BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
20668

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Fundamental
Área de Química Analítica

**Uso de métodos voltamétricos no estudo da deposição
de óxidos de molibdênio em eletrodos de carbono vítreo
e na investigação de propriedades estruturais em
soluções micelares**

Tiago Luiz Ferreira
Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. Mauro Bertotti
ORIENTADOR

SÃO PAULO
2003

BIBLIOTECA

★

20668

★

INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005807

Ficha Catalográfica

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

Ferreira, Tiago Luiz

F383u Uso de métodos voltamétricos no estudo da deposição de óxidos de molibdênio em eletrodos de carbono vítreo e na investigação de propriedades estruturais em soluções micelares / Tiago Luiz Ferreira. -- São Paulo, 2003.
68p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Bertotti, Mauro

1. Voltametria : Química analítica 2. Surfactante : Físico-química
3. Micela : Físico-química I. T. II. Bertotti, Mauro, orientador.

543.0871 CDD

"Uso de métodos voltamétricos no estudo da deposição de óxidos de molibdênio em eletrodos de carbono vítreo e na investigação de propriedades estruturais em soluções micelares"

TIAGO LUIZ FERREIRA

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

Aprovado por:

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

Prof. Dr. ROBERTO MANUEL TORRESI
IQ - USP

Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE MAZZO
IQSC - USP

SÃO PAULO
03 DE DEZEMBRO 2003.

Aos meus pais, com todo amor e ao meu irmão, pelo apoio.

Ao Prof. Mauro Bertotti pela orientação no desenvolvimento deste projeto, pela paciência e principalmente pela amizade.

Agradecimentos

Ao Prof. Roberto Tokoro pelas constantes discussões e valiosos ensinamentos.

Ao Prof. Omar El Seoud pelas discussões a respeito de surfactantes e pelos experimentos envolvendo medidas de viscosidade.

Ao Prof. Manfredo Tabacnicks, pelos experimentos de RBS.

Aos Prof. Pio Colepicolo pelas amostras de surfactantes.

Ao Herbert (Prof. Henrique Toma) pelos experimentos envolvendo espectros de reflectância.

Ao Gustavo (Prof^a Márcia Temperini) pelos experimentos envolvendo espectroscopia Raman.

Ao José Roberto pelas microfotografias e espectros de EDS.

Ao pessoal do laboratório: Alexandra, Audrei, Denise, Dennys, Fernanda, Luís, José Roberto, Thiago, Vânia e Renato pela amizade e constante ajuda.

Aos meus amigos, pela alegria.

E a minha namorada, Vanessa, pelo amor e paciência incondicionais nestes dois anos e meio.

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	iii
1 - Introdução	1
1.1 - Sobre a química dos colóides e surfactantes	1
1.1.1 - Surfactantes	2
1.1.2 - Micelas	7
1.1.3 - Cristais líquidos	8
1.1.4 - Eletroquímica em colóides de associação	9
1.2 - Eletrodos Modificados	10
1.3 - Sobre os óxidos de molibdênio	12
1.4 - Microeletrodos	13
1.5 - Uso de métodos eletroquímicos em soluções micelares	15
2 - Objetivos	18
3 - Parte experimental	19
3.1 - Reagentes e soluções	19
3.2 - Aparelhagem	20
3.2.1 - Equipamentos	20
3.2.2 - Eletrodos	21

4 - Resultados e Discussão

22

4.1 - Verificação do funcionamento dos eletrodos de trabalho	22
4.2 - Geração de filmes de óxido de molibdênio em meio aquoso	23
4.2.1 - Geração de filme de óxidos de molibdênio variando-se a [Mo(VI)] e o pH	27
4.2.1.1 - Geração de filmes de óxido de molibdênio em duas concentrações diferentes de Mo(VI)	27
4.2.1.2 - Análise dos filmes gerados em diferentes concentrações de Mo(VI) por técnicas espectroscópicas	29
4.2.1.3 - Visualização da superfície do eletrodo por microscopia de varredura eletrônica	33
4.2.1.4 - Estudo comparativo da geração de filme em diferentes condições de pH e de [Mo(VI)]	35
4.2.2 - Geração de filmes de óxido de molibdênio em meio contendo surfactantes	38
4.2.2.1 - Geração de filmes de óxido de molibdênio em meio contendo Triton X-100	38
4.2.2.2 - Experimentos envolvendo birrefringência óptica	40
4.2.2.3 - Geração de filme de óxidos de molibdênio em solução contendo Brij 56	42
4.2.2.4 - Visualização da superfície do eletrodo modificado em solução contendo Brij 56 por microscopia de varredura eletrônica	43
4.3 - Determinação da concentração de H^+ livre em meio contendo surfactantes	44
4.3.1 - Quantificação de H^+ na amostra de Triton X-100 contaminado	49
4.4 - Determinação de coeficientes de difusão micelares usando sonda eletroquímica	50

4.4.1 - Considerações sobre o perfil voltamétrico do ferroceno em solução de CTAB	51
4.4.2 - Determinação do coeficiente de difusão micelar	53
4.4.3 - Estudos sobre as transformações estruturais das micelas de CTAB	54
4.4.4 - Influência da natureza do eletrólito suporte	58
4.4.5 - Estudos envolvendo a determinação da concentração micelar crítica usando microeletrodos	59
5 - Conclusões	61
6 - Perspectivas	63
7- Referências bibliográficas	64
Curriculum Vitae	68

Índice de Figuras

Figura 1 – Esquema da estrutura molecular de um surfactante	2
Figura 2 – Diferença do efeito causado na organização das moléculas do solvente pelo grupo hidrofílico e pelo grupo hidrofóbico	3
Figura 3 – Adsorção das moléculas de surfactante na interface, minimizando a interação da fase aquosa com a porção hidrofóbica da molécula de surfactante	4
Figura 4 – Esquema do corte equatorial de (A) uma micela normal (orientada em água ou solvente polar) e (B) de uma micela reversa (orientada em solventes apolares)	5
Figura 5 – Relação temperatura-solubilidade para um surfactante iônico	6
Figura 6 – Papel do surfactante como molde para a obtenção de filmes mesoporosos: A) Orientação dos agregados de moléculas de surfactante na superfície do eletrodo; B) Deposição do filme no eletrodo; C) Filme mesoporoso na superfície do eletrodo: após a lavagem em água restam os mesoporos no respectivo lugar onde antes se encontravam os agregados moleculares de surfactante	12
Figura 7 – Modelo mostrando como a interação intermicelar afeta a difusão das micelas	16
Figura 8 – Voltamograma cíclico obtido em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 5 mM em KCl 0,1 M utilizando-se eletrodo de carbono vítreo (1 mm) $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	22
Figura 9 – Voltamograma cíclico obtido em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 5 mM em KCl 0,1 M utilizando-se microeletrodo de platina (10 μm)	23
Figura 10 – Esquema do ciclo catalítico do filme de óxido de molibdênio frente à redução de íons iodato	24
Figura 11 – Geração do filme do óxido de molibdênio em eletrodo de carbono vítreo ($r = 1 \text{ mm}$) a partir de solução de Mo(VI) 1 mM em Na_2SO_4 0,1 M pH 3,0. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ 10 ciclos	25
Figura 12 – Verificação da estabilidade do filme gerado em eletrólito suporte (Na_2SO_4 0,1 M pH 3,0) eletrodo de carbono vítreo ($r = 1 \text{ mm}$) $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ 10 ciclos	25

Figura 13 – Comparação entre os sinais obtidos com o eletrodo polido e o eletrodo modificado frente à redução de iodato 5mM; Na_2SO_4 0,1 M pH 2,5 eletrodo de carbono vítreo ($r = 1 \text{ mm}$) $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ 25

Figura 14 – Geração do filme do óxido de molibdênio em microeletrodo de fibra de carbono ($r = 8 \text{ }\mu\text{m}$) a partir de solução de Mo(VI) 1 mM em Na_2SO_4 0,1 M pH 3,0. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, 10 ciclos (são apresentados o 1º e o 10º ciclos) 26

Figura 15 – Verificação da estabilidade do filme gerado em eletrólito suporte (Na_2SO_4 0,1 M pH 3,0) microeletrodo de fibra de carbono ($r = 8 \text{ }\mu\text{m}$) $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, 10 ciclos (são apresentados o 1º e o 10º ciclos) 26

Figura 16 – Comparação entre os sinais obtidos com o eletrodo polido e o eletrodo modificado frente à redução de iodato 1mM; Na_2SO_4 0,1 M pH 2,5 microeletrodo de fibra de carbono ($r = 8 \text{ }\mu\text{m}$) $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ 26

Figura 17 – Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de Na_2SO_4 50 mM pH 3,0 utilizando-se eletrodo modificado a partir de solução de Mo(VI) 1 mM (pH 3,0). São mostrados o 1º e o 10º ciclos 27

Figura 18 – Foto de superfície de carbono vítreo modificada pela deposição eletroquímica de óxidos de molibdênio usando solução de Mo(VI) 1 mM (pH 3,0) 27

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de Na_2SO_4 50 mM pH 3,0 utilizando-se eletrodo modificado a partir de solução de Mo(VI) 10 mM (pH 3,0) 28

Figura 20 – Foto de superfície de carbono vítreo modificada pela deposição eletroquímica de óxidos de molibdênio usando solução de Mo(VI) 10 mM (pH 3,0) 28

Figura 21 – Espectros de reflectância de filmes de óxidos de molibdênio eletrodepositados em carbono vítreo a partir de soluções contendo: (—) Mo(VI) 1mM (pH 3,0) e (---) Mo(VI) 10mM (pH 3,0) 29

Figura 22 – Espectros Raman de filmes de óxidos de molibdênio eletrodepositados em carbono vítreo a partir de soluções contendo: (—) Mo(VI) 1mmol.L⁻¹ (pH 3,0), (---) Mo(VI) 10mmol.L⁻¹ (pH 3,0) $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ 30

Figura 23 – Análise por RBS do filme de óxido de molibdênio produzido por 100 ciclos sucessivos de potencial em solução de Mo(VI) 1,0 mM em Na ₂ SO ₄ 50 mM pH 3,0	32
Figura 24 – Fotomicrografia da superfície eletródica modificada com filme de óxido de molibdênio produzido a partir de solução de Mo(VI) 1 mM pH 3,0	33
Figura 25 – Fotomicrografia da superfície eletródica modificada com filme de óxido de molibdênio produzido a partir de solução de Mo(VI) 10 mM pH 3,0	34
Figura 26 – Verificação da eficiência catalítica do filme: (—) Modificação (Mo(VI) 0,1mM / pH 2,0), (—) Estabilidade (Na ₂ SO ₄ pH 3,0), (—) Sinal catalítico (IO ₃ ⁻ 1mM pH 2,5), Relação $I_{\text{FILME+IODATO}}/I_{\text{FILME}} = 18,2$	35
Figura 27 – Verificação da eficiência catalítica do filme: (—) Modificação (Mo(VI) 10 mM / pH 3,0), (—) Estabilidade (Na ₂ SO ₄ pH 3,0), (—) Sinal catalítico (IO ₃ ⁻ 1mM pH 2,5), Relação $I_{\text{FILME+IODATO}}/I_{\text{FILME}} = 2,8$	36
Figura 28 – Verificação da eficiência catalítica do filme: (—) Modificação (Mo(VI) 100 mM / pH 3,0), (—) Estabilidade (Na ₂ SO ₄ pH 3,0), (—) Sinal catalítico (IO ₃ ⁻ 1mM pH 2,5), Relação $I_{\text{FILME+IODATO}}/I_{\text{FILME}} = 2,3$	36
Figura 29 – Comparação dos resultados obtidos para a modificação de eletrodo de carbono vítreo (r = 1 mm) em meio contendo duas amostras diferentes (A e B) de Triton X-100 50% (m/m): os voltamogramas em vermelho referem-se à geração do filme em soluções de Mo(VI) 1 mM pH 3,0 em eletrólito suporte contendo as duas amostras diferentes de Triton X-100. Em azul são mostrados os resultados referentes às respostas dos filmes em solução de iodato 1 mM, pH 2,5 contendo eletrólito suporte. Nos quatro voltamogramas foram executados 10 ciclos voltamétricos e apenas o 1º e o 10º são mostrados sendo que para a geração do filme o 1º ciclo é o de menor corrente e nos experimentos envolvendo iodato o 1º ciclo é o de maior corrente	39
Figura 30 – Birrefringência em amostras líquido-cristalinas	40
Figura 31 – Fórmulas estruturais do Triton X-100 e do Brij 56	41
Figura 32 – Experimentos envolvendo a obtenção de filme mesoporoso de óxido de molibdênio utilizando microeletrodo de fibra de carbono na presença de Brij 56. (—) Geração do filme do óxido de molibdênio em eletrodo de carbono vítreo (1º e 10º ciclos), (—) Verificação da estabilidade do filme em	

solução de eletrólito suporte) (1º e 10º ciclos), (—) Cátalise na redução eletroquímica de íons iodato 1mM (1º e 10º ciclos)	42
Figura 33 – Fotomicrografia da superfície eletródica modificada com filme de óxido de molibdênio produzido a partir de solução de Mo(VI) em meio contendo Brij 56	43
Figura 34 – Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de Na ₂ SO ₄ 0,1 M para diferentes concentrações de H ⁺ . $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$	45
Figura 35 – Curva I_L vs. [H ⁺] em solução de Na ₂ SO ₄ 0,1 M	45
Figura 36 – Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de Na ₂ SO ₄ 0,1 M contendo Triton X-100 (50% m/m) para diferentes concentrações de H ⁺ . $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ microeletrodo de Pt (10 μm)	46
Figura 37 – Curva I_L vs. [H ⁺] em solução Na ₂ SO ₄ 0,1 M + Triton X-100 50% (m/m)	46
Figura 38 – Variação do coeficiente de difusão do H ⁺ em função da porcentagem em massa de Triton X-100 presente na solução	46
Figura 39 – Voltamogramas cíclicos obtidos com a consecutiva adição de H ⁺ em solução Na ₂ SO ₄ 0,1 M contendo 0,105 M de CTAB. Microeletrodo de Pt ($r = 10 \mu\text{m}$). $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	47
Figura 40 – Voltamogramas cíclicos obtidos com a consecutiva adição de H ⁺ em solução Na ₂ SO ₄ 0,1 M contendo 0,153 M de SDS. Microeletrodo de Pt ($r = 10 \mu\text{m}$) $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	47
Figura 41 – Voltamogramas cíclicos obtidos com a consecutiva adição de H ⁺ em solução Na ₂ SO ₄ 0,1 M contendo Methocel ($\eta = 83,1 \text{ cP}$) Microeletrodo de Pt ($r = 10 \mu\text{m}$) $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	47
Figura 42 – Voltamogramas correspondentes às amostras de Triton X-100 utilizadas nos estudos ilustrados na Figura 29. A amostra contaminada (à esquerda) apresenta $[\text{H}^+]_{\text{livre}} = 0,0204 \text{ M}$ e a amostra pura (à direita) não apresenta H ⁺ detectável	49
Figura 43 – Esquema da metodologia usada para determinação do coeficiente de difusão micelar do CTAB	50
Figura 44 – Voltamogramas cíclicos realizados em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0,025 M em KCl 0,1 M para diversos microeletrodos $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$	51

Figura 45 – Dependência da corrente limite com o raio do microeletrodo, dados retirados dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 44	51
Figura 46 – Voltamograma cíclicos realizados em solução de ferroceno 0,015 M em CTAB 0,15 M para microeletrodo de 25 μ m de raio ($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$). O gráfico menor mostra a dependência da corrente limite com o raio do microeletrodo para voltamogramas realizados nesta solução	52
Figura 47 – Dependência do potencial com o $\log (I/I_L - I)$, usado para calcular o $E_{1/2}$ e o número de elétrons envolvidos no processo ($r = 0,998$)	53
Figura 48 – Voltamogramas cíclicos obtidos em 3 diferentes condições para o sistema ferroceno / CTAB, mantendo a proporção de 1 molécula de ferroceno por micela	54
Figura 49 – Influência da concentração do eletrólito no coeficiente de difusão micelar do CTAB: CTAB 0,20 M / ferroceno 2,0 mM (D); CTAB 0,15 M / ferroceno 1,5 mM (C); CTAB 0,10 M / ferroceno 1,0 mM (B); CTAB 0,05 M / ferroceno 0,5 mM (A)	55
Figura 50 – Dependência do coeficiente de difusão micelar do CTAB com a concentração do surfactante em 0 (A); 0,05 (B); 0,5 (C); 1,0 (D) e 1,5 M KCl (E)	56
Figura 51 – Variação do coeficiente de interação intermicelar em função da concentração de KCl	57
Figura 52 – Variação do coeficiente de difusão micelar do CTAB em função da adição de fluoreto, cloreto e brometo	58
Figura 53 – Dados de corrente limite em função da concentração de CTAB em solução $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ 2,5mM em KBr 0,1 M usando microeletrodo de Pt ($r = 25 \mu\text{m}$). $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	60
Figura 54 – Dados de corrente limite em função da concentração de Triton X-100 em solução $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ 0,025 mol.L ⁻¹ em KCl 0,1 M usando microeletrodo de Pt ($r = 25 \mu\text{m}$). $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	60

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Dados obtidos da análise por RBS de superfícies dos filmes produzidos por eletrodeposição	31
Tabela 2 – Comparação da relação $I_{\text{FILME+IODATO}}/I_{\text{FILME}}$ para filmes de óxido de molibdênio gerados a partir de diferentes soluções geradoras	37
Tabela 3 – Coeficiente de difusão do H^+ em função da viscosidade do sistema para diversas soluções	48
Tabela 4 – Valor do coeficiente de difusão micelar de CTAB na ausência de interação em função da concentração de KCl	56
Tabela 5 – Valores do coeficiente de difusão micelar na ausência de interação e do raio hidrodinâmico para micelas de CTAB	58
Tabela 6 – Valores tabelados e experimentais para a cmc do Triton X-100 e do CTAB	60

Resumo

A síntese de filmes inorgânicos mesoporosos por métodos eletroquímicos pode ser viabilizada com o uso de agregados de surfactantes, os quais atuam como moldes durante o processo de eletrodeposição. Neste contexto, são apresentados estudos sobre a obtenção de filmes de óxidos de molibdênio em superfícies de carbono vítreo por meio de deposição eletroquímica de Mo(VI) em meio ácido na presença de surfactantes apropriados. Desta maneira, estudos dos processos catalíticos referentes à redução de ânions oxigenados na superfície modificada na presença de surfactante são mostrados e comparados com os resultados oriundos de filmes depositados em solução sem o surfactante.

Um breve estudo comparativo variando a concentração de Mo(VI) e o pH da solução geradora foi executado com a finalidade de verificar o efeito destes parâmetros sobre as características eletrocatalíticas do filme. Em duas condições experimentais especiais foram obtidos filmes de óxidos de molibdênio com cores distintas (azul escuro e amarelo). Experimentos espectroscópicos demonstram que a diferença na cor se deve à presença de espécies de Mo em diferentes estados de oxidação.

Em virtude da existência de diferentes espécies de Mo(VI) em função da concentração do íon metálico e do pH e que, em consequência deste fato, filmes com características eletrocatalíticas distintas frente à redução catódica do iodato são produzidos, desenvolveu-se um método empregando microeletrodos para a quantificação de H^+ em soluções concentradas de surfactante. A metodologia se baseia na prévia determinação do coeficiente de difusão do próton e medição da corrente limite em experimentos voltamétricos no meio contendo o surfactante.

Neste trabalho também são mostrados estudos voltamétricos em soluções micelares de CTAB com o uso de sondas eletroativas com alta afinidade pelo interior micelar. Com a análise dos dados obtidos foi possível avaliar o coeficiente de difusão micelar ($1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) e o raio hidrodinâmico (13 Å) destes agregados em solução de KCl 0,05M. Estudos sobre a influência da concentração de surfactante e da natureza e concentração de eletrólito suporte no coeficiente de

difusão dos agregados micelares foram realizados e constatou-se que existe mudança na estrutura das micelas em soluções contendo KCl em concentrações superiores a 0,20 M.

Abstract

In this work some studies involving the electrodeposition of molybdenum oxide thin films from solutions containing Mo(VI) are reported. The influence of the concentration of Mo(VI) and the pH on the characteristics of the obtained film were evaluated by spectroscopic techniques and by analysing the electrocatalytic effect of the modified electrode on the response for the cathodic reduction of iodate ions. Similar experiments were carried out at solutions containing surfactants such as Triton X-100 and Brij 56 as an attempt to generate mesoporous structures. However, no experimental evidence on the formation of such structures were obtained and the good response of the modified electrode prepared in surfactant medium was attributed to the formation of thin films which posses better performance towards the electrocatalytic reduction of iodate. Results were compared with those obtained from working solutions in the absence of surfactants.

A methodology for acidity determination in solutions containing high concentrations of Triton X-100 was also developed. The procedure was based on the previous determination of the H^+ diffusion coefficient in mixtures containing surfactant + water by using voltammetry with a platinum microelectrode. The results showed the influence of solution viscosity in the value of the diffusion coefficient of H^+ .

Some results on the use of microelectrodes to measure the diffusion coefficient of ferrocene supported CTAB micelles were also performed. By using a classical theory that predicts the interaction between micelles as a function of the surfactant concentration, the diffusion coefficient of CTAB micelles at conditions of non-interaction (D^0) and the hydrodynamic radius (R^0) of the CTAB micelle at this experimental condition were found to be $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $13 \text{ \AA}$, respectively, at 0.05 M KCl solutions. The effect of different anions (bromide, chloride and fluoride) on the micellar diffusion coefficient was investigated and changes in the structure of spherical CTAB micelles at higher ionic strength values were postulated based on analysis of micellar interaction coefficient vs. CTAB concentration plots.

1 – Introdução

1.1 - Sobre a química dos colóides e surfactantes

Um colóide, ou fase dispersa, é uma suspensão de partículas menores do que 500 nm (comprimento de onda da luz visível) de um material em outro material. Em geral, as partículas coloidais são constituídas de numerosos átomos, ou moléculas, mas são muito pequenas para serem vistas nos microscópios ópticos comuns. Partículas desta natureza atravessam a maioria dos papéis de filtro, mas podem ser observadas pelo espalhamento da luz, pela osmose e pela sedimentação [1]. Geralmente, os colóides são termodinamicamente instáveis em relação à fase contínua, porém cineticamente não são lábeis.

O nome dado a um colóide depende das duas fases presentes:

- Um sol é uma dispersão de um sólido em um líquido (suspensão de partículas de ouro em água) ou de um sólido em um sólido (por exemplo, mistura de prata com mercúrio, gerando o amálgama de prata). Um aerossol é uma dispersão de um líquido num gás (como sprays) ou de um sólido num gás (como a fumaça). Nestes casos é possível que as partículas sejam visíveis no microscópio.
- Uma emulsão é uma dispersão de um líquido em um líquido.
- Um gel é um sistema semi-rígido onde o meio de dispersão (solvente) penetrou nas partículas do sol.

Um caso especial de colóide é aquele onde a associação não necessita de energia, ela é fruto de um processo espontâneo de interação das unidades individuais com o solvente, como em uma cristalização. Todavia, o tamanho, a forma e a natureza da estrutura de associação são controlados por uma complexa série de fatores muito diferentes daqueles envolvido em uma cristalização. O tamanho, em particular, será muito mais limitado do que aquele de um cristal normal. Esta classe de colóides é chamada de colóides de associação [2].

A formação dos chamados colóides de associação é conseguida devido às características únicas de uma classe de materiais descritos como surfactantes.

1.1.1 - Surfactantes

Surfactantes são materiais que possuem uma estrutura química caracterizada pela presença de um grupamento que tem pouca afinidade pelo solvente (chamado de grupo liofóbico) e um grupamento que tem muita afinidade pelo solvente (chamado grupo liofílico). Em vista dos sistemas aquosos serem aqueles onde os surfactantes são mais aplicados, os termos hidrofílico e hidrofóbico são usados no lugar de liofílico e liofóbico, respectivamente [2].

Figura 1 – Esquema da estrutura molecular de um surfactante.

A classificação mais usada para surfactantes é baseada na natureza do grupo hidrofílico e os subgrupos são definidos pela natureza do grupo hidrofóbico. Os quatro grupos gerais de surfactantes são:

- Aniônico, com o grupo hidrofílico carregado negativamente como uma carboxila (RCOO^-M^+), um sulfonato (RSO_3^-M^+), um sulfato ($\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$), etc.
- Catiônico, com o grupo hidrofílico carregado positivamente, como por exemplo, um grupo quaternário de amônio ($\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$).
- Não-iônico, onde o grupo hidrofílico não tem carga, mas sua solubilidade provém de grupos altamente polares como polioxietileno ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), açúcares ou grupos similares.

- Anfotérico (ou zwitteriônico), nos quais as moléculas têm, ou podem ter, a carga negativa e a positiva na cadeia principal, como em sulfobetaínas ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$).

Quando um surfactante é dissolvido em um solvente (seja ele a água ou um líquido orgânico), a presença de um grupo liofóbico causa uma distorção desfavorável na estrutura do líquido, aumentando a energia livre do sistema. No caso de uma solução aquosa de surfactante, a estrutura da água será distorcida pelo grupamento hidrofóbico, diminuindo a entropia do sistema (Figura 2).

Figura 2 – Diferença do efeito causado na organização das moléculas do solvente pelo grupo hidrofílico e pelo grupo hidrofóbico.

A entropia é reestabelecida quando as moléculas de surfactante são transportadas para uma interface, liberando as moléculas de água associadas. Então, as moléculas de surfactante preferencialmente se adsorvem nas interfaces, diminuindo o trabalho necessário para aumentar a área interfacial, o que resulta na diminuição da tensão superficial do líquido (Figura 3).

Figura 3 – Adsorção das moléculas de surfactante na interface, minimizando a interação da fase aquosa com a porção hidrofóbica da molécula de surfactante.

Porém, se todas as interfaces disponíveis estiverem saturadas, a diminuição da entropia pode ser conseguida por outros mecanismos.

A manifestação física de um dos possíveis mecanismos é a cristalização ou precipitação do surfactante na solução, ou seja, uma separação de fase. Um mecanismo alternativo é a formação de agregados moleculares ou micelas que permanecem termodinamicamente estáveis como espécies dispersas em solução com propriedades distintas daquelas de um monômero. A micela em solução aquosa pode ser descrita como um agregado de monômeros de surfactante onde as caudas hidrofóbicas tendem a se reunir umas às outras enquanto as cabeças hidrofílicas fornecem uma película protetora (Figura 4A). Em solventes apolares, as caudas hidrofóbicas ficam voltadas para fora da micela e as cabeças voltadas para o interior. Este aglomerado é comumente chamado de micela reversa (Figura 4B).

Figura 4 – Esquema do corte equatorial de (A) uma micela normal (orientada em água ou solvente polar) e (B) de uma micela reversa (orientada em solventes apolares).

Embora a maioria dos surfactantes comuns tenha uma solubilidade substancial em água, esta característica pode variar significativamente com mudanças no comprimento da cauda hidrofóbica, da natureza da cabeça hidrofílica, da valência do contra-íon e do ambiente químico da solução. Para muitos surfactantes iônicos, sabe-se que a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura. Geralmente, surfactantes iônicos sofrem um aumento bem definido na solubilidade em uma temperatura característica, denominada como temperatura Krafft (T_k). Abaixo desta temperatura, a solubilidade do surfactante é determinada pela energia do retículo cristalino e pelo calor de hidratação do sistema, ou seja, a concentração da espécie monomérica será limitada por algum equilíbrio determinado por estas propriedades. Acima da T_k , a solubilidade do monômero aumenta até o ponto onde começa a formação de micelas, denominado concentração micelar crítica (cmc). Após a cmc, a concentração do monômero será mais uma vez limitada, pois ela não dependerá apenas da solubilidade da espécie monomérica, mas também da “solubilidade das micelas” (Figura 5).

Figura 5 – Relação temperatura-solubilidade para um surfactante iônico.

Surfactantes não-iônicos possuem um mecanismo de solubilização diferente, e por isso, não possuem temperatura Krafft. Entretanto, eles podem possuir uma relação temperatura-solubilidade característica em água, onde o monômero é menos solúvel quanto maior a temperatura. Em alguns casos, ocorre a separação de fases produzindo uma suspensão turva de agregados de surfactante. A temperatura na qual este fenômeno ocorre é denominada “cloud point”. Muitos surfactantes não-iônicos exibem cloud points característicos em água, em especial aqueles que são derivados do polioxietileno (POE) com a fração em massa de POE menor que 0,8. Com o aumento da temperatura, a solução micelar homogênea se torna turva e apresenta-se como um sistema de duas fases. A fase mais densa consiste numa fase micelar rica em surfactante, enquanto que a fase superior é uma solução diluída de surfactante contendo poucas micelas, ou nenhuma. A turbidez da fase concentrada em surfactante se deve à presença de micelas muito grandes que dispersam a luz visível quando esta atravessa a solução.

1.1.2 - Micelas

O colóide de associação mais estudado e debatido é também o agregado mais simples em termo de estrutura: a micela. O número de publicações relacionado às micelas é enorme e este interesse é justificado pela sua grande aplicação na área química e tecnológica como química orgânica, físico-química, bioquímica, química de polímeros, indústria farmacêutica e de alimentos, entre outras.

O comportamento de uma solução micelar é regido por uma complexa mistura de efeitos como:

- Interações atrativas e repulsivas da porção apolar da molécula com a água;
- Interação atrativa entre as caudas hidrofóbicas de moléculas diferentes;
- Solvatação dos grupos hidrofílicos por água;
- Interações (geralmente repulsivas) entre os grupos hidrofílicos solvatados e entre os grupos hidrofílicos e os contra-íons, no caso de surfactantes iônicos;
- Geometria e empacotamento do aglomerado, resultantes da estrutura molecular do monômero.

As propriedades físicas desta solução (tensão superficial, condutividade elétrica ou espalhamento de luz) normalmente exibem uma descontinuidade quando se atinge a cmc. No caso da medição de condutividade equivalente, a quebra da linearidade pode estar associada ao aumento da massa por unidade de carga nas espécies condutoras, pois as espécies condutoras passaram de monômeros para agregados com muita massa onde a carga total não é essencialmente igual à soma das cargas individuais pertencentes ao agregado devido a interações iônicas forçadas entre as cabeças polares.

Para o espalhamento de luz, a mudança na turbidez é produto da formação de agregados de maior tamanho que espalham mais eficazmente a luz do que as espécies monoméricas dissolvidas. O efeito na tensão superficial já foi discutido anteriormente e diz respeito à preferência dos monômeros de se adsorverem na

interface e quando não há mais interfaces para a adsorção, ocorre a formação de micelas.

Os resultados dos estudos das propriedades de soluções de surfactante são classicamente interpretados em termos da formação de agregados micelares esféricos. A estrutura é assumida como sendo um agregado de 50 a 100 moléculas com o raio aproximadamente igual ao comprimento da cadeia carbônica do surfactante. O interior da micela é descrito como sendo essencialmente hidrofóbico por natureza, enquanto que a superfície consiste numa camada de grupos hidrofílicos associados a contra-íons, moléculas de solvente e similares.

Estudos mais recentes usando técnicas não disponíveis há alguns anos têm produzido informações mais detalhadas sobre a natureza microscópica das micelas. Agora se sabe que micelas não são estruturas estáticas, pois existe um equilíbrio dinâmico que permite a troca rápida de moléculas do agregado, o que não concorda com o fato das micelas serem consideradas como esferas com superfícies perfeitas. O tempo de residência de um monômero compondo uma micela é de 10^{-3} a 10^{-7} s e o tempo de vida médio de uma micela é da ordem de 1 a 10^{-3} s [3].

Embora a descrição clássica de uma micela seja de uma esfera, as formas elipsoidal, de disco, de rodas e de lamelas são estruturas mais comumente encontradas para as micelas. Contudo, como ponto de partida para o entendimento do conceito de micela e de formação de micelas, o modelo esférico é satisfatório.

1.1.3 - Cristais líquidos

A maioria das discussões sobre surfactantes em solução tem como alvo o estudo em soluções relativamente pouco concentradas, onde o sistema contém estruturas “simples” como monômeros e micelas. Contudo, um completo entendimento da química dos surfactantes requer o conhecimento da gama de possíveis estados em que estes podem se apresentar em solução. Entre estes estados se encontram as fases líquido-cristalinas.

Fases líquido-cristalinas são alcançadas em concentrações mais altas de surfactante (muito acima da cmc) e são caracterizadas por possuírem propriedades físicas de estruturas cristalinas e de fluidos. Estas fases se apresentam altamente ordenadas em pelo menos uma direção, e devido a este fato, apresentam padrões relativamente definidos de difração de raios X e de birrefringência óptica. Nas demais orientações, as fases se comportam de maneira similar a um fluido não estruturado.

Os cristais-líquidos conseguidos em soluções de surfactante são normalmente liotrópicos, ou seja, sua estrutura é determinada por interações específicas entre as moléculas de surfactante e o solvente, logo, as características do sistema são altamente dependentes da natureza e da quantidade de solvente presente. As quatro fases líquido-cristalinas conseguidas em soluções de surfactante são: fase lamelar, fase hexagonal (normal e invertida) e a fase cúbica. Destas quatro fases, a fase cúbica é a mais difícil de se definir e detectar.

Uma fase de especial interesse dentro do contexto deste trabalho é a fase hexagonal. Ela se apresenta como uma fase fluida de alta viscosidade composta de um arranjo de cilindros de tamanho teoricamente ilimitado na direção axial. Em água, a cabeça hidrofílica fica voltada para a superfície do cilindro. Este sistema vem sendo usado como molde para a produção de filmes eletrodepositados com poros produzidos pelo arranjo ordenado dos cilindros [4].

1.1.4 - Eletroquímica em colóides de associação

O primeiro uso de surfactantes em eletroquímica foi como supressor de máximos polarográficos [5]. Neste caso, o surfactante foi empregado em concentração muito baixa, abaixo da sua cmc. O primeiro uso de soluções de surfactante em concentrações mais altas foi em 1952, onde o papel do surfactante foi o de solubilizar compostos orgânicos para posterior medição eletroquímica [6].

Mais recentemente, estudos eletroquímicos envolvendo surfactantes visam aplicações como eletrocatalise homogênea e heterogênea [7], em eletrossíntese [8], na destruição eletroquímica de compostos orgânicos [9], na determinação de

cmc [10, 11], no cálculo de coeficientes de difusão micelares [3, 12-15] e na deposição de filmes [16], em especial de filmes mesoporosos [4].

1.2 - Eletrodos modificados

Os estudos envolvendo eletrodos modificados consistem em área de grande interesse em eletroanálise, merecendo uma série de revisões na literatura [17-23]. A modificação de eletrodos é caracterizada pela alteração proposital da superfície de contato com a solução eletródica, resultando em um dispositivo com propriedades distintas daquelas inerentes ao eletrodo polido (não modificado) [21, 24].

Em geral, as propriedades especiais conseguidas com a modificação de eletrodos dizem respeito ao aumento da estabilidade ou à promoção da transferência eletrônica entre o agente modificador e um determinado substrato durante o processo eletrolítico, ou ainda à propriedades de troca iônica.

O aumento da estabilidade é conseguido pela proteção da superfície eletródica contra a passivação. Um exemplo de uma medida preventiva é a alteração dos mecanismos eletrolíticos de modo a eliminar a formação de intermediários ou de produtos que possam se adsorver na superfície eletródica [25, 26]; outra medida muito comum é o controle da porosidade do depósito no eletrodo e deste modo pode-se bloquear a adsorção de moléculas grandes na superfície do sensor [27].

No tocante à transferência de carga, o agente modificador pode atuar como um mediador químico para determinados substratos, facilitando ou tornando possível sua reação no eletrodo. Um caso especial trata da deposição de filmes de óxido de molibdênio em superfícies de carbono vítreo a partir de soluções de Mo(VI) em meio ácido. Tem sido demonstrado que estes filmes podem atuar favoravelmente na promoção da troca eletrônica entre o eletrodo e substratos oxigenados não sensíveis ao eletrodo polido [28-30].

Certos eletrodos modificados possuem propriedades de troca iônica, permitindo determinações análogas às aquelas conseguidas com a técnica

voltamétrica de redissolução adsortiva [31, 32]. Todavia, como a etapa de pré-concentração não requer eletrólise, o analito não precisa fazer parte de um par reversível, ou quasi-reversível.

Recentemente, eletrodos modificados com filmes nanoestruturados ou mesoporosos vêm sendo produzidos a partir de soluções contendo surfactantes em altas concentrações [4]. Diz-se que um material é mesoporoso quando apresenta poros da ordem de 3 a 30 nm [33] homoganeamente distribuídos na superfície. Em soluções concentradas de surfactante, fases líquido-cristalinas podem ser alcançadas. Estas são caracterizadas por se apresentarem altamente organizadas como num sólido cristalino em pelo menos uma orientação, e nas demais orientações se comportam como líquidos não-estruturados. Uma fase líquido-cristalina de especial interesse para a obtenção de filmes mesoporosos é a chamada fase hexagonal. Esta fase se apresenta como um fluido de alta viscosidade onde as moléculas de surfactante se arranjam de maneira a formar cilindros de tamanho ilimitado na direção axial e estes são os moldes ideais para a obtenção do filme desejado, conforme exemplificado na Figura 6. Eletrodos mesoporosos de platina podem ser produzidos usando esta metodologia [4] e estes apresentam características mais favoráveis na quantificação de H_2O_2 comparando-se com eletrodos convencionais de platina [34].

Figura 6 – Papel do surfactante como molde para a obtenção de filmes mesoporosos:

A) Orientação dos agregados de moléculas de surfactante na superfície do eletrodo;

B) Deposição do filme no eletrodo;

C) Filme mesoporoso na superfície do eletrodo: após a lavagem em água restam os mesoporos no respectivo lugar onde antes se encontravam os agregados moleculares de surfactante

1.3 - Sobre os óxidos de molibdênio

Os óxidos de metais de transição têm recebido uma especial atenção devido às suas interessantes características elétricas, ópticas e eletrocromicas. O eletrocromismo do WO_3 , do MoO_3 e de seus hidratos tem sido amplamente investigado [35] para emprego em dispositivos opticamente ativos como “smart windows” e displays coloridos [36-39]. O óxido de molibdênio é um material muito interessante, pois apresenta aplicações em catálise [40], como catodo em baterias de lítio [41], e em dispositivos eletrocromicos [42, 43].

Em geral, os óxidos de molibdênio são preparados por deposição química na fase de vapor [44], por evaporação em vácuo [44], por sputtering [44], por processo sol-gel [45], pela oxidação do Mo metálico [46] e, mais recentemente por eletrodeposição [28, 30]. Entre estes métodos, a técnica de eletrodeposição é provavelmente a mais econômica e conveniente para a produção de filmes finos e uniformes.

Muitos grupos de pesquisa obtiveram por eletrodeposição um filme com centros não-estequiométricos de Mo(VI,V) , caracterizado pela cor azul escura, se

tratando de óxidos hidrogenados (bronzes) de molibdênio (H_xMoO_3 , $0 < x < 1$) e óxidos de molibdênio com menor estado de oxidação (MoO_{3-y} , $0 < y < 3$). Alguns grupos reportam a obtenção por via química de bronzes de molibdênio com outras colorações além do azul como vermelho, verde e violeta. A diferença entre as cores está intimamente ligada com a quantidade de prótons ou de cátions de metais alcalinos presente no material [47-49].

Nosso grupo de pesquisa vem imobilizando filmes finos de óxidos de molibdênio em superfícies eletródicas de carbono vítreo. O filme gerado consiste em camadas sobrepostas de um material não condutor. Quando o eletrodo modificado é polarizado em potenciais suficientemente negativos, o filme se torna altamente condutor devido a mudanças estruturais, fazendo com que prótons (ou outros cátions) se incorporem no sólido para efeito de compensação de carga [50]. Devido à alta reatividade do material reduzido através da hidrogenação ou processos de transferência de oxigênio, o eletrodo modificado apresenta propriedade eletrocatalítica perante a redução de substratos oxigenados como clorato [30], bromato [51] e iodato [28]. Recentemente, verificou-se que o filme de óxido de molibdênio eletrodepositado é poroso e possui a característica de aprisionar moléculas de óxido nítrico (NO) e de NO_2 [50, 52]. Suspeita-se que haja algum tipo de interação química entre o óxido nítrico e o filme, e que esta interação tenha parte importante no aumento da corrente observado quando o substrato é oxidado anodicamente no eletrodo modificado.

1.4 - Microeletrodos

A utilização de microeletrodos tem promovido uma ampliação expressiva dos limites experimentais nas diversas áreas da eletroquímica e da eletroanalítica. Este tipo de eletrodo tem se tornado uma ferramenta decisiva devido às suas propriedades peculiares como:

- Alta eficiência no transporte de massa, que é consequência da difusão radial de material, possibilitando o estudo de reações eletródicas rápidas sob condições de estado estacionário;

- Baixa queda ôhmica, devido à baixa intensidade de corrente fornecida pelos microeletrodos, o que possibilita a execução de estudos eletroquímicos em meios com condutividade elétrica reduzida;
- Elevada relação corrente faradaica/corrente capacitiva, tornando possível o estudo de reações eletródicas rápidas, ou seja, em altas velocidades de varredura.

Os microeletrodos podem ser construídos com várias formas geométricas: discos, cilindros, hemisferas, bandas, anéis e arranjos especiais contendo duas ou mais destas unidades combinadas [53].

A corrente faradaica medida experimentalmente depende do modo como ocorre o transporte de massa, pois com a eletrólise aparece um gradiente de concentração entre o eletrodo e a solução. O modo predominante de transporte de massa para a superfície de um microeletrodo é a difusão esférica. Deste modo, em condições de estado estacionário, a corrente de difusão é dada por [54]:

$$I = 4nFDc_r$$

Onde:

I_L = corrente limite (A)

n = número de elétrons transferidos

F = constante de Faraday (C/mol)

D = coeficiente de difusão (cm²/s)

r = raio do microeletrodo (cm)

A modificação de superfícies de microeletrodos com materiais mesoporosos pode aliar o elevado transporte de massa ao aumento da área útil do eletrodo [4, 53]

1.5 - Uso de métodos eletroquímicos em soluções micelares

Recentemente, o estudo de sistemas micelares por técnicas eletroquímicas variadas se tornou possível com o uso de sondas eletroativas. Estas sondas devem ter como características: *i.* a grande afinidade pela micela e a pequena afinidade pela solução aquosa, ou seja, serem pouco solúveis em água; *ii.* seu tamanho deve ser compatível com as dimensões do interior da micela, para não causar distorções na estrutura micelar. Alguns destes estudos estão voltados para a determinação de concentração micelar crítica (cmc) [10, 11] ou do coeficiente de partição da sonda eletroativa entre a fase micro-heterogênea (interior das micelas) e a solução aquosa [3]. Embora existam poucos casos reportados na literatura, nota-se que a análise cuidadosa de dados voltamétricos obtidos em estudos de sistemas micelares podem levar a informações sobre o tamanho do agregado micelar (raio hidrodinâmico (R_h^0)) e também sobre a interação intermicelar a partir do cálculo do parâmetro de interação (k_D) [14, 15].

É bem sabido que a estrutura micelar e as interações intermicelares são criticamente dependentes de muitas variáveis como: natureza do surfactante e sua concentração, natureza do eletrólito suporte e sua concentração, aditivos, temperatura e condições de cisalhamento [2]. Geralmente assume-se que, em estudos voltamétricos de sistemas micelares, a interação intermicelar não afeta o comportamento eletroquímico da sonda; porém, estudos eletroquímicos demonstram que este fato nem sempre ocorre [14, 15]. Mesmo em concentrações muito próximas à cmc, as micelas interagem fortemente entre si (Figura 7). Em consequência deste fato, o coeficiente de difusão micelar medido é menor do que aquele que seria observado em diluição infinita. Para contornar este problema, é preciso medir o coeficiente de difusão micelar em diferentes concentrações de surfactante e aplicar a teoria de interação linear, mostrada na equação 1,

$$D_s = D_s^0 [1 - k_D(C_s - cmc)] \quad (1)$$

onde D_s representa o coeficiente de difusão micelar medido; D_s^0 é o coeficiente de difusão micelar na ausência de interação (ou seja, na cmc $D_s = D_s^0$); C_s é a concentração do surfactante; e cmc é a concentração micelar crítica.

Figura 7 – Modelo mostrando como a interação intermicelar afeta a difusão das micelas

Com o valor de D_s^0 , pode-se calcular o raio hidrodinâmico micelar (R_h^0) a partir da relação Stokes-Einstein (Equação 2) [1].

$$D_s^0 = k_b T / 6\pi\eta_0 R_h^0 \quad (2)$$

onde k_b é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e η_0 é a viscosidade da solução à diluição infinita.

A utilização de métodos eletroquímicos para o estudo da difusão micelar apresenta vantagens frente às outras técnicas empregadas como espalhamento de luz, por exemplo. Com a maioria das técnicas tradicionais, obtém-se o chamado coeficiente de difusão micelar em tempos curtos, em que se mede esta grandeza sob a influência de um gradiente de concentração micelar localizado. Com o uso de técnicas eletroquímicas, consegue-se avaliar o coeficiente de difusão em tempos longos, em situações onde não se cria um gradiente de concentração micelar na superfície do eletrodo, podendo assim se avaliar o efeito das interações intermicelares.

2 – Objetivos

- Obtenção de filmes mesoporosos de óxidos de molibdênio em superfícies de carbono vítreo por meio da deposição eletroquímica de Mo(VI) em meio ácido, na presença de surfactantes apropriados.
- Verificar o comportamento destes dispositivos frente à redução catódica de íons iodato para posterior comparação com eletrodos modificados em soluções homogêneas (na ausência de agregados micelares).
- Empregar microeletrodos em estudos voltamétricos com a finalidade de avaliar propriedades estruturais em soluções micelares.

3 – Parte experimental

3.1 - Reagentes e Soluções

As soluções de molibdato de sódio (Merck), sulfato de sódio (Merck) e iodato de potássio (Baker) foram preparadas a partir da dissolução dos sais em água desionizada e seus valores de pH foram corrigidos utilizando-se solução de ácido sulfúrico (Merck) previamente preparada. Quantidades apropriadas Triton X-100 ® (Sigma) ou Brij 56 ® (Sigma) eram adicionadas às soluções de molibdato de sódio na tentativa de se depositar filmes mesoporosos. Para que o surfactante Brij 56 se misturasse com a solução aquosa foi necessário aquecimento brando utilizando um bico de Bunsen, tela de amianto e agitação constante com um bastão de vidro.

Nos estudos envolvendo a determinação do íon H^+ em soluções concentradas de Triton X-100, utilizou-se solução padronizada de ácido sulfúrico (1,246 M) para adição de quantidades conhecidas de H^+ . As soluções de SDS (dodecil sulfato de sódio – Sigma) e Methocel ® (hidroxipropil metilcelulose – Dow) foram preparadas pela dissolução dos sólidos.

Nos estudos envolvendo a determinação dos coeficientes de difusão micelar do CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio – Sigma). As soluções do surfactante foram preparadas dissolvendo-se a quantidade desejada do sólido em água e o ferroceno (Kodak) era dissolvido nestas soluções sob agitação magnética em 24 horas.

Todas as soluções foram preparadas em água desionizada (sistema Nanopure da Barnstead).

3.2 - *Aparelhagem*

3.2.1 - *Equipamentos*

Os estudos envolvendo a deposição de filmes de óxidos de molibdênio e a quantificação de H^+ em soluções concentradas de Triton X-100 foram desenvolvidos utilizando-se o potenciostato PAR 273 A da EG & G. Nos estudos sobre a determinação do coeficiente de difusão micelar do CTAB empregou-se o potenciostato PGSTAT 30 da Autolab.

Para o registro dos voltamogramas foi utilizada célula eletroquímica convencional com sistema de 3 eletrodos.

Quando necessário, o acerto dos valores de pH nas soluções era feito utilizando-se soluções de H_2SO_4 1,0 M e NaOH 1,0 M. Os valores de pH eram lidos em pHmetro 713 de Metrohm.

As medidas de viscosidade foram feitas usando Reômetro programável modelo DV – III da Brookfield com o grau de confiança sempre maior que 94 % em todas as medidas de viscosidade.

A análise dos filmes de óxido de molibdênio por retro-espalhamento RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) foi feita em equipamento composto por um acelerador eletrostático tipo Pelletron-tandem ao qual se encontram acopladas duas câmaras de alto vácuo, uma para PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) e outra para RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry). Para o cálculo e a simulação dos espectros de RBS, utilizou-se o programa RUMP (DooLittle, 1985). Os experimentos foram realizados no LAMFI-USP (Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos) localizado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Os experimentos de microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electronic Microscopy – SEM) foram executados em microscópio da marca Cambridge modelo Stereoscan 440 e os espectros de EDS (espectrometria de energia dispersiva) da superfície visualizada no microscópio foram executados em

equipamento da marca Oxford modelo WDX 600 no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Os espectros Raman foram obtidos usando o aparelho Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000, equipado com detector multicanal CCD resfriado com Peltier. A radiação excitante foi a linha em 514,5 nm de um laser de Ar^+ (Omnichrome modelo S43R-AP-A01).

Os espectros de reflectância foram obtidos usando um espectrofotômetro dotado de fibra óptica da Guided Wave modelo 260.

3.2.2 - Eletrodos

Eletrodos: foram utilizados eletrodos de disco de carbono vítreo ($r = 1 \text{ mm}$) nos estudos envolvendo a deposição de filmes de óxido de molibdênio.

Microeletrodos: foi utilizado microeletrodo de disco de fibra de carbono ($r = 8 \mu\text{m}$) nos experimentos envolvendo a geração de filmes de óxido de molibdênio. Microeletrodos de disco de platina de diversos raios foram utilizados em estudos referentes à determinação de H^+ livre em meio contendo surfactante e na determinação de coeficientes de difusão micelares. Estes microeletrodos foram fabricados ora imobilizando-se a microfibras de carbono em uma ponteira de micropipeta usando resina epóxi, ora envolvendo a microfibras de Pt (GoodFellow) em vidro usando uma pipeta de Pasteur e um bico de Bunsen [54].

Eletrodo de referência: foi utilizado um referencial Ag / AgCl saturado produzido pela eletrodeposição de AgCl em um fio de Ag . Este foi acondicionado em uma ponteira de micropipeta contendo solução saturada de NaCl . O contato elétrico do eletrodo com a solução externa foi feito usando-se um pedaço de separador de bateria [55].

Eletrodo auxiliar: consistiu em um fio de platina imobilizado em tubo de vidro.

4 – Resultados e Discussão

4.1 - Verificação do funcionamento dos eletrodos de trabalho

Antes de qualquer experimento, o eletrodo de trabalho era testado em solução de $K_3Fe(CN)_6$ em KCl 0,1 M, pois o comportamento eletroquímico desta espécie eletroativa é bem conhecido [30]. Para exemplificar, o comportamento típico de um eletrodo de dimensões convencionais (Figura 8) e de um microeletrodo (Figura 9) são mostrados, em experimentos envolvendo a técnica de voltametria cíclica. Com a utilização de microeletrodos, nota-se que o sinal de corrente para uma mesma solução é menor (devido à menor área superficial disponível) e que condições de corrente de estado estacionário são atingidas (devido à melhoria no transporte de massa decorrente da difusão radial).

Quando os eletrodos não funcionavam conforme descrito anteriormente, estes eram polidos com pó de alumina (ou lixas apropriadas, se necessário) até que o comportamento típico fosse observado.

Figura 8 – Voltamograma cíclico obtido em solução de $K_3Fe(CN)_6$ 5 mM em KCl 0,1 M utilizando-se eletrodo de carbono vítreo (1 mm).
 $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

Figura 9 – Voltamograma cíclico obtido em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 5 mM em KCl 0,1 M utilizando-se microeletrodo de platina ($10\mu m$).

4.2 - Geração de filmes de óxido de molibdênio em meio aquoso

Estudos preliminares envolvendo a geração de filmes de óxidos de molibdênio em meio aquoso se fizeram necessários para evidenciar o efeito electrocatalítico do filme [28], que é ilustrado na Figura 10.

O filme de óxido de molibdênio foi obtido executando-se 10 ciclos de potencial (+0,2 a -0,8 V) em solução de Mo(VI) 1mM em Na_2SO_4 0,1M pH 3,0 (Figura 11). Nota-se o aumento progressivo no sinal de corrente, fato que demonstra a imobilização do material eletroativo no eletrodo.

Para a verificação da estabilidade química e física do filme gerado, 10 ciclos de potencial foram executados em solução contendo eletrólito suporte (Na_2SO_4 0,1 M pH 3,0) (Figura 12). Os 10 ciclos obtidos praticamente se sobrepõem, mostrando que o filme obtido é estável na superfície eletródica.

O papel catalítico do filme foi observado frente à redução do iodato (solução de KIO_3 5mM pH 2,5), uma vez que este substrato não é eletroativo no eletrodo polido, mas apresenta sinal de corrente inerente ao processo eletródico quando se trabalha com o eletrodo modificado (Figura 13). Neste caso, espécies reduzidas

de Mo presentes no filme reagem quimicamente com o iodato da solução gerando iodeto e Mo(VI), e este último é regenerado à sua forma reduzida via eletroquímica (Figura 10).

Figura 10 – Esquema do ciclo catalítico do filme de óxido de molibdênio frente à redução de íons iodato [56].

Os resultados obtidos concordam com aqueles apresentados na literatura [28, 30]. Experimentos acerca da obtenção do filme, da verificação de sua estabilidade e da eletrocatalise da redução de íons iodato utilizando-se microeletrodos de fibra de carbono são mostrados na Figuras 14, 15 e 16, respectivamente. Os resultados demonstraram que o filme imobilizado em microeletrodos se comporta de maneira similar ao filme depositado em eletrodos convencionais. Notou-se grande diferença nos valores dos sinais de corrente, devido à menor área disponível. Porém, o ganho de corrente (sinal de corrente de redução do iodato / sinal de corrente do filme em eletrólito suporte) é maior quando se trabalha com eletrodo convencional. Isto acontece pois a espécie eletroquimicamente gerada no microeletrodo (espécie reduzida de óxido de molibdênio) é removida mais facilmente do eletrodo, devido à difusão radial, ao reagir quimicamente com o iodato, diminuindo a contribuição catalítica.

Figura 11 – Geração do filme do óxido de molibdênio em eletrodo de carbono vítreo ($r = 1 \text{ mm}$) a partir de solução de Mo(VI) 1 mM em Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ $\text{pH } 3,0$.

$\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$
10 ciclos

Figura 12 – Verificação da estabilidade do filme gerado em eletrólito suporte (Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ $\text{pH } 3,0$)

eletrodo de carbono vítreo ($r = 1 \text{ mm}$)
 $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$
10 ciclos

Figura 13 – Comparação entre os sinais obtidos com o eletrodo polido e o eletrodo modificado frente à redução de iodato 5 mM ; Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ $\text{pH } 2,5$

eletrodo de carbono vítreo ($r = 1 \text{ mm}$)
 $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$

Figura 14 – Geração do filme do óxido de molibdênio em microeletrodo de fibra de carbono ($r = 8 \mu\text{m}$) a partir de solução de Mo(VI) 1 mM em Na_2SO_4 0,1 M pH 3,0.

$\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$

10 ciclos (são apresentados o 1º e o 10º ciclos)

Figura 15 – Verificação da estabilidade do filme gerado em eletrólito suporte (Na_2SO_4 0,1 M pH 3,0)

microeletrodo de fibra de carbono ($r = 8 \mu\text{m}$)

$\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$

10 ciclos (são apresentados o 1º e o 10º ciclos)

Figura 16 – Comparação entre os sinais obtidos com o eletrodo polido e o eletrodo modificado frente à redução de iodato 1 mM; Na_2SO_4 0,1 M pH 2,5

microeletrodo de fibra de carbono ($r = 8 \mu\text{m}$)

$\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$

4.2.1 - Geração de filme de óxidos de molibdênio variando-se a $[Mo(VI)]$ e o pH

4.2.1.1 - Geração de filmes de óxido de molibdênio em duas concentrações diferentes de Mo(VI)

Estudos sobre a deposição de filmes em diferentes condições de pH e de concentração de Mo(VI) foram feitos a fim de se avaliar a influência destes parâmetros sobre as características do filme eletrodepositado.

Quando se trabalha com solução contendo Mo(VI) 1mM em pH 3,0, o comportamento do filme é bem conhecido [30]. O filme depositado, após dez ciclos de potencial, se apresenta firmemente ancorado na superfície eletródica (Figura 17) e possui cor azulada intensa [30, 38] (Figura 18).

Figura 17 – Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de Na_2SO_4 50 mM pH 3,0 utilizando-se eletrodo modificado a partir de solução de Mo(VI) 1 mM (pH 3,0). São mostrados o 1º e o 10º ciclos.

Figura 18 – Foto de superfície de carbono vítreo modificada pela deposição eletroquímica de óxidos de molibdênio usando solução de Mo(VI) 1 mM (pH 3,0).

Filmes com esta coloração são bastante conhecidos e são objetos de estudo em diversas áreas da química, como no desenvolvimento de dispositivos eletrocromáticos [35] e de sensores eletrocatalíticos [28, 50, 52].

Ao se modificar a superfície eletródica usando solução de Mo(VI) 10 mM em pH 3,0 foi obtido um filme com comportamento eletroquímico bastante similar àquele gerado em solução de Mo(VI) 1 mM (Figura 19). Todavia, o filme obtido apresentou coloração amarelada (Figura 20). Filmes eletrodepositados com esta coloração não apresentam registros na literatura.

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de Na_2SO_4 50 mM pH 3,0 utilizando-se eletrodo modificado a partir de solução de Mo(VI) 10 mM (pH 3,0).

Figura 20 – Foto de superfície de carbono vítreo modificada pela deposição eletroquímica de óxidos de molibdênio usando solução de Mo(VI) 10 mM (pH 3,0).

A diferença nas cores dos filmes obtidos em diferentes concentrações de Mo(VI) pode ser atribuída à grande diferença na concentração entre as duas soluções geradoras, o que pode acarretar na obtenção de filmes diferentes. Sabe-se que as espécies de Mo(VI) presentes em cada uma das soluções geradoras são diferentes: a espécie predominante em solução 1mM de Mo(VI) em pH 3,0 é $\text{Mo}(\text{OH})_6$ (80% das espécies de Mo(VI)). Em solução 10mM, na mesma condição de pH, a espécie majoritária é $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$, contribuindo com cerca de 30% das

espécies de Mo(VI) presentes, e algumas espécies como $\text{Mo}_5\text{O}_{26}^{4-}$, HMo_2O_7^- e o próprio $\text{Mo}(\text{OH})_6$ contribuem com cerca de 20% cada [57]. Os experimentos mostrados a seguir foram efetuados na tentativa de esclarecer se estes filmes são morfologicamente diferentes.

4.2.1.2 - Análise dos filmes gerados em diferentes concentrações de Mo(VI) por técnicas espectroscópicas

Inicialmente, foram registrados espectros de reflectância da superfície eletródica (Figura 21). Nota-se que no espectro do eletrodo modificado em solução 1 mM de Mo(VI) existe uma banda ao redor de 480 nm, correspondente à reflexão da cor azul, enquanto que no espectro do filme amarelo (obtido em solução de Mo(VI) 10 mM) aparece uma banda bem larga que invade o infravermelho próximo. A diferença entre estes dois espectros é uma evidência sobre a diferença estrutural entre os dois filmes, mas poucas informações estruturais podem ser retiradas analisando-se os dois espectros.

Figura 21 – Espectros de reflectância de filmes de óxidos de molibdênio eletrodepositados em carbono vítreo a partir de soluções contendo:

(—) Mo(VI) 1mM (pH 3,0) e
(—) Mo(VI) 10mM (pH 3,0).

Para reforçar as inferências sobre as possíveis particularidades estruturais dos filmes, foram obtidos espectros Raman dos filmes eletrodepositados em superfície de carbono (Figura 22).

O efeito Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide em uma molécula. Embora, como resultado, a molécula possa passar de um estado vibracional para o outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção de radiação no infravermelho.

No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da radiação, diferentemente do infravermelho onde se considera a variação do momento de dipolo intrínseco com a vibração [58].

Figura 22 – Espectros Raman de filmes de óxidos de molibdênio eletrodepositados em carbono vítreo a partir de soluções contendo:

(—) Mo(VI) 1mmol.L⁻¹ (pH 3,0)
(—) Mo(VI) 10mmol.L⁻¹ (pH 3,0).

$\lambda = 514,5 \text{ nm}$

Os espectros Raman se apresentam similares, porém, se nota a existência de uma banda em 286 cm⁻¹ no filme obtido em solução 1mM de Mo(VI) (azul) a qual não aparece no espectro obtido para o outro filme obtido. É atribuída à essa banda a vibração do modo “wagging” do grupamento O=Mo=O [59]. Porém, maiores estudos são necessários para que se demonstre há existência de diferença estrutural entre os filmes em função da presença ou ausência desta banda. As demais bandas apresentadas são comuns aos dois espectros e são relatadas na literatura [59, 60].

Com a finalidade de se verificar diferença nos estados de oxidação do átomo de molibdênio nos filmes, foram feitos experimentos utilizando a técnica espectroscópica de retro-espalhamento RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy). Esta é uma técnica de análise de superfícies que se fundamenta na incidência de um plasma focalizado com energia suficiente para a remoção dos elétrons presentes na superfície analisada. A energia destes elétrons, os quais são captados em um anteparo, indica o átomo do qual eles foram arrancados [61]. Os dados obtidos são mostrados na Tabela 1, e na Figura 23 apresenta-se um espectro típico de RBS. Nos filmes analisados foram detectadas grandes quantidades de Mo e O, o que já era esperado por se tratarem de filmes de óxidos deste metal. Foram também detectadas pequenas quantidades de S e Na, provenientes do eletrólito suporte.

Tabela 1 - Dados obtidos da análise por RBS de superfícies dos filmes produzidos por eletrodeposição [56, 62].

Solução geradora	Nº de ciclos	O (átomos cm ⁻²)	Mo (átomos cm ⁻²)	N _{ox} médio Mo
Mo 1 mM (pH 3,0)	100	5,07.10 ¹⁷	1,71.10 ¹⁷	5,82
Mo 10 mM (pH 3,0)	10	4,15.10 ¹⁷	1,42.10 ¹⁷	5,16
Mo 1mM (pH 3,0)	60	6,36.10 ¹⁷	2,29.10 ¹⁷	5,56

O filme de molibdênio produzido por 10 ciclos de potencial em solução de Mo(VI) 1 mM pH 3,0 não foi analisado pois este era muito fino, impossibilitando a obtenção de resultados com grau razoável de precisão.

Os dados da Tabela 1 indicam que existe uma diferença significativa no número de oxidação médio do Mo entre os filmes produzidos a partir de soluções de 1 mM e de 10 mM de Mo(VI). Este fato somado com os resultados descritos anteriormente reforça o fato de que se consegue produzir filmes de óxido de

molibdênio com diferenças estruturais, variando-se apenas a concentração de Mo(VI) na solução geradora.

Figura 23 – Análise por RBS do filme de óxido de molibdênio produzido por 100 ciclos sucessivos de potencial em solução de Mo(VI) 1,0 mM em Na₂SO₄ 50 mM pH 3,0.

4.2.1.3 - Visualização da superfície do eletrodo por microscopia eletrônica de varredura

Para se visualizar a superfície dos eletrodos modificados em diferentes concentrações de Mo(VI) foi utilizada a técnica microscópica eletrônica de varredura.

As Figuras 24 e 25 consistem em microfotografias da superfície eletródica modificada por óxidos de molibdênio a partir de soluções precursoras nas quais se variou a concentração do íon metálico.

Figura 24 – Fotomicrografia da superfície eletródica modificada com filme de óxido de molibdênio produzido a partir de solução de Mo(VI) 1 mM pH 3,0.

Figura 25 – Fotomicrografia da superfície eletródica modificada com filme de óxido de molibdênio produzido a partir de solução de Mo(VI) 10 mM pH 3,0.

A análise das microfotografias sugere que o filme obtido em solução de Mo(VI) 1mM pH 3,0 (filme azul) se apresentou homogeneamente distribuído, enquanto que utilizando-se solução de Mo(VI) 10mM pH 3,0 (filme amarelo) obtém-se um filme trincado. Contudo, filmes produzidos em soluções mais concentradas de Mo(VI) são mais espessos do que aqueles produzidos em soluções mais diluídas. Desta forma, as rachaduras devem estar relacionadas com a perda de água em filmes de maior espessura [38].

Os espectros de EDS obtidos destas superfícies mostram que ambos os filmes possuem cerca de 73,4% de O e 26,0 % de Mo. Porém a quantidade de Na presente no filme azul foi de 0,03% enquanto que no filme amarelo foi 0,22%. Com esta técnica espectroscópica não se consegue avaliar a quantidade de H^+ presentes nos filmes produzidos. Sabe-se que bronzes de molibdênio (H_xMoO_3) sintetizados quimicamente mostram diferentes colorações dependendo da quantidade de prótons [49, 50]. Apesar de nenhum destes bronzes apresentar coloração amarelada, a diferença na coloração entre os filmes produzidos em

diferentes concentrações de Mo(VI) pode estar relacionada com a diferença na quantidade de prótons entre os dois filmes produzidos (ou com a relação da quantidade de H^+ e Na^+ , pois o metal alcalino está presente em concentração significativa nas soluções envolvidas nos estudos).

4.2.1.4 - Estudo comparativo da geração de filme em diferentes condições de pH e de [Mo(VI)]

Estudos voltamétricos referentes à obtenção de filmes variando-se a concentração de Mo(VI) e pH foram efetuados a fim de se verificar se filmes produzidos a partir de diferentes soluções geradoras apresentam diferentes propriedades eletrocatalíticas no que diz respeito ao processo de redução do iodato. A eficiência eletrocatalítica é medida a partir da relação do sinal de corrente do filme na presença de iodato com o sinal de corrente do filme do filme em eletrólito suporte ($I_{FILME+IODATO}/I_{FILME}$). Alguns resultados são mostrados a seguir (Figuras 26 a 28) e uma comparação dos experimentos realizados é mostrado (Tabela 2).

Figura 26 – Verificação da eficiência catalítica do filme:

- Modificação (Mo(VI) 0,1mM / pH 2,0)
- Estabilidade (Na_2SO_4 pH 3,0)
- Sinal catalítico (IO_3^- 1mM pH 2,5)

Relação $I_{FILME+IODATO}/I_{FILME} = 18,2$

Figura 27 – Verificação da eficiência catalítica do filme:

- Modificação (Mo(VI) 10 mM / pH 3,0)
- Estabilidade (Na_2SO_4 pH 3,0)
- Sinal catalítico (IO_3^- 1mM pH 2,5)

Relação $I_{\text{FILME}+\text{IODATO}}/I_{\text{FILME}} = 2,8$

Figura 28 – Verificação da eficiência catalítica do filme:

- Modificação (Mo(VI) 100 mM / pH 3,0)
- Estabilidade (Na_2SO_4 pH 3,0)
- Sinal catalítico (IO_3^- 1mM pH 2,5)

Relação $I_{\text{FILME}+\text{IODATO}}/I_{\text{FILME}} = 2,3$

Tabela 2 – Comparação da relação $I_{\text{FILME+IODATO}}/I_{\text{FILME}}$ para filmes de óxido de molibdênio gerados a partir de diferentes soluções geradoras.

Solução geradora	Nº de ciclos	$I_{\text{FILME+IODATO}}/I_{\text{FILME}}$
Mo(VI) 1,0 mM / pH 1,0	10	9,8
Mo(VI) 1,0 mM / pH 2,0	10	4,9
Mo(VI) 1,0 mM / pH 3,0	10	3,4
Mo(VI) 1,0 mM / pH 4,0	10	7,8
Mo(VI) 10,0 mM / pH 1,0	10	2,6
Mo(VI) 10,0 mM / pH 3,0	10	2,7
Mo(VI) 100 mM / pH 3,0	10	2,3
Mo(VI) 0,1 mM / pH 3,0	10	3,8
Mo(VI) 0,1 mM / pH 2,5	10	10,2
Mo(VI) 0,1 mM / pH 2,0	10	18,2
Mo(VI) 0,1 mM / pH 2,0	30	19,0

Pode ser notado que se consegue produzir filmes com diferentes propriedades eletrocatalíticas variando-se o pH e a concentração de Mo(VI) da solução geradora. Verificou-se também a obtenção de filme com características mais interessantes no ponto de vista de eletrocatalise trabalhando-se em meio de baixa concentração de Mo(VI) e baixo pH (Mo(VI) 0,1 mM / pH 2,0), conforme apresenta em destaque a Tabela 2. Este filme apresenta baixo sinal de corrente quando submetido a ciclagens de potencial em eletrólito suporte e apresenta um aumento de cerca de 18 vezes no sinal na presença de 1mM de iodato. Considerando-se que o aumento do número de ciclos não resultou em aumento significativo da eficiência eletrocatalítica frente à redução catódica do iodato, descartou-se a possibilidade de a espessura do filme ser o fator determinante da diferença do comportamento entre os filmes. Portanto, acredita-se que esta diferença se deva primordialmente à natureza do precursor de Mo(VI) presente na solução geradora.

4.2.2 - Geração de filmes de óxido de molibdênio em meio contendo surfactantes.

4.2.2.1 - Geração de filmes de óxido de molibdênio em meio contendo Triton X-100

Numa primeira tentativa, usou-se o surfactante Triton X-100 para a obtenção do filme mesoporoso. Para a deposição do filme, foram executados 10 ciclos de potencial e trabalhou-se com soluções de Mo(VI) 1mM em Na₂SO₄ 0,1M pH 3,0 contendo Triton X-100 na proporção de 50% em massa. Após a deposição neste meio reacional, o eletrodo era lavado e a estabilidade do filme era verificada em solução sem o surfactante (Na₂SO₄ 0,1 M pH 3,0). Em seguida, como descrito anteriormente, experimentos envolvendo o ânion iodato eram executados. Empregou-se este sistema químico (redução do iodato eletrocatalisada na superfície modificada por filmes de óxidos de molibdênio) como modelo para a verificação de eventuais ganhos de sensibilidade em função da deposição de estruturas mesoporosas na presença de surfactante.

A análise da Figura 29 A permite a verificação da diminuição do sinal de corrente tanto para a geração do filme quanto para a redução de iodato quando se comparam os resultados obtidos em meio contendo Triton X-100 com aqueles obtidos em meio aquoso, o que pode ser justificado pela menor quantidade de filme depositado devido à alta viscosidade apresentada pela solução contendo Triton X-100 (Figura 29 A).

Experimentos envolvendo uma outra amostra de Triton X-100 levaram a resultados diferentes (Figura 29). Suspeitou-se da concentração de H⁺, pois este é um fator de extrema importância para a geração do filme. Sendo assim, estudos para avaliar a acidez das duas amostras de Triton X-100 foram iniciados empregando-se método eletroquímico e estes estão relatados na seção 4.3.

Em virtude do sistema Triton X-100 + água não formar fases líquido-cristalinas (seção 3.2.2.4) e, tendo em vista que estas são essenciais para a

deposição de filmes mesoporosos, estudos posteriores se concentraram na busca de um surfactante que formasse fases líquido-cristalinas em água.

Figura 29 – Comparação dos resultados obtidos para a modificação de eletrodo de carbono vítreo ($r = 1 \text{ mm}$) em meio contendo duas amostras diferentes (A e B) de Triton X-100 50% (m/m): os voltamogramas em vermelho referem-se à geração do filme em soluções de Mo(VI) 1 mM pH 3,0 em eletrólito suporte contendo as duas amostras diferentes de Triton X-100. Em azul são mostrados os resultados referentes às respostas dos filmes em solução de iodato 1 mM, pH 2,5 contendo eletrólito suporte. Nos quatro voltamogramas foram executados 10 ciclos voltamétricos e apenas o 1º e o 10º são mostrados sendo que para a geração do filme o 1º ciclo é o de menor corrente e nos experimentos envolvendo iodato o 1º ciclo é o de maior corrente.

4.2.2.2 - Experimentos envolvendo birrefringência óptica

A birrefringência óptica é consequência do arranjo orientado das moléculas de surfactante em fases líquido-cristalinas [63] (Figura 30).

Figura 30 – Birrefringência em amostras líquido-cristalinas [64]

Trata-se de um experimento muito simples para verificar se a amostra forma ou não fase líquido-cristalina. Devem ser utilizados dois polarizadores orientados perpendicularmente de modo que a luz que atravessa o primeiro polarizador é plano-polarizada numa orientação totalmente bloqueada pelo segundo. Quando se insere uma amostra líquido-cristalina entre os dois polarizadores, a luz que foi orientada no primeiro polarizador é decomposta em duas componentes ao atravessar a amostra e quando alcança o segundo polarizador, a luz é novamente plano polarizada, só que há um atraso na recomposição entre as duas componentes. Assim, tem-se a falsa impressão que a amostra brilha. Quando a amostra é um fluido não-estruturado, o efeito não é evidenciado.

4.2.2.3 - Geração de filme de óxidos de molibdênio em solução contendo Brij 56

Prosseguindo com os estudos apresentados anteriormente, conseguiu-se depositar filme com características interessantes no que diz respeito à eletrocatalise da redução do iodato em superfícies de carbono vítreo trabalhando-se com uma mistura contendo: 38% em massa de Brij 56, 42% em massa de solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0 e 20% em massa de Na_2MoO_4 . Este filme apresenta baixo sinal de corrente quando em solução de eletrólito suporte e sinal relativamente alto para a redução do iodato, conforme mostrado na Figura 32, similarmente ao eletrodo modificado em solução de Mo(VI) $0,1 \text{ mM}$ / pH 2,0. A eficiência eletrocatalítica também é semelhante entre os dois filmes: 18,2 para Mo(VI) $0,1 \text{ mM}$ / pH 2,0 e 17,7 para modificação na presença de Brij 56.

Figura 32 - Experimentos envolvendo a obtenção de filme mesoporoso de óxido de molibdênio utilizando microeletrodo de fibra de carbono na presença de Brij 56.

— Geração do filme do óxido de molibdênio em eletrodo de carbono vítreo (1° e 10° ciclos).
 — Verificação da estabilidade do filme em solução de eletrólito suporte (1° e 10° ciclos).
 — Catalise na redução eletroquímica de íons iodato 1 mM (1° e 10° ciclos).

Porém, ao se comparar os resultados obtidos na ausência e na presença de surfactantes deve-se atentar para o fato de que as concentrações de Mo(VI) e de H^+ não são as mesmas para os dois sistemas estudados. É importante salientar que a solução geradora contendo o surfactante é muito mais viscosa do que a solução geradora sem surfactante. Deste modo, experimentos envolvendo a visualização do eletrodo modificado em meio contendo surfactante foram

executados com a finalidade de verificar se o filme obtido em meio de Brij 56 apresenta morfologia diferente daquele obtido em solução aquosa diluída.

4.2.2.4 - Visualização da superfície do eletrodo modificado em solução contendo Brij 56 por microscopia eletrônica de varredura

A microfotografia do filme produzido em meio contendo surfactante mostrou, em primeira análise, a existência de superfície homogênea (Figura 33). Porém, o espectro de EDS obtido não mostrou a presença de Mo nesta superfície (98,1% de C e 1,9% de O), indicando a possibilidade de não ter havido deposição do filme de óxidos de molibdênio. Cabe ressaltar, entretanto, que após processo de polimento do eletrodo modificado em solução de Brij 56 não se observou sinal voltamétrico trabalhando-se em solução contendo iodato. Desta forma, pode-se concluir que nestas condições experimentais deposita-se filme com pequena espessura (uma vez que o eletrodo responde ao iodato) mas a quantidade de material na superfície é muito pequena e não é detectada pela técnica utilizada.

Figura 33 – Fotomicrografia da superfície eletródica modificada com filme de óxido de molibdênio produzido a partir de solução de Mo(VI) em meio contendo Brij 56.

4.3 - Determinação da concentração de H^+ livre em meio contendo surfactantes

A determinação de H^+ livre é uma tarefa relativamente simples quando se trabalha em meio aquoso, onde métodos potenciométricos podem ser utilizados com sucesso. Entretanto, quando se deseja determinar a concentração de H^+ livre em meio contendo surfactantes em altas concentrações (por exemplo, Triton X-100, 50% em massa), a determinação desta espécie é dificultada em função de problemas com a resposta do eletrodo de vidro em meios muito viscosos. Neste contexto, experimentos empregando microeletrodos de platina foram executados visando a determinação da concentração de H^+ livre em sistemas contendo surfactante + água em diferentes proporções.

O método desenvolvido consiste em 4 passos:

1. Obtenção de voltamogramas em soluções contendo surfactante com a adição de alíquotas de solução de ácido de concentração conhecida;
2. Construção da curva corrente limite versus concentração de ácido adicionada ($I_D \times C_{H^+}$);
3. Estimativa do coeficiente de difusão aparente (D'). Este cálculo se faz necessário devido ao fato da existência de ácidos fracos em certas amostras de surfactante, formando assim um sistema tampão com a adição de ácidos fortes em baixa concentração aliado ao fato de mudança na viscosidade do sistema. Sendo assim, a quantidade de ácido adicionada não corresponde à quantidade de H^+ livre no sistema, é preciso exceder a capacidade tamponante para que haja variação significativa na concentração de H^+ em solução. Nota-se que com a adição de solução de ácido sulfúrico, que resultaria em uma concentração de H^+ da ordem de 2,2 mM, o voltamograma obtido é igual ao branco quando se trabalha com o sistema água + Triton X-100 50% em massa (Figura 36). Para tanto, deve-se determinar os coeficientes de difusão (D') do H^+ nestas condições e estes são obtidos a partir do

coeficiente angular da reta originada quando dados de corrente limite são representados em função da concentração de H^+ ($I_D = 4nFDCr$) [53].

4. Cálculo da concentração de H^+ livre.

Estudos preliminares envolveram a obtenção de voltamogramas cíclicos na ausência de Triton X-100, adicionando-se à solução de trabalho (Na_2SO_4 0,1 M) alíquotas de ácido sulfúrico. Observou-se um aumento linear da corrente limite em função da concentração de H^+ na solução (Figuras 34 e 35).

Figura 34 – Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de Na_2SO_4 0,1 M para diferentes concentrações de H^+ .

$v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$
microeletrodo de Pt (10 μm)

Figura 35 – Curva I vs. $[H^+]$ em solução de Na_2SO_4 0,1 M

O mesmo procedimento foi seguido utilizando-se soluções contendo Triton X-100 50% em massa (Figuras 36 e 37). Percebeu-se que para pequenas quantidades adicionadas de H^+ não ocorreu o aumento proporcional no sinal de corrente (idêntico ao branco) e este fato pode ser atribuído a um efeito de protonação de ânions oriundos de ácidos fracos presentes no Triton X-100. A adição de ácidos fracos como cítrico e acético às amostras deste surfactante é fato conhecido e deve-se à necessidade de neutralizar o material após sua síntese. Este efeito é tão mais evidenciado quanto maior a proporção de Triton X-

100 na solução. Para a determinação do coeficiente de difusão nestas condições foram utilizados os pontos cujo sinal de corrente diferiam do sinal do branco, ou seja, utilizou-se a porção linear da curva. Os resultados demonstram que, quanto maior a concentração de Triton X-100, menores são os valores dos coeficientes de difusão, o que se deve provavelmente à viscosidade do sistema (Figura 38).

Estudos referentes à adição de outros surfactantes em água e seu efeito no coeficiente de difusão do H^+ foram realizados. Os surfactantes utilizados foram CTAB e SDS (Figuras 39 e 40). Alguns estudos envolvendo o espessante METHOCEL® foram também efetuados (Figura 41).

Figura 36 – Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de Na_2SO_4 0,1 M contendo Triton X-100 (50% m/m) para diferentes concentrações de H^+ .

$v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$
microeletrodo de Pt (10 μm)

Figura 37 – Curva I_L vs. $[H^+]$ em solução Na_2SO_4 0,1 M + Triton X-100 50% (m/m)

Figura 38 – Variação do coeficiente de difusão do H^+ em função da porcentagem em massa de Triton X-100 presente na solução.

Figura 39 – Voltamogramas cíclicos obtidos com a consecutiva adição de H^+ em solução Na_2SO_4 0,1 M contendo 0,105 M de CTAB

Microeletrodo de Pt ($r = 10 \mu m$)
 $v = 50 mV s^{-1}$

Figura 40 – Voltamogramas cíclicos obtidos com a consecutiva adição de H^+ em solução Na_2SO_4 0,1 M contendo 0,153 M de SDS

Microeletrodo de Pt ($r = 10 \mu m$)
 $v = 50 mV s^{-1}$

Figura 41 – Voltamogramas cíclicos obtidos com a consecutiva adição de H^+ em solução Na_2SO_4 0,1 M contendo Methocel ($\eta = 83,1 cP$)

Microeletrodo de Pt ($r = 10 \mu m$)
 $v = 50 mV s^{-1}$

Tabela 3 – Coeficiente de difusão do H^+ em função da viscosidade do sistema para diversas soluções.

Solução*	Viscosidade (cP)	D_{H^+} ($10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Triton X-100	0.91 (1,5%)	7.5 ± 0.1
	3.5 (10%)	5.6 ± 0.1
	12.4 (30%)	3.8 ± 0.2
	408.2 (50 %)	1.5 ± 0.1
METHOCEL	83.1	7.5 ± 0.2
	393.2	2.5 ± 0.1
SDS (0,153 M)	1.22	5.6 ± 0.3
CTAB (0,105 M)	0.99	6.3 ± 0.1
Água	0.98	8.2 ± 0.2

* Todas as soluções foram preparadas em Na_2SO_4 0.1 M

Com base nos dados da Tabela 3, nota-se que o coeficiente de difusão do próton não varia linearmente com a viscosidade, o que não era esperado considerando-se a relação Stokes-Einstein ($D = kT/6\pi\eta R$) [1]. Este fato pode ser justificado sabendo-se que o H^+ é um caso especial no que diz respeito à difusão em meio aquoso, essa espécie por ser um dos produtos da dissociação da água, pode se difundir por “pontes de H_2O ” [1] e, mesmo em altas viscosidades, ela consegue se mover em direção ao campo elétrico com relativa facilidade.

Estudos envolvendo a determinação da acidez em soluções concentradas de Brij 56 não forneceram resultados reprodutíveis e serão objetos de estudos futuros.

4.3.1 - Quantificação de H^+ na amostra de Triton X-100 contaminado

Figura 42 – Voltamogramas correspondentes às amostras de Triton X-100 utilizadas nos estudos ilustrados na Figura 29. A amostra contaminada (à esquerda) apresenta $[H^+]_{\text{livre}} = 0,0204 \text{ M}$ e a amostra pura (à direita) não apresenta H^+ detectável.

A metodologia desenvolvida foi utilizada para quantificar H^+ na amostra de Triton X-100 contaminada com ácido (Figura 29 A). Esta amostra apresentou concentração de H^+ de 0,0204 M, conforme mostrado na Figura 42. A amostra pura não apresentou H^+ em concentração detectável.

Uma fonte provável de contaminação deste composto é a oxidação dos grupos hidroxilas terminais (localizados na porção polar da molécula) pelo oxigênio do ar dissolvido no surfactante, gerando grupos carboxílicos que, ao se ionizarem, libertariam o íon H^+ para a solução.

4.4 - Determinação de coeficientes de difusão micelares usando sonda eletroquímica

Os estudos eletroquímicos aqui descritos visaram o desenvolvimento de um método para a avaliação de coeficientes de difusão micelares usando sonda eletroquímica.

O método se baseia no uso de uma sonda eletroquímica que tem grande afinidade pelo interior da micela (parte hidrofóbica). Esta sonda é eletroativa em uma dada faixa de potencial e, por estar inserida dentro da micela, caminha junto com ela sob a ação de um campo elétrico.

A sonda eletroquímica escolhida foi o ferroceno, por apresentar baixa solubilidade em água [65] (alta afinidade pelo interior micelar) e por ser pequeno (não afeta a forma das micelas de maneira significativa).

Sabendo que o número de agregação micelar (número de monômeros que compõem uma micela) está localizado entre 100 e 200 para o CTAB [66], estudos com soluções trazendo o surfactante em concentração 100 vezes maior do que a sonda eletroquímica foram efetuados, a fim de se equiparar a concentração da sonda com a concentração micelar (Figura 43).

Figura 43 – Esquema da metodologia usada para determinação do coeficiente de difusão micelar do CTAB.

4.4.1 - Considerações sobre o perfil voltamétrico do ferroceno em solução de CTAB

Para verificação do bom funcionamento dos microeletrodos utilizados nos estudos seguintes, foram feitos voltamogramas em solução de ferricianeto (sistema reversível), mostrados na Figura 44.

Figura 44 – Voltamogramas cíclicos realizados em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0,025 M em KCl 0,1 M para diversos microeletrodos.

$v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

Figura 45 – Dependência da corrente limite com o raio do microeletrodo, dados retirados dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 44.

A dependência do corrente limite com o raio dos microeletrodos resultou em uma reta que passa pela origem (Figura 45), mostrando o bom funcionamento dos dispositivos [53].

Em seguida, experimentos similares aos anteriores foram executados para verificar se a oxidação anódica do conjunto ferroceno / CTAB em meio aquoso também era controlado por transporte de massa (sistema reversível) (Figuras 44 e 45). Para tanto, a dependência da corrente limite com o raio dos microeletrodos deve também fornecer uma reta ($I_D = 4nFDc_r$) (Figura 46).

Figura 46 – Voltamograma cíclicos realizados em solução de ferroceno 0,015 M em CTAB 0,15 M para microeletrodo de $25\mu\text{m}$ de raio ($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$). O gráfico menor mostra a dependência da corrente limite com o raio do microeletrodo para voltamogramas realizados nesta solução.

O voltamograma acima mostrado se apresenta bem definido, fornecendo $E_{1/2} = 0,243 \text{ V}$. O número de elétrons calculado para a oxidação anódica do ferroceno solubilizado em meio micelar foi próximo de 1, uma vez que o gráfico $E \times \log (I/I_L - I)$ forneceu reta com coeficiente angular de 66 mV [67], conforme mostrado na Figura 47.

Os resultados demonstram que a oxidação do ferroceno em meio micelar de CTAB é controlada pelo transporte de massa, ou seja, a corrente limite obtida

nos voltamogramas é dependente da chegada do material eletroativo (ferroceno dentro das micelas) à superfície do eletrodo.

Figura 47 – Dependência do potencial com o $\log (I/I_L - I)$, usado para calcular o $E_{1/2}$ e o número de elétrons envolvidos no processo ($r = 0,998$).

4.4.2 - Determinação do coeficiente de difusão micelar

O coeficiente de difusão micelar é calculado diretamente usando a equação que rege o comportamento da corrente limite de um microeletrodo ($I_D = 4nFD C r$), onde C é a concentração da sonda (ferroceno) e o D obtido é o D micelar, pois a sonda estará quase sempre no interior da micela, devido à sua baixa solubilidade.

Na Figura 48 são mostrados voltamogramas obtidos em diferentes concentrações de ferroceno, mantendo-se sempre a relação de 1 molécula de sonda para 100 moléculas de surfactante descrita anteriormente. Nota-se que a corrente de difusão não aumenta linearmente com a concentração da espécie eletroativa, o que não acontece em sistemas convencionais. Isto se deve a

interações intermicelares, que são tão mais intensas quanto maior a concentração de micelas.

Figura 48 – Voltamogramas cíclicos obtidos em 3 diferentes condições para o sistema ferroceno / CTAB, mantendo a proporção 1 molécula de ferroceno por micela.

4.4.3 - Estudos sobre as transformações estruturais das micelas de CTAB

Estudos para avaliação do efeito da adição de eletrólito sobre o coeficiente de difusão micelar do CTAB foram feitos (Figura 49). Com os resultados obtidos, verifica-se que com a adição de baixa quantidade de eletrólito (até 0,005 M aproximadamente) o coeficiente de difusão aumenta e a partir deste valor tende a diminuir. Este fato é explicado na literatura [14, 15] e se deve à competição entre dois efeitos: a adição de eletrólito faz com que o cloreto neutralize a repulsão entre os grupamentos positivamente carregados da micela de CTAB, diminuindo o volume desta e aumentando sua mobilidade; por sua vez, a adição de mais eletrólito faz com que o cloreto se penetre mais na superfície micelar, aumentando o número de agregação, e conseqüentemente aumentando o tamanho da micela. Dependendo da faixa de concentração do eletrólito, um destes efeitos sobrepuja o outro.

Figura 49 - Influência da concentração do eletrólito no coeficiente de difusão micelar do CTAB: CTAB 0.20 M / ferroceno 2.0 mM (D), CTAB 0.15 M / ferroceno 1.5 mM (C), CTAB 0.10 M / ferroceno 1.0 mM (B), CTAB 0.05 M / ferroceno 0.5 mM (A).

A teoria de interação linear para o estudo de sistemas micelares [14] permite o cálculo de parâmetros como o coeficiente de interação intermicelar (k_D). Este parâmetro é obtido em concentração fixa de eletrólito suporte e desvios da equação 1 ao se alterar a concentração salina indicam que as micelas passam por transformações estruturais. Desta forma, quando se analisam dados de coeficiente de difusão em função da concentração de surfactante podem ser retiradas informações sobre a interação intermicelar e sobre a mudança na estrutura micelar, como por exemplo o aumento no número de agregação.

Deste modo, são apresentados dados de coeficiente de difusão micelar em função da concentração de CTAB, onde: i. em baixas concentrações de eletrólito observa-se o comportamento linear (como nas curvas A e B da Figura 50); ii. nas demais curvas presentes na Figura 50, verifica-se desvio de linearidade.

Assim, construindo-se um gráfico de D_s em função da concentração de CTAB (Figura 50), mantendo-se fixa a concentração do eletrólito, pode-se avaliar o D_s^0 (Tabela 4) e o k_D (Figura 51).

Figura 50 – Dependência do coeficiente de difusão micelar do CTAB com a concentração do surfactante em 0 (A), 0.05 (B), 0.5 (C), 1.0 (D) and 1.5 M KCl (E).

Tabela 4 – Valor do coeficiente de difusão micelar de CTAB na ausência de interação em função da concentração de KCl.

[KCl] (mol L ⁻¹)	D _s ⁰ (10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹)
0	1,6
0,005	1,6
0,01	1,6
0,02	1,5
0,05	1,6
0,1	1,7
0,2	1,7

Figura 51 – Variação do coeficiente de interação intermicelar em função da concentração de KCl.

Na Figura 51 é mostrada a variação do coeficiente de interação intermicelar em função da concentração de eletrólito e percebe-se que em baixas concentrações de eletrólito se localiza o mínimo valor de k_D . É reportado que esta região corresponde à transição da micela esférica para micela mais alongada em sistemas similares [68, 69], reforçando a idéia da competição entre os efeitos do eletrólito sobre as micelas conforme descrito anteriormente.

Com os valores do coeficiente de difusão micelar na ausência de interação e com o valor da viscosidade da solução, pode-se calcular o raio hidrodinâmico da estrutura micelar usando a relação Stokes-Einstein ($D = kT/6\pi\eta a$) [1]. A Tabela 5 mostra um comparativo dos valores do coeficiente de difusão micelar na ausência de interação e do raio hidrodinâmico para micelas de CTAB.

Tabela 5 – Valores do coeficiente de difusão micelar na ausência de interação e do raio hidrodinâmico para micelas de CTAB.

Sistema	Método	$D_s^\circ / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$R_H^\circ / \text{\AA}$	Ref
CTAB / 0.1M NaCl	CV	1.41	-	[65]
CTAB / 0.1M KBr	CV	0.36	66,4	[12]
CTAB / 0.05M KCl	MV	1.7	13.0	

CV = voltametria cíclica, MV = voltametria com microeletrodos (resultado aqui apresentado).

4.4.4 - Influência da natureza do eletrólito suporte

Um breve estudo sobre a natureza do eletrólito foi feito e notou-se que o coeficiente de difusão micelar para o CTAB cai muito mais rapidamente com a adição de NaBr do que com KCl, fato que pode ser justificado pois o raio hidratado do ânion brometo é menor que o do ânion cloreto, portanto seu efeito sobre a neutralização dos grupos polares do surfactante é mais pronunciado. O mesmo efeito foi observado para o ânion fluoreto, ou seja, a densidade de carga do ânion fluoreto é menor que a densidade dos outros dois ânions estudados. Deste modo, o número de agregação micelar para o CTAB aumenta mais rapidamente com a adição de sais de brometo quando comparado aos sais de cloreto e fluoreto. (Figura 52).

Figura 52 – Variação do coeficiente de difusão micelar do CTAB em função da adição de fluoreto, cloreto e brometo.

4.4.5 - Estudos envolvendo a determinação da concentração micelar crítica usando microeletrodos

Estudos preliminares envolvendo a determinação da concentração micelar crítica de alguns surfactantes foram efetuados.

O método é simples e se baseia na obtenção de voltamogramas em soluções contendo a espécie eletroativa (ferricianeto, por exemplo) com a consecutiva adição de massa conhecida de surfactante, utilizando um microeletrodo de Pt como eletrodo de trabalho. A literatura reporta que a eletroquímica é uma ferramenta para a determinação da cmc, porém ainda não há uma explicação para o efeito da estruturação dos monômeros em micelas sobre a corrente de difusão [69, 70].

A seguir, são mostrados alguns experimentos envolvendo a determinação da cmc do CTAB (Figura 53) e do Triton X-100 (Figura 54). Nota-se que há uma grande diferença nos voltamogramas obtidos: a corrente de difusão da espécie eletroativa cai à medida que se adiciona CTAB até atingir um valor constante, quando se alcança a cmc; no caso do Triton X-100, a corrente de difusão aumenta com a adição de surfactante e, ao ser atingida a cmc, a corrente apresenta uma leve queda e continua constante. No caso do CTAB, usou-se a espécie eletroativa $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, pois o ferricianeto precipita em soluções contendo CTAB. Relatos semelhantes são apresentados na literatura para estes casos, porém explicações para esta observação experimental não foram ainda encontradas [9, 10].

Figura 53 – Dados de corrente limite em função da concentração de CTAB em solução $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ 2,5mM em KBr 0,1 M usando microeletrodo de Pt ($r = 25 \mu\text{m}$). $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$

Figura 54 – Dados de corrente limite em função da concentração de Triton X-100 em solução $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ 0,025 mol.L⁻¹ em KCl 0,1 M usando microeletrodo de Pt ($r = 25 \mu\text{m}$). $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$

Os resultados obtidos foram concordantes com os resultados presentes na literatura, conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Valores tabelados e experimentais para a cmc do Triton X-100 e do CTAB.

Surfactante	cmc obt. (M)	cmc lit. (M)	Ref.
CTAB	$8,0 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-4}$	[71]
Triton X-100	$3,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	[72]

5 - Conclusões

Os experimentos envolvendo a obtenção de filme de óxidos de molibdênio em meio contendo Brij 56 resultaram em um sensor com resposta similar àquele gerado em solução de Mo(VI) 0,1mM em pH 2,0. Descartando a possibilidade de se tratar de um depósito mesoporoso do óxido.

A análise destas superfícies pela técnica de microscopia eletrônica de varredura foi efetuada com o intuito de verificar como o filme está disposto no substrato, porém os resultados não foram satisfatórios, pois não se verificou a presença do metal na superfície eletródica apesar da técnica espectroscópica de EDS ser muito sensível (limite de detecção de 0,1% em massa), fato que pode ser justificado pela pequena espessura do filme ou problemas associados à eletrodeposição dos óxidos de molibdênio nesta amostra específica analisada por EDS.

Ao se variar a concentração de Mo(VI) na solução geradora de 1 mM para 10 mM foram obtidos filmes de cores diferentes, azul e amarelo respectivamente. Experimentos usando diversas técnicas espectroscópicas aliadas aos experimentos voltamétricos (sinal de estabilidade do filme e sinal catalítico frente à redução do iodato) demonstraram que se consegue produzir filmes com propriedades diferentes variando-se a concentração de Mo(VI) e de H^+ na solução geradora. Estes filmes foram examinados pela técnica de microscopia de varredura eletrônica e o filme modificado na solução geradora de 10 mM de Mo(VI) apresentou-se trincado, provavelmente pela maior espessura do filme. Algumas evidências foram levantadas como: por espectrofotometria de reflectância, dois espectros distintos; por RBS, a diferença do estado de oxidação do molibdênio entre os filmes; por espectroscopia Raman, a presença de uma banda vibracional no filme azul não existente no filme amarelo; e por EDS, a diferença no teor de sódio entre os dois filmes.

Nos estudos sobre a difusão do H^+ em meio contendo Triton X-100 em diferentes proporções foi notado que o coeficiente de difusão do H^+ não cai linearmente com o aumento da viscosidade, conforme previsto pela relação

Stokes-Einstein. Este fato provavelmente se deve à diferença da organização das moléculas de surfactante na solução e pelo fato do íon H^+ ser um caso especial no que diz respeito à difusão em meio aquoso. Essa espécie por ser pequena e ser um dos produtos da dissociação da água, pode se difundir por “pontes de H_2O ” [1] e, mesmo em altas viscosidades, ela consegue se mover em direção ao campo elétrico com relativa facilidade. Este mesmo comportamento foi observado na presença de outros aditivos.

Finalmente, foi mostrado que a eletroquímica pode ser um instrumento alternativo para o estudo de sistemas micelares. A instrumentação utilizada é de baixo custo frente à técnica de espalhamento de luz, a mais utilizada para avaliação de coeficientes de difusão micelares. Dentre as técnicas voltamétricas, a voltametria com microeletrodos possui atrativos especiais na medição de coeficientes de difusão micelares, pois os dados experimentais são obtidos em situação de estado estacionário com soluções quiescentes. Técnicas hidrodinâmicas como a voltametria empregando eletrodos rotativos permitem a obtenção de dados com estas mesmas características, todavia o tempo de residência do monômero em sua respectiva micela, o tempo de vida da micela, ou ainda a forma como a micela se apresenta em solução podem ser significativamente influenciados pelo regime de convecção forçada, com conseqüente distorção dos resultados experimentais.

6 - Perspectivas

- Adaptar a metodologia desenvolvida para a quantificação de H^+ em meio contendo Triton X-100 em soluções de Brij 56. Esta tarefa é relevante pois nos experimentos realizados com Brij 56 não houve controle do pH do meio reacional, parâmetro essencial para a existência de espécies de Mo(VI) com características apropriadas para a geração de filmes de óxidos de molibdênio.
- Continuar a investigação sobre as diferenças estruturais entre os filmes de óxidos de molibdênio gerados em soluções de diferentes composições e correlacionar estas informações com o objetivo de compreender o mecanismo de processos eletrocatalíticos envolvendo a redução de ânions oxigenados.
- Ampliar a metodologia para cálculo de coeficientes de difusão micelares para outros surfactantes, avaliando o efeito dos seguintes parâmetros sobre o valor dos coeficientes de difusão micelares: i. da natureza do contra-íon em surfactantes iônicos; ii. do comprimento e da presença de ramificações da cadeia carbônica apolar e do comprimento da parte hidrofílica em surfactantes não-iônicos; iii. da natureza do solvente. Pretende-se também efetuar estudos sobre a difusão de micelas anfotéricas.

7 - Referências bibliográficas

1. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 7ª ed, Oxford University press, 2002.
2. D. Myers, *Surfaces, Interfaces and Colloids – Principles and Applications*, 2ª ed., Wiley, 1999.
3. R. Zana, R. A. Mackay, *Langmuir* 2 (1986) 109.
4. J. M. Elliott, P. R. Birkin, P. N. Bartlett, G. S. Attard, *Langmuir*, 15 (22) (1999) 7411.
5. L. Meites, *Polarographic Techniques*, Interscience, New York, 1955.
6. G. E. O. Proske, *Anal. Chem.* 24 (1952) 1834.
7. J. F. Rusling, *Acc. Chem. Res.* 24 (1991) 75.
8. M. Thomalla, em R. A. Mackay, J. Texter (Eds.), *Electrochemistry in colloids and dispersions*, VCH Publishers New York, 1992, p. 87-92.
9. T. C. Franklin, J. Darlington, T. Solouki, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 747.
10. A. B. Mandal, B. U. Nair, D. Ramaswamy, *Langmuir* 4 (1988) 736.
11. A. B. Mandal, B. U. Nair, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 9008.
12. J. F. Rusling, C. N. Shi, T. F. Kumosinski, *Anal. Chem.* 60 (1988) 1260.
13. J. F. Rusling, Z. Wang, A. Owlia, *Colloids Surfaces* 48 (1990) 173.
14. I. D. Charlton, A. P. Doherty, *Langmuir* 15 (1999) 5251.
15. I. D. Charlton, A. P. Doherty, *Anal. Chem.* 72 (2000) 687.
16. T. Saji, M. Goto, F. Takeo T. Sugimoto, T. Ohnuma, em R. A. Mackay, J. Texter (Eds.), *Electrochemistry in colloids and dispersions*, VCH Publishers New York, 1992, p. 87-92.
17. J. A. Cox, M. E. Tess, T. E. Cummings, *Rev. Anal. Chem.* 15(3) (1996) 173.
18. J. M. Zen, A. S. Kumar D. M. Tsai, *Electroanal.* 15 (13) (2003) 1073.
19. N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, R. O. Lezna, *Chem. Mater.* 15 (16) (2003) 3046.
20. Z. Navratilova, P. Kula, *Electroanal.* 15 (10) (2003) 837.

21. R. W. Murray, em A. J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 13, Marcell Dekker, New York, 1984, 191-368.
22. J. F. Rusling, R. J. Forster RJ, J. Colloid Interf. Sci 262 (1) (2003) 1.
23. S. Q. Liu, D. Leech, H. X. Ju, Anal. Lett. 36 (1) (2003) 1.
24. J. A. Cox, P.J. Kulesza, Electroanal. 3 (1991) 869.
25. A. Mayor, P. Regull, L. Victory, Afinidad, 45 (1988) 417.
26. J. A. Cox, P.J. Kulesza, J. Electroanal. Chem. 17 (1984) 105.
27. J. Wang, L. D. Hutchins, Anal. Chem. 57 (1985) 1536.
28. L. Kosminsky, M. Bertotti, Electroanal. 11 (1999) 623.
29. M. Bertotti, D Plechter, Electroanal. 11 (1999) 623.
30. B. Wang, S. Dong, J. Electroanal. Chem, 379 (1994) 207.
31. Y. Yian, W. Sun, J. Xue, M. Luo, L. Jin, Anal Chim. Acta 381 (1999) 191.
32. T. Malinsky, Z. Taha, Nature, 358 (1992) 676
33. www.materialkemi.lth.se/course_projects/mesoporous/mesopor.htm
34. S. A. G. Evans, J. M. Elliott, L. M. Andrews, P. N. Bartlett, P. J. Doyle, G. Denuault, Anal. Chem. 74 (2002) 1322.
35. C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, New York, 1995
36. K. Boufker, J. Appl. Electrochem. 25 (1995) 797.
37. A. Guerfi, R. W. Paynter, L. H. Dao, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 3457.
38. A. Guerfi, L. H. Dao, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 2435.
39. K. Ajito, L. A. Nagahaka, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Phys. Chem. 99 (1995) 6368.
40. C. P. Li, D. M. Hercules, J. Phys. Chem. 88 (1984) 1169.
41. N. Kumagai, N. Kumagai, K. Tanno, J. Appl. Electrochem. 18 (1988) 857.
42. A. Donnadieu, Mater. Sci. Eng. B 3 (1989) 485.
43. C. M. Lampert, Solar Energy Mat. 11 (1984) 1.
44. P. F. Carcia, E. M. McCarron, Thin Solid Films, 155 (1987) 53.
45. F. Harb, B. Gerand, G. Nowogrocki, M. Figlarz, C.R. Acad. Sci. II, 303 (1986) 349.
46. K. Machida, M. Enyo, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 1169.

47. K. Eda, N. Sotani, M. Kunitomo, M. Kaburagi, J. Solid State Chem. 141 (1998) 255.
48. K. Eda, T. Miyazaki, F. Hatayama, M. Nakagawa, N. Sotani, J. Solid State Chem. 137 (1998) 12.
49. N. Sotani, T. Manago, T. Suzuki, K. Eda, J. Solid State Chem. 159 (2001) 87.
50. L. Kosminsky, V. Mori, M. Bertotti, J. Electroanal. Chem. 499 (2001) 176.
51. M. Bertotti, D. Plechter, Electroanal. 8 (1996) 1105.
52. J. R. C. Rocha, L. Kosminsky, T. R. L. C. Paixão, M. Bertotti, Electroanal. 13(2) (2001) 155.
53. M. I. Montenegro, A. M. Queiros, J. Daschbach (eds.), "*Microelectrodes - Principles and Applications*", NATO ASI series, Riedel, Dordrecht, 1990.
54. S. M. Silva, C. R. Alves, A. N. Correia, R. M. Martins, A. L. R. Nobre, S. A. S. Machado, L. H. Maze, L. A. Avaca, Química Nova, 21 (1) (1998) 78.
55. J. J. Pedrotti, L. Angnes, L. G. R. Cruz, Electroanal., 8 (1996) 673.
56. L. Kosminsky, *Eletrodos modificados por óxidos de molibdênio: estudos eletroquímicos e aplicação na determinação de iodato em sal de cozinha*, Dissertação de mestrado, 1999, Universidade de São Paulo
57. J. J. Cruywagen, H. F. De Wet, Polyhedron, 7(7), (1988), 547.
58. O. Sala, *Fundamentos da espectroscopia Raman e infravermelho*, Ed. Unesp, 1993.
59. M. Dieterle, *In situ resonance Raman studies of molybdenum oxide based selective oxidation catalysts*, Dissertação de doutorado, 2001, Technischen Universität Berlin.
60. S-H. Lee, M. J. Seong, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts, S. K. Deb, Solid State Ionics, 147 (2002) 129.
61. M. H. Tabacniks, "Análise de filmes finos por PIXE e RBS", monografia do Instituto de Física – USP.
62. A. C. Pereira, T. L. Ferreira, L. Kosminsky, R. C. Matos, M. Bertotti, M. H. Tabacniks e M. C. A. Fantini, submetido para publicação em Chemistry of Materials.

63. J. Cao and B. J. Berne, J. Chem. Phys., 99(3), (1993), 2213.
64. <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/lightandcolor/birefringence.html>
65. A. B. Mandal, Langmuir, 9 (1993) 1932.
66. O. T. Jones, et al. Em J. Finby (Ed.), *Solubilization and reconstitution of membrane proteins: A practical approach*. IRL Press.
67. C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electroanalysis*, Oxford chemistry Primers, 1998.
68. E. Dickinson, Annu. Rep. Prog. Chem., (C) (1983) 3.
69. R. B. Dorshow, C. A. Bunton, D. F. Nicolj, J. Phys. Chem., 87 (1983) 1409.
70. T. Tominaga, N. Nishinaka, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89 (1993) 3459.
71. A. B. Mandal, S. Ray, S. P. Moulik, Indian J. Chem., 19A (1980) 620.
72. G. E. Tiller, et al. Anal. Biochem., 141, (1984) 262.

LIV. Oreções do Auto
N. E. _____
DATA 29/03/04
PREÇO _____
TOMBAMENTO 30/03/04

7: 20668

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Data: 29 / 03 / 04
Lilacs: _____
Dedalus: 1366356
MFN: 26394
Terminal: OK