

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE ANÁLISE DO ÍON Cu(II) EM SOLUÇÃO AQUOSA E EM SOLUÇÃO DE SOLO COM MICROELETRODO DE IRÍDIO RECOBERTO COM FILME FINO DE MERCÚRIO

P.R.V., Silva Jr*^{1,2}; C. M. P., Vaz¹

¹Embrapa Instrumentação Agropecuária
²INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

*paulo_roberto@iqsc.usp.br

Palavras-chave: Microeletrodos, Iridio, Cobre e Voltmetria

Introdução

Microeletrodos possuem pelo menos uma de suas dimensões da ordem de micrometros, sendo a forma usual encontrada a de micro-disco. Levando-se em conta esta forma de microeletrodo, a sua pequena dimensão é da mesma ordem de grandeza que a camada de difusão δ , deste modo, promove-se uma difusão na forma esférica ou hemisférica, de ou para a superfície eletródica. Neste caso o processo de transporte de massa é muito mais rápido que o de difusão linear, comum aos eletrodos convencionais.

O rápido estado estacionário alcançado, devido à difusão não-planar proporciona tempos muito mais rápidos de análise e o transporte de massa aumentado na superfície eletródica permite que o microeletrodo opere com altas densidades de corrente sem a nucleação de bolhas em sua superfície¹.

Devido à pequena magnitude da corrente (i) que percorre o eletrodo, o produto iR (queda ôhmica) é geralmente muito baixo para uma ampla faixa de resistência (R). Desta forma, microeletrodos são muito adequados para estudos de reações eletroquímicas em meios altamente resistivos. Esta vantagem permite também a realização de medidas em soluções aquosas com baixa força iônica. Em contraste, quando eletrodos convencionais são usados nesse tipo de meio, os picos se mostram diminuídos, deslocados ou alargados. Desta forma, os microeletrodos são úteis em medidas onde a adição de um eletrólito suporte não é possível ou indesejável, o que minimiza possíveis contaminações e interferências e evita alterações cinéticas e termodinâmicas devido a possíveis especiações do analito, sendo, deste modo, os microeletrodos uma importante ferramenta de estudos *in vivo* ou *in situ*, onde a adição de eletrólito suporte e/ou a deaeração muitas vezes não são possíveis.

Para propósitos de medidas, o mercúrio continua sendo um material eletródico que oferece grande sensibilidade eletroanalítica devido ao seu amplo domínio de substâncias eletroativas e ao seu grande sobrepotencial na direção do hidrogênio. Devido a esse fato, filmes finos de mercúrio são eletrodepositados em um substrato condutor, que consiste em um disco, neste caso, para formar o sensor baseado em um microeletrodo de mercúrio. Carbono, platina e ouro estão entre os materiais mais estudados como possíveis substratos para o microeletrodo, mas as suas solubilidades ou suas molhabilidades em mercúrio têm sido limitantes para seu uso em processos eletroanalíticos. Recentemente, foi mostrado que o irídio preenche todos os requisitos essenciais para um excelente substrato microeletrodico sobre o qual o filme de mercúrio pode ser depositado, sendo que, em adição à sua inércia química e alta condutividade elétrica, o irídio possui uma solubilidade muito baixa em mercúrio (abaixo de 10⁻⁶%), a qual previne possíveis formações de compostos intermetálicos, e uma molhabilidade superficial com o mercúrio que favorece a formação de uma semi-esfera de Hg altamente aderente².

O íon Cu(II) é um íon de extrema importância para análises em solo e outros sistemas naturais, tendo em conta a sua utilidade enquanto nutriente e reagente em diversas reações na formação de minerais do solo e processos de geração de cargas em solos tropicais, além do seu caráter tóxico quando em níveis elevados^{3,4}.

Neste trabalho, um microeletrodo de irídio de 150 μ m foi recoberto com um filme fino de mercúrio eletrodepositado e foi utilizado no desenvolvimento de uma metodologia de análise para o íon Cu(II) em água e solução de solo.

Materiais e Métodos

O microeletrodo de irídio, previamente construído e caracterizado, foi submetido à uma varredura cronopotenciométrica por 3600s à -0,4V em solução aquosa de Hg(NO₃)₂ para a formação do filme fino de mercúrio. Foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado como referência e um fio de platina como contra-eletrodo. A solução do íon Cu(II) foi preparada pela dissolução do sal Cu(NO₃)₂ (Aldrich, 99%) em solução aquosa e o pH mantido em 6,8 com a ajuda de solução tampão fosfato. Foram obtidos voltamogramas cíclicos, de pulso diferencial e de redissolução anódica para a caracterização e determinação da velocidade de varredura, pH ótimo de análise e potencial de pré-deposição ótimo para o íon Cu(II). Também foram feitos testes de estabilidade do filme de mercúrio frente a medidas sucessivas em diversas concentrações. Após essas caracterizações foram obtidas curvas analíticas em água e em solução de solo.

Resultados e Discussão

Inicialmente foram obtidos voltamogramas cíclicos para uma solução de Cu(NO₃)₂ em tampão fosfato pH 6,8, com uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e foi avaliado o efeito da variação da velocidade de varredura na corrente de resposta para o íon Cu(II), sem a etapa de pré-acumulação (Figura 1).

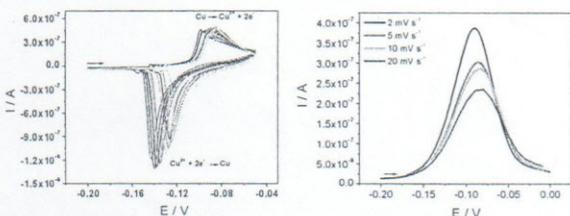


Figura 1. Voltamogramas cíclicos e variação da velocidade de varredura para o Cu(II), solução 50 ppm de Cu(II), Cu(NO₃)₂ em tampão fosfato pH 6,8.

Pelos voltamogramas cíclicos, observa-se um pequeno decréscimo do pico de redução, relativo à diminuição das espécies disponíveis, e a detecção dos picos referentes ao par redox do cobre. O pico de oxidação do cobre, em -0,1V foi escolhido como pico de trabalho.

A variação da velocidade de varredura mostra que há um aumento na intensidade do sinal analítico com a diminuição da velocidade de varredura. Esse aumento é comum em estudos com metais⁵ e pode ser devido a uma lenta velocidade de reação de oxidação do cobre, melhor captada em baixas velocidades.

Os testes de estabilidade do filme de mercúrio indicaram que o filme mantém a sua integridade, com uma variação da ordem de 10% no sinal obtido, mesmo após 50 medidas sucessivas. Além disso, os testes de estabilidade realizados com a etapa de redissolução do íon Cu(II) mostraram a eficácia da pré-acumulação do metal ($E_{pr} = -1,1V$; $t_{pr} = 300s$), com aumentos de até 10x na ordem de grandeza das correntes obtidas.

Após estas medidas de avaliação da estabilidade do filme de mercúrio, foram feitas medidas de variação do potencial de acumulação e do pH de análise, a fim de se otimizar as condições de determinação do Cu(II). O potencial de pré-acumulação de trabalho escolhido foi o de -1,1V e o pH foi mantido sem alteração, sendo utilizado o pH 6,8 (natural) como pH de trabalho, uma vez que esses parâmetros foram os que apresentaram a maior reprodutibilidade durante as análises (Figuras 2 e 3).

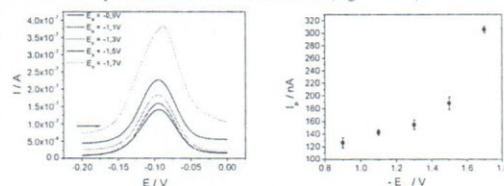


Figura 2. Variação do potencial de pré-acumulação do cobre em solução 50 ppm de Cu(II) em tampão fosfato, pH 6,8. Voltmetria de pulso diferencial, velocidade de varredura de 2 mV s⁻¹, altura de pulso de 50 mV, $t_{pr} = 300s$.

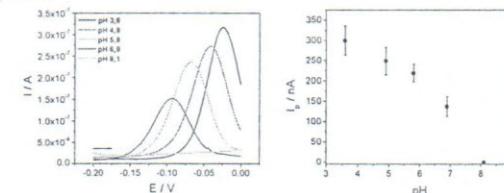


Figura 3. Variação do pH de análise do cobre em solução 50 ppm de Cu(II) em tampão fosfato, pH 6,8. $E_{pr} = -1,1V$, $t_{pr} = 300s$. Voltmetria de pulso diferencial, velocidade de varredura de 2 mV s⁻¹; altura de pulso de 50 mV. pH ajustados com HNO₃ e NH₄OH.

Uma vez determinados os parâmetros de análise do Cu(II), foram obtidas as curvas analíticas para o Cu(II) em água e solução de solo, extraída por meio de extratores porosos, a partir de um solo da classe Latossolo Vermelho Amarelo. A Figura 4 apresenta as curvas obtidas e uma comparação entre os perfis voltamétricos obtidos em água e solução de solo, para o Cu(II), obtidos por voltmetria de redissolução anódica.

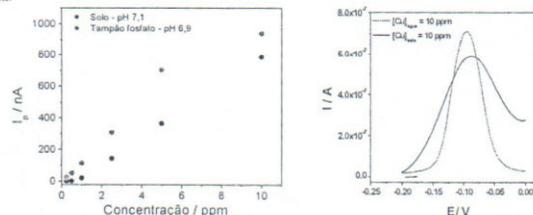


Figura 4. Comparação das curvas analíticas e dos perfis voltamétricos obtidos em solução aquosa + tampão fosfato e em solo, para o íon Cu(II).

Os resultados apresentados na Figura 4 mostram que apesar de haver uma menor sensibilidade para as medidas em solo, não há a ocorrência do efeito de saturação do analito, demonstrado pela quebra da linearidade na curva analítica obtida em água. Este resultado sugere uma menor disponibilidade do Cu(II) em solo, como já era esperado⁴.

O perfil voltamétrico obtido para o solo apresenta um pico mais largo, quando comparado ao resultado obtido em solução aquosa. Esse efeito pode ser devido a algum tipo de complexação do Cu(II), uma vez que o Cu(II) pode passar por diversos processos de complexação em solo, principalmente com os átomos Si e Al, encontrados nos colóides do solo⁴.

Conclusão

A partir dos resultados obtidos pode-se verificar a viabilidade da utilização do microeletrodo de irídio recoberto com filme de mercúrio para a análise de nutrientes do solo, com possibilidade para diversas determinações, inclusive medidas *in situ*. As variações observadas são bastante aceitáveis, demonstrando a validade da metodologia desenvolvida. Os voltamogramas obtidos demonstram que a influência de interferentes do solo é mínima quando da análise de solução de solo, pois não há uma queda significativa da corrente, pela ação de interferentes presentes no solo.

Agradecimentos

Os autores gostariam à FAPESP pelo financiamento deste trabalho, processo nº 03/07810-6 e ao CNPq (proc. 302660/2003-8).

Referências

- [1] WEHMEYER, K.R., WIGHTMAN, R.M. *Anal. Chem.* 57:1989-1993, 1985.
- [2] TAVARES, M.C., MACHADO, S.A.S., MAZO, L.H. *Electrochim. Acta.* 46: 4359, 2001.
- [3] MERKOÇI, A., VASJARI, M., FÁBREGAS, E., ALEGRET, S., *Mikrochim. Acta.* 135: 29-33, 2000.
- [4] FOX, R.L., HUE, N.V., JONES, R.C., YOST, R.S. *Plant and Soil.* 134: 65-72, 1991.