UNIVERSIDADE DE SAO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDOS POLAROGRÁFICOS ENVOLVENDO AQUO-ÍONS DE MOLIBDÊNIO EM MEIO SULFÚRICO E CARACTERIZAÇÃO DE PROCESSO CATALÍTICO NA PRESENÇA DE ÁCIDO AZOTÍDRICO

MAURO BERTOTTI

Prof. Dr. ROBERTO TOKORO
Orientador

SÃO PAULO
1 9 9 2

ESTUDO POLAROGRÁFICO ENVOLVENDO AQUO-ÍONS DE MOLIBDÊNIO EM MEIO SULFÚRICO E CARACTERIZAÇÃO DE PROCESSO CATALÍTICO NA PRESENÇA DE ÁCIDO AZOTÍDRICO

MAURO BERTOTTI

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 Ciências - Química Analítica.

Aprovado por:

Prof. Dr. Roberto Tokoro, IQ-USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Tibor Rabockai, IQ-USP

Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz, IQ-USP

Prof. Dr. Julien Françoise Coleta Boodts, FFCL-RP-USP

Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto, FFCL-RP-USP

SÃO PAULO, SP
31 DE JANEIRO DE 1992

AGRADECIMENTOS

Se na Dissertação de Mestrado fui econômico e pragmático nas citações à relevância do trabalho deste orientador, cabe agora, de maneira mais cristalina e contundente, expressar o enorme prazer pelo convívio e atividade profissional ao lado do prof. Roberto Tokoro durante todos esses anos. Antes de ser professor ele sempre foi Mestre e antes de ser Mestre, sempre foi a pessoa com quem as relações humanas podem se estreitar ao máximo. Em suma, sempre foi o Orientador.

Agradeço aos professores Henrique Toma e Ivano Gutz pela participação valiosa no exame de qualificação e a este último docente pelas proveitosas discussões informais realizadas em várias oportunidades. Agradecimento especial merece o professor Julien Boodts pelos momentos de extenuantes discussões a respeito do sistema estudado e por algumas análises computacionais de polarogramas.

Agradeço de maneira toda especial à eclética Dora, que com dedicação anormal e serviço esmerado viabilizou a digitação e impressão do trabalho, assim como à Eliana, cuja paciência oriental foi demonstrada na confecço dos inúmeros desenhos.

Ao CNPq e à FAPESP agradeço o apoio financeiro

concedido na realização deste projeto, na forma de bolsa de pesquisa, aparelhos e reagentes.

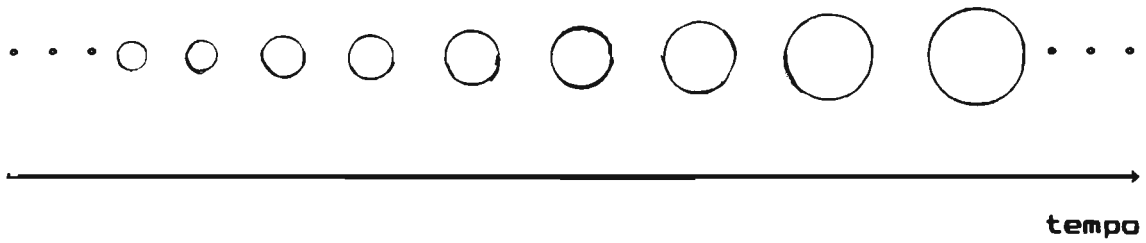
A conclusão deste trabalho não deve-se apenas ao esforço do autor. A infra-estrutura existente no Instituto não pode ser esquecida e agradeço àqueles que zelam pelo serviço de apoio, sem o qual esta Tese dificilmente poderia ser terminada. Há de se considerar e agradecer todas as pessoas que colaboraram de alguma maneira, sobretudo com a amizade. Os amigos são tão importantes que um agradecimento, mesmo que especial, não é suficiente para expressar a enormidade dos sentimentos. A lembrança e o silência são um veículo mais apropriado para externar minha gratidão.

Ao longo destes últimos anos algumas pessoas foram sacrificadas em decorrência da realização deste trabalho: meus pais, meus irmãos e a Adriana, meu grande amor. Ainda que em casa minha presença pudesse às vezes ser confundida com a de um hóspede, sempre recebi e tentei transmitir amor, carinho e paz. Sou imensamente grato por todo o afeto familiar. Em relação à Adriana, agradeço a compreensão, às vezes não tão pacífica, e sobretudo ao amor, respeito e carinho que nos fazm olhar à frente e descortinar o futuro ... A você, Adriana, dedico não a tese, mas o trabalho e o amor dedicados à sua realização !

Na Dissertação de Mestrado, distante 5 anos, apresentei o modo como encarava a vida, as relações entre as pessoas e destas para com o Universo. Já se passou algum tempo e não acredito que as pretensões daquela época tenham evoluído de maneira significativa, talvez porque quanto mais se sobre, maior é a altura do degrau ...

A VIDA E O TEMPO

A vida é representada por um círculo. A linha de circunferência delimita o Conhecido do Desconhecido e simboliza nossa área de contato com esses dois Universos ...



ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

I. INTRODUÇÃO 1
I.1. MOLIBDÊNIO 2
I.2. MOLIBDOENZIMAS 4
I.3. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO MOLIBDÊNIO 9
I.4. POLAROGRAFIA ENVOLVENDO ONDAS CINÉTICAS E CATALÍTICAS 14
I.4.1. REDUÇÃO CATALÍTICA DE HIDROGÊNIO 14
I.4.2. REAÇÕES QUÍMICAS ACOPLADAS A PROCESSOS ELETRÓDICOS 16
I.4.3. ONDAS CATALÍTICAS POLAROGRÁFICAS 18
I.5. REVISÃO SOBRE ONDA CATALÍTICA POLAROGRÁFICA ENVOLVENDO Mo(VI) 22
I.6. OBJETIVOS 25

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE AQUO-ÍONS DE MOLIBDÊNIO 27
II.1. OBJETIVOS E LIMITAÇÕES DESTA REVISÃO 28
II.2. MOLIBDÊNIO (II) 31
II.3. MOLIBDÊNIO (III) 34
II.3.1. MOLIBDÊNIO (III) MONOMÉRICO 34
II.3.2. MOLIBDÊNIO (III) DIMÉRICO 37
II.3.3. MOLIBDÊNIO (III) TRIMÉRICO 41
II.4. MOLIBDÊNIO (IV) 43
II.5. MOLIBDÊNIO (V) 49
II.6. MOLIBDÊNIO (VI) 58

III. ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES DE Mo(VI), Mo(V) E Mo(III) 65
III.1. MOLIBDÊNIO (VI) E MOLIBDÊNIO (III) DIMÉRICO 66
III.2. MOLIBDÊNIO (V) 70

IV. ESTUDOS POLAROGRÁFICOS DO MOLIBDÊNIO EM H_2SO_4 0,1 M 90

IV.1. ESCOLHA DO ELETRÓLITO SUPORTE E CONDIÇÕES DE ACIDEZ NAS QUAIS O Mo(VI) É ELETROATIVO 91

IV.2. POLAROGRAFIA DO Mo(VI) EM H_2SO_4 0,1 M E PRESENÇA DE PROCESSO CATALÍTICO COM NO_3^- 95

IV.3. POLAROGRAFIA DO Mo(V) DIMÉRICO E ELUCIDAÇÃO DA 3ª ONDA 98

IV.4. HIPÓTESES SOBRE ONDAS POLAROGRÁFICAS DO Mo(VI) EM H_2SO_4 0,1 M 101

IV.5. ESTUDOS SOBRE A VARIAÇÃO DE ALGUNS PARÂMETROS NA POLAROGRAFIA DO Mo(VI) 105

IV.5.1. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Mo(VI) 105

IV.5.2. VARIAÇÃO DO TEMPO DE GOTEJAMENTO 107

IV.5.3. VARIAÇÃO DA TEMPERATURA 109

IV.6. ESTUDOS COULOMÉTRICOS A POTENCIAL CONTROLADO 111

IV.7. DISCUSSÃO 118

V. ESTUDOS POLAROGRÁFICOS DO MOLIBDÊNIO EM 0,1 M < $C_{H_2SO_4}$ < 3,0 M 121

V.1. POLAROGRAFIA DO Mo(VI) E DO Mo(V) EM 0,1 M < $C_{H_2SO_4}$ < 1,0 M 122

V.2. PROBLEMAS COM A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE Mo(V) EM H_2SO_4 E REFLEXOS NA POLAROGRAFIA 127

V.3. ESTUDOS COULOMÉTRICOS EM H_2SO_4 1,0 M E OBSERVAÇÃO DA FORMAÇÃO DA ESPÉCIE $Mo(V)_{AMARELO}$ 129

V.4. COMPROVAÇÃO DA EXISTÊNCIA DE DUAS FORMAS DE Mo(VI) EM H_2SO_4 > 1,0 M 136

V.5. ESTUDOS POLAROGRÁFICOS E COULOMÉTRICOS DO Mo(VI) EM H_2SO_4 2,0 M 142

VI. ESTUDOS ENVOLVENDO POLAROGRAFIA DE PULSO NORMAL E REVERSO 147

VI.1. REVISÃO, IMPORTANCIA E EXEMPLO DE APLICAÇÃO DA POLAROGRAFIA DE PULSO NORMAL E REVERSO NA QUÍMICA DO MOLIBDÊNIO 148

VI.2. EQUILÍBRIOS ENVOLVENDO ESPÉCIES DE Mo(III) NA GOTA DE MERCÚRIO E FORMAÇÃO DE $Mo(V)_{AMARELO}$ EM PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DO $Mo(III)_2$ 155

VI.3. PRESENÇA DE ONDA CATALÍTICA ANÓDICA EMPREGANDO-SE POLAROGRAFIA DE PULSO REVERSO 171

VI.4. CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES DE Mo(V) POR POLAROGRAFIA DE PULSO REVERSO E OBSERVAÇÃO DE PROCESSO DE ADSORÇÃO 181

VI.5. APLICAÇÃO DA PPN E PPR NO SISTEMA $Mo(VI)/H_2SO_4$ 3,0 M 196

VII. RESULTADOS FINAIS E DISCUSSÃO 215

VII.1. ESTUDOS POLAROGRÁFICOS EM H_2SO_4 > 4,0 M 216

VII.2. ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS ENVOLVENDO REDUÇÃO DE Mo(VI) E $Mo(V)_2$ COM AMÁLGAMA DE ZINCO 227

VII.3. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO CATALÍTICO POLAROGRÁFICO NO SISTEMA MOLIBDÊNIO/HN_3 232

VII.4. CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS 241

VIII. DETALHES EXPERIMENTAIS 249

VIII.1. SOLUÇÕES E REAGENTES 250

VIII.2. APARELHAGEM E PROCEDIMENTOS 252

VIII.2.1. POLAROGRAFIA 252

VIII.2.2. ESPECTROFOTOMETRIA 252

VIII.2.3. COULOMETRIA 253

VIII.2.4. CURVAS i x t 254

VIII.2.5. DETERMINAÇÃO DE AMÔNIO 254

IX. PERSPECTIVAS FUTURAS 256

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 260

RESUMO

ESTUDOS POLAROGRÁFICOS ENVOLVENDO AQUO-IONS DE MOLIBDÊNIO EM MEIO SULFÚRICO E CARACTERIZAÇÃO DE PROCESSO CATALÍTICO NA PRESENÇA DE ÁCIDO AZOTÍDRICO

A literatura cita o aparecimento de onda catalítica polarográfica do Mo(VI) na presença de NO_3^-. Há menção na literatura sobre comportamento semelhante entre o ácido azotídrico e o ácido nítrico em relação ao poder de oxidação. Seguindo uma linha de pesquisa da área de Qúimica Analítica deste Instituto, procedeu-se a estudos envolvendo a existência de onda polarográfica de natureza catalítica do Mo(VI) na presença de HN_3. Os trabalhos foram desenvolvidos utilizando-se técnicas como espectrofotometria, polarografia TAST e de pulso (normal e diferencial) e coulometria a potencial controlado, com o intuito de interpretar-se os diferentes equilíbrios existentes entre espécies de molibdênio em solução e na superfície do eletrodo. Foi analisado o equilíbrio entre as espécies $Mo(V)_2$ e $Mo(V)_{amarelo}$ formadas em reações de condensação de uma espécie de Mo(V) gerada a nível de eletrodo. Algumas evidências experimentais permitiram concluir que a redução eletroquímica deste precursor de Mo(V) origina a onda polarográfica denominada B1. Por análise computacional foi proposto que a redução da espécie Mo(V) ocorresse por transferência de 1 elétron, adotando-se modelo onde há formação de uma espécie de Mo(IV). Nos estudos envolvendo a técnica

de pulso reverso foram caracterizadas diferentes formas de Mo(III), e algumas especulações a respeito de suas estruturas foram feitas com base numa forma já conhecida de Mo(III) ($Mo(III)_2$).

Procurou-se esclarecer o mecanismo relacionado ao ciclo catalítico quando HN_3 está presente, evidenciando-se a formação de amônio e nitrogênio no processo de redução do ácido azotídrico. As possíveis implicações da participação desta espécie nos sítios ativos de algumas molibdoenzimas como nitrato reductase também foram consideradas.

ABSTRACT

POLAROGRAPHIC STUDIES ON MOLYBDENUM AQUO-IONS IN SULFURIC MEDIA AND CATALYTIC PROCESS CHARACTERIZATION IN THE PRESENCE OF HYDRAZOIC ACID

The catalytic polarographic wave in the system Mo(VI) and nitrate is mentioned in the literature. The hydrazoic acid (HN_3) has a similar behavior to nitric acid under redox properties. In this way the system containing Mo(VI) and hydrazoic acid presents the possibility to develop a catalytic process in polarographic studies. The techniques used were spectrophotometry, TAST polarography, normal and differential pulse polarography and controlled potential coulometry. The works done showed the differents equilibria between the molybdenum specie in the bulk of solution as well in the surface of mercury electrode during the electrolysis. The catalytic cycle was characterized by several criteria in the presence of HN_3. The main oxidation state of molybdenum responsible by catalytic activity was determined. Finally, speculation on this intermediate state as active center in molybdoenzymes (nitrate reductase) was proposed.

I INTRODUÇÃO

I.1. MOLIBDÊNIO

O molibdênio foi descoberto no fim do século XVIII e seu nome deriva do grego *"molybdos"*, chumbo, pois foi encontrado num minério que se supunha ser de chumbo[1]. Não se deu muita importância ao fato até o início do presente século quando suas utilidades na constituição de ligas ferrosas começou a ser pesquisada. Atualmente o metal também é empregado na fabricação de anti-corrosivos, lubrificantes e catalisadores para uma variedade de reações químicas industriais[2].

O molibdênio em forma compacta é um metal com coloração prateada, duro, mas a temperaturas elevadas é maleável (ponto de fusão = 2600°C). Não é dissolvido por ácidos diluídos ou clorídrico concentrado, nem por soluções alcalinas. A dissolução do metal ocorre facilmente em ácidos nítrico e sulfúrico moderadamente concentrados[3].

As maiores jazidas de molibdênio encontram-se nos Estados Unidos, no Chile e na União Soviética, onde o metal encontra-se principalmente na forma de sulfeto de molibdênio, MoS_2, denominado molibdenita[4]. O molibdênio, 34º elemento mais abundante do planeta, é obtido em sua forma pura pela passagem por uma etapa de ustulação, onde forma-se o óxido de molibdênio (MoO_3) e posterior redução com hidrogênio[3].

Além das aplicações industriais, o molibdênio tem um papel vital nos ciclos biológicos, sendo o único elemento da 2ª e 3ª series de transição essencial à vida. Nos sistemas vivos é

absorvido na forma do íon molibdato ($MoO_4^{=}$), que devido à sua alta solubilidade apresenta disponibilidade semelhante à de cátions como Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}. A participação do elemento nos ciclos biológicos fundamenta-se no fato de que os potenciais de óxi-redução das espécies de molibdênio constituintes de diversas enzimas sejam próximos aos potenciais das substâncias que sofrem oxidação ou redução nos sistemas biológicos[5]. O mesmo não acontece com outros elementos como o crômio, dificilmente oxidável a partir do estado trivalente e o tungstênio, difícil de ser reduzido a partir de W(VI). A bioinorgânica do molibdênio resume-se assim à presença de átomos do elemento nos sítios ativos de várias enzimas, as quais regulam os processos de transferência de elétrons nos sistemas biológicos.

I.2. MOLIBDOENZIMAS

A importância do molibdênio a nível biológico foi primeiramente reconhecida na agricultura; é sabido que o elemento é essencial para o processamento de compostos nitrogenados pelas plantas nos processos de assimilação de nitrato e fixação de nitrogênio. A ausência de molibdênio nos seres humanos provoca desordens neurológicas, retardamento mental e mortes prematuras. Sua presença nos organismos vivos é fundamental para que muitos processos biológicos regulados por enzimas específicas possam ocorrer.

A participação do molibdênio nos sítios ativos destas enzimas é resultante do fato delas atuarem em reações de óxi-redução, onde o metal é extremamente eficiente como aceptor/doador de oxo-grupos. Alguns exemplos de enzimas contendo molibdênio, as molibdoenzimas, são apresentados na Tabela I. Na Figura 1 é representado o ciclo do nitrogênio e a participação da nitrato reductase e da nitrogenase.

TABELA I - Exemplos de algumas enzimas que contêm molibdênio em seus sítios ativos e reações especificamente catalisadas.

Enzimas	Fonte	Reação catalisada	Ref.
Nitrogenase	bactérias, algas azuis	$N_2 + 6H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2NH_3$	6, 10
Nitrato reductase	plantas, fungos, bactérias	$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows NO_2^- + H_2O$	7,8,10
Xantina oxidase	leite de vaca	Xantina$+H_2O \rightleftarrows$ ác.úrico $+ 2H^+ + 2e^-$	9, 10
Sulfito oxidase	fígado bovino	$SO_3^= + H_2O \rightleftarrows SO_4^= + 2H^+ + 2e^-$	4, 10

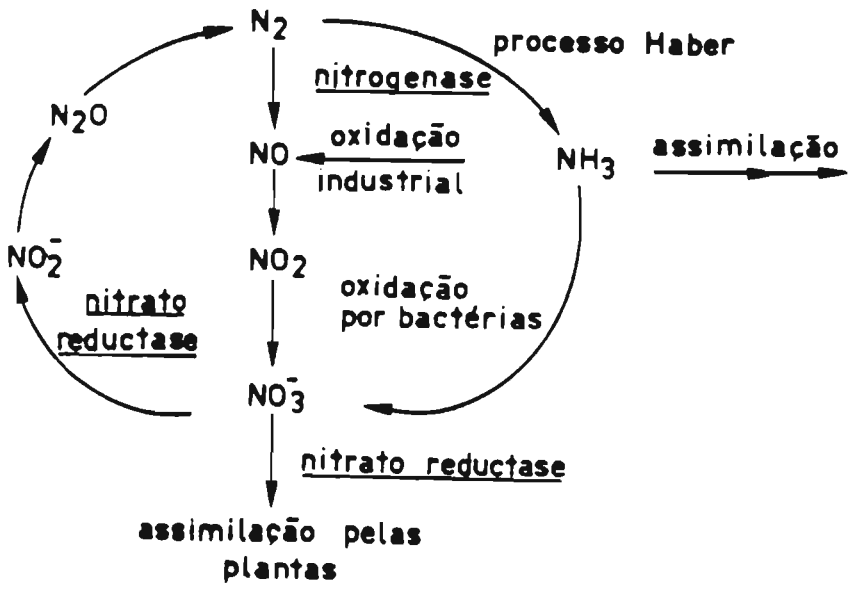
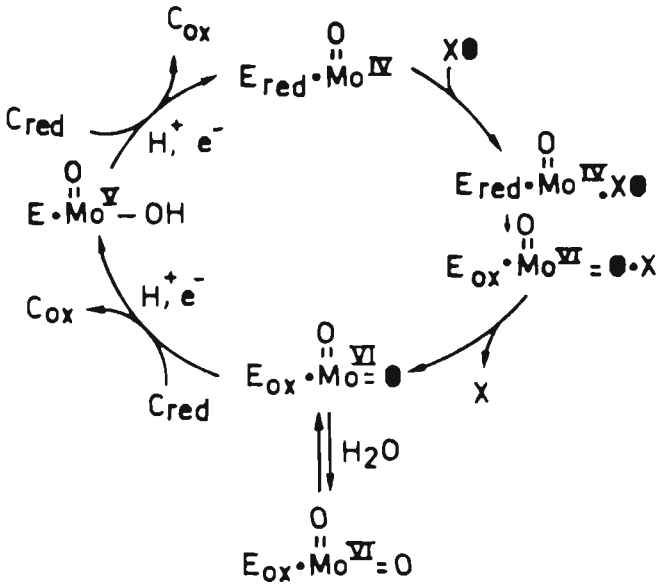


FIGURA 1 - Representação esquemática do ciclo do nitrogênio destacando a participação das enzimas nitrato reductase e nitrogenase.

Todas as enzimas contendo molibdênio possuem um centro comum onde o elemento se encontra num determinado estado de oxidação: é o chamado cofator[11-13]. A presença de um grupo comum ligado ao molibdênio pode indicar um mecanismo de atuação semelhante ao dos sítios ativos nas diferentes enzimas. Um espaço significativo tem sido reservado para a química bioinorgânica no campo da síntese de modelos que representem alguns complexos moleculares contendo metais em seus sítios ativos; apesar disso, a estrutura e reatividade dos complexos sintéticos não se compara à dos similares presentes em organismos vivos. Também é área de atuação da bioinorgânica a determinação de propriedades físico-químicas de compostos de coordenação visando a comparação com molibdoenzimas, assim como a postulação de novas hipóteses sobre o mecanismo de funcionamento dos sítios ativos.

A função básica do molibdênio como constituinte de diversas enzimas resume-se à transferência de prótons e oxo-grupos entre ligante coordenado ao metal e substrato à medida que os elétrons fluem entre metal e substrato[14,15]. Uma representação esquemática do processo de redução de um substrato XO catalisado por uma enzima que contém no seu sítio ativo o molibdênio (IV) é proposto por Holm[14] e representado na Figura 2. A regeneração da enzima é feita por carregadores de elétrons (C_{OX} e C_{RED}), sendo o citocromo um exemplo. Vale ressaltar que o modelo apresentado é apenas um entre os inúmeros mecanismos propostos para explicar a atuação das molibdoenzimas.



$$XO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons X + H_2O$$

FIGURA 2 - Representação de hipótese sobre redução de um substrato XO mediada por enzima que contém molibdênio no estado de oxidação IV. O mecanismo inclui formação de par entre substrato / enzima, transferência do grupo oxo e regeneração da enzima por um carregador de elétrons.

Estudos no sentido de correlacionar a estrutura dos complexos de molibdênio e sua reatividade frente à catálise têm sido largamente desenvolvidos. Há evidências muito fortes de que nas molibdoenzimas haja participação de centros monoméricos de

molibdênio[16], estimulando a síntese de complexos mononucleares de Mo(V) e Mo(VI) ligados a grupos que estericamente dificultam os processos de dimerização[17,18]. Estes ocorrem principalmente no estado de oxidação +5, com a formação de espécies biologicamente irrelevantes de Mo(V) dimérico[19], apesar de haver na literatura citações mostrando que complexos contendo a estrutura Mo – O – Mo podem reduzir a cisteína, o mesmo não acontecendo em complexos onde a estrutura $Mo \begin{smallmatrix} < O > \\ < O > \end{smallmatrix} Mo$ aparece[19,20].

O estudo das molibdoenzimas mostrou progressos sobre a caracterização da presença do molibdênio e existência de cofatores nas enzimas, assim como a postulação de mecanismos de funcionamento de enzimas[14,21]. A síntese de complexos similares, porém não tão eficientes cataliticamente, tem se desenvolvido recentemente com o surgimento e aperfeiçoamento de técnicas como EPR (electron paramagnetic ressonance) e EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). Estas técnicas são úteis na determinação de estruturas, na formulação de modelos que representem os sítios ativos e na comprovação da existência de diferentes estados de oxidação do molibdênio durante as catálises, de +3 a +6[14]. A compreensão dos processos catalíticos mediados pelas molibdoenzimas será melhorada nos próximos anos à medida que o conhecimento da química do molibdênio e o uso de novos métodos físico-químicos forem desenvolvidos. A importância do inter-relacionamento entre biologia e química merece destaque no sentido de compreender e interpretar a participação de elementos inorgânicos nos organismos vivos conforme modelos que satisfaçam às duas áreas de conhecimento simultaneamente[22].

I.3. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO MOLIBDÊNIO

O molibdênio geralmente é encontrado no estado de oxidação +6, na forma do óxido MoO_3 ou dos sais de molibdato ($MoO_4^=$) de amônio ou sódio. A determinação qualitativa da espécie pode ser feita pela reação com tiocianato em meio de HCl e na presença de um redutor (Zn), formando-se complexo vermelho; a interferência do Fe(III) é eliminada adicionando-se Sn(II). Reações de formação de precipitado com fosfato em meio de HNO_3 (sólido amarelo de fosfomolibdato) ou com reativo α- benzoinoxima na presença de H_2SO_4 (precipitado branco)[23] também são utilizadas na sua identificação.

A determinação quantitativa do molibdênio pode ser executada pelos métodos clássicos (volumetria e gravimetria) e instrumentais. Alguns dos métodos instrumentais utilizam propriedades inerentes à química do molibdênio como a existência de onda catalítica polarográfica e adsorção de alguns de seus complexos na superfície do eletrodo.Métodos para abertura de amostras e separação do molibdênio de elementos interferentes (tungstênio) têm sido descritos na literatura[23,24].

Os métodos volumétricos baseiam-se na redução do Mo(VI) a um estado de oxidação inferior conhecido e posterior titulação com solução oxidante. Furman e Murray[25] demonstraram que na reação de Mo(VI) com mercúrio em meio de HCl a redução conduz a Mo(V) se $1,5 < C_{HCl} < 3,0$ M e a Mo(III) se $C_{HCl} = 9,0$ M. Os autores destacaram a estabilidade da solução de Mo(V) e possibilidade de titulação com solução padrão de Ce(IV), utilizando ferroína como

indicador. O método é bastante preciso e conduz a resultados satisfatórios; estudos posteriores ratificaram essas conclusões[26].

Uma variante desse método é a redução do Mo(VI) a Mo(III) utilizando-se o redutor de prata[27] ou redutor de Jones[24]. A solução resultante é recolhida em solução de Fe^{3+} livre de oxigênio, que oxida o molibdênio até o estado de oxidação (VI) e produz uma quantidade de Fe^{2+} equivalente; o Fe^{2+} assim gerado é titulado com solução padrão de $KMnO_4$. Os problemas deste método residem na rápida oxidação do Mo(III) pelo oxigênio e na incerteza sobre a oxidação completa do Mo(III) a Mo(VI) na reação com o Fe^{3+}.

Entre outros métodos volumétricos podem ser citados a titulação com solução padrão de Fe^{2+} em meio concentrado de H_3PO_4[28] e redução do Mo(VI) com Sn^{2+} em H_2SO_4 2 M e posterior titulação com Ce^{4+} [29].

Os métodos gravimétricos mais empregados são dois[24]: a) precipitação lenta do molibdênio com solução de $PbAc_2$ e pesagem na forma de $PbMoO_4$ e b) precipitação do molibdênio com sulfeto e ignição do MoS_3 a MoO_3, forma na qual o composto é pesado. Mais recentemente foi desenvolvido um método onde o Mo(VI) é precipitado com α-benzoinoxima em meio homogêneo[30].

Os procedimentos clássicos de análise são úteis na determinação de molibdênio quando a concentração está na faixa de mg/ml. Entre estes também se enquadra um método potenciométrico baseado na construção de um eletrodo sensível a $MoO_4^{=}$ [31] com faixa linear para $0,5 > C_{MoO_4^{=}} > 10^{-9}$ M. Procedimentos analíticos mais sofisticados se fazem necessários na determinação de molibdênio em águas, ligas metálicas ou amostras biológicas, onde a concentração

da espécie é sensivelmente menor. Métodos empregando ativação por neutrons, espectrometria de massa e absorção atômica têm sido utilizados e apresentado sensibilidade excelente[32]; ha, entretanto, problemas intrínsecos a essas tecnicas, uma vez que estão sujeitas a interferentes, além do elevado custo da instrumentação necessária e a respectiva manutenção.

Os métodos espectrofotométricos baseiam-se fundamentalmente numa reação de complexação do Mo(VI) ou Mo(V), eventual extração com solvente orgânico e medição da absorbância em comprimento de onda apropriado. O procedimento clássico consiste na redução do Mo(VI) a Mo(V) com Sn^{2+} e posterior complexação com SCN^-; a absorbância do complexo vermelho alaranjado e medida em 470 nm[23]. Um método muito sensível foi desenvolvido utilizando-se o rutim como complexante[33].

O emprego de processos catalíticos na determinação de traços de molibdênio tem menção na literatura[34]. Nesse contexto, molibdênio na faixa de concentração de 10^{-7} – 10^{-6} M foi determinado com razoavel precisão por Yatsimirskii e Afanaseva[35] valendo-se da atuação do elemento como catalisador da reação entre H_2O_2 e I^-. A aplicação da análise por injeção em fluxo (FIA) ao sistema $H_2O_2/I^-/Mo$ tem trazido bons resultados, alcançando-se limite de detecção de 0,7 μg/l[36,37].

Técnicas voltamétricas são as mais largamente difundidas na determinação de metais de interesse ambiental devido a versatilidade, simplicidade e seletividade, aliadas ao custo relativamente baixo comparando-se com técnicas mais sofisticadas citadas anteriormente. Nesse sentido, Meites[38] foi um dos

primeiros autores a utilizar a polarografia como método de determinação de molibdênio na presença de tungstênio.

A presença de processo catalítico polarográfico na redução do $MoO_4^=$, quando certos íons oxidantes estão presentes, tornou-se uma das ferramentas principais para melhorar a sensibilidade nas determinações da espécie. Utilizando polarografia DC vários autores propuseram métodos de determinação do molibdênio empregando NO_3^- [39,40] ou ClO_4^- [41,42] como oxidantes. Além de estudos com molibdênio a onda catalítica polarográfica possibilitou a determinação de ClO_4^- [43], NO_3^- [39] e elementos como P, As, Si, Ge e Th que formam com o molibdênio heteropoliácidos[44-46].

O desenvolvimento da polarografia de pulso diferencial (PPD)[47-49] e sua aplicação como método analítico estimulou inúmeros pesquisadores[50-56] a fazerem uso de suas potencialidades às quais aliou-se a possibilidade de exacerbação do sinal devido ao processo catalítico; limites de detecção para molibdênio tão baixos como 4×10^{-8} M foram atingidos. Métodos baseados na complexação do molibdênio por reagentes orgânicos, extração e análise por PPD também têm sido propostos[57,58], assim como pré-concentração na gota de mercúrio e posterior varredura anódica (stripping)[59,60].

Procedimentos mais elaborados para determinação de molibdênio envolvem combinação de métodos como complexação, adsorção ao eletrodo e análise por stripping[61,62] ou polarografia AC[63]. Em outra combinação empregada, utilizam-se PPD[64-66] ou polarografia DC[67] para analisar soluções que possuem o molibdênio complexado e adsorvido ao eletrodo na presença de oxidantes que

tornem possível o processo catalítico. A conjugação dos processos adsortivo e catalítico tem se mostrado promissora considerando-se que já se atingiu concentrações da ordem de nanomolar em molibdênio utilizando este método[64].

I.4. POLAROGRAFIA ENVOLVENDO ONDAS CINÉTICAS E CATALÍTICAS

I.4.1. REDUÇÃO CATALÍTICA DE HIDROGÊNIO

Processos cinéticos acoplados a reações eletródicas foram primeiramente estudados por Slendyk[68] em pesquisas sobre descarga de hidrogênio em eletrodo de mercúrio. O autor verificou que a adição de quantidades mínimas de sais de platina diminuía a sobretensão da descarga de hidrogênio e deslocava o potencial de redução para valores mais positivos originando a onda catalítica de hidrogênio.

Slendyk interpretou o fato como redução de íons hidrogênio sobre átomos de platina presentes na superfície da gota de mercúrio boiando como "icebergs". O termo "descarga catalítica de hidrogênio", correntemente utilizado na literatura, advém do fato de que a presença do catalisador aumenta a velocidade de redução do próton devido à diminuição da energia de ativação. Outros metais como rutênio, ródio, irídio e paládio exercem papel semelhante ao da platina na descarga de hidrogênio[69], conforme pode ser visualizado na Figura 3.

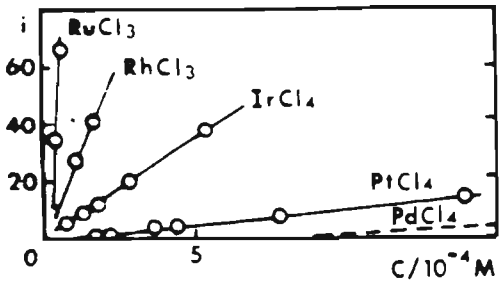


FIGURA 3 - Dependência das correntes catalíticas de hidrogênio em função da concentração dos cloretos de metais nobres (extraído da referência 70).

Além dos metais nobres há outra série de compostos que diminuem a sobretensão de descarga do hidrogênio originando ondas catalíticas. Esses compostos contêm grupos protonáveis que são adsorvidos na superfície da gota de mercúrio. Utilizando proteínas contendo sais de cobalto, Brdicka[71] demonstrou a relação entre onda catalítica e processo de adsorção devido ao perfil de isoterma de Langmuir obtido no estudo da variação da corrente catalítica em função da concentração de proteína.

A atividade de alguns compostos orgânicos frente a redução catalítica de hidrogênio se deve à presença de par de elétrons disponível em átomos de nitrogênio, enxofre e fósforo ao qual o próton pode se ligar. O próton, via composto protonado, sofre redução eletroquímica no cátodo e o abaixamento de sobretensão depende da natureza do composto orgânico. Os mecanismos que regem o processo catalítico são extremamente complexos e há inúmeras

propostas para explicar o fenômeno[70,72-74].

I.4.2. REAÇÕES QUÍMICAS ACOPLADAS A PROCESSOS ELETRÓDICOS

A velocidade dos processos eletródicos é comumente governada pela difusão da espécie eletroativa ou pela transferência de carga entre eletrodo e despolarizador. Há casos em que a etapa determinante consiste em reação química nas vizinhanças do eletrodo antes, paralelamente ou após o processo eletródico; a corrente é função da velocidade da reação química e é classificada como cinética. Técnicas voltamétricas têm sido utilizadas na elucidação do mecanismo de reações, identificação de intermediários e determinação das constantes de velocidade dos processos químicos[75,76].

Quando se associam reações químicas homogêneas a processos eletródicos é conveniente classificar os diferentes tipos de mecanismos em função das etapas de transferência de elétrons na superfície do eletrodo (etapa de transferência heterogênea de carga, E) e reação química homogênea, C. Entre os diversos mecanismos estudados serão apresentados os mais comuns, incluindo-se o processo catalítico[77]:

a) reação química precedendo processo eletródico (mecanismo CE)

$$Y \rightleftarrows O \qquad (1)$$

$$O + ne^- \rightleftarrows R \qquad (2)$$

A corrente neste tipo de processo depende fundamentalmente da velocidade com que o equilíbrio entre Y e O é restabelecido à medida que a forma O é retirada da superfície do eletrodo devido sua redução.

b) reação química posterior ao processo eletródico (mecanismo EC)

$$O + ne^- \rightleftarrows R \qquad (3)$$

$$R \rightleftarrows Z \qquad (4)$$

Em processos com mecanismo EC a corrente não depende da reação química que ocorre com a espécie R uma vez que a difusão de O até a superfície do eletrodo não é afetada. Entretanto, o potencial de meia onda pode variar em relação ao potencial padrão do par reversível O/R se a transformação $R \longrightarrow Z$ acontecer de maneira irreversível. O potencial do eletrodo é função da razão das concentrações das espécies O e R na sua superfície e a diminuição da concentração de R devido à transformação química desloca esse

potencial para regiões mais positivas.

c) reação química paralela ao processo eletródico (mecanismo EC') (processos catalíticos)

$$O + ne^- \rightleftharpoons R \qquad (5)$$

$$R + X \rightleftharpoons O + P \qquad (6)$$

O mecanismo EC', característico de processos catalíticos, consiste na redução da espécie O com formação da espécie reduzida R que na presença de um oxidante X existente na solução é reoxidada à espécie O originando o ciclo catalítico. Nesse processo é necessário que o oxidante X seja eletroinativo no potencial em que a espécie O se reduz. A conseqüência de um processo EC' é um aumento abrupto da corrente devido à chegada de mais material a ser reduzido. O aumento da corrente é função da velocidade de oxidação da espécie R pelo oxidante X até que se atinja uma situação em que a transferência de elétrons entre a espécie O e o eletrodo constitua-se na etapa determinante.

I.4.3. ONDAS CATALÍTICAS POLAROGRÁFICAS

As ondas catalíticas polarográficas têm atraído muita atenção dos químicos analíticos pois a regeneração do

despolarizador através de uma reação química possibilita aumento considerável no sinal de corrente e permite a determinação de substâncias eletroquimicamente inativas numa determinada faixa de potencial. A importância dos processos catalíticos na diminuição do limite de detecção utilizando-se técnicas voltamétricas já foi comentada por alguns autores[78,79] e explorada neste Instituto de Química por Cantagallo[80] na determinação de traços de urânio com base na redução catalítica do U(VI) na presença de nitrato utilizando-se método cronocoulométrico, onde se realiza pre-concentração adsortiva e subseqüente medição de carga ou corrente. A pre-concentração adsortiva associada ao aproveitamento de processo eletródico catalítico constitui-se num dos métodos mais atualizados dentro da eletroanalítica.

A falta de seletividade é um dos aspectos desvantajosos dos processos catalíticos[34], entretanto as pesquisas sobre certos íons que exaltam ondas polarograficas ou inibem ondas catalíticas de maneira seletiva estão em andamento a fim de que novos métodos analíticos sejam desenvolvidos.

Um dos mais antigos trabalhos envolvendo processo catalítico polarográfico remonta a 1944 quando Kolthoff et al.[81] desenvolveram um método para determinação polarográfica de nitrato na presença de íons uranilo. Estudos com os sistemas $Fe(III)/H_2O_2$[82], $Mo(VI)/NO_3^-$ [39] e $Mo(VI)/ClO_4^-$ [41] deram prosseguimento às pesquisas sobre ondas catalíticas polarográficas. Há diversos critérios para a caracterização dos processos catalíticos[83] e sobre o formato das ondas polarográficas, as quais surgem às vezes na forma de

picos[84].

Os primeiros tratamentos matemáticos sobre as correntes catalíticas polarográficas foram desenvolvidos por Brdicka e Wiesner[85] e conduziram a soluções aproximadas porque os autores não levaram em conta o fenômeno de difusão da espécie eletroativa. Delahay e Stiehl[86] obtiveram equações que descreviam melhor as evidências experimentais, mas foram os trabalhos de Koutecky que permitiram uma rigorosa solução para o problema devido às considerações sobre a expansão da gota de mercúrio[87,88]. Inúmeros estudos matemáticos têm sido feitos sobre ondas cinéticas e catalíticas[89-94] incluindo-se métodos de cálculo para avaliação de parâmetros concernentes às reações de eletrodo[95-98].

O mecanismo clássico para um processo catalítico polarográfico do tipo EC' é descrito pelas equações 5 e 6, onde uma etapa de transferência heterogênea de carga ocorre simultaneamente a uma reação química homogênea, regenerando-se a espécie eletroativa. Algumas abordagens têm sido feitas onde se discutem fatores que suscitam dúvidas e entre eles é citada a diferença entre a velocidade de redução do substrato no eletrodo e a velocidade da redução por meio de reação química. Nesse sentido, um mecanismo alternativo para o aparecimento de ondas catalíticas polarográficas foi elaborado e fundamenta-se na formação de um complexo entre o substrato e uma espécie gerada eletroquimicamente[99,100]. No complexo, o substrato seria reduzido com menor sobretensão em razão de uma ativação do catalisador que o tornaria mais reativo.

$$O + ne^- \rightleftharpoons R \qquad (7)$$

$$R + S \rightleftharpoons RS \qquad (8)$$

$$RS + ne^- \rightleftharpoons R + P \qquad (9)$$

A proposta de formação do complexo substrato/catalisador é uma alternativa razoável para o mecanismo EC', mas há críticas no sentido de não haver evidências para a redução eletroquímica do substrato no complexo e para uma significativa variação na reatividade do substrato, uma vez que os complexos formados com as espécies metálicas são geralmente fracos[101].

Exemplos de íons metálicos cujas formas reduzidas possuem atividade catalítica são Fe(III)[82], Ti(IV)[102], W(VI)[103] e Mo(VI). Dentre os substratos oxidantes mais comuns podem ser citados o ClO_3^-, ClO_4^-, NO_3^-, BrO_3^- e H_2O_2[101]. A exacerbação da corrente nos processos polarográficos quando o oxidante está presente é função da reatividade da forma reduzida do íons metálicos para com o substrato. Enquanto no sistema $Fe(III)/H_2O_2$ a constante de velocidade foi estimada em 77 $M^{-1}s^{-1}$ [86], no sistema $Ti(IV)/H_2C_2O_4/KClO_3$ a constante de velocidade é da ordem de 10^4 $M^{-1}s^{-1}$ [102], indicando que a oxidação do Ti(III) pelo ClO_3^- é muito mais rápida do que a oxidação do Fe(II) pelo H_2O_2.

I.5. REVISÃO SOBRE ONDA CATALÍTICA POLAROGRÁFICA ENVOLVENDO Mo(VI)

O aparecimento de processo catalítico nos estudos polarográficos em soluções de Mo(VI) foi inicialmente pesquisado por Holtje e Geyer[104] quando estes autores observaram que a corrente devido à segunda onda de redução era aproximadamente 10 vezes maior em ácido perclórico do que em outros acidos não oxidantes. A ação catalítica do ClO_4^- foi confirmada por diversos autores[41,42,105-108]. Oxidantes como NO_3^- [39,40,107-111], ClO_3^- [112,113] e H_2O_2 [114,115] tambem podem reagir com uma das espécies reduzidas do molibdênio e originar onda polarográfica catalítica.

Apesar dos inúmeros estudos efetuados sobre o processo catalítico polarográfico do Mo(VI), ainda há muita controvérsia na literatura a respeito das espécies que participam do ciclo catalítico. As dúvidas surgem devido a complexidade da polarografia de soluções de Mo(VI), onde diversas especies eletroativas são responsáveis pelas diferentes ondas polarográficas[116-125]. Estas aparecem em função da acidez, concentração de molibdênio, tempo de gotejamento e temperatura, fatores que deslocam os equilíbrios de polimerização do Mo(VI) e especies resultantes dos processos de redução eletroquímica. Numa das etapas de redução na gota de mercúrio forma-se uma espécie que é oxidada por várias substâncias resultando no processo catalítico.

A despeito das várias hipóteses explicativas para

a onda catalítica em soluções de Mo(VI) há 3 propostas que são bastante citadas e que merecem maior atenção:

Hipótese 1[116-124] - A onda com comportamento catalítico resultaria da redução de uma espécie monomérica de Mo(V) gerada em potenciais mais positivos; a redução do Mo(V) conduziria ao Mo(III) e esta seria a espécie reativa, com forte carárer redutor frente a diversos oxidantes.

Hipótese 2[110,126] - É proposto um mecanismo semelhante ao da 1ª hipótese, mas postula-se que a redução do Mo(V) conduza a uma espécie de Mo(IV) e não Mo(III).

Hipótese 3[120,121] - Há várias espécies de Mo(VI) em solução e a onda com processo catalítico seria devido à redução de uma das formas de Mo(VI) a uma espécie extremamente reativa de Mo(V).

A literatura admite a existência do molibdênio em diferentes estados de oxidação (V, IV e III), os quais apresentariam caráter redutor e capacidade de reagir com íons oxidantes de conformidade com diversas hipóteses. Em capítulos posteriores os mecanismos citados serão

comentados com minúcias para servir de base para comparações com os resultados experimentais obtidos no presente estudo e daí inferir conclusões.

I.6. OBJETIVOS

Estudos sobre equilíbrios em solução e cinética de reações têm recebido cada vez maior importância devido ao surgimento de compostos macrocíclicos de importância biológica; um dos principais enfoques relaciona-se aos compostos bioquímicos contendo molibdênio, os quais apresetam um papel vital no ciclo do nitrogênio na medida em que são constituintes da enzima nitrogenase, catalisadora da redução do nitrogênio a amônia[127,128]. A espécie reduzida de molibdênio gerada na gota de mercúrio e responsável pelo ciclo catalítico, provavelmente apresenta propriedades físico-químicas muito parecidas com as espécies bioquímicas exercendo papel catalítico nos ciclos biológicos. Nesse sentido, uma das preocupações do presente trabalho consiste em elucidar o mecanismo envolvido no processo catalítico polarográfico com base em resultados experimentais obtidos neste estudo associados a -onclusões da literatura.

As propriedades eletroquímicas dos aquo-íons do molibdênio nos diferentes estados de oxidação têm atraído muita atenção e causado controvérsias. As investigações sobre a onda catalítica polarográfica fazem parte de um estudo mais abrangente onde se almeja ter uma melhor compreensão sobre o comportamento eletroquímico do molibdênio utilizando H_2SO_4 como eletrólito suporte. Aspecto importante na elucidação das diferentes ondas polarográficas consiste na síntese química e/ou eletroquímica de espécies de Mo(III) e Mo(V), seguida de caracterização por

espectrofotometria e análise polarográfica. Estudo coulométrico de soluções de Mo(VI) e Mo(V) merecem destaque no sentido de se determinar o número de elétrons envolvidos nos diferentes processos de redução.

A linha de pesquisa utilizando o ânion azoteto, N_3^-, na área de Química Analítica do IQ-USP foi introduzida por Senise[129] em 1955 e alcançou grande pujança em 1965 com os trabalhos de Neves[130]. Este autor foi o primeiro a observar a descarga catalítica polarográfica do ácido azotídrico, HN_3, quando íons de cobalto e zinco estavam presentes, culminando no trabalho de Tokoro[131] em 1976. Há menção na literatura de que o HN_3 se comporta de maneira semelhante ao HNO_3 em relação ao poder de oxidação. De posse dessa informação tudo leva a crer que o Mo(VI) desenvolva onda catalítica polarográfica na presença de HN_3. A caracterização do processo catalítico e determinação de parâmetros concernentes às reações da forma reduzida do molibdênio com HN_3 (produtos de reação e constante de velocidade) também fazem parte do escopo do trabalho.

II . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE AQUO-ÍONS DE MOLIBDÊNIO

II.1. OBJETIVOS E LIMITAÇÕES DESTA REVISÃO

A química do molibdênio tem evoluído nas últimas décadas com novos aspectos sendo analisados e outros revistos inteiramente. Os progressos se devem ao desenvolvimento de modernas técnicas e à crescente importância do elemento em áreas ligadas à indústria e bioinorgânica, principalmente em razão das propriedades catalíticas apresentadas pelo molibdênio em alguns de seus estados de oxidação. As dificuldades relacionadas à química do molibdênio reportam-se à presença de inúmeros sistemas extremamente complexos uma vez que diferentes variáveis devem atingir um equilíbrio de forma independente para definir uma condição específica. Entre essas variáveis aparecem concentração da espécie, acidez, temperatura e potenciais de oxi-redução. Exemplo típico das complicações associadas ao elemento ocorre nos equilíbrios envolvendo os molibdatos, onde fatores como acidez e concentração podem favorecer a formação de espécies condensadas resultando em sistemas complexos. A presença de reações de dimerização na química do molibdênio é fator de comparação em relação ao crômio e estas aparecem com bastante freqüência nos estados de oxidação +5 e +3. Frente à diversidade de problemas inerentes ao estudo do molibdênio não é surpreendente o fato de várias das questões abordadas por Stiefel[10] em sua excelente revisão (1977) permanecerem sem solução ate a presente data. Relacionada a elas está a dificuldade na síntese de estruturas cristalinas dos aquo-íons para posterior

investigação por métodos cristalográficos.

Os estados de oxidação formal do molibdênio são 0, +2, +3, +4, +5 e +6 e o número de coordenação assumido pelo elemento nos diferentes compostos pode variar de 4 a 8. Os textos de Killeffer e Linz[132] e Elwell e Wood[23] contêm inúmeras informações sobre as propriedades físicas e químicas do molibdênio, as quais não serão relatadas neste capítulo. Objetivo principal consiste na apresentação dos vários aquo-íons cujo conhecimento é bem estabelecido[120,133-139], citando informações sobre estruturas e propriedades eletroquímicas e espectrofotométricas. Também são apresentados métodos de síntese de algumas espécies de interesse e reações associadas a elas, entre as quais destacam-se as de oxi-redução. Equilíbrios envolvendo espécies num mesmo estado de oxidação são enfocados com base em estudos espectrofotométricos, potenciométricos e nos quais utilizaram-se técnicas mais apuradas, visando implicações nos processos eletroquímicos. Neste sentido, reações de complexação são importantes na medida em que a estabilização de espécies monoméricas dificulta os processos de dimerização nos quais muitas espécies condensadas são formadas.

Foge ao escopo desta revisão uma análise sobre a origem dos espectros de absorção de espécies de importância na química do molibdênio assim como detalhes sobre estrutura e ligações entre os átomos em muitos dos compostos relatados, abordados de modo mais completo na recente edição do livro de Cotton e Wilkinson[140] e na resenha de Dori e Spivack[141]. Dados referentes aos potenciais de oxi-redução de espécies de molibdênio

em solução aquosa podem ser encontrados nas referências (142) e (143) enquanto propriedades magnéticas de compostos de molibdênio são apresentadas no trabalho de Figgs e Lewis[144].

II.2. MOLIBDÊNIO II

Bowen e Taube[145,146] foram os primeiros a sintetizar uma espécie de Mo(II) na forma do dímero diamagnético Mo_2^{4+}, em 1974. A exemplo do que ocorre com Hg_2^{2+} a ligação metal-metal é responsável pela estrutura binuclear apresentada na Figura 4, onde evidencia-se a presença de ligação quádrupla entre os dois átomos de molibdênio[147,148].

$$\left[Mo \equiv Mo \right]^{4+}$$

FIGURA 4 - Estrutura do Mo(II) dimérico em que se destacaa presença de ligação quádrupla entre átomos de molibdênio.

A utilização de $Mo(CO)_6$ e MoO_3 como reagentes para preparação do Mo_2^{4+} foi primeiramente realizada por Bino e Gibson[149]. Após conversão dos reagentes de partida em $Mo_2Cl_9^{3-}$, os autores reduziram quantitativamente esta espécie em coluna contendo zinco amalgamado (redutor de Jones) obtendo a espécie de Mo(II), que na ausência de ânions complexantes e de oxigênio apresenta-se na forma do íon $Mo_2(H_2O)_8^{4+}$, de cor avermelhada. A presença de ligação quádrupla e a utilidade deste composto na síntese de complexos derivados têm trazido efeitos positivos no desenvolvimento da

química do Mo(II). Estudos envolvendo cinética e mecanismo de substituição no $Mo_2(H_2O)_8^{4+}$ [150] exemplificam esta afirmação, assim como a síntese de compostos com ligação tripla em reações de oxidação nas quais um par de elétrons é removido de compostos onde há ligação quádrupla[151]:

$$[Mo_2Cl_8]^{4-} + 4\ HPO_4^{2-} + 2\ H^+ + \frac{1}{2}\ O_2 \rightleftharpoons [Mo_2(HPO_4)_4]^{2-} + 8\ Cl^- + H_2O \qquad (10)$$

$$Mo \equiv Mo \qquad\qquad Mo \equiv Mo$$

Reações de oxidação do Mo(II) empregando irradiação em 254 nm foram pesquisadas por Gray et al.[152], obtendo-se H_2 e uma espécie dimérica de Mo(III), enquanto nas oxidações com H_2O_2 em HCl 1,0 M forma-se um composto com a unidade $[Mo \equiv Mo]^{6+}$, sendo esta uma mistura de cloro-complexos com composição igual a $[Mo_2Cl_n(H_2O)_{8-n}]^{(6-n)+}$ [153]. Pesquisas relacionadas à ruptura da ligação Mo ≡ Mo indicam que esta só ocorre nas reações com ligantes π aceptores (CO, RCN e NO), formando-se compostos mononucleares[140].

Reduções eletroquímicas de compostos de molibdênio em estado de oxidação superiores invariavelmente conduzem à formação de espécies contendo molibdênio no estado de oxidação +3. Numa primeira hipótese, poder-se-ia justificar tal fato pela presença da ligação quádrupla entre os dois átomos do metal na espécie dimérica de Mo(II), dificultando a ocorrência de processos de transferência heterogênea de carga. Resultados de estudos eletroquímicos relacionados à oxidação do composto $[Mo_2(SO_4)_4]^{4-}$ indicam

processo essencialmente irreversível com formação da espécie paramagnética $[Mo_2(SO_4)_4]^{3-}$, numa reação onde ocorre remoção de 1 elétron sem alteração na estrutura do composto inicial[154].

II.3. MOLIBDÊNIO (III)

II.3.1. MOLIBDÊNIO (III) MONOMÉRICO

Um dos primeiros métodos de síntese de compostos contendo o molibdênio no estado de oxidação +3 foi proposto por Lohmann e Young[155] em 1953 ao prepararem os compostos $K_3[MoCl_6]$ e $K_2[MoCl_5H_2O]$ por meio de eletrólise exaustiva de soluções de Mo(VI) empregando como cátodo um poço de mercúrio. Alguns anos mais tarde, Guibé e Souchay[156] estudaram o comportamento dos sais assim preparados em soluções de ácido clorídrico de diferentes concentrações e observaram que até 9 M ocorre formação de diferentes espécies devido à mudança na coloração das soluções; em pH próximo a 4 forma-se um precipitado de $Mo(OH)_3$. Em 1969 Nyholm et al.[157] sintetizaram um haleto-complexo binuclear de Mo(III), $[Mo_2Cl_9]^{3-}$, e postularam um equilíbrio entre espécies monomérica e dimérica.

Bowen e Taube[145] foram os primeiros pesquisadores a isolar e caracterizar o aquo-íon de Mo(III) na forma de $Mo(H_2O)_6^{3+}$ por meio da dissolução do K_3MoCl_6 em solução aquosa ácida contendo ânions não complexantes durante 36 horas. A banda em 293 nm foi atribuida por Kustin e Toppen[158] à presença de espécie dimérica de Mo(V) formada em razão da rápida oxidação do aquo-íon do Mo(III) em meio que se imaginava ser não completamente isento de oxigênio. Estudos posteriores[159]

confirmaram esta hipótese e possibilitaram a determinação do espectro de absorção da espécie $Mo(H_2O)_6^{3+}$, cujas soluções possuem coloração amarelo-claro. Os picos aparecem em 310 nm (ε = 23,2 $M^{-1}cm^{-1}$) e 380 nm (ε = 13,8 $M^{-1}cm^{-1}$)[137]. A caracterização da ligação Mo-O e da disposição estrutural do aquo-íon de Mo(III) foi realizada recentemente após o isolamento de alúmen de césio e molibdênio e análise cristalográfica[160]; a Figura 5 apresenta a estrutura proposta.

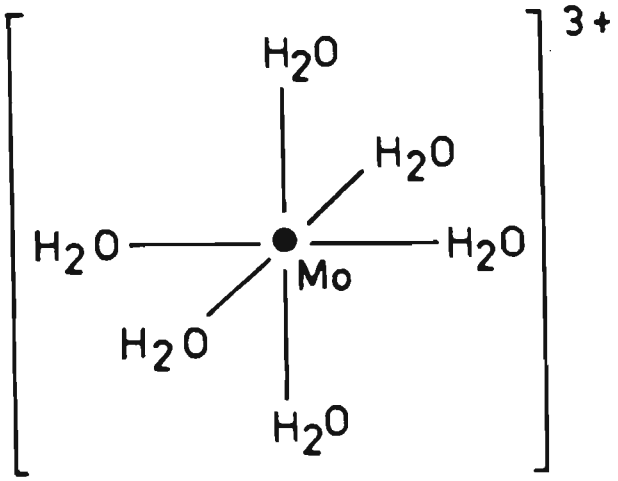


FIGURA 5 - Estrutura proposta para o íon $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ na forma como é encontrado no alúmen de césio e molibdênio (III) (referência 160).

Em trabalho sobre a redução catalítica de acetileno na presença de complexo de Mo(III)/cisteína, Ledwith e Schultz[161] contestaram resultados obtidos anteriormente e que indicavam ser o Mo(IV) a espécie catalítica em processos de redução

do C_2H_2[162]. Caracterizando as propriedades redutoras do complexo de Mo(III), os autores relacionaram o fato com a presença do molibdênio neste estado de oxidação em processos biológicos envolvendo enzimas. A participação de Mo(III) em molibdoenzimas também foi aventada por Ketchum et al.[163] ao proporem um modelo de reação para a redução biológica do nitrato, baseados em pesquisa relacionada à oxidação da espécie $Mo(H_2O)_6^{3+}$. A crescente utilização da espectroscopia de ressonância paramagnética (epr) no estudo de compostos de Mo(III) é possível porque no estado de oxidação +3 o molibdênio possui elétrons desemparelhados, viabilizando estudos e discussões sobre a existência de Mo(III) em nitrato reductase[164].

As reações de substituição de moléculas de H_2O por ligantes no íon $Mo(H_2O)_6^{3+}$ constituem-se em campo de interesse na medida em que as constantes de velocidade de formação são bastante distintas utilizando-se substituintes diferentes, como por exemplo Cl^- e SCN^-: no sistema $Mo(H_2O)_6^{3+}/SCN^-$, $k = 0,28\ M^{-1}s^{-1}$ ao passo que no sistema $Mo(H_2O)_6^{3+}/Cl^-$, $k = 4,6 \times 10^{-3}\ M^{-1}s^{-1}$ [165]. Justificativas envolvem a presença de processo associativo que favoreceria a reação de substituição no caso do SCN^-. A formação de complexos tem sido estudada empregando-se SCN^- [166], $C_2O_4^{2-}$ [167], EDTA[168] e outros compostos[169,170].

Os processos de transferência de elétrons entre o molibdênio monomérico e diversos oxidantes são muito complexos e invariavelmente conduzem à formação do $Mo_2O_4^{2+}$, uma espécie dimérica de Mo(V); há casos em que a oxidação se estende até Mo(VI)[171]. As dificuldades associadas à oxidação relacionam-se à existência de

diversas etapas, uma das quais constituindo-se em processo de dimerização do Mo(III). Não há evidências experimentais de que haja formação de alguma espécie intermediária de Mo(IV) durante a oxidação do Mo(III), embora existam especulações neste sentido[171,172]. Um intermediário amarelo foi detectado nas reações com oxigênio, sendo este o precursor do produto final, $Mo_2O_4^{2+}$. A fórmula proposta para a espécie amarela foi MoO_2Mo^{6+} [173,174]. Oxidações com ClO_4^- são lentas[175-177] e envolvem etapa de substituição[178]. Reações com diversos compostos permitem caracterizar mecanismos de estera externa ($IrCl_6^{2-}$) e esfera interna ($Co(C_2O_4)_3^{3-}$ e VO^{2+}) para oxidação do $Mo(H_2O)_6^{3+}$, com implicações nas constantes de velocidade das reações[179].

Estudos eletroquímicos sobre a espécie $Mo(H_2O)_6^{3+}$ revelam processo de oxidação controlado por etapa de transferência heterogênea de carga provavelmente devido a arranjos estruturais na molécula[120]. Eletrólise a potencial controlado de soluções contendo a especie conduzem ao dímero de Mo(V) em processo de oxidação lento obedecendo a um mecanismo do tipo EC.

II.3.2. MOLIBDÊNIO (III) DIMÉRICO

A passagem de solução de Mo(VI) ou Mo(V) por coluna contendo o redutor de Jones é método de síntese de uma especie de Mo(III) que confere a solução resultante coloração esverdeada. Antes da caracterização da espécie $Mo(H_2O)_6^{3+}$ por Bowen e

Taube[145], pensava-se que a espécie formada na reação com Zn/Hg fosse monomérica, mas os estudos de Ardon e Pernick[180] provaram ser esta um dímero de Mo(III). Os autores utilizaram método cromatográfico de troca iônica e determinaram carga do íon correspondendo a +4. Medições empregando método de susceptibilidade magnética provaram que a espécie era diamagnética, razão pela qual foi proposta a estrutura da Figura 6. Esta foi ratificada em trabalho no qual utilizou-se espectroscopia Raman[139].

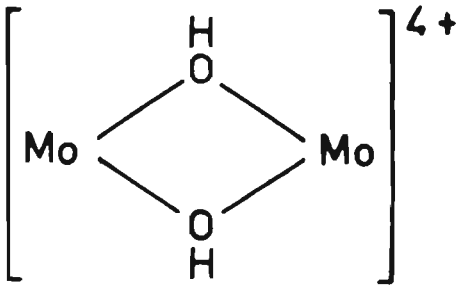
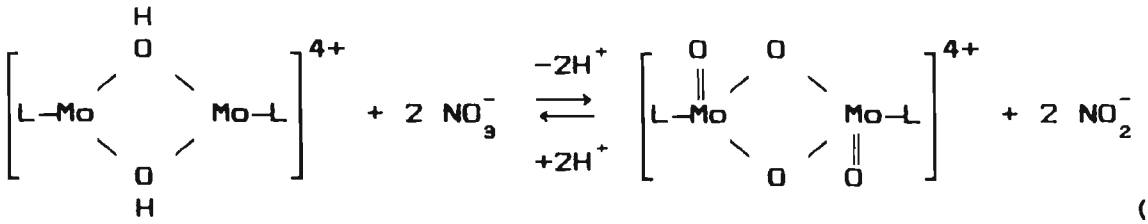


FIGURA 6 - Estrutura do aquo-íon de Mo(III) dimérico

O espectro de absorção tem máximos em 360 (ε = 910 $M^{-1}cm^{-1}$), 572 (ε = 96 $M^{-1}cm^{-1}$) e 624 nm (ε = 110 $M^{-1}cm^{-1}$) (ε por dímero)[137]. Bowen e Taube[145] observaram que a espécie de $Mo(H_2O)_6^{3+}$ não é oxidada em meio inerte, mas suas soluções tornam-se esverdeadas após algum tempo caracterizando condensação da espécie monomérica de Mo(III).

Evidências para a reação de oxidação da espécie de Mo(III) preparada pela redução de Mo(VI) em redutor de Jones

foram citadas por Haight e Sager[181] após observação de que em meio de $HClO_4$ ocorre formação de mistura de Mo(III) e Mo(V). As reações redox envolvendo o $Mo(III)_2$ caracterizam-se pela manutenção da estrutura durante o processo no qual geralmente forma-se uma espécie dimérica de Mo(V). Valendo-se de complexo formado entre $Mo(III)_2$ e um ligante volumoso (L), Wieghardt et al.[182,183] estudaram cinética e macanisticamente as reações de oxidação com NO_3^- e ClO_4^- e aventaram hipótese onde ocorre transferência de oxo-grupo segundo a equação (11), válida para NO_3^-:



(11)

O grupo de Sykes[184-186] preparou e caracterizou complexos de $Mo(III)_2$ com acetato e EDTA e observou que oxidações com HN_3 conduzem à formação de complexo de $Mo(V)_2$ e de um tetrâmero com estado de oxidação misto, Mo(III,IV), havendo etapas precedentes de substituição de acetato por N_3^-. A redução do ácido azotídrico a amônio por complexos de $Mo(III)_2$ e as implicações nos modelos de estudo para enzimas também foram discutidas por Mitchell e Scarle[187], admitindo-se formação de intermediários contendo o grupo —NH ligado a átomo de molibdênio.

Reações de oxidação do $Mo(III)_2$ com objetivo de se fazerem comparações com a espécie monomérica de Mo(III) foram estudadas por Harmer e Sykes[188], que obtiveram em média valores de

constantes de velocidade 100 vezes maiores quando $IrCl_6^{2-}$, $Co(C_2O_4)_3^{3-}$ e O_2 reagiam com a espécie dimérica. O fato foi atribuído à maior facilidade de formação de um intermediário dimérico com estado de oxidação misto, $Mo(III,IV)_2$, em relação a um intermediário monomérico de Mo(IV). Hills et al.[177] num estudo comparativo da oxidação do $Mo(III)_2$ e $Mo(H_2O)_6^{3+}$ com ClO_4^-, postularam que ao longo das várias etapas do processo alguns intermediários são mais facilmente formados nas reações do $Mo(III)_2$ em razão da estrutura binuclear e da substituição mais rápida do ClO_4^-. Sendo a velocidade de oxidação do $Mo(H_2O)_6^{3+}$ maior em meio mais ácido, os autores propõem que as reações redox dessa espécie não passam pela formação da espécie dimérica e sugerem modelo onde o próton facilita a transferência do átomo de oxigênio do substrato para o molibdênio.

A espécie dimérica de Mo(III) também pode ser obtida via redução eletroquímica de Mo(VI) ou Mo(V). Entretanto, Chalilpoyil e Anson[120] observaram algumas diferenças no espectro de absorção de soluções obtidas após a redução do Mo(VI) em relação ao espectro referente à especie caracterizada pioneiramente por Ardon e Pernick[180]. Atribuiu-se as discrepâncias à reação do Mo(III) formado eletroquimicamente com o Mo(VI) remanescente em solução numa reação que conduziria a mistura contendo $Mo(V)_2$ e uma espécie de Mo(IV). A redução desse Mo(IV) ocasionaria a formação de uma outra espécie de Mo(III), diferente do $Mo(III)_2$ e do $Mo(H_2O)_6^{3+}$, obtendo-se como saldo do experimento eletrolítico uma mistura de duas especies de Mo(III), o $Mo(III)_2$ e uma terceira espécie de Mo(III), até então desconhecida.

II.3.3. MOLIBDÊNIO (III) TRIMÉRICO

Os estudos relativos ao $Mo(III)_3$ baseiam-se nos processos de redução da espécie trimérica de Mo(IV), em reações com manutenção da estrutura do composto inicial. Richens e Sykes[189,190] sintetizaram a espécie por meio de redução do $Mo(IV)_3$ empregando zinco amalgamado e por método eletroquímico. Em HPTS os autores obtiveram uma solução esverdeada com espectro de absorção diferente da espécie dimérica de Mo(III). A confirmação de redução completa de Mo(IV) a Mo(III) foi verificada por titulação com Ce(IV). A estrutura proposta para a espécie $Mo(III)_3$ está representada na Figura 7 e consiste de um cubo incompleto com 3 moléculas de H_2O ligadas a cada átomo de molibdênio.

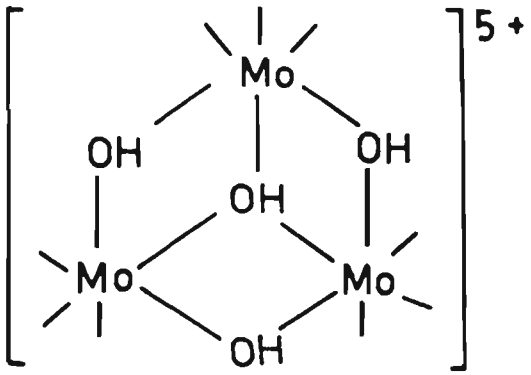


FIGURA 7 - Estrutura do aquo-íon de Mo(III) trimérico.

Reações de oxidação eletroquímica do aquo-íon de

$Mo(III)_3$ em HPTS e HTFMS foram conduzidas por Paffett e Anson[191] empregando as técnicas de voltametria cíclica e polarografia de pulso normal e reverso. Observou-se que os resultados obtidos na oxidação eletroquímica do $Mo(III)_3$ gerado no eletrodo pela redução do $Mo(IV)_3$ não eram compatíveis com conclusões tiradas de estudos realizados com soluções de $Mo(III)_3$ preparadas em experimentos coulométricos. Os autores postularam que as diferenças residiam em reação de equilíbrio entre duas formas de $Mo(III)_3$, passível de ocorrer na coulometria mas não durante uma varredura rápida do potencial na gota de mercúrio.

Sykes e G-Photin[192] confirmaram as especulações do grupo de Anson e admitiram um equilíbrio deslocado pela variação de acidez, no qual a espécie trimérica de Mo(III) representada na Figura 7 pode se transformar parcialmente em outra espécie de $Mo(III)_3$ com estrutura bastante semelhante, mas apresentando propriedades eletroquímicas distintas. Na formação dessa segunda especie de $Mo(III)_3$ uma das ligações Mo-OH seria clivada, sendo tal processo favorecido em acidez elevada. A oxidação da espécie assim formada dar-se-ia em duas etapas, a primeira envolvendo perda de 1 elétron com aparecimento de espécie mista de Mo(IV) e Mo(III) e a segunda onde a oxidação seria completada a $Mo(IV)_3$. A formação de espécie com estado de oxidação misto foi estudada por Sykes e G-Photin e ocorre quando soluções de $Mo(III)_3$ são expostas a atmosfera de oxigênio, originando compostos com a fórmula Mo(IV,III,III).

II.4. MOLIBDÊNIO (IV)

Nos estudos envolvendo o molibdênio como catalisador de processos de redução em meio homogêneo ou via eletrodo de mercúrio, Haight e colaboradores[126,181] concluíram que uma espécie instável de Mo(IV) era responsável pelas reações de oxi-redução onde estavam presentes oxiânions como NO_3^- ou ClO_4^-. Mecanismos detalhados para explicar a atuação do molibdênio como catalisador da redução de NO_3^- por Sn(II) foram propostos pelo grupo de Haight[193,194], o qual também estudou a redução do Mo(VI) por Sn(II) em soluções de HCl[195]. Em ambos os casos é proposto um modelo complexo onde a redução do Mo(VI) ocorre diretamente - Mo(IV), com posterior desproporcionamento da espécie em Mo(V) e Mo(III).

A existência de aquo-íon de Mo(IV) foi demonstrada pela primeira vez por Souchay et al.[196] em 1966, ao apresentarem método de síntese para o composto. Os autores efetuaram reação entre quantidades equimolares de Mo(V) e Mo(III) e após aquecimento obtiveram solução rósea contendo a espécie de Mo(IV), relatada como $MoOCl^+$. A preparação do Mo(IV) também foi conduzida por reação entre Mo(VI) e Mo(III), quantitativa após aquecimento por algumas horas a 80°C[197].

A estrutura da espécie de Mo(IV) constituiu-se em assunto de divergências entre alguns grupos de pesquisa desde sua descoberta. Em 1973, Ardon e Pernick[198] sintetizaram a espécie a partir de reação entre Mo(V) e Mo(III) em HPTS (90°C) e posterior

extração em coluna cromatográfica. O produto foi caracterizado como Mo(IV) utilizando-se diferentes métodos e a fórmula proposta consistiu de um dímero, $Mo_2O_2^{4+}$. Alguns anos depois, Sykes e colaboradores[199,200] realizaram estudo cinético envolvendo o equilíbrio entre Mo(IV) e SCN^- e concluíram que o aquo-íon de molibdênio era monomérico. A proposta baseou-se na análise do complexo formado, de estequiometria 1/0,95 (Mo/SCN^-). Entretanto, nas condições empregadas por Sykes evidenciou-se possibilidade de formação de outros complexos entre Mo(IV) e SCN^-, de razão 2/1, ratificando a existência do Mo(IV) como íon dimérico[201].

O esclarecimento definitivo sobre a fórmula do aquo-íon de Mo(IV) foi efetuado por Murmann e Shelton[202] em 1980, valendo-se de estudos com oxigênio isotopicamente marcado. Propôs-se estrutura cuboidal para um composto em que a nuclearidade do molibdênio era 3 (Figura 8). A fórmula correspondeu ao íon $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$, confirmando estudos prévios onde sintetizou-se complexo de Mo(IV) trinuclear[203] ou nos quais apresentaram-se alternativas estruturais para o Mo(IV)[204,205]. Inúmeras evidências têm sido apresentadas com o intuito de confirmar a estrutura trinuclear do Mo(IV)[138,139,206,209].

O aquo-íon de Mo(IV) apresenta espectro de absorção com máximo em 505 nm (ε = 63 $M^{-1}cm^{-1}$) e as soluções avermelhadas contendo a espécie são muito estáveis em atmosfera não oxidante, com pequenas perdas em ambiente contendo oxigênio[137]. O método mais simples para preparação de soluções de $Mo(IV)_3$ consiste na redução de Mo(VI) com Zn(Hg), formando-se $Mo(III)_2$. Após filtração adiciona-se quantidade estequiométrica de Mo(VI); a

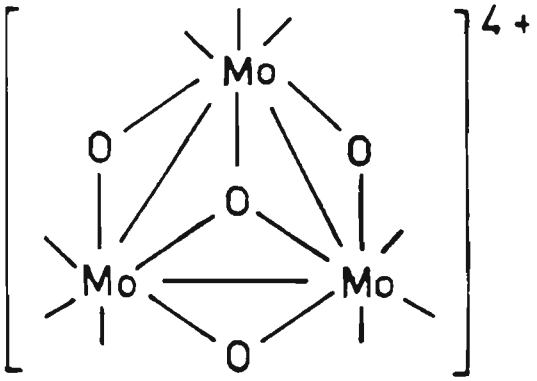


FIGURA 8 - Estrutura trinuclear do Mo(IV).

agitação da mistura e posterior separação em coluna cromatográfica conduzem à espécie trimérica[208]. Reação semelhante a esta aconteceu no experimento eletroquímico conduzido por Anson e Chalilpoyil[120] envolvendo redução do Mo(VI), onde os autores postularam equivocadamente a formação de espécie dimérica de Mo(IV).

A formação de complexos entre $Mo_3O_4^{4+}$ e diversos ligantes depende fundamentalmente da troca de moléculas de H_2O coordenadas à espécie. Em HPTS 1 M e a 25°C, o tempo de meia vida para a troca de H_2O por $H_2{}^{18}O$ varia de 20 minutos a 1,1 hora, dependendo da posição da molécula de H_2O no aquo-íon[206]. Estudos relacionados à cinética de substituição do SCN^- em $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$ revelam coordenação pelo átomo de nitrogênio[209]. Considerações sobre os sítios aos quais o ligante tem acesso e às espécies formadas entre $Mo_3O_4^{4+}$ e SCN^- são feitas, propiciando subsídios para um estudo posterior onde utilizou-se o oxalato como substituinte[210]. Com esse ligante observou-se coordenação

envolvendo duas etapas, sendo a substituição da primeira H_2O pelo oxalato a etapa lenta do processo. A síntese e isolamento de cristais contendo alguns complexos de Mo(IV) com oxalato foram realizados por Cotton et al.[211] e as conclusões sobre arranjos estruturais puderam ser obtidas por análise cristalográfica.

A eventual participação do Mo(IV) nos centros ativos de algumas molibdoenzimas[21,212] tem incentivado as pesquisas relacionadas à síntese e reatividade de complexos contendo a espécie. Nos experimentos envolvendo reações de oxiânions com compostos de Mo(IV) coordenados a íons SnX_3^- (X = Cl ou Br) concluiu-se que o átomo de molibdênio constitui-se em excelente mediador para a troca de elétrons entre substrato e Sn(II)[213]. A coordenação via átomo de enxofre, freqüente nas espécies participantes de ciclos biológicos, foi explorada por Zubieta et al.[214] utilizando tioxantatos, enquanto Boyd e Spence[215] sintetizaram e estudaram as propriedades eletroquímicas de compostos contendo O, S e N como ligantes. Técnicas mais sofisticadas como espectroscopia NMR de ^{95}Mo foram empregadas no estudo de complexos mononucleares de Mo(IV) contendo o grupo Mo=O, observando-se, entretanto, dificuldades na caracterização do centro de Mo(IV) em enzimas[216]. Concernente ainda à ligação Mo-S, vale destacar as pesquisas direcionadas na síntese de clusters triangulares contendo a fórmula genérica $[Mo_3^{IV}O_xS_{4-x}(H_2O)_9]^{4+}$ e clusters cúbicos $Mo_4S_4^{5+}$, análogos de compostos cúbicos de Fe e S (Fe_4S_4) de importância biológica[217-219].

A oxidação do aquo-ion $Mo_3O_4^{4+}$ foi estudada por Sykes et al.[220] em meio de $HClO_4/LiClO_4$ e obtiveram-se valores

bastante baixos para as constantes de velocidade empregando-se $IrCl_6^{2-}$ ($k = 1,36\ s^{-1}$) e $Fe(phen)_3^{3+}$ ($k = 0,53\ s^{-1}$). Atribuiu-se o fato a uma maior estabilidade da estrutura trinuclear em comparação com as estruturas mono e binucleares de Mo(III) e Mo(V), para as quais as constantes de reações de oxidação são maiores. Num trabalho posterior, Millan e Diebler[221] determinaram a constante de velocidade para oxidação do $Mo(IV)_3$ com $Fe(phen)^{3+}$ em meio de Cl^- 2 M e encontraram valor aproximadamente 100 vezes maior em relação à constante publicada pelo grupo de Sykes[220]. A justificativa dos autores foi pautada em atenuação do efeito de repulsão eletrostática envolvendo os reagentes devido à presença de cloreto, substituinte de algumas moléculas de H_2O no aquo-íon.

A elucidação da estrutura do Mo(IV) só ocorreu em 1980 mas estudos polarográficos anteriores poderiam ter indicado a possibilidade do aquo-íon conter 3 átomos de molibdênio, em razão da existência de duas ondas com razão de alturas 2/1 (2/3 e 1/3) no polarograma de soluções de Mo(IV)[222,223]. Curiosamente foi apenas sugerida a formação de um intermediário de valência mista. Evidências para composto com estado de oxidação misto (V,IV) foram comentadas por Broomhead e colaboradores[224].

Os processos de redução relacionados à espécie $Mo(IV)_3$ têm como produto final uma espécie trimérica de Mo(III), já representada na Figura 7. O aparecimento das duas ondas polarográficas em solução de $Mo(IV)_3$[222,223] é resultado da formação de intermediário Mo(IV,III,III), estabilizado em determinadas condições de acidez. Paffett e Anson[191] trabalharam com oxalato complexo de Mo(IV) e obtiveram 2 processos de redução

bem separados empregando voltametria cíclica. Em meio de HTFMS 1 M e HCl 1 M os autores encontraram somente um processo de redução e outro de oxidação para voltametria cíclica do aquo-íon $Mo_3O_4^{4+}$, mas foi possível detectar processo de redução em duas etapas trabalhando com polarografia de pulso normal e análise posterior da onda polarográfica por método computacional. A formação da espécie Mo(IV,III,III) foi caracterizada na redução do $Mo(IV)_3$ com Cr^{2+}, havendo num estágio seguinte redução total a $Mo(III)_3$[225]. Oxidação do $Mo(III)_3$ com oxigênio também conduz à espécie mista[192].

As pesquisas referentes à química do aquo-íon de Mo(IV) resultaram em maior compreensão sobre a estrutura e propriedades eletroquímicas. Nesse contexto, a instabilidade termodinâmica do aquo-íon monomérico de Mo(IV) implica em reações de desproporcionamento da espécie e tem sido usada como fundamento para sua presença em molibdoenzimas, onde atuaria como mediadora no transporte de elétrons. A formação da espécie trimérica de Mo(IV), bastante estável em comparação com outros aquo-íons de molibdênio, acontece em reações lentas de condensação de complexos de Mo(IV) monomérico ou nas misturas entre Mo(III) e Mo(V) ou Mo(VI)[226,227]. Esforços devem ser devotados no sentido de viabilizarem-se mecanismos de estabilização da estrutura monomérica num ambiente o mais similar possível àquele encontrado nos sítios biológicos, permitindo que se façam estudos pertinentes às referidas propriedades catalíticas do Mo(IV).

II.5. MOLIBDÊNIO (V)

Estudos espectrofotométricos anteriores[228-233] já haviam evidenciado presença de diferentes espécies de Mo(V) em soluções de HCl mas o eventual equilíbrio entre espécies monomérica e dimérica de Mo(V) foi primeiramente investigado por Sacconi e Cini[234], valendo-se de técnica de susceptibilidade magnética. Soluções de Mo(V) em HCl > 7 N apresentaram altos valores de susceptibilidade, mas à medida que se diminuiu a acidez estes decresceram atingindo aproximadamente zero em HCl 2 N. Os autores justificaram os dados experimentais em acidez elevada pela presença de espécie monomérica, com elétron desemparelhado (Mo(V) = $|Kr|\ 4d^1 5s^0$). Soluções com menor concentração de HCl apresentaram a espécie de Mo(V) na forma de um dímero diamagnético, razão pela qual haveria diminuição no sinal de susceptibilidade.

Num estudo seguinte, Gray et al.[235,236] estudaram os equilíbrios entre as formas de Mo(V) em solução de HCl por técnica de epr e fizeram comparações com os dados obtidos por Sacconi e Cini baseando-se na natureza das espécies. Houve boa concordância entre as porcentagens de monômero de Mo(V) existente em altas concentrações de HCl comparando-se os dados experimentais de ressonância e susceptibilidade. Existiram, entretanto, ligeiras discrepâncias nas região de HCl 6 - 10 M. Estas foram explicadas por Gray e colaboradores como sendo devidas à formação de uma terceira especie de Mo(V), um dímero paramagnético com estrutura contendo átomo de oxigênio no plano X, Y (Mo-O-Mo). Sendo a susceptibilidade

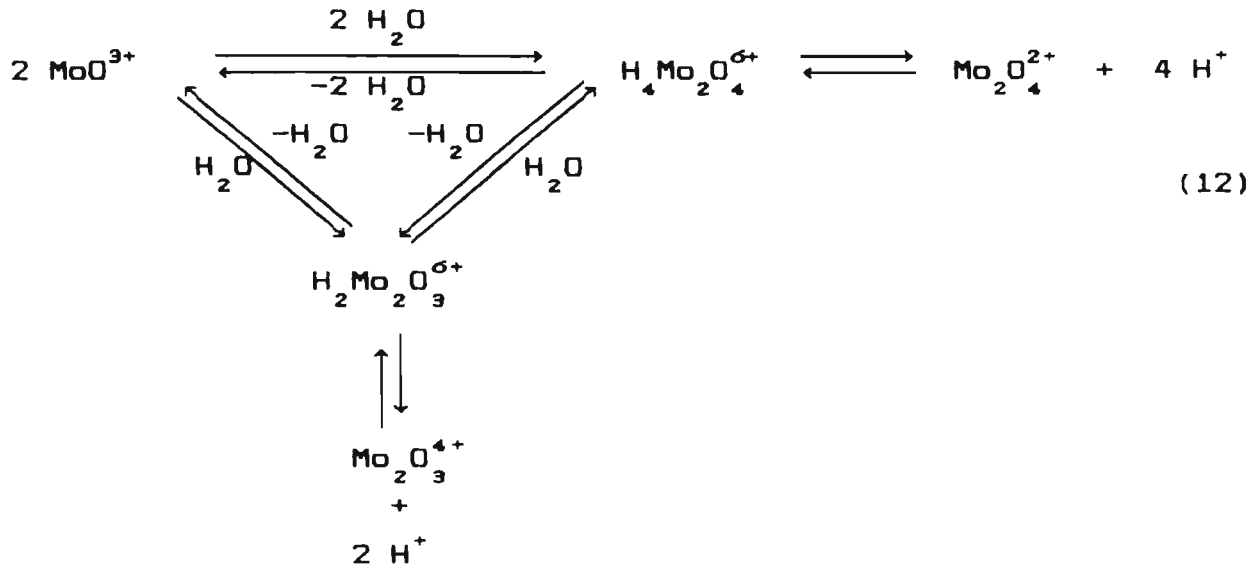
magnética uma técnica sinalizadora da presença de espécies paramagnéticas, o dímero paramagnético foi computado como monômero no trabalho de Sacconi e Cini, surgindo assim a diferença nos resultados obtidos pelos dois métodos. As propriedades paramagnéticas do dímero de Mo(V) foram justificadas por Blake et al.[237] com base nas ligações estabelecidas entre átomos de oxigênio e molibdênio em complexo binuclear de Mo(V) e análise pela teoria dos orbitais moleculares.

A confirmação sobre equilíbrio envolvendo uma forma monomerica e duas diméricas surgiu em 1962, nos estudos espectrofotométricos de Haight et al.[238] relacionados ao processo de dimerização do Mo(V) em HCl. Foi enfatizada a formação do dímero paramagnético em HCl 5 - 6 M e propôs-se estrutura similar à de Gray et al.[235,236]. Outros estudos sobre aquo-íon de Mo(V) têm sido realizados em meio de ácidos sulfúrico, fosfórico e bromídrico e considerações a respeito das estruturas dos complexos foram elaboradas analisando-se resultados de espectros de ressonância paramagnética de elétrons[239-241].

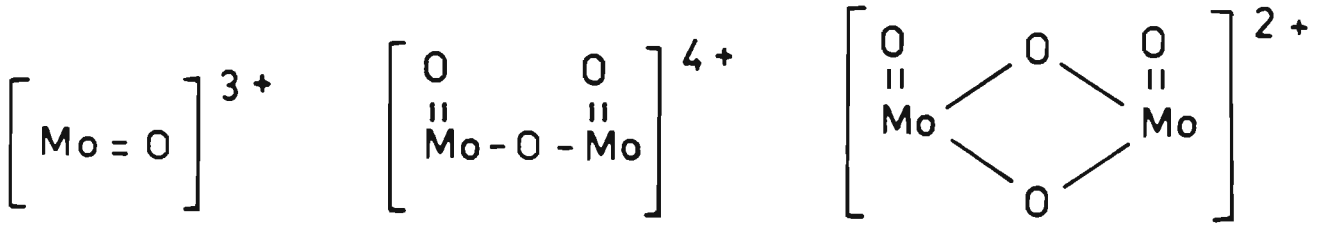
A espécie dimérica de Mo(V) com propriedades diamagnéticas é estabilizada em soluções com acidez não muito elevada. Ardon e Pernick[242] prepararam a espécie em $HClO_4$ 1,0 M e não observaram variação no espectro de absorção até $HClO_4$ 6 M. Os autores realizaram estudos crioscópicos e mostraram que a espécie é dimerica nessa faixa de acidez. Determinou-se a razão carga/átomo de molibdênio encontrando-se o valor 1. Os dados experimentais sugeriram a fórmula $Mo_2O_4^{2+}$ para o aquo-íon.

As três estruturas básicas envolvidas na química

do Mo(V) estão apresentadas na Figura 9. O equilíbrio estabelecido entre essas formas de Mo(V) é o seguinte:



(12)



(I) (II) (III)

FIGURA 9 - Estruturas propostas para espécies de Mo(V) [Mo(V) monomérico (I), Mo(V) dimérico paramagnético (II) e Mo(V) dimérico diamagnético (III)].

A espécie $Mo_2O_4^{2+}$ é a forma mais comum entre os aquo-íons de Mo(V). Pesquisas sobre a velocidade da troca de oxigênio isotopicamente marcado confirmaram a não labilidade do aquo-íon[243], viabilizando estudos estruturais em solução[136,138,139]. O íon é estável numa larga faixa de acidez. Em pH aproximadamente 6 forma-se espécie polimérica e em meio alcalino precipita um sólido laranja, de fórmula $MoO(OH)_3$[244]. A acidificação da solução restitui a espécie dimérica.

A estrutura do aquo-íon de Mo(V) com núcleo $Mo_2O_3^{4+}$ foi estudada por Yokoi et al.[245] empregando a técnica EXAFS. Trabalhou-se numa faixa de concentração adequada de HCl (4,5 - 6,0 M) e determinou-se o comprimento da ligação Mo-Mo e o ângulo formado pelas ligações Mo-O-Mo. Soluções contendo a espécie são amarelas e interessante investigação diz respeito à transformação da cor à medida que se trabalha em temperaturas mais elevadas, onde prevalece coloração esverdeada devido ao monômero. Yoshino et al.[246] caracterizaram as diferenças nos espectros de absorção em função do deslocamento entre as espécies dimérica e monomérica de Mo(V), enquanto a interconversão entre as duas formas diméricas foi estudada pelo grupo de Himeno[247], que ratificou considerações anteriores sobre estrutura e faixa de acidez onde predominam as espécies.

Vários estudos têm demonstrado a necessidade de meios bastante ácidos para romper ou evitar formação de núcleo estrutural dimérico nos processos de obtenção de espécies monoméricas de Mo(V). Método de síntese do composto $(NH_4)_2MoOCl_5$, descrito por Banerjee e Saha[248], fundamenta-se na redução de

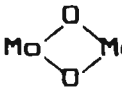
Mo(VI) com HI em meio de HCl concentrado. Existem procedimentos relacionados à preparação de sais com o ânion $[Mo^{V}OX_4]^-$ (X^- = haleto), com os quais são feitas análises estruturais e estudos espectroscópicos e magnéticos[249,250]. A literatura[251-253] cita a formação de intermediários monomericos lábeis durante a redução eletroquímica de Mo(VI), mas a caracterização das espécies geradas no eletrodo não tem sido realizada, embora haja especulações a esse respeito[251]. Nos trabalhos citados o objetivo maior refere-se ao estudo das propriedades catalíticas da especie monomerica de Mo(V) e dos processos de dimerização decorrentes, em ácidos sulfúrico e trifluormetanossulfônico.

As espécies diméricas de Mo(V) prevalecem numa larga faixa de acidez, entretanto há demonstrações da formação de espécies monoméricas em meios não muito ácidos. Em meio de tartarato, Spence e Heydaneck[254] detectaram a presença de intermediario monomerico de Mo(V) durante redução de Mo(VI), por medidas de epr. A presença de Mo(V) na sua forma mononuclear em diversas enzimas constitui-se em fato bem definido, estimulando pesquisas direcionadas na preparação de complexos que estabilizam a espécie[254-260]. Estudos relacionados às propriedades espectroscópicas e estruturais dos complexos formados com Mo(V) são realizados buscando compreensão sobre a atividade catalítica.

A formação de complexos de Mo(V) consiste em método de estabilização do íon metálico frente a reações de oxidação com oxigênio[261,262] ou oxiânions como NO_3^- e ClO_4^- [263]. A complexação já foi evidenciada com ligantes típicos como

EDTA[264,265], acetato[266,267], tiocianato[268] e dipiridila[269] havendo resenhas nas quais são apresentados compostos com ligantes menos usuais, onde o molibdênio apresenta-se com estruturas mono e binuclear[270-276].

A verificação da redução do nitrato quando Mo(V) e a enzima nitrato reductase estão presentes foi realizada por Nicholas e Stevens[277]. Guymon e Spence[278] estudaram a mesma reação em meio de tartarato (pH = 2,2 - 3,5), visando aspectos cinéticos e mecanísticos e concluíram que a redução do nitrato ocorria via espécie monomérica de Mo(V), detectada por epr. A estabilização do monômero em pequena concentração era devida ao ligante, fato ratificado pelos autores ao investigarem oxidação do Mo(V) por I_2 e O_2 em meio de fosfato, onde não houve evidências de formação de Mo(V) monomérico[279]. Em meio não aquoso a reação entre Mo(V) e NO_3^- foi estudada pelo grupo de Spence e Taylor[280-282], postulando-se que o NO_3^- é inicialmente ligado ao Mo(V) para posterior transferência do óxo-grupo e liberação de NO_2^-, sendo a proposição dos autores vinculada à participação do Mo(V) em sistemas biológicos. Redução do nitrito foi investigada por Frank e Spence[283], os quais propõem mecanismo para aparecimento de espécie NO^+ e oxidação do Mo(V).

A adição de cisteína a soluções contendo a espécie $Mo_2O_4(cys)_2^{2-}$ conduz a variação no sinal de epr, evidenciando formação de espécies com núcleo Mo-O-Mo[284]. Este núcleo também aparece como intermediário em reações fotoquímicas de transferência de carga, após cisão da estrutura  [285]. A transferência de átomo de oxigênio

catalisada por compostos contendo o núcleo Mo-O-Mo torna evidente a importância da estrutura em determinadas reações de oxi-redução do Mo(V)[286], sugerindo ser a passagem do dioxo dímero para o oxo dímero a etapa lenta de alguns processos redox. Nos estudos envolvendo oxidação do $Mo_2O_4^{2+}$, Sasaki[287] observou maiores velocidades de reação na presença de haletos, os quais substituiriam as moléculas de H_2O e facilitariam a quebra de ligações dioxo. Hipótese semelhante é veiculada por Sykes et al.[288] ao suporem formação de intermediário $Mo_2O_9^{4+}$ nas reações de oxidação do $Mo_2O_4^{2+}$.

A formação de intermediários com estado de oxidação misto (Mo(VI) Mo(V)) tem sido proposta nas reações do $Mo_2O_4^{2+}$ com Ce^{4+}[289] e Fe^{3+}[290]. Esta etapa envolve substituição de moléculas lábeis de H_2O pelo íon metálico para posterior transferência eletrônica via mecanismo de esfera interna, constituindo-se no fator determinante da reação. O aparecimento de espécies mistas não parece ocorrer nas oxidações com oxihalogênios (BrO_2^-, BrO_3^-, ClO_2^-). Nestes casos não há indicação de formação de intermediário proveniente de reação envolvendo 1 elétron, sugerindo transferência de átomo de oxigênio[291]. Aspecto interessante nos processos redox envolvendo Mo(V) dimérico relaciona-se à atividade do íon Cu^{2+} no sentido de acelerar as reações de oxidação, não sendo dada, entretanto, nenhuma explicação para o fato[292].

Estudos eletroquímicos relacionados ao molibdênio no estado de oxidação +5 invariavelmente reportam-se a compostos contendo a estrutura binuclear $Mo_2O_4^{2+}$. Schultz e

colaboradores[293-296] investigaram o comportamento de complexos de $Mo_2O_4^{2+}$ com EDTA e cisteína e valendo-se de técnicas como voltametria cíclica e coulometria propuseram redução a $Mo(III)_2$, num processo global de 4 elétrons. Trabalhando com Mo(V) em meio contendo o ânion catecolato ($C_6H_4O_2^{2-}$), Schultz e Charney[297] observaram dois processos de redução, o primeiro de Mo(VI) a Mo(V) e o segundo de Mo(V) a Mo(III). O emprego do ânion catecolato evita processos de dimerização na gota de mercúrio. Entretanto, a solução resultante da coulometria com potencial fixo entre a primeira e segunda ondas consistiu de complexo $Mo_2O_4^{2+}$/catecol, reforçando a extrema tendência do Mo(V) em dimerizar.

A cinética da redução eletroquímica do aquo-íon $Mo_2O_4^{2+}$ foi estudada por Anson e Paffett[298] em meio não complexante de ácido trifluormetanossulfônico. Há grande separação entre os potenciais onde ocorrem processos de redução e oxidação (voltametria cíclica) e estes são classificados pelos autores como não controlados por difusão. A etapa de redução engloba 4 elétrons com formação de espécie dimérica de $Mo(III)_2$ após coulometria. A oxidação do $Mo(III)_2$ via coulometria constituiu-se em processo lento e conduz no final à espécie $Mo_2O_4^{2+}$, Mo(V) dimérico. O emprego de polarografia de pulso com varreduras normal e reversa indicou processo cinético acoplado à reação eletroquímica de oxidação, razão pela qual haveria diferença nos potenciais das etapas de redução e oxidação. Paffett e Anson atribuíram o fato a equilíbrio na superfície do eletrodo entre duas formas de Mo(III), sendo uma delas a espécie dimérica $Mo_2(OH)_2^{4+}$ (Figura 6). As diferenças estruturais entre as formas bem caracterizadas de $Mo(III)_2$ e $Mo(V)_2$ seriam

responsáveis pela irreversibilidade do sistema, havendo necessidade de arranjos estruturais para viabilizar processos eletroquímicos. Evidências experimentais obtidas no presente trabalho contrariam algumas das conclusões dos autores e serão apresentadas em capítulo posterior.

II.6. MOLIBDÊNIO (VI)

A química de soluções de Mo(VI) depende fundamentalmente da acidez e da concentração da espécie, fatores responsáveis por deslocamento de equilíbrios de polimerização. Há consenso geral sobre a distinção de três regiões de acidez onde prevalecem espécies catiônicas mono e dinucleares (pH < 1), espécies poliméricas aniônicas (meio ligeiramente ácido) e o íon MoO_4^{2-} (pH > 7). Os equilíbrios envolvendo as diferentes formas de Mo(VI) são bastante rápidos, embora haja regiões de acidez onde são necessários vários minutos para obtenção de sinal constante, devido a lentas transformações ocorridas no sistema[299].

Estudos espectrofotométricos decorrentes da ligeira acidificação de soluções contendo MoO_4^{2-} foram conduzidos por Lindqvist[300] em 1951 e às variações nos espectros de absorção associou-se formação de espécies heptâmeras e octâmeras de Mo(VI), conforme equilíbrios abaixo representados:

$$7\ MoO_4^{2-} + 8\ H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-} + 4\ H_2O \qquad (13)$$

$$8\ MoO_4^{2-} + 12\ H^+ \rightleftharpoons Mo_8O_{26}^{4-} + 6\ H_2O \qquad (14)$$

A existência de mais de uma espécie de Mo(VI) em meio ácido também foi postulada por Daniele[301], havendo dúvidas com relação à espécie octâmera. Estudos potenciométricos precisos sobre hidrólise do MoO_4^{2-} foram largamente desenvolvidos pela escola de

Sillén[302-304] que, a exemplo de Daniele, não confirmou existência de espécie octâmera; no modelo proposto por Sillén[303] adotam-se espécies heptâmeras protonadas. Os equilíbrios relacionados aos polímeros de molibdênio obtidos após acidificação de soluções de MoO_4^{2-} foram extensamente estudadas por Aveston et al.[305] empregando técnicas de ultracentrifugação, potenciometria e espectroscopia Raman. Os autores confirmaram que as espécies predominantes são o heptâmero e o octâmero de Mo(VI) e não obtiveram evidências para presença de significativas quantidades de outras formas de molibdênio na faixa de acidez considerada. Conclusões semelhantes resultaram dos estudos potenciométricos e espectrofotométricos de Pungor e Halász[306], os quais admitiram formação de cátions em meio suficientemente ácido. Pesquisas relacionadas com espectros de relaxação de soluções aquosas de MoO_4^{2-} na faixa de pH 5,5 - 6,5 e $C_{Mo(VI)}$ 0,01 - 0,25 M ratificam a rapidez com a qual os equilíbrios (13) e (14) são atingidos[307].

A adição de ácido a soluções que contêm as espécies $Mo_7O_{24}^{6-}$ e $Mo_8O_{26}^{4-}$ conduz a processos de despolimerização e formação de espécies sobre as quais há controvérsias. Jones[308] e Kraus et al.[309] supuseram existência do íon MoO_2^{2+}, em hipótese reforçada pelos experimentos de Burclová e colaboradores[310]. Estes autores realizaram medições de adsorção e mobilidade eletroforética em soluções de $MoO_4^{2-}/HClO_4$ e concluíram que em $HClO_4$ > 6 M a espécie MoO_2^{2+} prevalece. A despeito destas evidências não houve confirmações posteriores, apesar de se utilizar o núcleo MoO_2^{2+} como modelo para estudos com espectroscopia Raman em soluções de HCl de 6 - 12 M[311]

e nas comparações estruturais com o íon UO_2^{2+} [312]. A cisão das formas poliméricas em meio mais ácido foi investigada por Krumenacher e Byé[313] ao proporem equilíbrio entre monômero e dímero de Mo(VI), mas resultados mais quantitativos sobre os equilíbrios envolvidos em soluções de Mo(VI) em $0,4 < C_{HClO_4} < 3,0$ M foram obtidos por Krumenacher[314]. O autor admite existência de 3 espécies na faixa de acidez de trabalho: $HMoO_3^+$, $H_2Mo_2O_6^{2+}$ e $H_3Mo_2O_6^{3+}$. Há vários estudos potenciométricos, espectrofotométricos e cinéticos relacionados aos equilíbrios nos quais participam estas formas de Mo(VI), com o intuito de serem determinadas constantes de protonação, dimerização e velocidade[315-318].

O emprego de recursos computacionais e a maior facilidade na aquisição de dados experimentais têm permitido a criação de outros modelos com os quais novas espécies foram propostas[299,319-321]. Uma equação básica do tipo

$$p\ MoO_4^{2-} + q\ H^+ \rightleftharpoons [(MoO_4)_p H_q]^{(2p-q)-} \qquad (15)$$

descreve o sistema Mo(VI)/H^+. A determinação dos valores de p e q que satisfazem os dados experimentais e os balanços de massa e carga resultam numa série de espécies (p, q), podendo ser obtidas também as respectivas constantes de formação. Espécies como $Mo_{10}O_{34}^{8-}$ [299] ou sulfato complexos do tipo $Mo(OH)_4(SO_4)_2^{2-}$ [319] são reportadas na literatura recente, havendo necessidade de confirmações posteriores empregando-se técnicas diferentes.

O número de coordenação do Mo(VI) é 4 quando a espécie encontra-se em regiões alcalinas, onde predomina o ânion

MoO_4^{2-}[322]. A acidificação produz alterações muito rápidas na estrutura da espécie, obtendo-se disposição octaédrica após formação das espécies $HMoO_4^-$ e $Mo(OH)_6$ ($Mo(OH)_6$ representa a espécie $H_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$)[323]. Cruywagen e Rower[324] admitiram os seguintes equilíbrios:

$$MoO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HMoO_4^- \qquad (16)$$

$$HMoO_4^- + H^+ + 2\ H_2O \rightleftharpoons Mo(OH)_6 \qquad (17)$$

e concluíram que a expansão do sítio de coordenação do Mo(VI) ocorre após a segunda etapa. A estabilização da estrutura resultante da condensação dos íons tetraédricos $HMoO_4^-$ foi verificada por Arnek[325] em experimentos entalpimétricos, justificando a ausência de outras formas polimerizadas de Mo(VI) na passagem de $Mo(OH)_6$ a $Mo_7O_{24}^{6-}$. O ânion heptâmero foi isolado for Evans et al.[326] na forma de sais de NH_4^+ e K^+ e estudos cristalográficos confirmaram a disposição octaédrica.

O molibdato constitui-se em espécie de solubilidade relativamente alta na natureza, de forma que pesquisas direcionadas na formação de complexos de Mo(VI) têm como objetivos estabelecer parâmetros experimentais onde haja estabilidade das espécies e composição bem definida. Neste contexto, a acidez e concentração de Mo(VI) tornam-se aspectos relevantes, assim como a basicidade do ligante[327]. A estrutura do íon metálico também se faz importante, havendo estudos sobre o efeito da variação do número de coordenação na velocidade de formação dos complexos[328]. Tem-se

trabalhado com ligantes orgânicos típicos como gluconato[329], oxalato[330], citrato[331,332] e tartarato[333] e utilizado técnicas mais sofisticadas em alguns casos[334-336]. A labilidade dos complexos de Mo(VI) foi discutida por Sykes[337] numa resenha sobre reações de substituição em aquo-íons de molibdênio, postulando o autor que os processos de complexação do Mo(VI) são precedidos por etapa de protonação com retirada de um oxo-grupo.

Uma importante classe de compostos contendo Mo(VI) refere-se aos heteropoliácidos, sendo representante típico o ácido 12 fosfomolíbdico, $H_3[PMo_{12}O_{40}]$[338]. Derivado desse ácido é o composto $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$, sólido amarelo formado nas reações clássicas de identificação do ânion fosfato após adicionar-se solução de Mo(VI) em meio de HNO_3 e NH_4NO_3. Contribuições iniciais ao estudo dos compostos formados entre Mo(VI) e PO_4^{3-} ocorreram com Souchay e Faucherre[339], existindo na literatura recente trabalhos mais detalhados sobre o assunto[340-342]. O equilíbrio básico estabelece a participação de H^+, MoO_4^{2-} e HPO_4^{2-} conforme a equação (18).

$$p\ H^+ + q\ MoO_4^{2-} + r\ HPO_4^{2-} \rightleftharpoons (H^+)_p(MoO_4^{2-})_q(HPO_4^{2-})_r \qquad (18)$$

Há concordância entre diversos autores em relação à existência das espécies $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$, $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ e $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, mas existe uma série de dúvidas sobre a identidade de outras formas de molibdofosfatos[342].

Estudos voltamétricos relacionados ao ácido 12 fosfomolíbdico foram realizados por Tanaka et al.[343] e os produtos

de redução foram analisados espectrofotometricamente visando processos de degradação. Os autores referiram-se a formação de soluções de coloração azul nos processos de redução do heteropoliácido; estas foram estudadas por Crouch e Malmstadt[344] na preparação de fosfomolibdênio azul após reação de soluções contendo Mo(VI)/PO_4^{3-} com um redutor (SO_3^{2-}). A coloração azul também é obtida em soluções contendo somente Mo(VI). Em 1942, Schirmer et al.[345] sintetizaram uma forma de molibdênio após mistura em proporções adequadas de Mo(VI) e Mo(III), resultando em solução de cor azul. Foi verificada a natureza coloidal da solução e postulou-se a fórmula empírica Mo_8O_{23} . x H_2O para o composto sintetizado. Pope[346] também discutiu a existência destes compostos, pesquisados detalhadamente por Ostrowetsky[347] empregando método espectrofotométrico. Chalilpoyil e Anson[120], a exemplo do que já tinham observado Simon e Souchay[348], verificaram formação de solução intensamente azul após coulometria de Mo(VI) 10 mM. O estado de oxidação do molibdênio na espécie azul parece assumir um valor intermediário entre +5 e +6. A estrutura e propriedades eletrônicas destes compostos foram discutidas por Buckley e Clark[349] utilizando técnicas espectroscópicas.

O molibdênio azul gerado em reduções eletroquímicas de soluções de molibdato pode ter origem em reação química entre alguma espécie reduzida de molibdênio e o Mo(VI) remanescente em solução. Tal fato comprova o poder oxidante do Mo(VI)[350,351], que pode ser melhor avaliado com dados da referência 143. Processos de oxidação podem ocorrer na formação de peróxidos de molibdênio do tipo MoO_6^{2-}, gerados na decomposição de

H_2O_2 em meio alcalino catalisada por MoO_4^{2-} [352].

O comportamento eletroquímico do Mo(VI) resume-se a processo de redução entre +0,2 e 0 Volts com formação de espécie lábil de Mo(V) na superfície do eletrodo. O potencial de meia onda depende de fatores como acidez, concentração da espécie eletroativa e eletrólito suporte, existindo desdobramentos em algumas situações[116]. A espécie de Mo(V) formada a nível de eletrodo sofre processos de transformação química de dimerização, resultando em produto que segundo alguns autores adsorve fortemente no eletrodo de mercúrio[124]. Anson e Paffett[251] têm opinião diferente, pois em estudos cronocoulométricos verificaram a extensão do processo de adsorção no eletrodo e concluiram que este se devia a espécies condensadas de Mo(VI). Os mesmos autores caracterizaram a reversibilidade do processo eletroquímico trabalhando com Mo(VI) em elevada diluição, pois nessas condições há minimização de processos acoplados como adsorção ou dimerização os quais provocam distorções nas ondas polarográficas.

III . ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES DE Mo(VI), Mo(V) E Mo(III)

III.1. MOLIBDÊNIO (VI) E MOLIBDÊNIO (III) DIMÉRICO

A química do molibdênio é extremamente rica, principalmente no que concerne à formação de espécies diméricas, conforme já foi ressaltado no Capítulo II. Fatores como acidificação e aumento na concentração de metal favorecem o surgimento das espécies $H_2Mo_2^{VI}O_6^{2+}$ e $H_3Mo_2^{VI}O_6^{3+}$, determinadas por Ojo et al.[315] utilizando método espectrofotométrico.

A formação de espécies de Mo(VI) complexadas por ânions como o sulfato foi comprovada por Himeno et al.[319]. Os autores trabalharam com diferentes concentrações de H_2SO_4 e concentrações de Mo(VI) suficientemente baixas para evitar processos de dimerização. Estudou-se o equilíbrio entre duas formas monoméricas de Mo(VI) e foi postulado o seguinte equilíbrio para a reação de formação do complexo:

$$Mo(OH)_5(H_2O)^+ + 2\ HSO_4^- \rightleftharpoons Mo(OH)_4(SO_4)_2^= + H^+ + 2\ H_2O \qquad (19)$$

Com base em informações sobre valores de absortividade molar em 240 nm, os autores concluíram que o complexo $Mo(VI)/SO_4^=$ existe como um íon monomérico na faixa de 5-8 M em H_2SO_4 para concentrações de Mo(VI) até 2×10^{-2} M. A Figura 10, extraída do trabalho de Himeno, apresenta o espectro do Mo(VI) em H_2SO_4 1,0 M para diferentes concentrações de molibdênio.

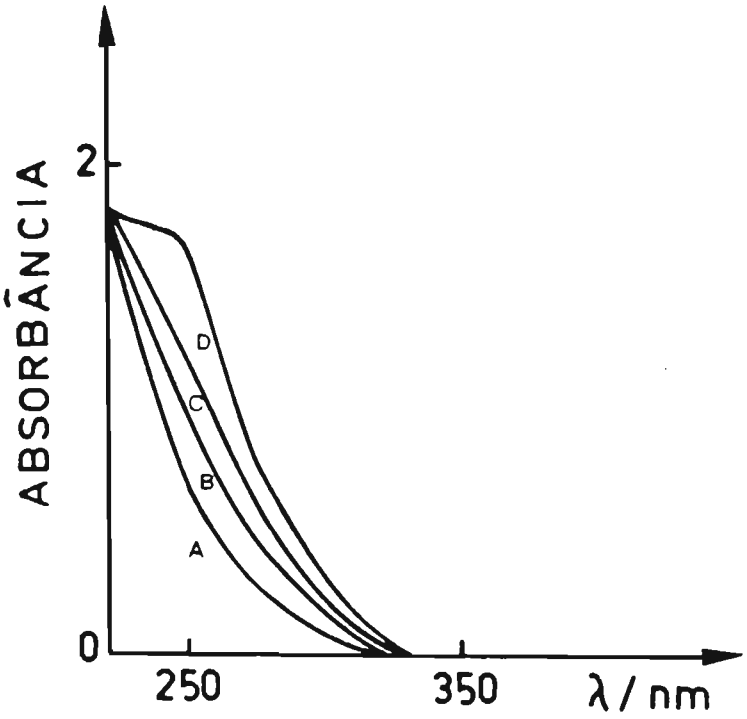


FIGURA 10 - Espectros do Mo(VI) em H_2SO_4 1 M; A) Mo(VI) 8 x 10^{-5} M, b = 5 cm; B) Mo(VI) 2 x 10^{-3} M, b = 0,2 cm; C) Mo(VI) 4 x 10^{-3} M, b = 0,1 cm; D) Mo(VI) 2 x 10^{-2} M, b = 0,02 cm (extraído da referência 319).

A Figura 11 mostra a influência da concentração do ácido sulfúrico no espectro de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M (concentração de metal típica nos estudos polarográficos). Com base em trabalhos potenciométricos e espectrofotométricos pode-se concluir que as variações no espectro do Mo(VI) são devidas a diferentes espécies formadas pela alteração da acidez e complexação pelo $SO_4^{=}$. A identificação das espécies de Mo(VI) presentes em solução não faz parte dos objetivos do estudo, mas é importante o reconhecimento da

presença de mais de uma espécie de Mo(VI) em solução na caracterização das ondas polarográficas ao se trabalhar com o molibdênio em ácido sulfúrico.

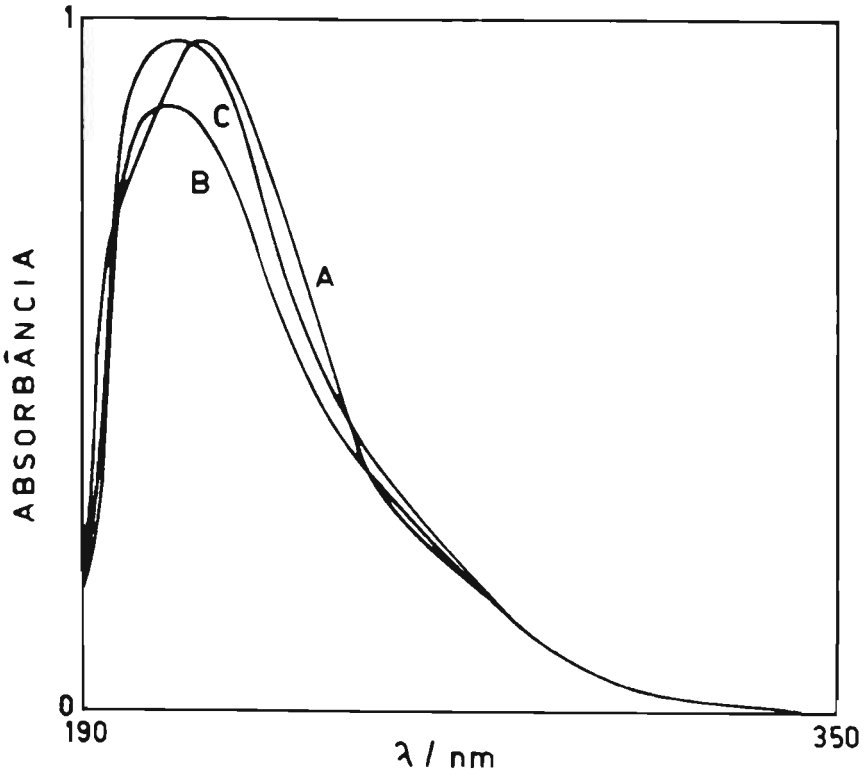


FIGURA 11 - Espectros do Mo(VI) 2 x 10^{-4} M em H_2SO_4 0,1 M (A), 1,0 M (B) e 3,0 M (C) (b = 1 cm).

A espécie molibdênio (III) dimérico ($Mo(III)_2$) foi preparada por coulometria de solução de Mo(V) dimérico em H_2SO_4 1,0 M aplicando-se o potencial em - 0,80 V. A solução resultante apresentou pico de absorção na região de 360 nm, típico do $Mo(III)_2$ (Figura 12)[137] e os espectros não sofrem significativa variação em concentrações de H_2SO_4 até 3 M. Cuidados na preparação da espécie em vista de sua oxidação pelo oxigênio e implicações nos processos

polarográficos serão analisados em capítulos posteriores.

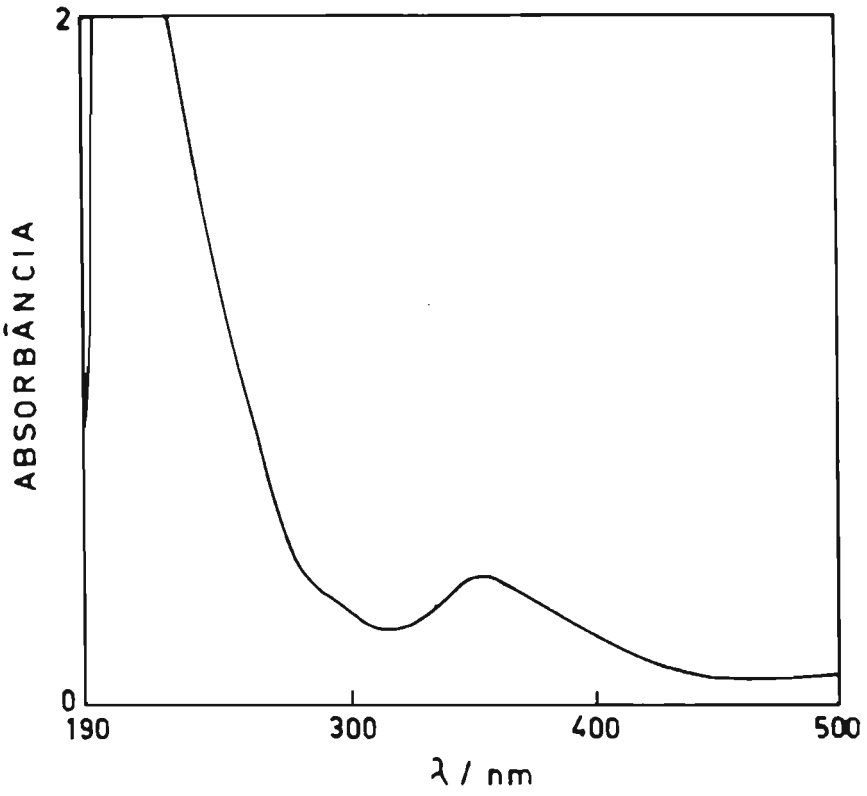


FIGURA 12 - Espectro do Mo(III) dimérico 1 x 10^{-3} M em H_2SO_4 1,0 M (b = 1 cm).

III.2. MOLIBDÊNIO (V)

No processo de redução polarográfica do molibdênio uma das espécies geradas na gota de mercúrio é o Mo(V). A exemplo do que ocorre com o Mo(VI), os processos de dimerização fazem parte da química do Mo(V) e fatores como a concentração e acidez são importantes. A caracterização de algumas espécies de Mo(V) formadas nas etapas do processo polarográfico é fundamental para que estudos eletroquímicos envolvendo molibdênio possam ser melhor compreendidos. Nesse sentido, a variação em diversos parametros experimentais e posterior acompanhamento espectrofotométrico constitui-se em ferramenta de valor nas pesquisas do Mo(V).

O Mo(V) dimérico ($Mo(V)_2$, $Mo_2O_4^{2+}$) foi sintetizado através de redução do Mo(VI) em HCl 2,0 M na presença de mercúrio. O espectro da solução de $Mo(V)_2$ em H_2SO_4 1,0 M é apresentado na Figura 13, onde podem ser observados os dois picos característicos associados a essa espécie, em 254 e 296 nm. A literatura[242] cita a forma $Mo_2O_4^{2+}$ como estrutura provável da espécie dimérica.

Em acidez relativamente baixa o espectro de absorção do $Mo(V)_2$ apresenta perfil semelhante nos ácidos sulfurico, perclorico, cloridrico e para-toluenosulfônico. A variação na concentração do $Mo(V)_2$ entre 1×10^{-5} a 4×10^{-4} M não causa variação no valor de absortividade molar em 296 nm (Figura 14); tal fato significa que a estrutura química da espécie não sofre alterações nessa faixa de trabalho. O valor de

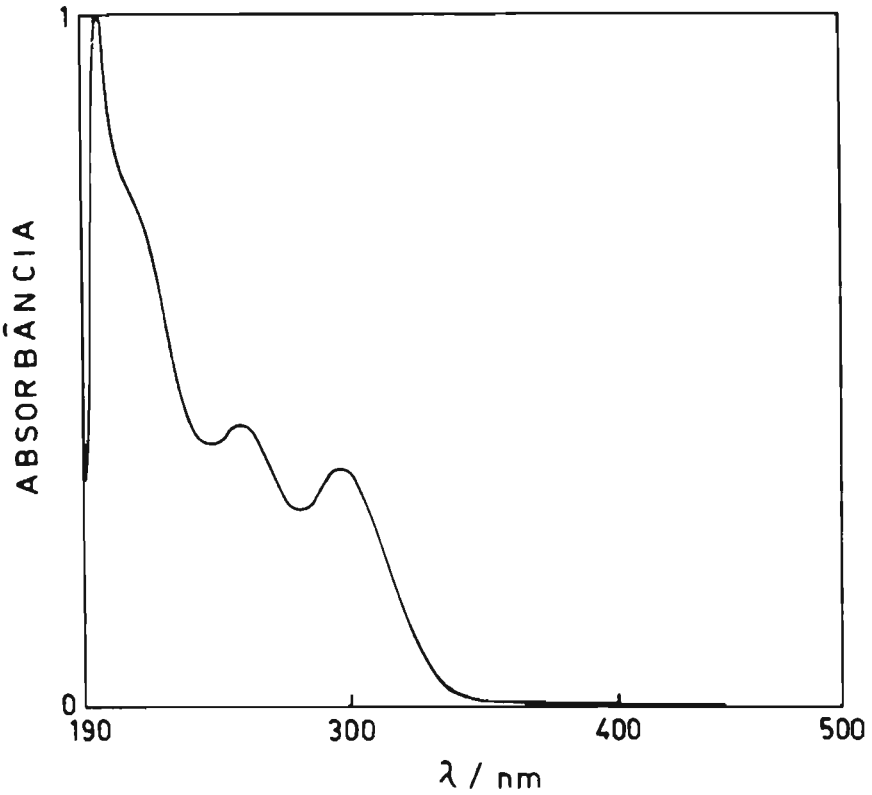


FIGURA 13 - Espectro de absorção do $Mo(V)_2$ 1,0 x 10^{-4} M em H_2SO_4 1,0 M (b = 1 cm).

3,3 x 10^3 $M^{-1}cm^{-1}$ obtido para ε_{296} é concordante com dados da literatura[265] e refere-se ao Mo(V) com estrutura dimérica, $Mo_2O_4^{2+}$.

Aumentando-se a acidez no sistema $Mo(V)/H_2SO_4$ observa-se que os espectros não se modificam até H_2SO_4 4,0 M. Em concentrações mais elevadas do ácido começa a surgir um pico na região de 400 nm e o pico em 254 nm fica mal definido, com formato de ombro. À medida que se aumenta a acidez as soluções tornam-se amarelas e a absorbância correspondente a um pico em 407 nm aumenta às custas do decréscimo da absorbância em 296 nm, caracterizando o

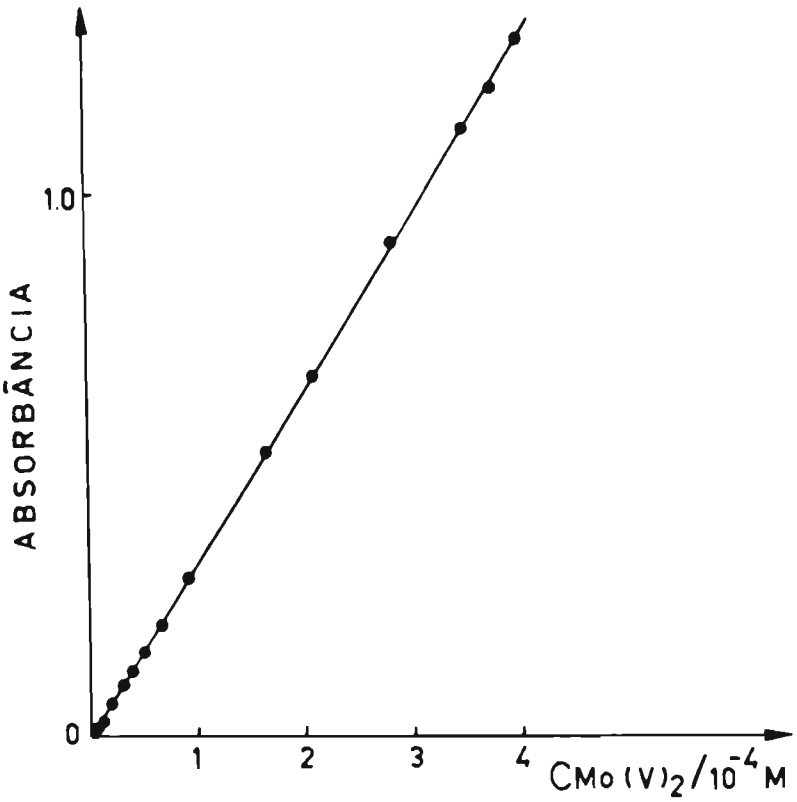


FIGURA 14 - Gráfico da absorbância em 296 nm em função da concentração do $Mo(V)_2$ em H_2SO_4 0,10 M (b = 1 cm).

equilíbrio entre duas espécies, o $Mo(V)_2$ e a espécie de Mo(V) que absorve em 407 nm. Na falta de uma nomenclatura mais apropriada a segunda espécie de Mo(V) será definida como $Mo(V)_{amarelo}$ para os propósitos deste trabalho.

A análise da Figura 15 permite concluir que a espécie $Mo(V)_{amarelo}$ tem maior participação nos equilíbrios envolvendo espécies de Mo(V) quando a concentração de H_2SO_4 é 9,0 M. A partir desta acidez, o aumento na concentração do ácido diminui a absorbância em 407 nm, indicando a formação de uma espécie de molibdênio diferente do $Mo(V)_2$ e do $Mo(V)_{amarelo}$ de natureza incolor.

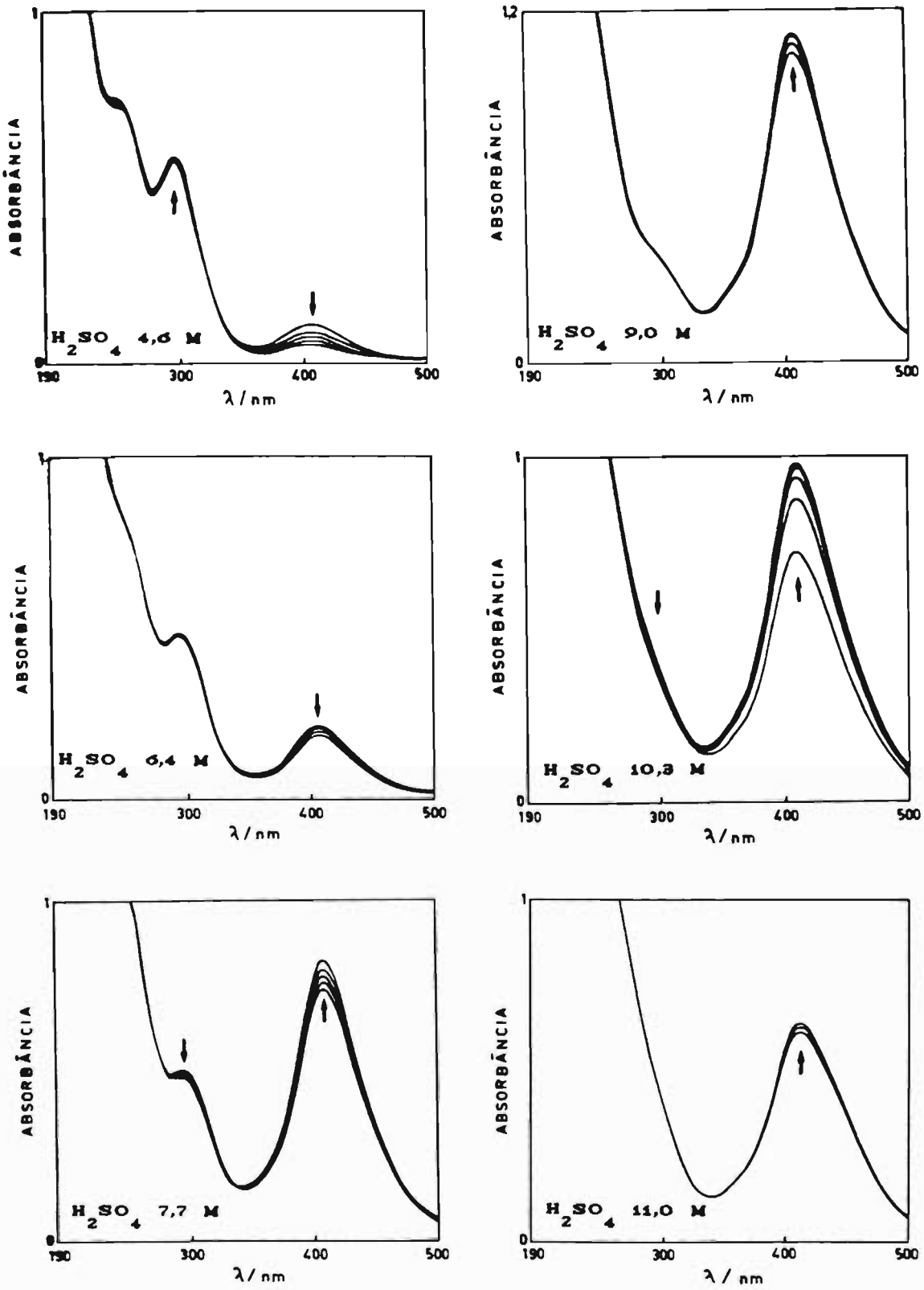


FIGURA 15 - Espectros de soluções de Mo(V) 5 x 10^{-4} M em função da concentração de H_2SO_4 e do tempo após o preparo (0, 1, 2, 3, 4 minutos).

A formação da espécie amarela ocorre às custas da espécie de Mo(V) dimérico. Tal fato leva a suspeitar que exista um equilíbrio entre as mesmas. A caracterização do equilíbrio entre $Mo(V)_2$ e $Mo(V)_{amarelo}$ é facilmente observada na Figura 16 onde são apresentados os espectros de uma solução de Mo(V) em H_2SO_4 7,0 M registrados em função do tempo. Utilizou-se como branco a própria solução de Mo(V)/H_2SO_4 7,0 M no instante de sua preparação de forma a ressaltar as variações nos espectros devido às alterações nas concentrações das duas formas de Mo(V) com o decorrer do tempo. É nítido o fato de que o $Mo(V)_{amarelo}$ absorve em 407 nm e na região de 230 nm, explicando porque há distorções no pico em 254 nm para valores de acidez maiores que 4,0 M.

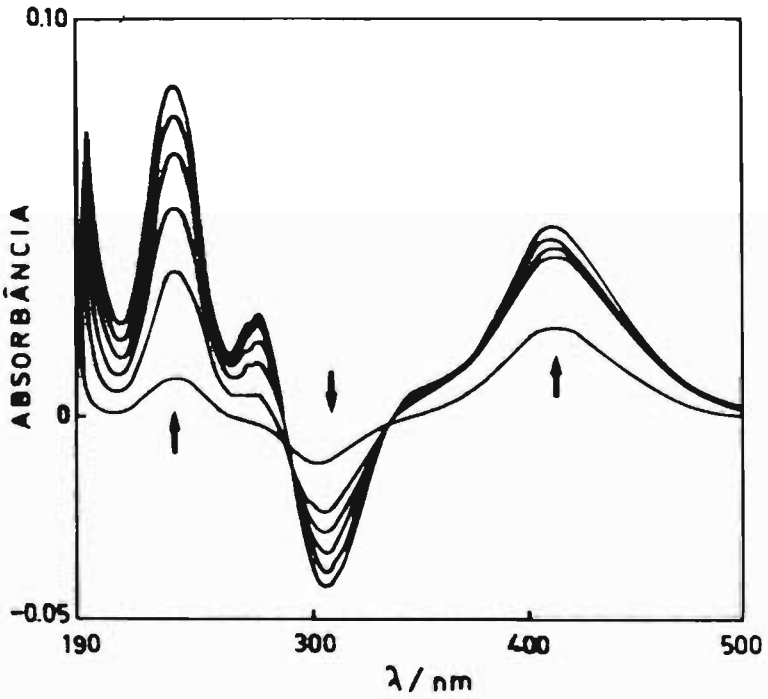


FIGURA 16 - Espectros de solução de Mo(V) 5×10^{-4} M / H_2SO_4 7,0 M em diferentes tempos após a preparação (0, 1, 2, 3, 4, 5 minutos). Branco = Mo(V) 5×10^{-4} M / H_2SO_4 7,0 M no instante da preparação, b = 1 cm.

A espécie $Mo(V)_{amarelo}$, caracterizada em solução de H_2SO_4 de concentração elevada, surge em soluções de HCl 5,0 M conforme relatado no capítulo anterior. Aumentando-se a concentração de HCl até 10 M, a solução de Mo(V) torna-se esverdeada indicando a formação de terceira espécie nesse ácido. Especulou-se, então, sobre a formação de espécie semelhante em H_2SO_4 com concentração maior que 9,0 M, acidez a partir da qual a formação de $Mo(V)_{amarelo}$ tende a diminuir. Soluções de Mo(V) 4×10^{-4} M em H_2SO_4 11 M são amarelas, mas à medida que se aumenta a concentração de molibdênio surge coloração esverdeada. Espectros nessas condições são mostrados na Figura 17, onde, para efeito de comparação, também são apresentados os espectros do Mo(V) em HCl 10 M.

A formação da terceira espécie de Mo(V) é favorecida em H_2SO_4 > 9 M e concentrações altas do metal; em H_2SO_4 9 M a solução permanece amarela mesmo para Mo(V) 0,02 M. Fato semelhante acontece em HCl, conforme pode ser visualizado pela comparação entre as Figuras 17 e 18: em HCl 10 M aparece o pico em aproximadamente 700 nm devido à espécie verde de Mo(V), mas quando a acidez diminui para 5 M surge a coloração amarela (pico em 438 nm) e na região de 700 nm aparece apenas um pequeno pico.

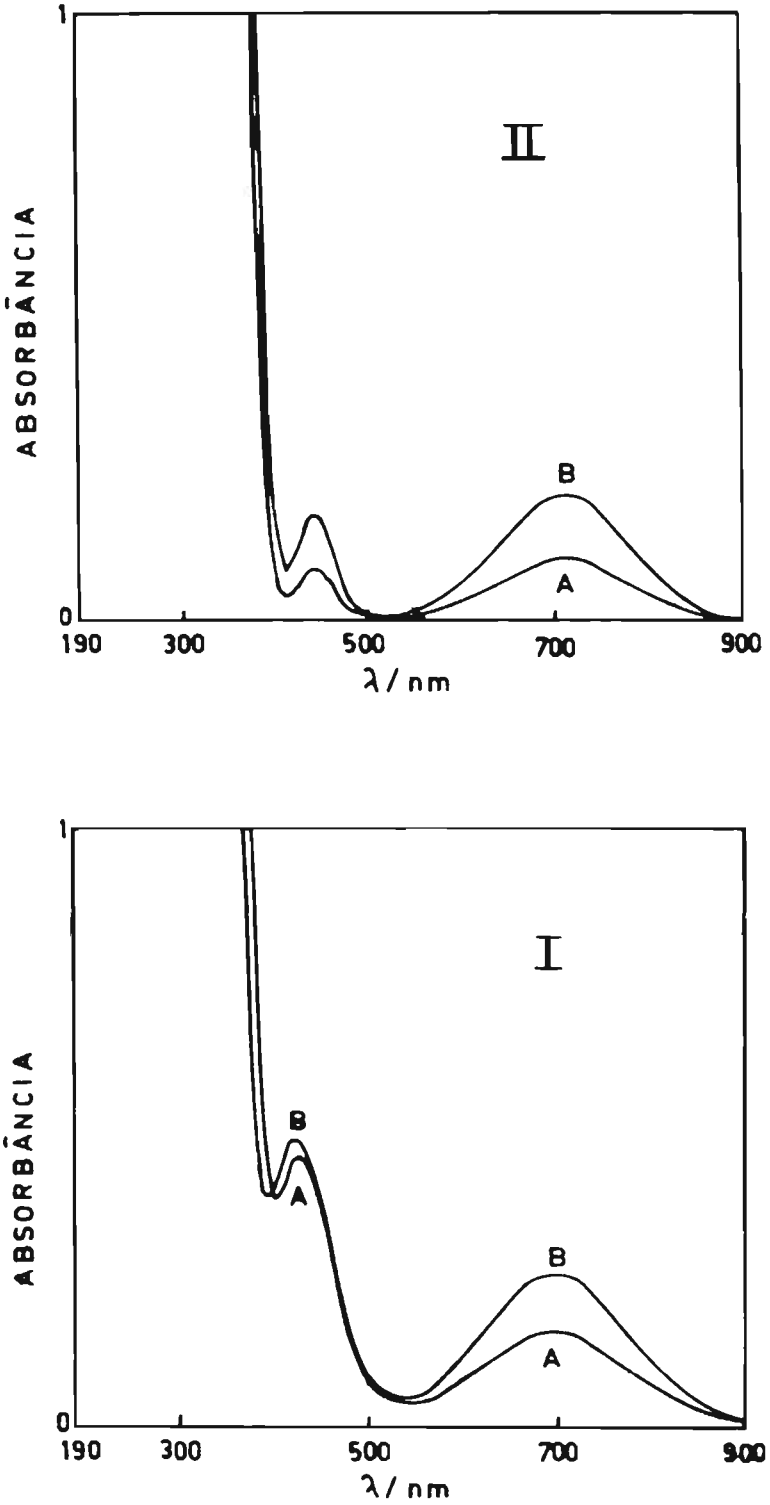


FIGURA 17 - Espectros do Mo(V) 0,01 M (A) e 0,02 M (B) em H_2SO_4 11 M (I) e HCl 10 M (II) (b = 1 cm).

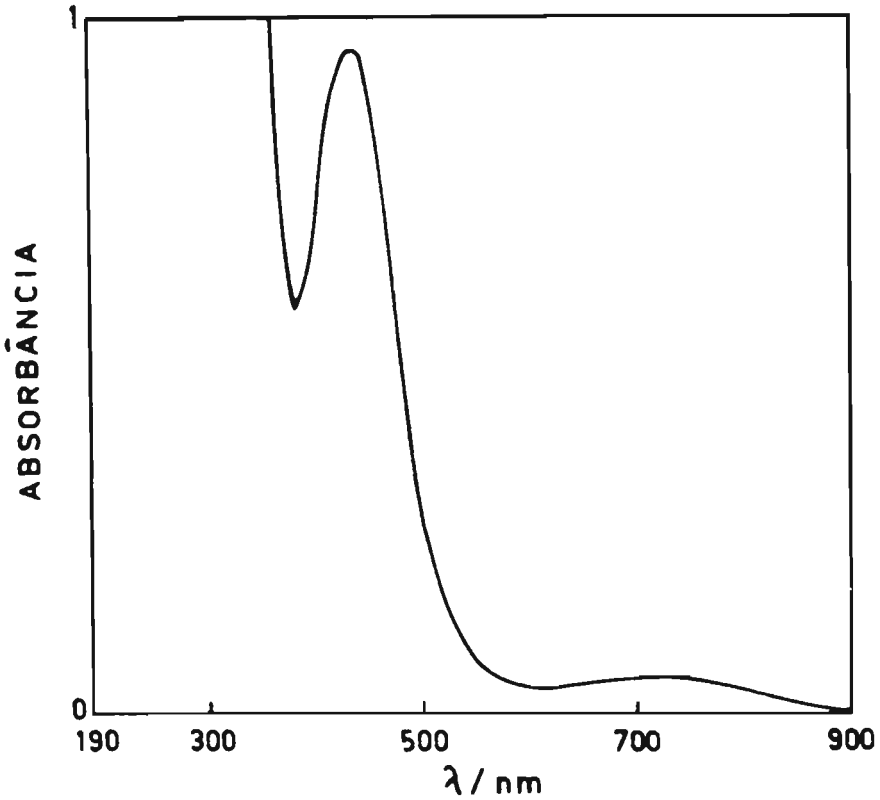


FIGURA 18 - Espectro do Mo(V) 0,01 M em HCl 5,0 M (b = 1 cm).

Outro aspecto a destacar nos estudos espectrofotométricos do $Mo(V)_2$ em HCl diz respeito ao deslocamento do pico em 296 nm quando se aumenta a concentração do ácido (Figura 19). O fato também é observado pela adição de NaCl à solução de $Mo(V)_2$ em HCl 1,0 M (Figura 20). Pode-se concluir que o Cl^- exerce papel significativo no deslocamento do pico, possivelmente devido à formação de alguma espécie complexa. Esta eventual complexação não ocorre no caso do $SO_4^=$ visto que soluções de $Mo(V)_2$ apresentam espectro similar na faixa de 1-4 M em H_2SO_4.

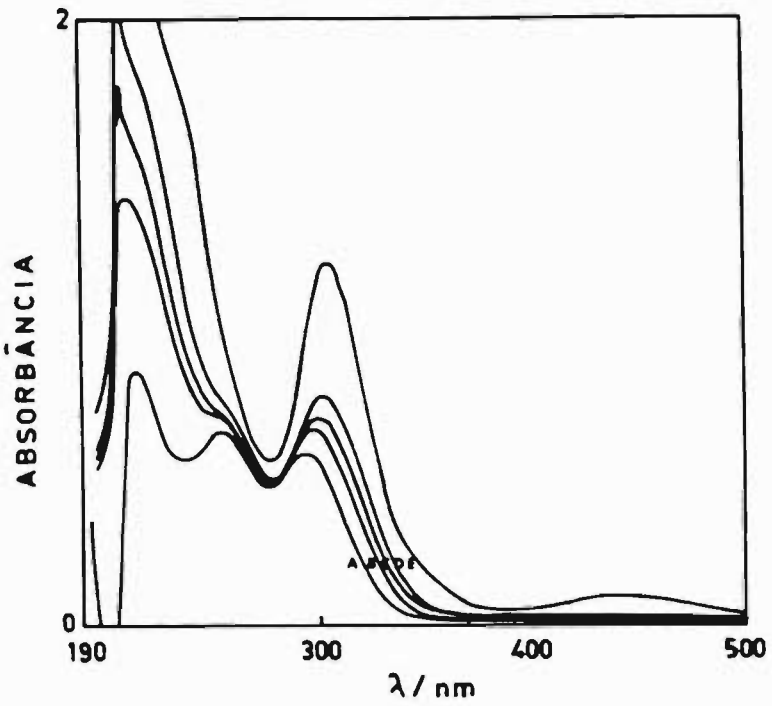


FIGURA 19 - Efeito da concentração de HCl para $Mo(V)_2$ 2×10^{-4} M (A = 0,02 M ; B = 1,0 M ; C = 2,0 M ; D = 3,0 M e E = 5,0 M). (b = 1 cm)

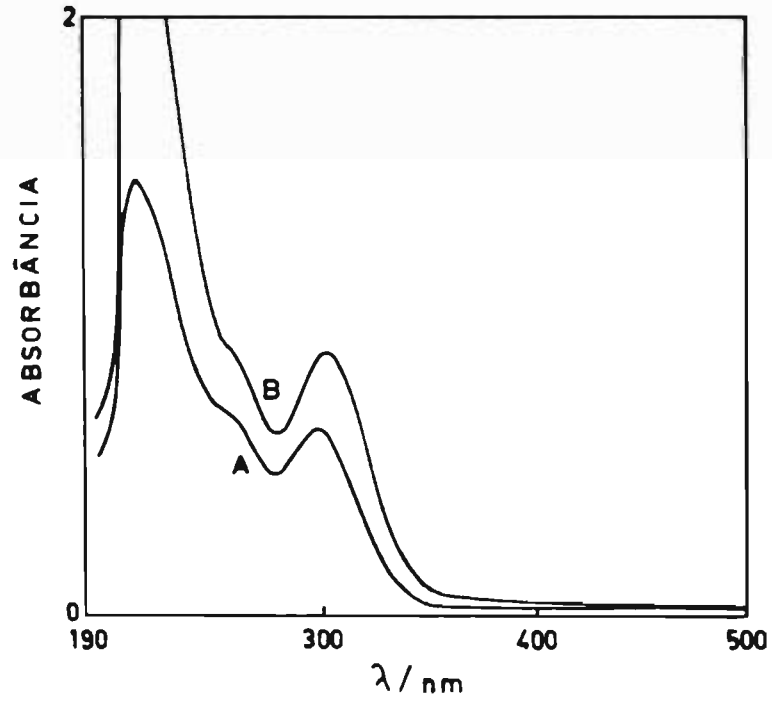


FIGURA 20 - Efeito da adição de NaCl 1,5 (A) e 2,5 M (B) em solução de $Mo(V)_2$ 2×10^{-4} / HCl 1,0 M (b = 1 cm).

Um item que suscitou muitas dúvidas nos primeiros estudos polarográficos sobre o $Mo(V)_2$ em H_2SO_4 1-4 M consistiu no método de preparação das soluções de $Mo(V)/H_2SO_4$. O problema também ocorreu nos estudos espectrofotométricos e após muitos experimentos chegou-se à conclusão que a ordem de adição dos reagentes era a causa principal da irreprodutibilidade encontrada nos espectros. A Figura 21 apresenta os espectros de absorção em situações onde: a) o $Mo(V)_2$ é adicionado ao H_2SO_4 2 M e b) o $Mo(V)_2$ é adicionado ao H_2SO_4 10 M para posterior diluição a 2 M.

Durante o processo de diluição da solução de Mo(V) em H_2SO_4 10 M até H_2SO_4 2,0 M foi observada a formação da espécie $Mo(V)_{amarelo}$, pois havia condições de acidez para sua formação.Após a diluição a H_2SO_4 2,0 M a solução permanecia amarela por alguns segundos e a seguir descoloria devido a sua conversão para a espécie $Mo(V)_2$, uma vez que o $Mo(V)_{amarelo}$ não é estável em H_2SO_4 2,0 M.

A observação experimental de liberação de calor durante o processo de diluição da solução $Mo(V)/H_2SO_4$ 10 M era esperada tendo em vista o valor bastante negativo da entalpia de diluição do H_2SO_4. O poder oxidante do H_2SO_4 em elevada concentração e o calor liberado durante a diluição foram considerados responsáveis por um processo de oxidação de fração do $Mo(V)_2$, conduzindo à formação Mo(VI). A Figura 22 apresenta o espectro de solução de $Mo(V)_2$ preparado pela adição ao H_2SO_4 10 M e diluição; o processo de diluição foi acompanhado por aquecimento com ar quente. Na Figura 22 também é apresentado o espectro do Mo(VI) e a concordância é razoável.

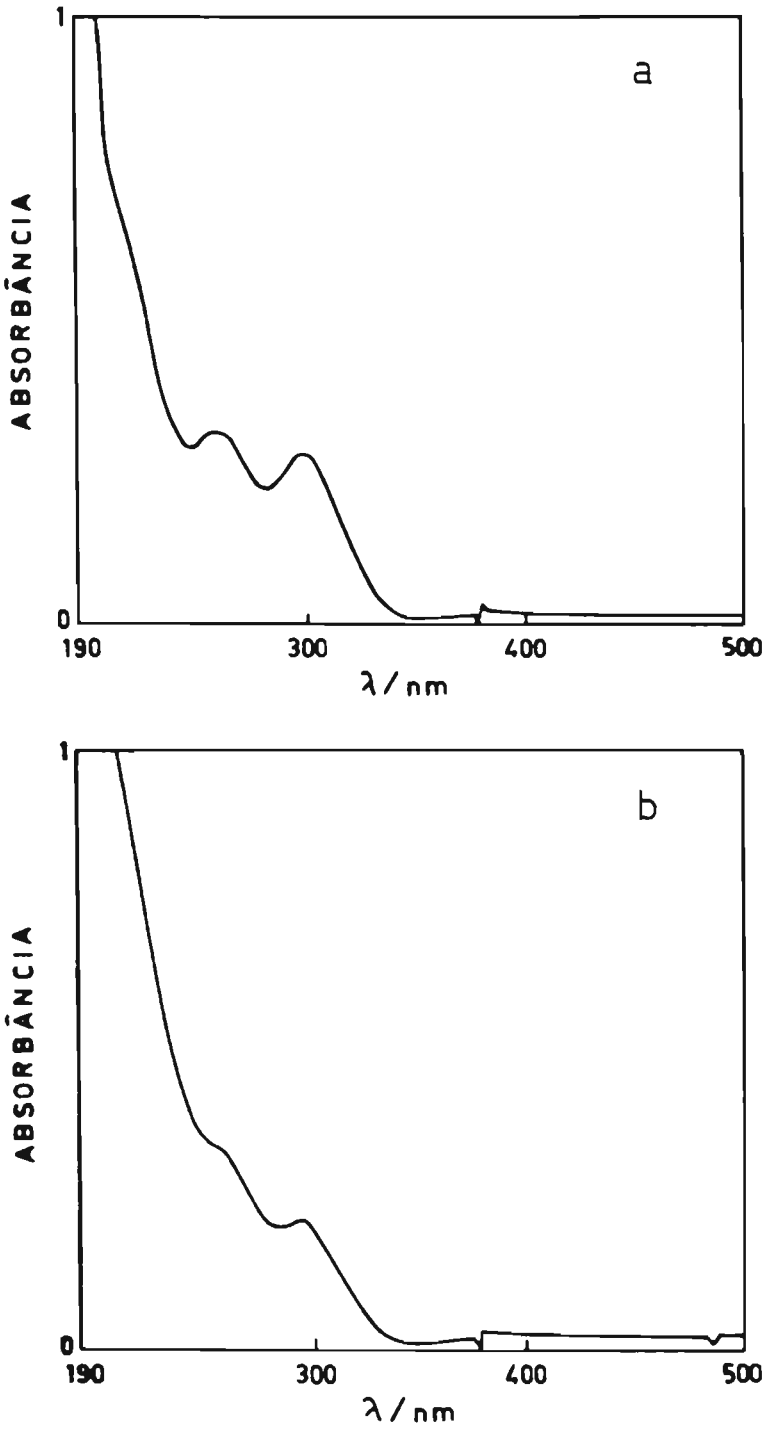


FIGURA 21 - Espectros de absorção do $Mo(V)_2$ 1 x 10^{-4} M em H_2SO_4 2 M a) adição direta à solução de H_2SO_4 2,0 M , b) adição a solução de H_2SO_4 10 M e diluição com água até H_2SO_4 2,0 M (b = 1 cm).

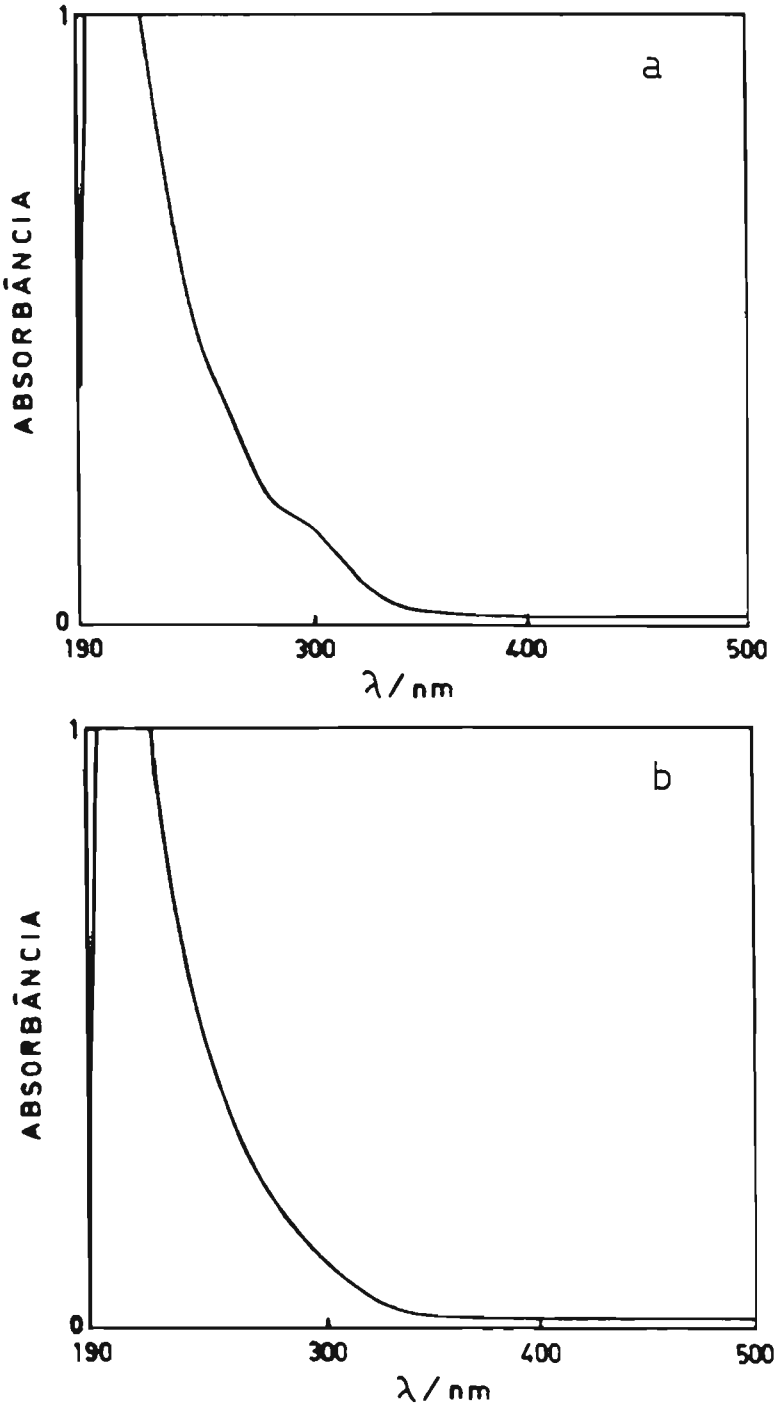


FIGURA 22 - Espectros de absorção de: a) solução de $Mo(V)_2$ 1×10^{-4} M preparada pela adição da espécie ao H_2SO_4 10 M, diluição a H_2SO_4 2,0 M e aquecimento com ar quente a $\simeq$ 60°C por 5 min., b) solução de Mo(VI) 2×10^{-4} M em H_2SO_4 2,0 M (b = 1 cm).

A fim de caracterizar o processo de oxidação de parte do Mo(V) quando se faz a diluição em H_2SO_4 10 M elaborou-se experimento em que foram preparadas soluções adicionando o $Mo(V)_2$ diretamente ao H_2SO_4 2,0 M. As soluções continham uma fração em Mo(VI) de modo a simular o processo de oxidação do $Mo(V)_2$. Pode ser visto na Figura 23 que solução contendo $Mo(V)_2$ $0,7 \times 10^{-4}$ M e Mo(VI) $1,0 \times 10^{-4}$ M possui espectro de absorção bastante semelhante ao de uma solução de $Mo(V)_2$, onde se fez a adição ao H_2SO_4 10 M e posterior diluição com água.

A comprovação de que a diluição da solução $Mo(V)/H_2SO_4$ 10 M ocasionava oxidação de uma parte do Mo(V) foi efetuada por meio da análise da quantidade de Mo(V) remanescente. Alíquotas de soluções de Mo(V) preparadas pela adição ao H_2SO_4 2,0 M e adição ao H_2SO_4 10 M com posterior diluição foram tituladas com solução padrão de Ce^{4+} utilizando ferroína como indicador. Observou-se que, em média, o volume de Ce^{4+} gasto com as soluções de Mo(V) preparadas diretamente no H_2SO_4 2,0 M era 30% maior, corroborando a hipótese de oxidação de parte do Mo(V) por ocasião da diluição do H_2SO_4 10 M com água.

A suposição de que o calor liberado pela diluição do H_2SO_4 10 M contribuía para oxidação do $Mo(V)_2$ deu margem à idéia de se fazer testes em temperaturas mais baixas. As diluições foram feitas com água gelada e o balão acondicionado em banho de gelo e água. Observou-se que a oxidação foi menos efetiva do que à temperatura ambiente, mas os espectros não correspondiam àqueles obtidos pela preparação do $Mo(V)_2$ diretamente em H_2SO_4 2,0 M, indicando presença do processo de oxidação mesmo em temperaturas

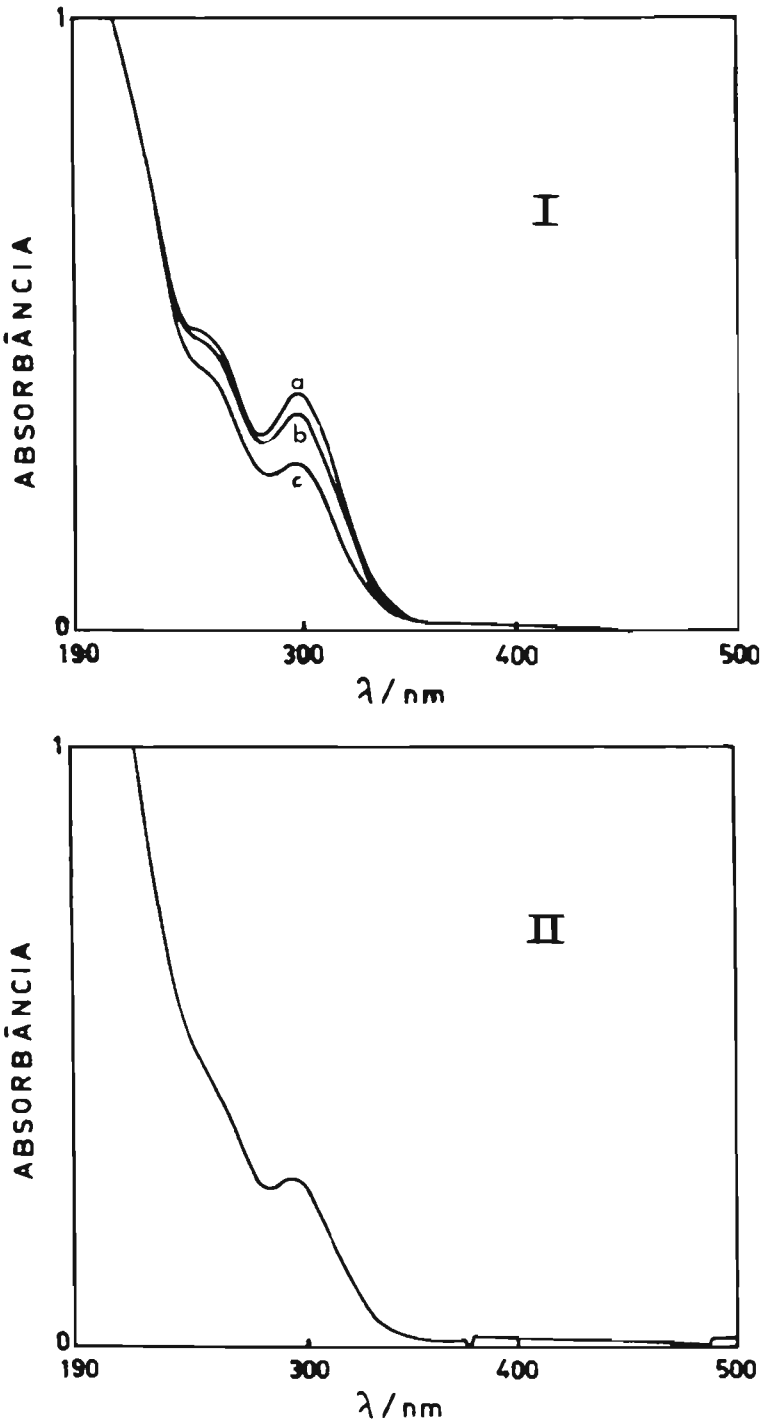


FIGURA 23 - Espectros de soluções preparadas em H_2SO_4 2,0 M, (I) a) $Mo(V)_2$ 1,1 x 10^{-4} M / Mo(VI) 0,2 x 10^{-4} M , b) $Mo(V)_2$ 1,0 x 10^{-4} M / Mo(VI) 0,4 x 10^{-4} M , c) $Mo(V)_2$ 0,7 x 10^{-4} M / Mo(VI) 1,0 x 10^{-4} M e (II) espectro de solução de $Mo(V)_2$ preparada pela adição ao H_2SO_4 10 M e posterior diluição a H_2SO_4 2,0 M (b = 1 cm)

mais baixas.

Fato verificado nas diluições a frio relacionou-se a uma persistência maior da coloração amarela da solução após a diluição a H_2SO_4 2,0 M, em função do maior tempo necessário para estabelecimento do equilíbrio. Fez-se um experimento onde diluiu-se a solução de Mo(V)/H_2SO_4 10 M a H_2SO_4 5,0 M a 5°C; a Figura 24 ilustra os resultados obtidos. A transformação do $Mo(V)_{amarelo}$ em $Mo(V)_2$, observada pelo decréscimo na absorbância em 407 nm, é mais lenta a 5°C do que à temperatura ambiente e nessas condições um ponto isosbéstico é visualizado em 330 nm decorrente do equilíbrio entre $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$.

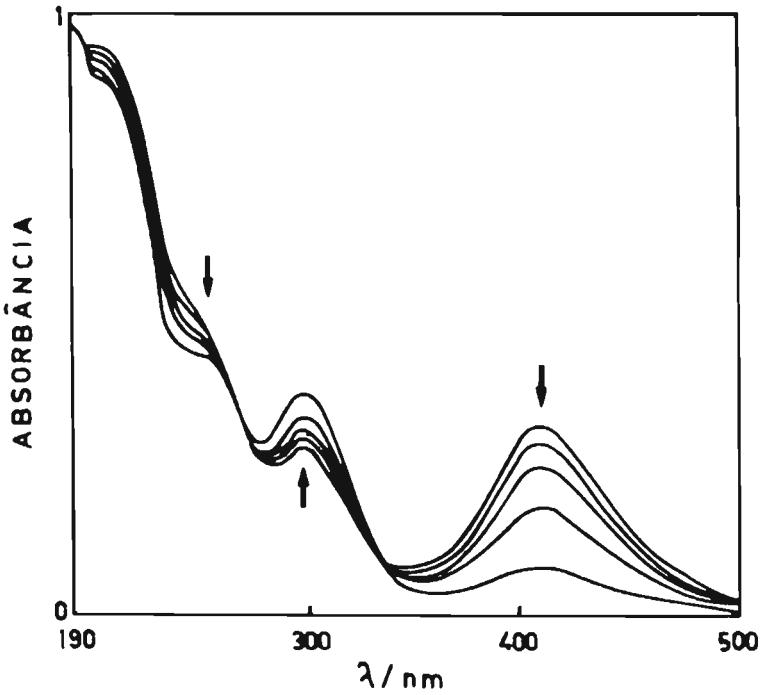
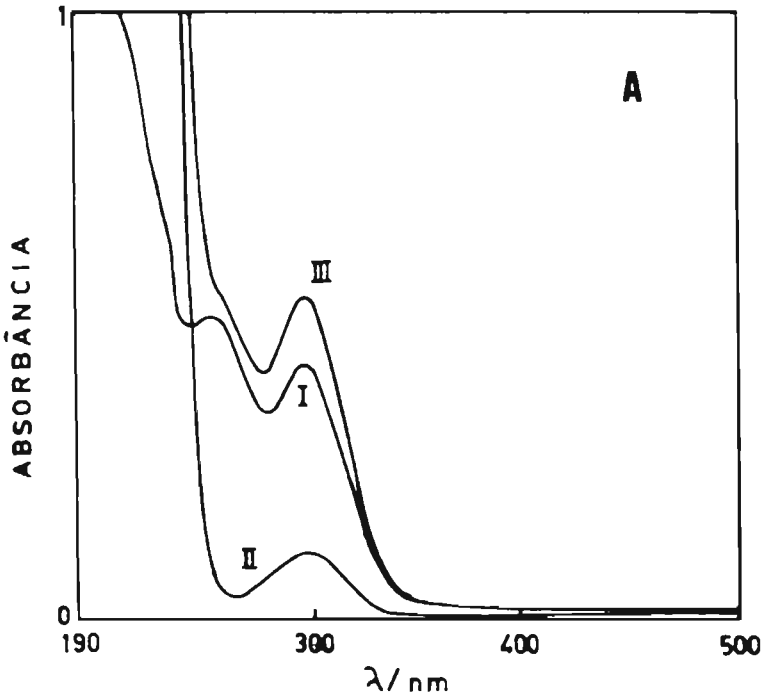


FIGURA 24 - Espectros em função do tempo (0, 1, 2, 3, 4 minutos) após a preparação de solução de Mo(V) 1,5 x 10^{-4} M em H_2SO_4 10 M e posterior diluição a H_2SO_4 5,0 M (T = 5°C) (b = 1 cm).

A oxidação de uma parte do Mo(V) durante a diluição de soluções onde a concentração de H_2SO_4 é 10M trouxe dúvidas sobre a natureza da espécie oxidante. Pensou-se inicialmente na possibilidade do H_2SO_4 10 M poder oxidar o Mo(V), mas esta hipótese não resistiu a algumas investigações experimentais. Dentre os possíveis produtos de redução do H_2SO_4 deveriam ser encontradas espécies como $SO_3^=$ ou $S^=$, detectáveis a partir de reações simples. Testes sensíveis utilizando Co(II)/N_3^- (129) ou IO_3^-/amido(353) produziram resultados positivos com soluções sintéticas contendo $SO_3^=$ ou $S^=$ em meio ácido e ligeiro aquecimento para liberação dos gases redutores. Nas amostras contendo Mo(V)/H_2SO_4 10 M, após diluição e aquecimento não foram detectados SO_2 ou H_2S em proporções compatíveis com a quantidade de Mo(V) oxidado.

Estudos concernentes ao processo de oxidação do $Mo(V)_2$ têm sido largamente desenvolvidos e os resultados obtidos sugerem reações com velocidades bastante baixas, diferentemente do que ocorre no sistema estudado onde a reação de oxidação é praticamente instantânea. A análise da Figura 25 ratifica as afirmações acima, uma vez que a adição de NO_3^- à solução de $Mo(V)_2$ em H_2SO_4 2,0 M tem o mesmo efeito da adição do NO_3^- à solução de $Mo(V)_2$ preparada após a diluição do H_2SO_4 10 M. Em nenhum dos casos o NO_3^- reage de maneira significativa com o $Mo(V)_2$, pelo menos durante o tempo necessário para preparação de soluções e registro dos espectros. Aventou-se, desta maneira, hipótese onde o $Mo(V)_2$ não seria a espécie oxidada durante a diluição da solução em H_2SO_4 10 M.



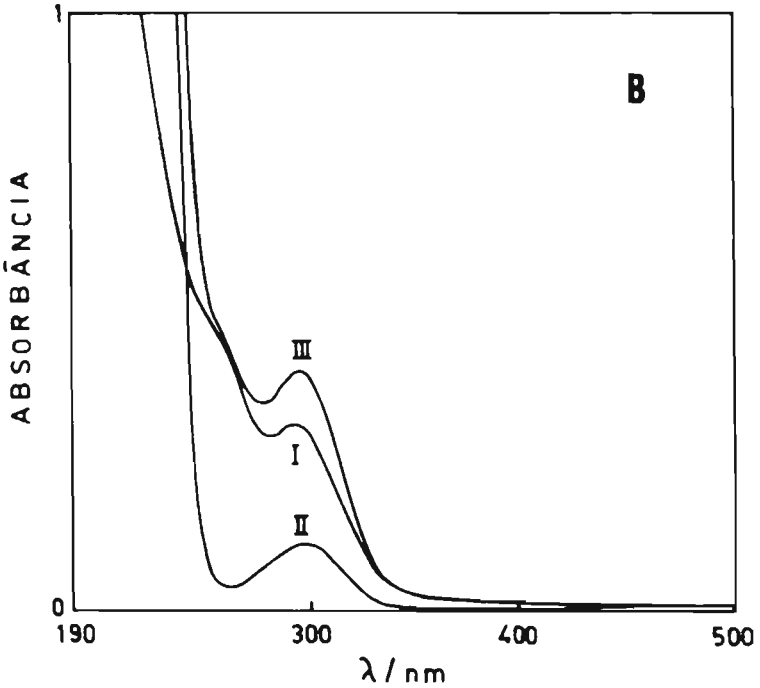


FIGURA 25 - Espectros de: I) $Mo(V)_2$ 1,5 x 10^{-4} M, II) NO_3^- 10 mm e III) NO_3^- 10 mM / $Mo(V)_2$ 1,5 x 10^{-4} M em H_2SO_4 2,0 M em 2 condições: A) adição do $Mo(V)_2$ ao H_2SO_4 2,0 M e B) adição do $Mo(V)_2$ ao H_2SO_4 10 M para posterior diluição (b = 1 cm).

No processo de diluição do H_2SO_4 10 M uma fração do Mo(V) contido na solução está na forma de $Mo(V)_{amarelo}$, enquanto a conversão a $Mo(V)_2$ não é total. Aliando-se este fato à dificuldade para oxidação do $Mo(V)_2$, foi postulada hipótese em que a espécie de Mo(V) a ser oxidada seria o $Mo(V)_{amarelo}$. Os experimentos relatados na Figura 25 foram repetidos, mas utilizou-se uma concentração de H_2SO_4 um pouco maior para estabilizar por mais tempo o $Mo(V)_{amarelo}$. O NO_3^- foi empregado como oxidante. Os espectros obtidos em 3 condições de trabalho são apresentados na Figura 26. A comparação entre as Figuras 26-A e 26-B mostra a oxidação do Mo(V) quando a diluição do H_2SO_4 10 M é realizada e confirma os resultados do estudo em H_2SO_4 2,0 M (Figura 25) onde se concluiu que o NO_3^- não oxida o $Mo(V)_2$. A Figura 26-C apresenta o resultado da adição de NO_3^- à solução que ainda continha a espécie $Mo(V)_{amarelo}$. Observa-se que a absorbância em 296 nm é menor do que a apresentada no espectro da Figura 26-B. Este resultado era esperado pois quando se fez a adição de NO_3^- a solução amarela descoloriu imediatamente, indicando a rápida oxidação da espécie $Mo(V)_{amarelo}$. Pode-se concluir que no processo de diluição do sistema $Mo(V)/H_2SO_4$ 10 M a espécie $Mo(V)_{amarelo}$ (e não $Mo(V)_2$) é oxidada a Mo(VI).

A liberação de calor contribui para a oxidação do Mo(V) ao se diluir o sistema $Mo(V)/H_2SO_4$ 10 M, mas a ausência de formas reduzidas típicas de enxofre ($SO_3^=$, $S^=$, S) eliminaria a hipótese do H_2SO_4 ser o oxidante. Imaginou-se assim que o oxigênio dissolvido na solução poderia reagir com o $Mo(V)_{amarelo}$ formando Mo(VI). A idéia foi testada preliminarmente fazendo-se a diluição da solução $Mo(V)/H_2SO_4$ 10 M na presença e na ausência de oxigênio, mas

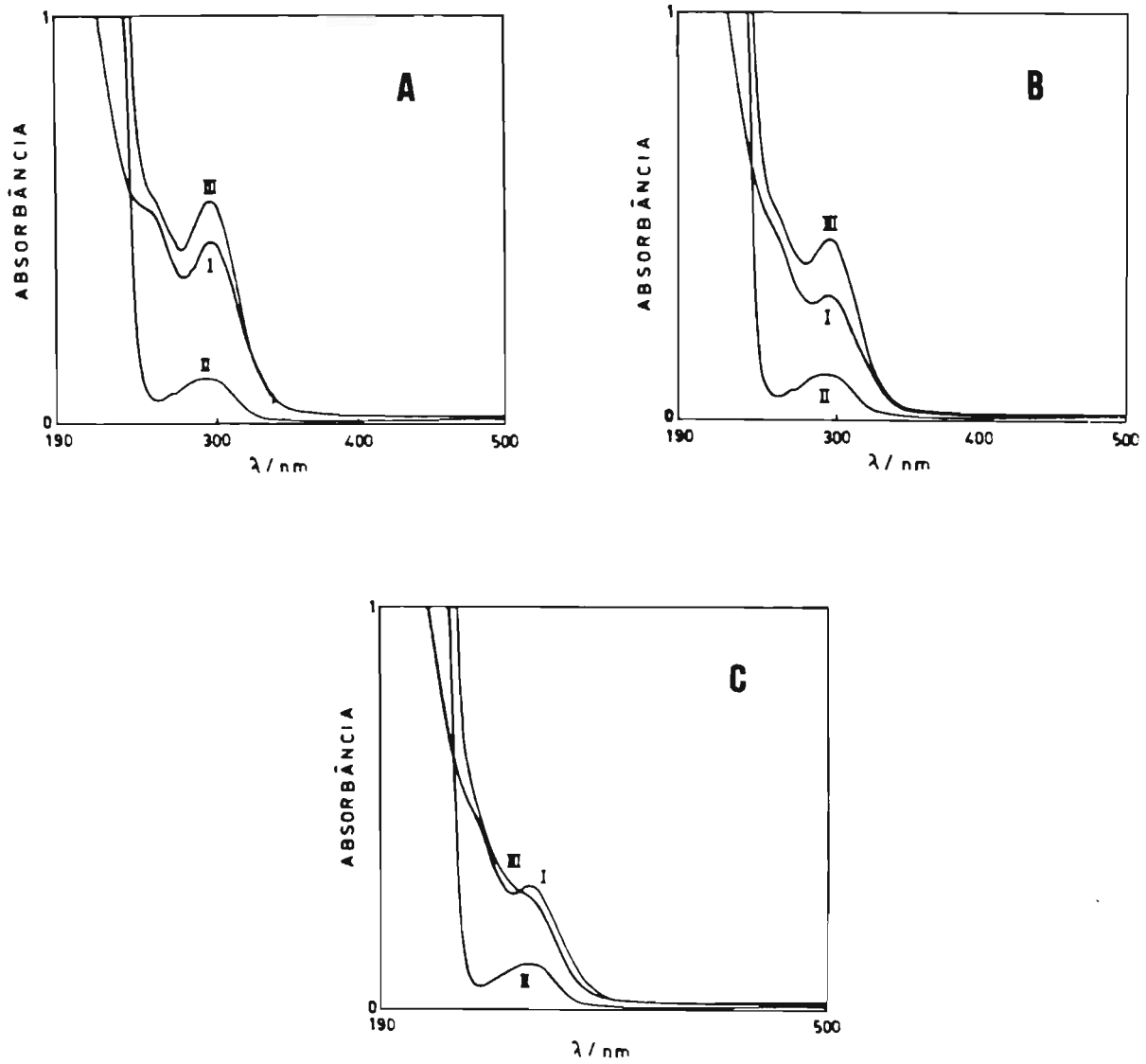


FIGURA 26 - Espectros de I) Mo(V) 1,5 x 10^{-4} M, II) NO_3^- 10 mM, III) NO_3^- 10 mM / Mo(V) 1,5 x 10^{-4} M em H_2SO_4 4,0 M obtidos em 3 condições: A) adição de $Mo(V)_2$ ao H_2SO_4 4,0 M, B) adição do $Mo(V)_2$ ao H_2SO_4 10 M para posterior diluição e C) adição do $Mo(V)_2$ ao H_2SO_4 10 M para posterior diluição mas com adição de NO_3^- à solução ainda amarela. (b = 1 cm)

os espectros obtidos foram similares.

Os problemas relacionados com o processo de oxidação do Mo(V) em H_2SO_4 não constituem parte fundamental na compreensão do processo polarográfico do molibdênio e por esta razão estudos mais aprofundados não foram executados. Parece não haver dúvidas sobre a maior facilidade na oxidação do $Mo(V)_{amarelo}$ em relação ao $Mo(V)_2$ e sobre a oxidação do Mo(V) quando soluções contendo a espécie em H_2SO_4 10 M são diluídas. Estudos visando a determinação do agente oxidante continuam sendo necessários e fazem parte de perspectivas futuras. Estas podem se apoiar em citações da literatura[354] sobre estados de oxidação formal +5 do enxofre em compostos do ácido ditiônico ($H_2S_2O_6$), eventuais produtos de redução do H_2SO_4 na reação com Mo(V) mas não explorados neste trabalho.

IV . ESTUDOS POLAROGRÁFICOS DO MOLIBDÊNIO EM H_2SO_4 0,1 M

IV.1. ESCOLHA DO ELETRÓLITO SUPORTE E CONDIÇÕES DE ACIDEZ NAS QUAIS O Mo(VI) É ELETROATIVO

Em valores de pH acima de 6 o molibdênio (VI) é encontrado na forma do íon tetraédrico $MoO_4^{=}$. Soluções contendo esta espécie são incolores e nessas condições o Mo(VI) não é reduzido no eletrodo gotejante de mercúrio. Há citações na literatura sobre estudos nos quais o Mo(VI) torna-se eletroativo em meio neutro ou ligeiramente ácido após complexação com ácidos carboxílicos (glicólico, málico, lático)[355] ou outros ligantes[356,357], mas a grande maioria dos trabalhos é realizada em meio ácido onde soluções de Mo(VI) apresentam comportamento eletroquímico complexo em virtude das diferentes espécies existentes em solução e àquelas originadas nos processos de eletrodo.

A caracterização das espécies de Mo(VI) formadas durante acidificação constitui-se em trabalho de difícil execução especialmente pelas peculiaridades da química do molibdênio, rica em processos de polimerização e complexação. É sabido que em soluções ligeiramente ácidas espécies contendo 7 ou 8 átomos de molibdênio são preponderantes e os resultados da subseqüente adição de ácido conduzem à ruptura nas ligações das espécies heptâmeras e octâmeras. Formam-se, em meios mais ácidos, dímeros e monômeros e sobre estes há muitas investigações experimentais, inclusive em relação à estrutura. Entretanto, existem interpretações divergentes para o comportamento polarográfico do Mo(VI) devido à dificuldade na associação entre ondas polarográficas e diferentes espécies de

molibdênio.

Estudos eletroquímicos envolvendo o molibdênio têm sido executados em solventes orgânicos[358-361], mas a maior parte dos trabalhos é realizada em meio aquoso utilizando-se ácidos com ânions não oxidantes para evitar complicações relacionadas ao processo catalítico. Tais condições viabilizam o emprego de alguns ácidos como clorídrico, sulfúrico, trifluormetanosulfônico e paratoluenossulfônico. Há restrições em relação ao ácido clorídrico principalmente no que se refere à antecipação da descarga do mercúrio, indesejável por coincidir com a redução do Mo(VI). Ácidos trifluormetanossulfônico e paratoluenossulfônico são os mais recomendados, pois são fortes, não oxidantes e não complexantes segundo os grupos de Anson[120] e Sykes[137]. No presente trabalho empregou-se o ácido sulfúrico; uma resenha do comportamento polarográfico do Mo(VI) numa extensa variedade de ácidos pode ser encontrada na referência 23.

A utilização do ácido sulfúrico como eletrólito suporte deveu-se a duas razões básicas:

1) Apesar de não ser um típico ligante, há estudos que caracterizam processo de complexação do Mo(VI) pelo sulfato principalmente quando o ânion apresenta-se em elevada concentração. No entanto, não constitui objetivo primordial dessa pesquisa a elucidação das estruturas das diferentes espécies de molibdênio participantes do processo polarográfico, mas, principalmente, investigações

sobre a onda que possui comportamento catalítico frente a oxidantes como NO_3^- ou HN_3. Esta aparece em qualquer tipo de ácido, não sendo afetada, portanto, pelo ânion associado ao próton.

2) A aquisição de conhecimento experimental para a melhor compreensão dos fenômenos associados á eletroquímica dos aquo-íons de molibdênio requer uma larga variação na acidez das soluções. Há necessidade de se trabalhar em valores elevados de acidez quando se deseja inibir processos de dimerização ou estabilizar espécies como $Mo(V)_{amarelo}$ em H_2SO_4 9,0 M. O emprego dos ácidos orgânicos fica inviabilizado por razões de indisponibilidade, sendo este outro fator determinante para utilização do ácido sulfúrico como eletrólito suporte e mantenedor da acidez das soluções.

Nos estudos em que se almeja determinar constantes de estabilidade de espécies em equilíbrio, um dos fatores a destacar é a manutenção da força iônica num valor constante para minimizar as variações nos coeficientes de atividade; as constantes assim obtidas são ditas condicionais pois referem-se a uma determinada condição do meio e não possuem significado termodinâmico. No presente trabalho não se controlou a força iônica pois a variação da acidez da solução visou a criação de

condições para maior estabilização de determinadas espécies de molibdênio, embora haja na literatura estudos sobre a influência da força iônica na cinética de redução do Mo(VI)[362,363]. Soma-se ainda o fato de ser impossível manter a força iônica com sais de sulfato em concentrações tão elevadas quanto as que se empregou em H_2SO_4.

IV.2. POLAROGRAFIA DO Mo(VI) EM H_2SO_4 0,1 M E PRESENÇA DE PROCESSO CATALÍTICO COM NO_3^-

O polarograma do Mo(VI) 4×10^{-4} M em H_2SO_4 0,1 M apresenta de 3 ondas, as quais possibilitam uma variedade de pesquisas nos campos da adsorção, processos catalíticos e reações químicas paralelas a processos eletródicos. Nessa acidez, molibdênio em concentrações da ordem de 10^{-9} M adsorve de tal maneira no eletrodo de mercúrio que a primeira onda de redução não aparece devido à formação de filme bloqueador aparecendo somente duas ondas. Na presença de íons oxidantes a segunda onda tem sua altura exacerbada em razão de ciclo catalítico. Há 30 anos, Kolthoff e Hodara[116] supuseram que a terceira onda era originada por uma espécie formada às custas de um processo de dimerização ocorrido na interface eletrodo/solução.

Um polarograma do Mo(VI) 4×10^{-4} M em H_2SO_4 0,1 M é apresentado na Figura 27, onde pode-se observar as 3 ondas já relatadas. Estas aparecem de maneira bem nítida e são devidas à redução de espécies de molibdênio fundamentais para a compreensão do seu comportamento eletroquímico*. Uma visualização rápida não permite a detecção de ligeira distorção na primeira onda

---

* Objetivando maior simplicidade e compreensão do texto será utilizada a nomenclatura empregada na referência 116 de forma que as 3 ondas polarográficas correspondam às denominações A1, B1 e B2 (para Kolthoff e Hodara, ondas do tipo A significam redução de espécies de Mo(VI) e ondas do tipo B redução de espécies de Mo(V), não sendo necessariamente esta a relação assumida).

polarográfica, mas com o emprego de recursos computacionais pode-se caracterizar um desdobramento desta onda provavelmente devido à redução de uma outra espécie de Mo(VI) presente em solução. Para os objetivos desse trabalho a primeira onda polarográfica (A1) será caracterizada como a redução de somente uma espécie de Mo(VI) a fim de que se possa dar maior relevância a outras espécies de molibdênio envolvidas nos processos de redução. Conforme já se relatou há problemas com adsorção, mas estes serão tratados em capítulo à parte. O trabalho com soluções de concentrações inferiores a 10^{-3} M diminui praticamente a zero os problemas relacionados à adsorção no sistema $Mo(VI)/H_2SO_4$.

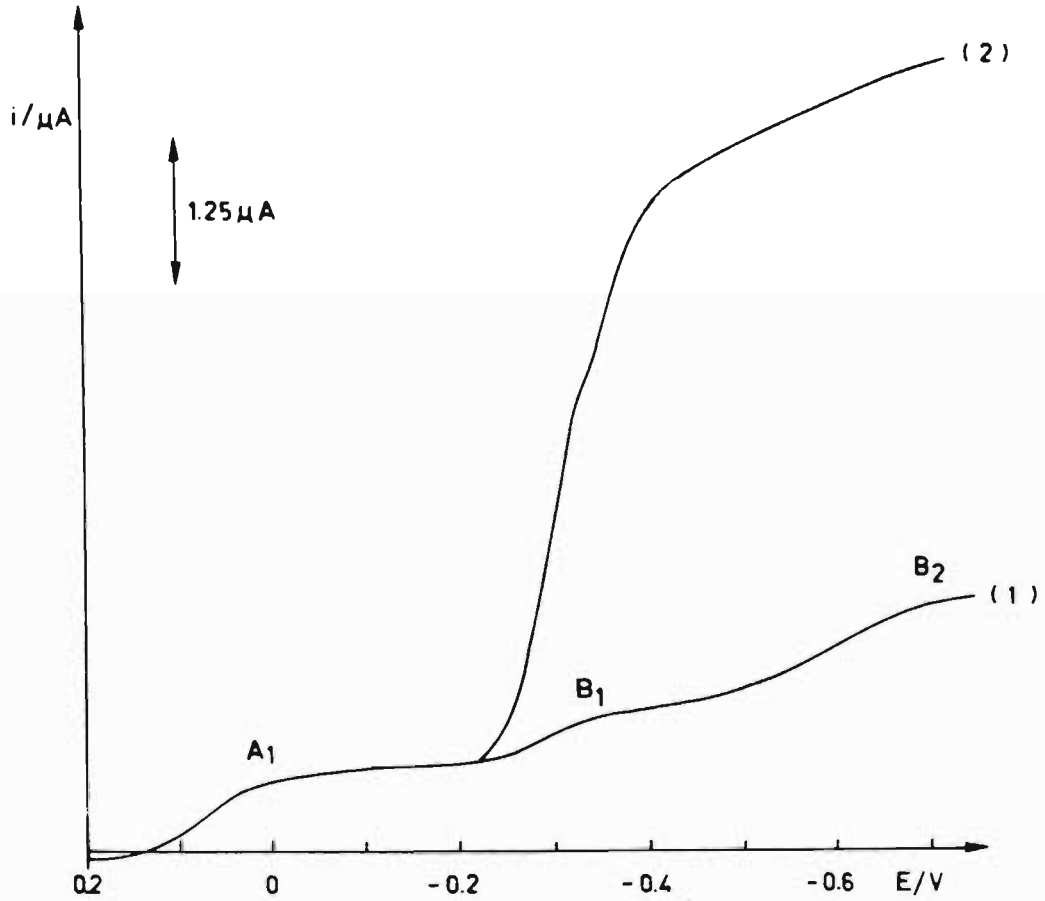


FIGURA 27 - Polarogramas do Mo(VI) 4 x 10^{-4} M em H_2SO_4 0,1 M (1) e após adição de NO_3^- 10 mM (2) (tg = 2,0 s).

Em H_2SO_4 0,1 M a segunda onda polarográfica (B1) aparece em potencial próximo a -0,3 V e após adição de oxidantes como o nitrato tem sua altura bastante aumentada. A explicação para o exacerbamento baseia-se num ciclo catalítico onde a espécie formada na redução eletroquímica é quimicamente oxidada nas vizinhanças do eletrodo pelo nitrato, regenerando a espécie de molibdênio que dá origem à onda polarográfica. Extensas publicações já foram devotadas à natureza da espécie que origina a segunda onda polarográfica, bem como ao seu produto de redução, sendo este um dos dilemas da eletroquímica do molibdênio.

No início da década de 60, Kolthoff e Hodara[116] publicaram um extenso trabalho sobre a polarografia do Mo(VI) em H_2SO_4, variando diversos parâmetros experimentais como concentração de metal, acidez e altura da coluna de mercúrio. Segundo os autores, um polarograma do Mo(VI) nas condições citadas na Figura 27 é resultado da redução de Mo(VI) a Mo(V) e posterior redução do Mo(V) a Mo(III) originando a segunda onda. Devido a um processo de condensação do Mo(V) gerado eletroquimicamente na gota de mercúrio, formar-se-ia uma espécie de Mo(V) que ao se reduzir em potenciais mais negativos produziria a terceira onda polarográfica (B2).

IV.3. POLAROGRAFIA DO Mo(V) DIMÉRICO E ELUCIDAÇÃO DA 3ª ONDA

A extraordinária intuição de Kolthoff e Hodara[116] ao proporem um mecanismo para o aparecimento da 3ª onda polarográfica em soluções de Mo(VI)/H_2SO_4 0,1 M teve suporte experimental em 1973 quando Ardon e Pernick[242] sintetizaram e caracterizaram uma espécie dimérica de Mo(V), o $Mo(V)_2$, já citado no Capítulo III.

O polarograma dessa espécie, $Mo(V)_2$, sintetizada via reação do Mo(VI) com Hg em HCl 2 M apresenta onda polarográfica com potencial de meia-onda coincidente com o da 3ª onda do Mo(VI) em H_2SO_4 0,1 M. Esta 3ª onda do Mo(VI) seria, portanto, resultado da redução da espécie $Mo(V)_2$ formada às custas de reação química de condensação envolvendo uma espécie de Mo(V) gerada eletroquimicamente em potenciais mais positivos. A Figura 28 mostra os polarogramas do Mo(VI) e do $Mo(V)_2$ nas mesmas condições de acidez; o polarograma do $Mo(V)_2$ foi registrado a partir de 0 V, pois em regiões de potencial mais positivas ocorre oxidação do mercúrio antecipada pelo cloreto presente na solução de $Mo(V)_2$ por ocasião de sua preparação em presença de HCl.

A análise de mecanismos polarográficos envolvendo competição entre reações de dimerização e transferência de elétrons via eletrodo tem recebido grande importância e merecido tratamento matemático rigoroso[364], havendo inclusive propostas para avaliação experimental de constantes de

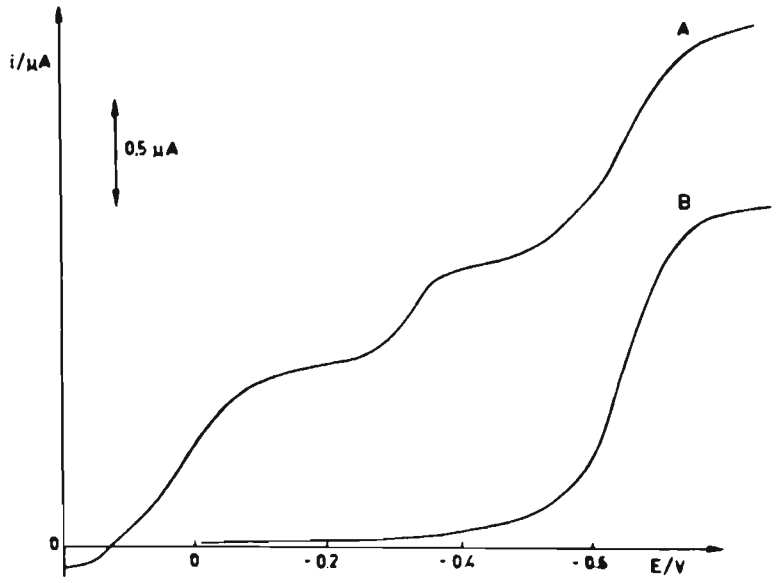


FIGURA 28 - Polarogramas do Mo(VI) 4 x 10^{-4} M (A) e $Mo(V)_2$ 2 x 10^{-4} M (B) em H_2SO_4 0,1 M (tg = 1,5 s).

velocidade para dimerização de intermediários formados durante eletrólise a potencial controlado[365]. Yokoi et al.[253] determinaram a constante de velocidade da reação química onde se forma o $Mo(V)_2$ e obtiveram o valor de 2,79 x 10^2 M^{-1} s^{-1} utilizando voltametria cíclica. Os autores trabalharam em H_2SO_4 0,1 M e supuseram que o $Mo(V)_2$ é proveniente da dimerização de uma espécie monomérica de Mo(V). A mesma hipótese foi adotada por Anson e Paffett[251] que utilizando método cronocoulométrico encontraram um valor de 10^3 $M^{-1}s^{-1}$ para a constante de dimerização em ácido trifluormetanossulfônico 2 M. A contradição entre os

dois resultados é significativa principalmente se for levado em consideração o fato de que para Mo(V) em meio ácido a extensão da dimerização é menor (vide Capítulo V.1).

O processo de formação da espécie $Mo(V)_2$ na interface eletrodo/solução é influenciado por fatores experimentais como tempo de gotejamento, acidez, concentração de molibdênio e temperatura; alguns destes serão comentados no Capítulo IV.5. A presença de algum ânion com forte poder de complexação poderia eventualmente reduzir a quantidade de Mo(V) que dimeriza, mas é improvável que o sulfato exerça este papel a ponto de justificar as discrepâncias obtidas nos trabalhos dos grupos de Yokoi e Anson.

IV.4. HIPÓTESES SOBRE ONDAS POLAROGRÁFICAS DO Mo(VI) EM H_2SO_4 0,1 M

No Capítulo I.5 foram apresentadas as principais propostas explicativas para o surgimento da onda polarográfica em que aparece processo catalítico; em H_2SO_4 0,1 M esta corresponde à 2ª onda polarográfica (Figura 27). Na literatura não há questionamentos sobre as espécies de molibdênio participantes na 1ª e 3ª ondas polarográficas em H_2SO_4 0,1 M, ocorrendo tais processos da seguinte maneira:

$$Mo(VI) + e^- \rightleftharpoons Mo(V) \qquad (1^a \text{ onda, A1}) \qquad (20)$$

$$Mo(V)_2 + 4e^- \rightleftharpoons Mo(III)_2 \qquad (3^a \text{ onda, B2}) \qquad (21)$$

Nas equações acima, Mo(V) corresponde a uma espécie extremamente lábil, precursora do $Mo(V)_2$, enquanto $Mo(III)_2$ é a espécie caracterizada no Capítulo III.1 com espectro mostrado na Figura 13 e apresentada na equação 21 como provável produto de redução do $Mo(V)_2$.

As dúvidas concernentes à polarografia do sistema Mo(VI)/H_2SO_4 0,1 M relacionam-se à espécie que dá origem à 2ª onda polarográfica (B1) e ao seu produto de redução, muito reativo na presença de oxidantes. Neste Capítulo IV, não se pretende discutir a natureza da espécie formada durante o processo correspondente à onda B1; é objetivo maior apresentar, de modo detalhado, os

modelos propostos para o aparecimetno da onda polarográfica e com base em dados experimentais formular uma hipótese sobre a natureza da espécie responsável pelo processo de redução (onda B1).

Dentre as teorias mais antigas relacionadas à espécie de molibdênio precursora da onda polarográfica B1, destacam-se as de Kolthoff e Hodara[116] e de Rechnitz e Wittick[117]. Trabalhando em ácido sulfúrico, Kolthoff e Hodara postularam que o Mo(V) formado às custas da redução do Mo(VI) seria reduzido num processo subseqüente. Rechnitz assumiu um equilíbrio lento entre duas formas de Mo(VI) presentes em solução de HCl para explicar as duas primeiras ondas polarográficas A1 e B1. Apesar de alguns estudos não terem sido feitos em ácido sulfúrico, a polêmica relacionada com a onda polarográfica B1 geralmente envolveu a redução de Mo(VI) ou de Mo(V). Nesse contexto os grupos de Souchay[108] e Himeno[111] são adeptos da proposta de que o Mo(V) é a espécie responsável pela onda polarográfica, enquanto os grupos de Anson[120] e Yokoi[121] adotam as idéias de Rechnitz (redução de Mo(VI)).

Numa publicação posterior ao primeiro trabalho[111], Himeno e Saito[124] criticaram a hipótese de Yokoi et al.[121] com o argumento de que para concentrações de molibdênio inferiores a 8 x 10^{-5} M ou tempos de gotejamento menores que 0,5 s havia desaparecimento da 3ª onda polarográfica. A argumentação é inconsistente, pois nas condições citadas o processo de dimerização é realmente desfavorecido, implicando na menor formação de $Mo(V)_2$ e diminuição da 3ª onda; entretanto, em nenhum aspecto contradiz

a hipótese de que é o Mo(VI) a espécie responsavel pela onda B1.

O suporte experimental no qual os grupos de Anson e Yokoi se apoiaram diz respeito a conclusões oriundas de estudo coulométrico. A coulometria realizada em ácidos trifluormetanossulfônico e sulfúrico indica processo de redução envolvendo 1 elétron fixando-se o potencial nos patamares tanto da 1ª como da 2ª onda. As soluções resultantes apresentaram espectro característico do $Mo(V)_2$, sugerindo que as espécies de Mo(V) formadas durante a redução eletroquímica passam por transformação química no tempo relativamente longo da eletrólise conduzindo a espécie dimérica. O significado mais provável para o valor de n = 1 encontrado pelos autores fixando o potencial nos dois patamares refere-se a duas espécies de Mo(VI) em equilíbrio lento o suficiente para não ser deslocado na escala de tempo da técnica polarográfica, mas passível de perturbação durante o experimento coulométrico.

Um esquema resumido das propostas divergentes assumida pelos grupos de Yokoi e Himeno é apresentado a seguir. A discussão destes modelos fundamentada em experimentos realizados é feita no item IV.7.

modelo de Himeno[111]

$$\begin{cases} Mo(VI) + e^- \rightleftharpoons Mo(V) & A1 \\ \boxed{Mo(V) + 2\,e^- \rightleftharpoons Mo(III) \quad B1} \\ 2\,Mo(V) \rightleftharpoons Mo(V)_2 \\ Mo(V)_2 + 4\,e^- \rightleftharpoons Mo(III)_2 & B2 \end{cases}$$

modelo de Yokoi[121]

$$\begin{cases} Mo(VI)_A \rightleftharpoons Mo(VI)_B \quad \text{(lento)} \\ Mo(VI)_A + e^- \rightleftharpoons Mo(V) \qquad A1 \\ \boxed{Mo(VI)_B + e^- \rightleftharpoons Mo(V) \qquad B1} \\ 2\ Mo(V) \rightleftharpoons Mo(V)_2 \\ Mo(V)_2 + 4\ e^- \rightleftharpoons Mo(III)_2 \qquad B2 \end{cases}$$

IV.5. ESTUDOS SOBRE A VARIAÇÃO DE ALGUNS PARÂMETROS NA POLAROGRAFIA DO Mo(VI)

IV.5.1. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Mo(VI)

O estudo da dependência das alturas das ondas em função da variação da concentração de Mo(VI) em H_2SO_4 0,1 M foi realizado numa faixa de $4 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-4}$ M. As correntes foram medidas em relação aos 3 processos de redução caracterizados pelas ondas polarográficas A1, B1 e B2 e os resultados estão apresentados na Figura 29.

O crescimento exponencial da 3ª onda (B2) à medida que aumenta-se a concentração de Mo(VI) é reflexo do processo de dimerização estar favorecido nestas condições. O modelo de Yokoi explica satisfatoriamente tal comportamento na medida em que assume a transformação química do Mo(V) formado nos dois primeiros processos de redução. Há questionamentos em relação à 1ª e 2ª ondas, resultantes da redução de duas formas de Mo(VI) em equilíbrio na solução conforme propõe o autor. Sendo válido este modelo, a cada concentração total de Mo(VI) o equilíbrio estaria posicionado numa diferente condição a qual poderia influir na razão de concentrações entre as duas formas de Mo(VI). A dependência das ondas A1 e B1 em função da concentração de Mo(VI) não deveria corresponder aos perfis apresentados na Figura 29, onde se observa dependência linear para a

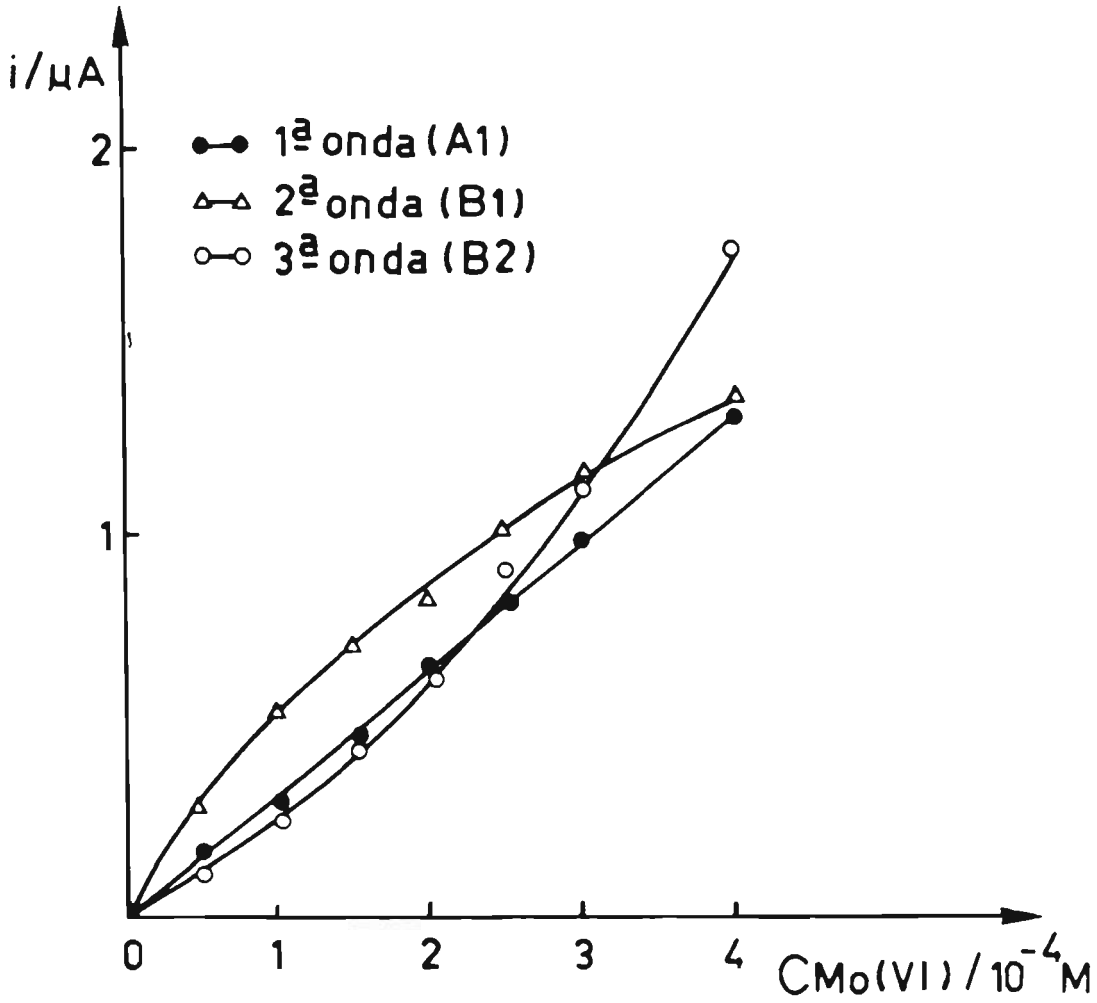


FIGURA 29 - Gráfico da dependência das alturas das 3 ondas polarográficas no sistema Mo(VI)/H_2SO_4 0,1 M em função da concentração de Mo(VI) (tg = 3,0 s).

primeira onda e crescimento assintótico para a segunda onda. Adotando-se o modelo de Yokoi deveriam ser obtidas duas retas se a relação entre as concentrações das duas formas de Mo(VI) se mantivesse constante ou duas curvas, uma com crescimento exponencial e outra com perfil de isoterma no

caso de haver variação na razão de concentrações das duas espécies.

Segundo a ótica do grupo de Himeno, a explicação para os resultados obtidos no experimento torna-se mais simples, pois deve-se considerar a 1ª onda como resultado da redução de uma única espécie de Mo(VI), formando-se ao longo desse processo uma espécie de Mo(V). Dependendo da concentração do Mo(V) na interface eletrodo/solução (função da concentração do Mo(VI) em solução), dois processos podem ocorrer: a redução dessa espécie em potenciais mais negativos dando origem à 2ª onda ou dimerização com formação de $Mo(V)_2$. Uma vez que o processo de dimerização é favorecido em concentrações maiores de Mo(V) (cinética de segunda ordem), justifica-se a maior formação da espécie $Mo(V)_2$ em concentrações mais elevadas do Mo(VI) com conseqüente diminuição na taxa de crescimento da 2ª onda e aumento da 3ª onda.

IV.5.2. VARIAÇÃO DO TEMPO DE GOTEJAMENTO

A influência do tempo de gotejamento (tg) sobre as 3 ondas foi analisada utilizando-se solução de Mo(VI) 4×10^{-4} M em H_2SO_4 0,1 M; os polarogramas foram registrados no modo TAST com destacador automático de gotas e a variação na altura das ondas está apresentada na Figura 30.

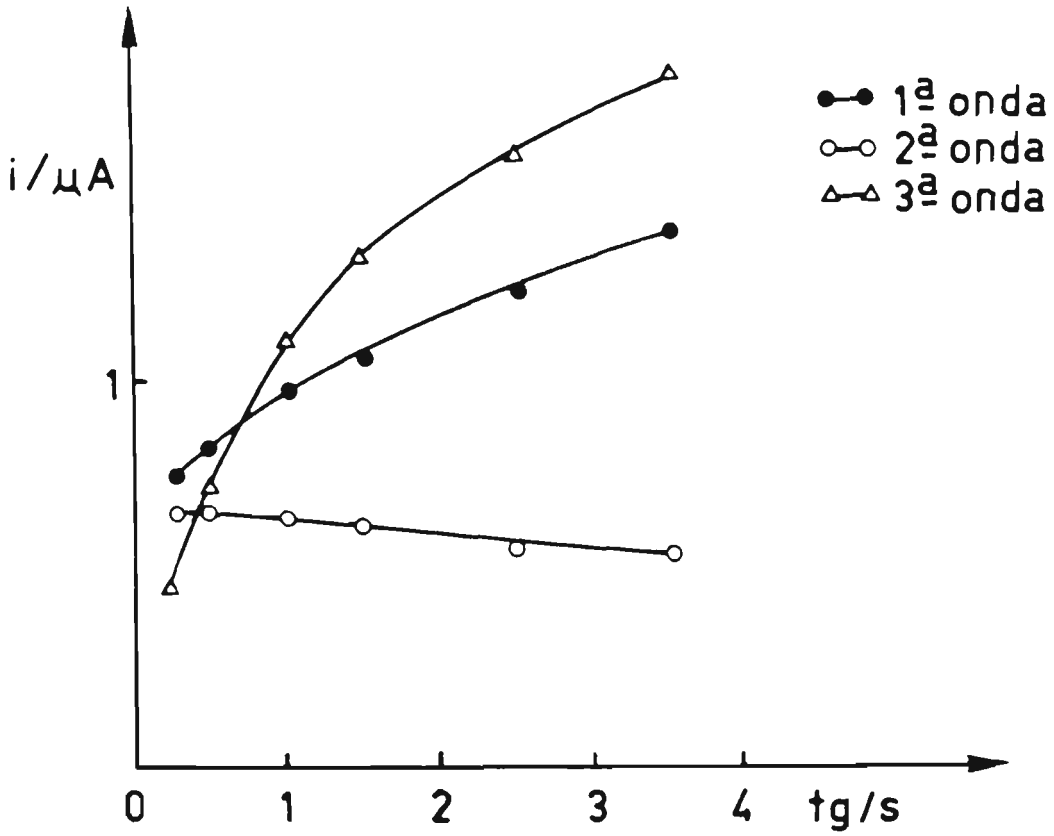


FIGURA 30 - Gráfico da dependência da altura das 3 ondas polarográficas no sistema Mo(VI) 4 X 10^{-4} M/H_2SO_4 0,1 M em função do tempo de gotejamento (tg).

A variação da corrente correspondente à 1ª onda deve-se exclusivamente à diminuição do tempo de gotejamento, ao passo que para a 3ª onda soma-se a este fator uma menor porcentagem de dimerização, razão pela qual a 3ª onda tem sua altura diminuída de modo mais intenso que a 1ª onda. O aumento da altura da 2ª onda ao diminuir-se o tempo de gotejamento não encontra suporte na hipótese de Yokoi, pois se houvesse outra forma de Mo(VI) em solução

teria sido obtido um perfil semelhante ao apresentado pela 1ª onda. O fato pode ser compreendido utilizando o modelo de Himeno no qual a espécie responsável pela 2ª onda (Mo(V)) é formada em razão da redução do Mo(VI), sendo, portanto, gerada na interface eletrodo/solução. A análise da dependência da altura da 2ª onda ao diminuir-se o tempo de gotejamento deve levar em conta dois fatores que se contrapõem: se de um lado a corrente de difusão deveria diminuir em função do tempo, há que se considerar a ocorrência em menor extensão do fenômeno de dimerização resultando em maior concentração da espécie Mo(V), precursora do $Mo(V)_2$. O saldo entre a diminuição da corrente de difusão e a diminuição da dimerização (causando um maior aumento da 2ª onda) é visualizado na Figura 30 nos dados referentes à 2ª onda, concluindo-se que prevalece o efeito de inibição da etapa química de condensação.

IV.5.3. VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

A utilização de baixas temperaturas em experimentos eletroquímicos foi recentemente comentada por Bond e colaboradores[366], justificando-se seu emprego nos estudos sobre mecanismos de reações. Dentro desta linha, propôs-se experimento onde variou-se a temperatura das soluções trabalhando-se com o sistema Mo(VI) 2,5 x 10^{-4} M/H_2SO_4 0,1 M e tempo de gotejamento de 4,0 s. A observação da Figura 31, na qual apresentam-se os polarogramas obtidos em diversas temperaturas, permite concluir que

a onda de redução do $Mo(V)_2$ (3ª onda, B2) tende a desaparecer em temperaturas mais baixas, enquanto a 2ª onda tem sua altura praticamente invariada. O fenômeno é explicado por uma diminuição da velocidade do processo químico associado à transferência heterogênea de elétrons quando se diminui a temperatura das soluções, implicando em menor formação de $Mo(V)_2$ às custas do Mo(V) gerado via Mo(VI). As idéias de Himeno são reforçadas com esses resultados na medida em que há concordância entre teoria e prática. Entretanto, o experimento não é suficiente para invalidar a hipótese de Yokoi, pois a temperatura poderia afetar o eventual equilíbrio entre as duas formas de Mo(VI) em solução de maneira a se obter os polarogramas da Figura 31.

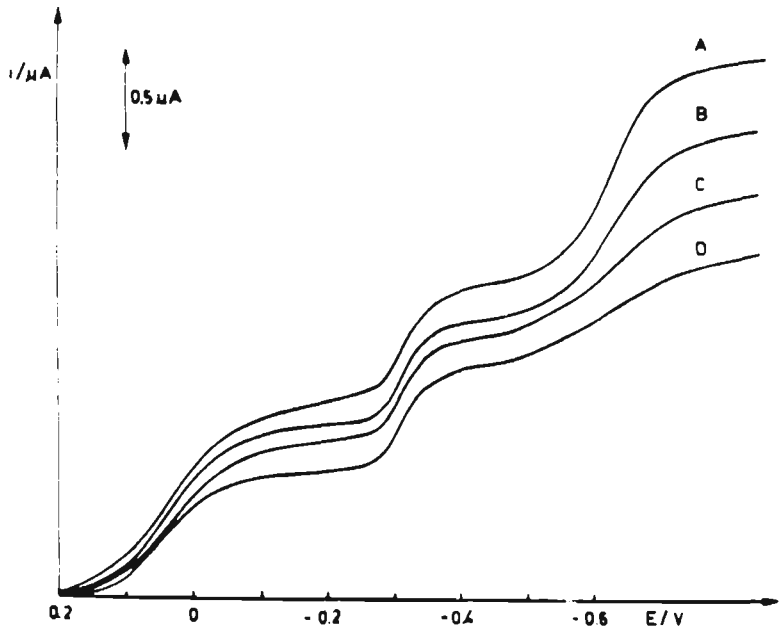


FIGURA 31 - Polarogramas de solução de Mo(VI) $2,5 \times 10^{-4}$ M / H_2SO_4 0,1 M em diferentes temperaturas: A) 35°C, B) 25°C, C) 15°C, D) 10°C. Tempo de gotejamento = 4,0 s, modo TAST.

IV.6. ESTUDOS COULOMÉTRICOS A POTENCIAL CONTROLADO

A coulometria a potencial controlado foi empregada como técnica analítica para determinação do número de elétrons envolvidos nas diferentes etapas do processo polarográfico do molibdênio. A determinação da quantidade de material eletrolisado fundamenta-se na utilização das leis de Faraday em função da carga transferida no decorrer do experimento. O parâmetro macroscópico utilizado para o monitoramento da concentração foi a intensidade de corrente.

Na Figura 32 apresenta-se um polarograma de solução de Mo(VI) $4,0 \times 10^{-4}$ M em H_2SO_4 0,1 M. A aplicação do potencial foi feita em -0,20 V, correspondendo ao patamar do primeiro processo de redução (onda A1). Os demais polarogramas foram registrados após a passagem de determinadas quantidades de carga a fim de se obterem dados para a construção de gráfico de corrente para a 1ª onda (A1) em função da carga. Sendo esta corrente diretamente proporcional à concentração de Mo(VI) remanescente na solução, obtém-se uma reta cuja extrapolação para corrente igual a zero possibilita a determinação da carga que seria necessária para eletrolisar por completo a espécie de interesse. O gráfico inserido na Figura 32 indica um valor de aproximadamente 1,0 C para redução completa da espécie que origina a 1ª onda. A determinação do valor do número de elétrons transferidos neste processo envolve o numero de mols de Mo(VI); trabalhando-se com 25 ml, o número de mols é 25×10^{-3} l $\times$ $4,0 \times 10^{-4}$ mol/l = $1,0 \times 10^{-5}$ mols de Mo(VI). Com o

auxílio da lei de Faraday determina-se n:

$$1 \text{ mol de } e^- \text{ ——— } 9{,}65 \times 10^4 \text{ C}$$

$$x \text{ ——— } 1{,}0 \text{ C}$$

$x = 1{,}0 \times 10^{-5}$ mols de e^- (transferidos na etapa eletroquímica)

A comparação entre o número de mols de Mo(VI) em solução ($1{,}0 \times 10^{-5}$ mols) e o número de elétrons transferidos ($1{,}0 \times 10^{-5}$ mols de e^-) permite a conclusão de que na 1ª onda n = 1, confirmando outros estudos coulométricos[367] e ratificando as diversas idéias de que neste caso ocorre a redução do Mo(VI) a Mo(V).

A análise dos polarogramas da Figura 32 leva à conclusão de que a altura da 1ª e 2ª ondas tende a diminuir à medida que se processa a coulometria, mas o mesmo não acontece com a 3ª onda, que inclusive tende a aumentar. O fato se prende à formação de $Mo(V)_2$ durante a coulometria, como conseqüência da transformação química pela qual passa a espécie de Mo(V) produzida na 1ª onda. A coulometria exaustiva de uma solução de Mo(VI) nas condições apresentadas na Figura 32 conduz no final a uma solução de $Mo(V)_2$, cujo espectro apresenta picos em 296 e 254 nm, característicos desta espécie. A Figura 33 apresenta o polarograma da solução de Mo(VI) não eletrolisada, bem como da solução resultante da coulometria

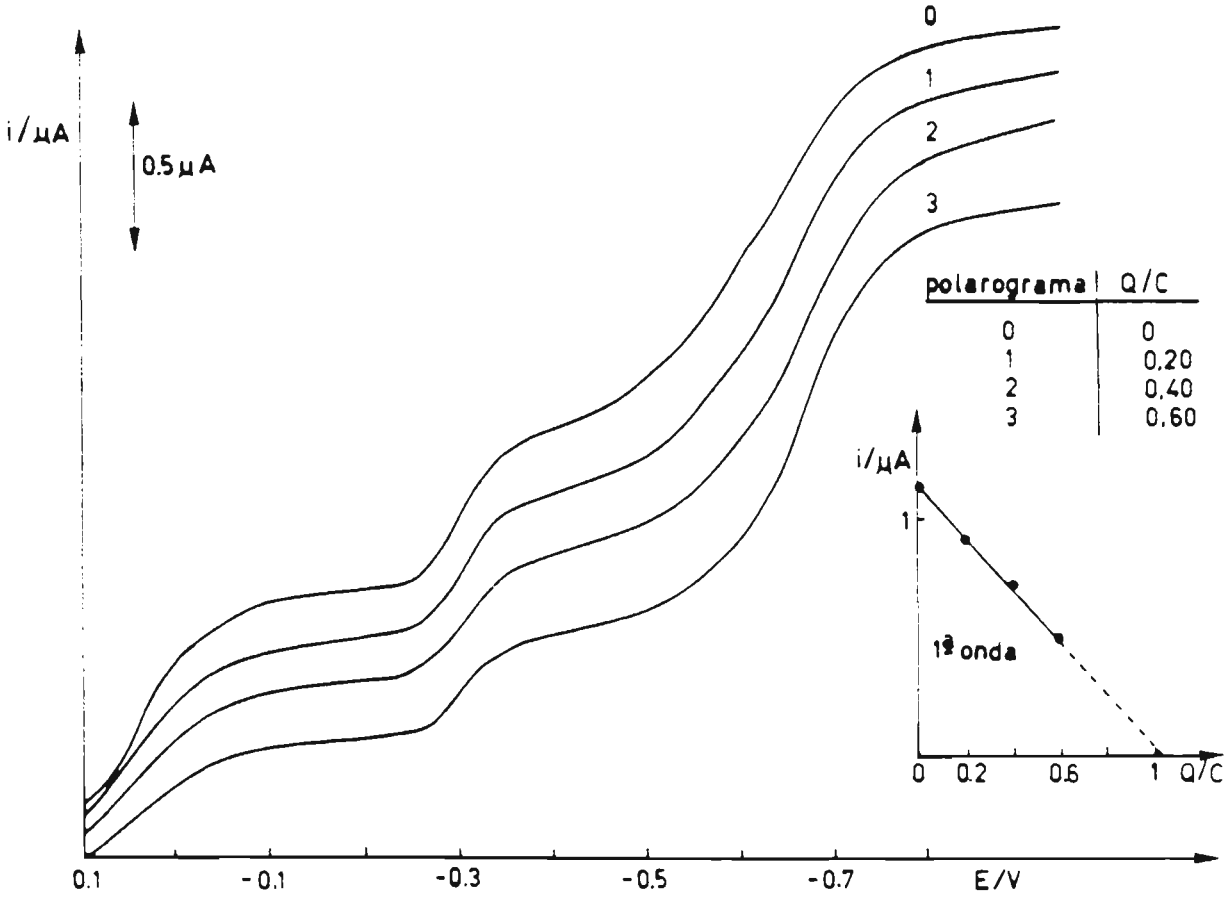


FIGURA 32 - Polarogramas de 25 ml de solução de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M / H_2SO_4 0,1 M em diferentes estágios da coulometria com potencial fixo em -0,20 V (tg = 3,0 s).

exaustiva. A solução eletrolisada apresenta onda de redução do $Mo(V)_2$ a $Mo(III)_2$ no potencial correspondente à 3ª onda (B2) da solução de Mo(VI) não eletrolisada. Apresenta, ainda, presença de processo anódico com $E_{1/2}$ = +0,10 V indicando a oxidação do $Mo(V)_2$ a Mo(VI). Ressalte-se que o processo anódico só foi observado quando a solução de $Mo(V)_2$ foi gerada coulometricamente na ausência de ions Cl^-. Por ocasião do preparo do $Mo(V)_2$ à custa da redução do Mo(VI) com mercúrio em HCl 2 M, não foi possível observar a onda anódica

devido a interferência da oxidação do mercúrio em presença de Cl^-. A coulometria exaustiva forneceu a carga envolvida no experimento obtendo-se o valor de 1,0 C (mesmo valor obtido na extrapolação gráfica).

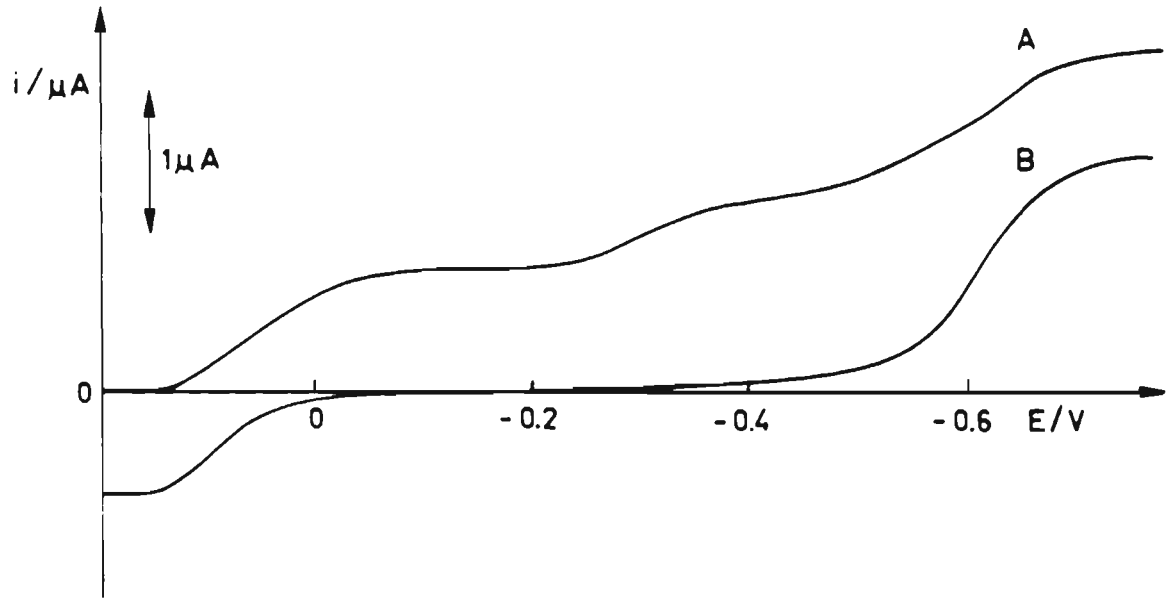


FIGURA 33 - Polarogramas de 25 ml de solução de Mo(VI) 4,0 x 10^{-4} M/ H_2SO_4 0,1 M (A) e da solução resultante de coulometria exaustiva em -0,20 V (B). Q = 1,0 C. (tg = 3,0 s).

Uma vez realizada a coulometria no patamar da 1ª onda, procedeu-se à aplicação de potencial constante na região do patamar da 2ª onda, B1, (-0,40 V) em solução de Mo(VI). Adotou-se a mesma metodologia onde a análise do gráfico obtido na coulometria

incompleta e o valor encontrado na coulometria exaustiva indicaram a mesma carga de 1,0 C envolvida na eletrólise do material. A coulometria exaustiva forneceu solução de $Mo(V)_2$ a exemplo do obtido quando se fixou o potencial em -0,20 V. O volume e a concentração da solução de Mo(VI) foram os mesmos do estudo anterior, levando à conclusão do envolvimento de 1 elétron no processo global concernente à 1ª e 2ª ondas.

Os dados obtidos nos estudos coulométricos confirmam as idéias de Yokoi[121] e Anson[120] no sentido de haver duas espécies de Mo(VI) em solução responsáveis pelas duas primeiras ondas polarográficas. A explicação para o valor de n = 1 ao se fazer a coulometria com potencial fixado no patamar da 1ª onda baseia-se na suposição de que o equilíbrio entre as duas formas de Mo(VI) pode ser deslocado no sentido da formação da espécie responsável pela onda A1 na escala de tempo do experimento coulométrico, tipicamente de 30-60 minutos. O deslocamento não seria possível durante a vida da gota, razão pela qual aparecem as duas ondas polarográficas.

Os resultados da coulometria com potencial fixado no patamar da 2ª onda são incompatíveis com a proposta de Himeno porque deveria ser obtido um valor de n > 1, representando os processos de redução do Mo(VI) e da fração do Mo(V) que não dimerizou.

A solução de $Mo(V)_2$ obtida após coulometria do Mo(VI) foi utilizada no estudo coulométrico fixando o potencial em -0,80 V, patamar da 3ª onda (B2) de redução da espécie $Mo(V)_2$. Na redução do Mo(VI) a Mo(V) foi gasto 1,0 C e na redução total da espécie $Mo(V)_2$ a carga relacionada ao processo foi de 2,0 C. A

solução resultante apresentou o espectro da espécie $Mo(III)_2$, caracterizado pelo pico em 360 nm e polarograma com ondas anódicas em razão de processos de oxidação que serão discutidos em capítulos posteriores.

A determinação do número de elétrons relacionado com a etapa de redução do $Mo(V)_2$ a $Mo(III)_2$ foi efetuada considerando-se que a solução oriunda da coulometria exaustiva do Mo(VI) ($4,0 \times 10^{-4}$ M) continha a espécie $Mo(V)_2$ na concentração de $2,0 \times 10^{-4}$ M. Sendo o volume igual a 25 ml, o número de mols em $Mo(V)_2$ era 5×10^{-6} mols. A lei de Faraday permite estabelecer a seguinte relação:

$$1 \text{ mol de } e^- \text{ ——— } 9,65 \times 10^5 \text{ C}$$

$$x \text{ ——— } 2,0 \text{ C}$$

$x = 2,1 \times 10^{-5}$ mols de e^- (transferidos na etapa eletroquímica)

Supondo-se que os $2,1 \times 10^{-5}$ mols de elétrons foram totalmente consumidos por 5×10^{-6} mols de $Mo(V)_2$, conclui-se que no processo eletroquímico há transferência de 4 mols de elétrons por mol de $Mo(V)_2$, confirmando a redução a $Mo(III)_2$ segundo a equação abaixo.

$$Mo(V)_2 + 4\,e^- \rightleftharpoons Mo(III)_2 \qquad (22)$$

Utilizando as estruturas propostas para o $Mo(V)_2$ e para o $Mo(III)_2$ obtém-se a equação 23 como representação da redução da

espécie dimérica de molibdênio (V).

$$Mo_2O_4^{2+} + 6\ H^+ + 4\ e^- \rightleftharpoons Mo_2(OH)_2^{4+} + 2\ H_2O \qquad (23)$$

IV.7. DISCUSSÃO

Nos diversos estudos efetuados sobre as três ondas polarográficas de soluções de Mo(VI) em H_2SO_4 0,1 M confirmaram-se os resultados sobre a redução do Mo(VI) envolvendo 1 elétron na onda A1 e da redução do $Mo(V)_2$ conduzindo a $Mo(III)_2$ na onda B2. As observações da coulometria poderiam levar à conclusão de que as duas primeiras ondas fossem devidas a duas diferentes espécies de Mo(VI) em equilíbrio na solução, resultando na redução de Mo(VI) a Mo(V) e confirmando as expectativas de Yokoi. Nos estudos polarográficos, variando-se o tempo de gotejamento, verificou-se que a 2ª onda em H_2SO_4 0,1 M é devida à redução de uma espécie de Mo(V) proveniente da redução do Mo(VI); sendo assim, uma maneira provável de explicar a observação experimental de que a coulometria no patamar da 2ª onda conduz a n = 1 consiste na suposição de interação química entre a espécie proveniente da redução do Mo(V) (Mo(IV) ou Mo(III)) e o Mo(VI) remanescente em solução, segundo uma das equações:

$$2\ Mo(VI) + Mo(III) \rightleftarrows 3\ Mo(V) \qquad (24)$$

$$Mo(VI) + Mo(IV) \rightleftarrows 2\ Mo(V) \qquad (25)$$

Deve-se supor que a espécie gerada na reação química não seja eletroativa no potencial correspondente ao patamar correspondente ao patamar da onda B1; poderia ser o $Mo(V)_2$, eletroativo somente em

potencial mais negativo.

Um exemplo simples é de importância para a melhor compreensão do mecanismo proposto. Na hipótese do Mo(V) formado na 1ª onda reduzir-se a Mo(IV) e na condição do Mo(V) não passar por processo de transformação química, encontrar-se-ia n = 2 ao realizar-se experimento coulométrico com potencial fixo no patamar da 2ª onda. Conforme cálculos já demonstrados, para 25 ml de solução de Mo(VI) 4,0 x 10^{-4} M a carga envolvida no modelo assumido seria de 2,0 C, compreendendo os processos Mo(VI) $\longrightarrow$ Mo(V) $\longrightarrow$ Mo(IV). Supondo-se agora uma situação alternativa onde houvesse reação entre Mo(VI) e Mo(IV) produzindo $Mo(V)_2$, o instante em que a carga registrada no experimento fosse de 1,0 C corresponderia à redução de metade do Mo(VI) e formação de quantidade equivalente de Mo(IV). A interação entre as espécies conduziria à formação de $Mo(V)_2$ de maneira a não haver material eletroativo para ser consumido. O valor obtido para n seria 1, justificando os dados experimentais, mas contrariando a opinião dos grupos adeptos da proposta onde duas espécies de Mo(VI) coexistem em solução e originam as ondas A1 e B1.

A extensão da dimerização não influi no resultado final dos cálculos acima efetuados, pois o produto da transformação química resume-se em espécie eletroinativa no potencial aplicado ($Mo(V)_2$). As considerações apresentadas também são válidas para o caso de não ser o Mo(IV), e sim o Mo(III), a espécie de molibdênio formada ao nível da 2ª onda. O aparecimento de processo catalítico quando esta espécie reage com oxidantes deve-se ao seu alto poder de redução, justificando assim a reação com Mo(VI). Mecanismo semelhante ocorre na eletrólise de soluções de

Hg^{2+} em meio de ClO_4^-; sendo $E^\circ_{Hg^{2+}/Hg_2^{2+}} > E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg^\circ}$, na redução eletroquímica de íons mercúricos formam-se íons mercurosos como resultado da reação química entre Hg^{2+} em solução e Hg° formado na eletrólise[368].

Os dados experimentais colhidos até o momento permitem adiantar a seguinte proposta para explicar as três ondas do Mo(VI) em H_2SO_4 0,1 M:

$$Mo(VI) + e^- \rightleftharpoons Mo(V) \qquad A1$$

$$\text{etapa química} \quad 2\,Mo(V) \rightleftharpoons Mo(V)_2 \qquad (26)$$

$$\left.\begin{array}{l} Mo(V) + e^- \rightleftharpoons Mo(IV) \\ \text{ou} \\ Mo(V) + 2\,e^- \rightleftharpoons Mo(III) \end{array}\right\} \quad B1 \qquad (27)$$

$$\text{etapa química} \left\{\begin{array}{l} Mo(VI) + Mo(IV) \xrightleftharpoons{\text{rápida}} 2\,Mo(V) \\ \text{ou} \\ 2\quad Mo(VI) + Mo(III) \xrightleftharpoons{\text{rápida}} 3\,Mo(V) \end{array}\right. \qquad (28)$$

$$Mo(V)_2 + 4\,e^- \rightleftharpoons Mo(III)_2 \qquad B2 \qquad (29)$$

V . ESTUDOS POLAROGRÁFICOS DO MOLIBDÊNIO EM $0{,}1\ M < C_{H_2SO_4} < 3{,}0\ M$

V.1. POLAROGRAFIA DO Mo(VI) E DO Mo(V) EM 0,1 M < $C_{H_2SO_4}$ < 1,0 M

A análise do comportamento polarográfico de soluções de Mo(VI) em H_2SO_4 0,1 M evidenciou a formação de uma espécie dimérica de Mo(V), $Mo(V)_2$ ou $Mo_2O_4^{2+}$, na gota de mercúrio; a redução eletroquímica dessa espécie ocorre em -0,6 V em H_2SO_4 0,1 M. Observou-se que a acidificação crescente de solução contendo Mo(VI) 4 x 10^{-4} M resultou em deslocamento da 3ª onda polarográfica para potenciais mais positivos, implicando em sobreposição com a 2ª onda em H_2SO_4 1,0 M. Não houve no processo de acidificação alterações significativas nos potenciais de meia onda para as duas primeiras ondas polarográficas. A Figura 34 apresenta os polarogramas obtidos no modo TAST para as soluções de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M em concentrações de H_2SO_4 0,1 a 1,0 M. Na figura também são apresentados os polarogramas obtidos nas mesmas condições mas utilizando-se a técnica de pulso diferencial. A utilização desta técnica, desenvolvida por Barker e Gardner[369], permitiu a melhor visualização da antecipação da 3ª onda polarográfica. A possibilidade de melhorar a resolução dos processos polarográficos constituiu-se em fator determinante para o emprego da polarografia de pulso diferencial na elucidação de mecanismos de eletrodo do Mo(VI) e espécies oriundas de sua redução. O princípio da técnica baseia-se na aplicação de pulsos de potencial de amplitude constante durante algumas dezenas de milissegundos antes do destacamento automático da gota de mercurio. Tal procedimento e realizado sobre uma rampa de potencial, medindo-se eletronicamaente a corrente antes

da aplicação do pulso e nos seus instantes finais. A vantagem do método prende-se ao aumento de sensibilidade e à eliminação da corrente capacitiva. A velocidade dos processos de transferência heterogênea de carga basicamente afetam a altura e a largura dos picos obtidos. Considerações sobre a influência de fatores como amplitude do pulso e sua duração mereceram destaque no trabalho de Parry e Osteryoung[47].

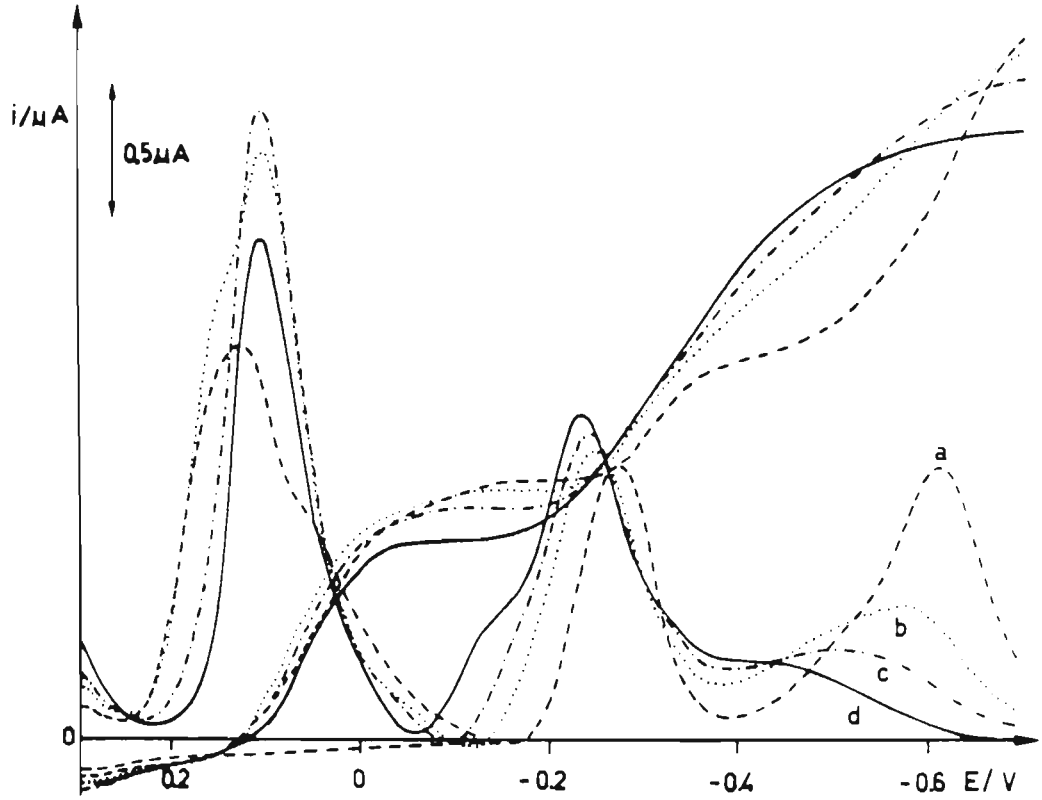


FIGURA 34 - Polarogramas nos modos TAST e pulso diferencial para soluções contendo Mo(VI) 4 x 10^{-4} M em (a) H_2SO_4 0,1 M, (b) H_2SO_4 0,3 M, (c) H_2SO_4 0,5 M e (d) H_2SO_4 1,0 M. Tempo de gotejamento = 3,0 s.

A explicação para o fenômeno de antecipação da redução da espécie dimérica de Mo(V) provavelmente esteja relacionada a uma participação de prótons anterior ao processo de eletrodo[370]. Supondo-se numa primeira hipótese que a espécie $Mo(III)_2$ ($Mo_2(OH)_2^{4+}$) fosse resultado da redução polarográfica do $Mo(V)_2$, a exemplo do que se observou nos estudos coulométricos (capítulo IV), a reação no eletrodo gotejante seria a mesma representada no Capítulo IV (equação 23). Paffett e Anson[298] estudaram o processo de redução eletroquímica do $Mo(V)_2$ em meio de HTFMS e admitiram uma etapa prévia à transferência de carga, onde ocorre protonação do $Mo(V)_2$. Segundo os autores, a necessidade desta etapa vincula-se às diferenças estruturais entre o $Mo(V)_2$ ($Mo_2O_4^{2+}$) e seu produto de redução ($Mo_2(OH)_2^{4+}$). Fato aventado nos estudos sobre a redução do $Mo(V)_2$ consistiu na eventual participação do sulfato, mas descartou-se a hipótese após verificação de que concentrações de sulfato crescentes para uma mesma acidez não influenciam significativamente o potencial em que aparece a onda polarográfica.

Os polarogramas de pulso diferencial apresentados na Figura 34 contêm informações sobre a antecipação da redução do $Mo(V)_2$ e revelam a não reversibilidade deste processo, uma vez que os picos apresentam-se bastante largos. Enquanto em H_2SO_4 0,1 M o pico relativo à 3ª onda polarográfica é bem definido, em H_2SO_4 1,0 M aparece apenas um ombro. É possível

portanto, comprovar a menor ocorrência de dimerização do Mo(V) em meio mais ácido, implicando na formação de menor quantidade de $Mo(V)_2$. A existência de ombros em 0,05 V (H_2SO_4 0,1 M) e -0,15 V (H_2SO_4 1,0 M) deve-se a outras espécies de Mo(VI) presentes em solução e sobre estas serão feitos comentários neste e em capítulos subsequentes.

O polarograma TAST do Mo(VI) em H_2SO_4 1,0 M mostrado na Figura 34 não permite a distinção entre as reduções do Mo(V) (2ª onda) e do $Mo(V)_2$ (3ª onda), mas com a utilização da técnica de pulso diferencial obtiveram-se evidências a esse respeito. Comprovação mais definitiva pode ser encontrada na Figura 35, onde apresenta-se o polarograma de pulso diferencial de solução de Mo(VI) em H_2SO_4 1,0 M, com o ombro referente à redução do $Mo(V)_2$. A adição de $Mo(V)_2$ à solução de Mo(VI) em H_2SO_4 1,0 M reforça a presença de processo de redução em $\simeq$ -0,45 V. Merece atenção o comentário de que após a adição do $Mo(V)_2$ o polarograma foi registrado a partir de -0,05 V, pois o Cl^- presente na solução de $Mo(V)_2$ antecipa a oxidação do mercurio.

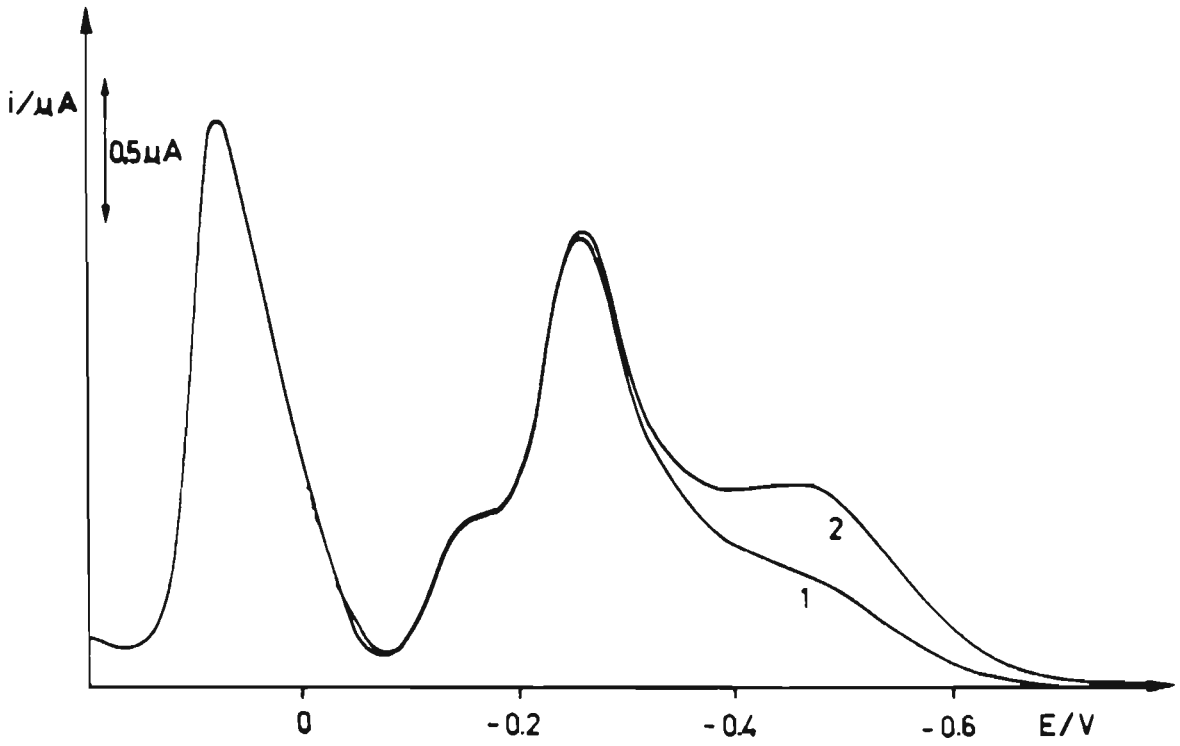


FIGURA 35 - Polarogramas de pulso diferencial de solução de Mo(VI) 4 x 10 M / H_2SO_4 1,0 M antes (1) e após (2) a adição de $Mo(V)_2$ 1 x 10^{-4} M. Tempo de gotejamento = 3,0 s.

V.2. PROBLEMAS COM A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE Mo(V) EM H_2SO_4 E REFLEXOS NA POLAROGRAFIA

No capítulo III foram comentados os problemas relacionados com a oxidação do Mo(V) ao diluir-se solução contendo a espécie em H_2SO_4 10 M. As primeiras observações de que havia diferença na maneira como se preparavam as soluções de Mo(V) provenieram de estudos polarográficos. Soluções de Mo(V) eram preparadas de duas maneiras:

1) adição de 1 ml de $Mo(V)_2$ ao H_2SO_4 1,0 M

2) adição de 1 ml de $Mo(V)_2$ ao H_2SO_4 10 M para diluição posterior a H_2SO_4 1,0 M

Observava-se que os polarogramas das soluções resultantes das preparações conforme 1 e 2 (1A e 2A na Figura 36, respectivamente) apresentavam-se diferentes. A adição de NO_3^- às duas soluções confirmava estas expectativas pois nas condições do item 2, observou-se onda catalítica na presença do oxidante, o mesmo não acontecendo com a solução do item 1. As primeiras hipóteses consideram a existência de diferentes espécies de Mo(V) na solução do item 2, uma das quais responsável pelo ciclo catalítico. Os estudos espectrofotométricos realizados posteriormente revelaram as complicações com oxidação do Mo(V) no processo de diluição da solução em H_2SO_4 10 M. O fato justifica os polarogramas da Figura 36

e o motivo pelo qual evidencia-se processo catalítico na onda 2B; este é proporcional à quantidade de Mo(VI) formado na diluição da solução de $Mo(V)/H_2SO_4$ 10 M. Outro aspecto relevante diz respeito aos polarogramas, 1A e 1B, correspondentes ao $Mo(V)_2$ antes e após adição de NO_3^-. A ausência de onda catalítica é prova de que a espécie produzida na redução do $Mo(V)_2$ ($Mo(III)_2$?) não reage com o oxidante NO_3^-, não sendo portanto a espécie de molibdênio que apresenta o papel catalítico.

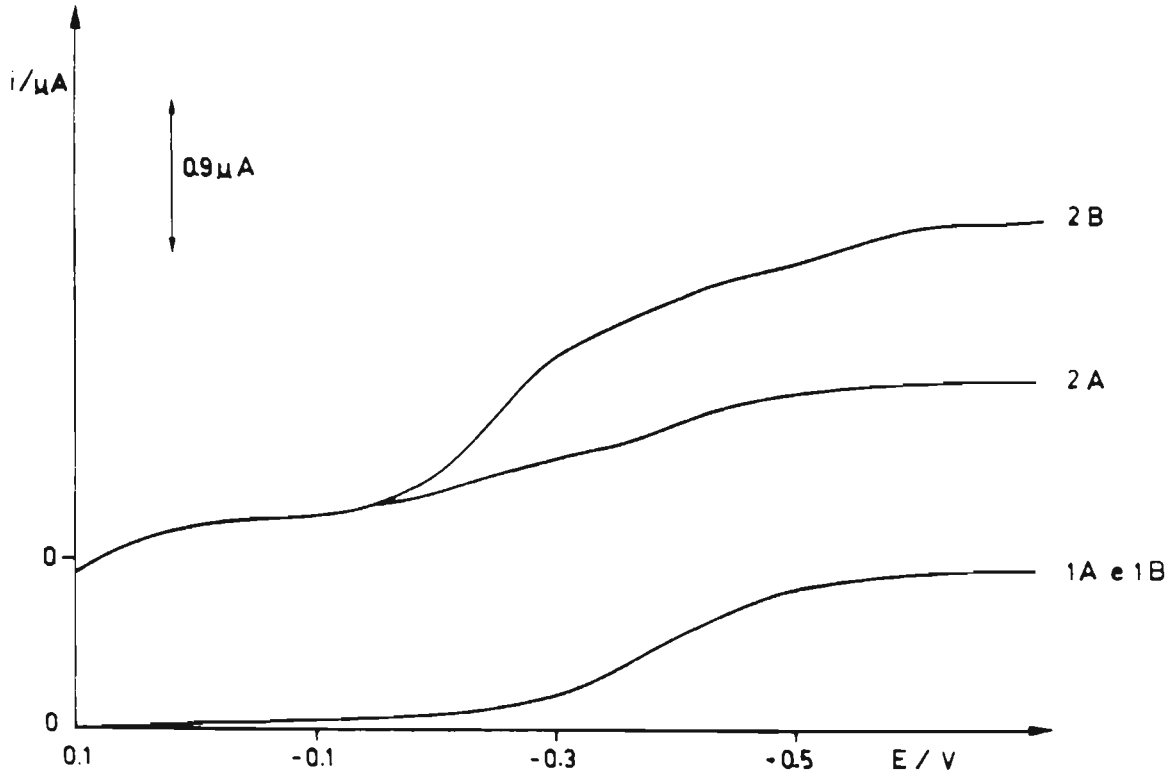


FIGURA 36 - Polarogramas de soluções de $Mo(V)_2$ 1×10^{-4} M preparadas pela adição da espécie ao H_2SO_4 1,0 M (1A) e adição ao H_2SO_4 10 M para diluição posterior a H_2SO_4 1,0 M (2A). Polarogramas 1B e 2B são resultados da adição de NO_3^- 10 mM. Tempo de gotejamento = 3,0 s.

V.3. ESTUDOS COULOMÉTRICOS EM H_2SO_4 1,0 M E OBSERVAÇÃO DA FORMAÇÃO DA ESPÉCIE $Mo(V)_{AMARELO}$

Nos estudos coulométricos em H_2SO_4 0,1 M trabalhou-se com Mo(VI) $4,0 \times 10^{-4}$ M e obteve-se n = 1 aplicando-se o potencial no patamar da 1ª onda. Após coulometria exaustiva a solução resultante apresentou características do $Mo(V)_2$, confirmando que o produto da redução do Mo(VI) dimeriza rapidamente. Na Figura 37 pode-se observar pelo andamento da coulometria aumento do pico correspondente a redução do $Mo(V)_2$ em -0,45 V e diminuição do pico originado pela redução do Mo(VI), entre 0 e +0,1 V.

Um acontecimento bastante intrigante e para o qual não se encontrou resposta satisfatória ocorreu de maneira fortuita. Numa das inúmeras coulometrias do Mo(VI) em H_2SO_4 1,0 M (potencial fixado no patamar da 1ª onda, -0,10 V), o eletrodo auxiliar não foi isolado da solução com tubo de vidro, conforme descreve-se na seção experimental. A aplicação do potencial resultou em liberação de oxigênio no eletrodo de platina, observada visualmente. Não se deu muita importância ao fato pois em estudos espectrofotométricos anteriores havia sido constatada a estabilidade das soluções de $Mo(V)_2$ preparadas com Hg/HCl 2 M num intervalo de no mínimo 30 minutos. O gráfico A da Figura 38 revela a dificuldade em se reduzir totalmente o Mo(VI) quando o oxigênio formado no ânodo difunde pela solução. O gráfico B apresentado na mesma figura demonstra que em condições de ausência de oxigênio (eletrodo auxiliar isolado da solução com tubo de vidro) a corrente cai a zero

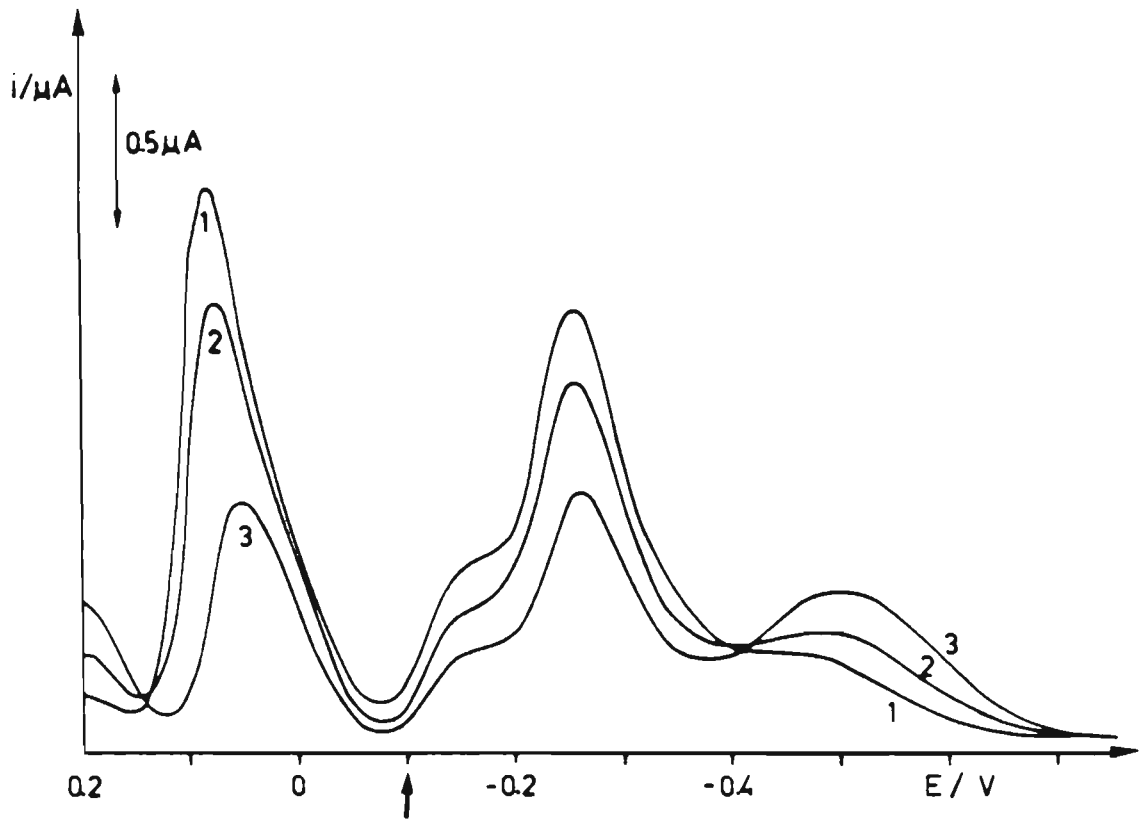


FIGURA 37 - Polarogramas representativos de algumas etapas da coulometria de 25 ml de solução contendo Mo(VI) $4,0 \times 10^{-4}$ M em H_2SO_4 1,0 M (tg = 3,0 s) com potencial fixado em -0,10 V. 1) Q = 0 C, 2) Q = 0,2 C, 3) Q = = 0,5 C.

após a aplicação de aproximadamente 2,4 C, coincidindo praticamente com o valor calculado (2,5 C). Atribuiu-se ao fato reação da espécie Mo(V) formada a nível de eletrodo responsável pela onda catalítica e precursora do $Mo(V)_2$, de forma que a reação com o oxigênio aconteceria antes do processo de dimerização. Outra possibilidade seria a reação de oxidação eletroquímica do Mo(VI) no ânodo, quando o eletrodo auxiliar não estava protegido pelo tubo de vidro.

A hipótese acima levantada é viável mas não

explica os resultados de estudos espectrofométricos realizados com a solução de $Mo(V)_2$ gerada eletroquimicamente após coulometria exustiva do Mo(VI). Foram obtidos espectros característicos do $Mo(V)_2$ mas observou-se nestes experimentos queda acentuada da absorbância em 296 nm (pico correspondente ao $Mo_2O_4^{2+}$), contrastando frontalmente com a não reatividade do $Mo(V)_2$ frente ao oxigênio quando a espécie é preparada quimicamente via redução com Hg em meio de HCl. Uma explicação plausível para os resultados experimentais pode basear-se na influência da complexação do ânion Cl^- ao preparar-se a espécie por redução química com mercúrio. De alguma maneira o haleto protegeria a estrutura binuclear, diminuindo a velocidade do processo de oxidação. Deve ser ressaltado que a eventual ação complexante do Cl^- não exerce influência no espectro de absorção do $Mo(V)_2$, semelhante àquele obtido quando a espécie é gerada coulometricamente.

A coulometria da solução de $Mo(V)_2$ com potencial fixado no patamar da sua onda polarográfica (-0,70 V) originou um fato curioso e interessante, merecedor de comentário. Com o andamento da coulometria forma-se a espécie dimérica de Mo(III); esta apresenta processos de oxidação conduzindo à formação de ondas polarográficas anódicas conforme é visualizado nos polarogramas registrados no modo TAST, apresentados na Figura 39. O mesmo experimento foi monitorado utilizando-se a técnica de pulso diferencial e os resultados encontram-se na mesma figura. Os picos situados na região de -0,5 V correspondem à redução do $Mo(V)_2$. À medida que se processa a coulometria surgem novos picos em -0,27 V e +0,08 V, correspondentes às etapas de oxidação do $Mo(III)_2$. Tal fato

foi intrigante, pois como um processo anódico na técnica TAST se transformaria num processo catódico quando monitorado por pulso

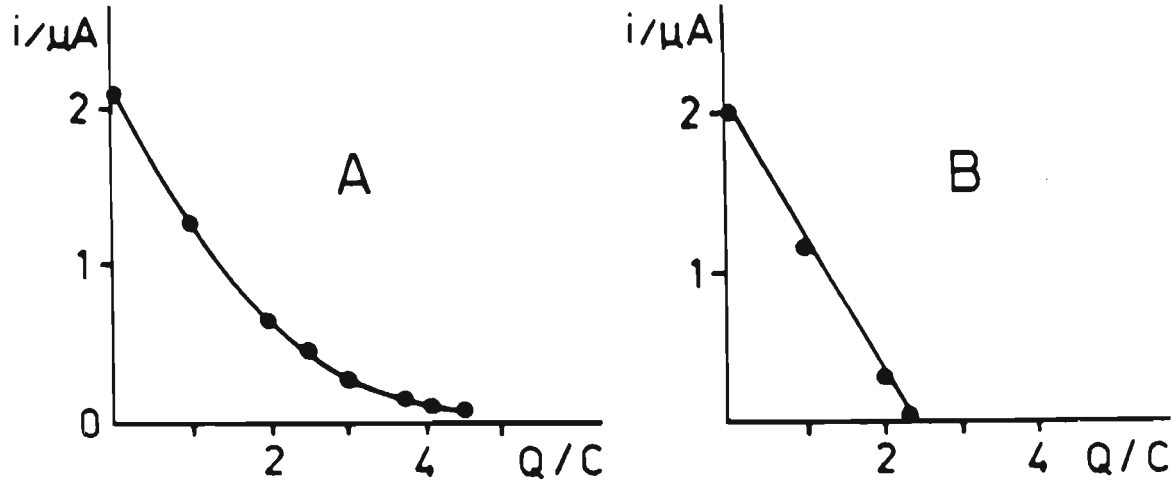


FIGURA 38 - Influência do oxigênio liberado no eletrodo auxiliar de Pt pela análise da corrente na 1ª onda polarográfica de 25 ml de soluções de Mo(VI) 1 x 10^{-3} M / H_2SO_4 1,0 M após diversos estágios da coulometria com potencial fixado no patamar desta onda. Eletrodo auxiliar imerso em tubo protetor de vidro (B), não imerso em tubo protetor de vidro (A).

diferencial? A explicação para o fato está relacionada ao sentido da varredura e ao sentido do pulso de potencial. Exemplificando, com o registro de um polarograma de pulso diferencial de solução de Cd^{2+} com varredura no sentido de potenciais negativos e pulso de potencial negativo surge um pico na faixa de correntes catódicas (opção ⎍ do aparelho). O mesmo experimento realizado com varredura no sentido de potenciais negativos e pulso de potencial positivo (opção ⎎) apresenta pico na faixa de correntes anódicas, pois ao atingir-se potenciais onde se forma Cd^0 na gota de mercúrio, o pulso no sentido reverso ao da varredura provoca oxidação do metal a Cd^{2+},

originando corrente anódica. Algo semelhante acontece durante a aplicação de pulsos de potencial negativo numa varredura no sentido de potenciais negativos havendo $Mo(III)_2$ em solução: enquanto o potencial aplicado à gota de Hg for suficiente para ocorrer formação dos produtos de oxidação do $Mo(III)_2$, serão obtidas correntes catódicas devido à aplicação de pulsos de potencial negativo que reduzem o material formado.

A técnica de pulso diferencial aplicada ao sistema em estudo conduziu aos polarogramas da Figura 39, onde observa-se a existência de um potencial (-0,35 V) em que a corrente é a mesma nas diferentes etapas da coulometria. Remontando aos fundamentos da espectrofotometria, o equilíbrio entre duas especies deslocado por fatores como acidez ou temperatura caracteriza um ponto isosbéstico, definido como o comprimento de onda no qual a absortividade das duas espécies é igual. Poderíamos, numa analogia grosseira, denominar o potencial de -0,35 V como o "pseudo ponto isosbéstico polarográfico", fazendo-se a ressalva de que o significado desse ponto em nada se compara ao ponto isosbéstico do método espectrofotométrico. Referente à coulometria do $Mo(V)_2$ e análise por pulso diferencial, pode-se afirmar que -0,35 V consiste no potencial onde a corrente que flui pelo circuito é a mesma em qualquer composição do sistema em termos de $Mo(V)_2$ e $Mo(III)_2$ desde que a soma $C_{Mo(V)_2} + C_{Mo(III)_2}$ se mantenha constante.

Trabalhando-se em H_2SO_4 1,0 M foram obtidos resultados parecidos com aqueles obtidos em H_2SO_4 0,1 M, no tocante à análise coulométrica. Percebeu-se, entretanto, que durante a coulometria de Mo(VI) no patamar da 1ª onda (H_2SO_4 1,0 M) a solução

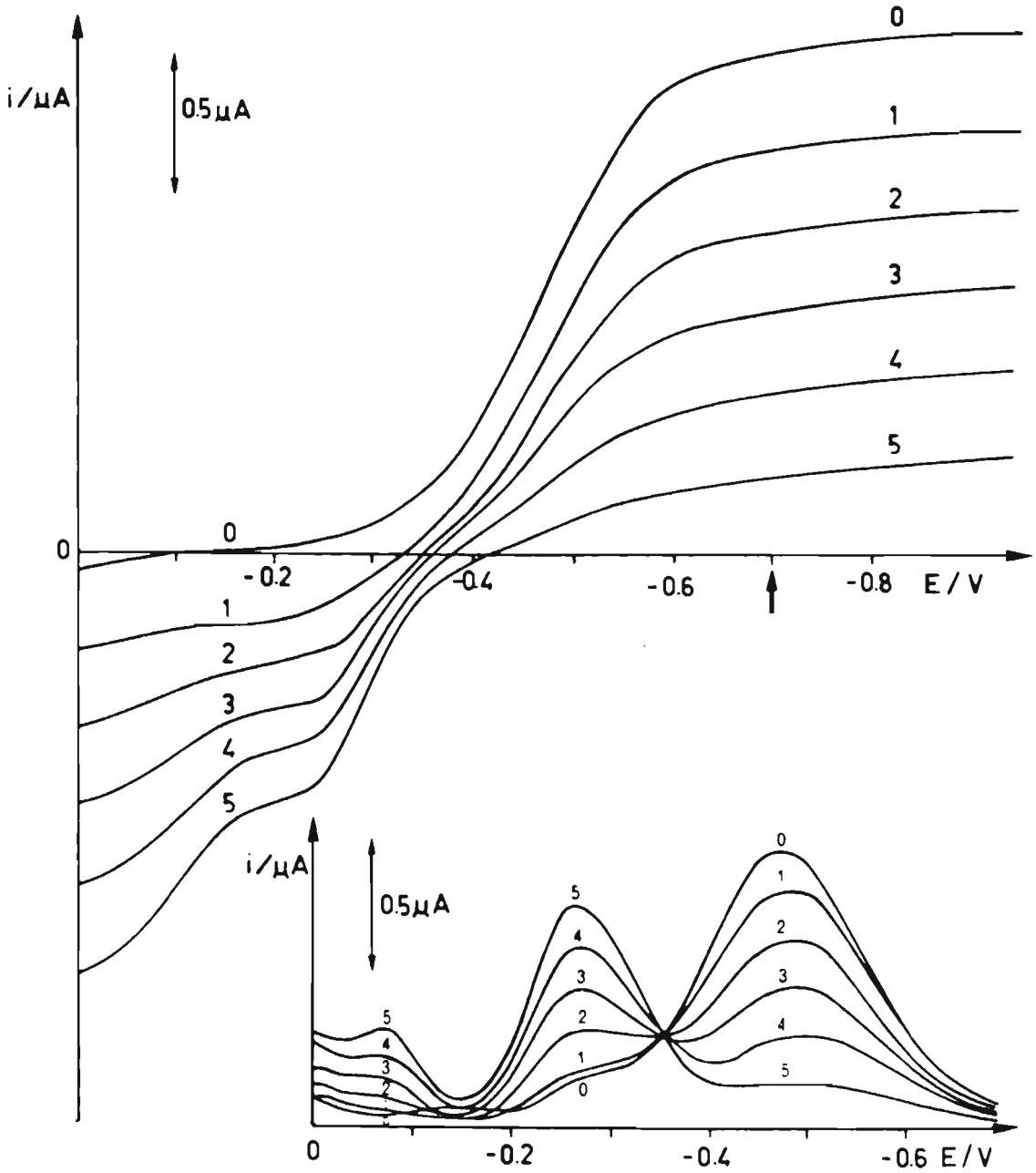


FIGURA 39 - Polarogramas TAST e de pulso diferencial resultantes das várias etapas de coulometria de 25 ml de solução de $Mo(V)_2$ 2×10^{-4} M com aplicação de potencial fixo em -0,70 V. 0) 0 C , 1) 0,4 C , 2) 0,8 C , 3) 1,2 C , 4) 1,6 C , 5) 2, 0 C.

ficava ligeiramente amarela. Associou-se a observação experimental com a espécie $Mo(V)_{amarelo}$ caracterizada nos estudos espectrofotométricos apresentados no capítulo III, estável em concentrações mais elevadas de H_2SO_4. O estudo em H_2SO_4 1,0 M mostrou que durante a coulometria em temperatura mais baixa (10°C) ocorria intensificação da cor amarela, ratificando o experimento espectrofotométrico relacionado com a Figura 24. Numa primeira associação de idéias imaginou-se que a espécie proveniente da redução do Mo(VI) seria o $Mo(V)_{amarelo}$. Esta última espécie, ao se reduzir, originaria a onda com comportamento catalítico (B1) ou, numa etapa química já demonstrada, transformar-se-ia na espécie $Mo(V)_2$. Conforme será visto no item V.5, esta hipótese, simples e atraente, não encontrou subsídio experimental.

V.4. COMPROVAÇÃO DA EXISTÊNCIA DE DUAS FORMAS DE Mo(VI) EM H_2SO_4 > 1,0 M

Com o intuito de verificar a influência da acidez no comportamento polarográfico de soluções de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M fez-se estudo em H_2SO_4 0,5 , 1,5 e 3,0 M. Os polarogramas no modo TAST são mostrados na Figura 40 e não se observam modificações relevantes. A validade da técnica de pulso diferencial se fez presente neste estudo em virtude da maior resolução obtida, possibilitando as seguintes inferências:

1. Aumentando-se a acidez diminui o ombro relativo à redução do $Mo(V)_2$, indicando menor participação da espécie nestas condições.
2. À medida que surge um pico em -0,05 V, o pico correspondente à redução do Mo(VI) diminui de tamanho.

O polarograma de pulso diferencial de Mo(VI) em H_2SO_4 3,0 M permite a distinção nítida entre 3 processos de redução, não sendo tão clara a visualização pelo polarograma no modo TAST. No capítulo IV havia sido comentada a proposta de Kolthoff e Hodara[116] sobre a polarografia do Mo(VI) em H_2SO_4 e na condição de acidez citada os autores também caracterizaram 3 ondas polarográficas; as duas primeiras (A1 e A2) foram atribuídas à redução de duas formas de Mo(VI) em equilíbrio na solução. Um reforço experimental para esta hipótese originou-se de estudo

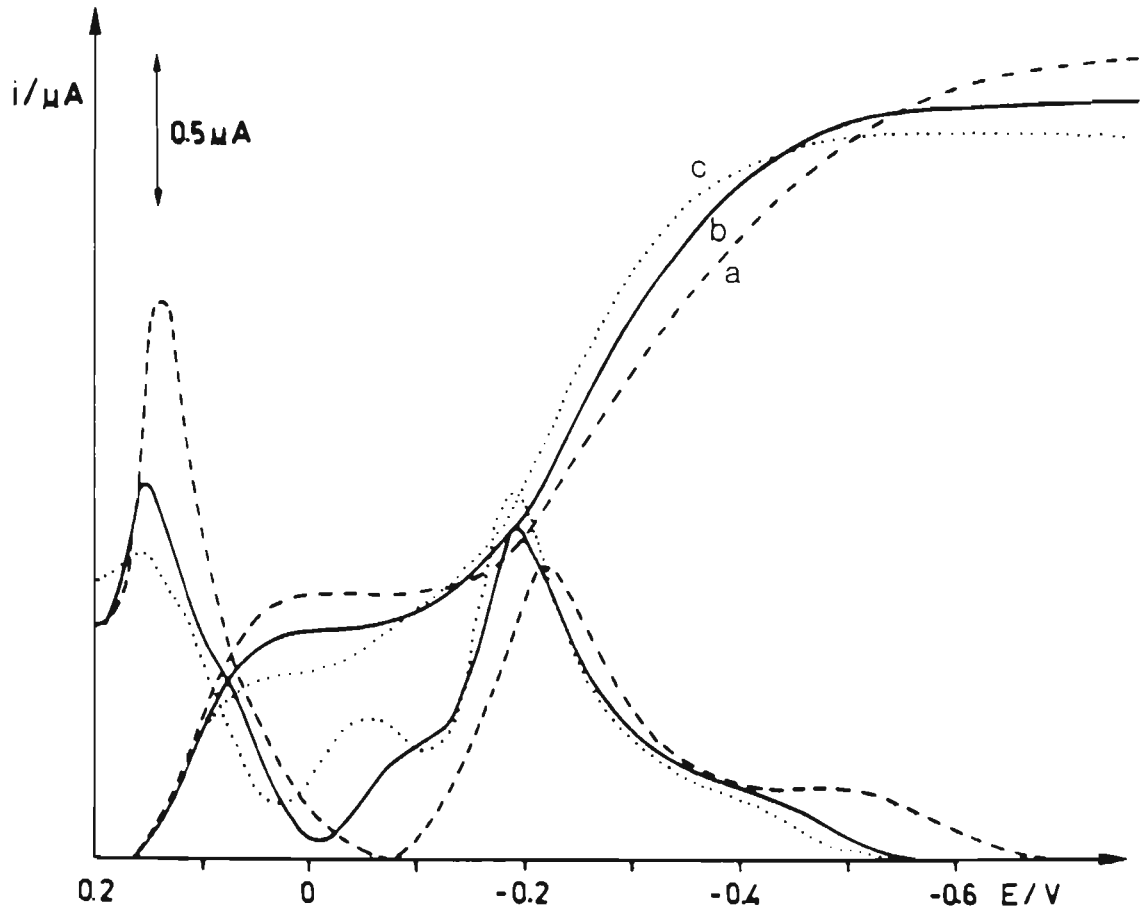


FIGURA 40 - Polarogramas TAST e de pulso diferencial de soluções de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M em H_2SO_4 0,5 (a), 1,5 (b) e 3,0 M (c).

coulométrico realizado no patamar da 1ª onda (+0,05 V). A coulometria exaustiva forneceu dados com os quais se determinou o número de elétrons envolvidos nesta etapa. Obteve-se n = 1 e a solução resultante consistiu em $Mo(V)_2$. Resultados semelhantes foram

alcançados ao proceder-se à coulometria com potencial fixo em -0,10 V, região onde se evidencia a presença do segundo processo de redução (onda A2). Estes dados indicam a provável existência de equilíbrio entre duas formas de Mo(VI), podendo este ser deslocado na escala de tempo do experimento coulométrico. Cabe salientar que o trabalho em meio de H_2SO_4 3,0 M estabilizou de maneira mais efetiva a espécie $Mo(V)_{amarelo}$ formada ao longo da coulometria, embora o produto final do experimento restringiu-se à espécie $Mo(V)_2$.

Um método elegante para a caracterização do equilíbrio entre as duas formas de Mo(VI) consistiu na variação da concentração inicial de Mo(VI) ao trabalhar-se em H_2SO_4 3,0 M. A fim de obter-se maior definição, os polarogramas foram registrados com a técnica de pulso diferencial e os resultados são apresentados na Figura 41. Observa-se a predominância de uma espécie em altas concentrações de Mo(VI), ocorrendo o contrário em soluções mais diluídas. Torna-se evidente a presença de ombro em -0,40 V quando $C_{Mo(VI)} = 1 \times 10^{-3}$ M, reflexo do favorecimento do processo de dimerização do Mo(V) em elevada concentração da espécie. Fatores como a acidez e temperatura também ocasionam deslocamento do equilíbrio das espécies de Mo(VI). Estes serão detalhadamente comentados nos capítulos seguintes mas resumidamente atuam no sentido do favorecimento da espécie de Mo(VI) que se reduz em potencial mais negativo se a temperatura é diminuída ou a acidez é elevada.

Não há na literatura registros sobre a relação entre comportamento polarográfico do Mo(VI) e as diferentes espécies caracterizadas por diversos métodos. Nas condições de trabalho

utilizadas, $C_{Mo(VI)}$ 1 - 10 x 10^{-4} M e H_2SO_4 3,0 M, todas as evidências se mostram favoráveis à formação de espécies monoméricas

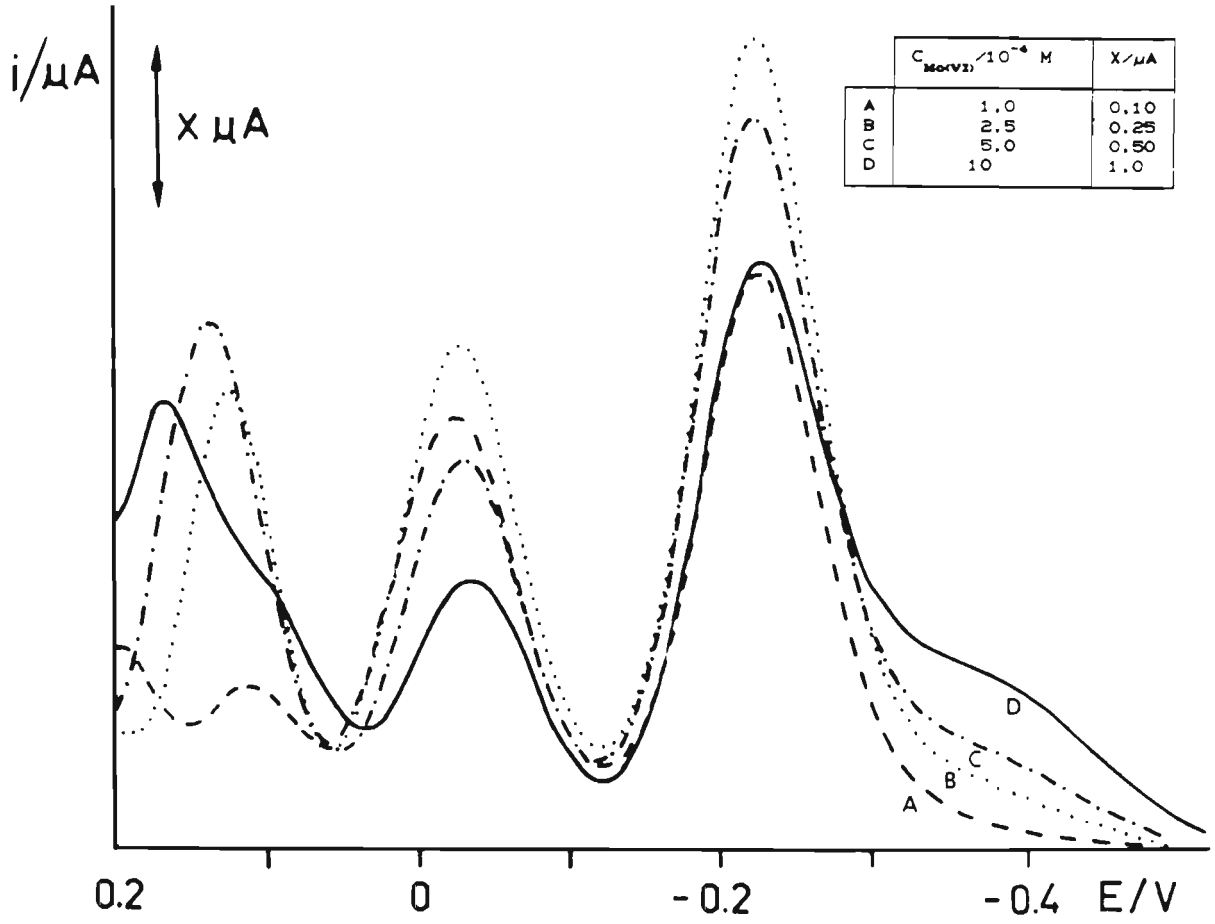


FIGURA 41 - Polarogramas de pulso diferencial de soluções de Mo(VI) em H_2SO_4 3,0 M.

e diméricas de Mo(VI)[314], havendo relatos sobre a existência de sulfato complexos[319]. A ausência de informações da literatura e a

necessidade de definir as espécies de Mo(VI) para melhor compreensão do texto exigiram a adoção de uma nomenclatura que permitisse a distinção entre essas formas. Estipulou-se que as espécies de Mo(VI) seriam denominadas de $Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$. Os processos de redução referentes às ondas polarográficas A1 e A2 podem ser esquematicamente apresentados por meio das equações abaixo descritas:

$$Mo(VI)_A \rightleftarrows Mo(VI)_B \text{ (solução)} \tag{31}$$

$$\text{onda A1 : } Mo(VI)_A + e^- \rightleftarrows Mo(V) \tag{32}$$

$$\text{onda A2 : } Mo(VI)_B + e^- \rightleftarrows Mo(V) \tag{33}$$

Não será feita neste capítulo a discussão envolvendo a natureza das espécies de Mo(V) oriundas das reações representadas pelas equações (32) e (33). Cabe, entretanto, comentário especulativo relativo ao equilíbrio descrito em (31), no sentido de que uma das espécies seria dimérica ($Mo(VI)_A$) e a outra monomérica ($Mo(VI)_B$). Um dos argumentos decorre do favorecimento de formação de $Mo(VI)_A$ com o aumento da concentração total de Mo(VI). O outro relaciona-se ao aparecimento de condições para ruptura de ligações e formação de espécie monomérica ($Mo(VI)_B$) quando se eleva a acidez.

Seja qual for o equilíbrio relacionado às espécies $Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$, é condição fundamental a impossibilidade de seu deslocamento de uma espécie para outra na escala de tempo da

técnica polarográfica, da ordem de alguns segundos. Se o equilíbrio não fosse lento, a retirada de $Mo(VI)_A$ devido ao processo de redução que origina a primeira onda (A1) acarretaria em consumo da forma $Mo(VI)_B$. Nestas condições, não seria observada a segunda onda polarográfica (A2).

V.5. ESTUDOS POLAROGRÁFICOS E COULOMÉTRICOS DO Mo(VI) EM H_2SO_4 2,0 M

No capítulo V.3 foram apresentados os resultados de coulometria de Mo(VI) em H_2SO_4 1,0 M, evidenciando-se a presença da forma intermediária $Mo(V)_{amarelo}$ durante o experimento. Comentou-se sobre a estabilidade um pouco maior da espécie ao realizar-se a coulometria em temperatura mais baixa e observou-se que a solução resultante do experimento continha somente a forma $Mo(V)_2$, a espécie de Mo(V) mais estável em H_2SO_4 1,0 M. Com o intuito de verificar se a espécie $Mo(V)_{amarelo}$ estava relacionada com o processo de redução da onda B1 (onda com comportamento catalítico), efetuou-se a coulometria de solução contendo Mo(VI)/H_2SO_4 2,0 M em potencial correspondente ao patamar da onda A2, onde ocorre redução das duas formas de Mo(VI), $Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$. O polarograma 1 da Figura 42 corresponde à solução inicial, podendo-se caracterizar a redução das duas formas de Mo(VI) (picos A1 e A2), a redução de uma forma de Mo(V) (pico B1) e a presença de pequena quantidade de $Mo(V)_2$ que origina o ombro B2 na provável redução a $Mo(III)_2$. O trabalho foi executado a 10°C e H_2SO_4 2,0 M pois nessas condições a espécie $Mo(V)_{amarelo}$ gerada na coulometria permanece em solução por um tempo maior, antes de ocorrer transformação total a $Mo(V)_2$. A esta altura tudo levava a crer que a espécie $Mo(V)_{amarelo}$ reduzia-se e originava o pico B1. Com intuito de verificar a veracidade do fato foi idealizado um procedimento consistindo das seguintes etapas:

1. Aplicar potencial em -0,10 V para redução de uma fração do Mo(VI) total existente na solução, a 10°C, e registro do polarograma.

2. Aumentar a temperatura da solução para acelerar a transformação $Mo(V)_{amarelo} \longrightarrow Mo(V)_2$.

3. Diminuir a temperatura novamente para 10°C a fim de restabelecer a condição inicial, registrando o polarograma em seguida.

Após uma primeira etapa da coulometria onde Q = 0,50 C, carga correspondente à redução de metade do Mo(VI) inicial, existem em solução as espécies $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$ mais a fração de Mo(VI) não reduzida. O polarograma 2A foi registrado após a etapa 1; posteriormente à execução das etapas 2 e 3, registrou-se o polarograma denominado 2B. A comparação entre os polarogramas 2A e 2B induz a algumas constatações. Imediatamente após a coulometria a solução contém Mo(VI) (picos A1 e A2) e $Mo(V)_2$ (pico B2). Também está presente a forma $Mo(V)_{amarelo}$, caracterizada pela coloração da solução. Sendo esta a composição do sistema, poder-se-ia postular hipótese onde a onda B1 seria resultado da redução de um produto de redução do Mo(VI) remanescente em solução e também da redução do $Mo(V)_{amarelo}$ formado ao longo do experimento coulométrico. A inconsistência desta hipótese foi evidenciada pela observação de que após a realização das etapas 2 e 3, onde ocorre transformação do $Mo(V)_{amarelo}$ a $Mo(V)_2$, o pico B1 não teve sua altura diminuída,

como seria esperado no caso da espécie ser responsável por esse processo de redução. No polarograma 2B torna-se perceptível a formação de $Mo(V)_2$, via $Mo(V)_{amarelo}$, pelo aumento do pico B2.

A explicação para a diminuição do pico A1 após a transformação do $Mo(V)_{amarelo}$ em $Mo(V)_2$ diz respeito à onda anódica existente em soluções contendo a espécie $Mo(V)_{amarelo}$, oxidada a Mo(VI). No polarograma TAST, não apresentado, observaram-se potenciais de meia-onda coincidentes para a onda de redução A1 e a onda de oxidação do $Mo(V)_{amarelo}$. Deve-se recordar, conforme foi exposto no item V.3 em relação ao $Mo(III)_2$, que devido ao sentido da varredura e o pulso de potencial serem negativos, o pico A1 tem a contribuição da forma $Mo(V)_{amarelo}$ trabalhando-se com a técnica de pulso diferencial. Após a conversão $Mo(V)_{amarelo} \longrightarrow Mo(V)_2$ obtém-se um pico A1 menor (polarograma 2B), sustentado apenas pelo $Mo(VI)_A$.

Comentário importante refere-se ao processo de oxidação da espécie $Mo(V)_2$. No capítulo IV havia sido relatado experimento coulométrico no qual reduziu-se exaustivamente o Mo(VI) presente em solução de H_2SO_4 0,1 M, originando solução de $Mo(V)_2$. Ilustrando o experimento, observam-se na Figura 33 os polarogramas TAST das soluções de Mo(VI) e $Mo(V)_2$. Percebe-se no polarograma da espécie $Mo(V)_2$ presença de onda anódica em aproximadamente + 0,1 V. Observou-se experimentalmente em estudos não citados o deslocamento do processo anódico para potenciais mais positivos ao aumentar-se a acidez. Comentários sobre este assunto serão feitos em capítulo posterior, mas cabe adiantar que em H_2SO_4 2,0 M não se verifica oxidação do $Mo(V)_2$, razão pela qual a coulometria exaustiva da solução de Mo(VI) (Q = 0,98 C) com posterior formação total de

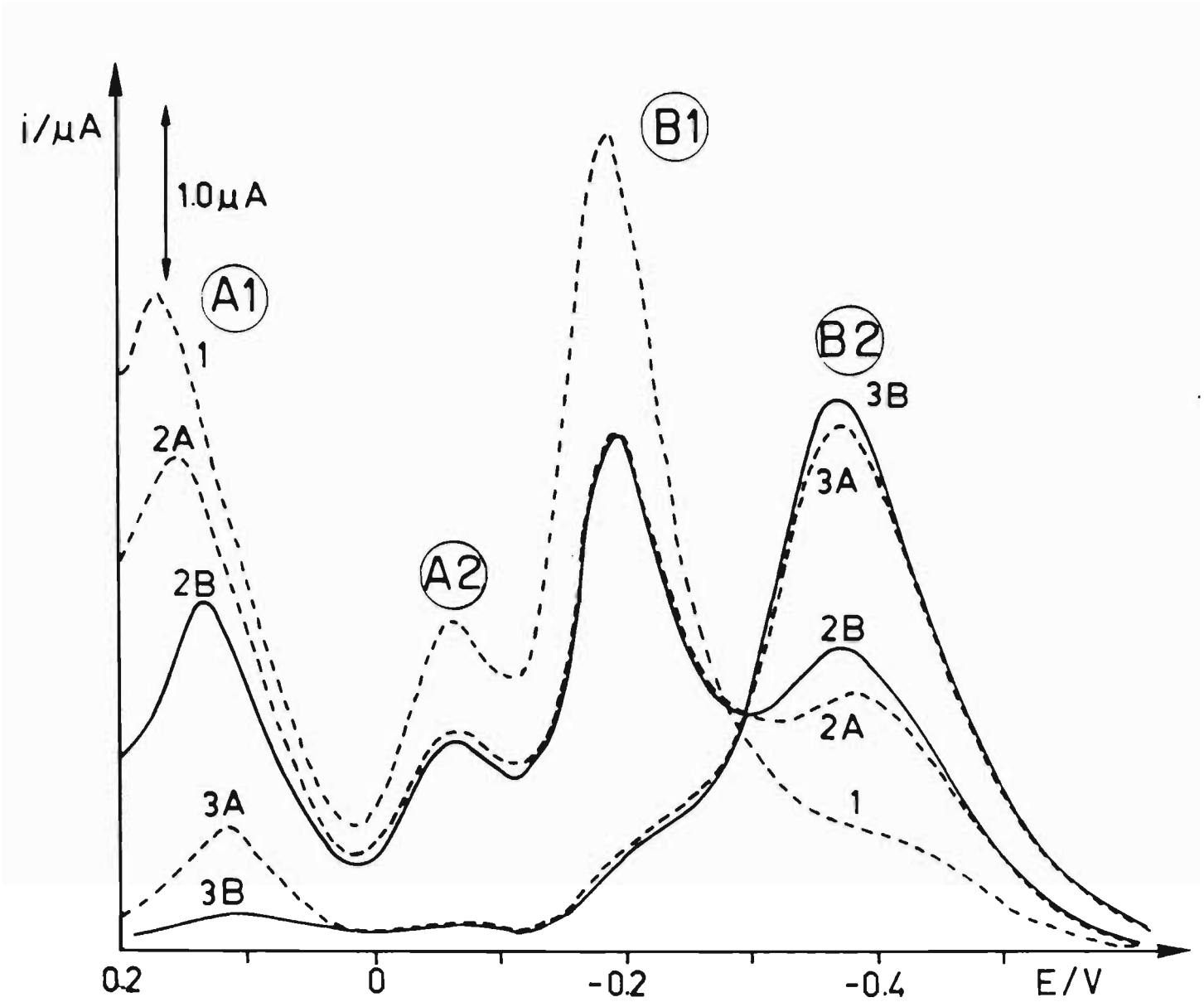
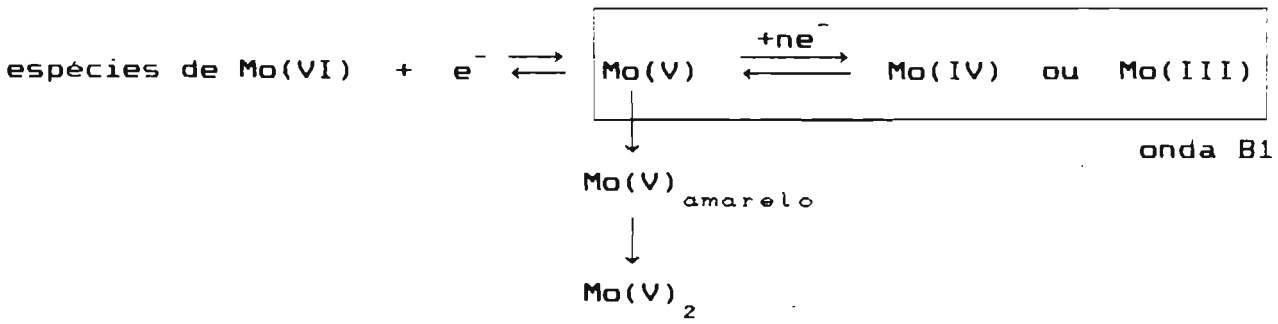


FIGURA 42 - Polarogramas de pulso diferencial de 25 ml de solução de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M em H_2SO_4 2,0 M em diferentes estágios da coulometria com potencial fixado em -0,10 V (T = 10°C). Em 1, Q = 0 C, em 2A e 2B, Q = 0,50 C e em 3A e 3B, Q = 0,98 C . O índice A refere-se à solução obtida após a coulometria e índice B relaciona-se à solução resultante da transformação $Mo(V)_{amarelo} \longrightarrow Mo(V)_2$, acelerada por aquecimento.

$Mo(V)_2$ (execução das etapas 2 e 3) o pico A1 desaparece de maneira completa (polarograma 3B).

Realizados os experimentos propostos neste item V.5, pode-se afirmar que a espécie $Mo(V)_{amarelo}$ não sofre processo de redução na faixa de potencial de trabalho (+0,2 a -1,0 V), não sendo responsável pela onda polarográfica B1. Todavia, esta espécie é oxidada a Mo(VI) em potencial no qual ocorre redução do Mo(VI), próximo a +0,1 V. Os resultados sugerem um eventual mecanismo com formação de um precursor do $Mo(V)_{amarelo}$ que seria o responsável pela onda de redução em B1; seria um intermediário de Mo(V) gerado na gota de mercúrio pela redução do Mo(VI). O esquema mostrado em seguida consiste numa tentativa resumida para explicação das etapas decorrentes da redução eletroquímica do Mo(VI). Maiores detalhes sobre a natureza das espécies envolvidas nos equilíbrios serão apresentados após a discussão dos resultados experimentais obtidos com outras técnicas.



VI . ESTUDOS ENVOLVENDO POLAROGRAFIA DE PULSO NORMAL E REVERSO

VI.1. REVISÃO, IMPORTANCIA E EXEMPLO DE APLICAÇÃO DA POLAROGRAFIA DE PULSO NORMAL E REVERSO NA QUÍMICA DO MOLIBDÊNIO

A polarografia[70], inventada por Jaroslav Heyrovsky em 1920 na Universidade de Charles, em Praga, é um caso particular da voltametria a potencial controlado. Consiste de uma microeletrólise que ocorre sobre um microeletrodo gotejante de mercurio acoplado a outro eletrodo de referência, ambos mergulhados numa solução eletrolítica adequada, quando se aplicam externamente tensões gradativamente crescentes, medindo-se as correntes circulantes entre os mesmos. A interpretação das curvas potencial-corrente obtidas constitui o método polarográfico. Tem grande aplicação na química analítica para determinar quali e quantitativamente substâncias inorgânicas e orgânicas com grande exatidão, atingindo níveis de detecção bastante baixos. Na físico-química tem interesse na determinação de constantes de equilíbrio, coeficientes de difusão, cinética de reações químicas e eletroquímicas e no estudo da capacidade diferencial da dupla camada elétrica.

A primeira equação teórica satisfatória para a corrente de difusão limite em polarografia foi obtida por Ilkovic[379] em 1934. Uma exata solução do problema foi tentada por Koutecky[380] em 1953 mas as dificuldades não foram superadas. Os trabalhos de 1949 a 1959 localizaram as fontes de discrepâncias causadas pelos seguintes fenômenos: 1) empobrecimento da solução eletrolítica na vizinhança do orifício capilar em conseqüência da

eletrólise ocorrida na gota de mercúrio precedente, 2) colapso parcial da camada de difusão em virtude da variação de densidade de corrente na superfície do eletrodo, 3) inconstância da velocidade de vazão do mercúrio, 4) blindagem exercida pela extremidade do capilar de vidro sobre a gota de mercúrio. Muitos pesquisadores tentaram eliminar os problemas mencionados, destacando-se o trabalho de Los e Murray[381]. Foi em 1960 que Barker e Gardner[369] idealizaram a polarografia de pulso eliminando os problemas 1, 2 e 3. A confirmação experimental utilizando os preceitos ditados pela técnica polarográfica de pulso permite afirmar que a polarografia atingiu o seu estado "ideal".

A polarografia de pulso normal fundamenta-se no princípio de que existe aplicação de um potencial inicial, E_i, e sobreposto a este potencial ocorre a aplicação de pulsos de potencial de magnitude crescente, onde a corrente capacitiva decai mais rapidamente que a corrente faradica. Medindo-se a corrente nos instantes finais do pulso, o componente capacitivo torna-se desprezível e o sinal resultante representa basicamente a corrente faradaica, proporcional à concentração do despolarizador. Quando a aplicação do pulso é interrompida aparece outra corrente no sentido contrário, resultado da oxidação do produto formado no eletrodo evitando o empobrecimento do material eletroativo na superfície do mesmo. O formato do polarograma assemelha-se àquele obtido com as técnicas convencionais DC ou TAST, embora os princípios envolvidos sejam distintos. Em DC e TAST o potencial é praticamente o mesmo durante toda a vida da gota de mercúrio enquanto na polarografia de pulso normal aplicam-se pulsos de potencial de amplitude crescente

no fim da vida da gota, registrando-se a corrente nos instantes finais dos pulsos. O potencial aplicado à gota de mercúrio é fixado numa região onde não flui corrente faradaica e permanece constante até as últimas dezenas de milissegundos da vida da gota, quando os pulsos são aplicados. A Figura 43 apresenta os parâmetros importantes relacionados com a técnica, destacando as relações potencial-corrente oriundas do pulso de potencial.

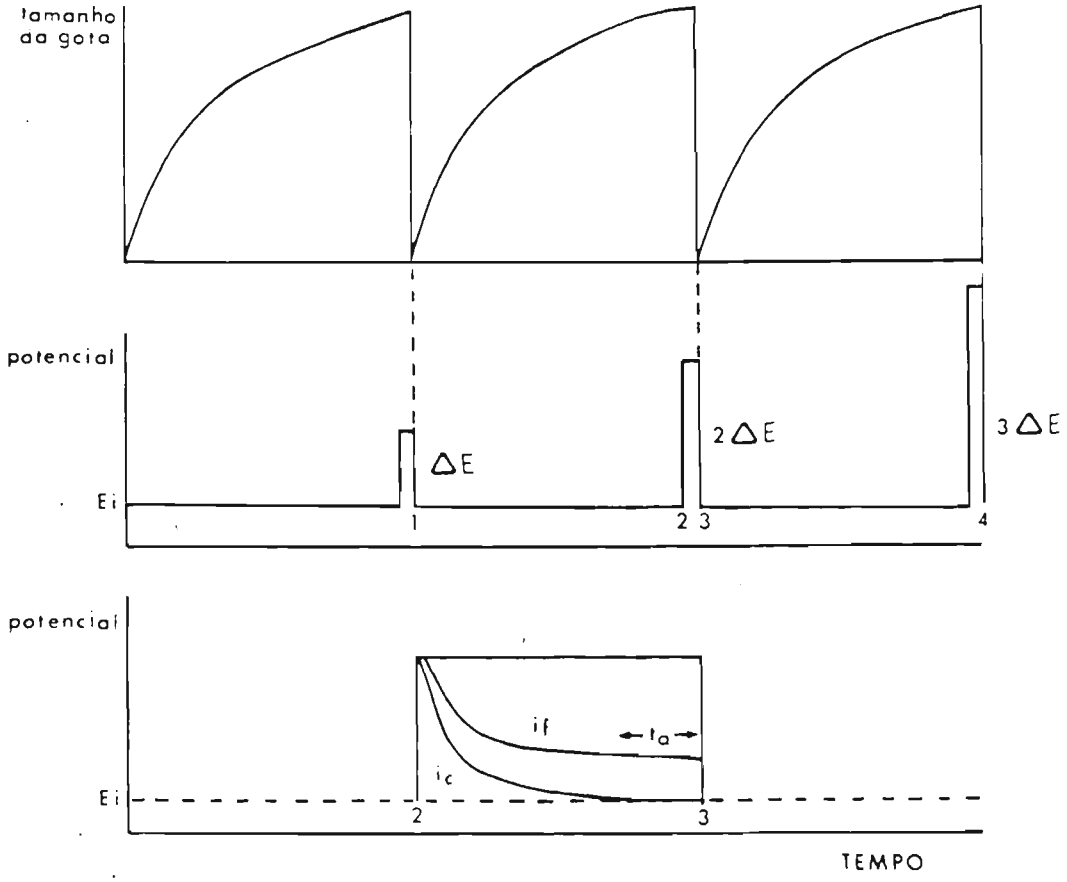


FIGURA 43 - Descrição básica da técnica de polarografia de pulso normal, destacando a formação da gota de mercúrio, a aplicação de pulsos de potencial com amplitude crescente no final da vida da gota e o decaimento das correntes capacitiva (i_c) e faradaica (i_f) durante a aplicação de um pulso de potencial (t_a = tempo de amostragem da corrente).

A utilização da polarografia de pulso em estudos mecanísticos baseia-se na possibilidade de fixar o potencial inicial no patamar de um processo de redução, gerando a forma reduzida na gota de mercurio. A aplicação de pulsos de potencial no sentido positivo caracteriza a polarografia de pulso reverso* e ocasiona processo de oxidação, conduzindo a informações sobre a reversibilidade de processos de eletrodo[371-373]. Resumidamente pode-se afirmar que o polarograma de pulso normal possui informações sobre a espécie que difunde para o eletrodo, enquanto na varredura reversa estuda-se o produto da redução gerado pela aplicação do E. Critérios concernentes à caracterização de processos de eletrodo são encontrados no trabalho de Oldham e Parry[374]. A interpretação das equações matemáticas desenvolvidas pelos autores mostra que num processo reversível os potenciais de meia-onda das ondas polarográficas obtidas nas varreduras normal (PPN) e reversa (PPR) são iguais e a razão $i_c/i_a \simeq 1$. O indício de processo não controlado por difusão é obtido pela razão entre as alturas das ondas anodica e catódica, obtendo-se valores muito diferentes de 1 (1/12) nos casos totalmente irreversíveis. Cabe ressaltar que em

---

* O termo <u>polarografia de pulso normal</u> foi inicialmente introduzido em virtude da semelhança com os polarogramas obtidos pelos métodos clássicos e neste trabalho será adotada a sigla PPN nas referências à técnica. No processo de varredura contrária convencionou-se utilizar o termo <u>polarografia de pulso reverso</u> (PPR). Lembrando que não é o pulso "normal" ou "reverso" que caracteriza a técnica e sim o sentido da varredura, dever-se-ia falar em polarografia de pulso com varredura normal ou reversa, conforme propõem Oldham e Parry[974]. Entretanto, a fim de seguir a literatura universal, preferiu-se adotar os termos convencionais.

tais situações a comparação experimental da diferença entre $E_{1/2}$ catódico e $E_{1/2}$ anódico não superou 35 mV.

Aspecto relevante na polarografia de pulso normal diz respeito ao aumento da sensibilidade resultante de fatores como eliminação da corrente capacitiva e melhor aproveitamento da corrente faradaica, uma vez que esta só aparece durante a aplicação do pulso e não ao longo de todo o tempo da gota[77]. Aplicações analíticas derivadas da técnica deram impulso ao seu desenvolvimento, fundamentado em tratamentos teóricos de diversos autores[374-377].

A potencialidade da polarografia de pulso nos estudos mecanísticos está intimamente ligada à viabilização de pesquisas sobre intermediários e produtos de reações eletroquímicas. Nesse sentido, a variação de alguns fatores como o tempo de duração do pulso (pulse width) constituem-se em valorosas ferramentas. Sistemas que apresentam cinética de eletrodo lenta podem parecer reversíveis se estudados com uma técnica onde a escala de tempo situa-se na faixa de segundos (gotejamento normal), algumas ordens de grandeza maior do que a duração do pulso. De maneira análoga, espécies geradas no eletrodo e que passam por transformações químicas muito rápidas podem caracterizar sistemas reversíveis se estudadas por técnicas de pulso. Nesta linha de pesquisa a comparação com a voltametria cíclica é inevitável pois nas investigações sobre velocidades de reações essa técnica tem utilização crescente. Escalas de tempo da ordem de 10^{-4} a 1 s são acessíveis na voltametria cíclica[77] e o parâmetro experimental que provoca a perturbação no sistema consiste na velocidade de

varredura. De maneira semelhante, nas técnicas de pulso a variável relacionada com a escala de tempo consiste no tempo de duração do pulso, o qual pode atingir valores tão baixos como 1 ms. Osteryoung e Kirowa-Eisner[373] atribuem a este fato uma das vantagens da polarografia de pulso sobre a voltametria cíclica, pois para estudos na escala de tempo de 1 ms é necessário trabalhar-se com velocidades de varredura tão altas quanto 100 V/s, acarretando em correntes capacitivas da ordem de 2 mA/cm^2. Outras virtudes das técnicas de pulso normal e reverso referem-se à simplicidade do tratamento matematico e ao fato de que para sistemas controlados por difusão, a corrente limite é diretamente proporcional a concentração, diferentemente da voltametria cíclica e da polarografia de pulso diferencial onde a corrente de pico também é função da velocidade de transferência de elétrons[373,378].

A aplicação da polarografia de pulso normal no estudo dos aquo-íons de molibdênio mostrou-se promissora em vista da possibilidade de gerar intermediários na gota de mercurio e obter informações visando a elucidação dos mecanismos que regem as reações paralelas aos processos de transferência de elétrons. Um exemplo típico está apresentado na Figura 44, onde têm-se os polarogramas de pulso normal de Mo(VI) em H_2SO_4 1,0 M. Observam-se os processos de redução do Mo(VI) a Mo(V), na 1ª onda, e a redução posterior dessa forma de Mo(V), originando a 2ª onda ($E_{\frac{1}{2}}$ = +0,2 V). A fixação do potencial inicial em 0 V, correspondente ao patamar da 1ª onda polarográfica, conduz à formação de Mo(V) durante o tempo de vida da gota. Conforme já discutido no Capítulo V, no intervalo de gotejamento (3,0 s) ocorrem reações acopladas originando as espécies

$Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$, obtendo-se nitidamente a onda de redução do $Mo(V)_2$ em aproximadamente -0,5 V ao processar-se a varredura no sentido de potenciais mais negativos. A técnica se reveste de interesse especial se for observado que a alteração de alguns parâmetros, como por exemplo o tempo de gotejamento e a temperatura, podem dificultar a ocorrência de reações paralelas de formação de $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$, propiciando melhores condições para o estudo da forma de Mo(V) que origina a onda polarográfica com propriedades catalíticas. Outra variável importante refere-se ao tempo de duração do pulso, com valores de 18 a 88 ms no polarógrafo utilizado (Tacussel PRG-5). O estudo da velocidade de reações assim como a análise da reversibilidade de sistemas podem ser realizados por alterações desse parâmetro.

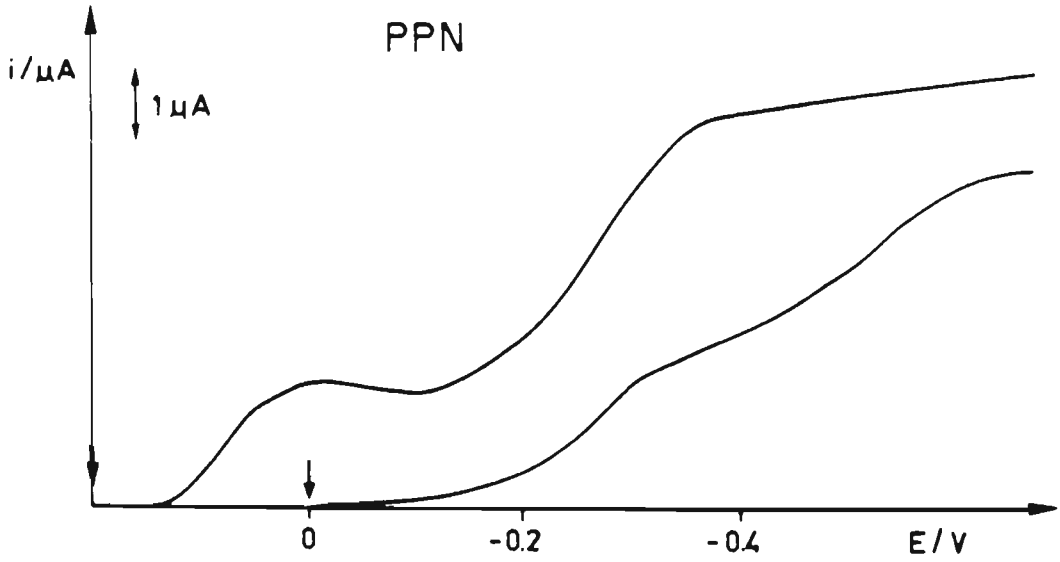


FIGURA 44 - Polarogramas de pulso normal de solução de Mo(VI) 4×10^{-4} M em H_2SO_4 1,0 M com potencial inicial fixado nos valores indicados pelas setas.

VI.2. EQUILÍBRIOS ENVOLVENDO ESPÉCIES DE Mo(III) NA GOTA DE MERCÚRIO E FORMAÇÃO DO $Mo(V)_{AMARELO}$ EM PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DO $Mo(III)_2$

Um dos primeiros empregos da polarografia de pulso normal e reverso ocorreu no processo de redução do $Mo(V)_2$. Conforme já foi exposto em capítulos anteriores, a espécie apresenta uma onda polarográfica catódica e os estudos coulométricos indicaram formação da espécie $Mo(III)_2$ após eletrólise exaustiva. Trabalhando-se em H_2SO_4 0,1 M e fixando-se o potencial inicial em 0 V, região onde o $Mo(V)_2$ é eletroinativo, observa-se apenas uma onda polarográfica, de altura i_c. Valendo-se da varredura reversa com potencial inicial em -0,8 V, curiosamente foram observadas duas ondas polarográficas de oxidação, denominadas respectivamente de a_1 e a_2. Pela análise da Figura 45 pode-se perceber que os potenciais de meia-onda da onda catódica e da onda a_1 são praticamente coincidentes, enquanto a onda anódica a_2 aparece em potencial mais positivo (-0,23 V). Uma das primeiras hipóteses aventadas relacionou-se à formação da espécie $Mo(III)_2$ na gota de mercúrio ao fixar-se E_i = -0,8 V, resultado da redução do $Mo(V)_2$ conforme sugerem os estudos coulométricos. Especulou-se inicialmente sobre oxidação do $Mo(III)_2$ em duas etapas de 1 elétron durante o experimento com PPR, mas tal fato não foi confirmado nos estudos onde variou-se o tempo de gotejamento. Observou-se aumento na razão ia_1/ia_2 quando diminuiu-se o tempo de gotejamento de 3,0 até 0,5 s, indicando a formação de uma espécie de Mo(III) que se transforma em

outra forma de Mo(III) durante a vida da gota, originando-se assim a onda a_2. Denominando os dois tipos de Mo(III) de $Mo(III)_A$ e $Mo(III)_B$, poder-se-ia assumir os seguintes equilíbrios:

$$Mo(V)_2 \underset{}{\overset{+ne^-}{\rightleftarrows}} Mo(III)_A \qquad (34)$$

$$Mo(III)_A \rightleftarrows Mo(III)_B \qquad (35)$$

$$Mo(III)_A \overset{-ne^-}{\rightleftarrows} ? \qquad (36)$$

$$Mo(III)_B \overset{-ne^-}{\rightleftarrows} ? \qquad (37)$$

A análise dos polarogramas da Figura 45 permite algumas inferências:

- alguns autores[298] indicam o aparecimento de um componente catódico quando o E_i e fixado em -0,8 V (região do patamar da redução do $Mo(V)_2$), devido à corrente que flui no circuito antes da aplicação do pulso no sentido positivo, utilizando o instrumento da PAR modelo 174. Utilizando o PRG-5 da Tacussel para o mesmo sistema, não se observou o componente catódico, em razão da eliminação deste sinal por um filtro existente no aparelho; sobre este assunto serão feitos comentários mais

detalhados no item VI.3.

- Ao variar-se o tempo de gotejamento para valores menores, a razão ia_1/ia_2 tende a aumentar, todavia curiosamente a soma $\underline{ia_1 + ia_2}$ é sempre igual a $\underline{i_c}$. Esta variação da razão ia_1/ia_2 com a diminuição do tempo de gotejamento leva a concluir numa primeira análise que a 2ª onda anódica, a_2, depende da 1ª onda anódica, a_1. Nesse sentido, chamando de $Mo(III)_A$ o produto recém formado da redução do $Mo(V)_2$ e que $Mo(III)_A$ se transforma em outra espécie, $Mo(III)_B$, com o decorrer do tempo a oxidação do $Mo(III)_B$ ocorre com maior sobretensão e isto implica na maior estabilidade desta espécie. Esta argumentação da transformação do $Mo(III)_A$ em $Mo(III)_B$ tem suporte na soma das intensidades de $ia_1 + ia_2$ ser igual à altura da onda catódica na redução do $Mo(V)_2$ a $Mo(III)_A$. A oxidação tanto de $Mo(III)_A$ como de $Mo(III)_B$ deve conduzir a $Mo(V)_2$, embora se possa adiantar que a oxidação dessas espécies é controlada por transferência de elétrons conforme estudos comprobatórios posteriores.

- a transformação de $Mo(III)_A$ para $Mo(III)_B$

ocorre numa escala de tempo de segundos, pois a razão ia_1/ia_2 varia de maneira visível ao variar-se o tempo de gotejamento de 3,0 até 0,5 segundos. Se a passagem $Mo(III)_A \longrightarrow Mo(III)_B$ fosse mais lenta, não seria observada a onda a_2 e no caso dela ser mais rápida não obter-se-ia o sinal correspondente à oxidação do $Mo(III)_A$ (onda a_1).

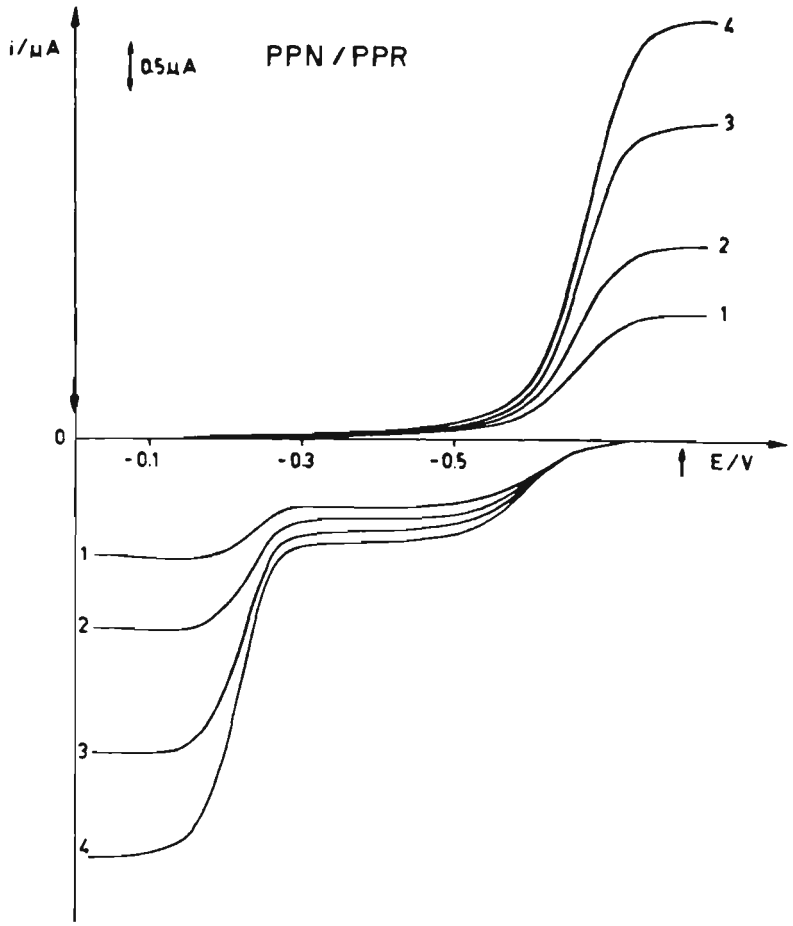


FIGURA 45 - Polarogramas de pulso normal e reverso de solução de $Mo(V)_2$ 2×10^{-4} M em H_2SO_4 0,1 M em função do tempo de gotejamento. 1) tg = 0,5 s , 2) tg = 1,0 s , 3) tg = 2,0 s , 4) tg = 3,0 s.

Prosseguindo nos estudos sobre o equilíbrio entre as duas formas de Mo(III), $Mo(III)_A$ e $Mo(III)_B$, investigou-se o efeito da temperatura (Figura 46). Trabalhando-se em 10, 25 e 35°C foram obtidos polarogramas indicativos da validade da relação $ia_1 + ia_2 = i_c$ nas 3 diferentes situações. Causou espécie o fato da razão ia_1/ia_2 ser igual nas 3 temperaturas, pois imaginava-se um menor deslocamento do equilíbrio entre as duas formas de Mo(III) na temperatura mais baixa, de forma a obter-se valores maiores para a razão ia_1/ia_2 a 10°C. Não sendo este o resultado experimental, concluiu-se à primeira vista que a temperatura não influencia este equilíbrio de maneira significativa ou que a temperatura acelera o processo para atingir um determinado equilíbrio entre $Mo(III)_A$ e $Mo(III)_B$ que não se altera com o decorrer do tempo.

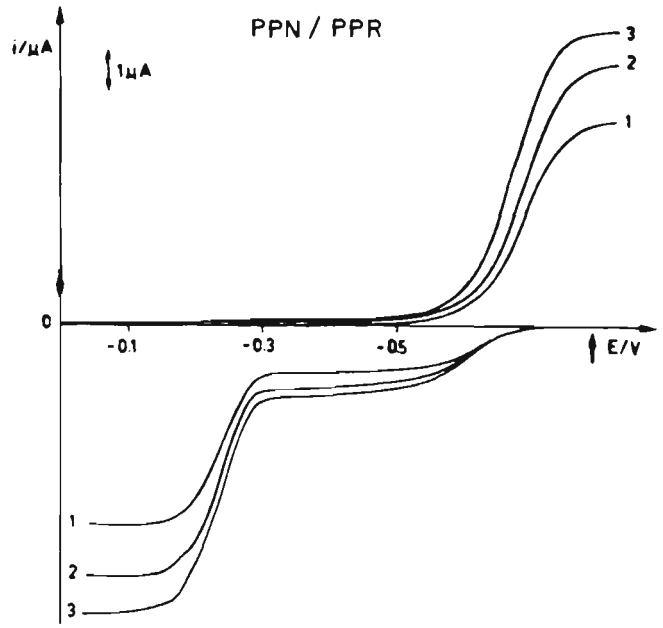


FIGURA 46 - Polarogramas de pulso normal e reverso de solução contendo $Mo(V)_2$ 2×10^{-4} M / H_2SO_4 0,1 M em diferentes temperaturas (tg = 3,0 s).1) T = 10°C, 2) T = 25°C, 3) T = 35°C

Especulando-se sobre um eventual equilíbrio entre duas formas de Mo(III) com nuclearidades diferentes (p.e., monômero e dímero), realizou-se estudo onde foi variada a concentração da espécie $Mo(V)_2$ para posterior observação da razão ia_1/ia_2 nos polarogramas de pulso reverso. Na faixa de 2×10^{-4} a 6×10^{-4} M em $Mo(V)_2$ não houve variação acentuada na razão ia_1/ia_2, conforme pode ser visualizado na Figura 47. Entretanto, ao trabalhar-se numa faixa de concentração de $Mo(V)_2$ inferior a 10^{-4} M, pôde-se detectar variação significativa na razão entre as alturas das duas ondas (Figura 48). Em soluções mais diluídas de $Mo(V)_2$ a razão ia_2/ia_1 diminui porque forma-se proporcionalmente uma menor quantidade de $Mo(III)_B$ em relação à forma $Mo(III)_A$ gerada na gota de mercúrio. Eventualmente, a passagem $Mo(III)_A \longrightarrow Mo(III)_B$ poderia envolver um processo de condensação, menos favorável em concentrações baixas de $Mo(V)_2$.

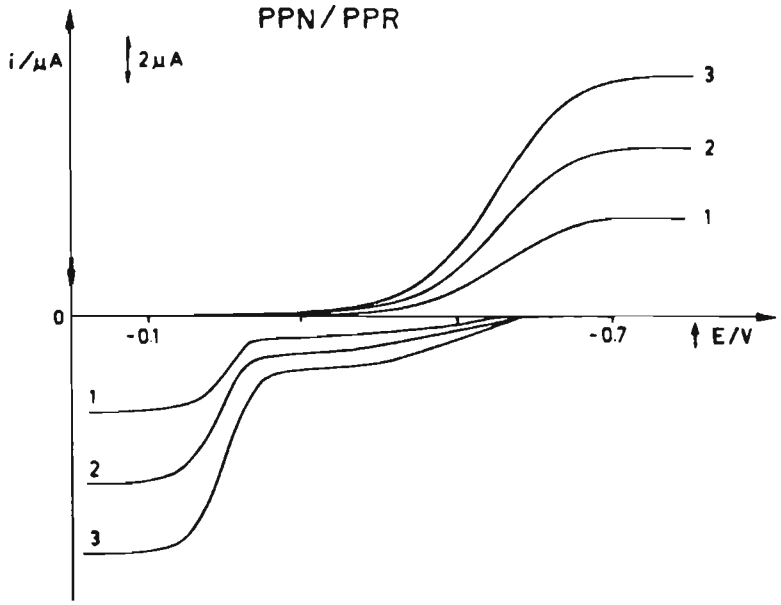


FIGURA 47 - Polarogramas de pulso normal e reverso de solução contendo $Mo(V)_2/H_2SO_4$ 0,1 M em diferentes concentrações de $Mo(V)_2$ (tg = 3,0 s). 1) 2×10^{-4} M, 2) 4×10^{-4} M, 3) 6×10^{-4} M.

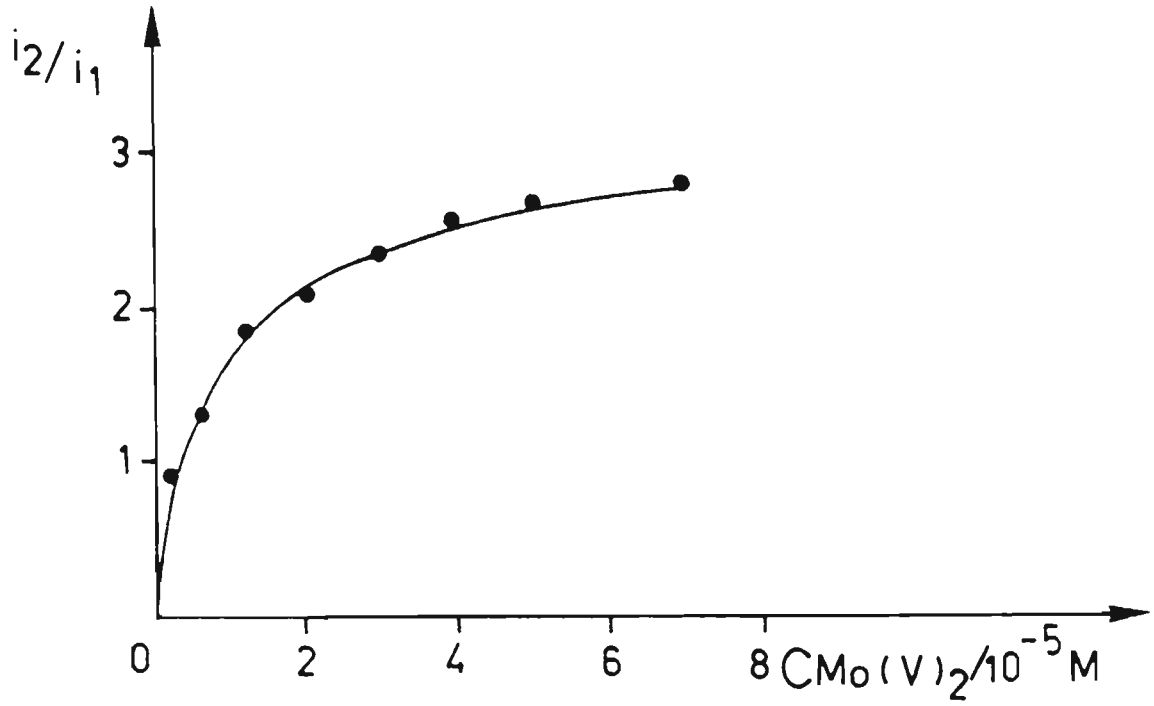


FIGURA 48 - Gráfico da razão ia_2/ia_1 em função de $C_{Mo(V)_2}$, onde ia_1 e ia_2 são correntes anódicas obtidas nos processos de oxidação decorrentes dos polarogramas de pulso reverso de soluções de $Mo(V)_2$ em H_2SO_4 1,0 M (tg = 3,0 s , E_i = -0,70 V).

Com o objetivo de investigar a reversibilidade dos processos de redução do $Mo(V)_2$ e oxidação das formas de Mo(III) procedeu-se a estudo com as técnicas PPN e PPR variando-se o tempo de duração do pulso. Segundo Oldham e Parry[374], para sistemas reversíveis deve haver relação linear entre corrente e $t_m^{-1/2}$ (t_m = tempo de amostragem) em potenciais selecionados ao longo de toda a onda

polarográfica. Os polarogramas de pulso normal para redução do $Mo(V)_2$ foram registrados empregando-se valores de t_m de 18 a 88 ms (Figura 49). Os gráficos de i x $t_m^{-1/2}$ foram obtidos em 3 diferentes regiões de potencial, quais sejam: $E_{1/2}$, $E_{3/4}$ e patamar da onda. Observa-se na Figura 49 que em $E_{1/2}$ e $E_{3/4}$ não são obtidas retas e mesmo na região do patamar os pontos experimentais dispõem-se com ligeira curvatura. Tal comportamento caracteriza a ocorrência de processos cinéticos acoplados à transferência de elétrons, não sendo portanto a difusão a etapa determinante da redução do $Mo(V)_2$.

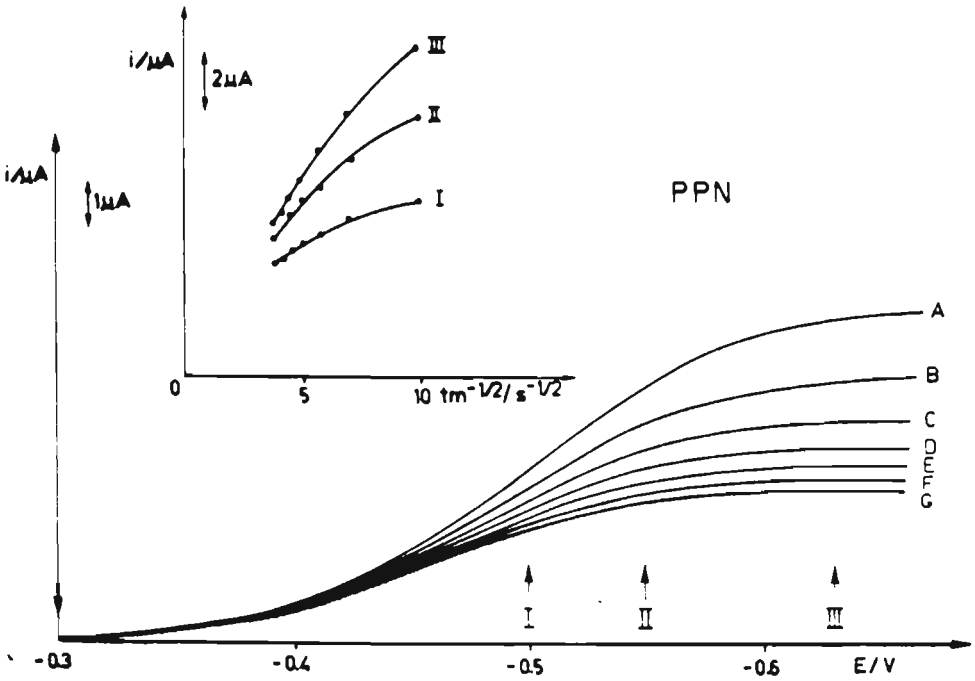


FIGURA 49 - Polarogramas de pulso normal de solução de $Mo(V)_2$ 2,5 x 10^{-4} M / H_2SO_4 1,0 M em diferentes valores de duração do pulso (t_m) (A) 18 ms, B) 28 ms, C) 38 ms, D) 48 ms, E) 58 ms, F) 68 ms, G) 78 ms) (tg = 3,0 s). Inserido na figura está representado o gráfico de i x $t_m^{-1/2}$, sendo as correntes medidas em diferentes potenciais (I, II e III).

Estudo relacionado à variação da duração do pulso foi também executado para as ondas anódicas obtidas na técnica de PPR envolvendo o $Mo(V)_2$. Os polarogramas estão mostrados na Figura 50 e o gráfico de i x $t_m^{-1/2}$ para a 2ª onda anódica apresenta curvas nas três regiões de potencial de estudo, caracterizando a irreversibilidade do processo de oxidação do $Mo(III)_B$. Inesperadamente, evidenciou-se na onda a_1 (oxidação do $Mo(III)_A$) independência em relação à duração do pulso, fato não coerente com a teoria sobre o comportamento da corrente faradaica durante a aplicação de pulso de potencial. Não se deu maior ênfase a este estudo, mas há, com grande probabilidade, complicações associadas a este processo de oxidação; uma eventual saturação da gota de mercúrio talvez pudesse explicar o fenômeno.

Num trabalho concernente à velocidade de oxidação eletroquímica de espécies de Mo(III), Paffett e Anson[298] fizeram estudos com a espécie de $Mo(V)_2$ empregando as técnicas de PPN, PPR e voltametria cíclica. Os autores verificaram a irreversibilidade da redução da espécie e admitiram necessidade de aquisição de prótons pelo $Mo(V)_2$ antes do processo eletroquímico, corroborando as previsões do presente estudo. Entretanto, nos estudos de pulso reverso observou-se apenas uma onda anódica e esta foi justificada em função da oxidação de uma forma eletroativa de $Mo(III)_2$, de estrutura mais semelhante à do $Mo(V)_2$ do que seria a forma clássica de $Mo(III)_2$, $Mo_2(OH)_2^{4+}$ (Figura 6), eletroinativa nas considerações dos autores. Há dois tópicos merecedores de comentários no estudo da referência acima citada. O primeiro deles diz respeito à presença de apenas um processo de oxidação no

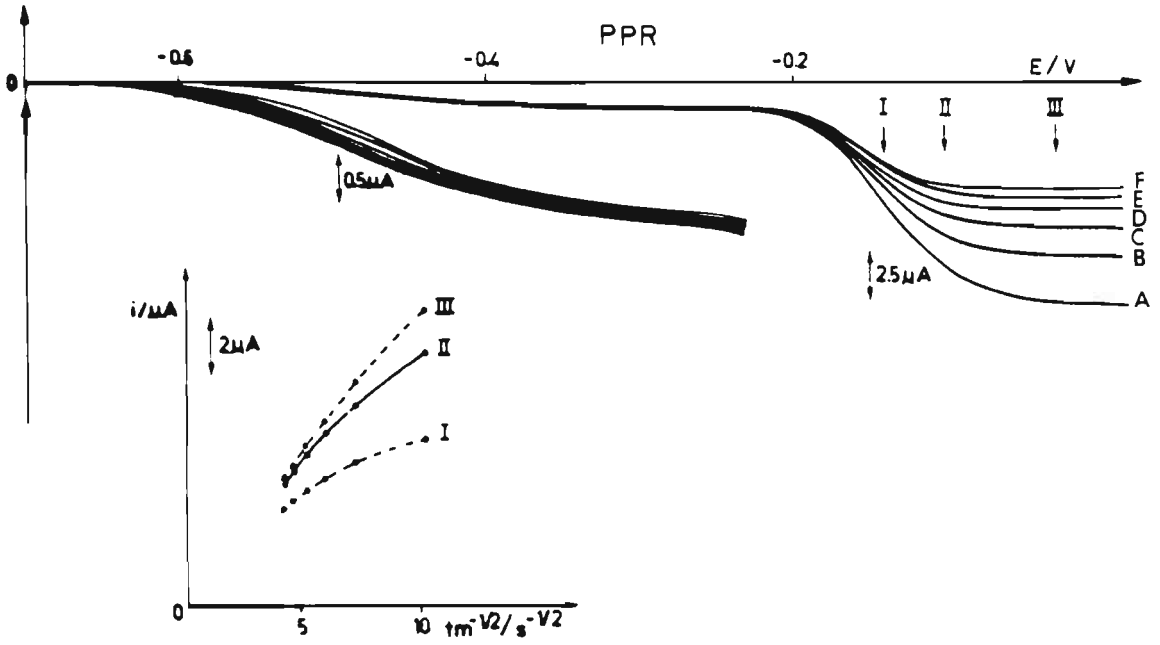


FIGURA 50 - Polarogramas de pulso reverso de solução de $Mo(V)_2$ $2,5 \times 10^{-4}$ M / H_2SO_4 1,0 M em diferentes valores de duração do pulso (t_m) (A) 18 ms , B) 28 ms , C) 38 ms , D) 48 ms , E) 58 ms , F) 6 8 ms , G) 78 ms) (tg = 3,0 s). Inserido na figura está representado o gráfico de i x $t_m^{-1/2}$, sendo as correntes medidas em diferentes potenciais (I, II e III).

polarograma de pulso reverso da solução de $Mo(V)_2$ quando E_i está na região limite de potencial. O polarograma nas condições referidas apresenta uma onda na região de corrente maior que zero, no mesmo potencial da onda de redução do $Mo(V)_2$ (-0,7 V). Os autores atribuem esta onda a um componente i_{dc} originado pela manutenção do potencial em região onde ocorre redução do $Mo(V)_2$. Seguindo a varredura para

potenciais mais positivos, surge uma onda anódica em -0,1 V referente a oxidação da espécie eletroativa de Mo(III). Na verdade, o que existe são dois processos de oxidação, embora um deles esteja mascarado pela presença do componetne i_{dc} não filtrado pelo aparelho utilizado por Paffett e Anson (PAR). A diferença básica entre os resultados obtidos pelos autores e aqueles encontrados neste estudo, diz respeito ao tipo de corrente registrado pelo aparelho. Enquanto no modelo PAR registra-se a corrente total (i_{dc} + i proveniente dos pulsos de potencial), no modelo Tacussel pode-se registrar apenas a corrente resultante do processo de aplicação de pulsos.

Há outro fato no trabalho de Paffett e Anson[298] que suscita algumas dúvidas em relação à interpretação dos autores. Assume-se que a forma clássica de $Mo(III)_2$, $Mo_2(OH)_2^{4+}$, não é eletroativa em razão das diferenças estruturais na comparação com seu eventual produto de oxidação, $Mo(V)_2$. Porém, se forem analisados os polarogramas da Figura 39, realizados após diversas etapas da coulometria de solução de $Mo(V)_2$, pode-se verificar a onda anódica originada pela oxidação do $Mo(III)_2(Mo_2(OH)_2^{4+})$, formado durante a eletrólise e caracterizado espectrofotometricamente. Relativo à oxidação do $Mo(III)_2$ deve-se destacar que ela produz onda polarográfica em região próxima a da 2ª onda anódica (a_2) do polarograma de pulso reverso de solução de $Mo(V)_2$. Como primeira aproximação, poder-se-ia pensar numa redução do $Mo(V)_2$ a uma forma de Mo(III) ($Mo(III)_A$) e esta seria responsável pela 1ª onda anódica (a_1) ao trabalhar-se com PPR. Havendo condições de estabelecer-se equilíbrio na gota de mercúrio, às custas de $Mo(III)_A$ seria formada a espécie típica de $Mo(III)_2$, oxidada em potenciais mais positivos

(onda a_2). Portanto, a espécie denominada $Mo(III)_B$ corresponderia à forma $Mo(III)_2$.

As especulações acima propostas encontraram resistência em observações experimentais realizadas em novo estudo coulométrico envolvendo $Mo(V)_2$, no qual empregou-se paralelamente a técnica de polarografia de pulso. Os polarogramas TAST e de pulso normal para a espécie $Mo(V)_2$ apresentam o mesmo aspecto, com onda catódica próxima a -0,4 V (Figura 51). No polarograma de pulso reverso com E_i fixado no patamar da onda de redução (polarograma 0), observam-se as duas ondas anódicas (a_1 e a_2) atribuídas preliminarmente às espécies $Mo(III)_A$ e $Mo(III)_B$ (ou $Mo(III)_2$?). Após coulometria exaustiva do $Mo(V)_2$ obteve-se solução contendo a forma $Mo(III)_2$, caracterizada espectrofotometricamente (pico em 360 nm). O polarograma TAST desta solução apresenta duas ondas anódicas (polarograma 1), o mesmo acontecendo no caso do polarograma registrado com a técnica PPR. A comparação entre os polarogramas 0 e 1 obtidos com PPR é extremamente sugestiva e permite que se façam algumas conclusões:

- o polarograma 0 deve-se à oxidação de espécies formadas na gota de mercúrio na redução eletroquímica de $Mo(V)_2$, enquanto o polarograma 1 resulta da oxidação de espécies presentes em solução.

- a 1ª onda anódica do polarograma 0 não se deve à oxidação do $Mo(III)_2$, pois no polarograma 1,

obtido com a espécie em solução, não observou-se processo de oxidação nessa faixa de potencial (-0,4 V).

- a 1ª onda anódica obtida no polarograma 1 só pode ser resultado da oxidação do $Mo(III)_2$, única espécie presente em solução. Observando-se que esta onda anódica tem o mesmo potencial de meia onda da 2ª onda anódica obtida via $Mo(V)_2$ (polarograma 0 onda a_2), é razoável imaginar-se uma mesma espécie participando destes processos de oxidação, ou seja, $Mo(III)_2$.

A proposta acima mencionada não explica, entretanto, o seguinte fato: no polarograma 1 (solução de $Mo(III)_2$), observa-se após a 1ª onda de oxidação (-0,15 V) uma nova onda anódica em potenciais mais positivos, representando a oxidação do produto de oxidação do $Mo(III)_2$. Se a 2ª onda anódica no polarograma 0 (solução de $Mo(V)_2$) representa a oxidação do $Mo(III)_2$, por que não existe subseqüente processo de oxidação em potenciais mais positivos que 0 V, como ocorre no polarograma 1 ? A única explicação plausível consiste na adoção de hipótese onde admite-se que a 2ª onda anódica obtida no polarograma de pulso reverso da solução de $Mo(V)_2$ não refere-se à oxidação do $Mo(III)_2$ e sim de uma forma de Mo(III) ($Mo(III)_B$) coincidentemente (?) oxidada no mesmo potencial. Neste novo contexto, poder-se-ia postular os seguintes equilíbrios

referentes a processos de oxidação de formas de Mo(III) em H_2SO_4 1,0 M, assumindo que as formas $Mo(III)_A$ e $Mo(III)_B$ são oxidadas a $Mo(V)_2$:

$$Mo(V)_2 \xrightleftharpoons{+ne^-} Mo(III)_A \quad (PPN,\ E_{1/2} \simeq -0{,}50\ V) \tag{38}$$

$$Mo(III)_A \rightleftharpoons Mo(III)_B \quad (\text{gota de Hg}) \tag{39}$$

$$Mo(III)_A \xrightleftharpoons{-ne^-} Mo(V)_2 \quad (PPR,\ \text{onda } a_1,\ E_{1/2} \simeq -0{,}45\ V) \tag{40}$$

$$Mo(III)_B \xrightleftharpoons{-ne^-} Mo(V)_2 \quad (PPR,\ \text{onda } a_2,\ E_{1/2} \simeq -0{,}13\ V) \tag{41}$$

$$Mo(III)_2 \xrightleftharpoons{-ne^-} ? \quad (PPR,\ E_{1/2} \simeq -0{,}13\ V) \tag{42}$$

Estudo preliminar do experimento coulométrico, por meio do qual obteve-se a solução de $Mo(III)_2$ (resultados apresentados na Figura 51), teve prosseguimento com a oxidação química do $Mo(III)_2$ pelo O_2 do ar. Para tanto, foram registrados polarogramas em determinados tempos, após a interrupção de entrada de N_2 e possibilitando a entrada de O_2 a fim de se observar as alterações na composição da solução. O polarograma 3 da Figura 51 foi obtido após 200 minutos de exposição ao ar e constata-se grande coincidência com o polarograma 0 (tanto para TAST como PPN e PPR), indicando tratar-se de solução de $Mo(V)_2$, formado pela oxidação total do $Mo(III)_2$ pelo oxigênio. A verificação da reação $Mo(III)_2 + O_2 \longrightarrow Mo(V)_2$ também foi realizada pela retirada de alíquota da solução após 200 minutos e caracterização

espectrofotométrica. Este fato era esperado, pois há na literatura diversas evidências sobre a estabilidade da estrutura concernente ao $Mo(V)_2$, $Mo_2O_4^{2+}$ (171). Observou-se, todavia, que o $Mo(V)_2$ não é o produto direto da oxidação química do $Mo(III)_2$, pois, minutos após cessar-se o borbulhamento de N_2, a solução tornou-se amarelada, sugerindo de maneira evidente a formação da espécie $Mo(V)_{amarelo}$. Nas condições de acidez em questão (H_2SO_4 1,0 M), a espécie não é estabilizada, transformando-se em $Mo(V)_2$. O polarograma 2 foi registrado após 60 minutos com a solução ainda amarelada. Observa-se no polarograma TAST a presença de $Mo(V)_2$ resultando em processo catódico. No polarograma de pulso reverso há de se destacar o aumento da 2ª onda anódica em relação ao polarograma 1 pois, conforme havia sido comentado no capitulo anterior, a espécie $Mo(V)_{amarelo}$ sofre processo de oxidação nesta faixa de potencial.

Resulta desse experimento coulométrico a conclusão de oxidação eletroquímica do $Mo(III)_2$ a $Mo(V)_{amarelo}$ e posterior oxidação desta espécie a Mo(VI), originando a 2ª onda anódica nas soluções de $Mo(III)_2$. De outro lado, a espécie $Mo(III)_B$ oxida-se a $Mo(V)_2$ e esta não apresenta subsequente processo de oxidação na faixa de potencial em que se trabalhou. Ênfase deve ser dada ao experimento onde, trabalhando-se com solução de $Mo(V)_2$ e fixando-se o potencial inicial em região em que não flui corrente (-0,1 V), não se observou processo de oxidação até +0,2 V no polarograma de pulso reverso. Justifica-se assim a assertiva de formação de $Mo(V)_2$ na oxidação das formas $Mo(III)_A$ e $Mo(III)_B$.

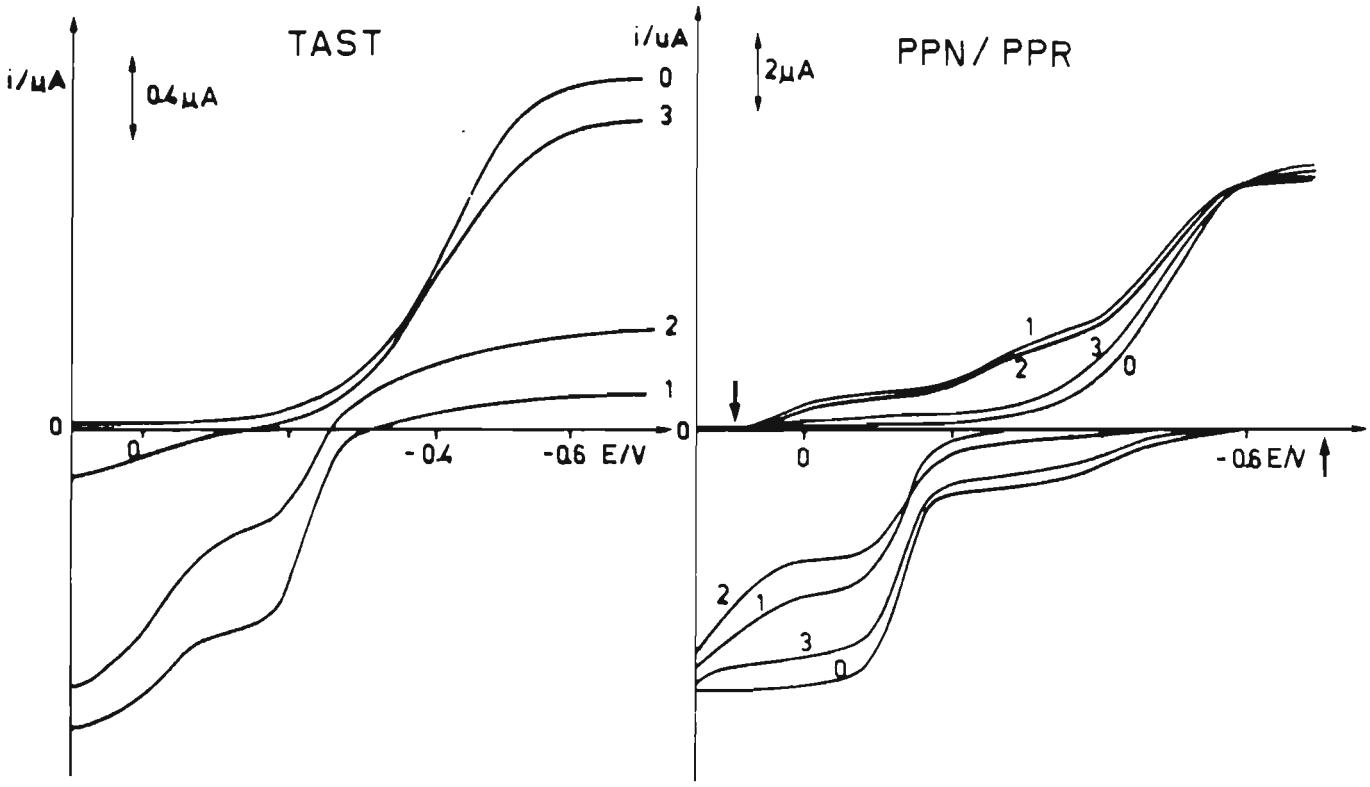


FIGURA 51 - Polarogramas obtidos com as técnicas TAST, PPN e PPR para solução de $Mo(V)_2$ 2 x 10^{-4} M / H_2SO_4 1,0 M (tg = 3,0 s) após passagem de 0 C (0)e 2,0 C (1) em experimento coulométrico com potencial fixado em -0,70 V. Após o registro dos polarogramas referentes à situação 1, interrompeu-se o borbulhamento de N_2 e permitiu-se entrada de O_2, registrando-se os polarogramas após 60 (2) e 200 (3) minutos.

VI.3. PRESENÇA DE ONDA CATALÍTICA ANÓDICA EMPREGANDO-SE POLAROGRAFIA DE PULSO REVERSO

A onda catalítica polarográfica existente em soluções de Mo(VI) foi também evidenciada pela técnica de pulso normal (Figura 52). Utilizando-se PPN, fixou-se o potencial inicial em +0,2 V, região onde não flui corrente. Desta forma, a espécie catalítica de molibdênio é gerada durante um espaço muito curto de tempo, ou seja, o tempo de duração do pulso. A presença de onda catalítica no sistema Mo(VI)/NO_3^- dá indícios de que a reação entre a espécie catalítica de molibdênio e o NO_3^- é rápida, pois se este não fosse o caso o processo catalítico poderia não ser detectado. Em experimento complementar, fixou-se o potencial em região do patamar da 2ª onda do sistema Mo(VI)/H_2SO_4 1,0 M e fazendo-se a varredura para potenciais mais positivos com a técnica de pulso reverso, observou-se de maneira intrigante o aumento na onda anódica ao adicionar-se NO_3^-, conforme mostram os polarogramas da Figura 52. O fenômeno apresentou-se à primeira vista como evidência de processo catalítico anódico.

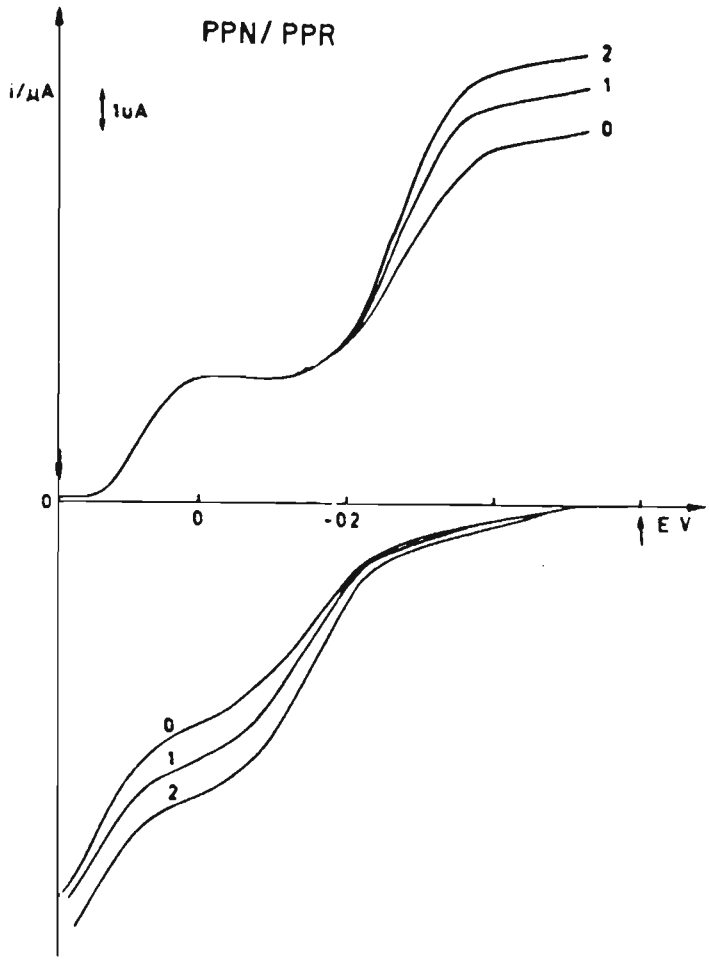


FIGURA 52 - Polarogramas de pulso normal e reverso de solução de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M / H_2SO_4 1,0 M antes (0) e após adição de NO_3^- 4 mM (1) e 8 mM (2).

A existência de processos catalíticos em polarografia justifica-se pela regeneração da espécie eletroativa por meio de reação química entre substância presente em solução e espécie formada no eletrodo. Os processos catalíticos mais citados na literatura referem-se à exacerbação de correntes catódicas e nestes a espécie reduzida gerada no eletrodo reage com oxidante em reação homogênea, conforme mecanismos já apresentados no Capítulo I, equações 5 e 6. Apesar de menos usuais, as ondas catalíticas anódicas têm comprovação experimental e devem-se à reação química

entre um redutor e a espécie oxidada formada eletroquimicamente, originando um ciclo catalítico descrito esquematicamente pelas equações abaixo:

$$\underline{R} \rightleftharpoons O + ne^- \qquad (43)$$

$$O + \text{redutor} \rightleftharpoons R \qquad (44)$$

Exemplo de onda catalítica anódica encontra-se no sistema $Fe(II)/C_2O_4^{2-}$. A onda de oxidação originada neste sistema é aumentada em 40% ao se borbulhar H_2 à solução na presença de paládio coloidal[382].

O experimento com PPR cujos resultados foram apresentados na Figura 52 não caracteriza um processo anódico conforme descrito pelas equações 43 e 44, pois não existe um redutor na solução e sim um agente oxidante (NO_3^-). A "onda catalítica anódica" obtida com PPR foi também verificada com um sistema bem estudado, Fe(III)/Fe(II) em meio de oxalato, sabidamente reversível (Figura 53). A onda de redução do Fe(III) tem sua altura triplicada na presença de H_2O_2 1,2 mM utilizando-se modo TAST; na técnica de PPN o aumento não é tão pronunciado, mas perceptível. Em termos absolutos o aumento na corrente é praticamente o mesmo para as duas técnicas. Com a manutenção do potencial inicial em -0,5 V procedeu-se à varredura reversa (PPR) e observou-se novamente a intensificação do sinal de corrente após adição de oxidante (H_2O_2) à solução.

A hipótese tentativa para explicacão do aumento

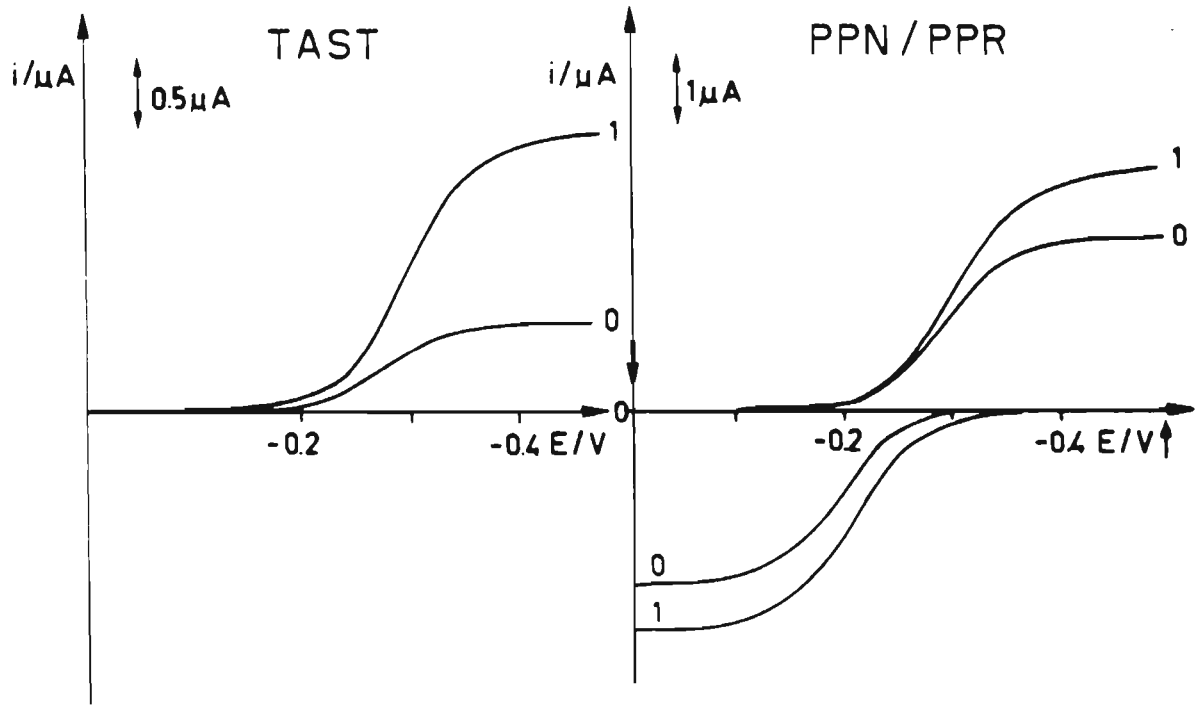


FIGURA 53 - Polarogramas de solução de Fe(III) 4 x 10^{-4} M / $K_2C_2O_4$ saturado, com as técnicas TAST, PPN e PPR, antes (0) e após (1) a adição de H_2O_2 1,2 mM.

da onda anódica com adição de NO_3^- no sistema Mo(VI)/H_2SO_4 foi norteada por experimentos nos quais sinal de corrente em função do tempo foi monitorado paralelamente com um registrador de alta velocidade HP 7090A. Na Figura 54 apresentam-se as curvas i x t resultantes de estudo polarográfico de pulso reverso para solução de Mo(VI) em H_2SO_4 0,1 M e vários aspectos podem ser analisados. Para melhor compreensão das curvas mostradas nesta figura deve-se esclarecer que o potencial foi fixado em -0,5 V, patamar da 2ª onda de redução e onde forma-se a espécie catalítica de molibdênio. As

curvas i x t a e c foram obtidas no início da varredura, portanto em potencial igual a -0,5 V. Estas representam soluções de Mo(VI) em H_2SO_4 0,1 M sem NO_3^- (a) e com NO_3^- (c). O formato das curvas até a aplicação do pulso corresponde ao comportamento esperado, observando-se maior sinal de corrente na curva c do que na a em razão do processo catalítico. As curvas b e d têm perfis idênticos às curvas a e c respectivamente, pois nestes casos a condição do eletrodo é a mesma até a aplicação do pulso (a e b, sem NO_3^-, c e d, com NO_3^-). A Figura 55 destaca o comportamento da corrente nos instantes referentes à aplicação do pulso no sentido de potenciais mais positivos e permite uma melhor avaliação deste processo. Percebe-se, como já foi comentado, o maior nível de corrente antes da aplicação do pulso nas curvas c e d do que nas curvas a e b em virtude da existência do ciclo catalítico. Para os processos descritos pelas curvas a e c a corrente é praticamente inalterada durante a aplicação do pulso porque nesta condição de potencial não ocorre oxidação do material formado na superfície do eletrodo, observando-se somente o componente capacitivo. O mesmo não ocorre quando verifica-se o comportamento da corrente no potencial de -0,1 V, atingido na varredura em direção a potenciais mais positivos em decorrência da aplicação dos pulsos. Em -0,1 V há condições para ocorrência de processo anódico, representado pelas curvas b e d (respectivamente na ausência e na presença de NO_3^-). A amostragem da corrente e feita alguns milissegundos antes do término do pulso, depreendendo-se que o sinal de corrente apresentado pelo aparelho nas técnicas PPN e PPR corresponde à diferença entre a corrente antes e após a aplicação do pulso de potencial. O aparelho Tacussel

só registra a corrente proveniente do pulso de potencial, discriminando o componente i_{dc}. No polarograma de pulso reverso inserido na Figura 55 observa-se que a corrente é praticamente zero em -0,5 V pois não ocorre oxidação do material gerado na gota de mercúrio. Em -0,1 V a situação é diferente; nesse potencial o valor da corrente é definido pela diferença entre as curvas a e b, medida no fim do pulso. Na presença de NO_3^- percebe-se maior valor de corrente em -0,1 V devido ao ciclo catalítico, refletindo-se na maior diferença de corrente no fim do pulso entre d e c do que entre b e a.

Com o intuito de confirmar o mecanismo de medição da corrente no aparelho Tacussel, procedeu-se a experimento com Cd^{2+} registrando-se a curva i x t para a gota de mercúrio em determinados potenciais ao longo da varredura empregando-se a técnica de pulso reverso. A Figura 56 apresenta as curvas i x t nas regiões de potencial D, E e F, definidas no polarograma inserido nesta figura. Nestas curvas pode-se observar o instante ligeiramente anterior à aplicação do pulso, onde destaca-se o componente i_{dc} existente em virtude da manutenção do potencial no patamar da onda de redução do Cd^{2+}. A análise da corrente durante o pulso no potencial D revela a ausência de processo faradaico, mas o mesmo não ocorre em E e F. No potencial E, a corrente líquida que flui no circuito é catódica, pois está acima do eixo i = 0. Entretanto, o aparelho não computa a corrente derivada do componente i_{dc}, registrando apenas a diferença entre esta corrente e aquela originada pelo pulso, resultando na corrente anódica que aparece no polarograma de pulso reverso. Ao atingir-se o potencial F, a extensão do processo de oxidação eletroquímica do Cd^{0} é maior, razão pela qual a corrente anódica

registrada pelo aparelho é maior do que em E.

A conclusão deste estudo mostra que o fenômeno denominado preliminarmente como "onda catalítica anódica" deve-se à sistemática de medição da corrente pelo aparelho da Tacussel nas técnicas de PPN e PPR, sendo esta realizada antes e após a aplicação do pulso. Com a adição do oxidante ocorre exacerbamento da corrente catódica de forma que na varredura reversa a diferença de sinal é maior do que na situação de ausência de oxidante, não configurando-se ciclo de natureza catalítica no uso da técnica de PPR.

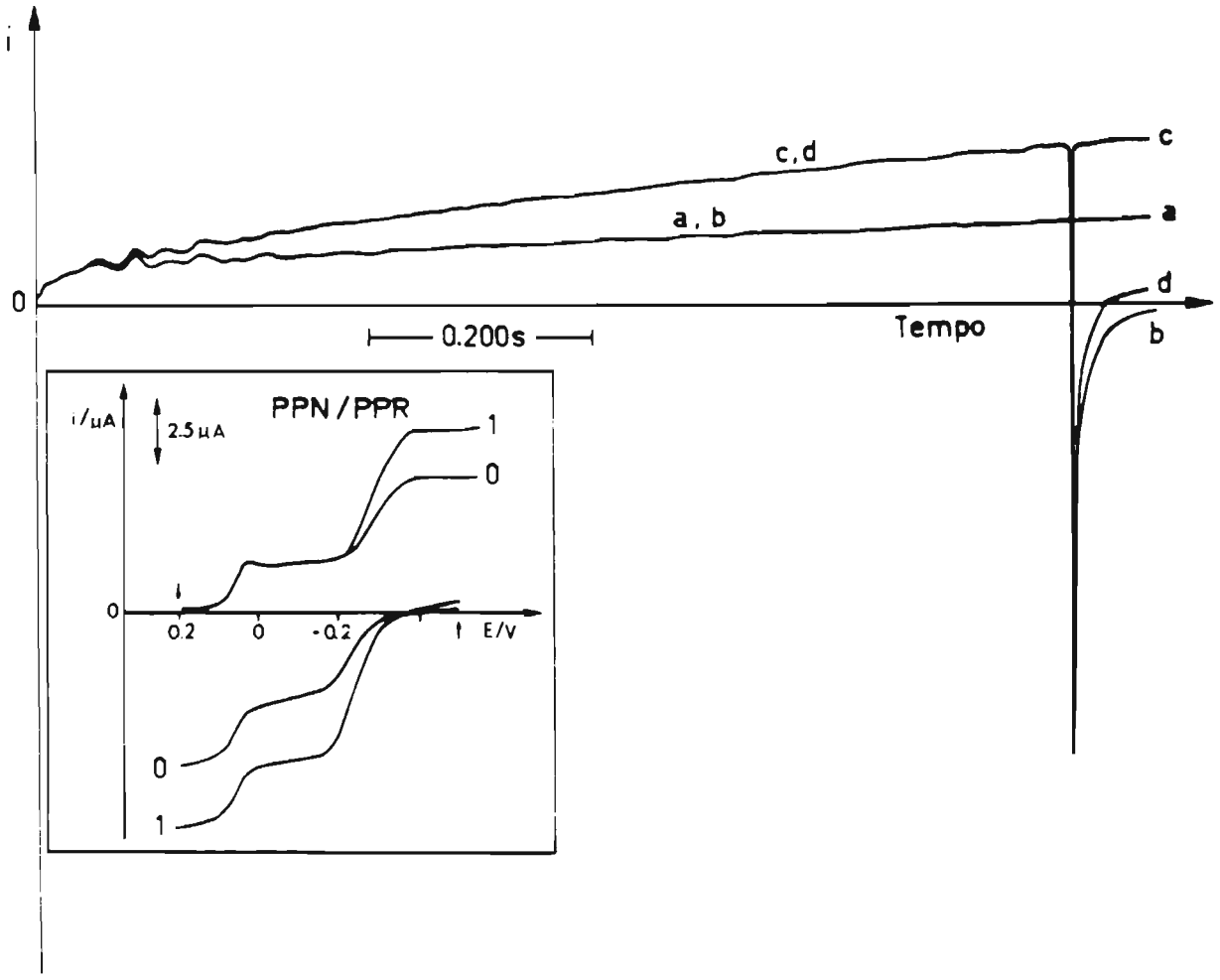


FIGURA 54 - Curvas i x t para solução de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M / H_2SO_4 0,1 M registradas durante varredura de potencial com PPR, onde E_i = -0,5 V. As curvas representam o tempo de duração de 1 gota (1,0 s), sendo que para a e c, E = -0,5 V e para b e d, E = -0,1 V. Ausência de NO_3^- é representada por a e b, presença de NO_3^- 5 mM representada por c e d.

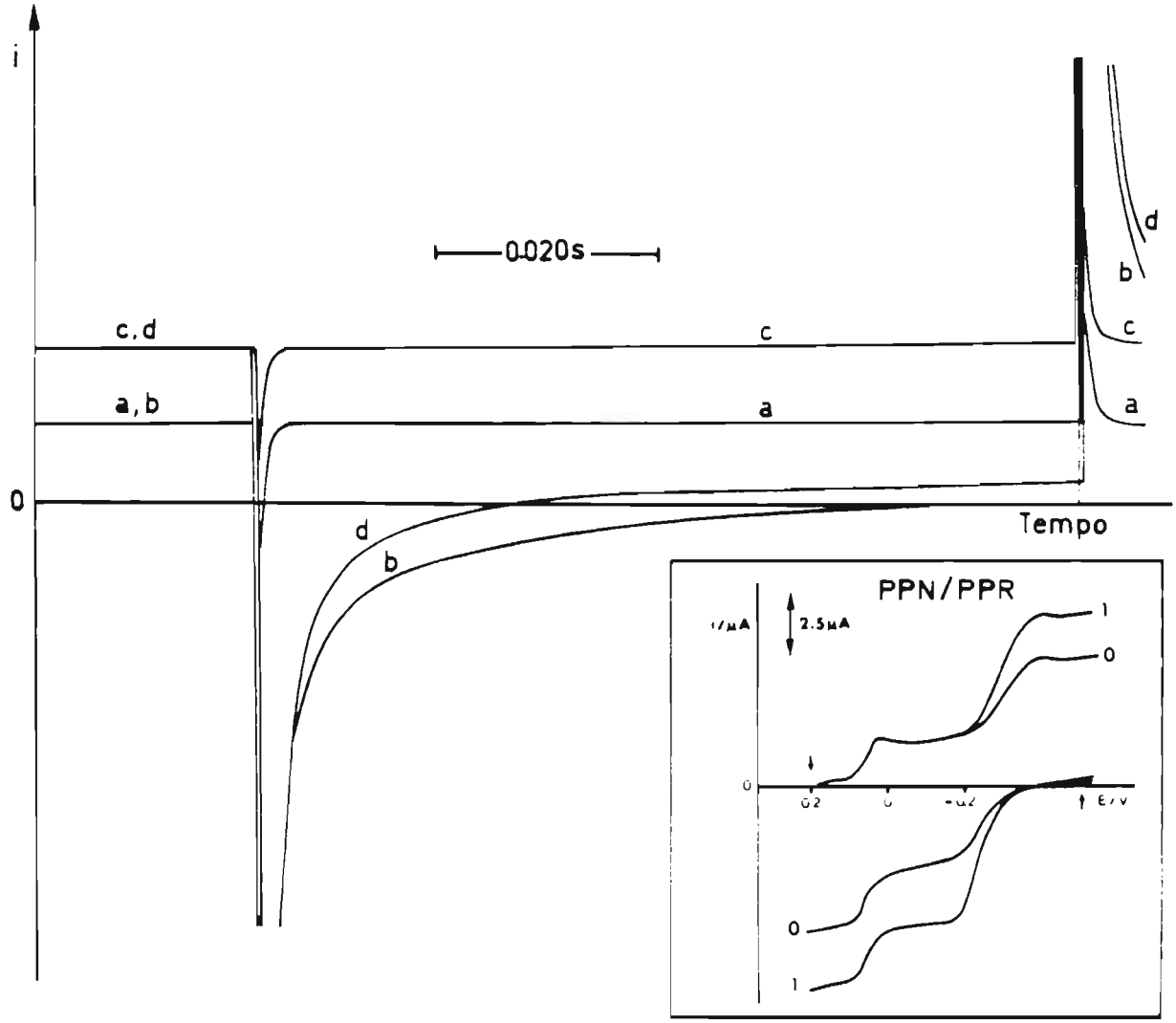


FIGURA 55 - Curvas i x t para solução de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M / H_2SO_4 0,1 M registradas durante varredura de potencial com PPR, onde E_i = -0,5 V. As curvas correspondem à variação da corrente ao longo da aplicação do pulso de potencial, sendo que para a e c, E = -0,5 V e para b e d, E = -0,1 V. Ausência de NO_3^- é representada por a e b, presença de NO_3^- 5 mM representada por c e d.

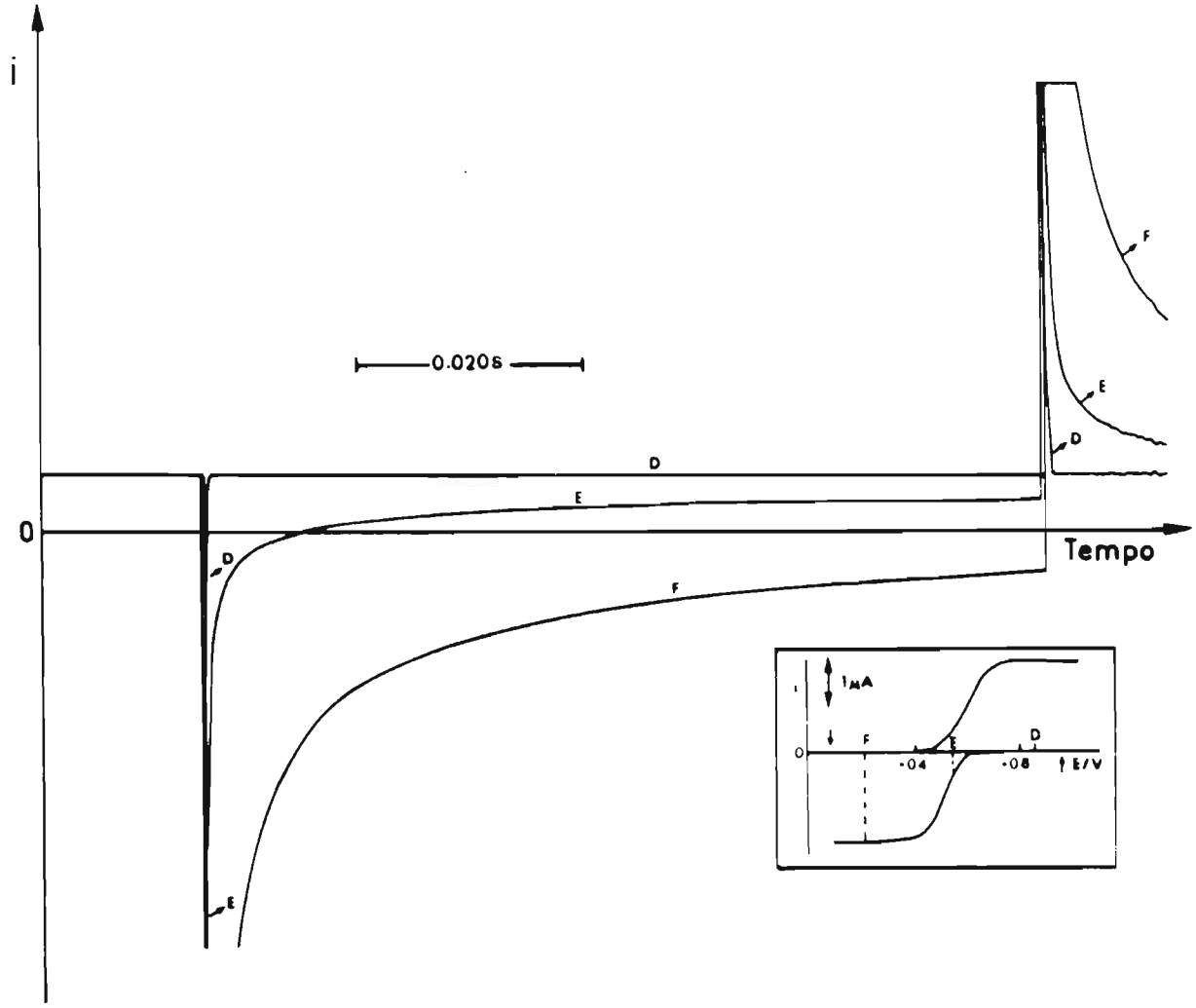


FIGURA 56 - Curvas i x t para solução de Cd^{2+} 2 x 10^{-4} M / H_2SO_4 0,1 M registradas durante varredura de potencial com PPR. As curvas representam a variação da corrente ao longo da aplicação do pulso em diferentes potenciais definidos durante a varredura (D, E e F).

VI.4. CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES DE Mo(V) POR POLAROGRAFIA DE PULSO REVERSO E OBSERVAÇÃO DE PROCESSO DE ADSORÇÃO

Nos estudos eletroquímicos relacionados aos aquo-íons de molibdênio, depara-se em determinados condições experimentais com fenômenos vinculados a processos de adsorção no eletrodo. Estes já foram destacados em trabalhos de Himeno[124], Anson[251] e outros pesquisadores[119,253] nos quais a verificação de adsorção ocorreu em eletrodo de mercúrio. Pletcher et al.[383] estudaram a deposição de molibdênio em cátodo de carbono vítreo em meio contendo citrato e também constataram fenômeno de adsorção. A existência de adsorção do molibdênio em eletrodos tem sido utilizada por alguns autores como artifício para aumentar a sensibilidade nas determinações da espécie[64]. Nos experimentos realizados no presente estudo, empregando-se as técnicas TAST e de pulso, foram observadas evidências de processos de adsorção em razão de distorções nas ondas polarográficas e por análise de curvas i x t em condições experimentais adequadas confirmando os fatos da literatura e esclarecendo outros aspectos.

O efeito da adsorção nos estudos polarográficos foi primeiramente detectado por Brdička[384,385] ao evidenciar a existência de pré-ondas e relacioná-las a uma diminuição da energia livre do sistema, caracterizando assim a natureza termodinâmica do fenômeno. Há vários tipos de comprovação da adsorção em polarografia, como deslocamento, desdobramento e inibição de ondas polarográficas ou supressão de máximos polarográficos, existindo na

literatura informações e outros exemplos do fenômeno[386-394]. Neste Instituto de Química os processos de adsorção vinculados a estudos eletroquímicos foram inicialmente pesquisados por Neves[395-397] que deu impulso à sua linha de pesquisa ao realizar estágio nos laboratórios de Fred C. Anson pesquisando a adsorção de complexos de Cd^{2+} com dipiridila por meio da cronocoulometria. Esta técnica baseia-se na medição da carga que flui para o eletrodo em função do tempo, durante a aplicação do pulso de potencial[398]. Pode-se obter informações concernentes ao material adsorvido com base em equações matemáticas descritas nos trabalhos de Gutz[79,399]. Este autor deu seqüência à linha de pesquisa de Neves e implementou a cronocoulometria neste Instituto de Química, desenvolvendo sistema de interfaceamento para a instrumentação eletroanalítica. Os recursos disponíveis viabilizaram os trabalhos de doutoramento de Angnes[400] e Cantagallo[80].

Uma das evidências de que há processo adsortivo em experimentos polarográficos relaciona-se ao aparecimento de picos nos polarogramas de pulso normal e reverso, de aspecto semelhante ao dos máximos polarográficos. Tal fato foi constatado ao realizar-se experimento com solução de Mo(VI) 4×10^{-4} M em H_2SO_4 0,1 M (PPN e PPR), variando-se o potencial inicial e o tempo de gotejamento. Para E_i = +0,3 V e tg = 3,0 s, observa-se um pico discreto na 1ª onda e um pico bastante acentuado na região correspondente à 2ª (Figura 57). A fixação do potencial inicial em 0 V ocasiona a formação da espécie dimérica $Mo(V)_2$, na gota de mercúrio, observando-se a onda de redução dessa espécie em -0,5 V. Fazendo-se a varredura reversa (PPR) com E_i = 0 V também ocorre aparecimento de pico anódico.

Aspecto importante nos processos de adsorção diz respeito à possibilidade de não observá-los diminuindo-se o tempo de gotejamento[388]. Na Figura 57 apresentam-se os polarogramas onde fixou-se tg em 3,0 e 0,5 s e percebe-se que para tg = 0,5 s os picos decrescem de maneira acentuada.

Explicações para a existência de pico nos processos adsortivos estudados por PPN têm sido feitas por alguns autores[387,394] e baseiam-se na taxa de decaimento da corrente faradaica em função do potencial do eletrodo. A razão entre as concentrações das espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo é função do potencial em sistemas reversíveis (equação de Nernst) e deve assumir um valor constante durante o pulso de potencial. Nos casos em que existe adsorcão do oxidante, há de se levar em conta a presença de uma fração da espécie oxidada adsorvida (excesso superficial) no eletrodo assim como uma fração presente na superfície, mas não adsorvida. Na região de potencial próxima ao $E_{1/2}$, o pulso não atinge potenciais tão negativos a ponto de reduzir instantaneamente a espécie oxidada distribuída entre superfície e eletrodo (fração adsorvida). A redução da espécie oxidada adsorvida provoca um fluxo de material reduzido para a superfície do eletrodo, de forma que a concentração da espécie oxidada atinge o estado estacionário de maneira mais lenta, a fim de cumprir a equação de Nernst em todos os instantes. Como a corrente faradaica é proporcional à concentração da espécie oxidada (na superfície mais adsorvida no eletrodo) e de se esperar um decaimento menos acentuado da corrente nas regiões vizinhas ao $E_{1/2}$, resultando em corrente maior do que na ausência de adsorção. Em potenciais mais negativos

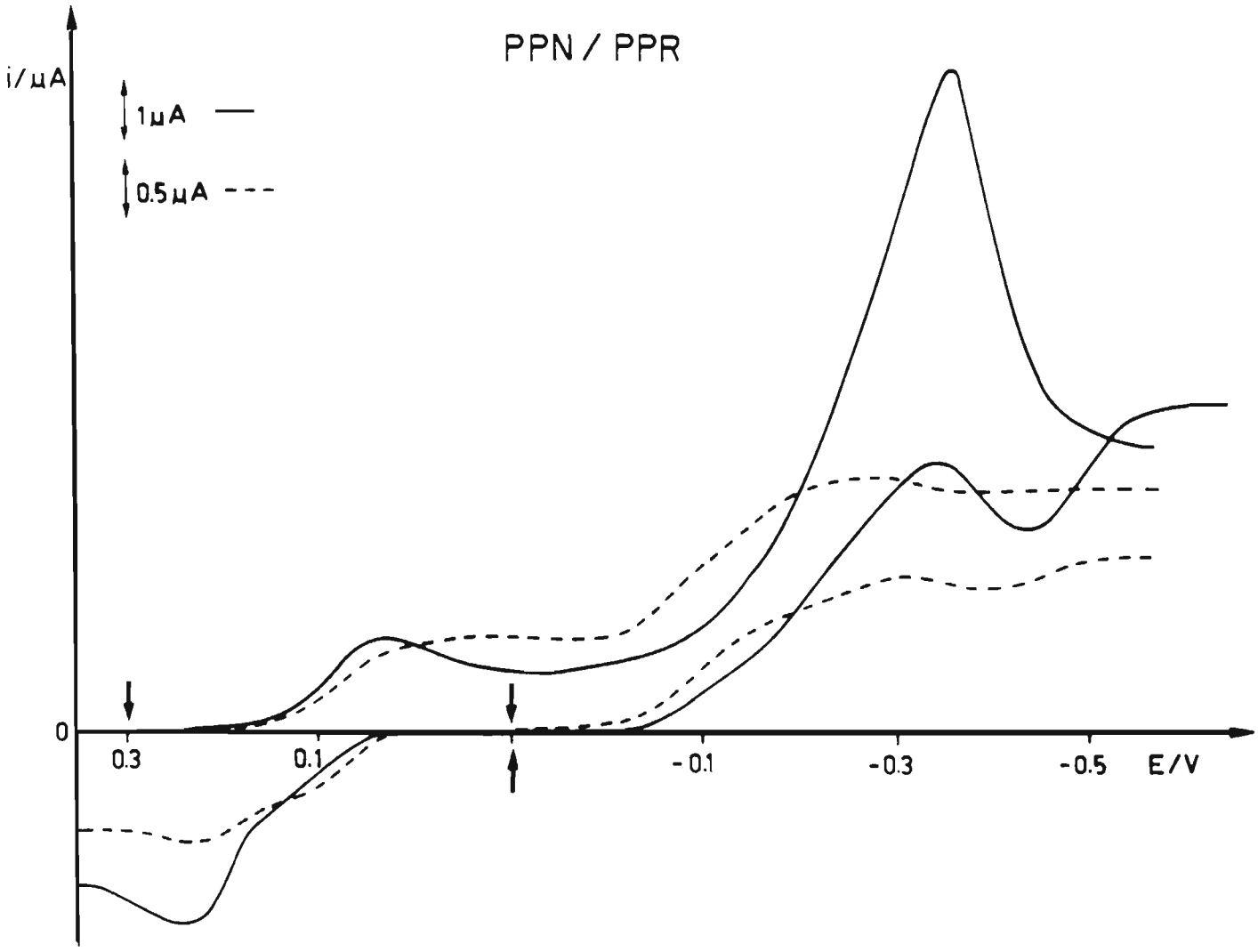


FIGURA 57 - Polarogramas de pulso normal e reverso de solução de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M / H_2SO_4 0,1 M com tg = 3,0 s (——) e 0,5 s (---) (T = 10°C).

que $E_{1/2}$ o material adsorvido é reduzido prontamente, sendo a corrente controlada somente pela difusão da espécie oxidada.

As curvas i x t em diferentes potenciais foram registradas durante a varredura com a técnica de PPN ao trabalhar-se com solução de Mo(VI) 8 x 10^{-4} em H_2SO_4 0,1 M. O fenômeno de adsorção é bastante pronunciado em soluções de Mo(VI) mais concentradas, conforme se percebe no polarograma de pulso normal inserido na Figura 58. As curvas foram obtidas quando os pulsos de potencial atingiram potenciais na vizinhança do $E_{1/2}$, selecionados durante o registro do polarograma de pulso normal com velocidade de varredura baixa. Observa-se que a curva 3, obtida em potencial próximo ao pico, apresenta o valor mais alto de corrente no tempo correspondente ao final do pulso, quando a amostragem é realizada. Refere-se, portanto, à situação de potencial vizinha ao $E_{1/2}$, já comentada anteriormente.

A adsorção do molibdênio no eletrodo de mercúrio também foi verificada por intermédio de polarogramas no modo TAST. Trabalhando-se em H_2SO_4 0,1 M, solução de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M apresenta as 3 ondas características. Dobrando-se a concentração de Mo(VI) percebe-se nitidamente problemas relacionados a bloqueio de eletrodo, havendo inibição quase total da 1ª onda polarográfica (Figura 59). Em potenciais mais negativos o filme de adsorção é rompido e o processo eletroquímico transcorre normalmente, evidenciando-se as outras duas ondas características desse sistema. A comprovação de formação de um filme bloqueador foi realizada pelo registro das curvas i x t em diferentes potenciais ao longo da 1ª e 2ª ondas polarográficas nas duas concentrações de Mo(VI) (4 x 10^{-4} e

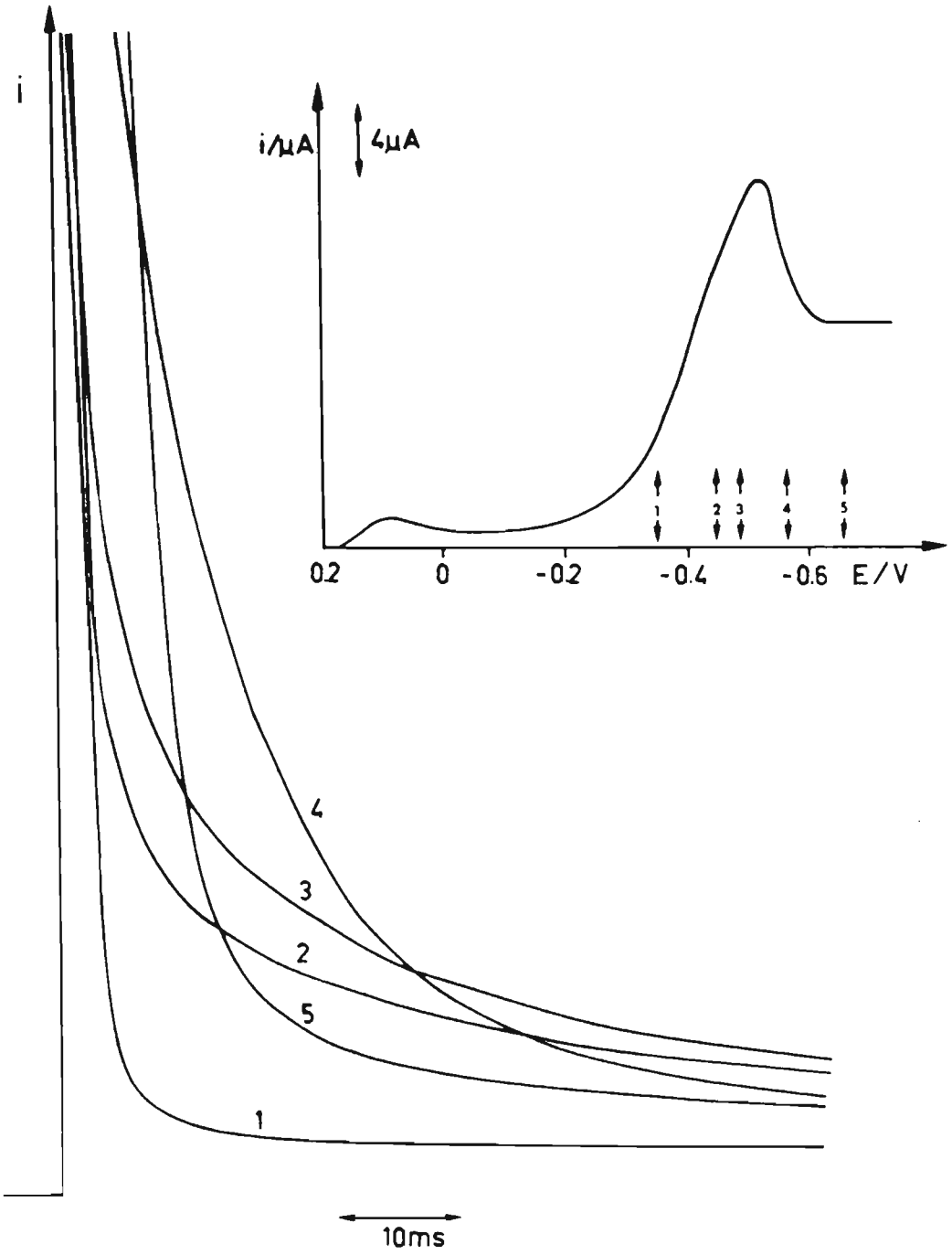


FIGURA 58 - Curvas i x t para solução de Mo(VI) 8 x 10^{-4} M / H_2SO_4 0,1 M registradas durante a varredura lenta de potencial empregando-se PPN. Inserido na figura está o polarograma correspondente, no qual são definidos os potenciais onde as curvas i x t foram registradas.

8×10^{-4} M). Observa-se comportamente esperado nas curvas i x t referentes à solução mais diluída de Mo(VI) nos diferentes potenciais. Para a solução contendo Mo(VI) 8×10^{-4} M as curvas obtidas em potenciais correspondentes à 1ª onda são anômalas e resultam do bloqueio do eletrodo em virtude da adsorção do produto da redução eletroquímica ou seja Mo(V). O formato para as curvas i x t obtidas nos potenciais +0,1 , 0 e -0,1 V é explicado em termos de um parâmetro definido como tempo de recobrimento do eletrodo, referente à formação de uma camada completa de material adsorvido na gota de mercúrio[386,392]. Nos casos em que ocorre adsorção do produto da redução eletroquímica a corrente aumenta conforme comportamento esperado ($i = f(tg^{1/6})$) até atingir-se situação de formação de uma camada completa. Esse instante corresponde ao tempo de recobrimento e a partir daí a corrente tende a cair. A aplicação de potenciais mais negativos permite a redução de todo o material que chega por difusão, obtendo-se assim curvas normais a partir de -0,2 V. Curvas normais foram obtidas nos potenciais +0,1 , 0 e -0,1 V diminuindo-se o tempo de gotejamento, pois não houve recobrimento total.

Com base neste modelo, onde a espécie adsorvida corresponde ao produto de redução no eletrodo, pode-se concluir que uma forma de Mo(V) gerada em potenciais relativos à 1ª onda polarográfica é responsável pelo fenômeno de adsorção. Nos experimentos com PPN comentados neste item VI.4 admitiu-se ocorrência de adsorção da espécie oxidada responsável pela 2ª onda polarográfica, ocasionando aparecimento do pico anômalo. Esta espécie oxidada corresponde ao Mo(V), gerado na redução

eletroquímica do Mo(VI) (1ª onda). Confirmam-se, desta forma, as especulações feitas com os dados obtidos pela técncia TAST sobre a adsorção de Mo(V) na gota de mercúrio.

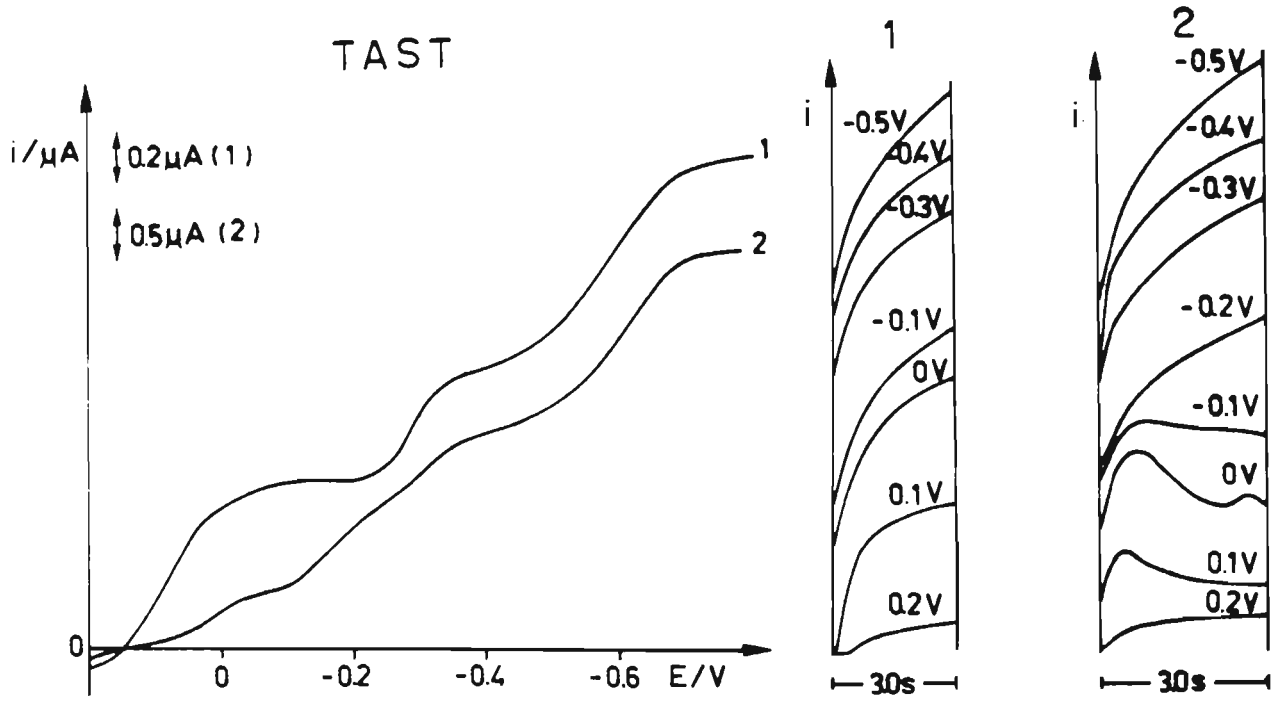


FIGURA 59 - Polarogramas no modo TAST referentes a soluções de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M (1) e 8 x 10^{-4} M (2) em H_2SO_4 0,1 M, com as respectivas curvas i x t obtidas em diferentes potenciais.

O trabalho com a técnica de PPR teve importância destacada na elucidação dos processos relativos à oxidação de formas de Mo(V), trabalhando-se com Mo(VI) 4 x 10^{-4} M em H_2SO_4 0,1 M. A fixação do potencial em -0,1 V, patamar da 1ª onda de redução do Mo(VI), provoca formação de Mo(V) na gota de mercúrio. Conforme mostram os polarogramas apresentados na Figura 60, há um primeiro processo de oxidação na varredura com PPR mas a partir de +0,1 V

surge um pico bastante exacerbado correspondendo a um processo de adsorção. A diminuição do tempo de gotejamento para 0,5 s ocasiona redução acentuada do pico face ao desfavorecimento do processo de adsorção. A primeira onda de oxidação ao fixar-se E_i em -0,1 V deve-se provavelmente à forma precursora de Mo(V), gerada via Mo(VI), responsável pela onda polarográfica com comportamento catalítico. A onda subseqüente, em que constata-se presença do pico, origina-se da oxidação de uma das formas derivadas do Mo(V) gerada em -0,1 V, $Mo(V)_{amarelo}$ ou $Mo(V)_2$. Num experimento posterior, fixou-se E_i em -0,4 V, patamar da 2ª onda de redução. Formam-se no eletrodo a espécie catalítica de molibdênio (Mo(III), Mo(IV) ?) e uma pequena fração em $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$, eletroinativos em -0,4 V. A varredura do pulso para potenciais mais positivos mostra os processos de oxidação da espécie catalítica (Mo(III), Mo(IV) ?) em -0,25 V e a subseqüente oxidação do Mo(V) próximo a +0,05 V. Quando tg = 3,0 s surge o pico característico de adsorção mas o mesmo desaparece completamente em tg = 0,5 s, observando-se somente as ondas devidas à oxidação da espécie catalítica de molibdênio e de seu produto de oxidação (Mo(V)). A ocorrência de reações paralelas de transformação de Mo(V) em $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$ é dificultada quando se diminui a escala de tempo de gotejamento (tg = 0,5 s), eliminando-se os problemas associados à adsorção.

O experimento anteriormente discutido foi repetido mantendo-se constante o tempo de gotejamento (3,0 s) mas variando-se a temperatura da solução, a fim de evidenciar os possíveis efeitos nas reações paralelas envolvendo especies de Mo(V) (Figura 61). Fixando-se E_i = -0,1 V e procedendo à varredura reversa

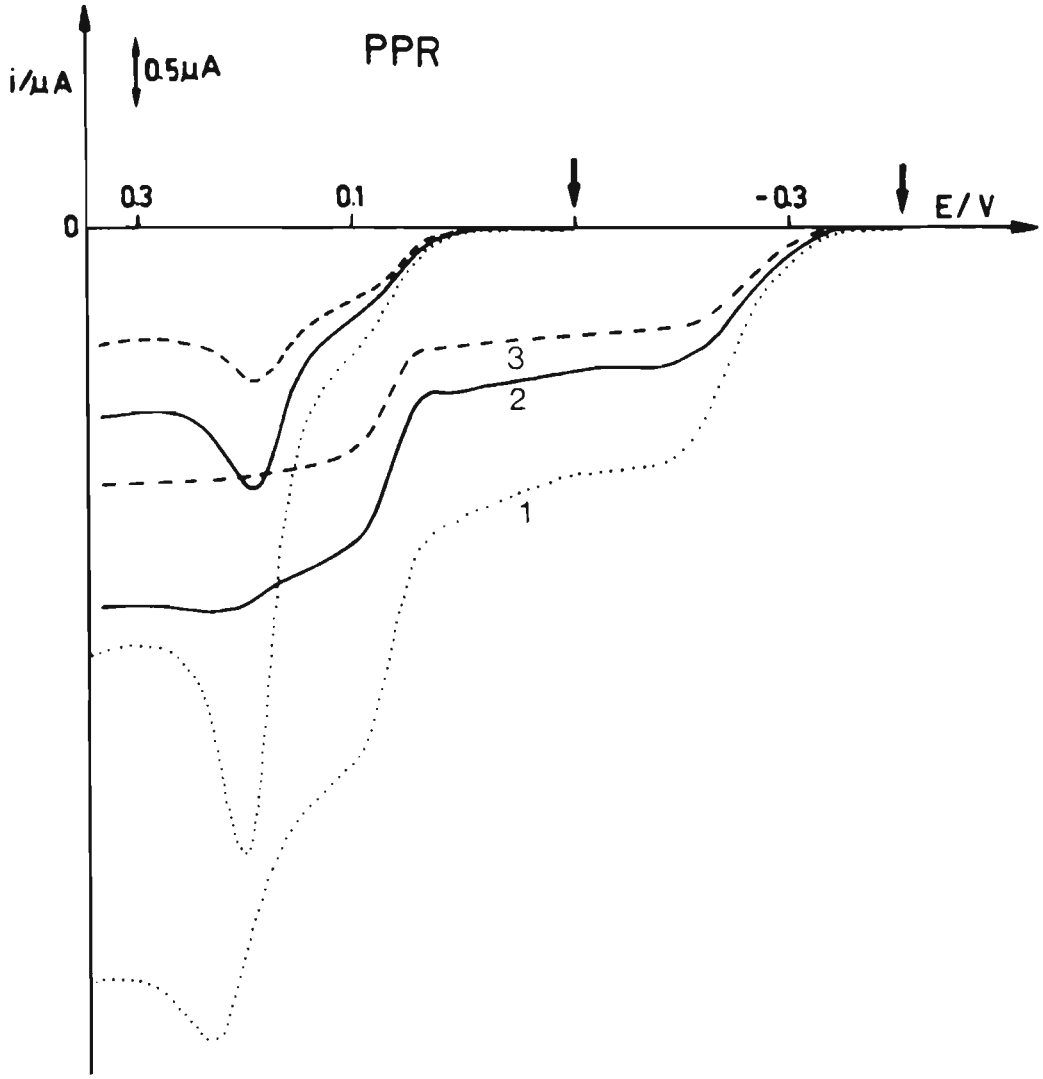


FIGURA 60 - Polarogramas de pulso reverso de solução de Mo(VI) 4×10^{-4} M / H_2SO_4 0,1 M com diferentes tempos de gotejamento: 1) 3,0 s , 2) 1,0 s , 3) 0,5 s. Potencial inicial fixado em -0,1 e -0,4 V.

do pulso, variou-se a temperatura de 40 até 10°C e em todos os casos apareceu o pico de adsorção em razão da extensão das reações de formação de $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$, embora a 10°C o processo de adsorção tenha sido bastante atenuado. Sendo o processo de adsorção dificultado ao elevar-se a temperatura, poder-se-ia pensar em diminuição do pico de adsorção quando T = 40°C. No entanto, existe um certo efeito compensador no sentido de que a velocidade das reações associadas às formas de Mo(V) aumenta em temperatura maior, resultando em maior formação de $Mo(V)_2$ e $Mo(V)_{amarelo}$. A manutenção do potencial inicial em -0,4 V mostrou de maneira inequívoca a ocorrência de processos acoplados de eletrodo originando espécies derivadas de Mo(V) ao efetuar-se a varredura reversa. Diminuindo-se a temperatura de 40 para 10°C a onda de oxidação da espécie catalítica de molibdênio gerada em -0,4 V teve sua altura aumentada, causando a princípio certa surpresa pois a velocidade de difusão é menor em temperaturas mais baixas. A explicação para este paradoxo prende-se à diminuição na velocidade das reações que conduzem às formas $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$, resultando em maior concentração do Mo(V) gerado via Mo(VI) e portanto formando maior quantidade de seu produto de redução (Mo(III) ou Mo(IV)). Na Figura 61 pode-se também constatar a eliminação quase total do pico devido à adsorção ao trabalhar-se em T = 10°C, obtendo-se resultado semelhante ao do estudo realizado a 25°C mas com tg = 0,5 s.

Dos estudos já descritos neste item VI.4 resulta a dúvida sobre qual das formas de Mo(V), $Mo(V)_{amarelo}$ ou $Mo(V)_2$, é responsavel pelo fenômeno de adsorção. A resposta para esta questão surgiu num estudo onde procurava-se explicação para o seguinte fato,

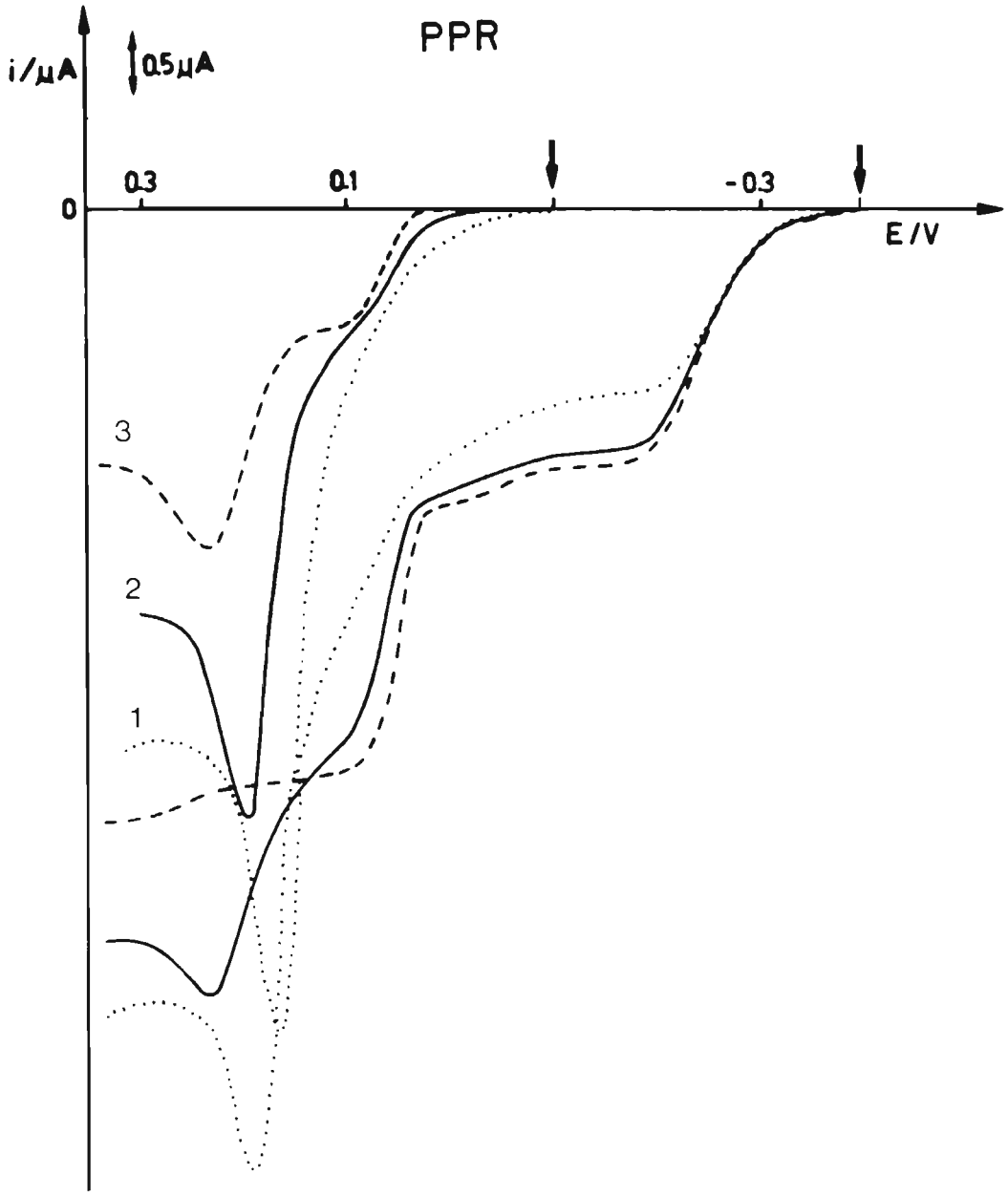


FIGURA 61 - Polarogramas de pulso reverso de solução de Mo(VI) 4×10^{-4} M / H_2SO_4 0,1 M em diferentes temperaturas: 1) T = 40°C ; 2) T = 25°C ; 3) T = 10°C. Potencial inicial fixado em -0,1 e -0,4 V, tg = 3,0 s.

já constatado de maneira preliminar no item VI.2: partindo-se de solução de $Mo(V)_2$ e fixando-se E_i em -0,1 V, onde a espécie é eletroinativa, não se observou processo anódico fazendo-se a varredura com PPR até +0,2 V. A não oxidação do $Mo(V)_2$ com a técnica de pulso também foi verificada ao fixar-se E_i em -0,7 V, ocorrendo formação das espécies $Mo(III)_A$ e $Mo(III)_B$ oxidadas somente a $Mo(V)_2$ com PPR. Entretanto, o polarograma TAST da mesma solução de $Mo(V)_2$ apresenta onda anódica em +0,1 V, representando a oxidação da espécie $Mo(V)_2$. Se a espécie $Mo(V)_2$ é oxidada trabalhando-se no modo TAST, por que não seria obtido resultado semelhante com PPR? Após algumas especulações aventou-se hipótese da ocorrência de adsorção de $Mo(V)_2$ na gota de mercúrio. Durante a varredura no modo TAST o potencial do eletrodo é alterado continuamente havendo condições de se romper o filme de adsorção, diferentemente do que ocorre na PPR. Nesta técnica o potencial aplicado à gota de mercúrio só é alterado no tempo referente a aplicação do pulso, da ordem de milissegundos, tempo insuficiente para inibir os efeitos da adsorção. Relembrando os polarogramas apresentados nas Figuras 60 e 61, onde postulou-se adsorção de uma forma de Mo(V) pela presença de pico próximo a +0,2 V, trabalhou-se com solução de $Mo(V)_2$ em H_2SO_4 0,1 M numa faixa de potencial mais positivo, até +0,3 V. Os polarogramas no modo TAST mostrados na Figura 62 são representativos da solução de Mo(VI) antes e apos coulometria exaustiva onde gerou-se $Mo(V)_2$. Observa-se no

polarograma referente à espécie $Mo(V)_2$ a onda de oxidação com $E_{1/2}$ próximo a +0,10 V. Nos polarogramas de pulso reverso pode-se visualizar o processo de oxidação do $Mo(V)_2$ em potenciais ligeiramente mais positivos que +0,2 V, anteriormente não explorados. A confirmação sobre adsorção do $Mo(V)_2$ no eletrodo foi realizada por meio do registro das curvas i x t em diferentes potenciais ao longo da onda polarográfica do $Mo(V)_2$. Conforme mostram as curvas apresentadas na Figura 62, em +0,2 V, patamar da onda anódica, a curva i x t possui comportamento anômalo caracterizando-se assim o fenômeno de adsorção. Este estudo permite a conclusão de que os picos referentes aos polarogramas de pulso reverso apresentados nas Figuras 60 e 61 devem-se à espécie $Mo(V)_2$, formada no eletrodo em reação de dimerização. O estudo permite ainda ratificar as especulações veiculadas no item VI.2 sobre oxidação das formas $Mo(III)_A$ e $Mo(III)_B$ a $Mo(V)_2$ nos experimentos com PPR. Vale a pena acrescentar que a não observação de processo anódico ao fazer-se a varredura reversa (PPR) para soluções de $Mo(V)_2$ relaciona-se ao deslocamento deste processo para regiões mais positivas do que +0,2 V, não exploradas anteriormente, resultando nas conclusões iniciais de que na técnica de pulso reverso não se rompia o filme de adsorção. A rigor, o $Mo(V)_2$ é oxidável na técnica de PPR, todavia a onda aparece em região mais positiva que +0,2 V.

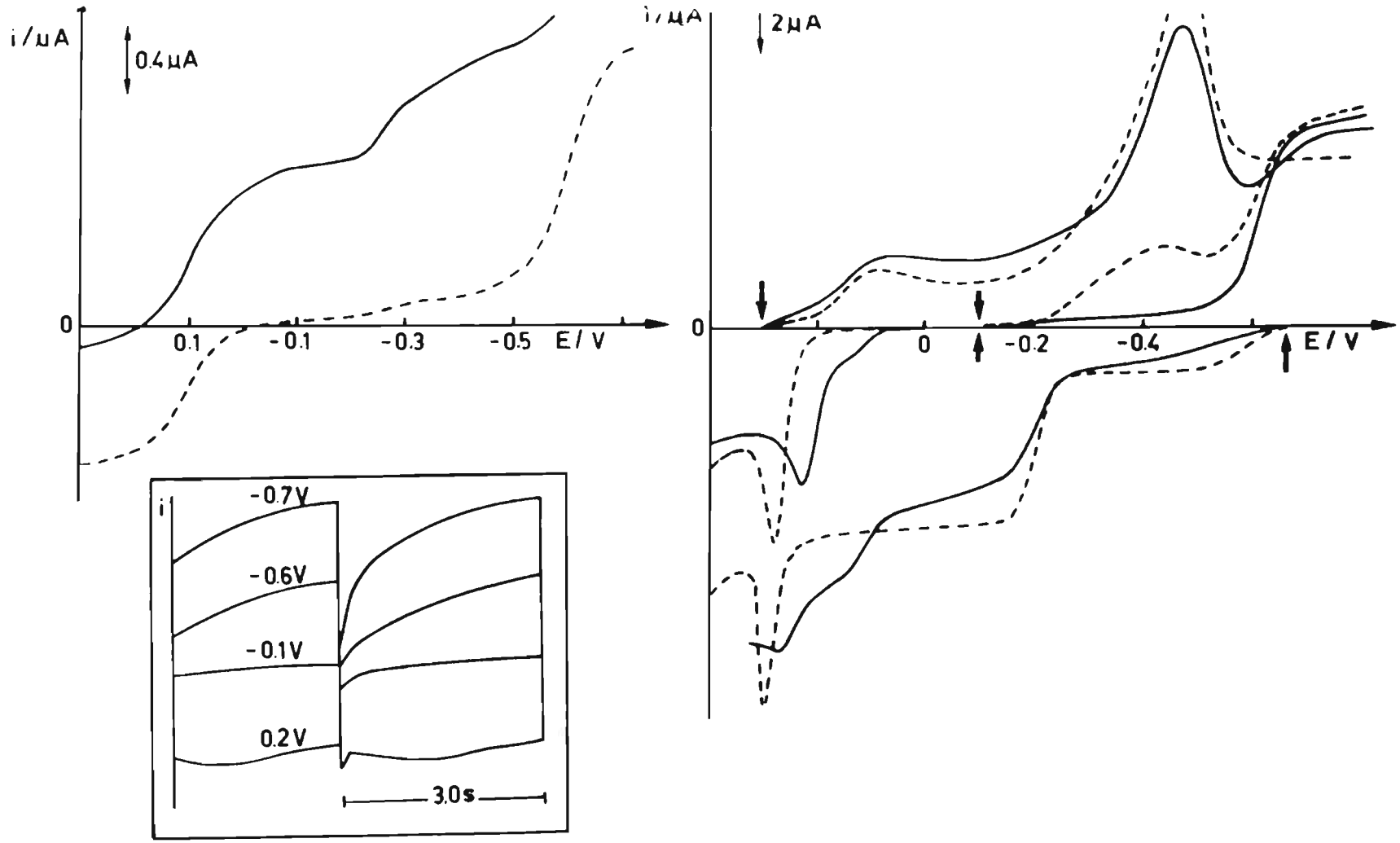


FIGURA 62 - Polarogramas obtidos nos modos TAST, pulso normal e pulso reverso para solução de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M (——) e $Mo(V)_2$ 2 x 10^{-4} M (– – –) em H_2SO_4 0,1 M. Também são apresentadas as curvas i x t obtidas com a solução de $Mo(V)_2$ em diferentes potenciais. Solução de $Mo(V)_2$ obtida por experimento coulométrico exaustivo com solução de Mo(VI), fixando-se E = -0,8 V (Q = 2,0 C).

VI.5. APLICAÇÃO DA PPN E PPR NO SISTEMA Mo(VI)/H_2SO_4 3,0 M

A elaboração de uma hipótese que pudesse explicar o mecanismo de formação da espécie catalítica de molibdênio trabalhando-se em H_2SO_4 3,0 M teve elucidação utilizando a PPN e PPR. Conforme descreveu-se preliminarmente no capítulo V.4, soluções de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M em H_2SO_4 3,0 M apresentam 3 ondas polarográficas. Há evidências experimentais indicativas da redução de duas formas de Mo(VI) denominadas de $Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$, originando as duas primeiras ondas polarográficas; a terceira corresponde à onda com comportamento catalítico (onda B1). No capítulo V.4 argumentou-se a favor da presença das formas $Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$ em razão dos resultados de estudos coulométricos e de estudos onde variou-se a concentração total de Mo(VI). O aparecimento das duas primeiras ondas no polarograma de Mo(VI) em H_2SO_4 3,0 M baseia-se no fato de que a transformação de uma espécie na outra é relativamente lenta no equilíbrio envolvendo $Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$. A suposição foi averiguada variando-se o tempo de gotejamento (modo TAST). Observou-se que para tempos de gotejamento maiores a razão entre as alturas da 1ª ($Mo(VI)_A \rightarrow Mo(V)_A$) e 2ª ($Mo(VI)_B \rightarrow Mo(V)_B$) ondas é maior, indicando deslocamento do equilíbrio no sentido da espécie reduzida primeiro ($Mo(VI)_A$) à medida que se aumenta o tempo de gotejamento. Cabe ressaltar que não se atingiu nenhuma situação onde houvesse desaparecimento total da 2ª onda. A posição de equilíbrio entre as formas $Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$ também é afetada pela temperatura e o coeficiente de difusão das

duas espécies é diminuído com o abaixamento da temperatura. Na Figura 63 apresentam-se os polarogramas de pulso diferencial para solução de Mo(VI) 4×10^{-4} M / H_2SO_4 3,0 M, onde evidencia-se diminuição acentuada do primeiro pico enquanto o segundo pico é praticamente inalterado com a diminuição da temperatura. A explicação baseia-se no deslocamento do equilíbrio envolvendo as duas formas de Mo(VI), favorecendo a formação de $Mo(VI)_B$. Por esse motivo há maior diminuição da 1ª onda e a 2ª fica inalterada por compensação: de um lado forma-se mais $Mo(VI)_B$ e do outro há diminuição do coeficiente de difusão do $Mo(VI)_B$. Além da suposição de nova posição de equilíbrio entre $Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$ diminuindo-se a temperatura, pode-se admitir uma explicação adicional na qual a velocidade da passagem ($Mo(VI)_B \longrightarrow Mo(VI)_A$) durante a redução de $Mo(VI)_A$ é diminuída em temperaturas mais baixas.

O estudo sobre a reversibilidade dos processos relacionados às duas primeiras ondas polarográficas (A1 e A2) no sistema Mo(VI)/H_2SO_4 3,0 M foi realizado empregando-se o critério da variação da corrente em diferentes potenciais ao longo das ondas polarográficas em função da duração do pulso ($i \times t_m^{-1/2}$). Na Figura 64 apresentam-se os gráficos resultantes e pode-se observar a linearidade esperada para sistemas reversíveis no gráfico $i \times t_m^{-1/2}$, tanto para a redução de $Mo(VI)_A$ como de $Mo(VI)_B$.

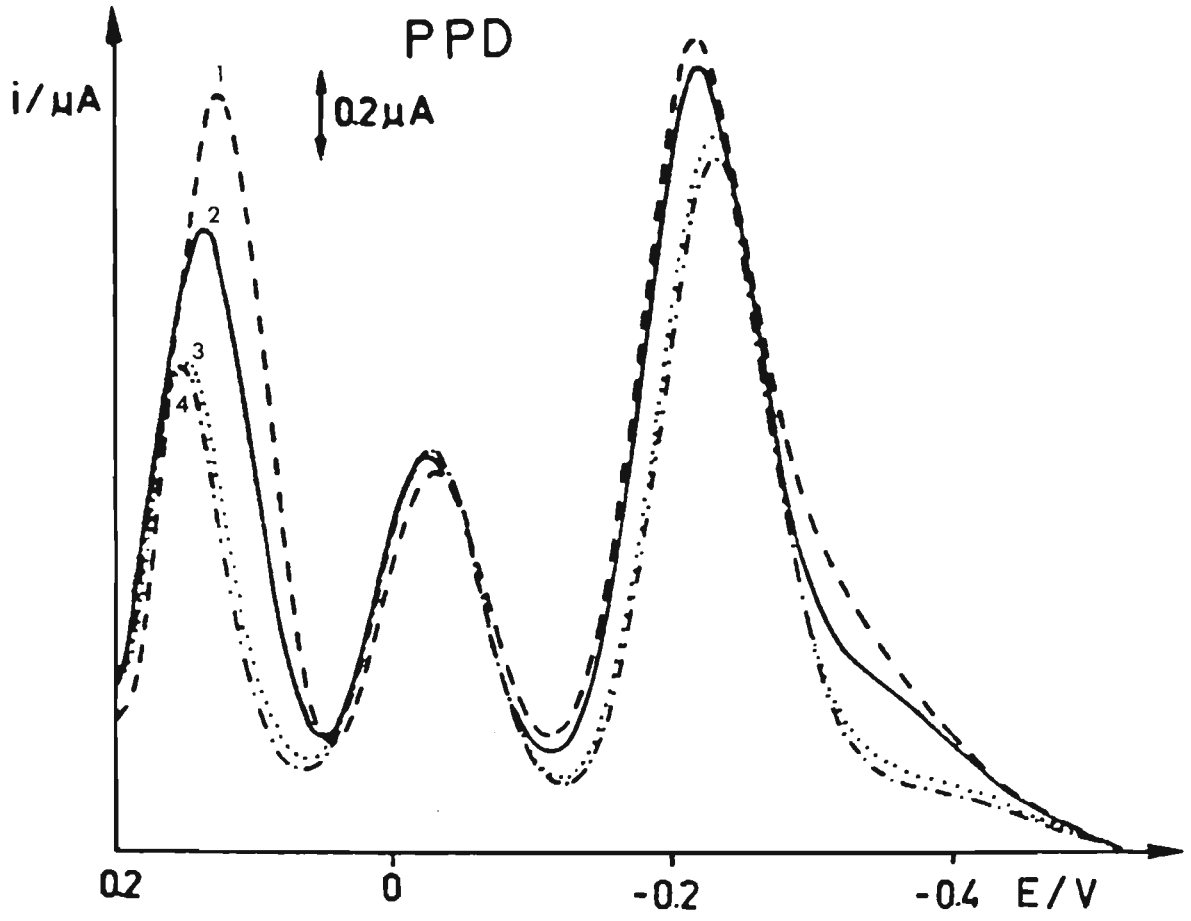


FIGURA 63 - Polarogramas de pulso diferencial de solução contendo Mo(VI) 4 x 10^{-4} M / H_2SO_4 3,0 M em diferentes temperaturas: 1) 35°C , 2) 25°C , 3) 15°C , 4) 9°C.

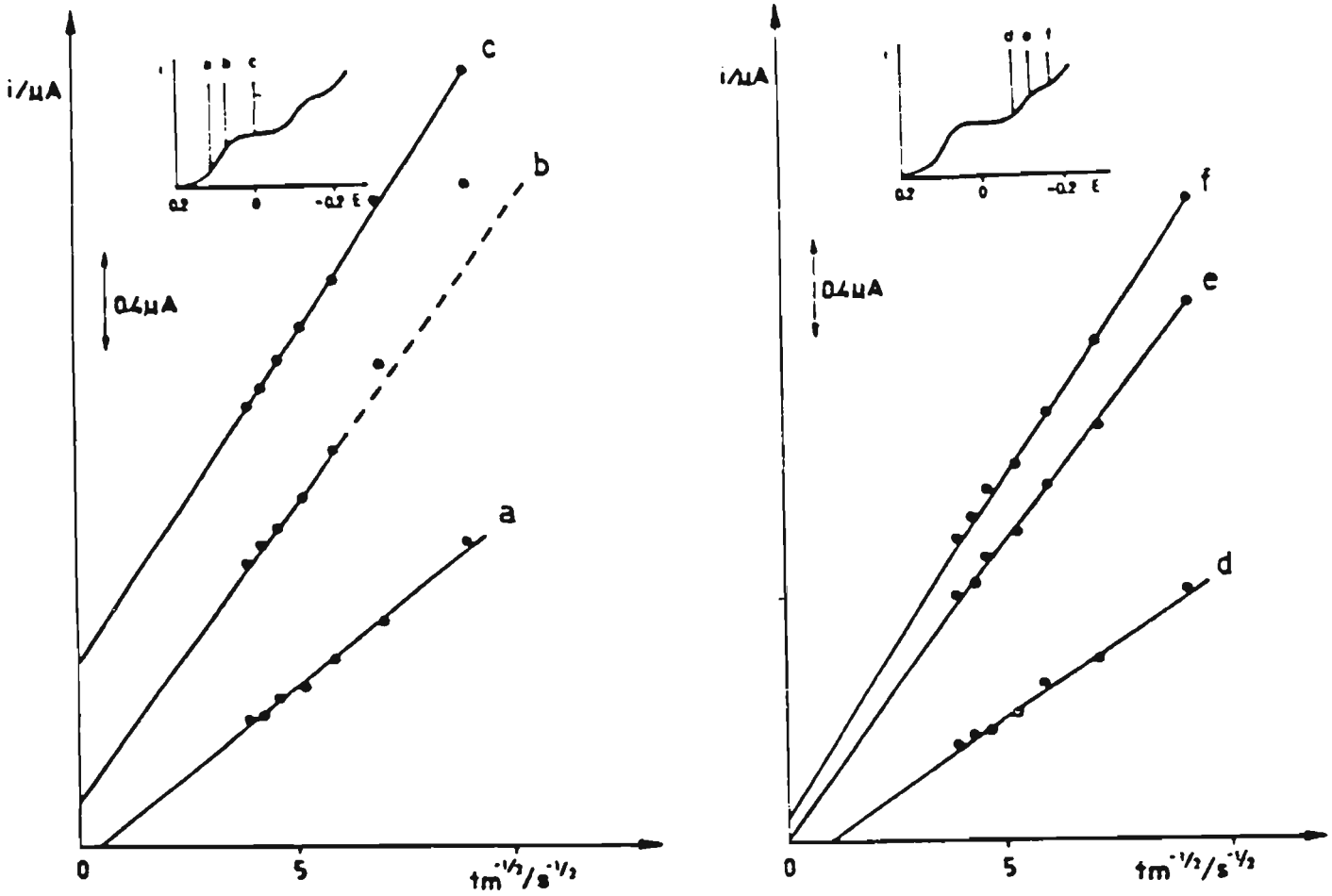


FIGURA 64 - Gráficos da dependência da corrente medida em diferentes potenciais ao longo das ondas polarográficas em função de $t_m^{-1/2}$, para o sistema Mo(VI) 4 x 10^{-4}M / H_2SO_4 3,0 M.

O estudo do sistema Mo(VI)/H_2SO_4 3,0 M com a técnica de pulso exige a compreensão de alguns fenômenos associados à fixação do potencial no patamar da 1ª e 2ª ondas polarográficas, resultando na formação de espécies de Mo(V) na gota de mercúrio. A Figura 65 apresenta os polarogramas de pulso normal de solução de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M / H_2SO_4 3,0 M onde foram alterados dois parâmetros experimentais, o tempo de gotejamento e a temperatura. A influência destes parâmetros é considerada a seguir:

- tempo de gotejamento: quando E_i = +0,20 V, observam-se as 3 ondas catódicas no pulso normal características do sistema tanto para tg = 3,0 s como para tg = 0,5 s. A fixação de E_i em 0 V resulta em onda A2 (redução de $Mo(VI)_B$) de altura menor do que ao fixar-se E_i em +0,20 V. O fato se deve à transformação $Mo(VI)_B \rightarrow Mo(VI)_A$ em decorrência do consumo de $Mo(VI)_A$ pela fixação do potencial no patamar da 1ª onda. Observa-se menor diferença entre as alturas da 2ª onda (A2) ao ficar-se E_i em +0,20 V e 0 V quando o tempo de gotejamento é 0,5 s, em razão da menor taxa de deslocamento entre as duas formas de Mo(VI).

- temperatura: há de se destacar a diminuição da altura da 1ª onda ao diminuir-se a temperatura para 10°C, com manutenção da altura da 2ª onda (E_i = +0,20 V). O fato também corrobora a suposição de que em temperaturas mais baixas o equilíbrio é deslocado no sentido da espécie

$Mo(VI)_B$. Estas evidências experimentais são igualmente justificadas pela postulação de menor velocidade no deslocamento de $Mo(VI)_B$ para $Mo(VI)_A$ em T = 10°C, quando a espécie $Mo(VI)_A$ é consumida por redução eletroquímica.

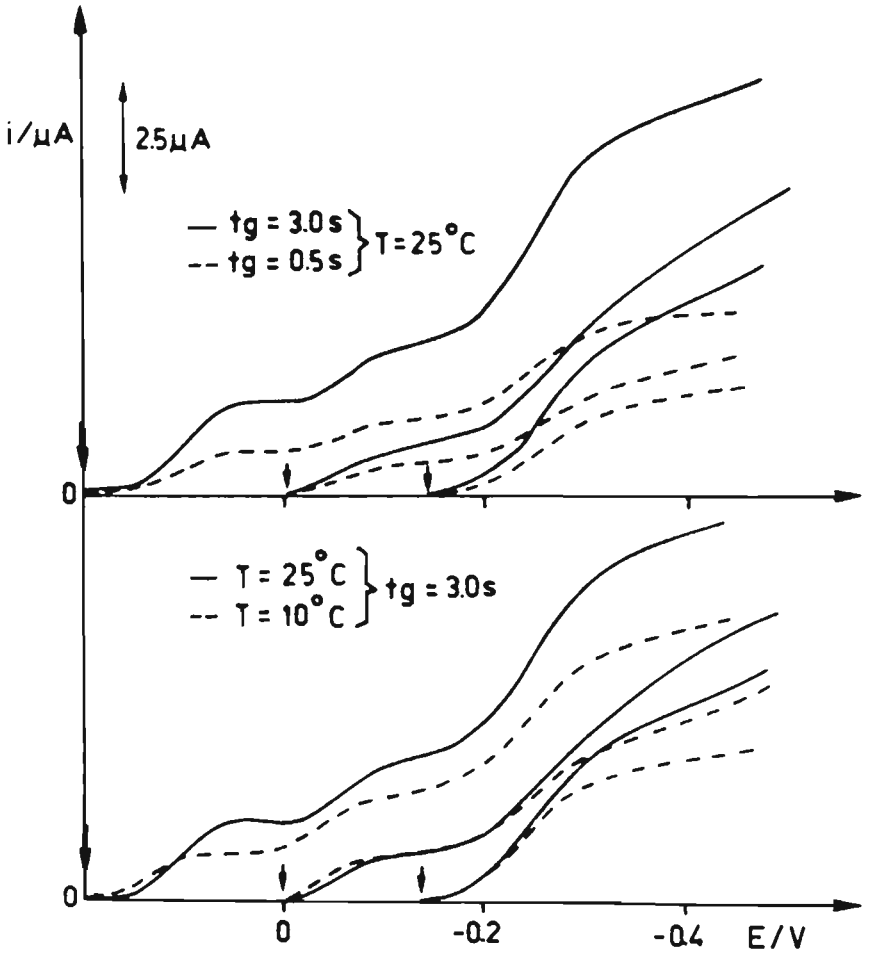


FIGURA 65 - Polarogramas de pulso normal de solução de Mo(VI) 4×10^{-4} M/H_2SO_4 3,0 M em diferentes situações de tempo de gotejamento (3,0 e 0,5 s) e temperaturas (25 e 10°C).

As distorções que aparecem nos polarogramas da solução de Mo(VI)/H_2SO_4 3,0 M estão amarradas com a escolha do potencial inicial, no patamar da 1ª ou da 2ª onda. Estudo abrangente foi realizado onde variou-se o potencial inicial assim como a temperatura. Utilizou-se a técnica de PPN mas para obter melhor resolução nos polarogramas estes foram também registrados com uma técnica derivada da PPN, disponível no Tacussel PRG5. A técnica, denominada no aparelho como $\Delta I/\Delta t$, consiste basicamente na PPN com detecção diferencial de corrente. O sinal é função da razão entre ΔI (diferença de corrente entre dois pulsos sucessivos) e Δt (tempo entre dois pulsos, ou seja, tempo de gotejamento) e no registro da razão $\Delta I/\Delta t$ em função do potencial resulta polarograma com formato de pico a exemplo do que acontece na polarografia de pulso diferencial, ressalvada a diferença de fundamento entre as duas técnicas. Na Figura 66 pode-se evidenciar a potencialidade da técnica $\Delta I/\Delta t$ analisando-se os polarogramas a 25°C. Fixando-se E_i em 0 V, patamar da 1ª onda, observa-se no polarograma de pulso normal a onda A2 (redução de $Mo(VI)_B$) e uma outra onda com formato bastante anômalo. A análise desta situação (E_i = 0 V) com a técnica $\Delta I/\Delta t$ permite avaliar a diminuição da onda A2 e formação de um novo pico em -0,45 V, provavelmente devido à redução do $Mo(V)_2$ formado às custas da manutenção do potencial em 0 V. Fixando-se o potencial inicial no patamar da 2ª onda ainda detecta-se certa distorção na onda B1, mas esta é menos acentuada do que na situação onde E_i é fixado em 0 V. Conclui-se que por alguma razão a manutenção do potencial no patamar da 1ª onda ocasiona maior formação de $Mo(V)_2$. Pela mesma razão a espécie de Mo(V) responsável pela onda com

comportamento catalítico é mais preservada se E_i é fixado no patamar da 2ª onda. Este fato é claramente percebido ao trabalhar-se a 8°C pois o pico correspondente à onda B1 tem praticamente a mesma altura, quer o potencial inicial seja +0,20 V ou -0,15 V (patamar da 2ª onda), revelando a dificuldade para ocorrência de reações de transformação das formas de Mo(V) geradas no eletrodo em temperaturas baixas. De maneira oposta, estas reações ocorrem em grande extensão em temperaturas mais altas (40°C), resultando em diminuição da onda B1 e formação de $Mo(V)_2$ (pico em -0,45 V) ao manter-se E_i em 0 e -0,15 V.

A formação de maior quantidade de $Mo(V)_2$ ao fixar-se E_i no patamar da 1ª onda foi também comprovada avaliando-se a onda catalítica obtida após a adição de NO_3^-. Observou-se ligeiro aumento na onda B1 em relação à condição de ausência de oxidante para situação onde E_i = 0 V. O aumento da altura da onda B1 foi maior quando E_i = +0,20 V e -0,15 V, ratificando os comentários feitos sobre a maior extensão das reações paralelas na superfície do eletrodo quando o potencial do eletrodo é fixado no patamar da 1ª onda em relação à fixação no patamar da 2ª onda.

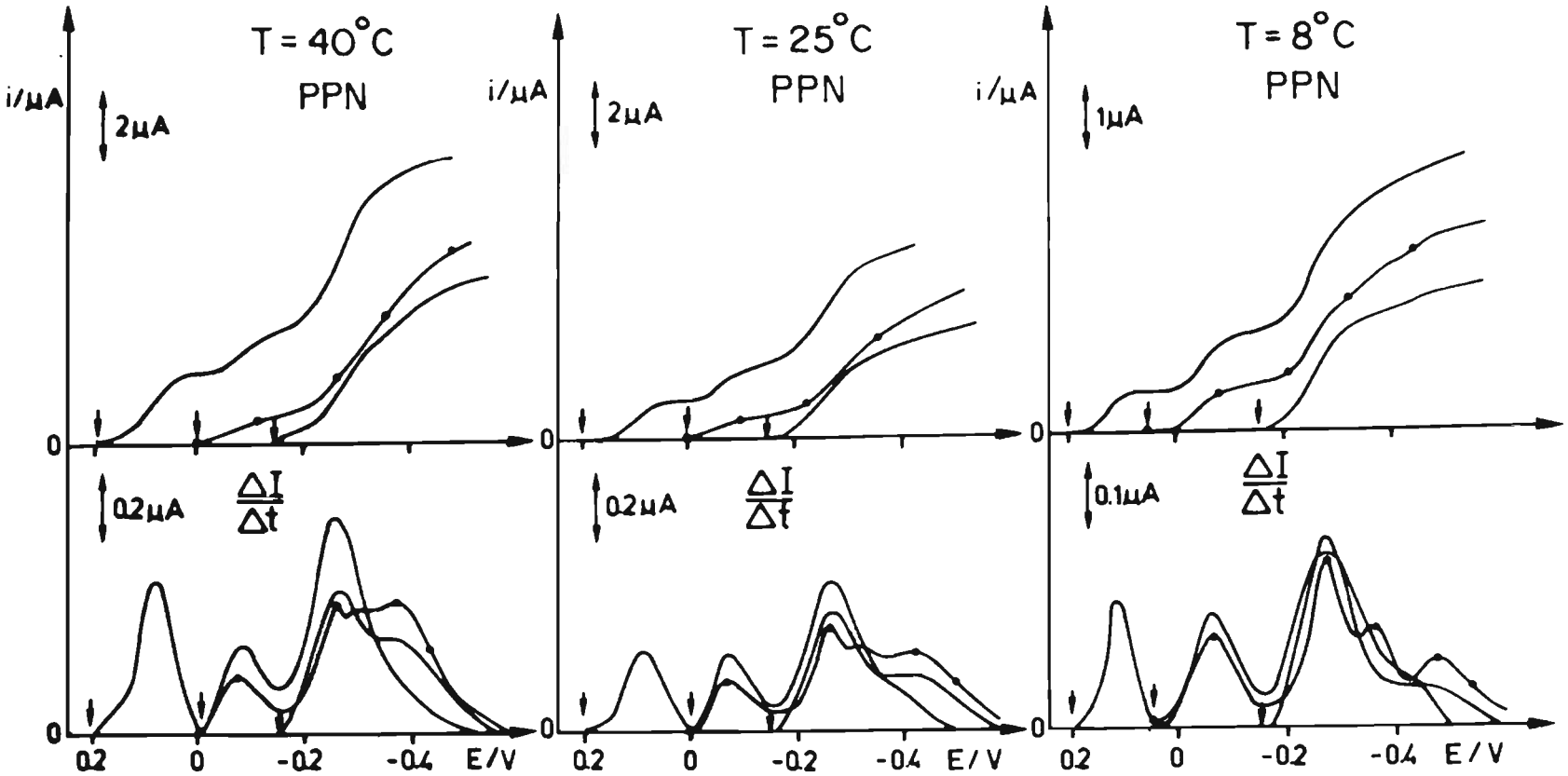


FIGURA 66 - Polarogramas obtidos com as técnicas PPN e $\Delta I/\Delta t$ para solução de Mo(VI) 4×10^{-4} M / H_2SO_4 3,0 M em T = 40, 25 e 8°C.

A Figura 67 apresenta os polarogramas de pulso reverso de solução de Mo(VI) em H_2SO_4 3,0 M com potencial inicial fixado no patamar das ondas A1 e A2, além dos respectivos polarogramas de pulso normal Assumindo o equilíbrio lento entre as espécies $Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$ em solução e verificando que a fixação do potencial inicial no patamar da 2ª onda (onda A2) e posterior varredura com PPR no sentido positivo de potencial conduz a 2 ondas anódicas, pode-se admitir formação de duas formas distintas de Mo(V), denominadas $Mo(V)_A$ e $Mo(V)_B$, nos processos de redução de $Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$, conforme as equações abaixo:

$$Mo(VI)_A + e^- \rightleftharpoons Mo(V)_A \quad \text{(onda A1)} \qquad (45)$$

$$\updownarrow$$

$$Mo(VI)_B + e^- \rightleftharpoons Mo(V)_B \quad \text{(onda A2)} \qquad (46)$$

A análise dos polarogramas apresentados na Figura 67 será realizada considerando-se os diferentes potenciais iniciais e resgatando algumas das conclusões obtidas anteriormente:

- <u>Polarografia de pulso normal</u>:

E_i = +0,20 V : devido ao lento equilíbrio entre as duas formas de Mo(VI) é possível observar a redução das duas espécies. A 3ª onda (B1) que apresenta comportamento catalítico origina-se da redução de alguma forma de Mo(V).

E_i = +0,05 V : nesse potencial limite da 1ª onda ocorre a redução do $Mo(VI)_A$ a $Mo(V)_A$ e a posição de equilíbrio entre as duas formas de Mo(VI) é deslocada no sentido da formação de $Mo(VI)_A$ na superfície da gota de mercúrio; por essa razão, a onda de redução do $Mo(VI)_B$ fica menor do que na condição onde E_i = +0,20 V. A 3ª onda apresenta aspecto anômalo devido à formação de $Mo(V)_2$ em reação de dimerização. Esta espécie se reduz em potencial ligeiramente mais negativo que a espécie catalítica de Mo(V), justificando a deformação da 3ª onda.

E_i = -0,10 V : nesse potencial limite da 2ª onda as duas espécies de Mo(VI) se reduzem e as formas $Mo(V)_A$ e $Mo(V)_B$ coexistem na gota de mercúrio, possibilitando também a formação das espécies $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$. Nota-se a presença da onda B1 (catalítica) e uma ligeira distorção (redução de $Mo(V)_2$). A distorção é menos acentuada do que na situação onde E_i = +0,05 V, indicando menor formação da espécie $Mo(V)_2$ e portanto, maior quantidade da forma catalítica de Mo(V).

- <u>Polarografia de pulso reverso</u>:

E_i = -0,10 V (patamar da 2ª onda catódica) : as espécies $Mo(V)_A$

e $Mo(V)_B$ são geradas na gota de mercúrio e seus processos de oxidação, pela aplicação de pulso reverso, surgem praticamente nos mesmos potenciais em que as espécies $Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$ se reduzem, levando à primeira conclusão que o $Mo(V)_A$ se oxida a $Mo(VI)_A$ e $Mo(V)_B$ a $Mo(VI)_B$.

E_i = +0,05 V (patamar da 1ª onda catódica) : a espécie $Mo(V)_A$ é gerada no eletrodo e durante a varredura do pulso reverso registra-se sua oxidação a $Mo(VI)_A$.

Desta análise resultam duas dúvidas:

1 - A onda com comportamento catalítico (B1) é devida à redução de $Mo(V)_A$ ou $Mo(V)_B$?

2 - Por que se forma mais $Mo(V)_2$ quando o potencial inicial é fixado no patamar da 1ª onda ?

A presença de duas ondas anódicas na polarografia de pulso reverso sugeriu a realização de estudo mais criterioso sobre a formação das espécies denominadas $Mo(V)_A$ e $Mo(V)_B$. Este foi executado variando-se a temperatura e o tempo de gotejamento ao trabalhar-se com solução de Mo(VI) 5 x 10^{-4} M em H_2SO_4 3,0 M, fixando-se o potencial inicial alternadamente no patamar da 1ª e da 2ª onda polarográfica (A1 e A2). Os resultados estão apresentados na Figura 68 e mostram a presença de duas ondas de

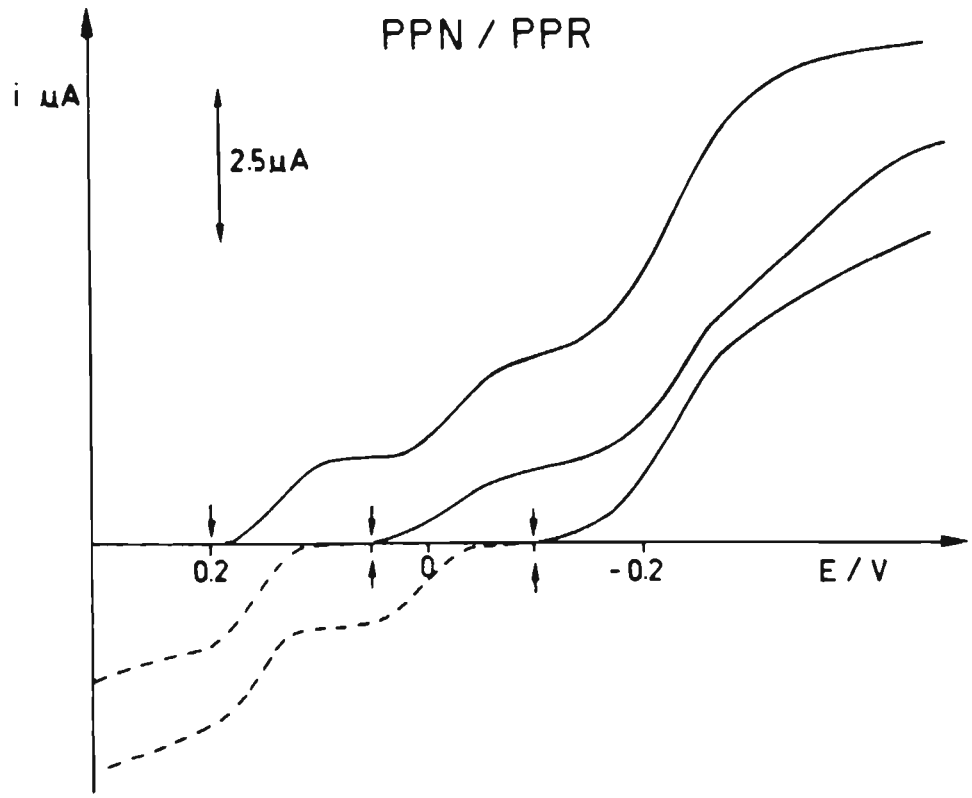


FIGURA 67 - Polarogramas de pulso normal e reverso de solução de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M / H_2SO_4 3,0 M.

oxidação em todas as condições de temperatura e tempo de gotejamento. Cabe a observação sobre o maior valor da razão entre as alturas da 1ª ($Mo(V)_B \rightarrow Mo(VI)_B$) e 2ª ($Mo(V)_A \rightarrow Mo(VI)_A$) ondas anódicas em temperaturas mais baixas pois, conforme já foi explicado anteriormente, o processo de redução da espécie $Mo(VI)_B$ é favorecido em detrimento da redução de $Mo(VI)_A$ a 10°C. Outro ponto merecedor de destaque relaciona-se à 2ª onda anódica (oxidação de $Mo(V)_A$) quando obtida pela fixação do potencial inicial no patamar da 1ª ou 2ª onda

de redução. Percebe-se claramente que a 35°C esta onda anódica ($Mo(V)_A \rightarrow (VI)_A$) apresenta maior altura fixando-se o potencial inicial em -0,15 V do que em +0,05 V em qualquer tempo de gotejamento, contrariando a expectativa. A fixação de E_i em +0,04V (potencial limite da 1ª onda catódica) provoca o deslocamento do equilíbrio entre as duas formas de Mo(VI) no sentido da formação da espécie $Mo(VI)_A$. Porém, se de um lado ocorre maior formação de $Mo(V)_A$ na redução eletroquímica de $Mo(VI)_A$, deve-se lembrar que em temperaturas mais elevadas as reações subseqüentes de transformação das formas de Mo(V) são aceleradas, resultando em perda maior de $Mo(V)_A$ na transformação a $Mo(V)_2$ e refletindo em menor intensidade de corrente na oxidação de $Mo(V)_A$.

Em estudos anteriores observou-se a presença de $Mo(V)_{amarelo}$ e posterior transformação a $Mo(V)_2$ na coulometria redutiva de solução de Mo(VI) em H_2SO_4 2,0 M em baixa temperatura. A fim de interpretar melhor os resultados obtidos com a técnica de pulso em H_2SO_4 3,0 M, efetuou-se a coulometria de solução de Mo(VI) na acidez referida a 10°C, verificando-se os efeitos da presença das espécies $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$ nos polarogramas registrados com diferentes técnicas (TAST, PPD, PPR e $\Delta I/\Delta t$). Procedeu-se da seguinte maneira:

- os polarogramas de solução de Mo(VI) $1,2 \times 10^{-4}$ M / H_2SO_4 3,0 M foram registrados a 10°C.

- adicionou-se mais Mo(VI) à solução anterior para concentração final desta espécie atingir $3,6 \times 10^{-4}$ M,

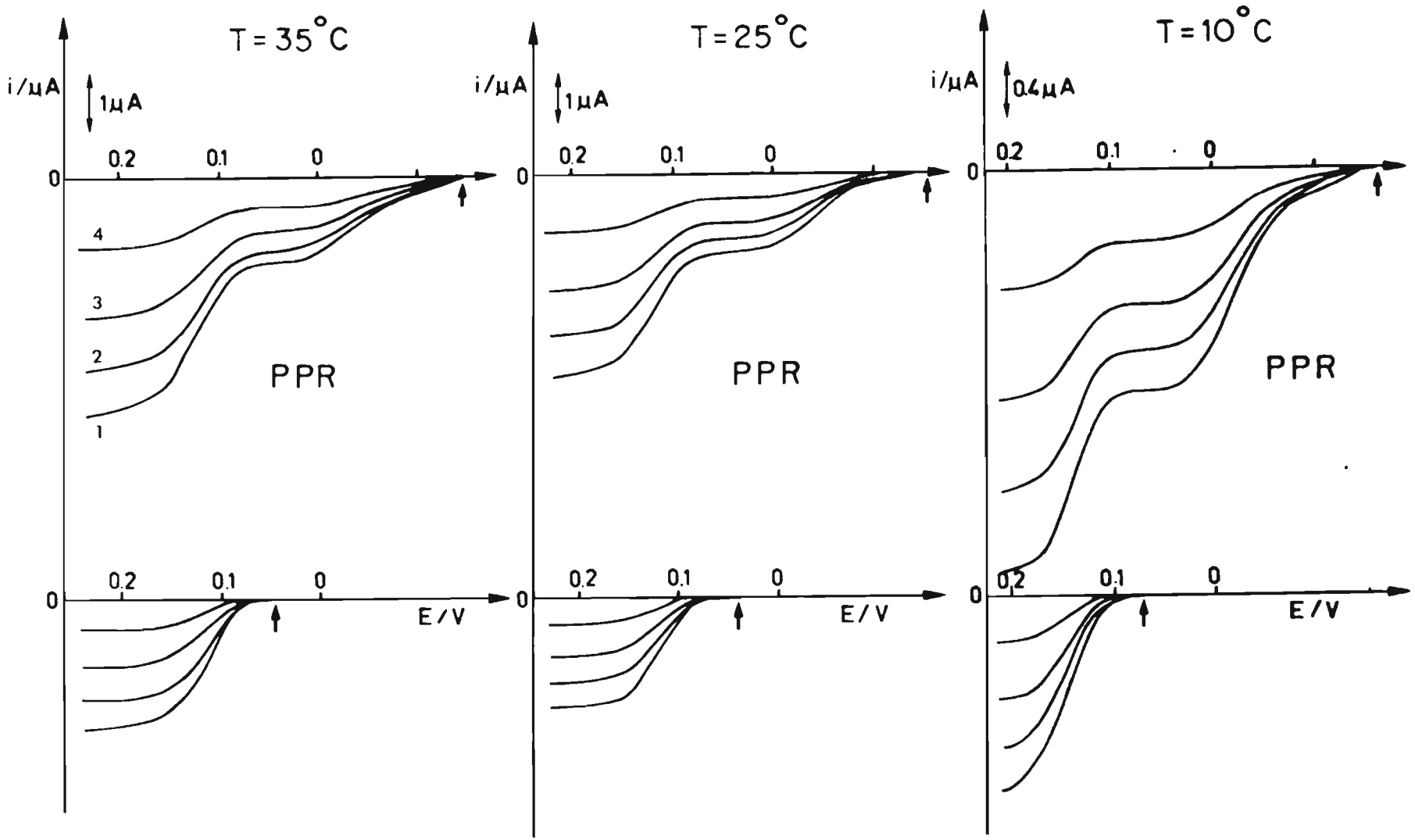


FIGURA 68 - Polarogramas de pulso reverso de solução de Mo(VI) 5 x 10^{-4} M / H_2SO_4 3,0 M em diferentes tempos de gotejamento (1) 3,5 s, 2) 2,5 s, 3) 1,5 s, 4) 0,5 s) e temperaturas (10, 25 e 35°C), com potencial inicial fixado em valores correspondentes aos patamares da 1ª e 2ª ondas de redução desse sistema.

registrando-se polarogramas da solução resultante (Mo(VI) $3,6 \times 10^{-4}$ M / H_2SO_4 3,0 M) a 10°C.

- realizou-se coulometria com potencial fixado em -0,15 V (patamar da 2ª onda de redução) até Q = 0,6 C, ocorrendo redução parcial do Mo(VI) e resultando em solução com Mo(VI) $1,2 \times 10^{-4}$ M e diferentes espécies de Mo(V). Os polarogramas foram registrados imediatamente apos a coulometria, com a solução ainda amarela.

- a solução foi aquecida e após descoloramento ($Mo(V)_{amarelo} \longrightarrow Mo(V)_2$) esta foi resfriada a 10°C, obtendo-se os polarogramas nesta temperatura.

Nos polarogramas apresentados na Figura 69 é importante destacar a influência das espécies $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$. Observa-se nos polarogramas de pulso reverso e naqueles obtidos com a técnica $\Delta I/\Delta t$ diminuição da 2ª onda anódica (oxidação do $Mo(V)_A$) após a etapa de transformação de $Mo(V)_{amarelo}$ a $Mo(V)_2$, acelerada pelo aquecimento. Este processo foi acompanhado paralelamente com polarografia de pulso diferencial, evidenciando-se a formação de $Mo(V)_2$ pelo aumento no pico em -0,35 V após descoloramento da solução. Relacionando os resultados do experimento coulométrico com as informações obtidas sobre as formas de Mo(V) denominadas $Mo(V)_A$ e $Mo(V)_B$, estudados por PPR, imaginou-se em hipótese preliminar serem as espécies $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_A$ representativas da mesma forma de Mo(V), uma vez que ambas se oxidam no mesmo potencial. Esta idéia

foi descartada pelas constatações anteriores de que a espécie $Mo(V)_{amarelo}$ não é responsável pela onda com comportamento catalítico (B1), não podendo ser produto direto da redução da espécie $Mo(VI)_A$. Algumas conclusões podem ser então arroladas:

1. a espécie $Mo(V)_A$ é diferente da espécie $Mo(V)_B$ pois se oxidam em potenciais diferentes.

2. a espécie $Mo(V)_A$ é diferente da espécie $Mo(V)_{amarelo}$; a presença desta última em solução dá origem à onda anódica devido a uma eventual coincidência nos potenciais de meia-onda para os dois processos de oxidação. Outra especulação relaciona-se a um deslocamento rápido de um suposto equilíbrio envolvendo as duas formas de Mo(V) ($Mo(V)_A$ e $Mo(V)_{amarelo}$) quando se oxida $Mo(V)_A$.

3. a espécie $Mo(V)_A$ se transforma em $Mo(V)_{amarelo}$ e este em $Mo(V)_2$ mais rapidamente do que a espécie $Mo(V)_B$, justificando por que a fixação do potencial no patamar da 1ª onda de redução ($Mo(VI)_A \rightarrow Mo(V)_A$) produz maior quantidade de $Mo(V)_2$ do que no caso onde E_i é fixado no patamar da 2ª onda de redução ($Mo(VI)_B \rightarrow Mo(V)_B$). Explicações mais detalhadas sobre este assunto devem pautar-se na natureza das espécies de Mo(V) envolvidas nos equilíbrios, considerando-se as similaridades entre suas estruturas. A falta de maiores informações deixa,

entretanto, este estudo sem os aprofundamentos requeridos para melhor compreensão do sistema.

Com relação à onda com comportamento catalítico, resta a dúvida sobre qual espécie de Mo(V) origina este processo de redução, $Mo(V)_A$ ou $Mo(V)_B$. Uma hipótese aventada vinculou esta onda polarográfica à redução de $Mo(V)_A$, ocorrendo deslocamento muito rápido do equilíbrio entre $Mo(V)_A$ e $Mo(V)_B$ durante o processo eletroquímico. Existindo deslocamento no sentido de $Mo(V)_A$ durante a redução desta espécie, justifica-se a presença de apenas uma onda de redução (onda B1). Os problemas associados a esta especulação dizem respeito às ondas anódicas, pois se a espécie $Mo(V)_B$ se transforma rapidamente em $Mo(V)_A$ durante o processo de redução, o mesmo fato deveria se repetir durante o processo de oxidação no sentido de haver rápido deslocamento de $Mo(V)_A \longrightarrow Mo(V)_B$ uma vez que a espécie $Mo(V)_B$ é oxidada primeiro (potenciais mais negativos). Nesta situação não apareceria a onda de oxidação referente à espécie $Mo(V)_A$, fato este não condizente com as observações experimentais. Restam como alternativas a suposição de haver redução das espécies $Mo(V)_A$ e $Mo(V)_B$ no mesmo potencial, originando a onda B1, ou então a redução de apenas uma das espécies, sendo a outra eletroinativa em relação a processos de redução. Neste caso, a espécie $Mo(V)_A$ é forte candidata como precursora da onda B1, pois esta onda aparece mesmo em valores de acidez baixos, onde somente existe a forma $Mo(VI)_A$.

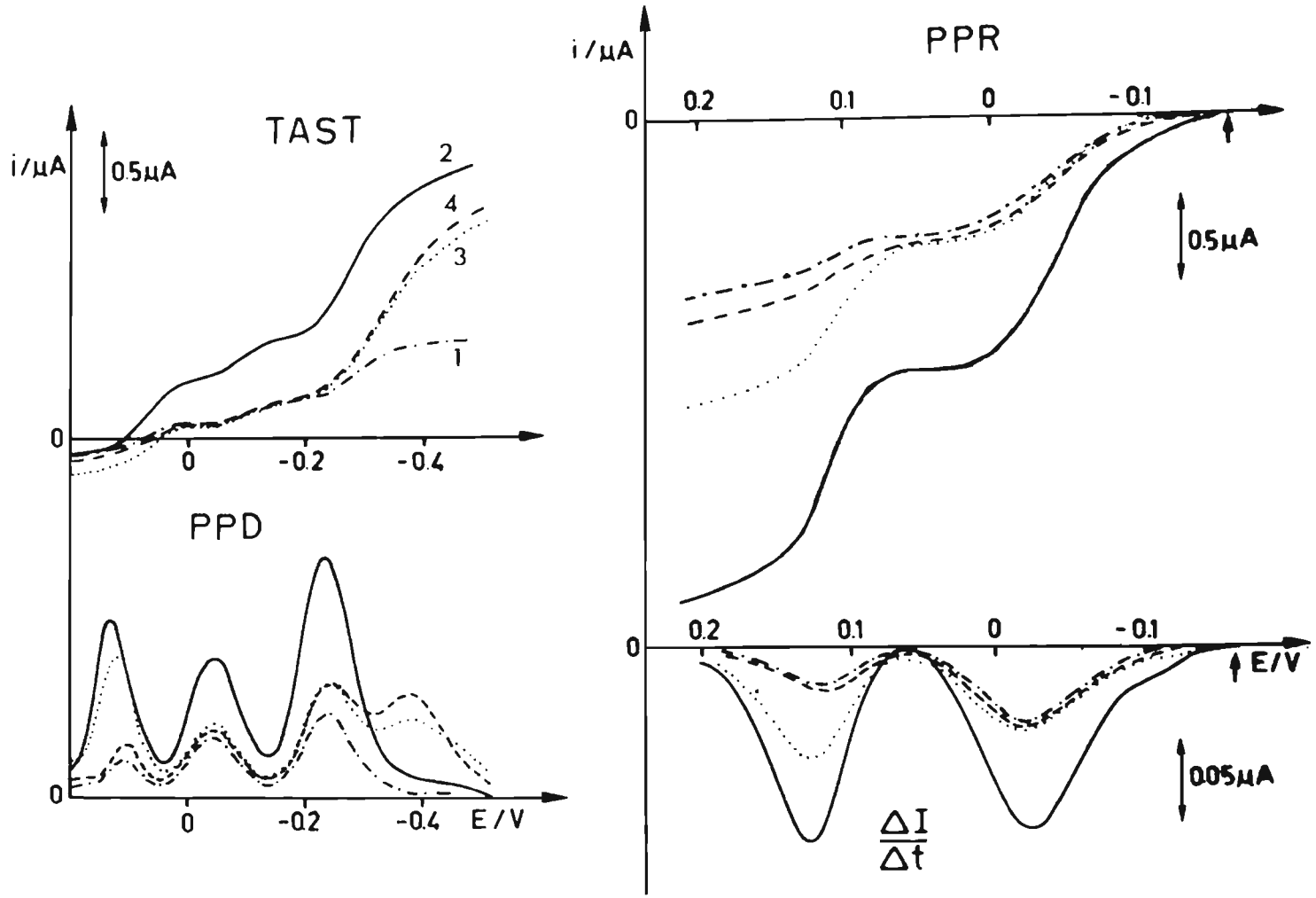


FIGURA 69 - Polarogramas nos modos TAST, PPD, PPR e $\Delta I/\Delta t$ nas seguintes condições ($T = 10^{\circ}C$): 1) Mo(VI) $1,2 \times 10^{-4}$ M / H_2SO_4 3,0 M , 2) Mo(VI) $3,6 \times 10^{-4}$ M / H_2SO_4 3,0 M , 3) após coulometria (Q = 0,6 C, E = -0,15 V), solução amarela , 4) após descoloramento da solução por aquecimento e retorno a $T = 10^{\circ}C$.

VII RESULTADOS FINAIS E DISCUSSÃO

VII.1. ESTUDOS POLAROGRÁFICOS EM H_2SO_4 > 4,0 M

As soluções de molibdatos em alta concentração de ácido sulfúrico, 4 M, apresentam duas formas de Mo(VI) designadas de $Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$, em equilíbrio na solução. O estudo polarográfico dessa solução revela a influência desse equilíbrio no aparecimento das duas primeiras ondas polarográficas para o sistema. Após as duas ondas aparece a 3ª onda, designada de B1, sobre a qual se manifesta o processo catalítico quando algum oxidante adequado está presente. Aumentando-se a acidez acima de 4,0 M (H_2SO_4), o equilíbrio entre $Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$ é bastante deslocado no sentido da segunda espécie, $Mo(VI)_B$, observando-se em H_2SO_4 7,0 M uma onda muito discreta representativa da redução de $Mo(VI)_A$. Nessas condições de acidez, H_2SO_4 7,0 M, a espécie $Mo(V)_{amarelo}$ gerada durante a redução do Mo(VI) pela varredura de potencial é estabilizada durante mais tempo. O fato pode ser comprovado pelos resultados de estudos espectrofotométricos apresentados no Capítulo III e pela observação visual de que as soluções resultantes de coulometria de Mo(VI) são intensamente amareladas em tais condições. No Capítulo V.5 foram discutidos experimentos de acordo com os quais concluiu-se que a espécie $Mo(V)_{amarelo}$ não se reduz no eletrodo de mercúrio. O estudo foi retomado neste item VII.1 onde apresentam-se experimentos executados em acidez alta (H_2SO_4 5,0 M e 7,0 M) e realizados com diversas técnicas, entre as quais a polarografia de pulso normal com detecção diferencial ($\Delta I/\Delta t$), já utilizada em experimento do item VI.5.

Trabalhou-se com solução de Mo(VI) 4×10^{-4} M em H_2SO_4 7,0 M a 10°C, condições experimentais onde pode-se estabilizar de maneira mais efetiva a espécie $Mo(V)_{amarelo}$, de forma a estudar convenientemente o equilíbrio entre esta espécie e o $Mo(V)_2$. Realizou-se coulometria exaustiva fixando o potencial em -0,10 V; obteve-se como resultado uma mistura de formas de Mo(V), provavelmente $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$. A Figura 70 mostra o pico em 407 nm devido à presença da espécie $Mo(V)_{amarelo}$ em solução, em espectro registrado imediatamente após a coulometria. Procedeu-se a aumento da temperatura até 25°C e depois 35°C, registrando-se os espectros nestas situações. Percebe-se pelos espectros da Figura 70 a diminuição do pico em 407 nm e aparecimento de pico em 298 nm, representando a formação de $Mo(V)_2$ às custas da espécie $Mo(V)_{amarelo}$ com o aumento da temperatura. A solução eletrolisada e aquecida a 35°C teve a temperatura novamente diminuída para 10°C observando-se ligeiro aumento no pico em 407 nm, não reproduzindo entretanto a situação inicial obtida imediatamente após a coulometria. O aumento da absorbância em 298 nm após o retorno a 10°C não era esperado em razão da formação de maior quantidade de $Mo(V)_{amarelo}$ após diminuição da temperatura. O esperado era que o pico em 298 nm abaixasse e se justificaria o deslocamento da espécie $Mo(V)_2$ para $Mo(V)_{amarelo}$. O fenômeno não foi investigado a fundo, mas deste experimento resulta a conclusão de que a solução obtida após a coulometria (T = 10°C) tem constituição diferente daquela obtida após aquecimento e retorno a 10°C, existindo transformação irreversível de uma fração de $Mo(V)_{amarelo}$ em $Mo(V)_2$ ao longo do processo.

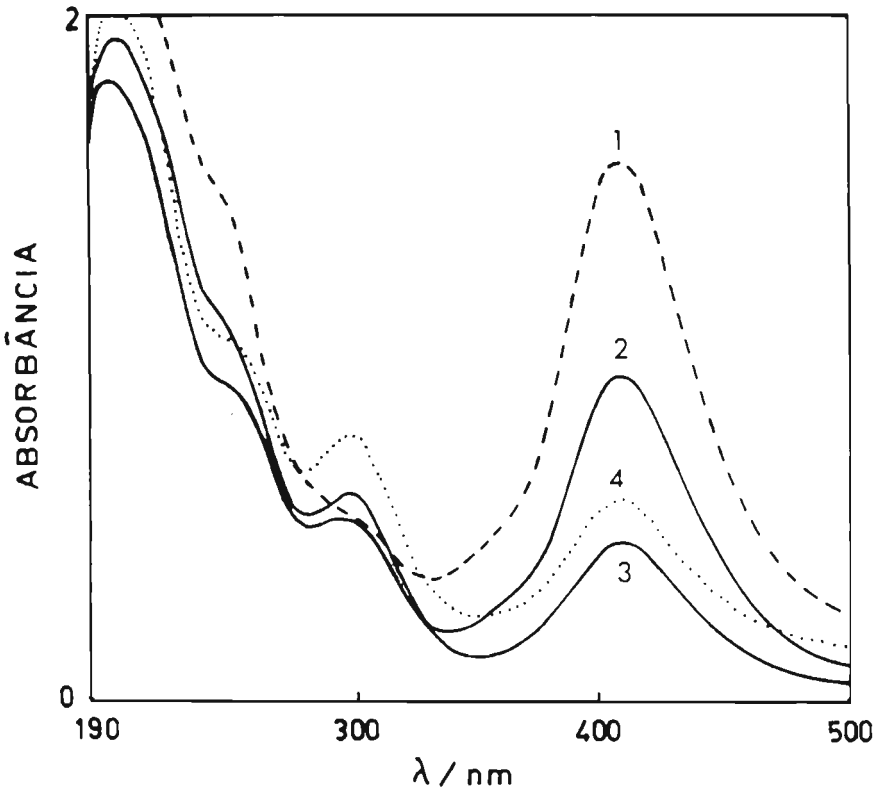


FIGURA 70 - Espectros obtidos após coulometria exaustiva (E = -0,10 V, T = 10°C) de solução de Mo(VI) 4 x 10^{-4}M / H_2SO_4 7,0 M em diferentes condições: imediatamente após a coulometria (1), em T = 25°C (2), em T = 35°C (3) e após retorno a T = 10°C (4).

Os polarogramas referentes ao experimento foram registrados em 3 situações, todas a 10°C (Figura 71):

1. antes da coulometria (solução contendo Mo(VI)).

2. imediatamente após a coulometria exaustiva (solução contendo mistura de $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$).

3. após aquecimento da solução a 25 e 35°C e retorno a 10°C (solução contendo $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$, mas com porcentagem menor em $Mo(V)_{amarelo}$ e porcentagem maior em $Mo(V)_2$ do que na situação 2).

São discutidos a seguir os polarogramas obtidos com as diferentes técnicas nas 3 condições de trabalho:

- TAST

Observa-se para a solução de Mo(VI) uma pequena onda em +0,2 V referente à redução do $Mo(VI)_A$ e uma onda maior em +0,1 V devida ao $Mo(VI)_B$; em -0,2 V aparece a onda B1 em razão da redução de uma espécie de Mo(V) formada no eletrodo em potenciais mais positivos. Após a coulometria (polarograma 2) obteve-se polarograma com onda anódica (oxidação do $Mo(V)_{amarelo}$) e uma onda catódica em potenciais ligeiramente mais negativos que a onda B1 (polarograma 1). O processo de elevação e diminuição da temperatura ocasiona diminuição na concentração da forma $Mo(V)_{amarelo}$, justificando a menor altura da onda anódica no polarograma 3. A onda catódica deste polarograma é antecipada em relação à onda catódica do polarograma 2 devido à formação de $Mo(V)_2$, reduzido em potencial mais próximo da onda B1.

- Polarografia de pulso diferencial

Os resultados são semelhantes àqueles obtidos com

a polarografia TAST, relembrando que os picos dos polarogramas 2 e 3 em +0,3 V correspondem a processos anódicos (vide item V.3). Destaca-se também a reversibilidade do processo de redução da espécie de Mo(V) precursora do pico B1, obtendo-se pico bastante agudo. De maneira comparativa, os processos de redução nos polarogramas 2 e 3 representados pelos picos e ombros na região de -0,2 a -0,3 V são mais alargados, caracterizando processos menos reversíveis. Na medida em que a diferença entre os sistemas representados pelos polarogramas 2 e 3 consiste no deslocamento do equilíbrio entre as formas $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$, pode-se admitir que o pico em -0,20 V para o polarograma 3 corresponde à redução do $Mo(V)_2$. No polarograma registrado após a coulometria (2) havia somente um ombro em -0,20 V e um pico em -0,30 V. Neste caso, o ombro em -0,20 V pode ser relacionado com uma pequena fração de $Mo(V)_2$ existente após o experimento coulométrico (vide espectros da Figura 70). A explicação mais provável para o pico em -0,30 V deve levar em conta a presença das espécies $Mo(V)_2$ e $Mo(V)_{amarelo}$ em solução; sendo o $Mo(V)_2$ responsável pelo pico em -0,20 V, deve-se atribuir o pico em -0,30 V à redução de outra forma de Mo(V) presente em solução, ou seja, $Mo(V)_{amarelo}$. Com a admissão desta hipótese, algumas considerações já feitas sobre a inexistência de processo de redução eletroquímica da espécie $Mo(V)_{amarelo}$ devem ser revistas. No Capítulo V.5 postulou-se que em H_2SO_4 2,0 M não ocorria redução do $Mo(V)_{amarelo}$ no eletrodo porque após a passagem $Mo(V)_{amarelo} \rightarrow Mo(V)_2$ a única diferença nos polarogramas resumia-se a um aumento no pico B2 em -0,35 V (Figura 42). Considerando-se os dados obtidos em H_2SO_4 7,0 M pode-se postular nova hipótese onde a

redução das duas formas de Mo(V) ocorre em potenciais muito próximos ao se trabalhar em H_2SO_4 2,0 M, não sendo possível distingüir dois picos de redução como em H_2SO_4 7,0 M. Explicações para o desdobramento dos picos em H_2SO_4 7,0 M fundamentam-se na maior antecipação do processo de redução do $Mo(V)_2$ em relação ao $Mo(V)_{amarelo}$ ao aumentar-se a acidez. Com relação ao aumento do pico em -0,35 V (Figura 42) após descoramento da solução de Mo(V) em H_2SO_4 2,0 M, pode-se supor que a redução do $Mo(V)_2$ seja menos irreversível do que a do $Mo(V)_{amarelo}$, de forma a se obter pico de maior intensidade em PPD.

- <u>$\Delta I/\Delta t$ (polarografia de pulso normal com detecção diferencial de corrente)</u>

Trabalhou-se fixando o potencial inicial em +0,3 V e -0,05 V (patamar da 2ª onda). Devido à elevada acidez e baixa temperatura, a fixação do potencial inicial em -0,05 V para posterior varredura no sentido de potenciais mais negativos não ocasiona distorção no pico B1, revelando a não ocorrência de transformação química do produto gerado neste potencial na escala de tempo empregada. Os polarogramas referentes à solução resultante da coulometria em -0,05 V serão analisados considerando-se duas situações:

1. <u>imediatamente após a coulometria</u>: há uma fração considerável da espécie $Mo(V)_{amarelo}$ em solução a fixação do potencial em +0,3 V provoca oxidação dessa espécie, formando-se

Mo(VI); este é posteriormente reduzido na varredura para potenciais mais negativos. Observa-se que, diferentemente da solução inicial de Mo(VI), os picos A1 e A2 têm alturas praticamente iguais devido à oxidação do $Mo(V)_{amarelo}$ conduzir a $Mo(VI)_A$. O pico B1 é menor do que para a solução de Mo(VI) pois a regeneração desta espécie não é total a partir da solução obtida na coulometria. Ao fixar-se E_i em -0,05 V observam-se os picos correspondentes às reduções das formas presentes em solução, $Mo(V)_2$ e $Mo(V)_{amarelo}$, obtendo-se um ombro e um pico exatamente como no polarograma de pulso diferencial.

2. <u>após aquecimento e retorno a 10°C</u>: há maior proporção de $Mo(V)_2$ frente a $Mo(V)_{amarelo}$, razão pela qual os picos A1 e A2 são menores com E_i fixado em +0,3 V ($Mo(V)_2$ não é oxidado em +0,3 V, formando-se menor quantidade de Mo(VI)). Detecta-se o surgimento de pico em -0,26 V, confirmando ser o ombro presente no polarograma relativo à solução remanescente da coulometria devido à redução do $Mo(V)_2$. Aparece neste polarograma pico anômalo de natureza desconhecida em -0,16 V para o qual não se atribuiu maior importância. A fixação do potencial em -0,05 V conduziu ao pico em -0,26 V, representando a redução da forma $Mo(V)_2$, majoritária na solução.

Realizou-se estudo análogo diminuindo-se a acidez para 5,0 M (H_2SO_4) com o intuito de verificar o deslocamento do potencial de redução da espécie $Mo(V)_2$. Os resultados mostraram que o pico de redução da espécie $Mo(V)_2$ apareceu em -0,35 V, deslocado aproximadamente 100 mV em relação ao pico B1. A análise dos

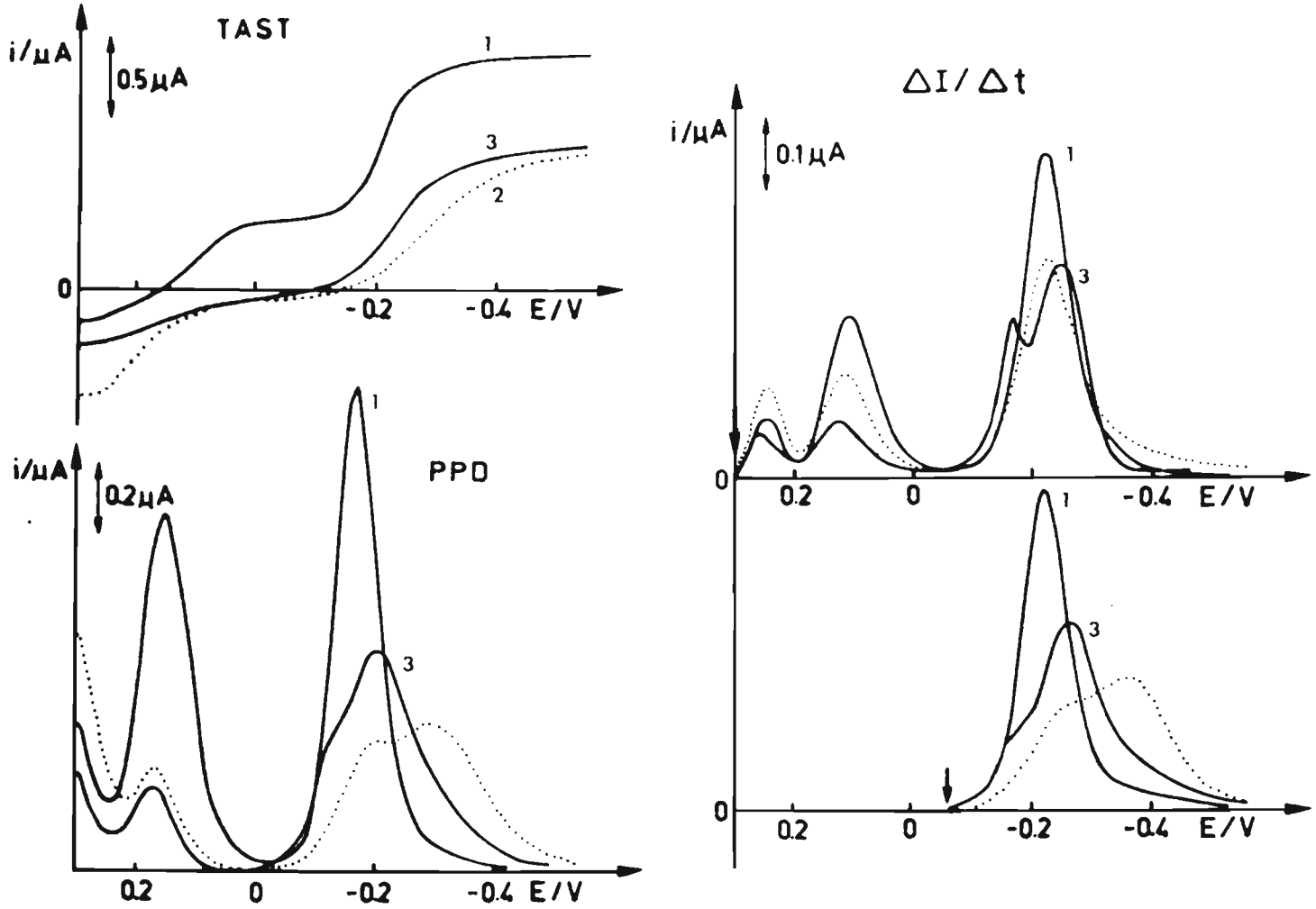


FIGURA 71 - Polarogramas obtidos com as técnicas TAST, PPD e ΔI/Δt referentes à solução de Mo(VI) 4 x 10^{-4} M / H_2SO_4 7,0 M (T = 10°C) (1), imediatamente após coulometria exaustiva em -0,10 V (2) e após aquecimento a 25 e 35°C para posterior resfriamento a 10°C (3).

polarogramas de pulso diferencial revelaram transformação praticamente total do $Mo(V)_{amarelo}$ em $Mo(V)_2$ após aquecimento e retorno a 10°C, resultando em aumento no pico em -0,35 V. Como as espécies $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$ são reduzidas praticamente no mesmo potencial em H_2SO_4 5,0 M, explica-se o aumento do pico (-0,35 V) pela maior reversibilidade associada à redução do $Mo(V)_2$ em relação ao $Mo(V)_{amarelo}$.

Outra prova do equilíbrio envolvendo as espécies $Mo(V)_2$ e $Mo(V)_{amarelo}$ na gota de mercúrio foi obtida trabalhando-se com solução de Mo(VI) 6×10^{-4} M em H_2SO_4 0,1 M, condição propícia para ocorrência de reações paralelas de transformação química do Mo(V) gerado no eletrodo pela redução do Mo(VI). O experimento foi executado a 8°C a fim de estabilizar por tempo maior a espécie $Mo(V)_{amarelo}$. Utilizou-se a técnica de pulso diferencial e iniciou-se a varredura a partir de -0,35 V pois o interesse centrava-se na redução da espécie $Mo(V)_2$, responsável pelo pico B2 (na Figura 34 apresenta-se o polarograma completo). Trabalhou-se com velocidade de varredura baixa a fim de obter-se maior resolução.Para tempo de gotejamento de 3,5 s observa-se o pico em -0,63 V devido à redução da espécie $Mo(V)_2$ (Figura 72). Esta afirmação foi comprovada em experimentos posteriores pois a coulometria exaustiva da solução de Mo(VI) originou $Mo(V)_2$, caracterizado espectrofotometricamente e o pico correspondente a essa espécie apareceu exatamente em -0,63 V. Em potenciais ligeiramente mais positivos surge um ombro atribuído inicialmente a outra forma de Mo(V). À medida que se diminui o tempo de gotejamento, o pico em -0,63 diminui consideravelmente de tamanho e o ombro existente quando $\underline{tg}$ = 3,5 s aparece como um pico em

-0,53 V para tg = 1,5 s, indicando a maior estabilização da espécie responsável por esse processo de redução nesta condição de gotejamento.

O pico B2 (redução de $Mo(V)_2$) aparece em soluções de Mo(VI) com acidez baixa conforme foi exposto nos Capítulos IV e V. O ombro que aparece próximo a este pico e caracterizado nas condições acima citadas pode relacionar-se a processo de redução da espécie $Mo(V)_{amarelo}$ e as evidências experimentais reforçam tal asserção. Supondo-se correto o modelo proposto, a maior antecipação da redução da espécie $Mo(V)_2$ em relação a $Mo(V)_{amarelo}$ à medida que se aumenta a acidez pode ser explicada pela participação de um número maior de prótons no processo de redução do $Mo(V)_2$, mas tal hipótese não foi devidamente explorada. No modelo apresentado, o $Mo(V)_2$ se reduz em potencial mais negativo em H_2SO_4 0,1 M mas a redução em H_2SO_4 7,0 M ocorre em potencial mais positivo comparativamente ao $Mo(V)_{amarelo}$. Em valores de acidez intermediários a distinção entre os dois processos de redução não é possível.

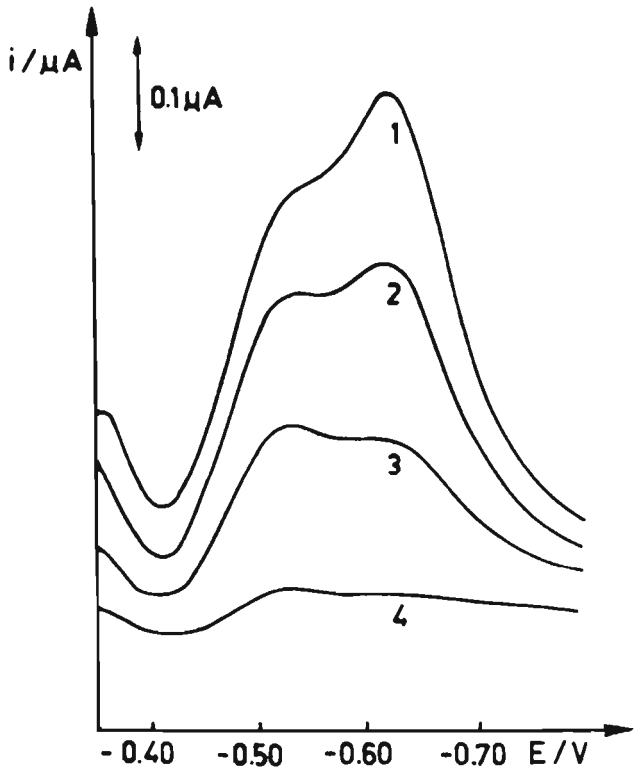


FIGURA 72 - Polarogramas de pulso diferencial para solução de Mo(VI) 6 x 10^{-4} M / H_2SO_4 0,1 M (T = 10°C) em diferentes tempos de gotejamento: 3,5 s (1), 2,5 s (2), 1,5 s (3) e 0,5 s (4). Velocidade de varredura = 1 mV/s

VII.2. ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS ENVOLVENDO REDUÇÃO DE Mo(VI) E $Mo(V)_2$ COM AMÁLGAMA DE ZINCO

Os estudos anteriores indicaram a formação de $Mo(III)_2$ após coulometria exaustiva de solução de Mo(VI) ou $Mo(V)_2$. Com o intuito de verificar a possibilidade da espécie catalítica de molibdênio formada na redução de uma espécie de Mo(V) (onda B1) ser o $Mo(III)_2$, procedeu-se a estudos exploratórios objetivando caracterizar a reatividade da espécie frente a alguns oxidantes. O estudo relacionado ao $Mo(III)_2$ envolveu sua preparação a partir de Mo(VI) ou $Mo(V)_2$, havendo duas alternativas:

1. preparação eletroquímica, conforme foi descrito nos estudos coulométricos a potencial controlado e

2. redução química com redutor de Jones (Zn(Hg)).

Utilizou-se este último método, o qual consiste na passagem de solução de Mo(VI) em meio sulfúrico através de coluna contendo o redutor de Jones em condições de ausência de oxigênio. Devido às dificuldades experimentais na obtenção de atmosfera isenta de oxigênio, necessária segundo alguns autores[137], imaginou-se gerar a espécie na própria cubeta a fim de dar seqüência a estudos espectrofotométricos posteriores. Adicionou-se solução de

$Mo(VI)/H_2SO_4$ 1,0 M e algumas raspas de zinco amalgamado à cubeta, selando-a hermeticamente com tampa de borracha devidamente envolta com "parafilm". A expectativa era de que o O_2 contido na cubeta seria consumido pela forma reduzida de molibdênio gerada à medida que a redução de Mo(VI) se processasse, até o instante onde haveria eliminação total da espécie oxidante. A subseqüente agitação conduziria à espécie $Mo(III)_2$.

O experimento foi conduzido de forma que espectros da solução fossem registrados após 2 minutos de agitação manual da cubeta. A solução resultante do processo de agitação apresentou-se amarelada, indicando formação de $Mo(V)_{amarelo}$ (espectro com pico em 407 nm). Após alguns segundos ocorria descoloração em virtude da formação de $Mo(V)_2$, mais estável em H_2SO_4 1,0 M, surgindo os picos característicos em 254 e 294 nm. Durante mais algumas etapas de agitação evidenciou-se o aparecimento de $Mo(V)_{amarelo}$, até o instante em que o processo não conduziu mais à formação dessa espécie devido ao consumo total do oxigênio dissolvido. A partir de então, os picos em 254 e 294 nm obtidos nos espectros da solução diminuíram de intensidade, aparecendo pico em 360 nm referente à forma $Mo(III)_2$. A Figura 73 apresenta os espectros obtidos durante o procedimento, destacando a formação inicial de $Mo(V)_2$ (pico em 294 nm) em razão da oxidação da espécie catalítica de molibdênio pelo oxigênio. O espectro 8 é representativo da solução contendo $Mo(III)_2$, com pico em 360 nm. A exposição ao ar, pela retirada da tampa de borracha, conduziu à oxidação do $Mo(III)_2$ originando-se $Mo(V)_{amarelo}$ (pico em 407 nm no espectro 9), transformado posteriormente em $Mo(V)_2$.

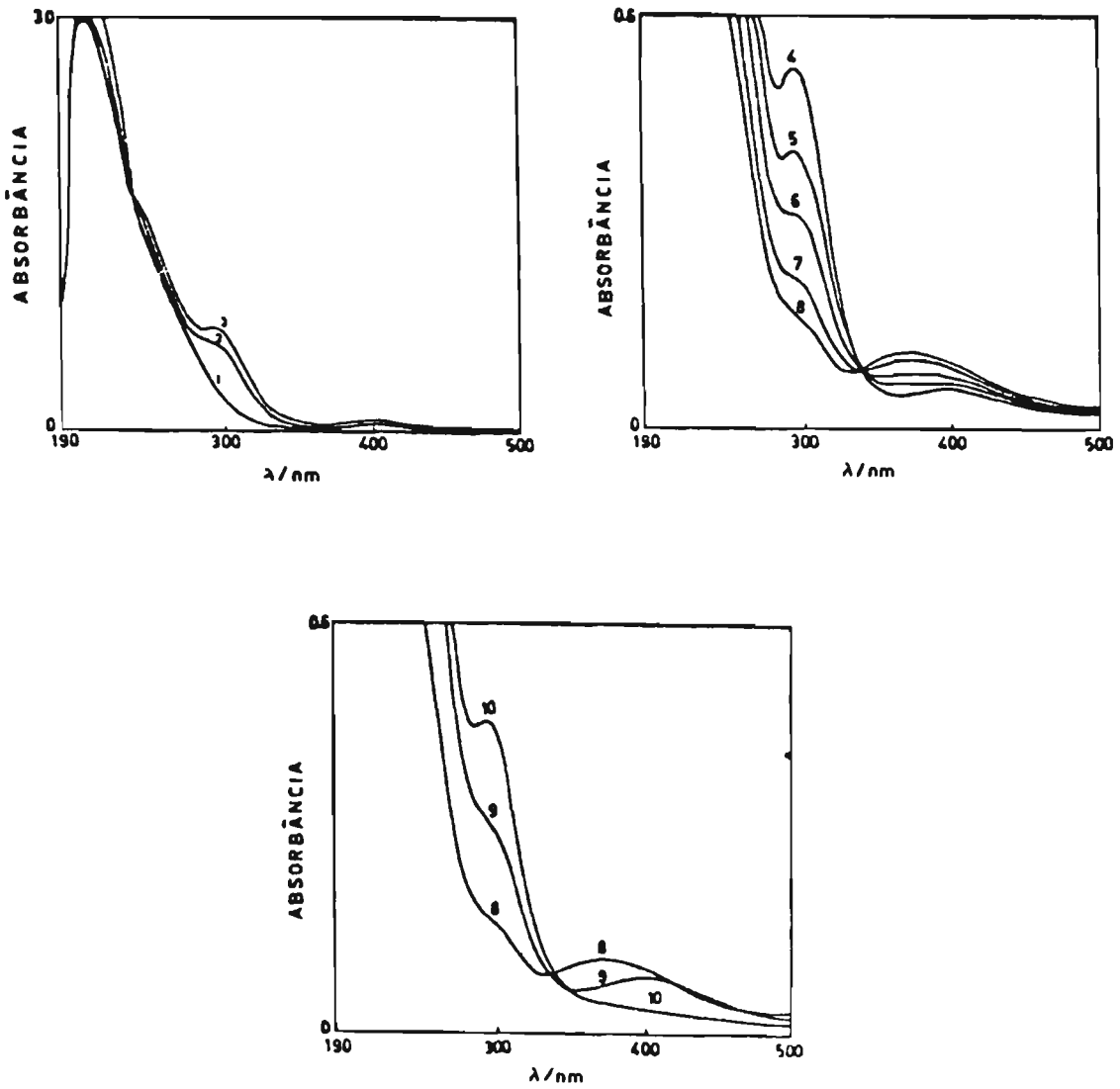


FIGURA 73 - Espectros resultantes de agitação manual de cubeta selada contendo solução de Mo(VI) 5×10^{-4} M / H_2SO_4 1,0 M na presença de raspas de zinco amalgamado. 1) t = 0 min, 2) t = 6 min, 3) t = 10 min, 4) t = 16 min, 5) t = 20 min, 6) 24 min, 7) t = 28 min, 8) t = 32 min. Após o espectro 8, retirou-se a tampa da cubeta (t = 0 min), registrando-se em seguida os espectros 9 (t = 2 min) e 10 (t = 4 min).

O estudo anteriormente comentado poderia conduzir à suposição de que a redução de Mo(VI) com redutor de Jones aconteceria em duas etapas, sendo a primeira delas referente à redução de Mo(VI) a Mo(V). Devido as condições de acidez esta forma de Mo(V) se transformaria em $Mo(V)_{amarelo}$ e subseqüentemente em $Mo(V)_2$. Numa etapa posterior a redução se processaria até $Mo(III)_2$. A realização de estudo similar utilizando como reagente de partida o $Mo(V)_2$ ao invés de Mo(VI) conduziu a resultados semelhantes, descartando a hipótese de redução parcial do Mo(VI) a Mo(V) com Zn(Hg). Observou-se novamente a formação de coloração amarela ao agitar-se a cubeta contendo $Mo(V)_2$ e o redutor de Jones, indicando que o O_2 presente na solução oxida uma espécie reduzida de molibdênio a $Mo(V)_{amarelo}$ e este se transforma em $Mo(V)_2$, havendo regeneração da espécie. Quando esgota-se o O_2 da cubeta a redução de $Mo(V)_2$ acontece de maneira direta a $Mo(III)_2$. Conclui-se que a forma de molibdênio oxidada pelo O_2 não é o Mo(V) e sim uma forma com estado de oxidação inferior a +5.

A dúvida surgida durante este estudo incidiu sobre a natureza da espécie de molibdênio oxidada pelo O_2. Alguns trabalhos da literatura enfocam a reação de oxidação da espécie $Mo(III)_2$ com ClO_4^- 0,8 M[177] ($k = 1,36 \times 10^{-3} s^{-1}$) apresentando-se constantes de velocidade bem menores do que aquelas determinadas em estudos envolvendo o processo catalítico polarográfico de molibdênio na presença de NO_3^- [110] ($k = 1,26 \times 10^3 M^{-1}s^{-1}$) e ClO_4^- [107] ($k = 3,0 \times 10^1 M^{-1}s^{-1}$). O fato é indicador de que o $Mo(III)_2$ não é um redutor tão eficiente como a espécie de molibdênio gerada no eletrodo e responsável pelo ciclo catalítico.

Realizou-se adicionalmente experimento com nova solução de Mo(VI) em H_2SO_4 1,0 M na presença de raspas de Zn(Hg). Após redução total do Mo(VI) a $Mo(III)_2$, introduziu-se na cubeta solução de NO_3^- com auxílio de seringa. A queda na absorbância em 360 nm foi muito lenta e nada comparável à velocidade de formação da espécie $Mo(V)_{amarelo}$ durante o experimento de agitação manual da cubeta. Na reação de oxidação do $Mo(III)_2$ com NO_3^- percebeu-se visualmente a formação da espécie $Mo(V)_{amarelo}$, a exemplo do que ocorre com O_2.

Os estudos realizados sobre a redução de Mo(VI) ou $Mo(V)_2$ com redutor de Jones sugerem a participação de um intermediário de Mo(IV) ou Mo(III) extremamente reativo frente a oxidantes como NO_3^-, O_2, ClO_4^- ou HN_3, não sendo este o $Mo(III)_2$. O intermediário seria responsável pelo ciclo catalítico no caso da polarografia. Em condições de ausência de oxigênio a redução de Mo(VI) ou $Mo(V)_2$ com Zn(Hg) seria total e conduziria a $Mo(III)_2$. Confirmou-se tal suposição de maneira experimental passando-se corrente de N_2 por solução de H_2SO_4 1,0 M contida na cubeta selada. Em seguida, introduziu-se Mo(VI) por meio de seringa e realizou-se a agitação da solução pelo borbulhamento de gás inerte. Na reação entre Mo(VI) e o redutor de Jones presente na cubeta não houve evidência de formação da espécie $Mo(V)_{amarelo}$, obtendo-se a espécie $Mo(III)_2$ como produto final da redução.

VII.3. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO CATALÍTICO POLAROGRÁFICO NO SISTEMA MOLIBDÊNIO/HN_3

A onda catalítica surge quando se adiciona NO_3^- ou ClO_4^- à solução de Mo(VI), conforme já foi observado por inúmeros autores[105-108]. O seu aparecimento é devido à oxidação do material gerado na gota de mercúrio por oxidantes presentes na solução, regenerando a espécie que deu origem à onda polarográfica. Seguindo uma linha de pesquisa deste Instituto de Química, trabalhou-se con HN_3 como agente oxidante e pôde-se comprovar que a onda catalítica obtida é maior do que a existente na presença de ClO_4^- e de intensidade semelhante à obtida com NO_3^-. A verificação do processo catalítico foi efetuada utilizando-se concentrações crescentes de agente oxidante (HN_3) para uma concentração fixa de Mo(VI). Observa-se o aumento da altura da onda catalítica à medida que C_{HN_3} aumenta, existindo tendência a se atingir um patamar devido à indisponibilidade de material a ser oxidado (Figura 74). O perfil tipo isoterma de adsorção é critério de caracterização da ocorrência de processo catalítico.

O atingimento de corrente constante durante coulometria a potencial controlado para sistema em que uma espécie gerada eletroquimicamente é oxidada por reação química em solução propicia as condições necessárias para a determinação de parâmemtros cinéticos em ciclos catalíticos. Rechnitz e Mc Clure[401,402] utilizaram este método na determinação da constante de velocidade para o sistema Ir(III) e ClO_3^-, mas neste trabalho a constante de

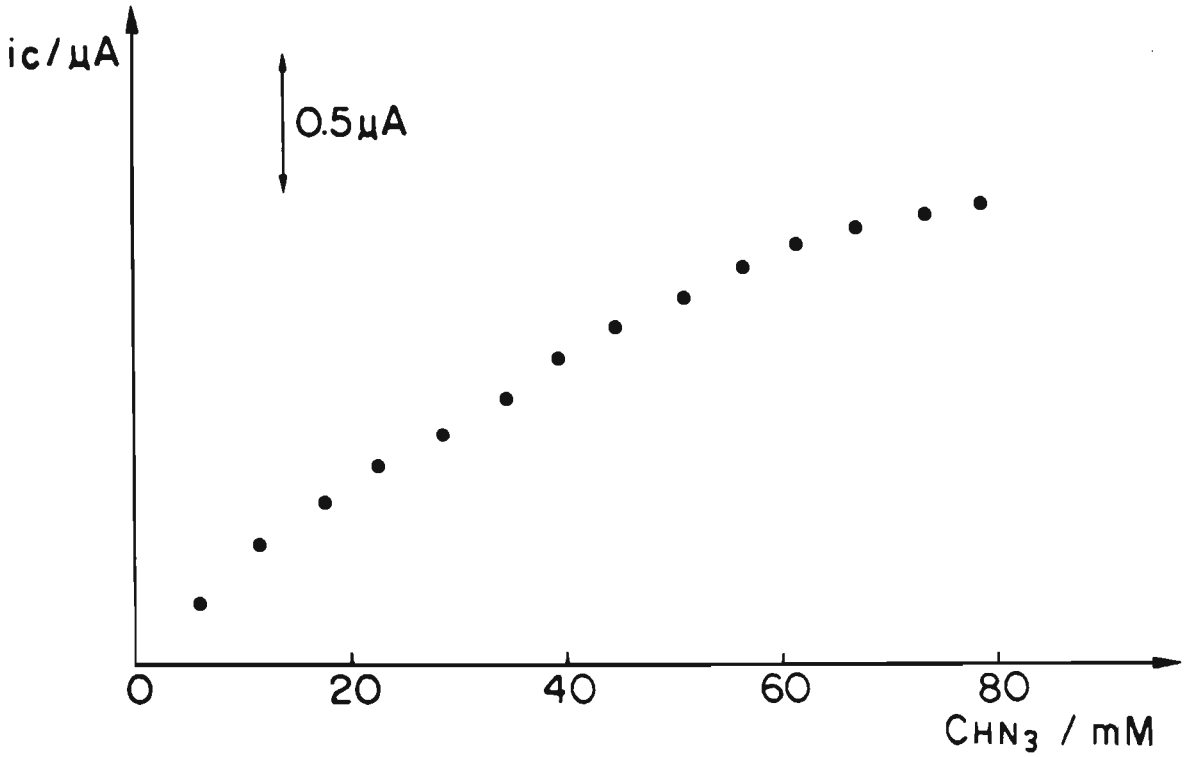


FIGURA 74 - Variação da corrente catalítica (i_c) em função de C_{HN_3} (Mo(VI) 1 x 10^{-4} M, H_2SO_4 0,1 M).

velocidade da reação de transferência homogênea de carga (oxidação da espécie catalítica de molibdênio pelo HN_3) foi obtida por método polarográfico utilizando expressão descrita no trabalho de Delahay[89]:

$$\frac{i}{i_d} = 0,812 \cdot \rho^{1/2} + 1,92 \cdot \rho^{-7/6} \qquad (47)$$

onde: ρ = k . C . tg

i = corrente total no patamar da onda na presença de concentração C do oxidante

i_d = corrente total no patamar da onda na ausência do oxidante químico

k = constante de velocidade da reação homogênea

C = concentração do oxidante

tg = tempo de gotejamento

Utilizou-se o método da regressão não linear[403] para determinar os melhores parâmetros da função citada por Delahay (equação 47) que se ajustam aos dados experimentais, obtidos medindo-se a corrente catalítica em função da variação da concentração de HN_3 para o sistema Mo(VI) 4 x 10^{-4} M / H_2SO_4 0,1 M. O ajuste foi realizado em função da constante k, obtendo-se o valor de 1,1 x 10^3 $M^{-1}s^{-1}$, de grandeza similar àquele determinado por Edmonds[110] no sistema Mo/NO_3^- (1,26 x 10^3 $M^{-1}s^{-1}$). Confirma-se assim a rápida oxidação do intermediário de molibdênio pelo HN_3.

A reação entre o intermediário de molibdênio e o HN_3 foi investigada com o intuito de identificar os produtos de redução do agente oxidante por meio de ensaios qualitativos, empregando-se reações de spot-test. Trabalhou-se com solução de Mo(VI) em H_2SO_4 0,1 M na presença de HN_3 20 mM, realizando-se experimento coulométrico com potencial fixado na região da onda B1 (-0,4 V), onde forma-se a espécie catalítica de molibdênio. Esta reage com HN_3 regenerando a forma de Mo(V) responsável pela onda B1, causando a passagem de carga maior do que aquela prevista na ausência de oxidante. Formam-se concomitantemente produtos de

redução do HN_3; segundo a literatura[354] o amônio e o nitrogênio são os compostos obtidos, havendo citações sobre a redução do HN_3 a hidrazina em determinadas condições. A fim de proceder aos ensaios qualitativos, retirou-se alíquota da solução resultante da eletrólise após Q = 17,0 C ($Q_{teórico}$ = 1,0 C). Evidenciou-se a presença de amônio pela formação de precipitado alaranjado na reação com reativo de Nessler em condições apropriadas. A reação com benzaldeído, indicativa da presença de hidrazina[404], não conduziu a resultados positivos, sugerindo que na redução do HN_3 com a espécie catalítica de molibdênio os produtos sejam NH_4^+ e provavelmente N_2, não se formando a hidrazina.

Utilizando metodologia descrita na seção experimental, determinou-se a quantidade de amônio formado na redução de HN_3 (método de Kjedahl) após Q = 17,0 C. Numa alíquota de 5,0 ml da solução eletrolisada (volume total de solução na célula = 27,0 ml) encontraram-se $1,3 \times 10^{-5}$ mols de NH_4^+, levando à conclusão de que na solução da célula eletroquímica formaram-se $\frac{27,0}{5,0} \times 1,3 \times 10^{-5}$ mols de NH_4^+ quando Q = 17,0 C (valor obtido após desconto da carga dispendida com o branco, ou seja, solução de H_2SO_4 0,1 M e HN_3 20 mM). As reações que ocorrem no sistema durante a eletrólise são as seguintes:

$$Mo(VI) + e^- \rightleftharpoons Mo(V)$$

$$\underline{Mo(V)} + ne^- \rightleftharpoons \text{espécie catalítica de Mo}$$

$$\text{espécie catalítica de Mo} + HN_3 \rightleftharpoons \underline{Mo(V)} + NH_4^+ + N_2$$

$$2\ Mo(V) \rightleftharpoons Mo(V)_2$$

No decorrer da eletrólise perde-se Mo(V) em razão da formação da espécie $Mo(V)_2$, eletroinativa em -0,4 V. No instante em que cessou-se a aplicação de potencial, a quantidade de Mo(VI) existente em solução era praticamente nula, verificando-se tal fato pelo registro do polarograma. Nas condições do experimento a carga relacionada à redução de Mo(VI) a Mo(V) correspondia a 1,0 C, resultando que no processo de redução de HN_3 estavam envolvidos 16,0 C. A determinação do número de elétrons relacionado à etapa de redução homogênea do HN_3 baseia-se no número de mols de NH_4^+ formado durante a eletrólise ($7,0 \times 10^{-5}$ mols) e na carga envolvida no processo (16,0 C).

$$HN_3 + ne^- \xrightleftharpoons{H^+} NH_4^+$$

$$1\ mol\ NH_4^+ \text{ ——— } n \times 96.500\ C$$

$$7,0 \times 10^{-5}\ mols\ NH_4^+ \text{ ——— } 16,0\ C$$

$$n = 2,4\ elétrons$$

Na compilação de Latimer[354] há citação sobre duas reações onde ocorre redução de HN_3, quais sejam:

$$4\ HN_3 + 2\ e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3\ N_3^- + N_2 \qquad (48)$$

$$12\ HN_3 + 8\ e^- \rightleftharpoons 3\ NH_4^+ + 11\ N_3^- \qquad (49)$$

Nas equações (48) e (49) verifica-se que a estequiometria entre o número de mols de elétrons e o número de mols de NH_4^+ é, respectivamente, 2,0 e 2,7, coincidindo com o valor de 2,4 elétrons/NH_4^+ obtido no presente estudo. Ratificam-se desta forma as previsões sobre a formação de NH_4^+ e N_2 na redução catalítica de HN_3 na presença de molibdênio.

Estudos preliminares da onda polarográfica com comportamento catalítico (onda B1) indicaram processo de redução envolvendo 1 elétron. A análise foi feita utilizando-se a equação da onda polarográfica:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,05916}{n} \log \left[\frac{i}{i_d - i} \right] \qquad (50)$$

Pelo método gráfico pôde-se verificar comportamento quase reversível uma vez que não se obteve uma reta perfeita no gráfico de $E \times \log\left[\frac{i}{i_d - i}\right]$. A determinação do valor de n = 1 implicaria que o Mo(V) gerado no primeiro processo de redução se reduz posteriormente a Mo(IV) e não Mo(III) como predizem muitos autores. Foi efetuada uma análise mais criteriosa da onda polarográfica com auxílio de recursos computacionais, em condições experimentais apropriadas para a obtenção da onda B1 sem haver interferência de outros processos de redução. Trabalhou-se em H_2SO_4 0,1 M, condição de acidez na qual a onda de redução da espécie $Mo(V)_2$ é deslocada o suficiente da onda B1 para que esta pudesse ser analisada de maneira conveniente. Os processos de transformação química do Mo(V) foram parcialmente inibidos mantendo-se a temperatura da solução em 10°C e utilizando tempo de gotejamento de 1,0 s. Após o registro do polarograma,

vários pares de pontos de potencial e corrente foram determinados ao longo da 2ª onda polarográfica. Estes foram introduzidos no programa de regressão não linear almejando-se a otimização de alguns parâmetros da equação da onda polarográfica (equação 50) a fim de se obter a maior concordância possível entre os pontos experimentais e aqueles calculados (Figura 75). Os parâmetros a serem otimizados foram $E_{1/2}$, "slope" e corrente limite. Obteve-se, após várias iterações, o valor de 50 mV para o slope. Lembrando que a 10°C o "slope" corresponde a 56 mV para situações onde n = 1 em sistemas reversíveis, pode-se considerar processo de redução de Mo(V) a Mo(IV) na onda B1 uma vez que esta onda apresenta comportamento reversível segundo alguns critérios empregados. A análise da onda B1 foi também realizada em outras condições experimentais e em todos os casos obteve-se um valor muito próximo de 1 para o número de elétrons envolvido no processo eletroquímico, corroborando os resultados da análise gráfica e sugerindo que a espécie de molibdênio com alto poder de redução é uma forma de Mo(IV). Outro fato que confirma a redução de Mo(V) a Mo(IV) diz respeito à observação de alturas iguais para a 1ª (A1) e 2ª (B1) ondas nas condições experimentais deste estudo, onde as complicações associadas a reações paralelas e adsorção foram minimizadas.

Aspecto importante referente ao processo polarográfico envolvendo Mo(VI) diz respeito à intensidade da corrente catalítica ao variar-se a acidez da solução. A onda catalítica tem maior altura quando a acidez é menor, contrariando as expectativas, pois em acidez maior as reações de transformação do Mo(V) gerado na redução de Mo(VI) ocorrem em menor extensão,

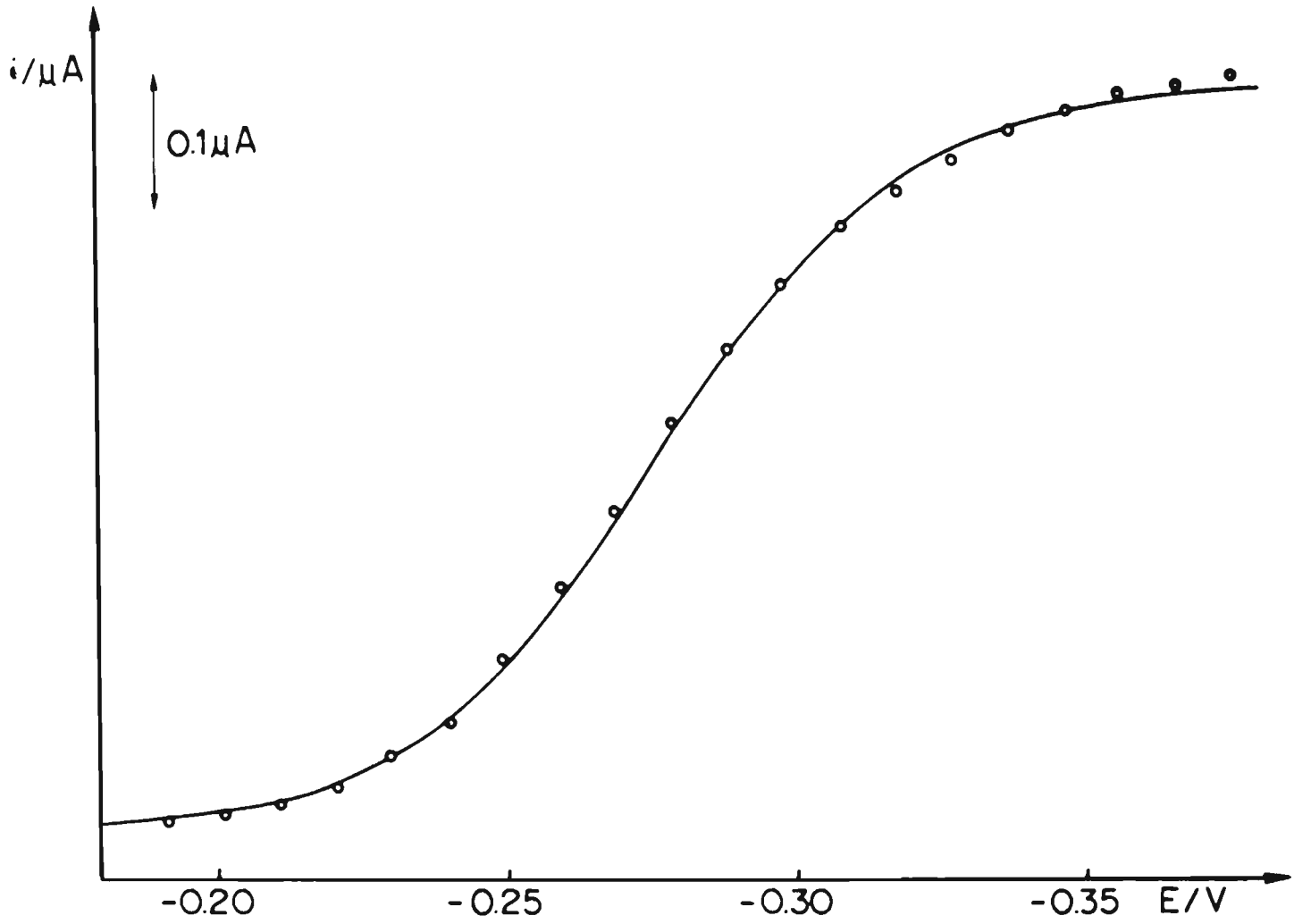


FIGURA 75 - 2ª onda polarográfica (onda B1) para solução de Mo(VI) 4×10^{-4} M / H_2SO_4 0,1 M (tg = 1,0 s, T = 10°C), sendo representados pontos experimentais (o) e o polarograma obtido por meio da equação da onda com parâmetros ajustados por regressão não linear.

justificando a formação de quantidade maior de Mo(IV) a partir de Mo(V). Uma hipótese especulativa para a observação experimental poderia relacionar-se ao equilíbrio entre as duas formas de Mo(VI) em H_2SO_4, $Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$, amplamente discutido no Capítulo VI. Em concentrações baixas de H_2SO_4 predomina uma das formas de Mo(VI), $Mo(VI)_A$, na solução. Ao se reduzir, esta espécie origina o $Mo(V)_A$ que posteriormente se reduz a Mo(IV), aparecendo a onda B1. Em acidez mais alta começa a surgir outra forma de Mo(VI), o $Mo(VI)_B$. Comentou-se no item VI.5 sobre a hipótese onde as duas formas de Mo(V) ($Mo(V)_A$ e $Mo(V)_B$) geradas a partir da redução de duas formas de Mo(VI) ($Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$) reduzirem-se no mesmo potencial. Nesse caso, poder-se-ia veicular suposição onde a espécie $Mo(V)_B$ se reduz no mesmo potencial que $Mo(V)_A$ mas origina um produto de reatividade muito menor do que o Mo(IV) frente a oxidantes. O aumento na acidez conduz à predominância da espécie $Mo(V)_B$ em relação a $Mo(V)_A$, ocorrendo maior formação de $Mo(V)_B$ e menor exacerbamento da onda B1 quando substâncias oxidantes estão presentes.

VII.4. CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS

O comportamento polarográfico dos aquo-íons de molibdênio é afetado pela presença de complexantes em solução. **Zahmow** e **Robinson**[405] caracterizaram a inibição da onda catalítica do Mo(VI) com NO_3^- e ClO_4^- após adição de ácido cítrico. No presente estudo foram realizados alguns experimentos preliminares onde comprovou-se a atenuação do processo catalítico quando se adicionam ânions como citrato, fosfato e tartarato, em virtude de provável complexação da espécie de Mo(IV) com diminuição de sua reatividade. De maneira análoga, o surgimento da espécie $Mo(VI)_B$ em concentrações mais altas de H_2SO_4 poderia ser resultado da formação de sulfato complexo de Mo(VI), estudada espectrofotometricamente por **Himeno**[319]. Realizou-se estudo polarográfico introdutório com soluções de Mo(VI) em diferentes concentrações de HPTS, cujo ânion é não complexante segundo alguns autores. Em valores mais altos de acidez os polarogramas obtidos em meio de HPTS não se assemelham àqueles obtidos em H_2SO_4, principalmente no que concerne à onda de redução da espécie $Mo(VI)_B$, ausente ao se trabalhar em HPTS.

A Figura 76 apresenta um esquema do comportamento eletroquímico das várias espécies de molibdênio em diferentes estados de oxidação, em meio de H_2SO_4. Algumas destas espécies são caracterizadas na literatura e têm estruturas definidas, ao passo que outras foram propostas após conclusões dos resultados decorrentes deste trabalho.

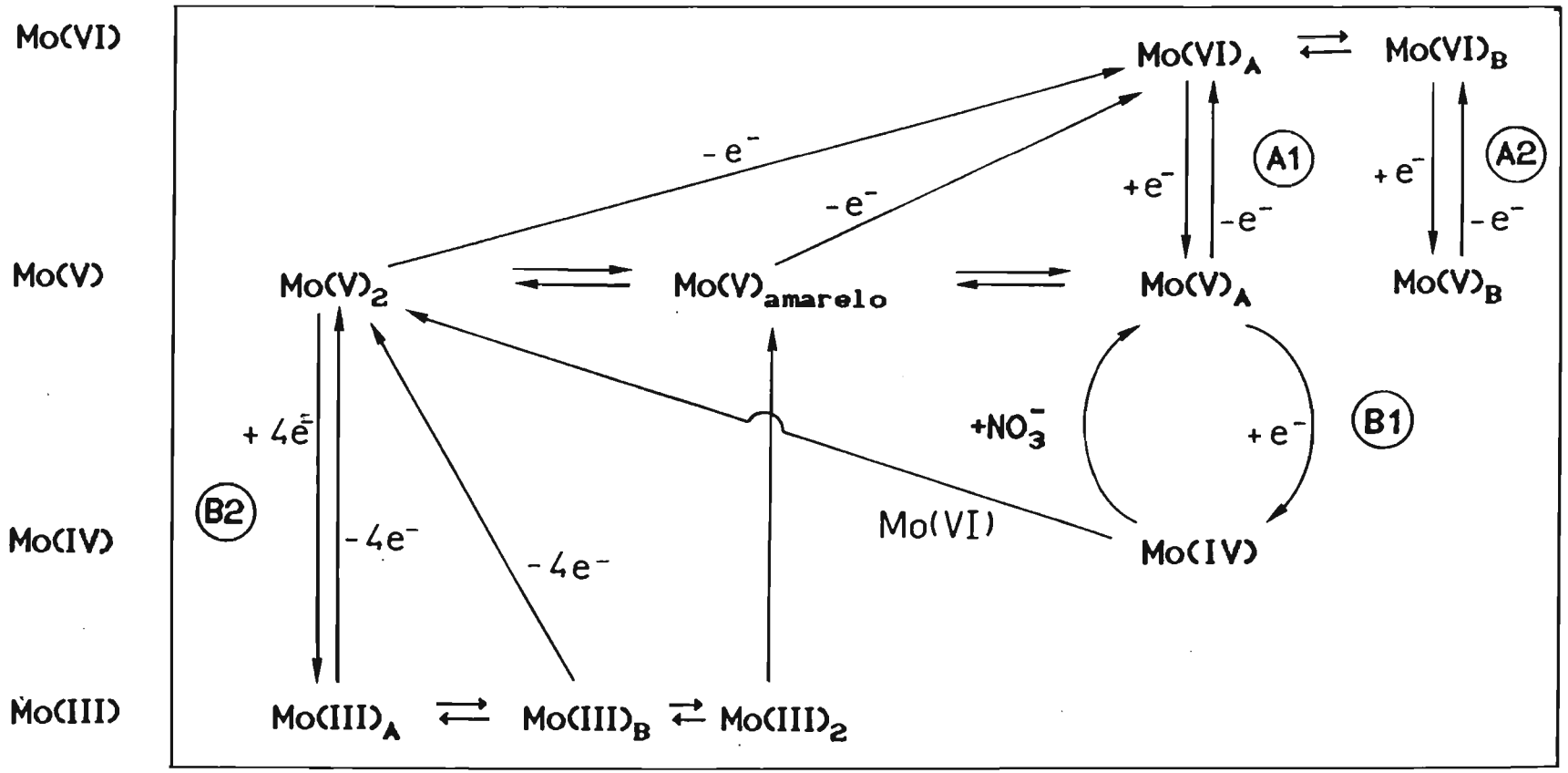


FIGURA 76 - Panorama geral sobre equilíbrios e processos eletroquímicos envolvendo aquo-íons de molibdênio.

Levando em conta as conclusões obtidas no presente trabalho, realizado em meio sulfúrico e não em meio biológico, poder-se-ia admitir a existência de uma espécie de molibdênio no estado de oxidação +4 na nitrato reductase. Este intermediário de molibdênio seria estabilizado por ligantes adequados no sítio biológico da enzima e na presença de NO_3^- atuaria como redutor. Considerando-se oxidação de Mo(IV) a Mo(V), como foi postulado nos experimentos polarográficos, deve-se admitir que o produto inicial da redução do nitrato seja o NO_2, numa etapa envolvendo um único elétron. Em vista das dificuldades experimentais referentes ao trabalho com intermediários lábeis e ao desconhecimento sobre o ambiente químico existente nos sítios biológicos, esta hipótese constitui-se em apenas mais uma que se soma às inúmeras existentes.

O estudo realizado permite a apresentação de algumas conclusões a respeito de reações eletroquímicas e equilíbrios químicos relacionados aos aquo-íons de molibdênio:

1. A forma de molibdênio que ao se reduzir origina a onda B1 (onda com comportamento catalítico) apresenta-se no estado de oxidação +5, apesar de muitos autores afirmarem que o Mo(VI) é responsável pela onda polarográfica. Na redução do Mo(V) a espécie formada constitui-se em intermediário reativo de Mo(IV) frente a

oxidantes, regenerando o Mo(V) e dando origem à onda catalítica. A suposição sobre formação de Mo(IV) baseou-se em estudos sobre a onda polarográfica empregando-se recursos computacionais e algumas considerações foram feitas a respeito da participação dessa espécie de molibdênio nas molibdoenzimas.

2. A espécie de Mo(V) gerada na redução eletroquímica do Mo(VI) é muito lábil e passa por transformações químicas na superfície do eletrodo, originando as formas $Mo(V)_{amarelo}$ e $Mo(V)_2$. O equilíbrio entre estas duas espécies de Mo(V) foi caracterizado espectrofotometricamente em função de parâmetros como acidez e temperatura. Vale comentário sobre a forma $Mo(V)_{amarelo}$, cuja existência já foi documentada em meios clorídrico, sulfúrico e não complexante. O intermediário amarelo detectado por Hills et al.[173,174] na oxidação do Mo(III) provavelmente corresponda à espécie denominada $Mo(V)_{amarelo}$ e uma estrutura possível poderia consistir num dímero com átomo de oxigênio funcionando como ponte (Figura 9-II).

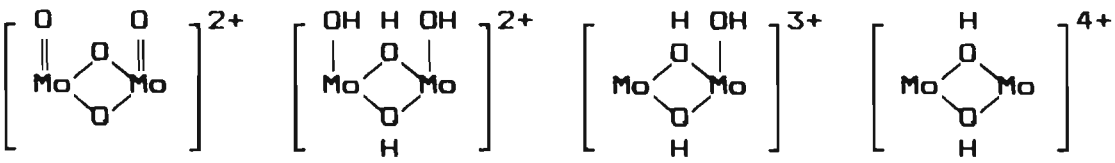
3. Durante a redução química das formas oxidadas de molibdênio, Mo(VI) e $Mo(V)_2$, com redutor de Jones, os estudos espectrofotométricos sinalizaram evidências de

que a redução não é direta a $Mo(III)_2$, produto final da reação, mas passa por um intermediário reativo de Mo(IV) responsável pelo ciclo catalítico polarográfico.

4. O aumento na concentração de H_2SO_4 em soluções contendo Mo(VI) provoca o aparecimento de uma nova forma eletroativa de Mo(VI), provavelmente um sulfato complexo ou uma forma monomérica denominada $Mo(VI)_B$. Caracterizou-se o equilíbrio entre as duas formas de Mo(VI), $Mo(VI)_A$ e $Mo(VI)_B$ e verificou-se a influência da concentração total de molibdênio, acidez e temperatura. Postulou-se que a diminuição da atividade catalítica ao aumentar-se a acidez decorre da maior formação da espécie $Mo(VI)_B$, sendo os produtos de redução dessa forma menos reativos frente a oxidantes.

5. Em decorrência de evidências experimentais resultantes de estudos polarográficos e coulométricos, adotou-se modelo onde há reação entre o Mo(VI) remanescente em solução e uma espécie reduzida de molibdênio (Mo(IV)) gerada ao longo de coulometria a potencial controlado. A suposição é coerente e tem suporte experimental, havendo na literatura citações sobre hipóteses similares envolvendo outros sistemas.

6. A redução eletroquímica do $Mo(V)_2$ em experimentos relativamente longos (eletrólise) conduz à formação de espécie bem caracterizada, o $Mo(III)_2$. Entretanto, para técnicas mais rápidas onde os eventos ocorrem em intervalos de segundos ou frações de segundos (PPR), não há evidências de participação dessa espécie. Os estudos efetuados indicaram a formação de um tipo de Mo(III), denominado $Mo(III)_A$, que numa escala de tempo de segundos transforma-se numa outra forma de Mo(III), $Mo(III)_B$. Num modelo especulativo, poder-se-ia admitir a existência das espécies $Mo(III)_A$ e $Mo(III)_B$ como precursoras da forma mais estável, $Mo(III)_2$. Com base em estruturas já conhecidas das espécies $Mo(V)_2$ e $Mo(III)_2$, pode-se propor as estruturas formais representativas das formas $Mo(III)_A$ e $Mo(III)_B$, tendo em mente a similaridade entre estas espécies de molibdênio.



$Mo(V)_2$ $Mo(III)_A$ $Mo(III)_B$ $Mo(III)_2$

As três formas de Mo(III) são passíveis de

sofrer oxidação eletroquímica e no seu processo de oxidação o $Mo(III)_2$ passa necessariamente pelo $Mo(V)_{amarelo}$.

7. O exacerbamento de uma das ondas polarográficas no sistema $Mo(VI)/H_2SO_4$ na presença de oxidante é fato comprovado na literatura empregando-se o modo clássico polarográfico. Evidenciou-se também a presença de processo catalítico com a técnica de pulso normal e observou-se de maneira intrigante a presença de um aparente "processo catalítico anódico" ao se trabalhar com a técnica de pulso reverso, devido a um artifício instrumental do aparelho da Tacussel.

8. O ácido azotídrico atua como oxidante no sistema polarográfico envolvendo $Mo(VI)/H_2SO_4$, aparecendo processo catalítico ao redor de -0,25 V devido à regeneração da espécie de Mo(V) responsável pela onda polarográfica. Há na literatura[406] evidências sobre a redução do HN_3 a NH_4^+ durante o ciclo catalítico e tal fato foi comprovado quali e quantitativamente após análise de soluções contendo $Mo(VI)/H_2SO_4/HN_3$, resultantes

de experimentos coulométricos a potencial controlado.

II . DETALHES EXPERIMENTAIS

VIII.1. SOLUÇÕES E REAGENTES

- H_2O: não foram tomadas maiores precauções em relação à água empregada no preparo das soluções, utilizando-se a água destilada resultante do processo de destilação realizado no laboratório.

- H_2SO_4 (Merck): preparou-se solução estoque de H_2SO_4 10 M e esta serviu para a maior parte dos estudos realizados. A determinação da concentração foi realizada após diluição prévia da solução estoque, empregando-se solução padronizada de NaOH como titulante.

- Mo(VI): as soluções de Mo(VI) foram preparadas a partir do sal $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ (Merck). A padronização foi feita após pré redução a Mo(V) com Hg/HCl 2 M e posterior titulação com solução padrão de Ce(IV), utilizando-se o complexo de ferro(II)-orto-fenantrolina (ferroína) como indicador. A redução do Mo(VI) foi realizada por agitação da solução de Mo(VI) em HCl 2 M com Hg° por 10 minutos, obtendo-se após filtração uma solução alaranjada (Mo(VI) 0,01 M) correspondendo à espécie $Mo(V)_2$.

- NaN_3 (Merck): preparou-se solução estoque de NaN_3 1,0 M e esta foi padronizada gravimetricamente considerando-se o sal como padrão primário.

- Argônio: utilizou-se como gás inerte o argônio comum para arraste do oxigênio das soluções.

- Mercúrio: o mercúrio utilizado na polarografia e coulometria passou por limpeza prévia com água destilada e filtração para postetrior tratamento químico alternado com HNO_3 10% e NaOH 10%, sempre sob agitação constante. Após este tratamento o mercúrio foi exaustivamente lavado com água destilada e seco com papel absorvente, sendo em seguida introduzido em sistema de destilação montado em capela convenientemente ventilada. O mercúrio resultante do processo de bidestilação foi acondicionado em pequenos frascos de vidro, tomando-se a precaução de deixar a menor quantidade de ar possível.

- Demais reagentes: outros reagentes e soluções que porventura foram comentados no trabalho tiveram procedência analítica.

VIII.2. APARELHAGEM E PROCEDIMENTOS

VIII.2.1. POLAROGRAFIA

Os polarogramas foram registrados no polarógrafo da Tacussel modelo PRG5, utilizando-se o sistema de 3 eletrodos e célula termostatizada com capacidade de 50 mL. Como eletrodo de trabalho utilizou-se o eletrodo gotejante de mercúrio acoplado a um destacador automático de gotas. O eletrodo de referência consistiu de eletrodo de calomelano saturado (NaCl), isolado da solução por tubo contendo agar (K_2SO_4 0,25 M) na ponta. O agar era renovado periodicamente para evitar contaminação de cloreto. Como eletrodo auxiliar empregou-se fio de platina. As soluções foram deaeradas pelo borbulhamento de argônio por no mínimo 5 minutos, tempo para o qual evidenciou-se ausência do oxigênio na sensibilidade de 2,5 μA para o eletrólito suporte. Na grande maioria dos experimentos trabalhou-se a 25°C e tempo de gotejamento de 3,0 s, utilizando para o modo TAST a velocidade de 10 mV/s e nas técnicas de pulso, 4 mV/s. Na técnica de pulso diferencial utilizou-se o valor de 50 mV para o pulso de potencial.

VIII.2.2. ESPECTROFOTOMETRIA

Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro

Beckman DU-70 utilizando cubeta de quartzo Beckman de 1 cm de caminho ótico. Em alguns experimentos controlou-se a temperatura da solução da cubeta por meio de um "peltier" acoplado ao espectrofotômetro.

VIII.2.3. COULOMETRIA

Os experimentos coulométricos a potencial controlado foram realizados empregando-se o polarógrafo da Tacussel (PRG5) como fonte de aplicação de potencial. Ao sistema polarógrafo/célula eletroquímica acoplou-se um integrador de corrente IG 6 N (Tacussel) de maneira a obter-se a carga que fluía no circuito com o decorrer da eletrólise. Como eletrodo de trabalho utilizou-se poço de mercúrio de aproximadamente 2,5 cm^2 cobrindo o fundo da célula. Para o contato com o cabo do polarógrafo foi utilizado um fio de níquel-crômio isolado da solução por tubo de vidro. Em sua extremidade inferior foi soldada ponta de platina que serviu de contato com o poço de mercúrio. O eletrodo de referência foi o mesmo dos experimentos polarográficos (eletrodo de calomelano saturado) e o eletrodo auxiliar consistiu de fio de platina isolado da solução por tubo de vidro com agar (K_2SO_4 0,25 M) na ponta. O tubo de vidro continha solução de K_2SO_4 0,25 M e sua importância residia na eliminação dos problemas associados com a liberação de oxigênio no fio de platina durante as eletrólises. Ao longo dos experimentos as soluções foram continuamente borbulhadas com gás

inerte e a agitação foi convenientemente efetuada com barra magnética de 1 cm de comprimento. Nos experimentos onde determinou-se a quantidade de NH_3 formada no ciclo catalítico envolvendo molibdênio/HN_3, empregou-se haste de vidro com hélice na ponta acoplada a motor rotatório a fim de agilizar o processo de transporte de massa e acelerar a eletrólise, uma vez que a carga era consideravelmente maior do que aquela associada aos demais experimentos.

VIII.2.4. CURVAS i x t

As curvas i x t foram obtidas com aparelho da Hewlett Packard HP 7090 A, conectado à saída do conversor de corrente-tensão do polarógrafo. O aparelho faz a aquisição de dados com precisão para eventos muito rápidos, como aqueles que ocorrem ao longo da vida de uma gota ou durante a aplicação de um pulso de potencial. Posteriormente os resultados são apresentados num modo gráfico.

VIII.2.5. DETERMINAÇÃO DE AMÔNIO

A determinação da quantidade de amônio gerada nos experimentos coulométricos foi realizada pelo método de Kjedahl,

empregando-se aparelhagem e metodologia já descritos na Tese de Doutoramento de Tokoro[131]. O procedimento resumido baseia-se na transferência de alíquota da solução obtida na coulometria para um balão contendo solução de NaOH, formando-se NH_4OH. Sendo volátil, a amônia pode ser arrastada fazendo-se passar vapor de água pela solução do balão. Com posterior lavagem toda amônia é transferida quantitativamente do balão para um erlenmeyer contendo excesso de solução de H_3BO_3 a 3% e algumas gotas de indicador misto (vermelho de metila / verde de bromocresol (1/5)). A solução resultante foi titulada com solução padrão de H_2SO_4. A eficiência do método foi testada com alíquotas de solução padrão de NH_4Cl, tomando-se o sal como padrão primário.

IX PERSPECITVAS FUTURAS

IX. PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste estudo foi observado que o intermediário de Mo(V) formado às custas de redução do Mo(VI) passa por transformação química extremamente rápida originando uma espécie dimérica de Mo(V) e caracterizando um mecanismo EC de reação. A transformação pode ser melhor acompanhada utilizando-se a voltametria cíclica, técnica que permite o trabalho com velocidades de varredura suficientemente altas para inibir processos químicos posteriores ao processo eletroquímico, bem como determinar constantes de velocidade de reações com base em equações apropriadas. A utilização da voltametria cíclica no estudo do sistema Mo(VI)/H_2SO_4, somada aos resultados já alcançados com outras técnicas, pode fornecer maiores informações a respeito do intermediário de molibdênio gerado eletroquimicamente. O aparecimento de processo catalítico torna bastante viável a hipótese de que este intermediário de Mo(V) seja reduzido no eletrodo originando uma espécie reativa frente a oxidantes como NO_3^- e HN_3. Postulou-se neste trabalho que esta espécie fosse uma forma de Mo(IV), dando ensejo a especulações de que no estado de oxidação +4 o molibdênio seja constituinte de enzimas com participação em ciclos biológicos, estabilizado nestas condições devido a determinados ligantes. A geração eletroquímica, caracterização, estudo de ligantes que estabilizem o intermediário de molibdênio (IV) e avaliação da atividade catalítica constituem-se num eventual campo de pesquisa.

No tocante à geração eletroquímica de

intermediários de molibdênio cabe ressaltar a importância de se trabalhar em condições onde estudos sobre a caracterização das espécies podem ser efetuados antes que reações químicas paralelas ocorram. Neste sentido, experimentos coulométricos com soluções de Mo(VI) em determinados potenciais devem ser completados em intervalo de tempo curto e em condições de acidez e temperatura adequadas. Bard[407] propõe célula onde experimentos coulométricos são realizados em aproximadamente 100 segundos e deste modo ocorre minimização do efeito de reações em solução onde um intermediário formado eletroquimicamente consome a espécie eletroativa. A importância da coulometria a potencial controlado prende-se também à possibilidade de determinação do número de elétrons envolvidos em reações eletródicas. Dentro deste contexto, a vantagem do método coulométrico sobre os métodos baseados no potencial do eletrodo diz respeito ao fato de que nestes últimos há necessidade de se conhecer aspectos vinculados à reversibilidade da reação de transferência heterogênea de carga.

A literatura revela que os íons UO_2^{2+} e Th^{4+} apresentam comportamento catalítico frente a oxidantes, mas não há relatos empregando-se o ácido azotídrico. Curiosamente o tungstênio atua de maneira contrária, atenuando a onda catalítica no sistema Mo(VI)/HN_3 conforme foi averiguado em ensaios preliminares realizados neste trabalho. O fato já havia sido constatado anteriormente em estudos prévios realizados por Kucinski[408] com o sistema Mo(VI)/W(VI)/NO_3^-, mas não houve maior aprofundamento com relação a este assunto. As conclusões obtidas no estudo polarográfico do Mo(VI) podem servir de apoio para um melhor

entendimento sobre as razões dessa inibição, de forma que as melhores condições possam ser determinadas a fim de utilizar tal fato como método analítico para determinação de tungstênio.

Sistemas onde se caracteriza a presença de fenômeno de adsorção de espécies, como é o caso do molibdênio, podem ser estudados interpretando-se as curvas i x t originadas durante a aplicação de um pulso de potencial. Seria interessante a realização de alguns estudos exploratórios no campo da cronocoulometria, método largamente desenvolvido na Área de Química Analítica[79]. A técnica tem sido aplicada em estudos eletroquímicos para elucidação de processos cinéticos e de adsorção, o que a torna uma ferramenta bastante útil nas pesquisas sobre ondas catalíticas polarográficas, principalmente no caso do molibdênio onde a adsorção no eletrodo de mercúrio é fato consumado. A utilização da cronocoulometria na determinação de traços de urânio[80] mostra a potencialidade analítica da técnica. O fenômeno de adsorção no eletrodo associado à catálise química pode servir de base para o desenvolvimento de método mais sensível para determinação de molibdênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Sardella e E. Mateus, Dicionário Escolar de Química, p. 224, Ática, São Paulo (1981).

2. P.C.H. Mitchell, J. Less-Common Met., 36, 3 (1974).

3. O.A. Ohlweiler, Química Inorgânica, volume II, p. 556, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo (1971).

4. K.B. Swedo e J.H. Enemark, J. Chem. Educ., 56, 70 (1979).

5. R.H. Holm e J.M. Berg, Acc. Chem. Res., 19, 363 (1986).

6. B.E. Smith, J. Less-Common Met., 54, 465 (1977).

7. R.C. Bray et al., Biochem. J., 155, 201 (1976).

8. D.V. Dervartanian e P. Forget, Biochim. Biophys. Acta, 379, 74 (1975).

9. J.S. Olson et al., J. Biol. Chem., 249, 4363 (1974).

10. E.I. Stiefel, Prog. Inorg. Chem., 22, 1 (1977).

11. S.J.N. Burgmayer e E.I. Stiefel, J. Chem. Educ., 62, 943 (1985).

12. R.C. Bray, J. Less-Common Met., 54, 527 (1977).

13. E.I. Stiefel et al., Inorg. Chem., 17, 897 (1978).

14. R.H. Holm, Coord. Chem. Rev., 100, 183 (1990).

15. E.I. Stiefel, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 70, 988 (1975).

16. A.G. Wedd et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 6923 (1988).

17. C.J. Coo e J. Topich, Inorg. Chim. Acta, 144, 81 (1988).

18. J.T. Spence et al., Inorg. Chem., 23, 2564 (1984).

19. P. Kroneck e J.T. Spence, Biochemistry, 12, 5020 (1973).

20. P. Kroneck e J.T. Spence, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3391 (1973).

21. J.T. Spence, Coord. Chem. Rev., 48, 59 (1983).

22. R.J. Williams, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 539 (1991).

23. W.T. Elwell e D.F. Wood, Analytical Chemistry of Molybdenum and Tungsten, Pergamon Press, Oxford (1971).

24. W.F. Willebrand e E.F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, 2nd Edn. John Wiley, New York (1953).

25. N.H. Furman e W.M. Murray Jr., J. Am. Chem. Soc., 58, 1689 (1936).

26. J. Becker e J. Coetzee, Analyst, 92, 166 (1967).

27. C.F. Hiskey et al., J. Am. Chem. Soc., 61, 3125 (1939).

28. G. Gopala e S. Sagi, Talanta, 10, 169 (1963).

29. E.L. Montgomery, Anal. Chim. Acta, 121, 85 (1980).

30. T.P.S. Asari e C.S.P Iyer, Talanta, 30, 423 (1983).

31. S. Srivastava et al., Talanta, 30, 285 (1983).

32. J.J. Dulka e T.H. Risby, Anal. Chem., 48, 640A (1976).

33. L.B. Pfendt et al., Mikrochim. Acta, 385 (1980-I).

34. M. Otto et al., Talanta, 25, 123 (1978).

35. K.B. Yatsimirskii e L.P. Afanaseva, J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.), 11, 327 (1956).

36. H. Weisz et al., Fresenius Z. Anal. Chem., 322, 300 (1985).

37. F. Zhao-Lun e X. Shu-Kun, Anal. Chim. Acta, 145, 143 (1983).

38. L. Meites, Anal. Chem., 25, 1752 (1953).

39. M.G. Johnson e R.J. Robinson, Anal. Chem., 24, 366 (1952).

40. A.T. Violanda e W.D. Cooke, Anal. Chem., 36, 2287(1964).

41. G.P. Haight, Anal. Chem., 23, 1505 (1951).

42. M. Codell et al., Anal. Chem., 25, 1441 (1953).

43. E.G. Chikryzova et al., J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.), 40, 1737 (1986).

44. P.S. Batanero et al., Anal. Lett., 19, 363 (1986).

45. P.S. Batanero et al., Talanta, 37, 325 (1990).

46. K. Murata et al., Polyhedron, 9, 1717 (1990).

47. E.P. Parry e R.A. Osteryoung, Anal. Chem., 37, 1634 (1965).

48. J.H. Christie et al., Anal. Chem., 45, 210 (1973).

49. J.H. Christie e R.A. Osteryoung, J. Electroanal. Chem., 49, 301 (1974).

50. T.E. Edmonds, Anal. Chim. Acta, 108, 155 (1979).

51. G.D. Christian et al., Anal. Chim. Acta, 108, 149 (1979).

52. L. Buldini e D. Ferri, Mikrochim. Acta, 423 (1980-I).

53. P. Lanza et al., Analyst, 105, 379 (1980).

54. K. Hasebe et al., Fresenius Z. Anal. Chem., 323, 464 (1986).

55. J.H. Hidalgo et al., Talanta, 35, 301 (1988).

56. Y. Sohrin et al., Anal. Chim. Acta, 218, 25 (1989).

57. S.K. Bhowal e M. Bhattacharyya, Talanta, 36, 989 (1989).

58. P. Bosserman et al., Anal. Chem., 50, 1300 (1978).

59. P. Lagrange e J.P. Schwing, Anal. Chem., 42, 1844 (1970).

60. K. Ogura e Y. Enaka, J. Electroanal. Chem., 95, 169 (1979).

61. C.M.G. van der Berg, Anal. Chem., 57, 1532 (1985).

62. A.G. Fogg e R.M. Alonso, Analyst, 113, 361 (1988).

63. K.S. Pakhomova e L.P. Volkova, J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.), 31, 774 (1976).

64. B. Magyar e S. Wunderli, Mikrochim. Acta, 223 (1985-III).

65. J. Alary et al., Analyst, 111, 593 (1986).

66. Z. Navrátilová e M. Kopanica, Anal. Chim. Acta, 244, 193 (1991).

67. E. Barrado et al., Anal. Lett., 21, 1221 (1988).

68. I. Slendyk, Collect. Czech. Chem. Commun., 4, 335 (1932).

69. I. Slendyk e P. Herasymenko, Collect. Czech. Chem. Commun., 5, 479 (1933).

70. J. Heyrovsky e J. Kuta, Principles of Polarography, Academic Press, New York (1966)

71. R. Brdicka, Collect. Czech. Chem. Commun., 11, 614 (1939).

72. S.G. Mairanovskii, J. Electroanal. Chem., 6, 77 (1963).

73. S.G. Mairanovskii, Catalytic and Kinetics Waves in Polarography, p. 241, Plenum Press, New York (1968).

74. A. Calusaru, J. Electroanal. Chem., 15, 269 (1967).

75. D. Pletcher, Chem. Soc. Rev., 4, 471 (1975).

76. D.H. Evans, Acc. Chem. Res., 10, 313 (1977).

77. A.J. Bard e L.R. Faulkner, Eletrochemical Methods, John Wiley, New York (180).

78. S.I. Zhdanov et al., J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.), 37, 1307 (1982).

79. I.G.R. Gutz, Quimiometria e Automação em Química Analítica: Algumas Contribuições, São Paulo (1985) / Tese de Livre Docência - Instituto de Química da USP.

80. M.I.C. Cantagallo, Aplicação da Cronocoulometria à Determinação de Traços de Urânio com Base na Redução Catalítica de Nitrato em Eletrodo de Mercúrio, São Paulo (1988) / Tese de Doutoramento - Instituto de Química da USP.

81. I.M. Kolthoff et al., J. Am. Chem. Soc., 66, 1782 (1944).

82. I.M. Kolthoff e E.P. Parry, J. Am. Chem. Soc., 73, 3718 (1951).

83. A.A. Vlcek, Prog. Inorg. Chem., 5, 211 (1963).

84. Yu.S. Milyavskii, Soviet Electrochem. (Engl. Transl.), 15, 1137 (1979).

85. R. Brdicka e K. Wiesner, Collect. Czech. Chem. Commun., 12, 139 (1947).

86. P. Delahay e G.L. Stiehl, J. Am. Chem. Soc., 74, 3500 (1952).

87. J. Koutecky, Collect. Czech. Chem. Commun., 18, 311 (1953).

88. R. Brdicka e J. Koutecky, J. Am. Chem. Soc., 76, 907 (1954).

89. P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, John Wiley, New York (1980).

90. J.M. Saveant e E. Vianello, Electrochim. Acta, 8, 905 (1963).

91. C. Nishihara e H. Matsuda, Electroanal. Chem., 51, 287 (1974).

92. K. Kikuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 903 (1987).

93. N.G. Elenkova e L.S. Kostandinova, J. Electroanal. Chem., 119, 219 (1981).

94. K.H. Henke e W. Hans, Z. Electrochem., 59, 676 (1955).

95. N.G. Elenkova et al., J. Electroanal. Chem., 119, 251 (1981).

96. H. Kaneko, J. Electroanal. Chem., 164, 221 (1984).

97. R.A. Shein e Yu.S. Milyavskii, Soviet Electrochem. (Engl. Transl.), 10, 711 (1974).

98. R.S. Nicholson e I. Shain, Anal. Chem., 36, 706 (1964).

99. Yu.S. Milyavskii, Soviet Electrochem. (Engl. Transl.), 12, 1370 (1976)

100. Yu.S. Milyavskii, Soviet Electrochem. (Engl. Transl.), 15, 546 (1979).

101. P.M. Zaitsev et al., Russian Chem. Rev., 51, 552 (1982).

102. D.E. Smith, Anal. Chem., 35, 602 (1963).

103. H.A. Laitinen e W.A. Ziegler, J. Am. Chem. Soc., 75, 3045 (1953).

104. R. Höltje e R. Geyer, Z. Anorg. Allg. Chem., 246, 243 (1941).

105. G.A. Rechnitz e H.A. Laitinen, Anal. Chem., 33, 1473 (1961).

106. F. Bet-Pera e B. Jaselskis, Electrochim. Acta, 30, 217 (1985).

107. I.M. Kolthoff e I. Hodara, J. Electroanal. Chem., 5, 2 (1963).

108. B. Stach e K. Schöne, Mikrochim. Acta, 565 (1977-II).

109. T.T. Bykhovtsova e I.A. Cherkovnitskaya, Soviet Electrochem. (Engl. Transl.), 11, 997 (1975).

110. T.E. Edmonds, Anal. Chim. Acta, 116, 323 (1980).

111. S. Himeno e A. Saito, J. Electroanal. Chem., 130, 263 (1981).

112. P.M. Zaitsev et al., J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.), 35, 1261 (1980).

113. S.M. Bardina e E.G. Chikryzova, J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.), 31, 1533 (1976).

114. M. Lamache, C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C, 270, 1193 (1970).

115. V.F. Toropova, J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.), 25, 2124 (1970).

116. I.M. Kolthoff e I. Hodara, J. Electroanal. Chem., 4, 369 (1962).

117. J.J. Witick e G.A. Rechnitz, Anal. Chem., 37, 816 (1965).

118. M. Lamache e P. Souchay, J. Chim. Phys., 70, 384 (1973).

119. M.N. Hull, J. Electroanal. Chem., 51, 57 (1974).

120. P. Chalilpoyil e F.C. Anson, Inorg. Chem., 17, 2418 (1978).

121. K. Yokoi et al., J. Electroanal. Chem., 132, 191 (1982).

122. K. Yokoi et al., J. Electroanal. Chem., 133, 73 (1982).

123. K. Yokoi et al., J. Electroanal. Chem., 153, 255 (1983).

124. S. Himeno e A. Saito, J. Electroanal. Chem., 152, 163 (1983).

125. S.K. Lahr et al., J. Electroanal. Chem., 163, 237 (1984).

126. G.H. Haight, Acta Chem. Scand., 15, 2012 (1961).

127. L. Pospisil et al., J. Electroanal. Chem., 197, 305 (1986).

128. V.V. Strelets et al., J. Electroanal. Chem., 210, 173 (1986).

129. P. Senise, Sobre a Reação entre Íons de Cobalto (II) e Íons Azoteto, São Paulo (1955) / Tese de Livre Docência - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP.

130. E.F.A. Neves, Estudos sobre a Reação entre Íons Azoteto e Cátions Metálicos em Meio Aquoso, São Paulo (1965) / Tese de Doutoramento - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP.

131. R. Tokoro, Estudos sobre a Redução Polarográfica do Ácido Azotídrico e das Condições de Aparecimento de Ondas Catalíticas, São Paulo (1965) / Tese de Doutoramento - Instituto de Química da USP.

132. D.H. Killeffer e A. Linz, Molybdenum Compounds, Interscience Publishers, New York (1952).

133. G.P. Haight e D.R. Boston, J. Less-Common Met., 36, 95 (1974).

134. M. Ardon e A. Pernick, J. Less-Common Met., 54, 233 (1977).

135. H.B. Gray et al., J. Am. Chem. Soc., 105, 799 (1983).

136. S.F. Gheller et al., J. Am. Chem. Soc., 105, 1527 (1983).

137. D.T. Richens e A.G. Sykes, Inorg. Synth., 23, 130 (1985).

138. G.D. Hinch et al., Polyhedron, 5, 487 (1986).

139. D.T. Richens et al., Inorg. Chim. Acta, 132, 85 (1987).

140. F.A. Cotton e G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Fifth Edition, p. 804-847, John Wiley, New York (1988).

141. B. Spivack e Z. Dori, Coord. Chem. Rev., 17, 99 (1975).

142. H.K. El-hemy e M. El-Aggan, J. Am. Chem. Soc., 75, 1187 (1953).

143. A.J. Bard, Standard Potentials in Aqueous Solution, Chapter 16, John Wiley, New York (1980).

144. B.N. Figgs e J. Lewis, Prog. Inorg. Chem., 6, 37 (1964).

145. A.R. Bowen e H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 93, 3287 (1971).

146. A.R. Bowen e H. Taube, Inorg. Chem., 13, 2245 (1974).

147. F.A. Cotton, Chem. Soc. Rev., 4, 27 (1975).

148. F.A. Cotton, Acc. Chem. Res., 11, 225 (1978).

149. A. Bino e D. Gibson, J. Am. Chem. Soc., 102, 4277 (1980).

150. J.E. Finholt et al., Inorg. Chem., 22, 3315 (1983).

151. A. Bino e F. Cotton, Inorg. Chem., 18, 3562 (1979).

152. H.B. Gray et al., J. Am. Chem. Soc., 100, 1160 (1978).

153. A. Bino, Inorg. Chem., 20, 623 (1981).

154. F.A. Cotton et al., Inorg. Chem., 14, 391 (1975).

155. K.H. Lohmann e R.C. Young, Inorg. Synth., 4, 97 (1953).

156. L. Guibé e P. Souchay, C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C, 244, 780 (1957).

157. J. Lewis et al., J. Chem. Soc. (A), 57 (1969).

158. K. Kustin e D. Toppen, Inorg. Chem., 11, 2851 (1972).

159. Y. Sasaki e A.G. Sykes, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 767 (1973).

160. M. Brorson e M. Gajhede, Inorg. Chem., 26, 2109 (1987).

161. A. Lodwith e F.A. Schultz, J. Am. Chem. Soc., 97, 6591 (1975).

162. M. Ichikawa e S. Meshitsuka, J. Am. Chem. Soc., 95, 3411 (1973).

163. P.A. Ketchum et al., Nature, 259, 202 (1976).

164. B.A. Averill e W.H. Orme-Johnson, Inorg. Chem., 19, 1702 (1980).

165. Y. Sasaky e A.G. Sykes, J. Less-Common Met., 36, 125 (1974).

166. Q. Yao e A.W. Maverick, J. Am. Chem. Soc., 108, 5364 (1986).

167. A.G. Sykes et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1229 (1984).

168. J. Kloubek e J. Podlaha, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2981 (1971).

169. P.C.H. Mitchell e R.J.P. Williams, J. Chem. Soc. (A), 4570 (1962).

170. M.M. Minelli, Coord. Chem. Rev., 81, 1 (1987).

171. C. Millan e H. Diebler, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2397 (1988).

172. D.T. Richens et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2099 (1984).

173. E.F. Hills e A.G. Sykes, Polyhedron, 5, 511 (1986).

174. A.G. Sykes et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 157 (1986).

175. T.W. Kallen e J.E. Earley, Inorg. Chem., 10, 1152 (1971).

176. Y. Sasaki e A.G. Sykes, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1048 (1975).

177. E.F. Hills et al., Inorg. Chem., 25, 2566 (1986).

178. M. Hahn e K. Wieghardt, Inorg. Chem., 23, 3977 (1984).

179. D.T. Richens e A.G. Sykes, J. Chem.Soc., Chem. Commun., 616 (1983).

180. M. Ardon e A. Pernick, Inorg. Chem., 13, 2275 (1974).

181. G.P. Haight e W.F. Sager, J. Am. Chem. Soc., 74, 6056 (1952).

182. M. Hahn e K. Wieghardt, Inorg. Chem., 23, 3977 (1984).

183. K. Wieghardt et al., J. Am. Chem. Soc., 107, 8276 (1985).

184. T. Shibahara et al., J. Chem.Soc., Chem. Commun., 523 (1976).

185. T. Shibahara e A.G. Sykes, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 95 (1978).

186. T. Shibahara e A.G. Sykes, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 100 (1978).

187. P.C. Mitchell e R.D. Scarle, J. Less-Common Met., 36, 501 (1974).

188. M.A. Harmer e A.G. Sykes, Inorg. Chem., 20, 3963 (1981).

189. D.T. Richens e A.G. Sykes, Inorg. Chim. Acta, 54, L3 (1981).

190. D.T. Richens e A.G. Sykes, Inorg. Chem., 21, 418 (1982).

191. M.T. Paffett e F.C. Anson, Inorg. Chem., 22, 1347 (1983).

192. D.T. Richens e C. Guille-Photin, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 407 (1990).

193. G.P. Haight et al., Acta Chem. Scand., 16, 221 (1962).

194. G.P. Haight e A. Katz, Acta Chem. Scand., 16, 659 (1962).

195. A.A. Bergh e G.P. Haight, Inorg. Chem., 1, 688 (1962).

196. P. Souchay et al., C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C, 262, 1524 (1966)

197. P. Souchay et al., Bull. Soc. Chim. Fr., 892 (1970).

198. M. Ardon e A. Pernick, J. Am. Chem. Soc., 95, 6871 (1973).

199. T. Ramasami et al, J. Am. Chem. Soc., 97, 5918 (1975).

200. A.G. Sykes et al., Inorg. Chem., 15, 1006 (1976).

201. M. Ardon et al., J. Am. Chem. Soc., 98, 2338 (1976).

202. R.K. Murmann e M.E. Shelton, J. Am. Chem. Soc., 102, 3984 (1980).

203. A. Bino et al., J. Am. Chem. Soc., 100, 5252 (1978).

204. S.P. Cramer et al., J. Am. Chem. Soc., 101, 2770 (1979).

205. A. Bino et al., J. Am. Chem. Soc., 101, 3842 (1979).

206. R.K. Murmann et al., Inorg. Chem., 24, 1313 (1985).

207. D.T. Richens et al., Inorg. Chem., 28, 1394 (1989).

208. F.A. Cotton et al., Inorg. Chem., 23, 3671 (1984).

209. A.G. Sykes et al., Inorg. Chem., 24, 2950 (1985).

210. B. -L. Ooi e A.G. Sykes, Inorg. Chem., 27, 310 (1988).

211. F.A. Cotton et al., Inorg. Chim. Acta, 99, 137 (1985).

212. R.A.D. Wentworth, Coord. Chem. Rev., 18, 1 (1976).

213. I.W. Boyd et al., Inorg. Chem., 20, 3115 (1981).

214. J. Hyde et al., Inorg. Chem., 17, 414 (1978).

215. I.W. Boyd e J.T. Spence, Inorg. Chem., 21, 1602 (1982).

216. C.G. Young e J.H. Enemark, Inorg. Chem., 24, 4416 (1985).

217. P. Kathirgamanathan et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 953 (1985).

218. P. Kathirgamanathan et al., Polyhedron, 5, 505 (1986).

219. M. Martinez et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 4615 (1987).

220. M.A. Harmer et al., Inorg. Chem., 20, 4155 (1981).

221. C. Millan e H. Diebler, Inog. Chem., 24, 3729 (1985).

222. M. Cadiot e M.L. Duhameaux, C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C, 264, 1282 (1967).

223. P. Souchay, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1307 (1975).

224. J.A. Broomhead et al., Inorg. Chem., 23, 729 (1984).

225. E.F. Hills e A.G. Sykes, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1397 (1987).

226. G.P. Haight e K.M. Rahmoeller, Polyhedron, 5, 507 (1986).

227. G.P. Haight et al., Isr. J. Chem., 25, 177 (1985).

228. C.F. Hiskey e V.W. Meloche, J. Am. Chem. Soc., 62, 1819 (1940).

229. C.F. Hiskey e V.W. Meloche, J. Am. Chem. Soc., 62, 1565 (1940).

230. C.F. Hiskey e V.W. Meloche, J. Am. Chem. Soc., 63, 964 (1941).

231. J.P. Simon e P. Souchay, Bull. Soc. Chim. Fr., 1402 (1956).

232. C.K. Jorgensen, Acta Chem. Scand., 11, 73 (1957).

233. A.K. Babko e T.E. Get'man, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 4, 266 (1959).

234. L. Sacconi e R. Cini, J. Am. Chem. Soc., 76, 4239 (1954).

235. H.B. Gray e C.R. Hare, Inorg. Chem., 1, 363 (1962).

236. C.R. Hare et al., Inorg. Chem., 1, 831 (1962).

237. A.B. Blake et al., J. Am. Chem. Soc., 86, 3024 (1964).

238. G.P. Haight, Jr., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 663 (1962).

239. R.D. Dowsing e J.F. Gibson, J. Chem. Soc. (A), 655 (1967).

240. I.N. Marov et al., Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 13, 1262 (1968).

241. I.N. Marov et al., Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 15, 1387 (1970).

242. M. Ardon e A. Pernick, Inorg. Chem., 12, 2484 (1973).

243. R.K. Murmann, Inorg. Chem., 19, 1765 (1980).

244. F.A. Armstrong e A.G. Sykes, Polyhedron, 1, 109 (1982).

245. K. Yokoi et al., Polyhedron, 8, 45 (1989).

246. Y. Yoshino et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 1435 (1971).

247. S. Himeno et al., Inorg. Chim. Acta, 88, 93 (1984).

248. H.K. Saha e A.K. Bajerjee, Inorg. Synth., 15, 100 (1974).

249. E.A. Allen et al., J. Chem. Soc., 4649 (1963).

250. A. Bino e F.A. Cotton, Inorg. Chem., 18, 2710 (1979).

251. M.T. Paffett e F.C. Anson, Inorg. Chem., 20, 3967 (1981).

252. K. Yokoi et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 2172 (1985).

253. K. Yokoi et al., J. Electroanal. Chem., 217, 305 (1987).

254. J.T. Spence e M. Heydanek, Inorg. Chem., 6, 1489 (1967).

255. G.P. Haight et al., J. Less-Common Met., 54, 121 (1977).

256. J.T. Spence et al., J. Am. Chem. Soc., 100, 8002 (1978).

257. K. Yamanouchi e J.H. Enemark, Inorg. Chem., 17, 1981 (1978).

258. K. Yamanouchi e J.H. Enemark, Inorg. Chem., 18, 1626 (1979).

259. M.I. Scullane et al., Inorg. Chem., 18, 3213 (1979).

260. J.H. Enemark et al., Inorg. Chem., 26, 1017 (1987).

261. J.T. Spence e J.Y. Lee, Inorg. Chem., 4, 385 (1965).

262. J. Hyde e J. Zubieta, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 289 (1977).

263. L.P. Rigdon e J.E. Harrar, Anal. Chem., 40, 1641 (1968).

264. R.L. Pecsok e D.T. Sawyer, J. Am. Chem. Soc., 78, 5496 (1956).

265. Y. Sasaki e A.G. Sykes, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1468 (1974).

266. P. Mouron, C.R. Seances Acad. Sci, Ser.C, 274, 601 (1972).

267. P. Mouron, J. Chem. Res., Synop., 109 (1981).

268. Y. Sasaki et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 396 (1975).

269. P.C.H. Mitchell, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 963 (1963).

270. P.C.H. Mitchell, Q. Rev., Chem. Soc., 20, 103 (1966).

271. D.T. Sawyer et al., J. Am. Chem. Soc., 99, 4168 (1977).

272. A. Syamal e M.R. Maurya, Coord. Chem. Rev., 95, 183 (1989).

273. J.T. Spence e H.H.Y. Chang, Inorg. Chem., 2, 319 (1963).

274. A. Kay e P.C.H. Mitchell, J. Chem. Soc. (A), 2421 (1970).

275. T.J. Huang e G.P. Haight, J. Am. Chem. Soc., 92, 2336 (1970).

276. N. Ueyama et al., Inorg. Chem., 20, 1934 (1981).

277. D.J.D. Nicholas e H.M. Stevens, Nature, 176, 1066 (1955).

278. E.P. Guymon e J.T. Spence, J. Phys. Chem., 70, 1964 (1966).

279. E.P. Guymon e J.T. Spence, J. Phys. Chem., 71, 1616 (1967).

280. R.D. Taylor e J.T. Spence, Inorg. Chem., 14, 2815 (1975).

281. J.T. Spence e R.D. Taylor, J. Less-Common Met., 54, 449 (1977).

282. R.D. Taylor et al., Inorg. Chem., 18, 44 (1979).

283. J.A. Frank e J.T. Spence, J. Phys. Chem., 68, 2131 (1964).

284. R.F. Stephenson e F.A. Schultz, Inorg. Chem., 12, 1762 (1973).

285. M. Feliz e G. Ferraudi, Inorg. Chem., 28, 4422 (1989).

286. D.M. Baird et al., Inorg. Chem., 28, 4561 (1989).

287. Y. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 1939 (1977).

288. G.R. Cayley et al., Inorg. Chem., 16, 1377 (1977).

289. G.A. Chappelle et al., Inorg. Chem., 23, 2768 (1984).

290. H. Diebler e C. Millan, Polyhedron, 5, 539 (1986).

291. D.E. Linn et al., Inorg. Chem., 28, 3225 (1989).

292. Y. Yoshino et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 41, 765 (1968).

293. V.R. Ott e F.A. Schultz, J. Electroanal. Chem., 59, 47 (1975).

294. V.R. Ott e F.A. Schultz, J. Electroanal. Chem., 61, 81 (1975).

295. V.R. Ott et al., Inorg. Chem., 16, 2538 (1977).

296. F.A. Schultz et al., Inorg. Chem., 17, 1758 (1978).

297. L.M. Charney e F.A. Schultz, Inorg. Chem., 19, 1527 (1980).

298. M.T. Paffett e F.C. Anson, Inorg. Chem., 23, 1996 (1984).

299. P.L. Brown et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2149 (1987).

300. I. Lindqvist, Acta Chem. Scand., 5, 568 (1951).

301. G. Daniele, Gazz. Chim. Ital., 90, 1371 (1960).

302. L.G. Sillén et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 93 (1959).

303. L.G. Sillén, Q. Rev., Chem. Soc., 13, 146 (1959).

304. Y. Sasaki e L.G. Sillén, Ark. Kemi, 29, 253 (1969).

305. J. Aveston et al., Inorg. Chem., 3, 735 (1964).

306. E. Pungor e A. Halász, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1187 (1970).

307. D.S. Honig e K. Kustin, Inorg. Chem., 11, 65 (1972).

308. M.M. Jones, J. Am. Chem. Soc., 76, 4233 (1954).

309. K.A. Kraus et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 3972 (1955).

310. J. Burclová et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 909 (1973).

311. W.P. Griffith e T.D. Wichins, J. Chem. Soc. (A), 675 (1967).

312. K. Tatsumi e R. Hoffmann, Inorg. Chem., 19, 2656 (1980).

313. L. Krumenacher e R.J. Bye, Bull. Soc. Chim. Fr., 3099 (1968).

314. L. Krumenacher, Ann. Chim. (Paris), 7, 425 (1972).

315. J.F. Ojo et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 500 (1975).

316. J.J. Cruywagen et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 2033 (1976).

317. J.J. Cruywagen et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 53 (1978).

318. J.J. Cruywagen, Inorg. Chem., 19, 552 (1980).

319. S. Himeno et al., Inorg. Chim. Acta, 70, 53 (1983).

320. K.H. Tytko et al., Inorg. Chem., 24, 3132 (1985).

321. O.W. Howarath et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 81 (1990).

322. R.H. Busey e O.L. Keller, J. Chem. Phys., 41, 215 (1964).

323. G. Schwarzenbach e J. Meier, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 302 (1958).

324. J.J Cruywagen e E.F.C.H. Rohwer, Inorg. Chem., 14, 3136 (1975).

325. R. Arnek, Ark. Kemi, 32, 55 (1970).

326. H.T. Evans et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 505 (1975).

327. A.L. Capparelli et al., Polyhedron, 8, 1387 (1989).

328. S. Funahashi et al., Inorg. Chem., 20, 1752 (1981).

329. J.T. Spence e G. Kallos, Inorg. Chem., 2, 710 (1963).

330. J.J. Cruywagen et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1857 (1986).

331. A.A. Fedorov, J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.), 29, 763 (1974).

332. J.J. Cruywagen e R.F. Van de Water, Polyhedron, 5, 521 (1986).

333. J.J. Cruywagen et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1951 (1990).

334. D.O. Mártire et al., Polyhedron, 7, 2709 (1988).

335. J.M. Coddington e M.J. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 41 (1990).

336. M.L. Ramos et al., Inorg. Chim. Acta, 180, 219 (1991).

337. A.G. Sykes, J. Less-Common Met., 54, 401 (1977).

338. P. Souchay, Pure Appl. Chem., 6, 61 (1963).

339. P. Souchay e J. Faucherre, Bull. Soc. Chim. Fr., 355 (1951).

340. G. Johansson et al., Acta Chem. Scand. (A), 32, 407 (1978).

341. L. Pettersson et al., Inorg. Chem., 25, 4726 (1986).

342. J.A. Rob van Veen et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1825 (1986).

343. N. Tanaka et al., Inorg. Chem., 21, 1662 (1982).

344. S.R. Crouch e H.V. Malmstadt, Anal. Chem., 39, 1085 (1967).

345. F.B. Schirmer, Jr et al., J. Am. Chem. Soc., 64, 2543 (1942).

346. M.T. Pope, Inorg. Chem., 11, 1973 (1972).

347. S. Ostrowetsky, Bull. Soc. Chim. Fr., 1003 (1964).

348. P. Souchay et al., J. Chim. Phys., 65, 1921 (1968).

349. R.I. Buckley e R.J.H. Clark, Coord. Chem. Rev., 65, 167 (1985).

350. P. Souchay, Talanta, 12, 1187 (1965).

351. T. Huang e J.T. Spence, J. Phys. Chem., 72, 4198 (1968).

352. J.M. Aubry e B. Cazin, Inorg. Chem., 27, 2013 (1988).

353. A.I. Vogel, Química Analítica Cualitativa, 5ª edição, Editorial Kapeluzz, Buenos Aires (1969).

354. W.M. Latimer, Oxidation Potentials, Prentice-Hall, Inc., 2nd Edition, Englewood Cliffs, New Jersey (1952).

355. K. Ogura et al., Electrochim. Acta, 23, 289 (1978).

356. K. Ogura et al., Electrochim. Acta, 22, 509 (1977).

357. J. You et al., Polyhedron, 5, 535 (1986).

358. D.T. Sawyer et al., Inorg. Chem., 14, 2110 (1975).

359. J. Howie e D.T. Sawyer, Inorg. Chem., 15, 1892 (1976).

360. J.T. Spence et al., Inorg. Chem., 17, 3207 (1978).

361. W. Herrmann e K. Wieghardt, Polyhedron, 5, 513 (1986).

362. P. Lagrange e J.P. Schwing, Bull. Soc. Chim. Fr., 1340 (1970).

363. P. Lagrange e J.P. Schwing, C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C, 273, 116 (1971).

364. L. Camacho et al., J. Electroanal. Chem., 281, 61 (1990).

365. L. Meites, J. Electroanal. Chem., 5, 270 (1963).

366. A.M. Bond et al., Coord. Chem. Rev., 93, 1 (1989).

367. J.A. Shropshire, J. Electroanal. Chem., 9, 90 (1965).

368. R. Tokoro e M.F.M. Tavares, Anal. Lett., 19, 2079 (1986).

369. G.C. Barker e A.W. Gardner, Z. Anal. Chem., 173, 79 (1960).

370. K. Sasaki e A. Kunai, Kagaku (Kyoto), 38, 27 (1983); apud: O.K. Kyriacou e Jannakoudakis, Electrocatalysis for Organic Synthesis, p. 38, John Wiley, New York (1986).

371. E.P. Parry e D.P. Anderson, Anal. Chem., 45, 458 (1973).

372. A. Saito e S. Himeno, J. Electroanal. Chem., 101, 257 (1979).

373. J. Osteryoung e E. Kirowa-Eisner, Anal Chem., 52, 62 (1980).

374. K.B. Oldham e E.P. Parry, Anal. Chem., 42, 229 (1970).

375. J.M. Los et al., J. Electroanal. Chem., 75, 839 (1977).

376. H. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 3439 (1980).

377. J. Galvez et al., J. Electroanal. Chem., 205, 21 (1986).

378. J. Osteryoung e K. Hasebe, Review of Polarography, 22, 1 (1976).

379. D. Ilkovic, Coll. Czech. Chem. Commun., 6, 498 (1934).

380. J. Koutecky, Czechoslov. J. Phys., 2, 50 (1953).

381. I.M.Los e D.W. Murray, Advances in Polarography, vol. II, Pergamon Press, London (1960).

382. E. Svateck, Sborník Mezinárod. Polarog. Sjezdu Praze, 1st Congr., 1951; apud: Chem. Abstr., 46, 10956 d (1952).

383. S. Daolio et al., J. Electroanal. Chem., 130, 269 (1981).

384. R. Brdička, Z. Elektrochem., 48, 278 (1942).

385. R. Brdička e E. Knobloch, Z. Elektrochem., 47, 721 (1941).

386. P. Zuman e I.M. Kolthoff, Progress in Polarography, vol. I, 1962, John Wiley & Sons, New York.

387. G.C. Barker e J.A. Bolzan, Fresenius Z. Anal. Chem., 216, 215 (1966).

388. A.M. Bond e R.J. O'Halloran, J. Electroanal. Chem., 68, 257 (1973).

389. D.R. Canterford e A.S. Buchanan, J. Electroanal. Chem., 44, 291 (1973).

390. D.R. Canterford e A.S. Buchanan, J. Electroanal. Chem., 45, 193 (1973).

391. D.R. Canterford, J. Electroanal. Chem., 52, 144 (1974).

392. E. Laviron, J. Electroanal. Chem., 52, 355 (1974).

393. M. Sluyters-Rehbach e J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem., 65, 831 (1975).

394. J.B. Flanagan et al., J. Electroanal. Chem., 85, 257 (1977).

395. E.A. Neves, Participação de Ânions na Adsorção de Complexos de 2,2'-dipiridila sobre Eletrodo de Mercúrio, São Paulo (1973) / Tese de Livre Docência - Instituto de Química da USP.

396. E.A. Neves e F.C. Anson, J. Electroanal. Chem., 43, 71 (1973).

397. E.A. Neves e F.C. Anson, J. Electroanal. Chem., 71, 81 (1976).

398. F.C. Anson e R.A. Osteryoung, J. Chem. Educ., 60, 293 (1983).

399. I.G.R. Gutz, Estudos de Adsorção e de Equilíbrios no Sistema Cádmio (II) / Piridina / Cloreto. Desenvolvimento de Instrumentação, São Paulo (1978) / Tese de Doutoramento - Instituto de Química da USP.

400. L. Angnes, Estudos de Adsorção e Equilíbrio nos Sistemas Cd (II)/SCN^-/$C_6H_{12}N_4$ e Cd (II)/I^-/SCN^-. Aperfeiçoamento de Métodos e Eletrodo, São Paulo (1987) / Tese de Doutoramento - Instituto de Química da USP.

401. G.A. Rechnitz e J.E. McClure, Anal. Chem., 36, 2265 (1964).

402. G.A. Rechnitz e J.E. McClure, Talanta, 12, 153 (1965).

403. F. Boratto, Basic para Cientistas e Engenheiros, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro (1984).

404. E.I. Feigl, Qualitative Analysis by Spot Tests, Elsevier, Amsterdam (1939).

405. E.W. Zahmow e R.J. Robinson, J. Electroanal. Chem., 3, 263 (1962).

406. A. Viste et al., Proc. S.D. Acad. Sci., 63, 22 (1984).

407. A.J. Bard, Anal. Chem., 35, 1125 (1963).

408. A.R. Kucinski, Estudos Sobre a Extração do Molibdênio (VI) em Solventes Orgânicos e sua Aplicação Analítica, São Paulo (1972) / Tese de Doutoramento - Instituto de Química da USP.

CURRICULUM VITAE

1. DADOS PESSOAIS

NOME: MAURO BERTOTTI

NASCIMENTO: 11/04/62 - São Paulo, SP

FILIAÇÃO: Hercílio J. Bertotti
Luisa Bertotti

ENDEREÇO: Rua Jaime Cano, 75 - Ipiranga
CEP 04256 - São Paulo, SP

TELEFONE: 946.3241

RG: 12.614.349 SSP/SP

CPF: 075.381.658 - 00

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação

- Curso de Química no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo
  Período: 1980 - 1983

Pós-Graduação

- Mestrado em Química Analítica sob orientação do Prof. Dr. Roberto Tokoro
  Título da dissertação: "Estudos potenciométricos sobre a formação de complexos entre In(III) e azoteto, em meio aquoso", realizada no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo.
  Período: 1984 - 1986
- Doutoramento em Química Analítica sob orientação do Prof. Dr. Roberto Tokoro
  Título da tese: "Estudos polarográficos envolvendo aquo-íons de molibdênio em meio sulfúrico e caracterização de processo catalítico na presença de ácido azotídrico", realizada no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo.
  Período: 1987 - 1992

3. CARGOS OCUPADOS

Professor Assistente Doutor, Universidade de São Paulo, 1991 até o presente.

4. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E SIMPÓSIOS

1. Estudo potenciométrico sobre a formação de complexos entre In(III) e N_3^- em meio aquoso", M. Bertotti e R. Tokoro, Anais do V Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, São Paulo, 1986.

2. "Qual o significado da medição de pH com eletrodo de vidro?", M. Bertotti e R. Tokoro, IV Encontro Nacional de Química Analítica, São Paulo, 1987.

3. "Ondas catalíticas polarográficas no tampão azoteto/ácido azotídrico na presença de molibdato", M. Bertotti e R. Tokoro, comunicação preliminar apresentada na 39ª Reunião Anual da SBPC, Brasília, 1987.

4. "Desenvolvimento de programa e interface de microcomputadores para controle de dosador de pistão", M. Bertotti, J.J. Pedrotti, M.E.V. Suárez, N. Coichev, J.C. Rubim, I.G.R. Gutz, e P.C. Isolani, IV Encontro Nacional de Química Analítica, São Paulo, 1987.

5. "Estudo polarográfico sobre a formação de complexos entre In(III) e azoteto", M. Bertotti e R. Tokoro, VIII Reunión Latinoamericana de Electroquimica y Corrosión, Cordoba, Argentina, 1988.

6. "Determinação da constante de solubilidade do iodato de cobre(II) em diferentes valores de força iônica", M. Bertotti, H.D. Teixeira e P. Corio, V Semana da Química do Instituto de Química da USP, São Paulo, 1988.

7. "Determinação da demanda química de oxigênio em águas de rio", M. Bertotti e M.C.N. Campos, V Semana da Química do Instituto de Química da USP, São Paulo, 1988.

8. "Estudos polarográficos, espectrofotométricos e coulométricos do $MoO_4^{=}$ em H_2SO_4", M. Bertotti e R. Tokoro, VII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Ribeirão Preto, SP, 1990

9. "Estudos sobre o processo catalítico polarográfico do molibdato na presença de nitrato", M. Bertotti e R. Tokoro, IX Congresso Iberoamericano de Electroquimica, La Laguna, Espanha, 1990.

10. "Estudos sobre a onda catalítica polarográfica no sistema Mo(VI)/HN_3", M. Bertotti e R. Tokoro, VI Encontro Nacional de Química Analítica, Araraquara, São Paulo, 1991.

5. PUBLICAÇÕES

"Potentiometric studies of indium(III) azide complexes in aqueous medium", M. Bertotti e R. Tokoro, Talanta, 36, 424 (1989).