MeV) e de O (0,75 MeV) ocorrem e dominam todos os resultados, indicando serem estes os elementos principais na composição do filme. O patamar existente até aproximadamente 0,6 MeV se refere ao substrato de carbono vítreo e os outros picos secundários foram atribuídos a contaminantes em pequena quantidade, conforme o ajuste por *fitting* do software utilizado, identificados como Al, K, Na e S.

Figura 18. Espectros RBS do eletrodo de carbono vítreo modificado por filmes de óxidos de molibdênio por procedimentos voltamétricos em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} , $\text{pH} = 3,0$, com ciclagens sucessivas de potencial por: (A) 3; (B) 10; (C) 30 e (D) 60 vezes. Em preto estão plotados os dados experimentais e em vermelho estão plotados os ajustes computacionais por simulação (*fitting*).

Embora o detector responsável pela identificação do elemento hidrogênio não estivesse acoplado para uso no experimento, os ajustes realizados no *fitting* (simulação pelo software) são ferramentas para estimativa da quantidade desse elemento, do qual depende a altura da linha base do *fitting* em comparação à experimental.

A tabela 1, a seguir, apresenta os dados obtidos pelo ajuste da curva simulada ao resultado experimental.

Tabela 1. Dados obtidos por RBS para o eletrodo modificado por diferentes números de ciclos de potencial em solução de Mo(VI)

nº de ciclos	espessura(Å)	Quantidade relativa do elemento				
		Mo	O	H	S	O - 4.S
3	40	1	4,5	0	0,27	3,4
10	330	1	2,6	4	0,05	2,4
30	400	1	2,4	0	0,05	2,2
60	1100	1	2,4	1	0,02	2,2

Verifica-se que um aumento no número de ciclos na modificação do eletrodo gera um aumento diretamente proporcional na espessura do filme formado, sendo todos considerados filmes finos e possuindo dimensões da ordem de Å. Plotando-se a espessura em função do número de ciclos, obtém-se uma reta com boa correlação por regressão linear ($r = 0,998$), desconsiderando-se o ponto de 30 ciclos. Isso demonstra que o aumento na deposição de filme se dá linearmente com a quantidade de ciclos empregados na modificação.

Com relação à composição do filme, tomou-se como referência unitária o Mo e, com relação a ele, determinou-se a composição do filme nos outros elementos. A presença de S como contaminante pode ser considerada como proveniente do eletrólito suporte (SO_4^{2-}), sendo, por isso, aconselhável descontar-se 4 átomos de O por átomo de S. Mestl e colaboradores observaram, por XPS, que os valores da razão entre as quantidades de O e de Mo podem apresentar desvios bastante grandes dos valores teóricos [26], mas podem ser comparativamente avaliados para se determinar qualitativamente a presença de espécies mais oxidadas ou menos oxidadas nos filmes.

Observa-se que, para filmes obtidos com 3 ciclos, a relação entre o número de átomos de O e de Mo é maior do que para os outros filmes, sugerindo que a composição destes filmes mais finos possua mais óxidos que bronzes e que esses óxidos apresentam espécies de Mo em maior estado de oxidação. Vale ressaltar que a adição do elemento hidrogênio na simulação não foi necessária ao ajuste computacional entre as curvas de *fitting* e do experimento. De fato, ao se modificar o eletrodo por ciclos sucessivos de potencial, nota-se que os dois primeiros ciclos são diferentes dos demais em uma série, com potenciais de picos e número de ondas anódicas diferentes, corroborando as diferenças verificadas na composição. O valor relativo de 3,4 para a razão entre o número de átomos de O e de Mo é superior ao máximo teórico de 3,0, no caso da formação de MoO_3 . Também Tamminga et al. observaram uma razão O/Mo de 3,2 em alguns de seus filmes, atribuindo-a à retenção de oxigênio pelos

interstícios do óxido, como consequência do procedimento de deposição de seu material [71].

Para os filmes obtidos por 10, 30 e 60 ciclos, as relações entre as quantidades de O e de Mo são muito semelhantes. Contudo, para o filme de 10 ciclos, o elevado teor de hidrogênio sugere que seja formada maior quantidade de bronzes nessa situação. Em estudos anteriores [58] sobre o efeito catalítico do filme na redução de oxiânions, o eletrodo modificado com 10 ciclos apresentou atividade semelhante ao eletrodo modificado com mais ciclos, embora fosse de se esperar que filmes mais espessos contivessem maior número de sítios ativos de óxidos de molibdênio e que, portanto, apresentassem maior poder eletrocatalítico. Com os dados atuais, pode-se justificar a melhor atuação catalítica do filme obtido com dez ciclos de potencial pela maior atividade, nesses casos, do bronze que dos óxidos, condizendo com os dados de composição ora apresentados. Outra justificativa para a diminuição do sinal eletroquímico frente a certos analitos com o aumento da espessura do filme pode ser a diminuição de sua porosidade.

iii.i.ii. Influência da concentração de Cu(II) em solução na codeposição com o filme de óxidos de Mo.

O Cu metálico apresenta propriedades catalíticas interessantes na redução de íons de interesse ambiental [72-73] sendo, por isso, potencialmente interessante sua intercalação em filmes de óxidos de Mo. Além disso, algumas enzimas têm sua atividade catalítica baseada na ação simultânea de sítios que contêm Mo(VI) e Cu(II) [74]. Dessa forma, realizou-se um estudo sistemático variando-se a concentração de Cu(II) em solução de Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} para gerar uma codeposição. Convém ressaltar que, a fim de se evitar o "stripping" do Cu depositado eletroquimicamente no eletrodo, as varreduras de potencial nesta etapa dos experimentos foram realizadas entre 0,0 V e -0,8 V.

Na figura 19, encontram-se os espectros RBS dos eletrodos modificados pela codeposição de óxidos de molibdênio e nanopartículas de Cu. Vê-se que, além das bandas características da presença de Mo e O no filme, há também uma banda ao redor de 1,75 MeV, característica de Cu.

Figura 19. Espectros RBS do eletrodo de carbono vítreo modificado por filmes de óxidos de molibdênio por procedimentos voltamétricos em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} , $\text{pH} = 3,0$ e Cu(II) : (A) $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; (B) $6.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e (C) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Com os dados obtidos pelo fitting dos espectros, foi construída a tabela 2, a seguir, a fim de facilitar a comparação entre os valores determinados nos três diferentes filmes.

Tabela 2. Dados obtidos por RBS para o eletrodo modificado pela codeposição eletroquímica em solução de Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Cu(II) em diferentes concentrações.

Quantidade relativa do elemento							
[Cu(II)] (M)	espessura (Å)	Mo	O	H	S	Cu	O - 4.S
10^{-5}	350	1	2,61	2,0	0,07	0,04	2,33
6.10^{-4}	600	1	3,58	5,5	0,05	1,00	3,38
10^{-3}	450	1	4,57	6,0	0,08	2,20	4,25

Analisando-se a tabela 2, observa-se que a quantidade de Cu depositada no eletrodo é aumentada quando a modificação do eletrodo é realizada em solução contendo mais Cu(II) ,

ou seja, o Mo(VI) não impediu a deposição do Cu. Plotando-se a quantidade de Cu depositada em função da concentração de Cu(II) na solução modificadora, obtém-se um comportamento bastante linear (coeficiente de correlação de 0,98).

As espessuras não apresentam uma tendência única ao crescimento com o aumento da concentração de Cu(II). Nota-se que a espessura obtida com solução de Cu(II) $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ é maior do que com Cu(II) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. A explicação para tal fato pode ser encontrada comparando-o à razão entre as quantidades de Cu e Mo depositadas em ambos os casos. No primeiro, onde a concentração de Cu(II) é aproximadamente a metade da de Mo(VI) em solução, o depósito de Cu/Mo se dá na razão 1:1; No segundo, onde as concentrações de Cu(II) e Mo(VI) são iguais em solução, a deposição de Cu é mais de duas vezes maior do que a de Mo. Assim, o material depositado no último caso não deve ser mais um filme poroso de óxidos de molibdênio com nanopartículas de Cu intercaladas, mas sim um disco de Cu metálico com algum óxido de molibdênio sobreposto. A perda da porosidade deve diminuir as distâncias interlamelares e, conseqüentemente, reduzir a espessura do filme.

No tocante à relação entre as quantidades de Mo e O, presentes no filme, verificou-se maior sinal de O com o aumento de Cu depositado. Isso pode ser atribuído à formação de óxidos de cobre em superfície ou, eventualmente, à estabilização de óxido de Cu(I) nos interstícios do óxido de molibdênio. Quanto ao H, observa-se que a maior quantidade de Cu depositado corresponde ao maior sinal ajustado por H, ou seja, a presença de Cu metálico favorece a formação de bronzes de molibdênio. Tal fato pode ser atribuído à diminuição da sobretensão de descarga de H^+ na superfície de Cu e à eventual adsorção de H_2 sobre o metal.

iii.i.iii. Avaliação por RBS do eletrodo misto de Pt e óxidos de molibdênio

A codeposição de Pt nos filmes de óxidos de molibdênio pode oferecer alterações significativas, com boas potencialidades em empregos eletroquímicos, graças à intensificação do teor de bronzes nos filmes decorrentes do efeito "spillover" [75]. Por este efeito, átomos de hidrogênio, gerados na redução de prótons sobre a superfície metálica das nanopartículas de Pt, são transferidos para os filmes de óxidos de molibdênio, intercalando-se em seus interstícios, ou reduzindo-os a espécies mais ativas eletrocataliticamente frente a oxidantes. Dessa forma, filmes mistos de Pt e óxidos de Mo também foram caracterizados por RBS.

No espectro RBS obtido para o filme misto de Pt e óxidos de Mo (figura 20), aparece, além das bandas características de Mo e O, outra banda ao redor de 2,40 MeV. Qualquer

elemento mais pesado que o Mo apresenta banda na região de 2,40 MeV, não sendo essa uma posição característica de apenas um componente em um espectro. Contudo, sabendo-se que nos espectros anteriores não houve banda de interferentes da magnitude da observada na figura 20 em 2,40 MeV e que o único elemento mais pesado que Mo, utilizado na modificação do eletrodo foi Pt, pode-se atribuir a esse elemento os dados provenientes da análise desta zona do espectro.

Figura 20. Espectro RBS do eletrodo de carbono vítreo modificado por filme misto de platina e óxidos de molibdênio através de procedimentos voltamétricos em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} , $\text{pH} = 3,0$ e Pt(IV) $10^{-5} \text{mol.L}^{-1}$.

Os dados obtidos na figura 20 estão contidos na tabela 3, a seguir:

Tabela 3. Dados obtidos por RBS para o eletrodo modificado pela codeposição eletroquímica em solução de Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Pt(IV) $10^{-5} \text{mol.L}^{-1}$.

Filme	Espessura (Å)	Quantidade relativa do elemento					
		Mo	O	H	S	Pt	O - 4.S
Mo e Pt	600	1	2,38	7,50	0,04	0,10	2,22

Inicialmente, observa-se que, embora a concentração de Pt(IV) em solução fosse 100 vezes inferior à de Mo(VI) , a quantidade depositada foi apenas 10 vezes menor que a de Mo,

demonstrando a maior facilidade de deposição eletroquímica da platina.

Conforme o esperado, a relação entre as quantidades de O e Mo depositados diminuiu sensivelmente, se comparado com os obtidos para o filme na ausência de Pt (figura 18B e tabela 1). Também aumentou o teor de hidrogênio, indicando que a presença de Pt, sobretudo porque a deposição é feita em meio ácido, favorece a formação de bronzes transferindo, por efeito "spillover", os átomos de H para o óxido de Mo. Esses, por sua vez, sofrem redução, apresentando menores quantidades de O.

Ainda analisando-se comparativamente os filmes obtidos na presença e na ausência de Pt, nota-se que sua espessura mais do que dobrou na presença de Pt. A quantidade absoluta de Mo passou de $18,6 \cdot 10^{15}$ átomos.cm⁻² no primeiro caso para $48,1 \cdot 10^{15}$ átomos.cm⁻² no segundo, demonstrando o favorecimento também da deposição da espécie de molibdênio na presença do sítio ativo, composto pelas nanopartículas do metal nobre, justificando o aumento na espessura. Comparando-se, também, com o resultado obtido para o filme depositado em concentração de Cu(II) análoga à de Pt (figura 19A e tabela 2), nota-se que o efeito das nanopartículas de Cu é muito menor que das de Pt, havendo uma alteração de espessura que de 330 Å, na ausência de Cu(II), passou para 350 Å, em sua presença (tabelas 1 e 2).

Tentou-se, ainda, analisar por RBS o eletrodo modificado por filme misto de Pd e óxidos de molibdênio, bem como o eletrodo modificado por Rh e óxidos de molibdênio. Porém, as regiões espectrais de ambos os metais coincidem com a de molibdênio, impossibilitando sua distinção. Estudos posteriores envolverão a aplicação da técnica PIXE em tais empreendimentos.

Conhecidas as características de espessura e composição dos filmes de óxidos de molibdênio com ou sem metais codepositados, desejou-se avaliá-los também quanto à coordenação do Mo e seu número de oxidação, bem como dos metais codepositados.

iii.ii. Estudos sobre a estrutura do filme de óxidos de molibdênio com ou sem codeposição de metais por técnica xxs.

Foram preparadas e analisadas amostras de eletrodos modificados, partindo-se das seguintes soluções em Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , pH ~ 3 :

1. Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} ;
2. Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Pt(II) 0,01 mmol.L^{-1} ;
3. Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Pd(II) 0,01 mmol.L^{-1} ;
4. Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Rh(II) 0,01 mmol.L^{-1} ;
5. Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Cu(II) 0,01 mmol.L^{-1} ;
6. Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Pt(II) 0,1 mmol.L^{-1} ;
7. Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Pd(II) 0,1 mmol.L^{-1} ;
8. Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Rh(II) 0,1 mmol.L^{-1} ;
9. Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Cu(II) 0,1 mmol.L^{-1} ;
10. Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Pt(II) 1 mmol.L^{-1} ;
11. Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Pd(II) 1 mmol.L^{-1} ;
12. Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Rh(III) 1 mmol.L^{-1} ;
13. Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Cu(II) 1 mmol.L^{-1} .

Os resultados obtidos foram comparados com padrões dos metais e de $\alpha\text{-MoO}_3$.

No caso dos óxidos de molibdênio, são parâmetros importantes para análise:

- a. A posição, em valores de energia, da borda de absorção do elemento que, comparativamente aos padrões indica o número de oxidação do elemento em questão.
- b. As alturas relativas entre os dois picos presentes na borda de absorção que indicam qualitativamente a existência de regularidades estruturais na amostra e, com o auxílio da técnica X-ray Absorption Spectroscopy (XAS), fornece informações de primeiros vizinhos, ou seja, de distâncias de ligação.
- c. As áreas sobre a borda de absorção L_{III} , que serve como indicativo comparativo do nível de preenchimento dos orbitais 4d do Mo. Indiretamente, este é também um parâmetro para a análise da interação entre os sítios de Mo e os metais codepositados, bem como da reatividade dos óxidos de molibdênio. Segundo Chen [76], quanto menor a área sobre a borda L_{III} (aproximada graficamente por uma gaussiana com duplo pico), mais ocupados estão os orbitais 4d do Mo. O aumento da população eletrônica no orbital 4d, que é seu nível de

valência, representa um aumento na reatividade do material [77].

d. A separação, em valores de energia, entre os picos presentes na borda de absorção que indica o tipo de coordenação presente no material analisado. Esses valores são tabelados na literatura [20, 78], conforme mostra a tabela 4.

Tabela 4. Faixas de valores de separação de picos com as respectivas informações sobre a coordenação do Mo na amostra.

Faixa de valores (eV)	Coordenação
$1,8 < \Delta E < 2,4$	Tetraédrica
$2,4 < \Delta E < 3,1$	Mistura
$3,1 < \Delta E < 4,5$	Octaédrica

Para os metais, a posição da borda de absorção, em valores de energia, indica, comparativamente ao padrão, o número de oxidação do elemento na amostra. A existência de picos com simetrias nas distâncias entre si, em valores de energia, indica a existência de regularidades estruturais de pequeno ou médio alcance.

Segundo Requejo e colaboradores [77], óxidos de molibdênio altamente dispersos em uma superfície ou estrutura apresentam predominância de coordenação tetraédrica. Com aumento na quantidade, estruturas octaédricas podem ser geradas e, eventualmente, uma ou mais fases de MoO_3 . Não foi o caso com as zeólitas investigadas, levando-os a concluir que os óxidos de molibdênio podem adotar diferentes estruturas locais, as quais são dependentes dos contaminantes presentes nos sítios em que estes se ancoram. Contudo, em longo alcance, a estrutura tetraédrica é mantida com maior ou menor distorção [77].

iii.ii.i. Caracterização estrutural do eletrodo modificado por óxidos de molibdênio.

Inicialmente, desejou-se caracterizar os óxidos de molibdênio eletrodepositados na superfície de carbono vítreo, a fim de servir de referencial para possíveis alterações decorrentes das codeposições com metais.

A figura 21 apresenta os espectros de absorção SXS do eletrodo modificado por óxidos de molibdênio e do padrão de $\alpha\text{-MoO}_3$, obtidos na borda L_{III} do Mo. A análise das alturas relativas dos picos, presentes na borda de absorção, depende de dados a serem obtidos por XAS, porém os valores de ΔE e da posição da borda são fornecidos na tabela 5.

Figura 21. Espectros de absorção SXS do eletrodo modificado por óxidos de molibdênio e do padrão de $\alpha\text{-MoO}_3$.

Observando-se a tabela 5, nota-se que as posições das bordas de absorção do Mo no eletrodo modificado por óxidos de molibdênio e no MoO_3 diferem em apenas 0,1 eV, sendo necessária separação superior a 0,6 eV para se concluir sobre mudanças no número de oxidação. Pode-se, portanto, concluir que o número de oxidação do Mo no eletrodo modificado é 6+, analogamente ao MoO_3 .

Tabela 5. Valores de posição de borda de absorção e de picos obtidos por SXS pela análise da figura 21.

amostra	Borda (eV)	1° pico (eV)	2° pico (eV)	ΔE (eV)
MoO_3 -padrão	2523,0	2523,8	2527,2	3,4
MoO_x	2522,9	2523,6	2526,8	3,2

As separações de picos em ambos os casos ficaram compreendidas na faixa que caracteriza coordenação octaédrica, concluindo-se ser essa a estrutura dos óxidos de molibdênio no filme modificador do eletrodo. Contudo, Chen reportou em uma recente revisão que as medições no deslocamento da posição da borda de absorção não são suficientemente sensíveis para caracterizar mudanças no estado de oxidação do elemento avaliado [76], apresentando a análise da razão entre as intensidades de absorção nas bordas $L_{\text{III}}/L_{\text{II}}$ como uma melhor alternativa [76]. Por esse critério, quanto maior a razão $L_{\text{III}}/L_{\text{II}}$

menor o estado de oxidação da espécie. Os valores de $1,64 \pm 0,10$ e $1,98 \pm 0,10$ foram calculados para o padrão de $\alpha\text{-MoO}_3$ e para o filme de óxidos de molibdênio (MoO_x) sem metais codepositados, respectivamente. Este resultado demonstra que o filme gerado eletroquimicamente contém Mo com número de oxidação menor que +6. Portanto, conforme foi comentado acima, é mais exato dizer que o número de oxidação do Mo no filme depositado é menor que 6+, pois esta conclusão foi obtida com um critério que oferece maior sensibilidade diagnóstica que a posição relativa das bordas.

iii.ii.ii Influência da codeposição de metais a partir de soluções com concentração cem vezes menores em cátions dos metais que em Mo(VI).

Avaliaram-se também as alterações da estrutura dos filmes modificadores pela codeposição de metais, a fim de se correlacionar, futuramente, as estruturas e as propriedades de cada filme.

A figura 22 apresenta os espectros de absorção SXS dos eletrodos modificados pela codeposição de Rh, Pd ou Pt com óxidos de molibdênio. Os valores de ΔE e da posição da borda medidos são mostrados na tabela 6.

Figura 22. Espectros de absorção SXS dos eletrodos modificados pela codeposição de Rh, Pd ou Pt e de óxidos de molibdênio, a partir de soluções de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e dos cátions dos metais 0,01 mmol.L^{-1} .

A partir da tabela 6, nota-se que a posição da borda dos óxidos de molibdênio praticamente não se altera pela codeposição de metais em concentração cem vezes inferior à de Mo(VI) em solução, ou seja, o número de oxidação do Mo permanece 6+. Com relação à coordenação, porém, nota-se que a codeposição de pequenas quantidades de Pt gera estruturas que se aproximam de misturas entre espécies octaédricas e tetraédricas, o que pode justificar a alteração nas propriedades eletrocatalíticas frente à oxidação do H₂O₂, apresentadas mais adiante.

Tabela 6. Valores de posição de borda de absorção e de picos obtidos por SXS pela análise da figura 22.

amostra	Borda (eV)	1º pico (eV)	2º pico (eV)	ΔE (eV)
Mo e Rh	2522,40	2523,39	2527,60	4,21
Mo e Pd	2522,40	2523,39	2527,40	4,01
Mo e Pt	2522,59	2523,20	2526,40	3,20

Para os filmes mistos, depositados em solução contendo Mo(VI) cem vezes mais concentrado que os cátions metálicos, os valores da razão L_{III}/L_{II} são: $2,11 \pm 0,10$ para Pt, $1,91 \pm 0,10$ para Pd e $1,80 \pm 0,10$ para Rh. Sendo todos valores maiores que o obtido para o padrão de α -MoO₃ (1,64), isso indica que todos os filmes depositados apresentam o Mo mais reduzido que no óxido padrão. Estes dados concordam também com os resultados de RBS, que apresentaram o Mo no filme misto com Pt bastante mais reduzido que nos demais. Os filmes contendo Pd ou Rh também apresentam espécies reduzidas, mas em extensão equivalente à do filme sem codeposição ($L_{III}/L_{II} = 1,98$). Outros autores, porém, observaram um aumento nas propriedades eletrocatalíticas dos filmes modificadores de eletrodos pela codeposição de Pd ou Rh [59, 79], o que sugere que esse aumento se deva diretamente à conjugação de propriedades condutoras dos metais depositados às propriedades do filme, e não a alterações estruturais nos filmes.

Os filmes mistos de Cu e MoO_x ($L_{III}/L_{II} = 1,65 \pm 0,10$) apresentam Mo em estado de oxidação mais elevado que no padrão de óxidos. Pode-se especular que esse dado indique a existência de compartilhamento eletrônico entre o Mo e o Cu(I) presente nos interstícios dos óxidos, ou a formação de pontes de oxigênio entre estes metais, responsável por um aumento na condutividade do material, em relação à ausência de quaisquer pontes entre os metais.

iii.ii.iii. Influência da codeposição de metais a partir de soluções com concentração dez vezes menores em cátions dos metais que em Mo(VI).

A figura 23 apresenta os espectros de absorção SXS dos eletrodos modificados pela codeposição de Pd ou Pt com óxidos de molibdênio, bem como do padrão de α -MoO₃. Os valores de ΔE e da posição da borda medidos são mostrados na tabela 7.

Figura 23. Espectros de absorção SXS do padrão de α -MoO₃ e dos eletrodos modificados pela codeposição de Pd ou Pt e de óxidos de molibdênio, a partir de soluções de de Na₂SO₄ 50 mmol.L⁻¹, Mo(VI) 1 mmol.L⁻¹ e dos cátions dos metais 0,1 mmol.L⁻¹.

Novamente observa-se, pela tabela 7, que não há variação nos valores de borda, o que indica que o estado de oxidação do Mo nos óxidos não se altera pela codeposição de metais, permanecendo 6+. Diferenças na posição das bordas do padrão de α -MoO₃ são comumente observadas após longo período de utilização do aparelho, como foi o caso, sendo facilmente ajustadas por nova calibração. Porém, as comparações de posição de borda podem ser feitas normalmente, por serem relativas a uma calibração. Além disso, o desvio no valor de energia da posição da borda do padrão foi inferior aos 0,6 eV necessários para se suspeitar de alterações no estado de oxidação.

Tabela 7. Valores de posição de borda de absorção e de picos obtidos por SXS pela análise da figura 23.

amostra	Borda (eV)	1° pico (eV)	2° pico (eV)	ΔE (eV)
α -MoO ₃	2522,60	2523,59	2527,60	4,01
Mo e Pd	2522,79	2523,39	2528,00	4,61
Mo e Pt	2522,20	2523,39	2526,61	3,22

Com relação à coordenação, nota-se que a presença de Pt novamente fez com que o material depositado tendesse a uma mistura octaédrica/tetraédrica. Contudo, o aumento na concentração de Pt(II) em solução na codeposição do filme e, portanto, do teor de Pt depositada não alterou significativamente a estrutura dos óxidos de molibdênio, apresentando um ΔE muito semelhante ao apresentado na tabela 6. Isso corrobora os dados anteriormente apresentados [34] sobre a eletroatividade catalítica do filme, que não se eleva com a adição de maiores quantidades de Pt, mas até diminui. Isso se deve à redução no número total de sítios de óxidos de molibdênio expostos à solução, graças à deposição de Pt metálica sobre estes, devido à formação de centros metálicos maiores pela modificação do eletrodo em solução mais concentrada em Pt(II). Analogamente, Rodriguez e colaboradores observaram que a presença de acentuados teores de metal ao redor de nanoestruturas (ou nanoclusters) de óxidos de molibdênio reduz a atividade da superfície catalítica [36].

Vale ressaltar que, no caso do SXS, os comprimentos das radiações são específicos para cada elemento (nesse caso, o molibdênio) e são capazes de penetrar camadas de Pt eventualmente depositadas.

iii.ii.iv. Influência da codeposição de metais a partir de soluções com concentração em cátions dos metais iguais à de Mo(VI).

Embora a deposição dos metais seja preferencial em relação aos óxidos de molibdênio, como foi demonstrado pelos dados de composição obtidos por RBS, foram realizados alguns estudos sobre a codeposição de metais a partir de soluções com concentração em cátions dos metais iguais à de Mo(VI).

Materiais codepositados contendo relativamente altas quantidades de metais também podem possuir áreas de nucleação de sítios metálicos, sem interferir, necessariamente, na formação dos sítios de Mo.

A figura 24 apresenta os espectros de absorção SXS dos eletrodos modificados pela codeposição de Rh, Pd, Pt ou Cu com óxidos de molibdênio. Os valores de ΔE e da posição da borda medidos são mostrados na tabela 8.

Figura 24. Espectros de absorção SXS dos eletrodos modificados pela codeposição de Rh, Pd, Pt ou Cu e de óxidos de molibdênio, a partir de soluções de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e dos cátions dos metais 1 mmol.L^{-1} .

Analisando-se a tabela 8, nota-se que o estado de oxidação do Mo permanece inalterado com as codeposições dos diferentes metais. Portanto, mesmo em filmes onde ocorre a codeposição de MoO_x e grande quantidade de metais (Rh, Pd e Pt), o Mo apresenta-se em estado de oxidação $6+$, como foi proposto no caso do cobre.

Tabela 8. Valores de posição de borda de absorção e de picos obtidos por SXS pela análise da figura 24.

amostra	Borda (eV)	1° pico (eV)	2° pico (eV)	ΔE (eV)
Mo e Rh	2522,8	2523,6	2526,8	3,2
Mo e Pd	2522,6	2523,2	2526,4	3,2
Mo e Pt	2523,4	2524,4	2527,6	3,2
Mo e Cu	2522,6	2523,6	2526,4	2,8

Essa observação fortalece, também, a sugestão anterior de que o incremento, pela codeposição de Cu, na razão entre os números de átomos de oxigênio e de Mo presentes no filme pode ser devida à estabilização de óxidos de cobre nos interstícios dos filmes de óxidos de molibdênio e não a um aumento no número de oxidação do Mo no filme. Infelizmente, o monocromador utilizado para a análise de Cu no filme, que poderia indicar seu estado de oxidação, estava defeituoso e esse estudo não pôde ser feito.

A codeposição de Cu nos filmes de óxidos de molibdênio alterou a coordenação do Mo, gerando estruturas tipicamente tetraédricas, com separação de 2,8 eV entre os picos da borda de absorção, e conduziu a uma mistura de espécies em superfície. Analogamente, Zubieta e colaboradores mostraram que a codeposição de complexos orgânicos de Cu na presença de polioxomolibdatos imprime estruturas organizadas formadas pela intercalação de blocos de polioxo e de blocos de Cu, de maneira dirigida pelo componente orgânico [45]. O rearranjo observado pode gerar espécies eletrocataliticamente mais ativas, sendo uma importante perspectiva de trabalhos futuros o uso do eletrodo modificado por filme misto de cobre e óxidos de molibdênio como sensor para analitos de interesse ambiental como o NO_3^- .

Em nenhum dos casos a codeposição de Pd conduziu a alterações estruturais nos sítios de Mo, concordando com os dados obtidos por Requejo [77], embora certa variação nos valores de ΔE tenha sido percebida em comparação ao padrão de MoO_3 . Segundo o mesmo autor, tais diferenças podem ser atribuídas a alterações nas densidades de cargas locais próximas aos sítios de codeposição do metal, no caso do Al por estes utilizado, ou por distorções na simetria exclusivamente desses sítios.

A codeposição de metais alterou o comportamento espectral dos filmes, com relação às intensidades relativas dos picos no dublete de L_{III} do Mo, indicando, qualitativamente, que as vizinhanças próximas do Mo foram afetadas. Essas alterações são mais pronunciadas nos filmes contendo Pd e Cu, uma vez que em seus espectros o segundo pico (maior energia) apresenta maior intensidade que o primeiro, enquanto no $\alpha\text{-MoO}_3$ ocorre o oposto. Estudos posteriores sobre as distâncias de ligação serão realizados por XAS, determinando-as nos filmes mistos.

As áreas calculadas sobre a borda L_{III} , para os eletrodos modificados em solução contendo a mesma concentração de Mo(VI) e do cátion metálico, foram todas menores que a determinada para o eletrodo modificado sem codeposição de metais. Isso significa que a população eletrônica do orbital 4d do Mo é aumentada pela codeposição dos metais, aumentando a reatividade dos filmes gerados [77]. A área sobre L_{III} decresce

significativamente pela codeposição de Cu, provavelmente devido a interações entre Mo e Cu por pontes de oxigênio.

Vale ressaltar que Fierro e colaboradores [77] demonstraram que o grau de ocupação do orbital 4d pode ser diferente mesmo quando a coordenação do átomo de Mo é idêntica.

Para os eletrodos modificados em solução com concentrações de Mo(VI) dez ou cem vezes superiores à do cátion metálico, as áreas sobre L_{III} são maiores que as obtidas sem a codeposição de metais. Isso é uma indicação de que não há interações diretas ou por pontes de oxigênio entre o Mo e os metais, sugerindo que a acentuação nas propriedades catalíticas do filme é devida mais a mudanças na estrutura e na distribuição eletrônica no Mo, que a interações diretas entre o Mo e o metal codepositado.

iii.ii.v. Caracterização dos metais codepositados com os óxidos de molibdênio no eletrodo modificado.

Os eletrodos modificados por óxidos de molibdênio ou tungstênio apresentam melhoria na propriedade eletrocatalítica frente a diversos analitos, quando codepositados com metais. Tal efeito é comumente atribuído à formação de nanopartículas metálicas que, dispersas na estrutura tridimensional dos óxidos de molibdênio [14], podem conferir-lhes maior condutividade, atuando assim nos casos em que os óxidos de molibdênio tomam parte no processo eletroquímico [26, 44] como mediadores.

Em misturas de diferentes óxidos ou metais, envolvendo os óxidos de molibdênio, as reações químicas ou eletroquímicas podem acontecer diretamente nos centros metálicos de maneira independente dos óxidos de molibdênio [43]. Assim, outra justificativa para as intensificações de sinais eletroquímicos com a codeposição de metais é que, em comparação a uma superfície lisa e homogênea de metal, a dispersão de nanopartículas causa um aumento de área superficial dos núcleos metálicos condutores, por ocorrer de forma tridimensional. Esse ganho de área pode ser responsável pela acentuação dos processo eletroquímicos que ocorrem diretamente nos centros metálicos e nas superfícies metálicas do eletrodo, não envolvendo os óxidos de molibdênio como mediadores. Atuando dessa forma em alguns catalisadores de reações químicas, os óxidos de tungstênio recebem o nome de promotores estruturais [26].

Há, ainda, a possibilidade de combinação de ambos os efeitos, como por exemplo no caso do H_2O_2 , com a formação de uma espécie eletroativa pela prévia redução do H_2O_2

combinado aos óxidos de molibdênio e Pt e posterior oxidação da espécie gerada nas nanopartículas de Pt [20].

Assim, sabendo que os metais codepositados podem tomar parte nos procedimentos de eletrodo, objetivou-se, também, obter alguns dados de caracterização dos metais codepositados nos filmes de óxidos de molibdênio.

iii.ii.v.i. Caracterização do Paládio codepositado com os óxidos de molibdênio.

A figura 25 apresenta os espectros de absorção SXS, obtidos na borda do Pd, para o padrão de Pd e para o eletrodo modificado com a codeposição de Pd e óxidos de molibdênio. Observa-se que a posição da borda não se altera no filme, em relação ao padrão, demonstrando que o Pd se apresenta codepositado na forma metálica.

Figura 25. Espectros de absorção SXS, obtidos na borda de Pd, do padrão de Pd e do eletrodo modificado em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Pd(II) 1 mmol.L^{-1} .

A existência de diversas ondas no espectro de absorção do Pd se refere aos primeiros vizinhos (ligações metálicas), indicando que nesses filmes mistos existem estruturas organizadas de médio alcance, talvez pela elevada concentração de Pd que gera centros com ligações metálicas e não apenas nanopartículas.

A área sobre a borda L_{III} do Pd codepositado (3,45) é menor que sobre a mesma borda para o Pd metálico padrão (6,16), sugerindo a existência de interações entre o Pd e o Mo no filme, talvez com a formação de uma ponte Mo-O-Pd no processo de codeposição [77].

Não foram observados sinais de absorção na borda do Pd para os filmes modificados em solução com concentrações 10 ou 100 vezes menores de Pd(II) que de Mo(VI), devido ao limite de sensibilidade do equipamento utilizado, ou à reduzida área do material metálico depositado.

iii.ii.v.ii. Caracterização da Platina codepositada com os óxidos de molibdênio.

A figura 26 apresenta os espectros de absorção SXS, obtidos na borda da Pt, para o padrão de Pt e eletrodos modificados pela codeposição de óxidos de molibdênio e Pt em solução de iguais concentrações de ambos. A região espectral de 2630 eV apresenta uma borda de absorção de molibdênio, interferente para o estudo da Pt. Porém, os dados da figura 26, a partir de 2640 eV, podem ser interpretados comparativamente entre si, após a normalização do sinal de absorbância pelo valor medido em 2720 eV (ponto escolhido arbitrariamente como o final da varredura em energia no espectro). A resolução do equipamento empregado é suficientemente boa para permitir a separação do componente do Mo do sinal espectral da Pt.

Figura 26. Espectros de absorção SXS, obtidos na borda de Pt, do padrão de Pt e do eletrodo modificado em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Pt(II) 1 mmol.L^{-1} .

Nota-se que a posição da borda de absorção de Pt nos filmes é igual à borda do padrão ou está à sua esquerda, o que caracteriza uma espécie reduzida e, portanto, no estado de oxidação metálica (número de oxidação = 0), confirmando a codeposição desse metal como partículas metálicas e não como óxidos associados aos óxidos de molibdênio.

Para o filme, observam-se poucos sinais de harmônicos em toda a faixa do espectro analisado, concernentes à estruturação da Pt com organização de médio alcance. Isso sugere que as nanopartículas de Pt estão mais efetivamente dispersas na forma de pequenos aglomerados no substrato do filme poroso que os outros metais estudados.

A área sobre a borda L_{II} da Pt não diferiu significativamente entre o espectro do padrão e do filme, indicando que não deve haver ligações químicas entre o Mo e a Pt, em acordo com os resultados em XRD apresentados por Ioroi e colaboradores [14].

Para os filmes depositados em soluções com concentrações de Pt(II) dez ou cem vezes inferiores à concentração de Mo(VI), não se observam sinais harmônicos de absorção para energias da ordem de 2660 eV, demonstrando certo isolamento dos núcleos metálicos. Portanto, estes núcleos não apresentam primeiros vizinhos (ligações). Esses materiais são os que apresentam melhor atividade eletrocatalítica, permitindo a ocorrência de efeito spillover com os óxidos de molibdênio facilitado pelas elevadas áreas metálicas em contato direto com os óxidos de molibdênio.

iii.ii.v.iii. Caracterização do Ródio codepositado com os óxidos de molibdênio.

A figura 27 apresenta os espectros de absorção SXS, obtidos na borda de Rh, para o padrão de Rh e para os eletrodos modificados a partir de soluções de concentração de Rh(III) igual ou 10 vezes menor que a de Mo(VI). A posição praticamente inalterada da borda de absorção nos filmes em relação ao padrão demonstra que o ródio está depositado na forma metálica (número de oxidação = 0).

Figura 27. Espectros de absorção SXS, obtidos na borda de Rh, do padrão de Rh e dos eletrodos modificados em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} e Rh(III) $0,1$ e 1 mmol.L^{-1} .

No tocante à estrutura, verifica-se que ocorre organização de médio alcance no padrão e no filme mais rico em Rh, mas não no filme menos rico em Rh. Ainda assim, no primeiro caso as modulações dos harmônicos são menos definidas, sugerindo que as nanopartículas depositadas desse metal devem ser menores ou estar mais dispersas que no caso do Pd e da Pt.

Analogamente ao observado no caso da Pt, o filme misto de Rh e óxidos de molibdênio depositado em solução com concentração de Rh(III) 10 vezes inferior à de Mo(VI) , não apresenta núcleos metálicos. Pode-se concluir que, ao se modificar eletrodos com o interesse de se produzir filmes com nanopartículas metálicas dispersas nos óxidos de molibdênio, concentrações de cátions metálicos bivalentes menores ou iguais a um décimo da concentração de Mo(VI) devem ser empregadas.

A proximidade entre os valores das áreas sobre as bordas de absorção do padrão metálico (7,82) e do filme mais rico em Rh (6,82) aponta para a inexistência de interações entre este e o filme de óxidos de Mo, bem como de alterações na distribuição eletrônica nesse metal codepositado no filme misto.

Conclui-se, também, que alterações nas propriedades eletrocatalíticas dos filmes mistos podem não ser dependentes apenas da estrutura dos óxidos de molibdênio, mas

também da estrutura de longo alcance dos metais codepositados, como no caso do filme misto de Pt e óxidos de molibdênio.

Conhecidas as características do âmagos dos filmes depositados, a caracterização microscópica da superfície foi objeto de estudos, em vista de se obter algumas informações preliminares sobre o material como um todo, além do que já foi explorado sobre seus componentes (Mo e metais).

iii.iii. Estudos preliminares sobre a topografia dos eletrodos modificados por óxidos de molibdênio.

Estudos foram realizados com o intuito de se avaliar as características de superfície dos filmes modificadores dos eletrodos, empregando-se a técnica de AFM para observações topográficas.

As figuras 28 e 29 apresentam microscopias de força atômica da superfície do eletrodo de carbono vítreo modificado por óxidos de molibdênio em duas dimensões (2D) e três dimensões (3D), respectivamente, com diferentes ampliações. As superfícies modificadas apresentam grumos de óxidos de molibdênio sobrepostos uns aos outros, com regiões de altitudes variáveis. Toda a extensão do eletrodo está recoberta pelos óxidos de molibdênio, como se vê na figura 29, com a maior ampliação. Nota-se, já qualitativamente, que os perfis gerais observados na menor ampliação (cujo lado da figura mede 5 μm), com a existência de grumos arredondados sobrepostos, são mantidos na maior ampliação (cujo lado da figura mede 1 μm), sugerindo a existência de fractalidade na superfície.

Figura 28. Microscopias de Força Atômica da superfície do eletrodo de carbono vítreo modificada pelos óxidos de molibdênio com diferentes ampliações, apresentadas em 2D.

Figura 29. Microscopias de Força Atômica da superfície do eletrodo de carbono vítreo modificada pelos óxidos de molibdênio com diferentes ampliações, apresentadas em 3D.

A existência de grumos indica que a superfície do filme é altamente dependente do procedimento de modificação, uma vez que se observa pelas microscopias inúmeras irregularidades na superfície do eletrodo modificado, sem homogeneidade em qualquer de suas três dimensões.

Sendo uma técnica de análise topográfica, os resultados de altitude são medidos em relação aos vales, não contando a espessura total das monocamadas depositadas abaixo deles, mas somente em relação à superfície exposta com menor altitude. Assim, na escala de cores indicativa da altitude da superfície, nota-se que na maior ampliação as altitudes são menores, pois o espaço percorrido nas direções x-y é menor, descrevendo apenas alguns grumos da superfície maior verificada com a menor ampliação.

Estudos posteriores envolverão a sistematização da observação de diferentes filmes obtidos com maior ou menor número de ciclos de potencial na modificação do eletrodo, bem como com e sem codeposição de metais. Além disso, os parâmetros de fractalidade poderão ser determinados por via eletroquímica, através da determinação do expoente γ (parte 3, item

vii) e comparados com eventuais resultados obtidos por imagens com ampliações sucessivas em AFM.

iv. Estudos sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo modificado.

iv.i. Comportamento eletroquímico em potenciais positivos do eletrodo modificado.

Em elevados estados de oxidação do Mo, alguns trabalhos apontam os filmes óxidos de molibdênio como maus condutores de elétrons [80-81] ou isolantes [82], possibilitando apenas a oxidação de espécies a estes quimicamente combinadas através da transferência de átomos de oxigênio [57].

Denisevich e colaboradores propuseram que a atividade em tais casos é conseguida por um processo unidirecional de transferência eletrônica [83], ocorrendo uma ‘pseudo-ativação’ do filme submetido a procedimentos voltamétricos em potenciais negativos, aumentando a permeabilidade do material pela penetração de H^+ [57]. Nesses trabalhos, os sinais de corrente obtidos ao se polarizar o eletrodo de trabalho em potenciais positivos são intensificados por varreduras prévias em potenciais negativos.

iv.i.i. Estudos envolvendo o íon NO_2^- .

O processo de redução do nitrito conduz à formação de espécies diferenciadas, altamente dependentes da superfície do eletrodo e do eletrólito suporte [84]. Por outro lado, a oxidação eletroquímica desse íon na superfície de carbono vítreo consiste em processo irreversível, bem conhecido, conduzindo à formação de nitrato através de dois processos acoplados, pelo mecanismo EC [85].

Ao ser oxidado, primeiramente o íon nitrito perde um elétron, gerando o NO_2 que segue subsequente reação com a água através de um desproporcionamento, gerando nitrato e regenerando nitrito, conforme as equações:

Desse modo, o processo global que envolveria a perda de um elétron por íon nitrito consumido, passa a envolver dois elétrons graças ao retorno do nitrito regenerado pelo

desproporcionamento ao ciclo, até a formação do íon nitrato. Esse modelo [84-85] será adotado para discutir os resultados apresentados adiante.

Na figura 30, têm-se os voltamogramas referentes à oxidação do nitrito em diferentes valores de pH. Em todos observa-se componente anódico bem definido, com máximo de corrente (E_{pico}) obtido ao redor de +820 mV, independente do pH, uma vez que os prótons estão envolvidos na etapa química subsequente à oxidação, e não na transferência de elétrons.

Figura 30. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de carbono vítreo polido, à velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , em solução 1 mmol.L^{-1} em NO_2^- em diferentes valores de pH: a = pH 3,0; b = pH 4,7; c = pH 9,1.

A figura 31 apresenta os voltamogramas obtidos com o eletrodo modificado em solução contendo nitrito. Apesar das perspectivas geradas pela literatura, que previam o isolamento da superfície de carbono vítreo para processos de eletrodo, nota-se a existência de componente anódico bem definido, com processo eletroquímico irreversível e E_{pico} ao redor de +820 mV, independentemente do pH, analogamente ao eletrodo polido. Não se observa alteração significativa nos sinais de corrente de pico entre os pH 3,0 e 4,7, mas sim entre esses e o pH 9,1.

Figura 31. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de carbono vítreo modificado por óxidos de molibdênio, à velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , em solução 1 mmol.L^{-1} em NO_2^- em diferentes valores de pH: a = pH 3,0; b = pH 4,7; c = pH 9,1.

Comparando-se as figuras 30 e 31, observa-se maior influência do desproporcionamento do NO_2 no eletrodo modificado que no eletrodo polido, uma vez que o aumento no sinal de corrente observado entre 31b e 31c é bem maior do que o observado entre 30a. e 30b. Como para pH superior a 4,7 não ocorre diferença significativa entre os valores de corrente de pico (figura 30), pode-se dizer que em 4,7 o desproporcionamento já ocorre em plena extensão no eletrodo polido. Porém, na figura 31, o aumento no sinal de corrente é observado ainda para pH 9,1, indicando a necessidade de condições mais drásticas de alcalinidade para que o desproporcionamento ocorra em eletrodo modificado. A não existência de alteração no E_{pico} com a modificação do eletrodo, descarta a possibilidade de interações específicas entre o analito e o filme, concluindo-se que esse não atua diretamente como eletrocatalisador (ou mediador) para oxidação do nitrito, como ocorre no caso da redução de oxianions oxidantes [86].

Todavia, foram realizados testes para verificar alguma eventual interação na forma de adsorção química entre o nitrito e o filme, tanto em condições em que o eletrodo não se encontra polarizado quanto em condições em que a porosidade do filme é aumentada pela aplicação de $-0,1 \text{ V}$ [56]. Para tanto, o eletrodo modificado foi mantido em solução 1 mmol.L^{-1} de NO_2^- por uma hora, posteriormente lavado com pequena quantidade de água desionizada e o seu potencial ciclado na faixa de oxidação do nitrito em tampão de pH 9,1. Não se observou qualquer componente anódico característico, confirmando que o nitrito não fica

retido no filme.

O controle do processo global de eletrodo, nos diferentes valores de pH, foi avaliado realizando-se experimentos voltamétricos com o eletrodo modificado com diferentes velocidades de varredura de potencial.

A tabela 9 apresenta a razão $I_p/v^{1/2}$ obtida nos diferentes valores de pH estudados. Os valores obtidos indicam a dependência do processo com o transporte material em todos os valores de pH verificados, sendo este controlado por difusão no pH 9,1, uma vez que a função $I_p/v^{1/2}$ é aproximadamente constante. Nota-se, ainda, que o valor médio da razão indicada em pH 9,1 é superior ao valor médio nos valores de pH 3,0 e 4,7, e que ocorre diminuição no valor da razão com o aumento da velocidade de varredura nos valores de pH 3,0 e 4,7 devido à necessidade de maior tempo para ocorrência do desproporcionamento nessas condições.

Tabela 9. Razão entre as correntes de pico (I_p) obtidas com eletrodo modificado e a raiz quadrada da velocidade de varredura, em solução 1 mmol.L^{-1} de NO_2^- nos valores de pH estudados.

$v \text{ (mV.s}^{-1}\text{)}$	pH		
	3.0	4.7	9.1
10	5.5	4.4	6.2
20	5.2	4.3	5.9
50	4.7	4.3	5.7
100	4.6	4.2	5.8
200	4.6	4.1	6.1
500	4.4	3.7	6.3
1000	4.3	3.6	6.7

Tabulando-se a razão I_p/v , obtêm-se resultados com maior dispersão de valores para cada pH que os da tabela 9 confirmando que não deve haver etapa de adsorção do analito no processo determinante de velocidade da reação de eletrodo pois, caso contrário, seria de se esperar que a função I_p/v fosse constante. Desse modo, pode-se postular que o nitrito não encontra restrição química ou física para penetrar o filme, atingindo a superfície de carbono vítreo, ou este reage diretamente na superfície modificada, contrariando a conclusão de Dong, segundo a qual o filme é isolante em potenciais positivos [57]. Sabendo-se que os óxidos de molibdênio agem como uma barreira para o ferrocianeto [57], fez-se necessário verificar se tal impedimento tem caráter físico-dimensional (porosidade), ou seja, se existe restrição à passagem de íons menores. Para tal, utilizou-se o iodeto como ‘corpo de prova’, e observou-se que, mesmo frente ao eletrodo modificado, não havia diminuição no sinal de corrente de oxidação. Não se pode concluir, portanto, que o filme gere um recobrimento

impermeável a qualquer espécie em solução, uma vez que analitos menores são eletroativos no eletrodo modificado. Pode-se, porém, assegurar que o filme não conduz elétrons pois, em caso contrário, ocorreria também a oxidação do ferrocianeto na superfície modificada. É possível especular que também o NO_2^- , por ser menor que o ferrocianeto, é capaz de permear o filme atingindo o carbono vítreo.

Na formação de bronzes pela intercalação iônica no filme, tem sido atribuído papel de destaque às águas intersticiais como facilitadoras da formação de poros no agente modificador [87-88]. Considerando-se, também, a atuação do filme na etapa química do processo de eletrodo do nitrito, decidiu-se verificar como este ocorreria em meio aprótico.

A figura 32 apresenta os voltamogramas obtidos com solução de nitrito em meio aprótico com o eletrodo polido (32A) e eletrodo modificado e seco (32B). O voltamograma obtido com eletrodo polido em acetonitrila com eletrólito suporte não apresenta componentes faradáicas. O eletrodo foi seco mantendo-o em dessecador sob pressão reduzida por uma noite. Verifica-se que no eletrodo polido o processo anódico do nitrito ocorre praticamente no mesmo potencial que em meio aquoso, indicando que não ocorrem mudanças mecanísticas ou de consumo/fornecimento de energia.

Figura 32. Voltamogramas cíclicos obtidos com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , em solução 50 mmol.L^{-1} em cloreto de t-butilamônio e 1 mmol.L^{-1} em NO_2^- usando-se acetonitrila como solvente. A = eletrodo polido e B = eletrodo modificado e seco.

impermeável a qualquer espécie em solução, uma vez que analitos menores são eletroativos no eletrodo modificado. Pode-se, porém, assegurar que o filme não conduz elétrons pois, em caso contrário, ocorreria também a oxidação do ferrocianeto na superfície modificada. É possível especular que também o NO_2^- , por ser menor que o ferrocianeto, é capaz de permear o filme atingindo o carbono vítreo.

Na formação de bronzes pela intercalação iônica no filme, tem sido atribuído papel de destaque às águas intersticiais como facilitadoras da formação de poros no agente modificador [87-88]. Considerando-se, também, a atuação do filme na etapa química do processo de eletrodo do nitrito, decidiu-se verificar como este ocorreria em meio aprótico.

A figura 32 apresenta os voltamogramas obtidos com solução de nitrito em meio aprótico com o eletrodo polido (32A) e eletrodo modificado e seco (32B). O voltamograma obtido com eletrodo polido em acetonitrila com eletrólito suporte não apresenta componentes faradáicas. O eletrodo foi seco mantendo-o em dessecador sob pressão reduzida por uma noite. Verifica-se que no eletrodo polido o processo anódico do nitrito ocorre praticamente no mesmo potencial que em meio aquoso, indicando que não ocorrem mudanças mecanísticas ou de consumo/fornecimento de energia.

Figura 32. Voltamogramas cíclicos obtidos com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , em solução 50 mmol.L^{-1} em cloreto de t-butilamônio e 1 mmol.L^{-1} em NO_2^- usando-se acetonitrila como solvente. A = eletrodo polido e B = eletrodo modificado e seco.

No eletrodo modificado e seco (32B), o processo eletroquímico do nitrito deixa de ocorrer. Esta observação comprova experimentalmente a incapacidade do filme em transferir elétrons pois, caso contrário, o nitrito poderia reagir diretamente na superfície do filme. Além disso, a porosidade e a permeabilidade do filme são bem reduzidas devido à ausência de águas intersticiais, impedindo a chegada do nitrito à superfície de carbono vítreo.

Uma vez que o desproporcionamento do NO_2 é a provável causa de ampliação na resposta do eletrodo no processo eletroquímico sofrido pelo nitrito no eletrodo modificado, desejou-se averiguar a influência do filme no sinal de corrente. O eletrodo modificado, seco ou úmido, foi exposto por 10 minutos a uma atmosfera saturada em $\text{NO}_{2(g)}$, gerado pela reação entre raspas de Cu metálico e HNO_3 concentrado, na presença de oxigênio.

A figura 33 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo modificado antes (33A) e após (33B e 33C) a exposição ao $\text{NO}_{2(g)}$. A inexistência de sinal na figura 33A mostra que o filme de molibdênio não é eletroativo na faixa de potencial ciclada. As figuras 33B e 33C apresentam componente catódico de corrente entre +400 mV e +700 mV que ainda não foram definitivamente interpretados, mas que pode-se especular como provenientes da penetração de novas quantidades de eletrólito suporte, reorganizando a dupla camada elétrica após sua reinserção em meio aquoso e polarização, gerando efeito capacitivo, uma vez que esses eletrodos tinham sido previamente lavados com água desionizada e, um deles, tinha sido seco. Os componentes anódicos, porém, ocorrem na mesma região de potencial em que o nitrito é oxidado, sendo mais intenso em eletrodo úmido que em eletrodo seco. Tais fatos são explicados pela existência de adsorção do $\text{NO}_{2(g)}$ no filme, que faz com que haja sinal de oxidação em solução tampão. A diferença entre as intensidades de corrente dos eletrodos polido e modificado pode ser devida ao fato de o NO_2 ter-se desproporcionado nas águas intersticiais no filme úmido, o que retém, além do NO_2 adsorvido, também nitrito intercalado, uma vez que o eletrodo, diferentemente do que ocorreu no teste de adsorção do nitrito, não foi lavado com água destilada após a exposição ao gás.

Figura 33. Voltamogramas obtidos em solução tampão pH 9,1 com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , eletrodo modificado (A). B = eletrodo modificado e seco e C = eletrodo modificado e 'úmido', ambos (B e C) expostos previamente por 10 minutos a uma atmosfera saturada de $\text{NO}_{2(\text{g})}$.

Vale ressaltar que a existência de interação específica entre o dióxido de nitrogênio e o filme não promove a antecipação de potencial na oxidação do nitrito, uma vez que o NO_2 não está em solução, sendo necessário atingir o potencial de oxidação do nitrito para gerá-lo.

Comprovada a existência de uma interação específica entre o filme e o intermediário do processo de oxidação do analito (NO_2), fez-se significativo avaliar a contribuição do número de sítios ativos para tal interação no eletrodo modificado frente à intensificação no sinal de corrente. Procedeu-se, a seguir, a experimentos utilizando-se eletrodos com diferentes espessuras de filme de molibdênio, na mesma solução contendo 1 mmol.L^{-1} em nitrito.

A figura 34 apresenta os voltamogramas obtidos em solução de nitrito, com eletrodos modificados com diferentes números de sítios de óxidos de Mo, preparados por diferentes quantidades de ciclagens de potencial em solução de molibdênio VI. Conforme demonstrado nos estudos em RBS, quanto maior o número de ciclos empregados na modificação, maior a espessura e, portanto, o número de sítios no filme. Observa-se que o componente anódico de corrente é continuamente crescente com o número de sítios do filme, concluindo-se que a adsorção de NO_2 depende e é favorecida por um aumento na espessura do filme. Todavia, deve haver um valor limite máximo de espessura, a partir do qual o sinal de corrente começa a diminuir devido à restrição física de chegada do analito à superfície do carbono vítreo para

gerar o intermediário aprisionável pelo filme. Estudos indicaram que este limite ocorre em filmes preparados com pelo menos 60 ciclos de potencial.

Figura 34. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução 1 mmol.L^{-1} em NO_2^- , $\text{pH} = 9,1$, com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , com eletrodo polido (a) e modificado por b = 10 ciclos, c = 20 ciclos, d = 30 ciclos e e = 40 ciclos de potencial em solução de Mo (VI) 1 mmol.L^{-1} , $\text{pH} = 3$.

Ainda considerando-se o eletrodo modificado como um mediador / facilitador para o processo global de eletrodo de alguns oxiânions através de seus sítios ativos, Johnson e colaboradores [31, 89-91] sugerem que certos filmes de metais com elevado número de oxidação podem atuar como catalisadores para reações eletroquímicas, não envolvendo transferência eletrônica direta, mas por mecanismo associado à doação de átomos de oxigênio do filme hidratado ao analito.

Pode-se concluir, portanto, que o filme atua como retentor do NO_2 gerado na oxidação eletroquímica do nitrito, justificando-se o incremento no sinal de corrente pelo favorecimento do desproporcionamento mais próximo à superfície de carbono vítreo. Todavia, por analogia com os trabalhos desenvolvidos pelo grupo de Johnson pode-se especular que o filme também atue como doador de átomos de oxigênio para a espécie formada na etapa eletroquímica (NO_2).

A intensificação no sinal de corrente, gerada pelo eletrodo modificado, consiste em ferramenta de potencialidade analítica para a quantificação desse analito, largamente utilizado na indústria de embutidos como fixador de coloração de carnes [60]. Métodos

amperométricos de detecção são propostos com sucesso na literatura tanto para análise direta [92-95] quanto indireta [96-97] de analitos de interesse ambiental ou em alimentos, inclusive com algumas sugestões de arranjos em fluxo. Empregando-se eletrodos modificados em processos anódicos, existem sugestões de uso de filmes de PbO_2 dopados com metais de diferentes valências [31, 89-90] ou óxidos metálicos como eletrocatalisadores [98].

A metodologia padrão, contudo, consiste em converter quantitativamente o nitrito na presença de um sal de naftil-etilenodiamina e sulfanilamida em um azo-composto colorido, quantificável por espectrofotometria. Este procedimento é denominado Método de Griess [61].

Para aplicação do eletrodo modificado por óxidos de molibdênio na quantificação de nitrito, foi montado um sistema FIA de linha simples, utilizando-se uma célula acrílica com eletrodo discoidal de carbono vítreo embutido, do tipo wall-jet. Esse eletrodo foi modificado pelos óxidos de molibdênio, quando necessário, da mesma maneira que os eletrodos convencionais. Os testes preliminares relacionaram-se à injeção consecutiva de alíquotas de solução de nitrito utilizando-se eletrodo de carbono vítreo polido, e, posteriormente, utilizando-se eletrodo modificado.

A figura 35 apresenta os registros obtidos com injeção de solução 1 mmol.L^{-1} de nitrito, utilizando-se como sensor o eletrodo de carbono vítreo polido (35B) ou o eletrodo modificado por óxidos de molibdênio (35A). Na ausência do filme, observa-se uma perda de sinal muito mais acentuada ao longo do tempo que aquela observada com a superfície modificada, concordante com o que sugere Wang et. al. sobre o envenenamento da superfície de eletrodos de carbono vítreo [99]. Também a intensidade média de corrente conseguida com o eletrodo polido como sensor é significativamente inferior àquela obtida com eletrodo modificado. Dessa forma, constata-se que o uso do filme aumenta a sensibilidade do sensor e mantém sua superfície inalterada por mais tempo perante injeções de nitrito, mesmo quando positivamente polarizada. Todavia, é necessário que os sinais apresentem correlação com a concentração de analito injetada, não possuindo efeitos permanentes, denominados de ‘memória’, mas reconhecendo e identificando realmente a presença do material de interesse injetado.

Figura 35. Registros obtidos pela injeção de solução 1 mmol.L^{-1} em nitrito, em fluxo de $2,4 \text{ mL.min}^{-1}$ de tampão pH 9,1, utilizando-se como sensor polarizado em $+1,0 \text{ V}$: A = eletrodo modificado e B = eletrodo polido.

A figura 36 apresenta os registros obtidos pela injeção de soluções de nitrito de diferentes concentrações, primeiramente em sentido crescente de concentração e, em seguida, decrescente. Nota-se boa estabilidade nos sinais e repetibilidade entre os valores de corrente obtidos em diferentes injeções de uma mesma concentração. A curva analítica construída a partir da figura 36 apresenta coeficiente de correlação de 0,999, abonando o método. A repetibilidade, calculada através da dispersão de sinal obtida em 21 injeções sucessivas de solução $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de nitrito, ficou na ordem de 3 % e o limite de detecção considerado pelo critério de duas vezes a média do sinal de "background" (fundo) foi de $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Testes apontaram linearidade de resposta em toda a faixa de concentração analisada ($5\text{-}1000 \mu\text{mol.L}^{-1}$), podendo-se, eventualmente, atingir menores valores de concentração.

Figura 36. Registros obtidos em fluxo otimizado de $2,4 \text{ mL.min}^{-1}$ de tampão pH 9,1, utilizando-se como sensor o eletrodo modificado e polarizado em +1,0 V, procedendo-se injeções de nitrito com alça de amostragem de 1 mL, nas seguintes concentrações: A = $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$; B = $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$; C = $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$; D = $0,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ e E = $0,9 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Para aplicação em amostra real, lingüiça recém-fabricada foi tratada conforme descrito no item ‘Materiais e Métodos’ a fim de se extrair o nitrito remanescente do processo de preparo. O extrato diluído foi analisado pelo método amperométrico proposto nesse trabalho, conduzindo ao valor de $(84 \pm 3) \text{ mg}$ de nitrito / kg de lingüiça. Através da metodologia padrão (Método de Griess), a análise do mesmo extrato conduziu o valor de $(84 \pm 4) \text{ mg}$ de nitrito / kg de lingüiça, indicando uma ótima concordância entre os resultados. Como vantagem, a utilização dessa metodologia FIA permite um aumento na frequência analítica, dispensa o uso de reagentes orgânicos caros e apresenta sensibilidades comparáveis ao método espectrofotométrico.

A análise amperométrica proposta pode ser feita sem a necessidade de uso da técnica de adição de padrão, uma vez que o fator de recuperação calculado para a lingüiça foi de 104 % (relação amostra sintética / amostra natural). Como interferentes, foram testados o ácido ascórbico e o sulfito, presentes geralmente em carnes [60], mas estes não apresentaram eletroatividade na faixa de potencial trabalhada, em pH 9,1. Também o fato de os resultados amperométrico e espectrofotométrico serem coincidentes, indica a inexistência de interferentes nesse caso específico, pois seria difícil que algum contaminante agisse como interferente para os dois métodos na mesma extensão.

iv.i.ii. Estudos envolvendo a molécula de NO.

A molécula de NO apresenta oxidação anódica e irreversível, controlada por transporte de massa, em eletrodos sólidos. Tal fato é bem caracterizado na literatura [100-101], onde propõe-se a geração do íon NO^+ como intermediário, o qual reage em meio aquoso formando NO_2^- . Como os potenciais de oxidação do NO e do NO_2^- são próximos, ocorre um segundo processo anódico, seguido de desproporcionamento, levando ao NO_3^- como produto final, segundo foi demonstrado por Malinski e Taha [101]. Algumas porfirinas de níquel apresentam a capacidade de intensificar o sinal eletroquímico aumentando a sensibilidade em metodologias analíticas [102], assim como certas ftalocianinas metálicas [103] e óxidos de irídio e paládio [104].

O óxido nítrico (NO) atua como regulador de inúmeros processos biológicos relacionados aos sistemas circulatório e imunológico, bem como nos mecanismos de neurotransmissão [105-106]. Dessa forma, estudos visando a correlação com esses processos através do monitoramento da concentração de NO devem simular condições biológicas. Nos trabalhos a seguir, utilizou-se tampão fosfato pH 7,4 como simulação do meio fisiológico (sangue e soro).

Nos trabalhos desenvolvidos anteriormente por esse grupo [58], foram estudados processos de redução eletrocatalisados na presença de prótons em solução. Por isso, o comportamento eletroquímico do filme está melhor caracterizado em meios ácidos com valores de pH superiores a 2,0, nos quais evita-se a solubilização do filme. Como teste preliminar para utilização do eletrodo modificado para estudos com NO, foi verificada sua eletroatividade em pH que simula o meio fisiológico.

A figura 37 apresenta os voltamogramas obtidos em soluções de pH 3,0 (37A) e pH 7,4 (37B) com eletrodo modificado pelo filme de óxidos de molibdênio. O filme passa por processo eletroquímico reversível em ambos os valores de pH, com intensidades de corrente catódica e anódica bastante semelhantes nos dois meios, demonstrando que não ocorre ‘desnaturação’ ou ‘desativação’ por protonação ou desprotonação de seus sítios. O aumento do pH da solução desloca os E_{pico} para valores mais negativos, requerendo maior energia, pois os equilíbrios eletroquímicos do processo de redução do filme envolvem o consumo de H^+ [39].

Figura 37. Voltamogramas obtidos com eletrodo modificado, com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , em diferentes soluções. A = solução tampão pH 7,4; B = solução pH 3,0.

Dong e colaboradores [107] relataram que a porosidade e a morfologia do filme de molibdênio são alteradas ao se elevar o pH do meio, indicando a ocorrência de rearranjos moleculares em determinados sítios, observáveis por microscopia de força atômica. Tal fato não alteraria o caráter isolante do filme quando polarizado em potenciais positivos.

Da mesma forma que para o nitrito, o filme de óxidos de molibdênio deve ser capaz de facilitar a ocorrência de oxidação do NO por processos semelhantes não envolvendo a transferência eletrônica direta pelo filme. Havendo no laboratório linha de interesse nesse analito, foram realizados alguns estudos a fim de se identificar a dinâmica de outros mecanismos de interação dos sítios catalítica ou fisicamente ativos dos óxidos de Mo.

A figura 38 mostra o voltamograma obtido com eletrodo sólido de carbono vítreo polido, em solução tampão pH 7,4, saturada em NO (38B). Verifica-se a existência de componente anódico de corrente com E_{pico} ao redor de +850 mV, característico de processo irreversível de oxidação, conforme o esperado. A componente anódica ao redor de +650 mV na figura 38B pode ser especulativamente atribuída ao efeito de adsorção de NO sobre o substrato do eletrodo (carbono vítreo). Também em pH 7,4, o filme não apresenta eletroatividade na faixa de +500 mV a +1000 mV, o que pode ser percebido pela figura 38A, obtida com eletrodo modificado e na ausência de NO.

O resultado de 38C poderia conter (e contém) um componente devido à passagem de NO gasoso por sua superfície, o quê exigiu que se obtivesse também o voltamograma 38D para efeito de comparação.

Figura 38. Voltamogramas obtidos com velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} com eletrodo polido (B) e modificado (A,C,D), em tampão pH 7,4 na ausência (A) e presença (B,C,D) de NO (solução saturada). O voltamograma C foi obtido mantendo-se o eletrodo modificado em solução durante a geração de NO na mesma. O voltamograma D foi registrado imediatamente após injetar-se a solução previamente saturada de NO na célula desoxigenada contendo o eletrodo modificado.

O processo de oxidação do NO não é antecipado ou postergado pela modificação do eletrodo por óxidos de molibdênio, podendo-se observar nos voltamogramas 38C e 38D a permanência de E_{pico} ao redor de +850 mV, não se tratando de um caso direto de eletrocatalise. O processo anódico do NO no eletrodo modificado acontece varrendo-se ou não a faixa de potencial negativa previamente à faixa positiva, inexistindo efeitos de ‘ativação’ [83].

A presença do filme intensifica drasticamente o componente anódico de corrente observado, sobretudo no eletrodo mantido por mais tempo na presença de NO (38C). Como no caso do nitrito, o eletrodo modificado deve ser capaz de aprisionar, ou reter quimicamente, o íon NO^+ gerado no primeiro passo de oxidação do NO, mas a diferença existente entre as figuras 38C e 38D devem ser ocasionadas por algum fenômeno que toma lugar antes de iniciar o processo eletroquímico propriamente dito.

A figura 39 consiste em resultados de estudos voltamétricos realizados em solução tampão pH 7,4 com eletrodo modificado tendo (39B) ou não (39A) sido exposto à presença de óxido nítrico previamente aos procedimentos eletroquímicos. Nota-se que a exposição do eletrodo modificado ao NO gera alterações permanentes, manifestadas pelo aparecimento de um componente anódico com E_{pico} ao redor de +900 mV (39B), característico do mesmo

processo ocorrido em solução contendo NO. Pode-se concluir que tal alteração seja referente à adsorção do NO no filme que age, portanto, como um pré-concentrador desse analito em seus sítios.

Figura 39. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução tampão pH 7,4, com eletrodo modificado. A = sem exposição ao NO e B = mantido em solução borbulhada com NO por trinta minutos e posteriormente por Argônio por igual período de tempo.

Pode-se propor como mecanismo do processo global que o NO, analogamente ao que foi dito sobre o iodeto, penetre o filme sofrendo a perda de um elétron na superfície de carbono vítreo do eletrodo polarizado, gerando o íon NO^+ . Este, por sua vez, interage com o filme formando um intermediário lábil, como no esquema abaixo, no qual o óxido de molibdênio atua como um sítio doador de átomos de oxigênio. A etapa limitante envolveria a quebra da ligação Mo-O, conduzindo a um nitrocomposto mais oxigenado.

A adsorção física como uma pré-concentração do NO favorece o processo global retendo as moléculas do analito mais próximas à superfície de carbono vítreo do eletrodo. Nela, as moléculas de NO passarão pelo processo eletroquímico gerando NO^+ que, analogamente ao que foi discutido sobre o NO_2 no item sobre nitrito, pode prosseguir reagindo com o filme, e deste abstraindo oxigênio, ou reagindo com a água, gerando maior quantidade de nitrito na superfície do carbono vítreo. Por sua vez, o nitrito gerado intensifica também o sinal, uma vez que não necessitará penetrar o filme. Isso justifica o fato de o

aumento relativo de sinal de corrente ser maior no caso do NO (figura 38) que no caso do nitrito (figuras 30 e 31), se for possível considerar-se também que o filme apresenta menor restrição à penetração do NO que do íon nitrito. Além disso, o NO é diretamente retido e preconcentrado nos sítios e interstícios do filme, o que não acontece com o nitrito. Como nos casos típicos de adsorção de analito que passa por processo eletroquímico irreversível, o sinal de corrente deve diminuir em ciclos seqüenciais de potencial em razão do consumo do material eletroativo.

A figura 40 apresenta os voltamogramas obtidos seqüencialmente e sem interrupção com eletrodo modificado exposto ao NO por trinta minutos até a saturação da solução, sem (A) e com (B) purga do óxido nítrico pelo borbulhamento de argônio previamente aos experimentos voltamétricos. Em 40A nota-se uma intensa queda nos sinais de corrente nos primeiros ciclos, estabilizando-se em aproximadamente 70 % do valor original após o quinto ciclo. Na ausência de NO em solução (40B), a queda no sinal de corrente se apresenta proporcionalmente mais intensa, atingindo 50 % do valor original no décimo ciclo de potencial, devido ao consumo do material imobilizado não passível de reposição pela solução. Nesse caso, a queda no sinal de corrente deve continuar até atingir-se o zero (ou sinal do branco), o que ocorreu com menor número de ciclagens quando foi aplicada uma programação com menor velocidade de varredura de potencial (5 mV.s^{-1}), devido ao esgotamento mais fácil do material adsorvido.

Figura 40. Voltamogramas cíclicos obtidos em uma sucessão ininterrupta de dez experimentos com eletrodo modificado, exposto ao NO durante 30 minutos e velocidade de varredura = 100 mV.s^{-1} em solução tampão pH 7,4 A = saturada com NO, B = saturada com NO e posteriormente purgada com Argônio.

Em nenhum caso houve intensificação do sinal de corrente de oxidação do NO por

ciclagem prévia de potencial na faixa de valores negativos, como sugeriam os experimentos de Dong [57].

iv.ii. Comportamento eletroquímico dos eletrodos mistos de metais e óxidos de molibdênio

iv.ii.i. Modificação do eletrodo de carbono vítreo com filme misto de óxidos de molibdênio e paládio. Estudos frente à redução de iodato.

Eletrodepositados, os filmes de óxidos de molibdênio mantêm seu sinal eletroquímico em eletrólito suporte e comportam-se reversivelmente em solução estacionária [58]. Para comprovar a dependência da corrente com o transporte de H^+ nas reações de óxido-redução do filme, experimentos foram realizados com eletrodo modificado e sob rotação.

A figura 41 apresenta os voltamogramas obtidos com o eletrodo de carbono vítreo modificado por óxidos de molibdênio em solução de eletrólito suporte, sob diferentes condições de rotação. Verifica-se que o aumento de velocidade de rotação do eletrodo não produz alteração significativa do sinal de corrente tanto catódico quanto anódico do voltamograma, concluindo-se que os equilíbrios de intercalação protônica no filme são pouco significativos para o comportamento eletroquímico do mesmo.

Figura 41. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de disco modificado por filme de óxidos de molibdênio em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L⁻¹, pH = 3,0, velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹, sob diferentes velocidades de rotação: 100 (-), 400 (-), 900 (-), 1600 (-) e 2500 (-) rpm.

A dopagem do filme com Pd na modificação eletroquímica do eletrodo conduz ao voltamograma apresentado na figura 42B, onde se observa intensificação dos componentes catódico e anódico de corrente, conservando-se os potenciais de meia onda inalterados na presença (B) e ausência (A) de Pd^{2+} em solução. Tal fato pode ser atribuído ao favorecimento da redução de Mo(VI) nos centros metálicos de Pd formados.

Figura 42. Séries de dez voltamogramas cíclicos sucessivos realizados na modificação do eletrodo de disco de carbono vítreo em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} e Mo(VI) 1 mmol.L^{-1} , $\text{pH} = 3,0$, na ausência (A) e na presença (B) de Pd(II) $0,25 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Todavia, em filmes que incorporam Pd, o aumento no transporte de material incrementa o sinal eletroquímico, como pode-se ver nos voltamogramas obtidos em eletrólito suporte com o eletrodo misto (figura 43). Comparado com o filme depositado na ausência de Pd(II) (figura 41), o aumento do componente catódico de corrente com a velocidade de rotação do eletrodo, obtido com filme misto, indica que este sinal é devido à redução de espécies provenientes da solução. Para baixas velocidades de rotação, o processo de redução do Mo(VI) é favorecido pelo aumento de H^+ na superfície do eletrodo (43A, 43B e 43C). Porém, para elevadas velocidades, ocorre descarga protônica no eletrodo, atingindo-se correntes mais intensas em ondas com $E_{1/2}$ mais negativos, indicando o surgimento de uma redução competitiva entre o Mo(VI) e o H^+ .

Figura 43. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de disco modificado por filme misto (Pd e MoO_x) em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , $\text{pH} = 3,0$, velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , sob diferentes velocidades de rotação: 100 (A), 400 (B), 900 (C), 1600 (D) e 2500 (E) rpm.

Verificada a presença de um filme modificador em eletrólito suporte, composto pelos óxidos de molibdênio e paládio, desejou-se verificar sua atuação frente à redução de um analito, cujo comportamento em eletrodos modificados unicamente por óxidos de molibdênio já é bem conhecido [58]. Assim, utilizou-se o iodato para efeito de comparações.

A figura 44 é uma comparação entre os comportamentos eletroquímicos do filme de óxidos de molibdênio e do filme misto frente ao eletrólito suporte (e ao H^+) e ao iodato, em uma mesma velocidade de rotação do eletrodo. Nela, estão os voltamogramas obtidos com eletrodo modificado apenas por óxidos de molibdênio em eletrólito suporte (A) e em solução contendo iodato (B), bem como os obtidos com o eletrodo misto nos mesmos meios (C e D, respectivamente).

Figura 44. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de disco modificado por filme de óxidos de molibdênio (A e B) e pelo filme misto (Pd e MoO_x) (C e D) em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , $\text{pH} = 3,0$, na presença (B e D) e na ausência (A e C) de iodato. Velocidade de varredura = 50 mV.s^{-1} e $\omega = 900 \text{ rpm}$.

Verifica-se que, em eletrodo modificado apenas por óxidos de molibdênio, ocorre um ciclo de redução e oxidação do próprio filme no eletrodo (A), quando em eletrólito suporte. Na presença de iodato (B), o componente catódico é intensificado devido ao processo catalítico envolvendo a forma reduzida de molibdênio e o iodato [58]. Observa-se também o desaparecimento do componente anódico em razão do consumo da espécie reduzida de molibdênio. Utilizando-se o eletrodo modificado por filme misto em eletrólito suporte (C), verifica-se a presença de um intenso componente catódico de corrente ao redor de $-0,6 \text{ V}$, atribuído à redução de prótons, em maior extensão que a redução de molibdênio. Adicionado iodato ao meio, nota-se uma grande antecipação da onda catódica para aproximadamente $-0,1 \text{ V}$ (D) e o aparecimento de uma segunda onda de componente catódico na região de $-0,6 \text{ V}$. Tal fato pode ser atribuível à redução do molibdênio, previamente oxidado pelo iodato, facilitada pelos centros reativos de paládio, o que gera a antecipação do sinal, mas não a intensificação da corrente comparada com o voltamograma B. A segunda onda pode ser atribuída ao mesmo processo de redução dos prótons, observado na ausência de iodato. Outra justificativa plausível é a formação de iodo, pela oxidação química do iodeto gerado eletroquimicamente na redução do iodato, na presença de excesso de iodato, o qual pode ser reduzido em valores muito menos negativos de potencial que o Mo, tornando-se, então, o responsável pela primeira onda do voltamograma D.

A fim de comprovar-se a influência do iodato no processo eletroquímico de redução caracterizado pelos voltamogramas obtidos com o eletrodo modificado pelo filme misto, experimentos foram executados variando-se a concentração desse analito em solução, conservando-se a concentração hidrogeniônica elevada para garantir um excesso de prótons, visto que a reação de redução do iodato a iodeto se processa mediante o consumo de seis prótons por íon iodato, conforme a seguinte equação:

A figura 45 apresenta os voltamogramas obtidos com uma velocidade constante de rotação do eletrodo modificado pelo filme misto ($\omega = 900$ rpm), na presença de diferentes concentrações de iodato. Verifica-se que o aumento na concentração desse analito conduz à intensificação do componente catódico observado na região de $-0,15$ V, corroborando a conclusão anterior de ser esse componente o devido à redução do Mo, previamente oxidado pelo iodato. Todavia, o sinal total de corrente, em $-0,80$ V, permanece praticamente o mesmo (ou tende a ser o mesmo), visto que o processo eletroquímico consiste no somatório da redução do iodato e da redução do próton. Como para redução de cada íon iodato são consumidos seis prótons, nota-se uma diminuição na intensidade da segunda onda catódica em experimentos com maior concentração de iodato, devido ao consumo de maior quantidade de H^+ ao se reduzir iodato na primeira onda.

Figura 45. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo rotativo de disco modificado pelo filme misto em solução 50 mmol.L^{-1} de Na_2SO_4 , 3 mmol.L^{-1} de H^+ , com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} e $\omega = 900$ rpm e diferentes concentrações de iodato: 0,2 (A), 0,5 (B) e 1,0 (C) mmol.L^{-1} .

A dependência do processo global de redução no eletrodo, sendo dependente da concentração de iodato, deve ser também dependente do transporte de material na solução. As figuras 46 e 47 são os conjuntos dos voltamogramas obtidos com eletrodo modificado por óxidos de molibdênio e pelo filme misto, respectivamente, em solução contendo iodato 1 mmol.L^{-1} , sob diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Nota-se que em ambos os casos o aumento na velocidade de rotação do eletrodo conduz à intensificação do sinal de corrente catódica. Contudo, a intensidade do sinal de corrente não é afetada pela presença de paládio, embora haja antecipação de seus potenciais de meia onda.

Figura 46. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de disco modificado por filme de óxidos de molibdênio em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , KIO_3 1 mmol.L^{-1} , $\text{pH} = 3,0$, velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , sob diferentes velocidades de rotação: 100 (A), 400 (B), 900 (C), 1600 (D) e 2500 (E) rpm.

Figura 47. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de disco modificado por filme misto em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , KIO_3 1 mmol.L^{-1} , $\text{pH} = 3,0$, velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , sob diferentes velocidades de rotação: 100 (A), 400 (B), 900 (C), 1600 (D) e 2500 (E) rpm.

As correntes limites das figuras 46 e 47 são direta e linearmente dependentes da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo ($i = 0,09 + 0,03 \omega^{1/2}$), com coeficiente de correlação de 0,9997. Assim, pode-se concluir que o processo de eletrodo com ambas as modificações é governado pelo transporte de massa.

O eletrodo misto possui potencial vantagem no desenvolvimento de sensores, pois observou-se antecipação na onda de oxidação do iodato, permitindo, portanto, melhoria na seletividade das determinações analíticas.

iv.ii.ii. Modificação do eletrodo de carbono vítreo com filme misto de platina e óxidos de molibdênio.

iv.ii.ii.i. Estudos frente à oxidação de H_2O_2

Os filmes de óxidos de molibdênio apresentam propriedades redox diferenciadas devido à formação de bronzes (H_xMoO_3) ou óxidos não-estequiométricos (MoO_{3-x}) na superfície do eletrodo [108-109]. Esses compostos são capazes de transferir elétrons e de mediar a transferência catalítica de átomos de oxigênio.

Experimentos preliminares visaram verificar o comportamento do eletrodo modificado por filmes de diferentes composições frente à oxidação do H_2O_2 . A figura 48 apresenta as curvas voltamétricas comparativas do eletrodo de ouro polido (figura 48a) e modificado por diferentes tipos de filmes (figuras 48b, 48c e 48d), em meio sulfúrico, pH = 3,0. Na ausência de platina, observa-se o comportamento característico do filme de óxidos de molibdênio (figura 48b), com pico catódico ao redor de -0,55 V e o respectivo pico anódico ao redor de -0,45 V. No processo de redução ocorre a injeção de elétrons no filme e a concorrente penetração de prótons da solução para equilibrar as cargas, conforme a seguinte equação:

Figura 48. Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrólito suporte (Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , pH = 3,0) com eletrodo de ouro: (a) recém polido, (b) modificado por óxidos de molibdênio, (c) modificado por nanopartículas de platina e (d) modificado por filme misto de platina e óxidos de molibdênio. Velocidade de varredura = 100 mV s^{-1} .

O voltamograma apresentado na figura 48c representa o processo redox H^+/H_2 em eletrodo de ouro contendo nanopartículas de platina eletrodepositadas, justificando-se a antecipação do potencial de meia onda em relação ao processo observado no eletrodo polido (48a). Finalmente, a figura 48d apresenta os voltamogramas obtidos em eletrólito suporte com o eletrodo preparado pela eletrodeposição simultânea de platina e óxidos de molibdênio. O grande aumento nos sinais anódico e catódico pode ser atribuído à formação de hidrogênio nos clusters (nanopartículas intercaladas) de platina, simultaneamente transferidos para os óxidos de molibdênio em processo de deposição, nos canais do filme, conduzindo a uma hidrogenação mais efetiva do material e gerando espécies mais reduzidas de Mo. A estabilidade do filme de óxido com platina intercalada foi avaliada ciclando-se várias vezes o potencial com eletrodo modificado em solução de eletrólito suporte, contendo inclusive H_2O_2 3 mmol.L⁻¹, e o sinal decaiu apenas 10% em um intervalo de 8 horas.

O processo anódico do peróxido de hidrogênio em superfície de ouro depende fortemente do pré-tratamento do eletrodo e da composição da solução [110]. O efeito de diferentes filmes modificadores na resposta do detector para H_2O_2 foi avaliado por medidas de corrente anódica em experimentos voltamétricos realizados em solução de sulfato (pH = 3,0). Na figura 49, comparam-se os voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de ouro polido (curva a), de ouro modificado por óxidos de molibdênio (curva b) e de ouro modificado por uma mistura de platina e óxidos de molibdênio (curva c) em uma solução de H_2O_2 2,85 mM. Um aumento no sinal de corrente foi observado para o eletrodo modificado com o filme misto, comparando-se com os sinais obtidos na ausência de platina. Para se caracterizar o comportamento eletroquímico do peróxido de hidrogênio na presença de platina, experimentos comparativos foram realizados usando-se eletrodo de ouro modificado unicamente por nanopartículas de Pt. Apenas um leve aumento na corrente para oxidação anódica do peróxido foi observada, comparando-se com o eletrodo de ouro polido, demonstrando a importância do efeito de dispersão das nanopartículas de platina na estrutura tridimensional dos óxidos de molibdênio.

Figura 49. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de H_2O_2 2,85 mM e Na_2SO_4 50 mmol.L⁻¹, pH = 3,0, com eletrodo de ouro: (a) recém polido, (b) modificado por óxidos de molibdênio e (c) por filme misto de platina e óxidos de molibdênio. Velocidade de varredura = 100 mV s⁻¹.

A comparação entre os voltamogramas das figuras 48 e 49 (obtidos na ausência e na presença de H_2O_2 , respectivamente) mostra que o sinal correspondente ao filme foi completamente suprimido quando o peróxido estava presente em solução. Uma reação química, envolvendo a dissolução do filme em um meio contendo peróxido de hidrogênio, foi descartada porque o sinal do filme foi recuperado transferindo-se novamente o eletrodo modificado para uma solução de eletrólito suporte sem H_2O_2 . Dessa forma, o mecanismo de resposta parece envolver a oxidação de toda espécie reduzida de óxido pelo peróxido.

Conforme descrito no procedimento experimental, na maior parte dos resultados deste tópico os filmes de MoO_x / Pt foram preparados por eletrodeposição com solução contendo Mo(VI) e Pt(IV) na razão de concentrações de 100:1. Porém, neste tópico não foi estimada a razão entre as quantidades de Pt e óxidos de molibdênio no filme. Experimentos foram realizados para avaliar a dependência do sinal voltamétrico para peróxido de hidrogênio com a quantidade relativa de núcleos catalíticos de Pt distribuídos no filme. Assim, filmes foram preparados a partir de soluções contendo Mo(VI) e Pt(IV) nas razões de concentrações de 10:1 e 1:1, porém os sinais para H_2O_2 não foram tão bons quanto os

obtidos quando a superfície do eletrodo foi modificada com soluções contendo menores quantidades de Pt(IV) (Mo(VI):Pt(IV) = 100:1), confirmando a validade das conclusões obtidas nos estudos em RBS também para os filmes depositados em eletrodo de ouro.

Como estes estudos foram realizados com eletrodos modificados em solução contendo Pt(IV), ao invés de Pt(II) como anteriormente, desejou-se caracterizar o material depositado, objetivando-se correlacionar o comportamento eletroquímico com os dados discutidos sobre estrutura e composição.

O filme modificador de superfície composto pelos óxidos de molibdênio e por platina foi qualitativamente analisado por PIXE, a fim de caracterizar os elementos presentes em sua constituição. Na figura 50, tem-se um espectro PIXE típico do filme misto, obtido sobre substrato de carbono vítreo, uma vez que o ouro apresenta picos na mesma região da platina. Tal comparação pode ser feita pois o comportamento eletroquímico do filme misto sobre ambos os substratos é bastante semelhante. Verifica-se que a existência de picos nas regiões de energia características comprova a presença de átomos de molibdênio e de platina na superfície. As três bordas características de Pt indicam que esta se encontra no estado metálico, analogamente ao que foi observado partindo-se de Pt(II). Desse modo, os sensores preparados pela codeposição de Pt e óxidos de Mo em soluções contendo Pt(II) ou Pt(IV) podem ser considerados, para os fins desse trabalho, equivalentes.

Figura 50. Espectro PIXE do filme misto de platina e óxidos de molibdênio eletroquimicamente depositado sobre eletrodo de carbono vítreo.

iv.ii.ii.ii. Otimização do sistema

O processo eletroquímico envolvendo peróxido de hidrogênio em eletrodos de ouro modificados com platina e óxidos de molibdênio mostrou-se dependente do pH, da ciclagem de potencial em regiões negativas previamente aos experimentos de oxidação do peróxido e da composição do filme.

Experimentos preliminares mostraram que a resposta do sensor para H_2O_2 é dependente do valor de potencial negativo atingido pelo eletrodo modificado previamente à oxidação eletroquímica do H_2O_2 (figura 51). Voltamogramas foram realizados ciclando-se o potencial a partir de +0,4 V até diferentes valores de potencial negativo, entre -0,3 V e -0,8 V, retornando a +0,4 V. A figura 51 apresenta as respostas comparativas das correntes de pico anódicas obtidas para o peróxido de hidrogênio em pH = 3,0 usando-se o eletrodo modificado pelo filme misto, como função do potencial negativo atingido na ciclagem. Nota-se que melhores valores foram obtidos na faixa de -0,5 V a -0,7 V, na qual as nanopartículas de platina estão ativadas e podem transferir átomos de H para os óxidos de molibdênio por processo "spillover". O experimento análogo, conduzido em eletrodo de ouro polido, não apresentou variação na corrente anódica para H_2O_2 com o potencial negativo atingido anteriormente. No caso do eletrodo de ouro modificado unicamente por nanopartículas de Pt, ou seja, na ausência de molibdênio, as correntes de pico se tornaram cada vez menores à medida em que potenciais negativos foram atingidos, confirmando a proposta de que o óxido de molibdênio participa na oxidação eletrocatalítica do peróxido nas superfícies de platina.

Figura 51. Influência do potencial negativo (E) atingido na reversão do sentido de varredura nas voltametrias sobre o sinal analítico para um eletrodo de ouro modificado com filme misto de platina e óxidos de molibdênio. Experimentos realizados em solução de H_2O_2 $2,85 \text{ mmol.L}^{-1}$ e Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} ($\text{pH} = 3,0$), com tempo de polarização em $E_a = 90\text{s}$ e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Kulesza e Faulkner [111] apresentaram resultados semelhantes sobre a oxidação anódica do metanol em superfícies de grafite modificadas por partículas de platina e óxidos de tungstênio, sugerindo que os óxidos participavam na remoção dos resíduos de metanol adsorvidos nas partículas metálicas.

A figura 52 apresenta os sinais de correntes de pico anódicas de H_2O_2 obtidas em função do pH do meio. Em meio muito ácido ($\text{pH} < 2,0$), não foi observada corrente de pico de oxidação. Porém, para valores mais altos de pH, houve um aumento no valor de corrente com a elevação do pH até o valor de 5,0, com leve diminuição para valores mais altos de pH. Isso indica que, para uma dada composição do filme, a quantidade de hidrogênio adsorvido na superfície da platina pode ser tal que impeça a transferência total para os óxidos de molibdênio, restringindo o processo anódico do peróxido. Também foram realizados estudos análogos em eletrodo de ouro polido e de ouro modificado unicamente por nanopartículas de platina. Os comportamentos das curvas de corrente de pico em função do pH foram

muito semelhantes ao apresentado na figura 52, indicando, ao que parece, que em valores muito baixos de pH, o desproporcionamento do H_2O_2 pode competir com o processo anódico, causando uma diminuição no sinal de corrente. Observações semelhantes foram feitas por Gorton [112] para a oxidação anódica de peróxido de hidrogênio em eletrodos de carbono modificados com filmes finos de ouro e paládio.

Figura 52. Dependência da corrente de pico com o pH da solução na oxidação anódica de H_2O_2 2,85 mmol.L^{-1} em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , usando-se eletrodo de ouro modificado por filme misto de platina e óxidos de molibdênio. Velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} .

Outro parâmetro para a otimização da resposta do eletrodo modificado diz respeito à dependência da resposta do H_2O_2 com o tempo no qual o eletrodo é mantido polarizado em potencial negativo antes da varredura para potenciais mais positivos. A figura 53 apresenta um estudo sistemático, realizado em -0,6 V, sobre a influência do período de polarização do eletrodo em potenciais negativos previamente à oxidação do H_2O_2 . Observa-se que maiores valores de corrente são obtidos com o aumento do tempo de polarização em potenciais negativos. As elevadas condutividade e porosidade dos bronzes e óxidos facilitam o transporte de prótons para o interior do filme com maior tempo de polarização, atingindo maior número de sítios de platina cataliticamente ativos na estrutura, conforme esperado.

Figura 53. Dependência da corrente de pico de oxidação anódica de H_2O_2 com o tempo de polarização do eletrodo em $-0,6\text{ V}$. Os voltamogramas foram obtidos em solução de H_2O_2 $2,85\text{ mmol.L}^{-1}$ e Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} ($\text{pH} = 5,0$), com eletrodo de ouro modificado por filme misto de platina e óxidos de molibdênio. Velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} .

As potencialidades analíticas do eletrodo modificado por MoO_x / Pt como sensor eletroquímico para peróxido de hidrogênio foram preliminarmente estudadas. Nas condições experimentais otimizadas, voltamogramas com boa reprodutibilidade foram obtidos (desvio $< 1\%$, $n = 100$). Experimentos comparativos conduzidos com eletrodo modificado por platina na ausência de molibdênio apresentaram sinais que continuamente decaíram, demonstrando a melhoria na estabilidade do sensor quando emprega-se o filme misto.

As respostas voltamétricas para o eletrodo modificado pelo filme misto, obtidas em solução com concentrações crescentes de peróxido, são mostradas na figura 54. A proporcionalidade entre as correntes de pico de oxidação e a concentração do analito foi confirmada plotando-se as correntes limites como função da concentração de H_2O_2 , obtendo-se, por regressão linear a curva $I(\mu\text{A}) = -1,27 + 135,91 [\text{H}_2\text{O}_2] (\text{mmol.L}^{-1})$, com coeficiente de correlação (r) de $0,9989$. O limite de detecção para adições de H_2O_2 em solução estacionária foi da ordem de $0,06\text{ mmol.L}^{-1}$, podendo ser bastante diminuído com o emprego do sensor em arranjo em fluxo (FIA).

Figura 54. Voltamogramas obtidos com eletrodo de ouro modificado por filme misto de platina e óxidos de molibdênio, em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , $\text{pH} = 3,0$, com diferentes concentrações de H_2O_2 : (a) 0; (b) 0,24; (c) 0,45; (d) 0,65; (e) 0,83; (f) 1,00; (g) 1,15; (h) 1,30; (i) 1,43 e (j) $1,55 \text{ mmol.L}^{-1}$.

iv.ii.iii. Análise comparativa do comportamento eletroquímico dos eletrodos mistos frente a alguns analitos.

Foram realizados experimentos visando avaliar a alteração no comportamento eletroquímico do sensor pela codeposição de diferentes metais (Pt, Pd, Rh e Cu). Para tanto, empregaram-se os seguintes analitos : KIO_3 , NaNO_2 e etanol, e utilizou-se a técnica de voltametria cíclica em solução de pH e força iônica mantidos constantes.

Nos estudos doravante apresentados, foram empregados os eletrodos modificados com dez ciclos de potencial na faixa compreendida entre $+0,2\text{V}$ e $-0,8\text{V}$, nas seguintes soluções:

1. $\text{Mo(VI)} 1 \text{ mmol.L}^{-1}$;
2. $\text{Mo(VI)} 1 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $\text{Pt(II)} 0,01 \text{ mmol.L}^{-1}$;
3. $\text{Mo(VI)} 1 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $\text{Pd(II)} 0,01 \text{ mmol.L}^{-1}$;
4. $\text{Mo(VI)} 1 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $\text{Rh(III)} 0,01 \text{ mmol.L}^{-1}$ e
5. $\text{Mo(VI)} 1 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $\text{Cu(II)} 0,01 \text{ mmol.L}^{-1}$.

iv.ii.iii.i Estudos sobre a oxidação de nitrito em eletrodos modificados com óxidos de molibdênio com ou sem a codeposição de metais.

A intensificação do sinal de corrente de oxidação do nitrito, pela modificação do eletrodo de carbono vítreo por óxidos de molibdênio, já foi anteriormente reportada [113]. A atuação do filme pareceu estar relacionada à capacidade de retenção do NO_2 , gerado na primeira etapa de oxidação do nitrito. A codeposição de metais poderia afetar esta propriedade por alterar os sítios dos óxidos, ou mesmo por diminuir o sobrepotencial de oxidação do analito no filme.

A figura 55 apresenta os voltamogramas obtidos com os eletrodos modificados com ou sem a codeposição de metais, em eletrólito suporte (A) e na presença de NO_2^- 1mmol.L^{-1} (B). No eletrodo em que foi codepositada Pt, nota-se um elevado componente capacitivo de corrente no eletrólito suporte, de origem ainda não claramente definida. Os sinais para os demais filmes não diferiram muito entre si.

Figura 55. Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de carbono vítreo modificados por óxidos de molibdênio com e sem codeposição de metais (Pd, Pt e Rh), em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , $\text{pH} \sim 2,5$, na ausência (A) e na presença (B) de nitrito.

O sinal de oxidação do nitrito, presente em todos os eletrodos modificados, com máximo de corrente anódica ao redor de $+900\text{ mV}$, diminui com a codeposição de qualquer dos metais estudados no filme de óxidos de molibdênio. Isso pode ser atribuído às alterações estruturais ocorridas nos sítios dos óxidos em decorrência da codeposição de metais, reduzindo-lhes a capacidade de reter e interagir com o NO_2 gerado na primeira etapa de oxidação do nitrito.

Também não ocorre facilitação de transferência eletrônica pelas nanopartículas metálicas entre os óxidos de molibdênio e o analito, uma vez que a oxidação nos eletrodos mistos se dá no mesmo potencial que no eletrodo modificado apenas por óxidos de molibdênio. Vale lembrar que a formação de bronzes de molibdênio, favorecida pela codeposição de Pt, esperadamente não deve ter efeito catalítico mais acentuado em processos anódicos que não envolvem redução do analito pelos átomos de hidrogênio do bronze.

O processo de oxidação de nitrito ocorre também em superfície modificada apenas por Pd, por Pt, por Rh ou por Cu, com onda anódica bem definida, e igual sobrepotencial com máximo ao redor de +900 mV (figura 56). Esse processo parece ser dificultado no eletrodo misto (figura 55) devido à pequena área superficial exposta da espécie metálica no eletrodo misto, graças ao seu recobrimento pelos óxidos de molibdênio.

Figura 56. Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de carbono vítreo modificados pela deposição de Pd (A), Pt (B), Rh (C) ou Cu (D), em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , pH~2,5, na ausência (a) e na presença (b) de nitrito.

A ausência de sinal de oxidação do NO_2^- em filme misto de Pd e MoO_x pode ser especulativamente atribuída à formação das pontes de oxigênio entre os metais, conforme tratado anteriormente, o que pode, eventualmente, dificultar a retenção do NO_2 gerado.

iv.ii.iii.ii. Estudos sobre a redução de iodato em eletrodos modificados com óxidos de molibdênio com ou sem a codeposição de metais.

Em estudos anteriores [58, 86, 114], demonstrou-se que os eletrodos modificados por óxidos de molibdênio apresentam atuação eletrocatalítica frente à redução do iodato, com grande intensificação do componente catódico no voltamograma obtido com eletrodo modificado e desaparecimento do componente anódico do mesmo, atribuídos à reação química entre o iodato e o filme, gerando mais espécie oxidada de molibdênio na superfície eletródica e consumindo as espécies reduzidas do filme.

A figura 57 apresenta os voltamogramas obtidos com os eletrodos modificados com ou sem a codeposição de metais, em eletrólito suporte (A) e na presença de IO_3^- 1mmol.L^{-1} (B). Nos eletrodos modificados apenas por óxidos de molibdênio ou com a codeposição de cobre, observou-se acentuação do processo catódico na presença de iodato, decorrente de processo eletrocatalítico. Isso indica que as espécies tetraédricas de óxidos de molibdênio geradas pela codeposição de cobre [115] (vide item iii.ii) são mais reativas frente ao iodato que as espécies octaédricas presentes nos outros filmes.

Figura 57. Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de carbono vítreo modificados por óxidos de molibdênio com e sem codeposição de metais (Cu, Pd, Pt e Rh), em solução de Na_2SO_4 50mmol.L^{-1} , $\text{pH}\sim 2,5$, na ausência (A) e na presença (B) de iodato.

A codeposição de Pt, Pd ou Rh gerou uma antecipação no sinal de redução eletroquímica do molibdênio na presença de iodato (em comparação à sua ausência). Este dado é concordante com o apresentado anteriormente [58] sobre a modificação do eletrodo com óxidos de molibdênio, onde se observam duas ondas anódicas, uma ao redor de -400 mV e outra ao redor de -600 mV, cada uma atribuída a uma espécie diferente. A reação química das espécies de óxidos de molibdênio presentes no filme misto deve regenerar preferencialmente a espécie mais reativa (aquela que necessita menor sobretensão para ser reduzida) [58]. Estudos posteriores poderão empregar essa facilitação da reação para o desenvolvimento de sensores para iodato que atuem em potenciais menos negativos e, portanto, com maior seletividade.

O iodato praticamente não apresenta sinal de redução na superfície metálica proveniente da deposição de Pd (figura 58 A) e na faixa de potencial de interesse para estudos com óxidos de molibdênio. Conclui-se que o efeito eletrocatalítico observado com o emprego do eletrodo misto se deve preponderantemente aos óxidos de molibdênio alterados pela codeposição de Pd e não à nanopartículas do metal.

No eletrodo modificado pela deposição de Pt ou de Rh, observa-se um intenso sinal em eletrólito suporte, atribuído à descarga de prótons nessa superfície (figura 58Ba). A presença de iodato gerou uma onda catódica na região de -200 mV que, contudo, é atenuada pela codeposição com Mo (figura 57B). Não foi pronunciado, como se desejava, o efeito do enriquecimento em bronzes de molibdênio gerado pela existência de "spillover" no eletrodo misto de óxidos de Mo e Pt. Tal enriquecimento, porém, foi comprovado pelos estudos de caracterização de superfície apresentados.

No eletrodo modificado pela deposição de Cu, observa-se a acentuação do componente catódico pela adição de iodato à solução apenas em potenciais mais negativos que -500 mV (figura 58Db). Isso não consiste em uma interferência para o emprego do eletrodo misto de óxidos de molibdênio e Cu como sensor para iodato, nos casos em que for possível o emprego de desoxigenador previamente aos experimentos.

Figura 58. Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de carbono vítreo modificados pela deposição de Pd (A), Pt (B), Rh (C) ou Cu (D), em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , pH~2,5, na ausência (a) e na presença (b) de iodato.

iv.ii.iii.iii. Estudos sobre a oxidação de etanol em eletrodos modificados com óxidos de molibdênio com ou sem a codeposição de metais.

A oxidação eletroquímica de etanol em eletrodos modificados apresenta inúmeras potencialidades, sobretudo no que diz respeito ao desenvolvimento de células a combustível [116]. A superfície de Pt, tradicionalmente empregada para esse fim, apresenta a desvantagem de ser “envenenada” pela adsorção de subprodutos da oxidação. A conjugação de óxidos de molibdênio e Pt pode trazer benefícios ao sistema eletroquímico pela contínua renovação da superfície das nanopartículas de Pt, graças a eventuais interações químicas dos subprodutos com os óxidos de molibdênio.

A figura 59 apresenta os voltamogramas obtidos com eletrodo polido ou modificado apenas por óxidos de molibdênio na presença de etanol 10% m/m. Nota-se que não há

componente anódico bem definido em nenhum dos dois casos, mas a intensa onda anódica observada com o emprego de eletrodo polido desaparece com o uso de eletrodo modificado. Isso demonstra que o etanol não sofre processo anódico na superfície contendo óxidos de molibdênio, ou seja, o filme atua como isolante e eleva o sobrepotencial de oxidação do etanol. Observações similares a essas foram apresentadas nos estudos com ferrocianeto em eletrodos modificados [58].

Figura 59. Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de carbono vítreo polido (a) e modificado por óxidos de molibdênio (b) em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , $\text{pH} \sim 2,5$, na presença de etanol 10% m/m.

A codeposição de Rh ou de Pd nos óxidos de molibdênio não produziu efeitos significativos na oxidação eletroquímica de etanol, apresentando apenas acentuação no componente de descarga protônica nas superfícies modificadas. Isso é comprovado na figura 60, onde observa-se que os picos de corrente existentes ao redor de +1500 mV, para ambos os tipos de modificação de eletrodo, estão presentes tanto na presença quanto na ausência de etanol em solução.

Figura 60. Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de carbono vítreo modificados pela codeposição de Rh e óxidos de molibdênio (A), ou de Pd e óxidos de molibdênio (B), em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , pH~2,5, na ausência (a) e na presença (b) de etanol 10% m/m.

Também sobre as superfícies metálicas de Rh (figura 61A) e de Pd (figura 61B) não ocorreu oxidação eletroquímica de etanol, no meio utilizado. Os sinais de corrente de oxidação do etanol diminuíram aproximadamente dez vezes com a modificação da superfície de carbono vítreo pela deposição de Pd ou Rh, em relação ao observado na superfície polida (figura 59). O recobrimento da superfície por Rh também postergou a oxidação do etanol, deslocando o “pé” de sua onda anódica em, pelo menos, 150 mV. Desse modo, conclui-se que esses eletrodos não apresentam interesse para uso em células a combustível ou para o emprego como sensores, nem mesmo quando produzidos pela codeposição com óxidos de molibdênio.

Figura 61. Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de carbono vítreo modificados pela deposição de Rh (A) ou de Pd (B), em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , pH~2,5, na ausência (a) e na presença (b) de etanol 10% m/m.

A codeposição de Cu e óxidos de molibdênio na superfície de carbono vítreo conduziu à formação de um eletrodo sensível a etanol, conforme se verifica na figura 62. Contudo, a onda de oxidação anódica do álcool não é bem definida, não atingindo máximo de corrente na faixa de potencial estudada, assemelhando-se à descarga eletroquímica da solução de eletrólito suporte, catalisada pela presença de etanol, uma vez que o componente anódico na presença de etanol é observado na mesma região de potencial que em sua ausência. Há uma boa correlação entre o sinal de corrente medido em +1500 mV e a fração mássica de etanol presente em solução, indicando a potencialidade de emprego desta modificação no desenvolvimento de sensores para etanol. Os sinais foram bastante reprodutíveis, decaindo apenas 5% em 50 ciclos de potencial sucessivos, realizados em solução de etanol 10% m/m. A principal vantagem do emprego do eletrodo misto de Cu e óxidos de molibdênio na determinação de etanol reside no fato de que esse sensor é mais sensível a etanol que os outros eletrodos mistos estudados nesse trabalho.

Figura 62. Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de carbono vítreo modificados pela codeposição de Cu e óxidos de molibdênio, em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , pH~2,5, na ausência (a) e na presença de etanol 1(b), 2(c), 3(d), 4(e) e 10(f) % m/m.

Não foi possível realizar o estudo análogo com eletrodo modificado pela deposição de Cu sem óxidos de molibdênio pois, já na primeira ciclagem de potencial na faixa positiva, onde ocorre a oxidação do etanol, o “stripping” do material depositado altera significativamente a superfície, que deixa de possuir Cu depositado.

A codeposição de Pt e óxidos de molibdênio na superfície de carbono vítreo gerou um eletrodo com boa sensibilidade à oxidação de etanol. A figura 63 apresenta os voltamogramas obtidos com esse eletrodo na presença de diferentes frações mássicas de etanol. Observa-se a existência de 3 componentes anódicos bem definidos, ao redor de +300, +600 e +1000 mV, sendo os dois últimos obtidos na varredura no sentido de atingir potenciais mais positivos, enquanto o primeiro foi obtido após a inversão de sentido de varredura de potencial. A oxidação eletroquímica de álcool em superfícies que contêm platina apresenta química bastante complexa e diversos equilíbrios de adsorção/desorção de subprodutos no metal. Componentes anódicos ao redor de +560 mV são atribuídos à oxidação de hidrogênio ou radicais hidrocarbônicos adsorvidos em superfície [117], ao redor de +740 mV à oxidação de CO adsorvido e, ao redor de +680 mV à oxidação de espécies adsorvidas com dois carbonos, geralmente provenientes da oxidação prévia de álcoois com cadeias carbônicas maiores.

Figura 63. Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de carbono vítreo modificados pela codeposição de Pt e óxidos de molibdênio, em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , pH~2,5, na presença de etanol 1(a), 2(b), 3(c), 4(d) e 10(e) % m/m.

O pico obtido ao redor de +1000 mV provavelmente diz respeito à oxidação direta do etanol sobre a platina, e tem intensidade proporcional à concentração do etanol. A onda anódica com início em +1250 mV representa a descarga da água. Todas as reações eletroquímicas foram irreversíveis, não sendo observadas ondas catódicas. A onda ao redor de

+300 mV pode ser correspondente ao processo de dessorção do CO, gerado como subproduto da oxidação de etanol, e apresenta interesse em aplicações analíticas, uma vez que ocorre em potenciais menos positivos que os geralmente empregados na oxidação direta do etanol, conferindo maior seletividade na determinação com o emprego do eletrodo misto.

Em eletrodo modificado pela deposição apenas de Pt em superfície de carbono vítreo há sensibilidade à oxidação de etanol. A figura 64 apresenta os voltamogramas obtidos com esse eletrodo na presença de diferentes frações mássicas de etanol. Analogamente à figura 63, observam-se os mesmos 3 componentes anódicos bem definidos. A intensidade do sinal de corrente, porém, foi muito maior para a oxidação de etanol em eletrodo misto que em eletrodo recoberto por Pt, confirmando a existência de uma contínua renovação das nanopartículas de Pt, graças a eventuais interações químicas dos subprodutos com os óxidos de molibdênio.

Figura 64. Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de carbono vítreo modificados pela deposição de Pt, em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L⁻¹, pH~2,5, na presença de etanol 1(a), 2(b), 3(c), 4(d) e 10(e) % m/m.

Os benefícios da conjugação da Pt e dos óxidos de molibdênio foram percebidos também pelo aumento da durabilidade do sensor cujos sinais de corrente de oxidação de etanol foram bastante reprodutíveis, decaindo apenas 2% em 50 ciclos de potencial sucessivos, realizados em solução de etanol 10% m/m, enquanto estes decaíram 10% com os mesmos 50 ciclos sucessivos de potencial em eletrodo modificado apenas por Pt.

Desse modo, conclui-se que a codeposição de Pt e óxidos de molibdênio apresenta

potencialidades no desenvolvimento de sensores para etanol, sobretudo por diminuir o limite de detecção do analito e conferir maior estabilidade ao sensor. Essa codeposição pode também apresentar interesse para o desenvolvimento de eletrodos duráveis para células a combustíveis.

v. Estudos preliminares para desenvolvimento de sensores eletroquímicos com o eletrodo de carbono vítreo modificado por polioxomolibdato ($\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$)

Sabendo-se da literatura que outro precursor para a modificação de superfícies com espécies de molibdênio são os polioxomolibdatos [118], outra forma de modificação do eletrodo de carbono vítreo foi conseguida empregando-se solução de $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$. Nesse caso embora o sinal característico do Mo(VI) na região de -0,6 V permaneça, surgem outras ondas catódicas e anódicas mesmo em valores positivos de potencial.

v.i. Modificação do Eletrodo de Carbono Vítreo

A modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo com o $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ intercalado com nanopartículas de platina foi realizada aplicando 30 ciclos voltamétricos na faixa de potencial de +0,7 a -0,2 V na solução contendo $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Mo(VI)} + 0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Pt(IV)}$. A solução de eletrólito foi 50 mmol L^{-1} em Na_2SO_4 , pH 3,0. Depois de ciclado o potencial, o eletrodo foi lavado com água desionizada para a remoção de traços da solução de $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}/\text{Pt}$ e transferido para o eletrólito suporte, onde algumas ciclagens de potencial foram realizadas até se obter a estabilidade do filme sobre o eletrodo.

A Figura 65 ilustra a formação do filme da espécie de Mo intercalada com nanopartículas de Pt (100:1 (Mo(VI)/Pt(IV))) sobre o eletrodo de carbono vítreo em trinta ciclos sucessivos em pH 3,0, podendo-se observar o crescimento gradativo a cada ciclo. A modificação do eletrodo envolveu também uma etapa de estabilização mediante a realização de dez ciclos voltamétricos em eletrólito suporte em pH 3,0, para evitar a solubilização dos óxidos ou a perda de material durante os experimentos com os analitos. Nesta Figura também pode ser observado o aparecimento de três processos redox [118]. As correntes voltamétricas foram proporcionais à velocidade de varredura, indicando que o processo eletroquímico que ocorre em eletrólito suporte é característico de eletrodo com modificador imobilizado em superfície (Figuras 66 e 67).

Figura 65. Voltamogramas cíclicos sucessivos obtidos com eletrodo de carbono vítreo em solução de $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 10 mmol.L^{-1} e Pt(IV) $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$, pH 3,0. Velocidade de varredura de 200 mV.s^{-1} .

Figura 66. Voltamogramas cíclicos sucessivos obtidos com eletrodo modificado por filme misto de $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ e Pt, obtidos em solução de Na_2SO_4 50 mmol L^{-1} , pH = 3,0, em diferentes velocidades de varredura.

Figura 67. Dependência dos valores de correntes de pico anódicas e catódicas da figura 66 com a velocidade de varredura para o eletrodo modificado com o filme misto de $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ e platina.

Outro estudo realizado visava verificar a influência da quantidade de ciclos voltamétricos, empregados na modificação do eletrodo, no efeito eletrocatalítico para a oxidação do nitrito. Para isso o eletrodo foi modificado com quantidades de ciclos de potencial variando de 5 a 100 e, posteriormente, foi utilizado em uma solução de nitrito $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$. A figura 68 apresenta os voltamogramas obtidos com o eletrodo modificado por diferentes números de ciclos de potencial em solução de $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$, na ausência (A) e na presença (B) de nitrito. Nota-se que, já a partir de 5 ciclos se obtém modificação do eletrodo com filme que permanece mesmo após a lavagem apresentando sinal em eletrólito suporte. Nota-se, também, que com 30 ciclos voltamétricos o eletrodo já apresentava acentuada eletrocatalise para o nitrito, com intensidade de corrente equiparável à obtida com eletrodos mais espessos. Desse modo, todas as modificações posteriores foram realizadas com 30 ciclos.

Figura 68. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo modificado por diferentes números de ciclos em solução de $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$, $\text{pH} = 3$: (A) em eletrólito suporte e (B) em solução de nitrito $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. Velocidade de varredura = 200 mV s^{-1} .

v.ii. Estudo sobre as propriedades eletrocatalíticas do Filme Misto

Após caracterizar-se o eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme misto, passou-se a estudar suas potencialidades. Para isso, analitos de interesse do grupo foram estudados, dentre eles: ácido ascórbico, ácido úrico, dopamina e nitrito.

As Figuras 69, 70, 72, 74 e 76 mostram os resultados obtidos para os eletrodos modificados com o filme misto em solução $\text{pH} = 3$, contendo $4,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ dos seguintes analitos: ácido ascórbico, ácido úrico, dopamina e nitrito, respectivamente, bem como podem ser observados os resultados destes analitos usando o eletrodo polido e modificado com platina, $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ e Mo(VI)/Pt .

Para todos os analitos avaliados nestes experimentos foi observado um aumento considerável de corrente de oxidação quando se usou o eletrodo modificado com uma solução de $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}/\text{Pt}$ (100:1). Também foram realizados experimentos em soluções contendo os analitos em diferentes concentrações, sendo verificada uma boa correlação entre corrente e concentração em todos os casos (Figuras 71, 73, 75 e 77).

Figura 69. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , pH = 3, com eletrodo: (A) de carbono vítreo polido, (B) modificado com platina, (C) modificado com $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}/\text{Pt}$ e (D) modificado com $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$. Velocidade de varredura = 200 mV.s^{-1} .

Figura 70. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de ácido ascórbico 4,5 mmol.L^{-1} e Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , pH = 3, com eletrodo: (A) de carbono vítreo polido, (B) modificado com $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$, (C) modificado com Pt, (D) modificado com $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}/\text{Pt}$ e (E) modificado em solução de MoO_4^{2-} . Velocidade de varredura = 200 mV.s^{-1} .

Figura 71. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução, com pH = 3 controlado, de ácido ascórbico 1 a 4,5 mmol.L⁻¹ usando eletrodo de carbono vítreo modificado com H₄Mo₈O₂₆/Pt. Velocidade de varredura de 200 mV.s⁻¹.

Figura 72. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução, com pH = 3 controlado, de ácido úrico 4,5 mmol.L⁻¹ e Na₂SO₄ 50 mmol.L⁻¹, com eletrodo: (A) de carbono vítreo polido, (B) modificado com H₄Mo₈O₂₆, (C) modificado com Pt, (D) modificado com H₄Mo₈O₂₆/Pt e (E) modificado em solução de MoO₄²⁻ e Pt(IV). Velocidade de varredura = 200 mV.s⁻¹.

Figura 73. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução, com pH = 3 controlado, de ácido úrico 1 a 4,5 mmol.L⁻¹ usando eletrodo de carbono vítreo modificado com H₄Mo₈O₂₆/Pt. Velocidade de varredura de 200 mV.s⁻¹.

Figura 74. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de dopamina 4,5 mmol.L⁻¹ e Na₂SO₄ 50 mmol.L⁻¹, pH = 3, com eletrodo: (-) de carbono vítreo polido, (-) modificado com H₄Mo₈O₂₆, (-) modificado com Pt, (-) modificado com H₄Mo₈O₂₆/Pt e (···) modificado em solução de MoO₄²⁻. Velocidade de varredura = 200 mV.s⁻¹.

Figura 75. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de dopamina 1 a 4,5 mmol L⁻¹, pH = 3, usando eletrodo de carbono vítreo modificado com H₄Mo₈O₂₆/Pt. Velocidade de varredura de 200 mV.s⁻¹.

Figura 76. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de nitrito 4,5 mmol.L⁻¹ e Na₂SO₄ 50 mmol.L⁻¹, pH = 3, com eletrodo: (-) de carbono vítreo polido, (—) modificado com H₄Mo₈O₂₆, (---) modificado com Pt, (—) modificado com H₄Mo₈O₂₆/Pt e (···) modificado em solução de MoO₄²⁻. Velocidade de varredura = 200 mV s⁻¹.

Figura 77. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de nitrito 1 a 4,5.mmol L⁻¹, pH = 3, usando eletrodo de carbono vítreo modificado com H₄Mo₈O₂₆/Pt. Velocidade de varredura de 200 mV.s⁻¹.

Nota-se, nas figuras 71 e 72, que a oxidação do ácido ascórbico ($E_{1/2} \sim 250$ mV) e a oxidação de ácido úrico ($E_{1/2} < 100$ mV) apresentam-se em condições de potenciais separadas por, pelo menos, 150 mV. Na maioria das superfícies condutoras, ambos os ácidos apresentam semelhantes sobrepotenciais, oxidando-se simultaneamente. Dessa forma, verifica-se que uma potencialidade interessante da modificação do eletrodo de carbono vítreo pelos polioxomolibdatos diz respeito à especificação que este sensor permite fazer entre estes ácidos de interesse biológico e ambiental.

Com os resultados descritos acima, passou-se a desenvolver métodos amperométricos visando a aplicação analítica dos eletrodos modificados com o filme misto contendo Pt. O primeiro método desenvolvido foi para nitrito, já estudado anteriormente com os eletrodos modificados em solução de Mo(VI) [113]. Assim todo o estudo do processo de oxidação foi realizado visando a aplicação em sistemas em fluxo.

O primeiro fator a ser estudado foi a vazão utilizada nos experimentos de análise por injeção em fluxo (FIA). A Figura 78 apresenta as respostas amperométricas do eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme misto para injeções de 100 μL de nitrito em função da

vazão empregada, a qual variou de 0,7 a 4,2 mL min⁻¹. As correntes de oxidação permaneceram praticamente constantes quando as vazões variaram de 2,0 a 4,2 mL min⁻¹, enquanto que para vazões mais baixas a resposta do eletrodo não foi tão satisfatória. A vazão de 2 mL.min⁻¹ foi eleita a mais favorável, uma vez que ela combina boa repetibilidade dos sinais, alta frequência analítica e baixo consumo de solução transportadora.

Figura 78. Variação do sinal analítico do nitrito 1×10^{-4} mol.L⁻¹ em eletrodo de carbono vítreo modificado com filme misto (Pt e óxidos de Mo) com a vazão (0,7 a 4,2 mL.min⁻¹). Condições: volume de amostra injetada = 100 µL; potencial aplicado = +0,80 V vs Ag/AgCl_(sat); carreador = Na₂SO₄ 50 mmol.L⁻¹ (pH 3,0).

Um outro parâmetro do sistema FIA estudado foi o volume de amostra injetada. A Figura 79 mostra a influência do volume de amostra injetada nos sinais de corrente de oxidação do nitrito. Alças de amostragem de 50 a 250 µL foram testados. Quando o volume de amostra injetada aumenta, o sinal amperométrico cresce e depois permanece constante, mas o tempo de análise também é aumentado, uma vez que o processo de lavagem da célula requer um tempo mais longo. A otimização se deu para volume de alça de amostragem de 100 µL.

Figura 79. Variação do sinal analítico do nitrito $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em eletrodo de carbono vítreo modificado com filme misto com o volume de amostra de injetada (50 a 250 μL). Condições: vazão = 2 mL.min^{-1} ; potencial aplicado = $+0,80 \text{ V}$ vs $\text{Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$; carreador = Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} (pH 3,0).

Utilizando as condições descritas anteriormente, passou-se ao estudo analítico para a determinação de nitrito. Para este analito, observou-se excelente linearidade e boa repetibilidade. Uma série típica de medidas ($[\text{NO}_2^-] = 1 \text{ a } 10 \times \mu\text{mol.L}^{-1}$) é apresentada na figura 80. A proporcionalidade entre as correntes de oxidação e as concentrações de nitrito pode ser evidenciada na curva de calibração apresentada na figura 81, a qual possui um coeficiente angular de $60,9 \mu\text{A.L.mol}^{-1}$ e coeficiente de correlação de 0,9997. Outra observação importante foi com relação ao fator sinal/ruído, podendo-se verificar a alta estabilidade da linha base obtida para os baixos níveis de concentrações utilizadas. O limite de detecção do método foi calculado com base no desvio padrão do branco, sendo encontrado um valor de $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ [119].

Figura 80. Injeções repetitivas de 100 μL de amostras contendo: (a) 1; (b) 2; (c) 4; (d) 6; (e) 8; (f) $10 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrito. Condições: vazão = 2 mL.min^{-1} ; potencial aplicado = $+0,80 \text{ V}$ vs $\text{Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$; solução transportadora = Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} (pH 3,0).

Figura 81. Curva analítica obtida para injeções de nitrito em FIA, conforme a figura 80.

vi. Outros estudos envolvendo os eletrodos modificados

vi.i. Uso de microeletrodos de ouro modificados pelo filme misto na redução de H_2O_2 .

Além da modificação das superfícies dos eletrodos pela ciclagem de potencial em solução de Mo(VI), desejou-se avaliar a formação de filme em eletrodo polarizado em potencial negativo fixo. Para tanto, empregou-se microeletrodo de ouro que, graças às componentes radiais de difusão, promove um intenso transporte de material para a superfície, dispensando a agitação da solução.

Os microeletrodos de ouro foram modificados e utilizados para verificação das potencialidades do filme misto na redução de H_2O_2 . Estes apresentam vantagens para estudos mecanísticos, permitindo a utilização em experimentos com altas velocidades de varredura de potencial, com pequena resposta capacitiva, bem como na redução do limite de detecção dos analitos, melhorando a sensibilidade das determinações analíticas.

Nos estudos a seguir, os microeletrodos de ouro foram modificados mantendo-os polarizado por 900 segundos em $-0,1\text{ V}$, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 50\text{ mmol.L}^{-1}$, $\text{Pd(II)}\ 0,25\text{ mmol.L}^{-1}$ e $\text{Mo(VI)}\ 0,5\text{ mmol.L}^{-1}$.

Na faixa de potencial de -1 a $+0,5\text{ V}$, pode-se verificar a eletroatividade do filme de óxidos de molibdênio e do filme misto. Na figura 82, observa-se que o filme de óxidos de molibdênio (A) apresenta componente catódico bem definido, na faixa de potencial de $-0,5$ a -1 V , caracterizando o ciclo de redução e oxidação do Mo. Com o filme misto (B), observa-se um componente catódico bem definido na região de $+0,25\text{ V}$, atribuível à redução do Pd(II) gerado por oxidação do filme no início do experimento (polarização inicial de $E = +0,5\text{ V}$). Ocorre, ainda, uma antecipação do potencial de redução do filme de óxidos de molibdênio, conforme discutido no item iv.ii.i, e uma exacerbação no sinal de corrente em potenciais mais negativos que $-0,8\text{ V}$, graças à intensa descarga de H^+ sobre o Pd.

Figura 82. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução 50 mmol.L^{-1} de Na_2SO_4 , pH 3,0, sob 50 mV.s^{-1} , utilizando-se microeletrodo de disco de ouro ($r = 50 \text{ }\mu\text{m}$) modificado por óxidos de molibdênio (A) e pelo filme misto de óxidos de molibdênio e Pd (B).

A figura 83 apresenta os voltamogramas de redução do H_2O_2 em microeletrodo de ouro polido ou modificado, pelo óxido misto e por cada um de seus componentes. Na superfície metálica de ouro, o H_2O_2 não sofre processo eletroquímico algum (A). Contudo, empregando-se eletrodo modificado por óxidos de molibdênio (B) ou por Pd (C) nota-se a existência de componente catódico de semelhantes intensidades de correntes limites, com alguma diferença nos potenciais de meia-onda, devido a diferenças na interação do analito com o eletrodo.

Figura 83. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de Na_2SO_4 50 mmol.L^{-1} , H_2O_2 4 mmol.L^{-1} e pH 3,0, a 20 mV.s^{-1} , utilizando-se microeletrodo de disco de Au ($r = 50 \text{ }\mu\text{m}$) polido (A) ou modificado: por óxidos de molibdênio (B), por Pd (C) e por filme misto de óxidos de Mo e Pd (D).

Na presença de filme misto de óxidos de molibdênio e Pd, ocorre um efeito sinérgico que intensifica o sinal de corrente de redução do H_2O_2 , com relativa antecipação do potencial de meia-onda. Nesses casos, analogamente ao que ocorre em filmes que contêm Pt intercalada [48], deve ocorrer uma facilitação pelo Pd da transferência eletrônica entre o eletrodo e o filme de molibdênio, no qual ocorre um processo de reação química com o H_2O_2 , antecipando o potencial de transferência de elétrons (redução), mas não aumentando a extensão da reação (intensidade de corrente).

Em vista de futuras aplicações analíticas, foi testada a dependência dos sinais de corrente catódica com a concentração do H_2O_2 . A figura 84 consiste em voltamogramas obtidos com o eletrodo modificado pelo filme misto na presença de diferentes concentrações de H_2O_2 . Nota-se que, na faixa de potencial trabalhada, o filme não é eletroativo, conduzindo a um sinal meramente capacitivo na ausência do analito (A). Concentrações crescentes de peróxido conduzem à intensificação do sinal de corrente catódica, com máximo ao redor de -50 mV , indicando a potencialidade analítica do método para análise, por exemplo, de peróxido em água de chuva.

Figura 84. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução 50 mmol.L^{-1} de Na_2SO_4 , pH 3,0, com microeletrodo de ouro modificado pelo filme misto, sob 20 mV.s^{-1} , variando-se a concentração de H_2O_2 : A = 0 mmol.L^{-1} ; B = 1 mmol.L^{-1} ; C = 2 mmol.L^{-1} ; D = 3 mmol.L^{-1} e E = 4 mmol.L^{-1} .

Para concentrações elevadas de H_2O_2 , como 4 mmol.L^{-1} , verifica-se sempre uma descontinuidade no comportamento da onda catódica próximo ao máximo, com uma quebra abrupta e o imediato decréscimo no módulo do valor de corrente. Tal fato pode ser atribuído à adsorção de algum H_2 , proveniente de uma redução paralela do próton ou da própria redução do peróxido, sobre os poucos centros ativos de Pd, os quais são inativados.

Comparativamente aos dados apresentados no item iv.ii.i, obtidos com eletrodo de tamanho convencional de carbono vítreo modificado com filme misto de paládio e óxidos de molibdênio, nota-se que em ambos a codeposição de paládio favoreceu a descarga protônica, apresentando elevados sinais de corrente em meio ácido mesmo na ausência do analito (iodato ou peróxido). A antecipação do potencial de oxidação observada para o iodato no eletrodo misto convencional, também foi sentida para o peróxido que, na superfície polida do eletrodo de ouro não apresentou processo catódico, mas sim na superfície modificada, o que equivale a dizer que o potencial foi antecipado de $-\infty$ para a faixa trabalhada.

Em ambos os casos, também, não foram observados componentes anódicos após a inversão do sentido de varredura de potencial, sugerindo a formação de espécies de óxidos de

molibdênio reduzidas menos reversíveis que as obtidas na ausência de Pd. Estas espécies podem eventualmente ser as que contêm pontes de oxigênio entre o Mo e o Pd.

O efeito sinérgico do filme misto se manifestou nos dois tipos de modificação do eletrodo (carbono vítreo ou microeletrodo de ouro), apresentando maiores sinais de redução do iodato ou do peróxido no filme misto que nos filmes apenas de MoO_x ou de Pd. Esta eletroatividade talvez esteja relacionada à formação de bronzes, conforme foi discutido anteriormente.

O regime de rotação impresso ao eletrodo convencional equivale à difusão radiais estabelecida nos microeletrodos. Contudo, para o desenvolvimento de sensores, o emprego de microeletrodos modificados é mais vantajoso, uma vez que requer menor número de instrumentos acoplados (dispensa o compartimento de rotação), requer menor volume de reagentes e pode ser utilizado, em muitos casos, pela inserção direta na matriz analisada, como em animais ou vegetais, por exemplo. Obviamente, ambos os casos requerem o uso de mais de um eletrodo, mas também estes podem ser miniaturizados.

vi.ii. Imobilização do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})\text{SO}_4]^{+3}$ sobre a superfície de carbono vítreo pelo filme de óxidos de molibdênio

Nos complexos de rutênio $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{III})(\text{NH}_3)_4\text{-H}_2\text{O-L}]^{3+}$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{III})(\text{NH}_3)_4\text{-NO-L}]^{3+}$ e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{III})(\text{NH}_3)_4\text{-SO}_4\text{-L}]^+$, a afinidade do centro metálico por sulfato ou NO é altamente dependente da natureza química de L [120]. O comportamento eletroquímico do complexo difere pela presença de outros ligantes e a oxidação de NO pode ser facilitada ao se associar ao mesmo.

Aproveitando-se as propriedades dos óxidos de molibdênio eletroquimicamente depositados sobre eletrodo de carbono vítreo, tais como a porosidade e a facilitação em alguns processos de transferência de carga, decidiu-se estudar a possibilidade de imobilização do complexo de rutênio em conjunto com os óxidos de molibdênio, visando-se avaliar suas potencialidades como sensor para o NO.

A tentativa inicial de imobilização do composto de rutênio consistiu em manter o eletrodo, modificado por óxidos de molibdênio, por algum tempo imerso em solução ácida de complexo, visando acumular o complexo nos interstícios do filme. Todavia o sinal eletroquímico obtido com o eletrodo modificado foi muito baixo e houve perda contínua de material em ciclos sucessivos.

Procedeu-se, então, a imobilização por via eletroquímica ciclando-se o potencial do eletrodo modificado por óxidos de molibdênio na faixa de +0,5 V a -0,8 V, em solução ácida do complexo. A figura 85A apresenta os resultados obtidos na imobilização do complexo de rutênio por via eletroquímica em eletrodo modificado por óxidos de molibdênio. Observa-se que são obtidos sinais sucessivamente maiores de corrente a cada ciclo, indicando a formação de depósito da espécie cujos sinais eletroquímicos se apresentam ao redor de 0,0 V. Nota-se, também, a permanência do sinal referente ao filme de óxidos de molibdênio na região de -0,6 V, embora seu componente anódico tenha sofrido atenuação.

Figura 85: (A) Voltamogramas consecutivos do eletrodo de carbono vítreo com filme de óxido de molibdênio em solução de complexo de rutênio em Na_2SO_4 pH~3,0. (B) voltamogramas consecutivos do eletrodo de carbono vítreo com filme misto depositado em (A) e recoberto por náfon em tampão fosfato pH~7,4. $V = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

Ao eletrodo modificado e com o complexo imobilizado, foi sobreposta uma camada de náfon, a fim de impedir perdas por solubilização. A figura 85B consiste nos voltamogramas cíclicos sucessivos obtidos em solução de eletrólito suporte com esse material em superfície. Vê-se que o sinal característico da presença do complexo de rutênio permaneceu em eletrólito suporte, indicando que a imobilização foi resistente à lavagem com água desionizada realizada entre a modificação (figura 85A) e esse teste. Além disso, os sinais de corrente foram bem estáveis com a ciclagem, não ocorrendo perda significativa de material ou de sinal. Com relação aos óxidos de molibdênio, uma relativa diminuição de atividade foi sentida, com a perda de parte do sinal eletroquímico em -0,6 V.

Os estudos realizados com eletrodo rotativo disco-anel em soluções contendo Mo(VI) indicaram a grande dependência do comportamento eletroquímico do íon metálico com o pH do meio. As diferentes espécies sugeridas na literatura para o Mo(VI) como função do pH e da concentração apresentaram respostas eletroquímicas complexas. Os produtos gerados na redução das espécies de Mo(VI), ao serem coletados no anel do eletrodo rotativo, exibiram diferenças significativas quanto à intensidade de corrente, número de ondas catódicas e anódicas e potenciais de meia-onda. Tais fatos podem também ser atribuídos à diferença de solubilidades dos produtos eletrogerados em diferentes valores de pH, o que intensifica o sinal de corrente no anel para produtos mais solúveis.

Os dados obtidos por RBS sobre os filmes modificadores do eletrodo de carbono vítreo confirmaram a ocorrência de codeposição de metais e óxidos de molibdênio. Diferenças significativas foram causadas pela intercalação de quantidades diferentes de Cu no filme de óxidos de molibdênio, alterando o tipo de formação do depósito, talvez pela formação de placas metálicas com grumos de óxidos de Mo sobrepostos.

As composições relativas em Mo e O variaram pela inserção de outros elementos, e constatou-se a maior presença de bronzes, pela acentuada quantidade de H, nos filmes mistos obtidos com codeposição de Pt em meio ácido, comprovando a ocorrência de efeito "spillover", ou a retenção de H₂ na platina.

Os diferentes comportamentos eletroquímicos, observados nos primeiros ciclos das séries de modificação do eletrodo em solução de Mo(VI), foram concordantes com as indicações espectrais de que a razão entre as quantidades de Mo e O não permanece constante nos filmes produzidos, quando diferentes números de ciclos de potencial são empregados em solução. A espessura estimada para esses filmes apresentou-se diretamente dependente do número de ciclos, e foi determinada como sendo apenas da ordem de centenas de Å em todos os casos.

Novamente a platina apresentou maior efeito sobre a formação do filme de óxidos de molibdênio, se comparada ao cobre, favorecendo a formação de filmes mais espessos ao ser intercalada.

A estrutura dos filmes modificadores do eletrodo, compostos por óxidos de molibdênio obtidos com e sem codeposição de metais, foi avaliada por SXS. Os resultados indicaram que o filme de óxidos apresenta o Mo com estrutura preferencialmente octaédrica,

sofrendo poucas alterações pela codeposição de Pt, Pd e Rh.

A codeposição de Cu gerou espécies tetraédricas, conduzindo a uma mistura de óxidos tetraédricos e octaédricos, o que pode alterar significativamente as propriedades eletroquímicas do filme formado.

Ainda com a técnica SXS, comprovou-se que os metais Pt, Pd e Rh codepositados apresentam-se no estado de oxidação metálica (número de oxidação = 0) e devem estar dispersos ao longo da estrutura dos óxidos de molibdênio como nanopartículas, com organizações estruturais de médio alcance. Filmes obtidos em maior excesso de Mo(VI) em relação ao cátion metálico apresentaram partículas menores depositadas.

A análise da ocupação do orbital 4d nos diferentes filmes mistos e no MoO_x indicou a possível existência de interações diretas ou pontes de oxigênio entre o Mo e o Cu no filme. Resultado semelhante foi obtido na codeposição de Pd em pequenas concentrações. Todos os filmes mistos apresentaram área sobre L_{III} menores que o filme de MoO_x, o que indica que a codeposição de metais torna os filmes mais reativos em processos que envolvem a transferência de prótons.

Outra caracterização preliminarmente realizada dos modificadores de eletrodo foi no tocante à topografia. Por técnica de Microscopia de Força Atômica, observou-se a tendência de fractalidade das superfícies. Isso pode conferir ao eletrodo características peculiares como sensor, uma vez que o transporte de massa para superfícies fractais é mais intenso que em superfícies convencionais, de modo que os sinais de corrente de pico em voltamogramas em função da velocidade de varredura de potencial empregada pode apresentar função exponencial, com expoente maior do que 1, aumentando a sensibilidade, também em técnicas amperométricas.

Com os estudos sobre a utilização do eletrodo modificado polarizado em potenciais positivos, foi possível verificar a existência de intensificação de sinal de corrente anódica para o nitrito, mostrando que o filme não impede a oxidação do NO₂⁻ em meio aquoso, nem isola a superfície do eletrodo de carbono vítreo para analitos pequenos. A intensificação do sinal de corrente foi justificada através de um mecanismo segundo o qual o NO₂ gerado eletroquimicamente na oxidação do nitrito é adsorvido pelo filme, passando por dois processos competitivos posteriores: o desproporcionamento em meio aquoso, ou a abstração de átomos de oxigênio do óxido de molibdênio. O efeito do modificador do eletrodo na corrente de oxidação do nitrito foi explorado como ferramenta eletroanalítica para determinação do teor desse analito em língua por sistema em fluxo, apresentando resultado

bastante concordante com o fornecido pela metodologia padrão (método de Griess).

Com relação ao NO, o eletrodo modificado apresentou interesse pelo incremento obtido em seu sinal de corrente de oxidação, justificado por mecanismo análogo ao do NO₂, sofrido pelo NO⁺ proveniente da oxidação eletroquímica do NO. O NO⁺ pode reagir com água gerando nitrito que volta ao ciclo como no caso anterior, ou abstrair átomos de oxigênio do filme. Além disso, o próprio analito é capaz de se adsorver no filme durante o processo de saturação da solução, o que também justifica o aumento no sinal de corrente.

Na modificação do eletrodo de carbono vítreo por filme misto de óxidos de molibdênio e Pd, verificou-se que o material depositado possui eletroatividade acentuada na presença de H⁺. As potencialidades catalíticas do filme foram verificadas frente ao iodato, observando-se grande antecipação no potencial de meia-onda de redução, em relação ao filme composto apenas por óxidos de molibdênio. Todavia, não houve grande alteração no sinal de corrente de pico, concluindo-se que o processo de redução em filme misto consiste na facilitação da redução do Mo(VI), quimicamente gerado por oxidação pelo iodato, acrescida de descarga protônica.

Utilizando-se as propriedades eletroquímicas do eletrodo modificado por filme misto de platina e óxidos de molibdênio, verificou-se a existência de um efeito sinérgico na oxidação do H₂O₂, pela modificação do eletrodo com filme misto em comparação com a modificação com cada um de seus componentes. A resposta do eletrodo ao analito mostrou-se dependente da prévia ciclagem de potencial a valores negativos, bem como do tempo em que nesses potenciais foi mantido, demonstrando que seu mecanismo envolve a formação de intermediários reativos na presença de H₂O₂, possivelmente por efeito do tipo "spillover".

Observou-se boa proporcionalidade entre os sinais de corrente medidos com eletrodo modificado pelo filme misto em solução de H₂O₂ e a concentração desse analito no meio, demonstrando a possibilidade de emprego do sensor no desenvolvimento de metodologia analítica.

O eletrodo modificado pela codeposição de metais e óxidos de molibdênio apresentou diminuição na atuação frente à oxidação eletroquímica de nitrito, comparativamente ao eletrodo modificado sem metais. Tal fato foi atribuído a alterações estruturais dos óxidos de molibdênio, geradas pelas nanopartículas metálicas, que reduzem a capacidade de retenção pelo filme do NO₂ gerado na primeira etapa de oxidação do nitrito. Nas superfícies metálicas, esse analito sofreu oxidação, indicando que os óxidos de molibdênio, provavelmente, recobrem todas as nanopartículas, as quais devem estar dispersas nos interstícios.

Frente à redução de iodato, os eletrodos modificados por Pt e óxidos de molibdênio não apresentaram as potencialidades esperadas dos bronzes formados. Contudo, nestes e nos eletrodos mistos com Pd e Rh, ocorreu antecipação da redução do analito, melhorando a seletividade do potencial sensor.

Com relação à oxidação eletroquímica do etanol, a codeposição de Pd ou Rh com os óxidos de molibdênio foi infrutífera. Porém, a codeposição de Cu conduziu a um eletrodo capaz de apresentar sinais de oxidação do etanol, ou da água catalisada pelo etanol, proporcionais à sua concentração em solução. O mesmo fato ocorreu em eletrodo misto de Pt e óxidos de molibdênio, apresentando potencialidades no desenvolvimento de sensores para etanol, sobretudo devido à melhoria em suas sensibilidade e durabilidade gerada pela conjugação desses modificadores. Essa codeposição pode também apresentar interesse para o desenvolvimento de eletrodos duráveis para células a combustível.

Em outra forma de modificação do eletrodo empregou-se solução de $H_4Mo_8O_{26}$ verificando-se a deposição de um filme com propriedades eletrocatalíticas para processos eletroquímicos de diversos analitos, tais como ácido ascórbico, nitrito, dopamina e ácido úrico. As potencialidades foram aproveitadas no desenvolvimento de uma metodologia em fluxo para a análise de nitrito em baixas concentrações e com pequenos volumes de amostras.

O emprego do filme misto em microeletrodos de ouro conduziu ao aumento de sinal para redução de H_2O_2 , com sinergismo com relação à utilização do filme de apenas óxidos de molibdênio. Verificou-se que o sinal de corrente apresentou dependência com a concentração de H_2O_2 , apontando para a potencialidade de seu emprego em metodologia analítica para análise, por exemplo, em água de chuva.

O filme de óxidos de molibdênio foi capaz de imobilizar o complexo de rutênio na superfície do eletrodo de carbono vítreo através de procedimento eletroquímico em solução ácida. O sinal do modificador contendo o complexo foi mantido em eletrólito suporte em meio ácido e em pH que simulou o meio fisiológico. Todavia, fez-se necessário adicionar náfon à superfície, a fim de se evitar perdas de material.

1. B. H. Danziger, *Ind. Eng. Chem*, 47 (1955) 1495.
2. E. I. Stiefel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 21 (1997) 3915.
3. S. Chan, B. Gerson e S. Subramaniam, *Clin. Lab. Med.*, 18 (1998) 673.
4. E. N. V. M. Carrilho, F. J. Krug e E. A. G. Zagatto, *Talanta*, 42 (1995) 2021.
5. D. Bejan, *Anal. Chim. Acta*, 390 (1999) 255.
6. V. M. Ivanov, G. A. Kochelaeva e G. V. Prokhorova, *J. Anal. Chem.*, 57 (2002) 758.
7. K. H. Tytko, G. Baethe e J. J. Cruywagen, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 3132.
8. J. J. Cruywagen e A. G. Draaijer, *Polyhedron*, 11 (1992) 141.
9. J. J. Cruywagen e J. B. B. Heyns, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2569.
10. J. J. Cruywagen e H. F. De Wet, *Polyhedron*, 7 (1988) 547.
11. C. Karunakaran e B. Muthukumaran, *Transition Met. Chem.*, 20 (1995) 460.
12. C. Bauer, Y. Koyasu, S. Nakamura, O. Kitao, *J. Mol. Struct.*, (Theochem) 461-462 (1999) 391.
13. K. Hermann, M. Witko e A. Michalak, *Catal. Today*, 50 (1999) 567.
14. T. Ioroi, N. Fujiwara, Z. Siroma, K. Yasuda e Y. Miyazaki, *Electrochem. Comm.*, 4 (2002) 442.
15. T. Ivanova, M. Surtchev e K. Gesheva, *Material Letters*, 53 (2002) 250.
16. W. Dong e B. Dunn, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 665.
17. W. Dong e B. Dunn, *J. Non-Cryst Solids*, 225 (1998) 135.
18. M. Bertotti, D. Pletcher, *Electroanalysis*, 8 (1996) 12.
19. B. Wang e S. Dong, *J. Electroanal. Chem.*, 379 (1994) 207.
20. F.F. Ferreira, T. G. S. Cruz, M. C. A. Fantini, M. H. Tabacniks, S. C. de Castro, J. Morais, A. de Siervo, R. Landers e A. Gorenstein, *Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 357.
21. S-H Lee, M. J. Seong, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts e S. K. Deb, *Solid State Ionics*, 147 (2002) 129.
22. R. B. Watson e U. S. Ozkan, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 6930.
23. D. Guay, G. Tourillon, G. Laperriere e D. Bélanger, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 7718.
24. T. Ressler, O. Timpe, T. Neisius, J. Find, G. Mestl, M. Dieterle e R. Schlogl, *J. Catal.*, 191 (2000) 75.
25. E. Lalik, W.I.F. David, P. Barners e J.F.C. Turner, *J. Phys. Chem. B.*, 105 (2001) 9153.
26. G. Mestl, Ch. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y.

- Uchida e R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 162 (2000) 463.
27. J. Scarminio, A. Lourenço e A. Gorenstein, *Thin Solid Films*, 302 (1997) 66.
 28. S.H. Mohamed, O. Kappertz, J.M. Ngaruiya, T.P.L. Pedersen, R. Drese e M. Wuttig, *Thin Solid Films*, 429 (2003) 135.
 29. B. Renner, C. Hammerl e B. Rauschenbach, *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*, 160 (2000) 363.
 30. M. F. Al-Kuhaili, S. M. A. Durrani e E. E. Khawaja, *Thin Solid Films*, 408 (2002) 188.
 31. J. Feng e D.C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 507.
 32. O. Ovsitser, Y. Uchida, G. Mestl, G. Weinberg, A. Blume, J. Jäger, M. Dieterle, H. Hibst e R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 185 (2002) 291.
 33. K. V. R. Chary, C. P. Kumar, K. R. Reddy, T. Bhaskar e T. Rajiah, *Catal. Comm.*, 3 (2002) 7.
 34. L. Kosminsky, R.C. Matos, M.H. Tabacniks e M. Bertotti, *Electroanalysis*, 15 (2003) 733.
 35. R. Radhakrishnan, C. Reed, S.T. Oyama, M. Seman, J. N. Kondo, K. Domen, Y. Ohminami e K. Asakura, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 8519.
 36. Z. Chang, Z. Song, G. Liu, J. A. Rodriguez e J. Hrbek, *Surf. Sci.*, 512 (2002) L353.
 37. M. Henker, K.P. Wendlandt, J. Valyon e P. Bornmann, *Appl. Catal.*, 69 (1991) 205.
 38. F.L. Zi, J.F. Yan, P.C. Yang, X.K. Wang, H.Y. Guo e N.Z. Wu, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 1206.
 39. Y. C. Xie, X. Y. Wang e Y. Q. Tang, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 112 (1997) 49.
 40. H. Q. Zhang, Y. Wang, E. R. Fachini e C. R. Cabrera, *Electrochem. Solid St.*, 2 (1999) 437.
 41. P.M.S. Monk, T. Ali e R.D. Partridge, *Solid State Ionics*, 80 (1995) 75.
 42. E.W. McFarland e S.H. Baeck, *K. J. Chem. Engin.*, 19 (2002) 593.
 43. A. Fielicke e K. Rademann, *Chem. Phys. Lett.*, 359 (2002) 360.
 44. L. E. Cadus e O. Ferretti, *Appl. Catal. A: General*, 233 (2002) 239.
 45. D. Hagrman, P. Hagrman e J. Zubietta, *Inorg. Chim. Acta*, 300-302 (2000) 212.
 46. K. Fujimura, K. Izumiya, A. Kawashima, E. Akiyama, H. Habazaki, N. Kumagai e K. Hashimoto, *J. Appl. Electrochem.*, 29 (1999) 765.
 47. Y. Wang, E.R. Fachini, G. Cruz, Y. Zhu, Y. Ishikawa, J.A. Colucci e C.R. Cabrera, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) C222.
 48. H.Q. Zhang, Y. Wang, E.R. Fachini e C.R. Cabrera, *Electrochem. Solid St. Lett.*, 2 (1999) 437.

49. J.B. Sun, R. Xiong, S.M. Wang, W.F. Tang, H. Tong, J. Shi, *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, 27 (2003) 315.
50. N. Miyata, T. Suzuki, R. Ohyama, *Thin Solid Films*, 282 (1996) 218.
51. W. Dong e B. Dunn, *J. Non-Cryst. Sol.*, 225 (1998) 135.
52. T. Matsuda, A. Hanai, F. Uchijima, H. Sakagami e N. Takahashi, *Microp. Mesop. Mat.*, 51 (2002) 155.
53. N. Miyata, T. Suzuki e R. Ohyama, *Thin Solid Films*, 282 (1996) 218.
54. S. Dong e B. Wang, *J. Electroanal. Chem.*, 370 (1994) 141.
55. M. Bertotti e D. Pletcher, *Electroanalysis*, 8 (1996) 1105.
56. S. Liu, B. Wang, B. Liu e S. Dong, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 1683.
57. B. Wang, X-Y Li e S. Dong, *J. Electroanal. Chem.*, 435 (1997) 23.
58. L Kosminsky, “*Eletrodos modificados por óxidos de molibdênio: estudos eletroquímicos e aplicação na determinação de iodato em sal de cozinha*”, dissertação de mestrado. IQ-USP. 1999.
59. T. Matsuda, F. Uchijima, S. Endo e N. Takahashi, *App. Catal. A-Gen.*, 176 (1999) 91.
60. C.D. Usher e G.M. Telling, *J. Sci. Fd. Agric.* 2 (1975) 1793.
61. A.I. Vogel, *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Longman, London, 4th edn. 1978, p. 755.
62. M.H. Tabacniks, “*Análise de filmes finos por PIXE e RBS*”, monografia do Instituto de Física – USP.
63. W.K. Chu, J.W. Mayer e M.A Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York (1978).
64. S. R. Bare, G. E. Mitchell, J. J. Maj, G. E. Vrieland e J. L. Gland, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 6048.
65. T. Ressler, J. Wienold, R. E. Jentoft e T. Neisius, *J. Catal.*, 210 (2002) 67.
66. T. Pajkossy e L. Nyikos, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 171.
67. T. Pajkossy e L. Nyikos, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 181.
68. M.E.R. Dotto e M.U. Kleinke, *Phys. Rev.*, 66 (2002) 0453XX-1.
69. L.L.G. Silva, N.G. Ferreira, M.E.R. Dotto e M.U. Kleinke, *App. Surf. Sci.*, 181 (2001) 327.
70. L. Nyikos e T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 1347.
71. T.J. Vink, R.G.F.A. Verbeek, J.H.M. Snijders e Y. Tamminga, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 7252.

72. D. Pletcher e Z. Poorabedi, *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 1253.
73. J. Davis, M. J. Moorcroft, S. J. Wilkins, R. G. Compton e M. F. Cardosi, *Analyst*, 125 (2000) 737.
74. M. Meincke, E. Bock, D. Kastraud e P.M.H. Kroneck; *Archives of Microbiology*, 158/2 (1992) 127.
75. Y. C. Xie, X. Y. Wang and Y. Q. Tang, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 112 (1997) 49.
76. J. G. Chen, *Surf. Science Reports*, 30 (1997) 1.
77. E. J. Lede, F. G. Requejo, B. Pawelec e J. L. G. Fierro, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7824.
78. F.F. Ferreira, Estrutura e intercalação de íons em filmes de óxidos metálicos – Dissertação de Mestrado – IF-USP – 1998.
79. K. Kunimori, T. Wakasugi, F. Yamakawa, H. Oyanagi, J. Nakamura e T. Uchijima, *Catal. Lett.*, 9 (1991) 331.
80. R.K. Jaworski e J.A. Cox, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 5.
81. G. Laperrière, M. A. Lavoie e D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3109.
82. F.B. Kaufman e E.M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 547.
83. P. Denisevich, K.W. Willman e R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4727.
84. J.D. Genders, D. Hartrough e D.T. Hobbs, *J. Applied Electrochem.*, 26 (1996) 1.
85. R. Guidelli, F. Pergola e G. Raspi, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 745.
86. L. Kosminsky e M. Bertotti., *Electroanalysis.*, 11 (1999) 623.
87. T.C. Arnoldussen, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 527.
88. N. Boudjada, J.R.- Carvajal, M. Anne e M. Figlarz, *J. Solid State Chem.*, 105 (1993) 211.
89. K.T. Kawagoe e D.C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 3404.
90. J. Ge e D.C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1525.
91. N.D. Popovic, J.A. Cox e D.C. Johnson, *J. Electroanal. Chem.*, 455 (1998) 153.
92. J.A. Cox e K.R. Kulkarni, *Talanta*, 33 (1986) 911.
93. J.A. Cox e K.R. Kulkarni, *Analyst*, 111 (1986) 1219.
94. K. Araki, L. Angnes, C.M.N. Azevedo e H.E. Toma, *J. Electroanal. Chem.*, 397 (1995) 205.
95. S.M. Silva, C.R. Alves, S.A.S. Machado, L.H. Mazo e L.A. Avaca, *Electroanalysis*, 8 (1996) 1055.
96. Hulanicki, W. Matuszewski e M. Trojanowicz, *Anal. Chim. Acta*, 194 (1987) 119.
97. M. Bertotti e D. Pletcher, *Anal. Chim. Acta*, 337 (1997) 49.

98. S. Sunohara, K. Nishimura, K. Yahikozawa, M. Ueno, M. Enyo e Y. Takasu, *J. Electroanal. Chem.*, 354 (1993) 161.
99. J. Wang e P. Tuzhi, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 1787.
100. D. Dutta, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 1320.
101. T. Malinski e Z. Taha, *Nature*, 358 (1992) 676.
102. T. Malinski, Z. Taha, S. Grunfield, A. Burewicz, P. Tombouliau, F. Kiechle, *Anal. Chim. Acta*, 279 (1993) 135.
103. M.N. Friedemann, S.W. Robinson, G.A. Gerhardt, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 2621.
104. Y. Xian, W. Sun, J. Xue, M. Luo, L. Jin, *Anal. Chim. Acta*, 381 (1999) 191.
105. R.M.J. Palmer, A.G. Ferrige, S. Moncada, *Nature*, 327 (1987) 524.
106. E. Southam, J. Garthwaite, *J. Neurochem.*, 2 (1991) 658.
107. S. Liu, Q. Zhang, E. Wang e S. Dong, *Electrochem. Commun.*, 1 (1999) 365.
108. K. Machida, M. Enyo, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1160.
109. T. M. Barbara, G. Gammie, J. W. Lyding, J. Jonas, *J. Solid State Chem.*, 75 (1988) 183.
110. M. Gerlache, Z. Senturk, G. Quarin, J.-M. Kauffmann, *Electroanalysis*, 9 (1997) 1088.
111. P.J. Kulesza e L.R. Faulkner, *J. Electroanal. Chem.*, 259 (1989) 81.
112. L. Gorton, *Anal. Chim. Acta*, 178 (1985) 247.
113. L. Kosminsky, T. R. L. C. da Paixão, J. R. C. da Rocha e M. Bertotti, *Electroanalysis*, 13 (2001) 155.
114. L. Kosminsky e M. Bertotti, *J. Electroanal. Chem.*, 471 (1999) 37.
115. A. C. Pereira, L. Kosminsky, T. L. Ferreira, R. C. Matos, M. Bertotti, M. H. Tabacniks e M. C. A. Fantini, enviado para publicação em *Chemistry of Materials*.
116. C.K. Dyer; *J. Power Sources*, 106 (2002), 31.
117. F. Cases; *J. Electroanal. Chem.*, 350 (1993) 267.
118. S.Dong, B. Wang, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 11.
119. Miller, J. C., Miller, J. N.; *Statistic for Analytical Chemistry*, Horwood, Chichester, 1992.
120. H.A.S. Silva, B.R. McGarvey, R.H.A. Santos, M. Bertotti, V. Mori, D.W. Franco, *Can. J. Chem.*, 79 (2001) 679.