

DAYANI GALATO

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA OXIDAÇÃO DA GLICOSE, ELETROSSÍNTESE
E ANÁLISE DE GLICONATO DE ZINCO**

Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção de grau de Mestre.
Curso de Pós-Graduação em Química,
Departamento de Química, Universidade
Federal de Santa Catarina
Orientador: Prof. Dr. Dilson Roque
Zanette

FLORIANÓPOLIS

1998

DAYANI GALATO

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA OXIDAÇÃO DA GLICOSE, ELETROSSÍNTESE
E ANÁLISE DE GLICONATO DE ZINCO**

Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção de grau de Mestre.
Curso de Pós-Graduação em Química,
Departamento de Química, Universidade
Federal de Santa Catarina
Orientador: Prof. Dr. Dilson Roque
Zanette

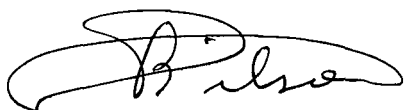
FLORIANÓPOLIS

1998

DAYANI GALATO

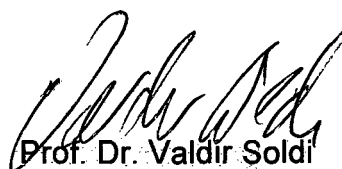
**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA OXIDAÇÃO DA GLICOSE, ELETROSSÍNTESE
E ANÁLISE DE GLICONATO DE ZINCO**

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pela Comissão formada pelos professores:



Prof. Dr. Dilson R. Zanette

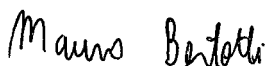
(Orientador)



Prof. Dr. Valdir Soldi

(Coordenador do Curso)

Membros da banca



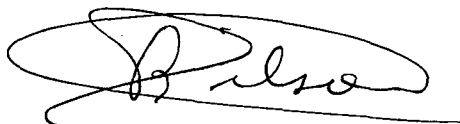
Prof. Dr. Mauro Bertotti

Química Analítica - USP



Prof. Dr. Marcos A. Brito

Química Inorgânica - UFSC



Prof. Dr. Dilson R. Zanette

Química Analítica - UFSC

Florianópolis, 13 de fevereiro de 1998

A todos aqueles que acompanharam a execução deste trabalho, em especial a meu pai João e minha mãe Davina.

Quem de três milênios ,
Não é capaz de se dar conta
Vive na ignorância, na sombra,
À mercê dos dias, do tempo.

Johann Wolfgang von Goethe

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus que foi quem me deu a vida.

Agradeço a meus pais pela confiança e por toda a dedicação que me prestaram até aqui.

Ao meu amigo, Luiz, que me apoiou durante a realização deste trabalho.

Ao meu orientador Dilson e sua esposa Sonia que além de orientadores foram amigos por todos estes anos que trabalhamos juntos.

A todos os meus colegas de laboratório, em especial ao professor Almir Spinelli e meu colega Gerson Schörder que tiveram participação especial neste trabalho.

A todos os meus colegas de disciplinas em especial das turmas de Métodos de Separação e Analítica Avançada, disciplinas do professor Roldão.

A todos os professores que durante este período repassaram seus conhecimentos importantes para a minha formação.

A todos do Departamento de Química, que mostraram-se prestativos, em especial ao coordenador do Curso, Valdir Soldi e a Graça nossa eficiente secretária.

As minhas amigas em especial a Silvana e a Sinara que acompanharam boa parte desta dissertação.

Ao meu amigo, Jair, pela compreensão e incentivo.

Aos membros da banca em especial ao professor Mauro Bertotti que acompanhou parte da execução deste trabalho.

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro, durante o período de Iniciação Científica e Mestrado.

A todos estes e muitos outros que aqui não citei, meu muito obrigada !!!

ÍNDICE

ABSTRACT.....	XIII
ABREVIATURAS.....	XIV
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1 BREVE HISTÓRICO DO TRABALHO.....	2
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO.....	2
1.3 SUMÁRIO E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	2
2. ESTUDO DO MECANISMO DE OXIDAÇÃO DA GLICOSE POR VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	4
2.1 INTRODUÇÃO.....	4
2.1.1 Princípios da voltametria cíclica.....	5
2.1.1.1 Varredura de potencial.....	5
2.1.1.2 Tipos de corrente em voltametria.....	6
2.1.1.3 Processos de transferência de carga em voltametria.....	6
2.1.1.4 Reações de eletrodo acopladas com reações químicas homogêneas.....	7
2.2 METODOLOGIA.....	8
2.2.1 Equipamento e células.....	8
2.2.2 Célula com eletrodo de platina.....	9
2.2.3 Célula com eletrodo de carbono vítreo.....	9
2.2.4 Célula com eletrodo de grafite espectroscópico.....	9
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	11
2.3.1 Voltamogramas obtidos com eletrodo de platina.....	11
2.3.2 Voltamogramas obtidos com eletrodo de carbono vítreo.....	18
2.3.3 Voltamogramas obtidos com eletrodo de grafite com grau espectroscópico.....	24
2.3.4 Proposta de mecanismo de oxidação da glicose.....	31
3. ELETROSSÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE GLICONATO DE ZINCO E DETERMINAÇÃO DE BROMETO.....	32

3.1 INTRODUÇÃO.....	32
3.1.1 Obtenção da glicose.....	32
3.1.2 Eletrossíntese da glicose.....	33
3.2 REVISÃO DE PARÂMETROS.....	35
3.2.1 Calculo da Carga (Q).....	35
3.2.2 Dissociação do HBrO em função da variação de pH.....	35
3.3 METODOLOGIA.....	37
3.3.1 Módulo eletroquímico.....	37
3.3.1.1 Descrição da célula para eletrossíntese.....	37
3.3.2 Concentração da glicose na solução para eletrólise.....	38
3.3.3 Composição do tampão.....	38
3.3.4 Seleção da concentração de brometo.....	39
3.3.5 Seleção da corrente aplicada (i).....	39
3.3.6 Precipitação do gliconato de zinco.....	40
3.3.7. Hidrólise da sacarose e obtenção da glicose.....	40
3.3.8 Caracterização do gliconato formado.....	41
3.3.9 Determinação da concentração de brometo nas várias etapas da eletrossíntese.....	41
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
3.4.1 Influência da densidade de corrente no rendimento.....	43
3.4.2 Influência da concentração do brometo.....	43
3.4.3 Hidrólise da sacarose.....	44
3.4.4 Rendimento da eletrólise a partir do hidrolisado.....	48
3.4.5 Caracterização do gliconato de zinco.....	48
3.4.6 Doseamento de brometo nas várias etapas da eletrossíntese de gliconatos.....	50
4. ANÁLISE DE METAIS, COBRE E ZINCO POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA E VOLTAMETRIA DE VARREDURA CATÓDICA	52
4.1 INTRODUÇÃO.....	52
4.1.1 Princípios da voltametria de varredura por pulso diferencial.....	53
4.1.2 Princípios da voltametria de redissolução anódica.....	53
4.1.3 Considerações sobre as células.....	54

4.1.4 Eletrodos	55
4.1.5 Eletrólito de Suporte	56
4.1.6 Amostras	56
4.2 METODOLOGIA	58
4.2.1 Determinação de cobre por voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial em eletrólito de suporte KCl	58
4.2.2 Determinação de cobre por voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial em eletrólito de suporte NaNO ₃	59
4.2.3 Determinação de zinco por voltametria de redissolução anódica em amostras de gliconato	59
4.2.4 Determinação de zinco por voltametria de varredura catódica em amostras de gliconato	59
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.3.1 Determinação de cobre	60
4.3.1.1 Determinação de cobre por voltametria de redissolução por pulso diferencial com eletrólito de suporte KCl	60
4.3.1.2 Determinação de cobre em gliconato de zinco na presença de NaNO ₃ como eletrólito de suporte, por voltametria de redissolução anódica	62
4.3.2 Determinação de zinco nas amostras de gliconato de zinco	63
4.3.2.1 Determinação de zinco em gliconato de zinco por voltametria de redissolução anódica	64
4.3.2.2 Determinação de zinco em gliconato de zinco por voltametria de varredura catódica	66
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	69
5.1 CONCLUSÕES DO TRABALHO DESENVOLVIDO	69
5.2 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	70
6. BIBLIOGRAFIA	71
CURRICULUM VITAE	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Varredura cíclica sob forma de onda triangular	5
Figura 2.2: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de platina na presença de eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$,	11
Figura 2.3: Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de disco de platina em presença de glicose.....	12
Figura 2.4: Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de disco de platina em presença de frutose.....	13
Figura 2.5: Estruturas das moléculas de glicose e frutose.....	13
Figura 2.6 : Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de disco de platina em presença de glicose e frutose.....	14
Figura 2.7: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de platina em presença de gliconatos.....	15
Figura 2.8: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de platina em presença de brometo.....	16
Figura 2.9: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de platina em eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ na presença de brometo e na presença de brometo e glicose	17
Figura 2.10: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de carbono vítreo na presença de eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$	18
Figura 2.11: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de carbono vítreo em presença de glicose.....	19
Figura 2.12: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de carbono vítreo em presença de glicose e em presença de frutose	20
Figura 2.13: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de carbono vítreo em presença de gliconato	21
Figura 2.14: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de carbono vítreo em presença de brometo.....	22
Figura 2.15: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de carbono vítreo em presença de brometo e glicose	23

Figura 2.16: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de grafite com grau espectroscópico na presença de eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ $0,5 \text{ mol/dm}^3$ com diferentes tempos de purgas.....	24
Figura 2.17: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de grafite com grau espectroscópico em presença de glicose.....	25
Figura 2.18: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de grafite com grau espectroscópico na presença de gliconato	26
Figura 2.19: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de grafite com grau espectroscópico na presença de brometo.....	27
Figura 2.20: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de grafite com grau espectroscópico em presença de brometo e brometo e glicose.....	28
Figura 2.21: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de grafite com grau espectroscópico em presença de brometo e brometo e frutose.....	29
Figura 2.22: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de grafite com grau espectroscópico em presença de brometo e brometo e gliconato	30
Figura 2.23: Mecanismo de eletrooxidação do brometo na superfície do eletrodo de grafite espectroscópico e oxidação homogênea da glicose.....	31
Figura 3.1: Hidrólise ácida da sacarose	32
Figura 3.2 : Mutarrotação da molécula de glicose.....	33
Figura 3.3: Eletrossíntese industrial de gliconato de cálcio	34
Figura 3.4: Diagrama fração molar de HBrO/BrO^- em função do pH.	36
Figura 3.5: Hidrólise ácida da sacarose 2 mol/dm^3 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ em ácido bromídrico.....	47
Figura 3.6: Hidrólise ácida da sacarose 2 mol/dm^3 a $0,4 \text{ mol/dm}^3$ de ácido bromídrico nas temperaturas.....	47
Figura 3.7: Espectro de Infravermelho do gliconato de zinco obtido em pastilha de KBr.....	48
Figura 3.8: Análise termogravimétrica do gliconato de zinco.....	49
Figura 4.1: Sinal de excitação da voltametria por diferencial de pulso	53
Figura 4.2: Etapas da voltametria de redissolução anódica.....	55
Figura 4.3: Determinação de cobre em amostra de eletrolisado com KCl como eletrólito de suporte	61

Figura 4.4: Curva de adição de padrão na análise de cobre na presença de eletrólito de suporte KCl	61
Figura 4.5: Voltamograma da determinação de cobre utilizando eletrólito de suporte NaNO_3	62
Figura 4.6: Curva obtida com adição de cobre padrão em presença de NaNO_3 na qualidade de eletrólito de suporte	63
Figura 4.7: Estudo do sinal resposta entre adições sucessivas de gliconato de zinco	64
Figura 4.8: Análise de zinco por voltametria de redissolução anódica em amostra de gliconato de zinco calcinada	65
Figura 4.9: Curva analítica de adição de padrão da análise de gliconato de zinco calcinado por voltametria de redissolução anódica	66
Figura 4.10: Voltamograma de varredura de uma amostra de gliconato de zinco com adições sucessivas de padrão.	67
Figura 4.11: Curva analítica de adição de padrão de zinco na análise de gliconato de zinco por voltametria de varredura catódica por pulso diferencial.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Relação entre a densidade de corrente, a corrente aplicada e o tempo teórico para a eletrólise de 20 cm ³ de uma solução de glicose 1 mol/dm ³	40
Tabela 3.2: Rendimento de eletrólises realizadas em diferentes correntes aplicadas	43
Tabela 3.3: Rendimento de eletrólises realizadas em diferentes concentrações de brometo na corrente de 320 mA.	44
Tabela 3.4: Parâmetros da hidrólise da sacarose acompanhada pela variação do ângulo da luz polarizada	45
Tabela 3.5: Resultados do da análise do teor de carbono e hidrogênio	49
Tabela 3.6: Análise de metais no gliconato de zinco.....	50
Tabela 3.7: Concentração de brometo nas várias etapas do processo de eletrossíntese de gliconatos.....	50

GALATO, Dayani. **Estudo Eletroquímico da oxidação da glicose, eletrossíntese e análise de gliconato de zinco**. Florianópolis, 1997. 98 p. Dissertação (Mestrado em química) - Curso de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientador: Dr. Dilson Roque Zanette

Defesa: 13/02/98

O estudo da oxidação da glicose foi realizado em meio tamponado com $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ na presença de brometo. Foram estudados os eletrodos de platina, carbono vítreo e grafite de grau espectroscópico. A platina por ser um eletrodo com menor sobretensão para a oxidação da glicose produz reações catalíticas. O eletrodo de carbono vítreo e de grafite de grau espectroscópico, apresentaram resultados bastante semelhantes, entretanto o segundo mostrou-se mais adequado por apresentar menor custo, maior área de contato e uma superfície inerte à oxidação da glicose na ausência de mediador. A eletrossíntese foi realizada em célula de vidro contendo um ânodo de grafite de grau espectroscópico e um cátodo de cobre. As melhores condições de eletrólise foram em $0,1 \text{ mol/dm}^3$ de brometo com aplicação de corrente de 160 mA apresentando um rendimento de aproximadamente 96%. O principal produto, gliconato, foi complexado com Zn^{II} na proporção de 2:1. Este apresenta bandas de absorção em frequências bem características, tais como aquelas em 1602 e 1398 cm^{-1} correspondentes aos movimentos simétricos e assimétricos da carbonila do carboxilato, respectivamente. Observou-se a decomposição em 178°C e uma proporção de água entre duas a três moléculas. Por voltametria de redissolução anódica foi detectado traços de cobre proveniente do cátodo da ordem de 7,53 ppm. O zinco foi quantificado (12,5%) através das técnicas de varredura catódica e de redissolução anódica. A varredura catódica foi a mais adequada, pois dispensa a etapa de pré-concentração e a diluição prévia da amostra.

Palavras-chave: Glicose, gliconato de zinco, eletrodos, voltametria, cobre.

ABSTRACT

The glucose oxidation study was performed in $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ buffer in the presence and absence of sodium bromide.

Different electrodes such as platine, carbon glassy and spectroscopic grade graphite were used in study of voltammetric cycle experiments. The platine electrode shows low overvoltage in the glucose oxidation and therefore it catalysis this reaction. However, the carbon glassy and the graphite electrodes show noncatalytic properties.

The electro-synthesis of gluconate were conducted in the presence of bromide as a mediator in different cells which were equipped with carbon rod anode and copper foil cathode.

The more significant result was obtained is $0,1 \text{ mol/dm}^3$ bromide at a current of 160 mA.

The product was recovered in as a zinc gluconate (94%) wich was identified by IR spectroscopic with the bands of 1602 and 1398 cm^{-1} of carboxilate moiety.

The termal decomposition has been observed at $178 \text{ }^\circ\text{C}$ and the Termal Gravimetric Analysis indicate the average of 2.5 molecules of water per zinc gluconat molecule. The amount of zinc in the product of 12.5 % was determined by linear sweep cathodic voltammetric by differential-pulse on the hanging mercury electrode. It was observed that the linear sweep cathodic technique is more advantageous because it eliminates stages such as dilutions and preconcentrations of the sample.

ABREVIATURAS

A - Superfície geométrica

A - Ampère

α - atividade ótica

α_{final} - Atividade ótica final

α_{inicial} - Atividade ótica inicial

α_{HBrO} - Fração molar do ácido hipobromoso

α_{BrO^-} - Fração molar de hipobromito

C - Coulomb

C - Reação química homogênea

DMG- Dimetilglioxima

DP- Desvio Padrão

E - Potencial

E^0 - Potencial Padrão

E - Reação de transferência de elétrons na superfície do eletrodo

E_f - Potencial final

E_i - Potencial inicial

E_d - Potencial de deposição

E_p - Potencial de pico

$E_{1/2}$ - Potencial de meia onda

EDTA - ácido etilenodiaminotetracético

ECS- Eletrodo de calomelano saturado

ENH - Eletrodo Normal de Hidrogênio

en - etilenodiamina

E_q - Equação

F- Faraday

FIA- Análise por Injeção em Fluxo

i - corrente

i_p - corrente de pico

IV- Infravermelho

j - Densidade de corrente geométrica

j_p - Densidade de corrente de pico

k_a - Constante de dissociação ácida

k_v - constante de velocidade

PA - Pureza analítica

PAR - Princeton Applied Research

Q - Carga

R - Coeficiente de correlação

t - tempo

t_{1/2} - tempo de meia vida

TGA - Análise Termogravimétrica

V - Volts

μL - micro litro

μ mol/dm³ - micro molar

1. INTRODUÇÃO GERAL

A eletroquímica tornou-se uma ferramenta muito poderosa com aplicação em diversos campos da química. Na química orgânica é importante na síntese de compostos que envolvem reações de transferência de elétrons em substituição ao consumo de reagentes; na química inorgânica auxilia na elucidação de mecanismos envolvendo íons metálicos; na físico-química contribui em estudos de reações de superfície, e por fim, na química analítica é utilizada na determinação de concentrações traços de vários metais, bem como na identificação e doseamento de compostos orgânicos e inorgânicos sujeitos a reações de oxi-redução. Portanto, a eletroquímica pode ser encarada como uma ferramenta de apoio no desenvolvimento de uma pesquisa ou tornar-se a essência da mesma. Atualmente a eletroquímica vem sendo amplamente aplicada em muitas áreas, como a da saúde, por exemplo, na determinação da glicose *in vivo* (monitoramento de diabetes e em transplantados cardíacos)¹⁻³.

O mecanismo de oxidação da glicose tem sido estudado exaustivamente nos últimos tempos com o intuito de possibilitar o seu monitoramento¹⁻³. Outros trabalhos desenvolvidos mostraram que durante a oxidação da molécula de glicose há formação de uma variedade de produtos com predominância do ácido glicônico¹⁻¹³. Este produto da oxidação apresenta finalidades comerciais quando complexado com metais bivalentes principalmente na indústria farmacêutica.

Com o intuito de sintetizar gliconato de zinco de qualidade, com o maior rendimento possível, foi efetuado o estudo do mecanismo de oxidação da glicose em diferentes eletrodos entre eles o de platina, de carbono vítreo e de grafite com grau espectroscópico. Posteriormente foi realizado um exaustivo estudo das melhores condições de eletrólise e ensaios de caracterização e por fim a determinação voltamétrica de zinco e cobre.

1.1 Breve Histórico do trabalho

Este trabalho de dissertação confunde-se com a história de nosso laboratório. As pesquisas desenvolvidas a princípio deram continuidade ao trabalho de doutorado do professor orientador Dilson Roque Zanette¹⁴.

Os trabalhos no laboratório foram iniciados em 1992, sendo que nesta ocasião contava-se apenas com o espaço físico, vidraria reaproveitada do almoxarifado, alguns agitadores sucateados, uma balança mecânica, um eletrodo de mercúrio PAR modelo 303A e alguns reagentes. Mesmo de maneira precária, o laboratório já apresentava condições para a realização de trabalhos que envolvessem baixos custos, tais como, eletrossíntese de gliconatos. Nesta época também realizaram-se estudos de hidrólise da sacarose e eletrossíntese de gliconatos em solução equimolecular de glicose e frutose.

No final de 1994 chegava ao nosso laboratório o potenciostato da PAR modelo 263A, juntamente com as células e uma série de eletrodos. Os trabalhos voltamétricos, foram iniciados com o estudo do mecanismo de oxidação por voltametria cíclica e posteriormente com a análise de metais por voltametria de varredura catódica e de redissolução anódica. Desta maneira salienta-se que a apresentação desta dissertação não respeita a ordem cronológica de sua execução, porém apresenta uma ordem lógica justificando a autenticidade deste trabalho.

1.2 Objetivos do trabalho

Dando continuidade ao trabalho de iniciação científica e aproveitando a oportunidade buscou-se otimizar e aplicar técnicas voltamétricas na interpretação dos mecanismos de oxidação da glicose, na síntese de gliconatos e na análise dos metais presentes nestes compostos.

1.3 Sumário e organização da dissertação

Esta dissertação foi redigida em cinco capítulos. No segundo capítulo que sucede a introdução geral são apresentados estudos da oxidação da glicose em diversos eletrodos, aplicando-se voltametria cíclica. As respostas dos eletrodos de disco de platina, de disco de carbono vítreo e de cilindro de grafite com grau

espectroscópico em presença apenas do eletrólito de suporte ($\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$), bem como aqueles em presença de eletrólito de suporte e glicose, frutose e/ou ácido glicônico (gliconato) estão representadas nos voltamogramas obtidos. Neste capítulo também estão demonstrados os comportamentos dos eletrodos na presença de mediador e a seletividade na oxidação da glicose em relação a frutose.

No terceiro capítulo, estão descritos todos os estudos realizados na otimização das condições de hidrólise da sacarose para a obtenção da mistura equimolecular de glicose e frutose. Estudos estes, desenvolvidos em diferentes concentrações de ácido bromídrico e em diferentes temperaturas, acompanhadas por polarimetria em linha. Neste mesmo capítulo estão apresentados os resultados das melhores condições de eletrossíntese do ácido glicônico a partir da glicose, bem como a seleção da densidade de corrente e concentração de brometo. Também fazem parte deste capítulo todos os resultados de ensaios de caracterização do gliconato de zinco formado juntamente com os resultados do doseamento potenciométrico do brometo, nas várias etapas de preparação do gliconato de zinco.

O quarto capítulo descreve os ensaios voltamétricos de redissolução anódica e de varredura catódica na determinação do zinco, contra-íon do gliconato formado, e do cobre, possível contaminante. São também apresentados os resultados da determinação de traços de cobre por voltametria de redissolução anódica em diferentes eletrólitos de suporte, tais como, cloreto de potássio e nitrato de sódio.

As conclusões e perspectivas estão descritas no quinto capítulo.

2. ESTUDO DO MECANISMO DE OXIDAÇÃO DA GLICOSE POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

2.1 INTRODUÇÃO

A oxidação eletrolítica da glicose tem sido o objeto de vários estudos nestas últimas décadas¹⁻³. As principais aplicações da oxidação da glicose são: a síntese de produtos de interesse econômico (gliconato), a utilização de sensores de glicose para o monitoramento de pacientes com diabetes e de combustível celular em pacientes cardíacos com marcapasso^{1,2}.

Os primeiros estudos de mecanismo de oxidação da glicose sobre eletrodos foram realizados por Rao e Drake. Estes pesquisadores estudaram o comportamento da glicose com eletrodo de platina em meio neutro de tampão fosfato⁵. Após esta publicação, muitos outros trabalhos foram realizados sempre em eletrodo de superfície catalítica (metais nobres ou óxidos) e em meio normalmente neutro ou alcalino^{1-3, 6-9, 15}.

A oxidação da glicose é uma típica reação eletroquímica na qual fatores como natureza do eletrodo^{1,3}, estrutura da superfície, meio, pH e temperatura alteram sensivelmente o comportamento³. A presença de mediador também apresenta grande influência no mecanismo de oxidação da glicose¹². Neste caso, medidas realizadas *in vivo*, têm o cloreto fisiológico como um grande interferente¹⁵.

Normalmente os estudos mecanísticos são realizados através de métodos voltamétricos, em especial voltametria cíclica. Nestes, os processos anódicos são considerados os mais importantes, pois são similares aos processos transcorridos nos organismos vivos¹.

O principal produto formado durante a oxidação da glicose é o ácido glicônico (ácido 2,3,4,5,6 penta-hidróxi-hexanóico)¹, porém, quando a reação é realizada em condições adversas, pode haver a formação de produtos de decomposição tais como: ácido oxálico, tartárico, glicárico, glicurônico, entre outros^{1,2}.

A alta sobretensão da glicose na superfície de alguns eletrodos (não catalíticos) faz com que sejam observadas apenas correntes residuais. Estes

eletrodos não viabilizam em sua superfície processos de oxidação da glicose e portanto não apresentam aplicação nem interesse como sensores biológicos¹⁵.

Os estudos da oxidação da glicose em eletrodos não catalíticos na presença de mediadores é muito importante quando aplicados à síntese de gliconatos. Nestes casos observa-se maior seletividade e menor possibilidade de decomposição da glicose.

2.1.1 Princípios da voltametria cíclica

A voltametria cíclica apresenta uma grande aplicação no estudo mecanístico de sistemas de oxi-redução^{14,16}. A técnica de voltametria cíclica baseia-se no registro a corrente que surge no eletrodo de trabalho, imerso na solução de interesse, quando este é submetido a uma varredura contínua e cíclica de potencial¹⁷.

2.1.1.1 Varredura de potencial

O potencial aplicado no eletrodo de trabalho é monitorado pelo eletrodo de referência e a reação complementar ocorre no contra eletrodo. Na figura 2.1 é apresentada a varredura cíclica de potencial.

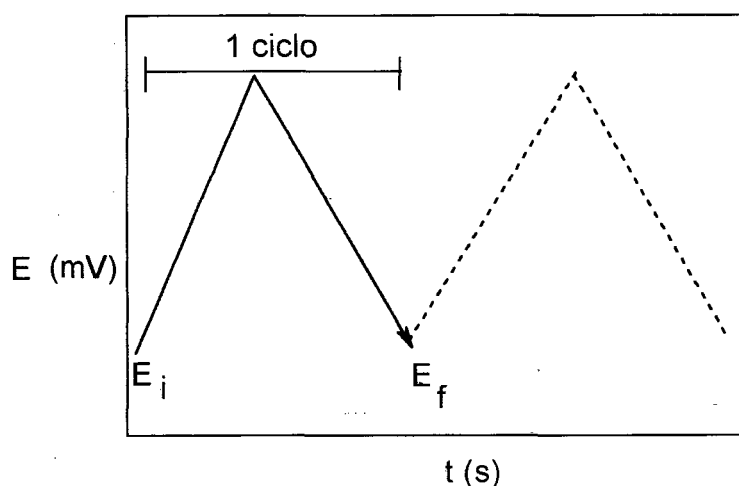


Figura 2.1: Varredura cíclica sob forma de onda triangular¹⁷

A inclinação da curva E contra t fornece a velocidade de varredura em mV/s. Esta varredura de potencial tem como resposta o voltamograma cíclico que consiste em um diagrama corrente contra potencial.

2.1.1.2 Tipos de corrente em voltametria

Na voltametria cíclica, o sistema de transporte de interesse é o de difusão, capaz de gerar corrente de difusão ou faradaica. Existem no entanto outras correntes que devem ser evitadas como é o caso da corrente de migração, convecção e capacitiva, todas não faradaicas. A primeira é causada pelo movimento de partículas carregadas, íons, sob ação de um campo elétrico, sendo amenizada na presença de um eletrólito de suporte. A corrente de convecção, no entanto, é gerada pelo movimento de camadas de material em uma solução sob agitação mecânica. Esta última pode ser evitada desde que se mantenha a solução em repouso¹⁷. A dupla camada formada pela diferença de potencial envolve uma corrente momentânea, esta corrente recebe o nome de corrente capacitiva⁴⁶.

O fluxo da espécie eletroativa à superfície do eletrodo pode ainda ser influenciado pelo fenômeno da adsorção. Este geralmente torna as reações eletroquímicas mais complexas. Tanto a espécie inicial quanto o produto podem ser adsorvidos em diversos graus de intensidade de acordo com a isoterma de adsorção. Em alguns casos, o eletrodo é impregnado por adsorção com algum material que tanto pode facilitar o processo de transferência de carga, como impedi-lo completamente¹⁷.

2.1.1.3 Processos de transferência de carga em voltametria

A corrente resultante na varredura de potencial depende do transporte de massa e da velocidade com que os elétrons são transferidos na interface eletrodo/solução. Este processo é chamado de transferência de carga.

Podemos distinguir três processos de transferência de carga no eletrodo: **Processos reversíveis**: são processos cuja velocidade depende apenas da velocidade de difusão. Este processo ocorre em velocidades suficientemente rápidas em ambos os sentidos na superfície do eletrodo, de modo a estabelecer um equilíbrio entre as espécies oxidadas e reduzidas.

Processos irreversíveis: São processos limitados pela baixa velocidade de transferência de elétrons na superfície do eletrodo. A reação ocorre em um

potencial muito afastado do potencial padrão, devido à elevada sobretensão (energia de ativação).

Processos quase reversíveis: são aqueles que ocorrem em sistemas onde a velocidade de reação depende tanto da transferência de carga como do mecanismo de difusão.

2.1.1.4 Reações de eletrodo acopladas com reações químicas homogêneas

Os estudos envolvendo reações químicas acopladas iniciaram-se nos anos 40 por Brdicka e Wiesner¹⁷ na escola de polarografia da república Tcheca. Tornou-se mais tarde conveniente classificar as diferentes possibilidades de processos homogêneos relacionados com processos heterogêneos de transferência de elétrons. Neste caso, **E** representa transferência de elétrons na superfície do eletrodo (reação heterogênea) e **C** a reação química homogênea envolvida¹⁷.

Reação CE : A espécie eletroativa gerada em solução precede a transferência de elétrons no eletrodo.

Reação EC : Neste caso o produto da reação do eletrodo sofre transferência química em solução produzindo uma espécie não eletroativa.

Reação EC' : É um tipo especial de reação **EC** onde o produto da reação eletroquímica reage em solução regenerando a espécie eletroativa.

Reação ECE : Ocorre quando o produto gerado no eletrodo reage em solução formando uma outra espécie eletroativa.

2.2 METODOLOGIA

Nesta etapa serão apresentadas as condições adotadas no estudo do mecanismo de oxidação da glicose através da voltametria cíclica em eletrodo de: platina, carbono vítreo e grafite espectroscópico.

2.2.1 Equipamento e células

Todos os resultados eletroquímicos foram obtidos em um potenciostato-galvanostato modelo 263A da Princeton Applied Research (PAR) interfaciado a um microcomputador 486 DX100. Procurando reproduzir as condições da eletrólise utilizou-se na qualidade de eletrólito suporte uma solução tampão de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 0,50 mol/dm³, preparada em água deionizada. A glicose, a frutose e o mediador brometo foram adicionados em massa para não alterar significativamente os volumes das soluções em estudo. Com o mesmo intuito o ácido glicônico (solução 50% em massa, Sigma®) foi adicionado com auxílio de micropipetas Wheaton®.

As células utilizadas em voltametria cíclica foram mantidas sob atmosfera inerte de nitrogênio. Após adição de amostra realizou-se a purga, borbulhando-se gás inerte na solução durante 300 segundos. Esta etapa é responsável pela dissolução da amostra, homogeneização e remoção do oxigênio dissolvido, que se constitui em interferente nos estudos voltamétricos.

A célula voltamétrica de vidro da PAR com capacidade máxima de 15 cm³ foi composta por três eletrodos: o eletrodo de referência Ag/AgCl (saturado em KCl) que não sofre polarização, o contra eletrodo de fio de platina ou cilindro de grafite, responsável pela reação complementar e o eletrodo de trabalho (platina, carbono vítreo ou grafite espectroscópico) no qual foi estudada a oxidação da glicose na presença e na ausência de mediador.

Os voltamogramas obtidos serão apresentados com o potencial E (mV) corrigido para Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH) contra a densidade de corrente geométrica j (mA/cm²). Em todos os ensaios, as varreduras de potencial foram realizadas no sentido da região mais positiva (anódica) para a mais

negativa (catódica), retornando ao mesmo potencial anódico ao final de cada ciclo, sendo apresentado sempre o primeiro e o último ciclo de cada ensaio.

2.2.2 Célula com eletrodo de platina

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula de vidro da PAR de 50 cm³. Os voltamogramas foram obtidos na velocidade de 100 mV/s.

Utilizou-se o eletrodo de disco de platina PAR modelo AFV 480 com área geométrica de 0,126 cm², sendo o contra eletrodo um cilindro de grafite espectroscópico.

Nestes experimentos foram utilizados cinco ciclos voltamétricos, tendo em vista a evolução de hidrogênio a qual compromete a área da superfície do eletrodo de trabalho.

A região de potencial estudada foi previamente selecionada utilizando-se apenas o eletrólito de suporte e analisando-se o comportamento do eletrodo, permanecendo neste caso entre 1,3 e -0,8 V (em relação ao eletrodo de Ag/AgCl). Esta região não pôde ser ampliada devido à evolução de hidrogênio em regiões mais negativas e de oxigênio em regiões mais positivas. Estes processos eletroquímicos encobrem outras prováveis ondas obtidas em tais potenciais.

2.2.3 Célula com eletrodo de carbono vítreo

O eletrodo de carbono vítreo utilizado foi um microeletrodo de disco de carbono vítreo da PAR modelo AGC 010 com área geométrica de 0,0314 cm² e na qualidade de contra eletrodo, um fio de platina.

Em cada análise foram realizados cinco ciclos. Neste tipo de eletrodo não houve o problema de evolução de hidrogênio em regiões mais negativas. Nestas condições estudou-se a faixa de potencial entre 1,3 e -1,0 V (em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl), a uma velocidade de varredura de 100 mV/s.

2.2.4 Célula com eletrodo de grafite espectroscópico

O eletrodo de trabalho de grafite espectroscópico apresenta formato cilíndrico e superfície porosa, sendo sua área geométrica de aproximadamente 1,00 cm². Utilizou-se eletrodo de platina na qualidade de contra eletrodo.

Tendo em vista que o oxigênio é um grande interferente deste tipo de análise realizou-se um estudo prévio com diferentes tempos de purga e selecionou-se as melhores condições voltamétricas. Este procedimento foi efetuado manualmente devido às dificuldades de automatizá-lo na célula voltamétrica.

Considerando a elevada sobretensão de hidrogênio na superfície do eletrodo de grafite, pôde-se alcançar 5 ciclos sem comprometimento da área. A região de potencial analisada foi de 1,3 a -1,0 V (em relação ao eletrodo de Ag/AgCl) a uma velocidade de 100 mV/s.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Voltamogramas obtidos com eletrodo de platina

Na figura 2.2 é apresentado o voltamograma obtido com eletrodo de platina em eletrólito de suporte. Neste voltamograma observa-se a evolução de hidrogênio e oxigênio. Próximo a 60 mV encontra-se uma onda catódica causada pela redução do eletrólito de suporte, tampão $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$. Esta onda é característica própria deste eletrólito e foi também observada por Druliolle¹⁶.

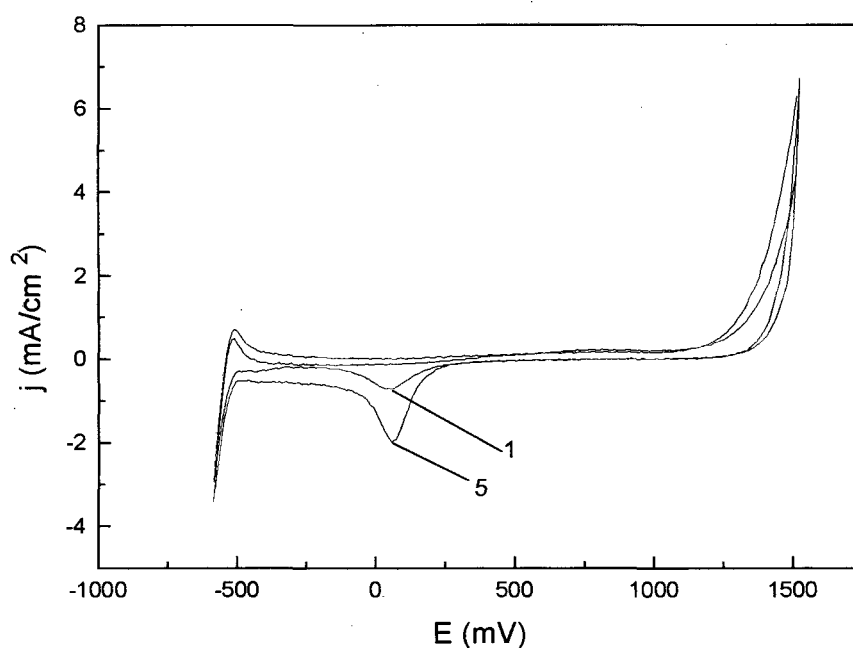


Figura 2.2: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de platina na presença de eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, $0,5 \text{ mol/dm}^3$.

1 -Primeiro ciclo
5 -Quinto ciclo

Voltamogramas cíclicos do eletrólito de suporte obtidos em eletrodo de disco de platina, na ausência e na presença de glicose são observados na figura 2.3. Com a adição da glicose ao eletrólito de suporte observa-se o aparecimento de várias ondas anódicas, sendo a mais intensa em torno

de 600 mV. Estas ondas são provenientes da oxidação da glicose na superfície catalítica do eletrodo de platina. De acordo com alguns autores^{1-3,6-9}, esta oxidação ocorre após a adsorção da glicose na superfície do eletrodo. O voltamograma indica que a reação de oxidação apresenta caráter irreversível, pois não são observadas ondas de redução durante a varredura catódica.

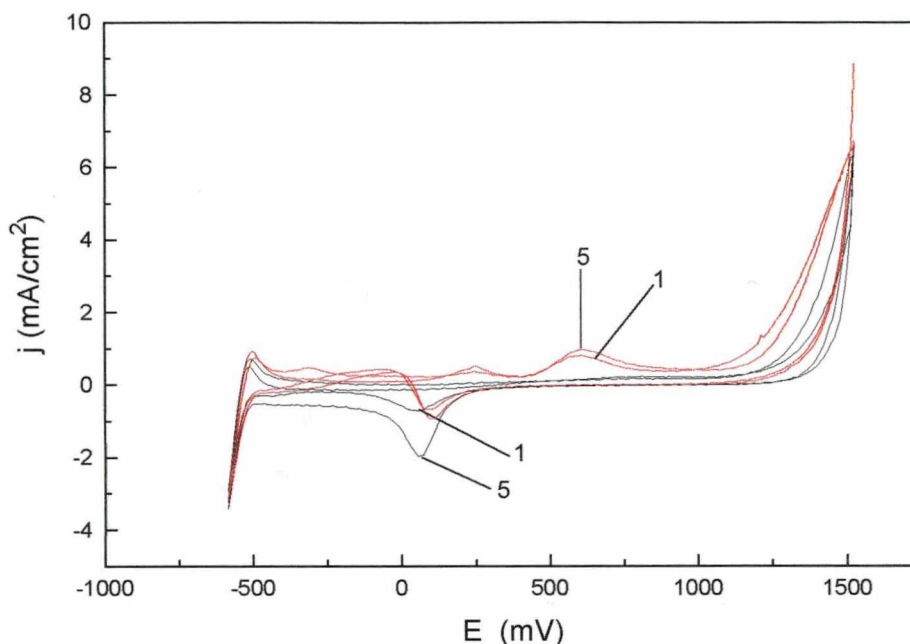


Figura 2.3: Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de disco de platina em presença de glicose, (—) em eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, $0,5 \text{ mol/dm}^3$ e (—) em eletrólito de suporte na presença de $0,5 \text{ mol/dm}^3$ de glicose.

Na figura 2.4 é exposto juntamente com o voltamograma do eletrólito de suporte um outro em presença de frutose. Por tratar-se de uma poliidroxiketona a frutose (figura 2.5) é oxidada em menor intensidade na superfície do eletrodo de platina proporcionando a formação de ondas menos acentuadas. Estas ondas podem ser provenientes de impurezas de glicose, ou da própria isomerização da frutose durante o processo de análise.

Com o objetivo de comparar os perfis dos voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de platina, construiu-se a figura 2.6 que envolve experimentos inicialmente realizados em eletrólito de suporte e depois na presença de glicose e de frutose.

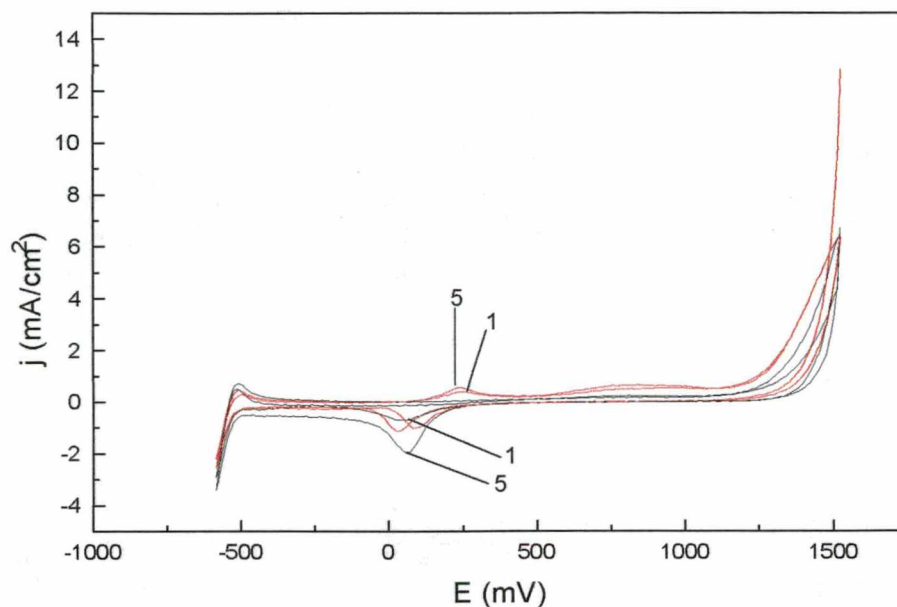


Figura 2.4: Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de disco de platina em presença de frutose, (—) em eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ $0,5 \text{ mol/dm}^3$ e (---) em eletrólito de suporte na presença de $0,5 \text{ mol/dm}^3$ de frutose.

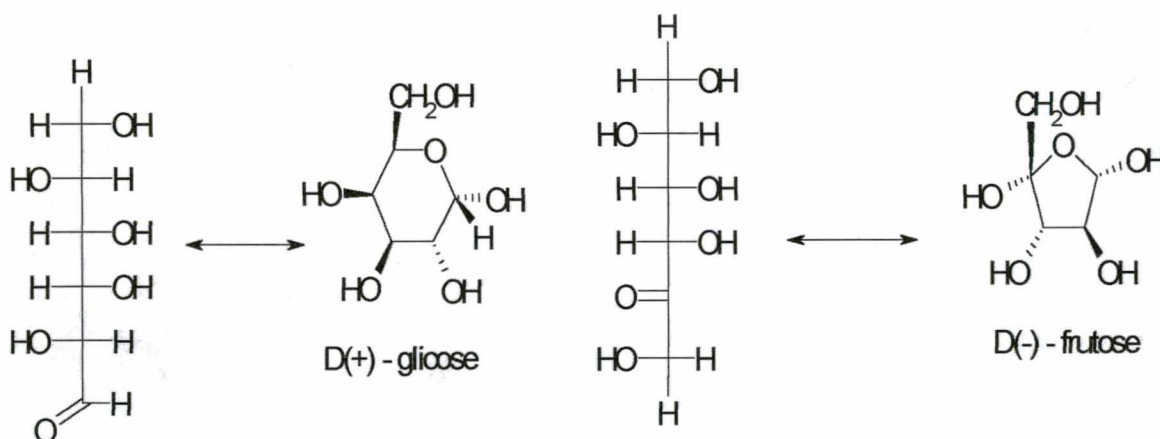


Figura 2.5: Estruturas das moléculas de glicose e frutose.

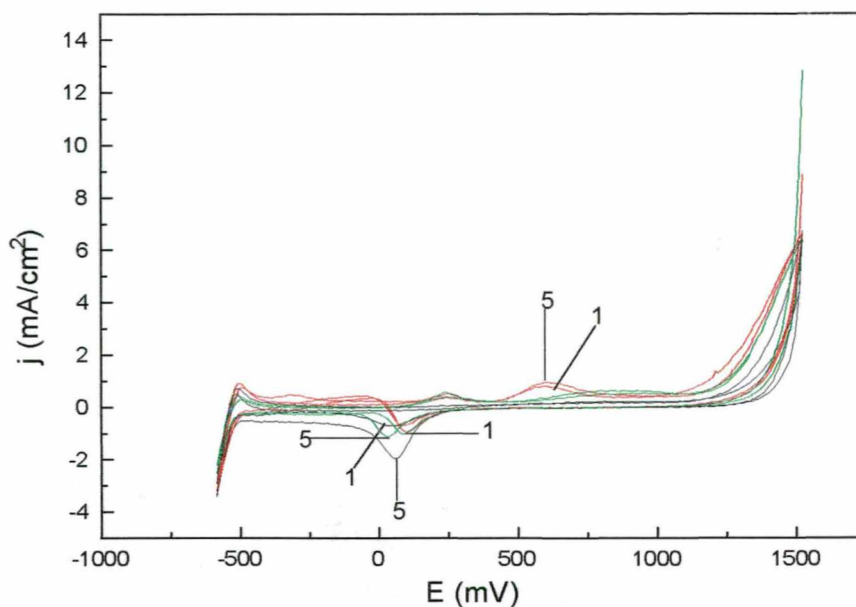


Figura 2.6 . Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de disco de platina em presença de glicose e frutose, (—) em eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ $0,5 \text{ mol/dm}^3$, (—) em eletrólito de suporte na presença de $0,5 \text{ mol/dm}^3$ de frutose e (—) em eletrólito de suporte na presença de $0,5 \text{ mol/dm}^3$ de glicose.

Na figura 2.7 mostramos o comportamento do eletrodo de platina na presença do principal produto da oxidação, o gliconato. Como podemos observar, uma vez oxidada a porção aldeídica da glicose, o produto torna-se inerte na superfície do eletrodo. O voltamograma apresenta apenas uma pequena alteração na onda catódica do eletrólito de suporte. No entanto não se pode garantir o predomínio da oxidação da glicose para gliconato, pois a oxidação de outras porções da molécula de glicose é uma constante neste tipo de eletrodo^{1-3,6-9}.

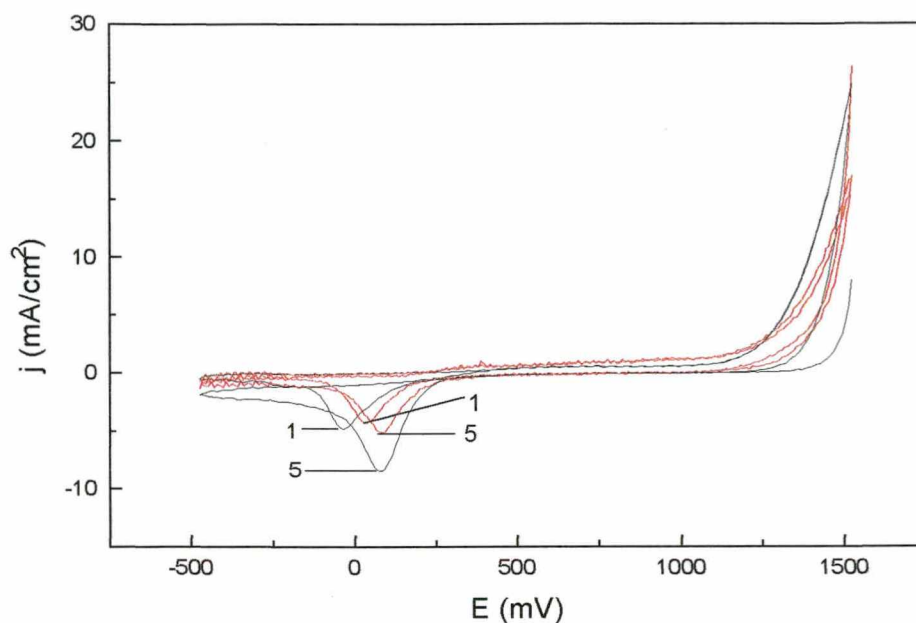


Figura 2.7: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de platina em presença de gliconatos, (—) em eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, $0,5 \text{ mol/dm}^3$ e (—) em eletrólito de suporte na presença de $0,1 \text{ mol/dm}^3$ de gliconato.

O comportamento do eletrodo de platina na presença de brometo está apresentado na figura 2.8. Em regiões mais positivas é observado o aparecimento de uma onda proveniente da oxidação de brometo¹⁸. Esta onda aumenta com o número de ciclos, e com o aumento da velocidade de varredura. A onda catódica não é observada, provavelmente pela rápida difusão da espécie formada para a solução, dismutação ou pelo caráter irreversível da reação.

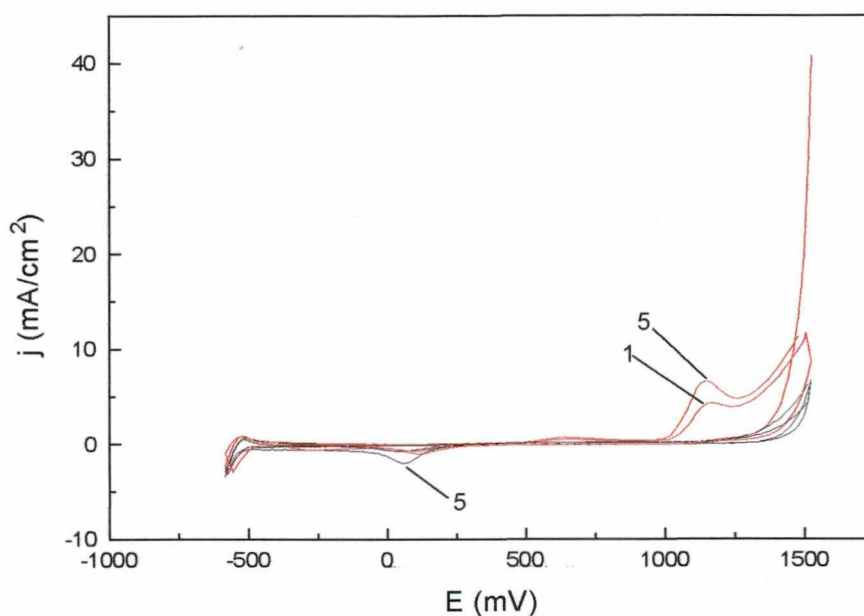


Figura 2.8: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de platina em presença de brometo, (—) em eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, 0,5 mol/dm³ e (—) em eletrólito de suporte na presença de 0,2 mol/dm³ de brometo.

Na adição de glicose em uma solução contendo brometo observamos um comportamento similar àquele apresentado na figura 2.9. Na presença de brometo, as ondas de oxidação de glicose na superfície do eletrodo de platina não são observadas, o que pode ser explicado pela menor energia requerida na oxidação da glicose em solução, na presença de mediador (HBrO/BrO^-) e conseqüentemente diminuindo sensivelmente a concentração de glicose disponível nas vizinhanças do eletrodo.

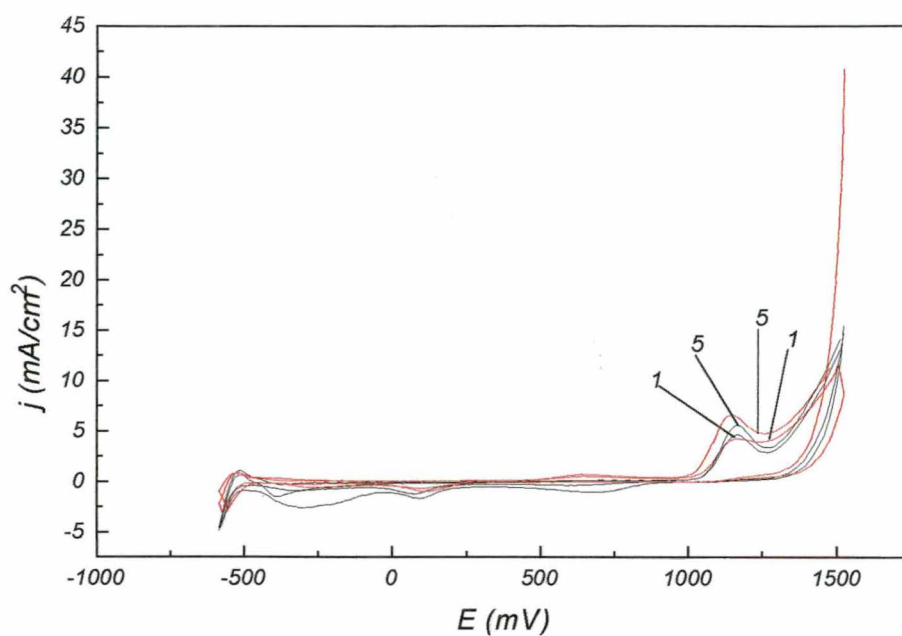


Figura 2.9: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de platina em eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ $0,5 \text{ mol/dm}^3$ na presença de brometo e na presença de brometo e glicose, (—) na presença de $0,2 \text{ mol/dm}^3$ de brometo e (—) na presença de $0,2 \text{ mol/dm}^3$ de brometo e $0,2 \text{ mol/dm}^3$ de glicose.

2.3.2 Voltamogramas obtidos com eletrodo de carbono vítreo

O voltamograma da figura 2.10 apresenta o comportamento do eletrólito de suporte na presença do eletrodo de carbono vítreo. Nestes voltamogramas não são observadas ondas de oxidação ou de redução, apenas ondas provenientes da formação de hidrogênio na região catódica e de oxigênio na região anódica.

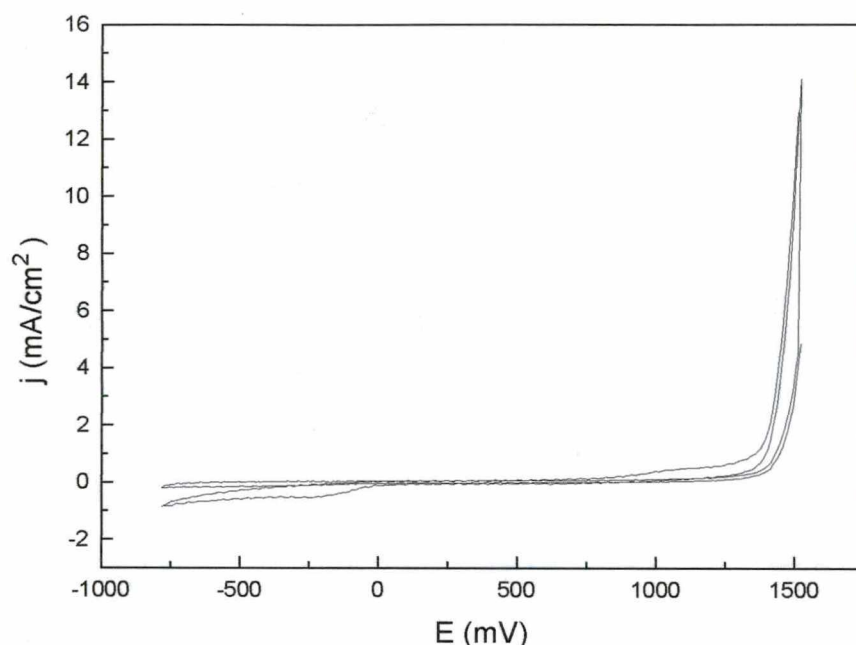


Figura 2.10: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de carbono vítreo na presença de eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ $0,5 \text{ mol/dm}^3$.

Na figura 2.11 está sendo demonstrado que a superfície do eletrodo de carbono vítreo não é catalítica para oxidação da glicose, ou seja, a glicose não é oxidada na superfície deste nas condições adotadas. Isto sugere uma alta sobretensão da oxidação da glicose em eletrodo de carbono vítreo.

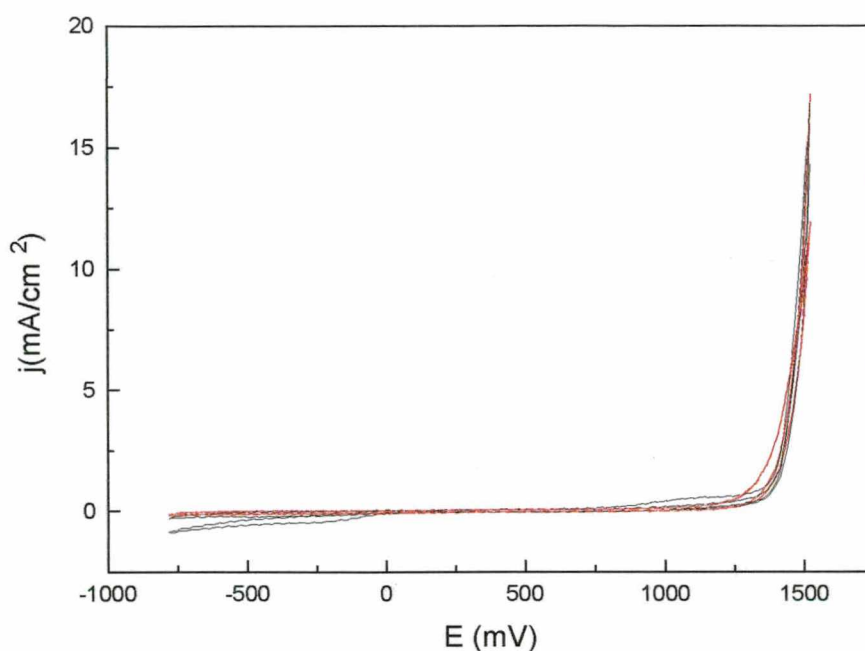


Figura 2.11: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de carbono vítreo em presença de glicose, (—) em eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ $0,5 \text{ mol/dm}^3$ e (---) em eletrólito de suporte e $0,2 \text{ mol/dm}^3$ de glicose.

Com a adição de glicose ao eletrólito de suporte, figura 2.11, não é observada a formação de ondas catódicas ou anódicas que evidenciem alguma reação na superfície eletródica.

O mesmo é verificado na figura 2.12 na qual juntamente com o voltamograma em presença de glicose é apresentado o voltamograma em presença de frutose. Nesta figura apresentamos o comportamento da glicose e da frutose obtidas nas mesmas condições. As semelhanças observadas, ou seja, a ausência de ondas, demonstram que não ocorrem reações na superfície do eletrodo. Esta é uma característica muito interessante pois ameniza decomposições causadas na superfície de eletrodos catalíticos, como aquele de platina.

O principal produto da oxidação da glicose, gliconato, apresenta um comportamento similar ao da glicose e frutose na superfície deste eletrodo, figura 2.13. Característica importante, pois não é observada qualquer decomposição do produto formado na superfície do eletrodo.

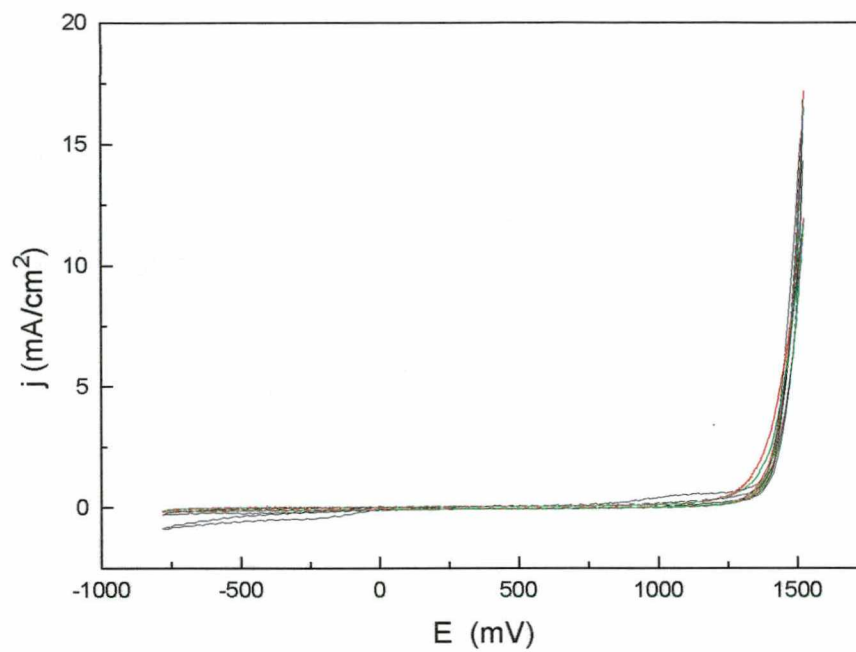


Figura 2.12: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de carbono vítreo em presença de glicose e em presença de frutose: (—) eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ $0,5 \text{ mol/dm}^3$, (—) eletrólito de suporte na presença de $0,2 \text{ mol/dm}^3$ de glicose e (—) eletrólito de suporte na presença de $0,2 \text{ mol/dm}^3$ de frutose.

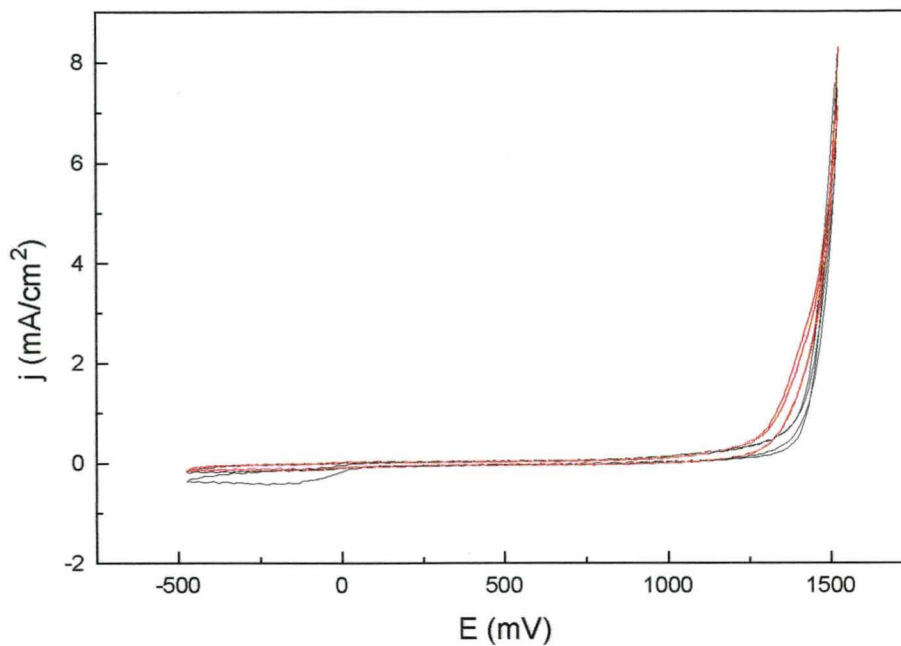


Figura 2.13: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de carbono vítreo em presença de gliconato, (—) em eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ $0,5 \text{ mol/dm}^3$ e (---) em eletrólito de suporte e $0,1 \text{ mol/dm}^3$ de gliconato.

Na figura 2.14 podemos analisar o comportamento do eletrodo de carbono vítreo em presença de brometo. Nestas condições é constatada uma onda de redução em torno de 560 mV . É possível que na região mais anódica do voltamograma ocorra a oxidação do brometo, porém esta onda anódica estaria encoberta pela onda de oxidação de oxigênio.

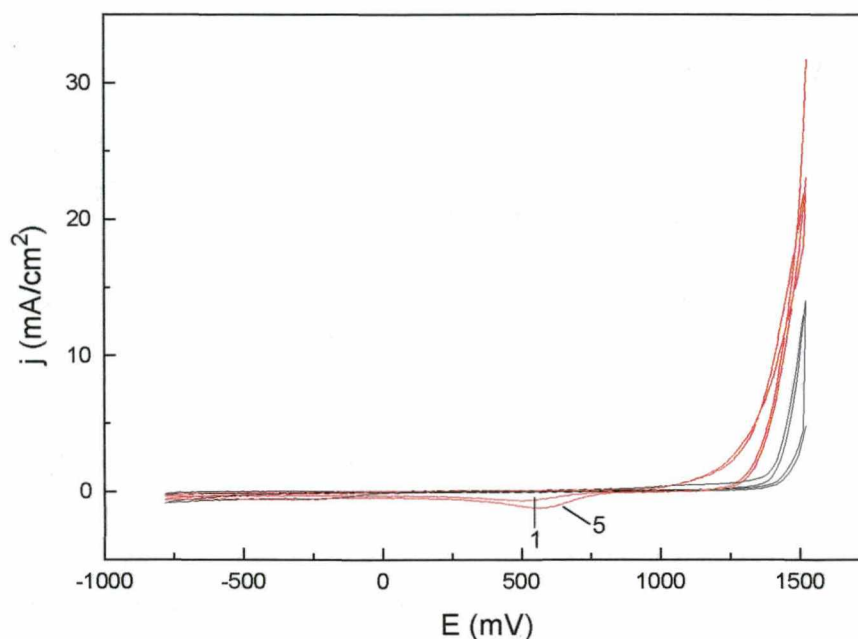


Figura 2.14: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de carbono vítreo em presença de brometo, (—) em eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ $0,5 \text{ mol/dm}^3$ e (—) em eletrólito de suporte e $0,1 \text{ mol/dm}^3$ de brometo.

A onda catódica observada na presença de brometo desaparece com a adição da glicose (figura 2.15). A oxidação de brometo na superfície do eletrodo de disco de carbono vítreo proporciona a formação de um mediador eletroquímico capaz de oxidar a glicose. Na ausência de glicose pode-se observar uma onda de redução em torno de 560 mV (figura 2.14) o que não ocorre na presença de glicose (figura 2.15). Há fortes evidências de que o desaparecimento da onda de redução do brometo na superfície do eletrodo de carbono vítreo seja devido à redução deste mediador eletroquímico pela glicose presente em solução.

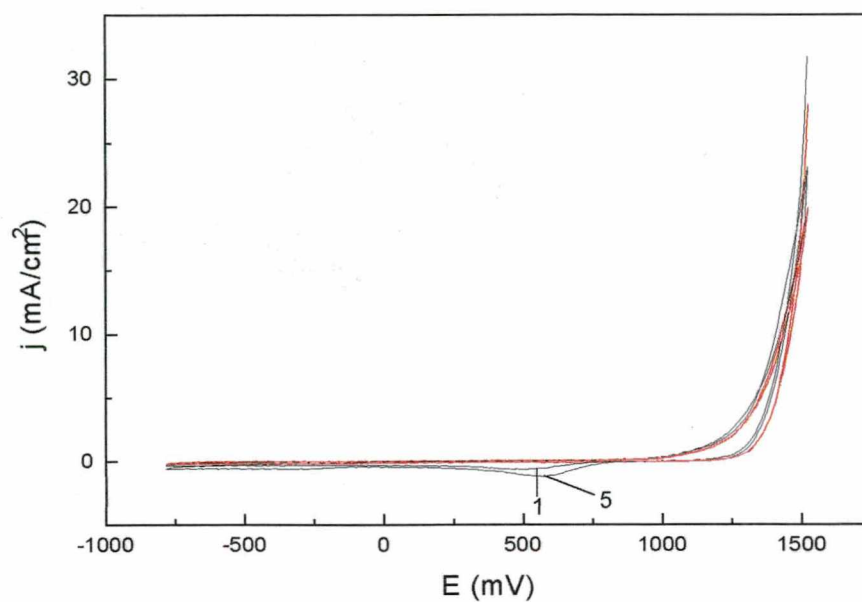


Figura 2.15: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de disco de carbono vítreo em presença de brometo e glicose, (—) em eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ $0,5 \text{ mol/dm}^3$ e $0,1 \text{ mol/dm}^3$ de brometo e (—) em eletrólito de suporte, brometo e $0,2 \text{ mol/dm}^3$ de glicose.

2.3.3 Voltamogramas obtidos com eletrodo de grafite com grau espectroscópico

A princípio foi obtida uma série de voltamogramas em diferentes tempos de purga com o objetivo de analisar a influência deste tratamento na linha base dos voltamogramas.

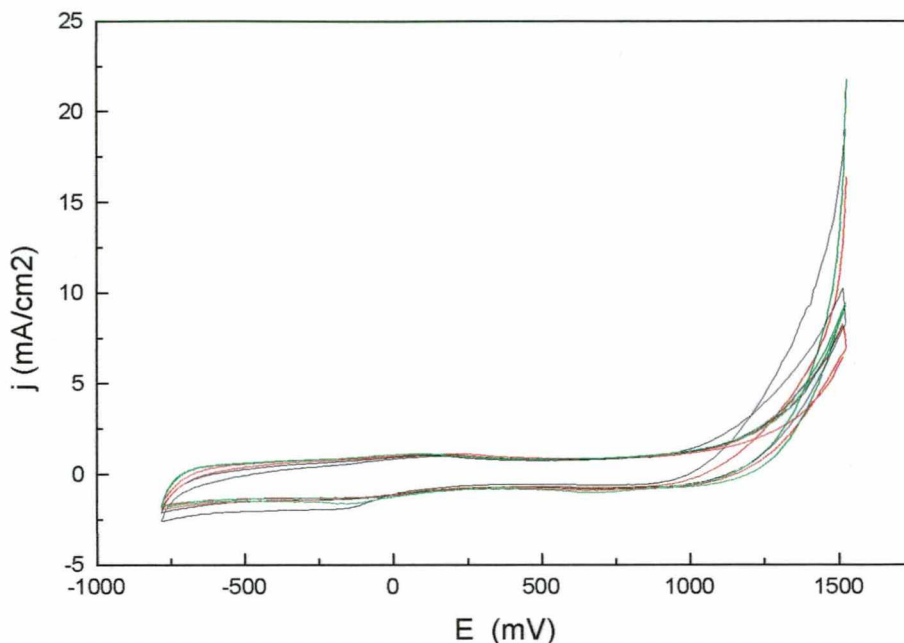


Figura 2.16: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de grafite com grau espectroscópico na presença de eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ $0,5 \text{ mol/dm}^3$ com diferentes tempos de purgas, (—) sem purga, (—) com 300 s de purga e (—) 1800 s de purga.

Analisando a figura 2.16 observamos que tempos de purga superiores a 300 segundos não influenciam significativamente a performance dos voltamogramas.

Na figura 2.17 observamos comportamento semelhante àquele do eletrodo de carbono vítreo, ou seja, no eletrodo de grafite com grau espectroscópico a glicose não é oxidada em sua superfície, pois não é observada qualquer formação de ondas catódicas ou anódicas na presença de glicose.

Na figura 2.18 está representado o comportamento do eletrodo de grafite com grau espectroscópico na presença de gliconato. Como podemos observar o gliconato não reage na superfície do eletrodo de grafite com grau espectroscópico não sendo observada qualquer onda de redução ou oxidação.

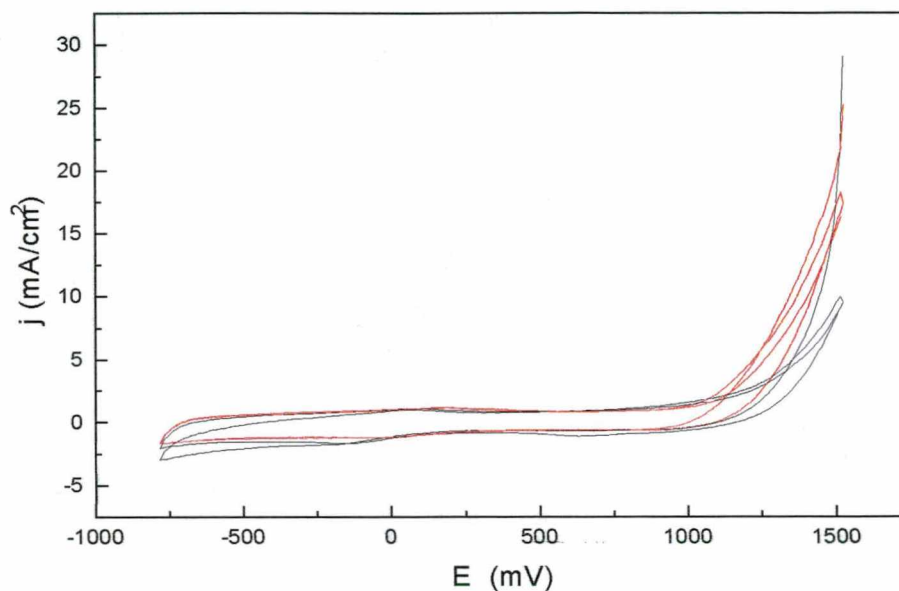


Figura 2.17: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de grafite com grau espectroscópico em presença de glicose (—) eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, $0,5 \text{ mol/dm}^3$ e (—) eletrólito de suporte e $0,3 \text{ mol/dm}^3$ de glicose.

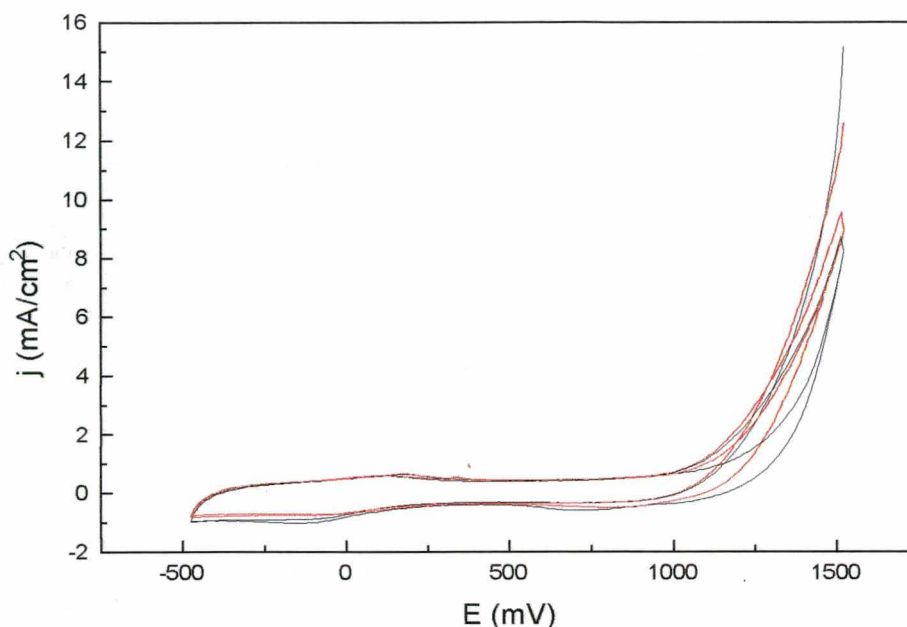


Figura 2.18: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de grafite com grau espectroscópico na presença de gliconato (—) eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, $0,5 \text{ mol/dm}^3$ e (—) eletrólito de suporte e $0,1 \text{ mol/dm}^3$ de gliconato.

Diferente do comportamento da platina, o grafite não apresenta uma superfície catalítica para este tipo de reação, sendo portanto necessária a utilização de um mediador eletroquímico. O comportamento do brometo em eletrodo de grafite com grau espectroscópico é observado na figura 2.19, onde uma onda catódica aparece em torno de 700 mV, contra o potencial normal de hidrogênio. No entanto, como o eletrodo de grafite com grau espectroscópico é poroso observa-se um crescimento muito acentuado da onda catódica com o acréscimo do número de ciclos. Este crescimento pode ser explicado pela grande área real do eletrodo e pela menor difusão das espécies formadas na sua superfície. A onda de oxidação do brometo não é observada, pois é encoberta pela onda de evolução de oxigênio. Desta forma, apenas a onda catódica é analisada. O deslocamento do potencial de meia onda ($E_{1/2}$) a cada ciclo é explicado pela infiltração de brometo através dos poros do eletrodo, isto provoca uma alteração do eletrodo a cada ciclo, ou seja, a cada ciclo tem-se um eletrodo modificado¹⁸.

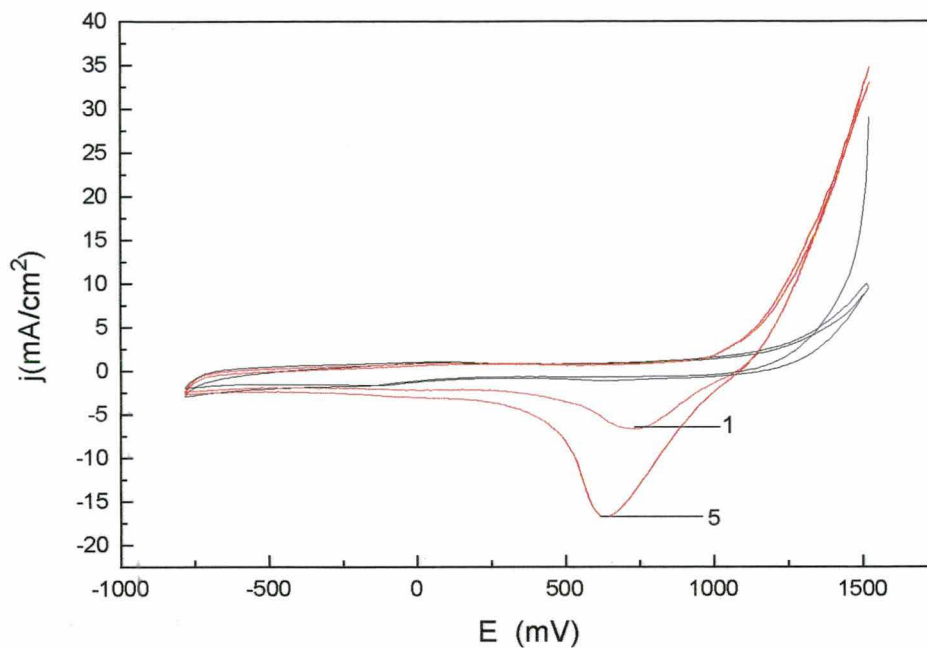


Figura 2.19: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de grafite com grau espectroscópico na presença de brometo (—) eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, $0,5 \text{ mol/dm}^3$ e (—) eletrólito de suporte na presença de $0,1 \text{ mol/dm}^3$ de brometo.

Com a adição de glicose ao meio contendo brometo (figura 2.20) observamos o decaimento da onda catódica anteriormente observada. A redução da intensidade da onda catódica do voltamograma do brometo apresentada nesta figura demonstra que o mediador formado na superfície do eletrodo sofre redução quando reage com a glicose em solução.

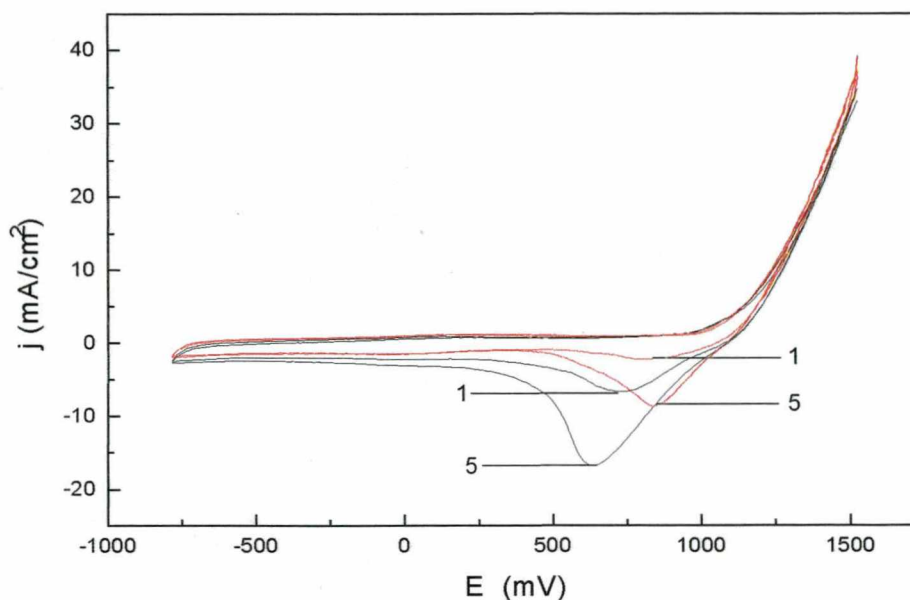


Figura 2.20: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de grafite com grau espectroscópico em presença de brometo e brometo e glicose, (—) em eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ $0,5 \text{ mol/dm}^3$ e $0,1 \text{ mol/dm}^3$ de brometo e (---) em eletrólito de suporte, brometo e $0,5 \text{ mol/dm}^3$ de glicose.

No caso da adição da frutose ao invés da glicose tem-se o comportamento apresentado na figura 2.21. A adição de frutose ao meio causa apenas um pequeno deslocamento da onda de redução para regiões menos catódicas, não sendo observada diminuição significativa da intensidade da onda catódica do brometo no último ciclo. Este comportamento pode ser explicada devido à maior energia envolvida na oxidação do grupo cetônico da frutose, em relação ao grupo aldeídico da glicose.

A presença do produto da oxidação, gliconato, em um meio contendo brometo não altera significativamente o voltamograma, figura 2.22. Neste caso ocorre apenas um pequeno deslocamento do $E_{1/2}$, enquanto a intensidade do pico é praticamente mantida.

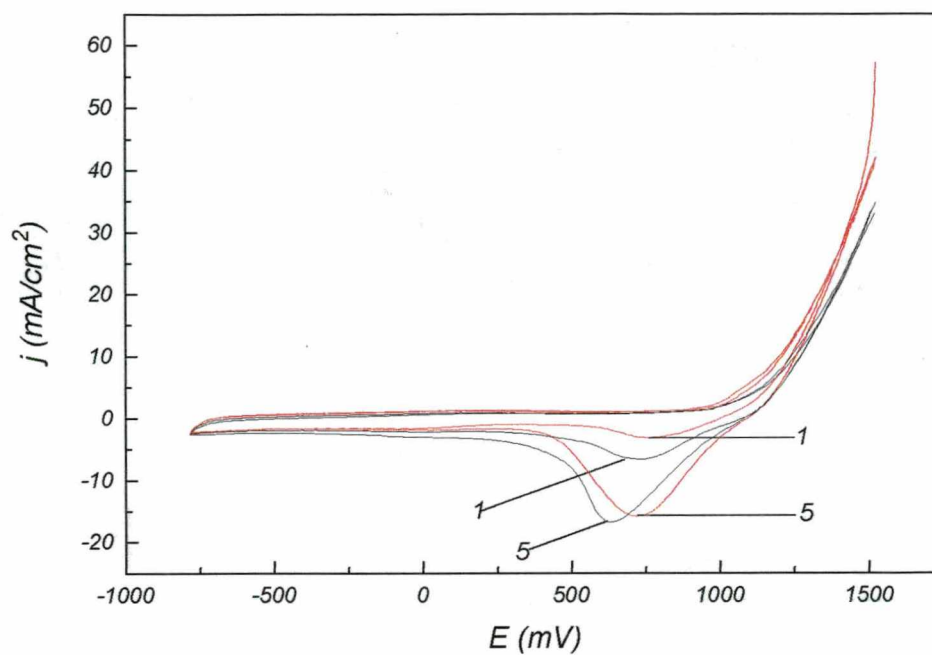


Figura 2.21: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de grafite com grau espectroscópico em presença de brometo e brometo e frutose, (—) em eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ $0,5 \text{ mol/dm}^3$ e $0,1 \text{ mol/dm}^3$ de brometo e (—) em eletrólito de suporte, brometo e $0,5 \text{ mol/dm}^3$ de frutose.

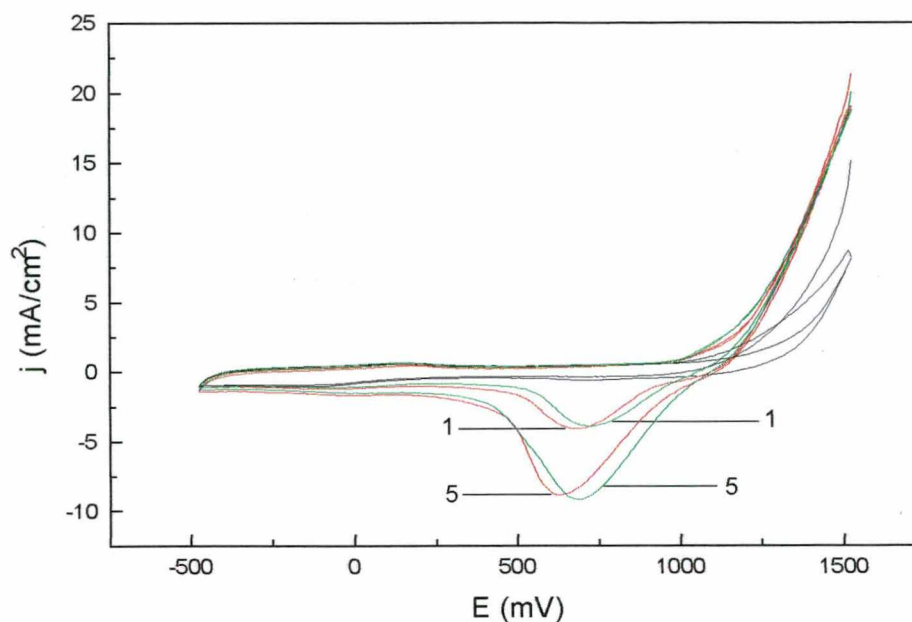


Figura 2.22: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de grafite com grau espectroscópico em presença de brometo e brometo e gliconato, (—) em eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ $0,5 \text{ mol/dm}^3$, (—) em eletrólito de suporte e $0,1 \text{ mol/dm}^3$ de brometo e (—) em eletrólito de suporte, brometo e $0,1 \text{ mol/dm}^3$ de gliconato.

2.3.4 Proposta de mecanismo de oxidação da glicose

Após a análise dos voltamogramas cíclicos obtidos nos diversos eletrodos pôde-se elaborar uma proposta de mecanismo de oxidação da glicose sobre a superfície do eletrodo de grafite espectroscópico (figura 2.23).

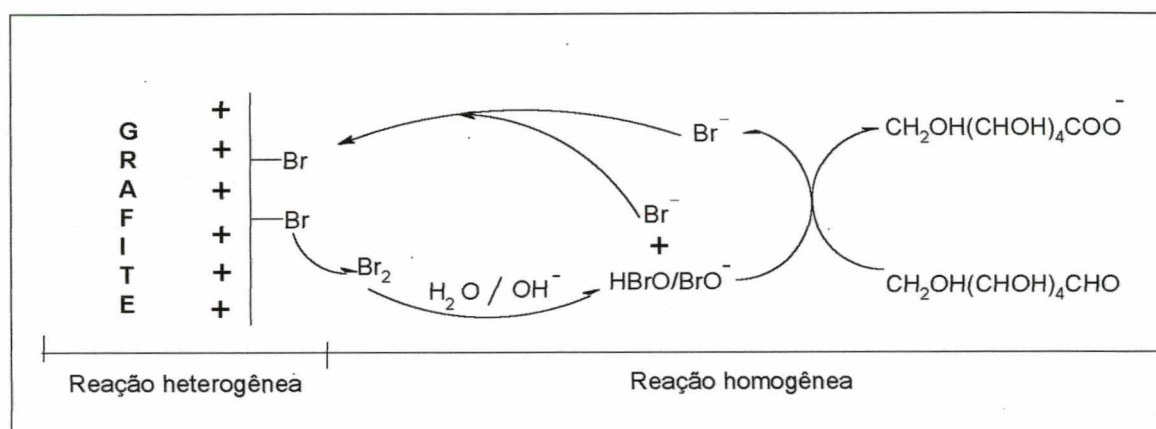


Figura 2.23: Mecanismo de eletrooxidação do brometo na superfície do eletrodo de grafite espectroscópico e oxidação homogênea da glicose

Primeiro observamos no voltamograma da figura 2.17, que a glicose não sofre transferência eletroquímica sobre a superfície do eletrodo de grafite espectroscópico, todavia são observadas na figura 2.19, ondas de redução na presença de brometo. Ondas estas que em presença de glicose sofrem uma diminuição acentuada e um deslocamento do $E_{1/2}$ (figura 2.20). Desta forma propõe-se que o produto da oxidação do brometo reduz-se em solução e oxida o grupo aldeídico da molécula de glicose, resultando em gliconato. A dismutação do bromo é favorecida em meios levemente básicos. Tratando-se desta maneira de uma reação **EC'**.

3. ELETROSSÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE GLICONATO DE ZINCO E DETERMINAÇÃO DE BROMETO

3.1 INTRODUÇÃO

A oxidação da parte aldeídica da molécula de glicose gera um ácido de fórmula química $C_6H_{12}O_7$, denominado ácido glicônico¹⁻¹³. O íon gliconato proveniente da dissociação deste ácido possui poder complexante e interage com metais bivalentes na relação de 2:1¹⁹. Estes complexos são pouco solúveis em solução hidroalcoólica, formando-se um precipitado amorfo nestas condições⁴.

A síntese de gliconatos pode ser realizada de diversas maneiras (oxidação biológica, química e eletroquímica). A oxidação eletroquímica com a utilização de mediador eletroquímico constitui-se numa opção muito interessante devido à seletividade na oxidação do grupamento aldeídico da glicose e pelo rendimento considerável obtido através da otimização das condições eletroquímicas^{4,20}.

3.1.1 Obtenção da glicose

A sacarose é um dissacarídeo que através de hidrólise produz a D(+) glicose e a D(-) frutose (figura 3.1)⁸. No Brasil este açúcar é produzido em grande quantidade, levando em consideração as condições climáticas e a adaptação da cana-de-açúcar ao solo. Em países europeus e norte americanos devido à deficiência na produção de matérias primas agrícolas que possam ser utilizadas na obtenção da sacarose, a mistura destes dois isômeros (glicose e frutose) é obtida através de processos enzimáticos, tendo o amido como matéria prima.

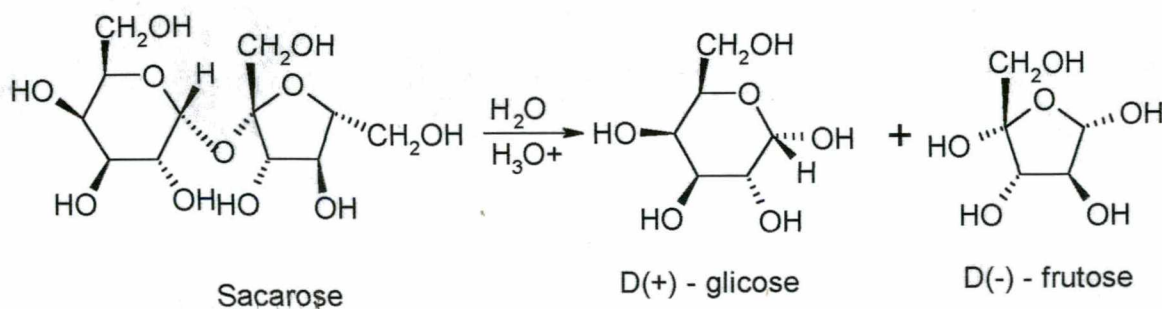


Figura 3.1: Hidrólise ácida da sacarose

A sacarose pode ser hidrolisada por métodos químicos e enzimáticos, destes, o método químico (hidrólise ácida) é o mais eficiente, pois apresenta melhores rendimentos e praticidade.

3.1.2 Eletrossíntese da glicose

A aplicação de uma tensão entre dois eletrodos tendo como resultado reações e passagem de corrente, caracteriza uma eletrólise.

Muitos autores estudaram a eletrooxidação da glicose sobre eletrodo catalítico^{7-9,11,12,15}, ou seja, eletrodos nos quais a glicose é oxidada diretamente sobre as suas superfícies. Normalmente a oxidação da glicose nestas superfícies catalíticas leva a uma série de subprodutos da oxidação da glicose como é o caso do ácido oxálico, ácido glicurônico, ácido tartárico, ácido fórmico entre muitos outros^{1,2}. Isto pode ser explicado em parte pela mutarotação da glicose, pois a quantidade de glicose em cadeia aberta em solução aquosa é em torno de 0,03% (figura 3.2).

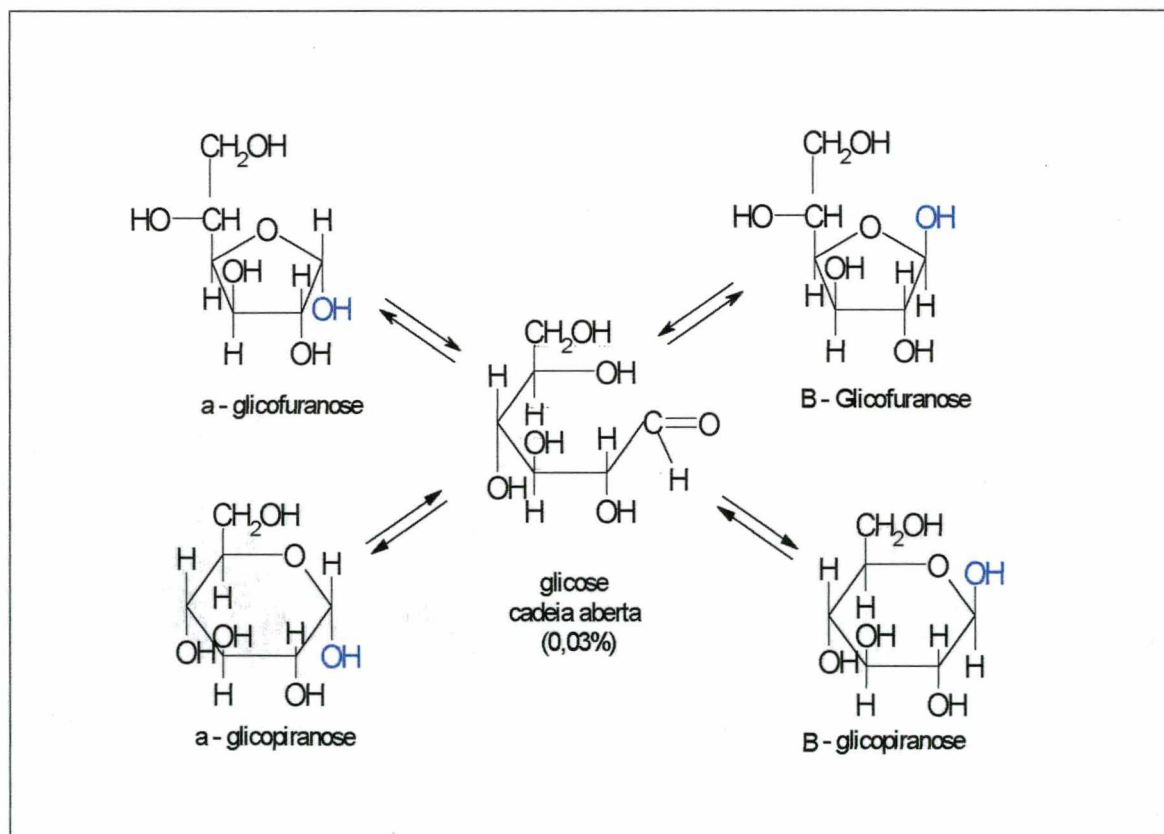
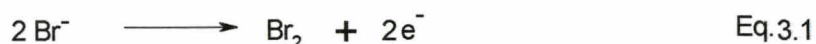


Figura 3.2 : Mutarotação da molécula de glicose

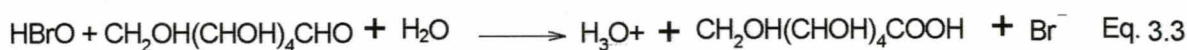
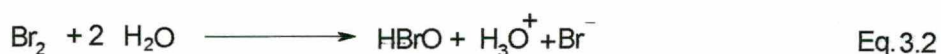
Outros autores estudaram a oxidação de glicose em água de bromo por processos puramente químicos^{10,20}. O pH ótimo segundo alguns autores é 7,7 valor em que a concentração de HBrO é máxima^{10,20}.

Já a oxidação da glicose por processos eletroquímicos em presença de mediador condiciona uma reação do tipo **EC'**, ou seja, o mediador é reconstituído eletroquimicamente¹⁸. As reações previstas no eletrodo e em solução estão apresentadas pelas equações 3.1, 3.2 e 3.3.

Reação na superfície do eletrodo:



Reações em solução:



A reposição do mediador é favorecida em meios levemente básicos. O meio tamponado $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ (levemente alcalino) utilizado favorece a dismutação do Br_2 e conseqüente formação do mediador HBrO^{14} .

A técnica industrial de produção de gliconato foi apresentada em 1983 por Wangenknecht⁴ (figura 3.3).

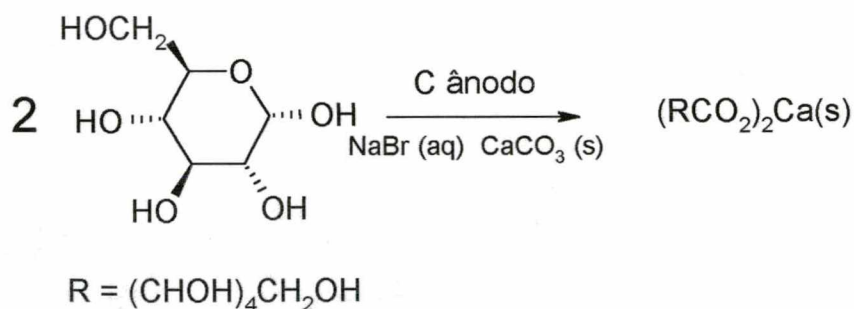


Figura 3.3: Eletross\u00edntese industrial de gliconato de c\u00e1lcio

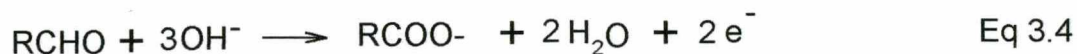
A grande import\u00e2ncia da s\u00edntese de gliconatos \u00e9 dada pelo amplo uso na \u00edndustria farmac\u00eautica (reposi\u00e7\u00e3o de eletr\u00f3litos e suplementos alimentares) e na \u00edndustria de produtos de limpeza.

3.2 REVISÃO DE PARÂMETROS

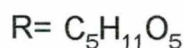
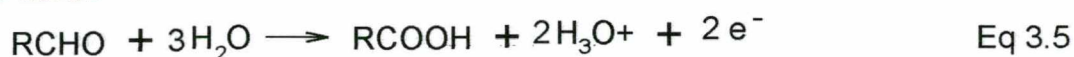
3.2.1 Cálculo da Carga (Q)

O cálculo da Carga foi realizado para um mol de moléculas de glicose. De acordo com a semi-reação de oxidação da glicose (Eq. 3.4 ou Eq. 3.5) podemos observar o envolvimento de dois mols de elétrons, ou seja, a carga de dois Faraday ($Q = 192970 \text{ C}$).

Meio básico

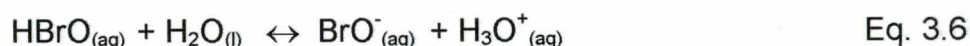


Meio ácido



3.2.2 Dissociação do HBrO em função da variação de pH

A dissociação do ácido hipobromoso ocorre segundo a equação abaixo:



A constante de dissociação do HBrO é da ordem de $2,51 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$,²¹ e expressa por:

$$K_a = [\text{BrO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HBrO}] \quad \text{Eq. 3.7}$$

Segundo o balanço de massas:

$$C_{\text{HBrO}} = [\text{BrO}^-] + [\text{HBrO}] \quad \text{Eq. 3.8}$$

Onde C_{HBrO} é a concentração analítica do ácido

Segundo balanço de cargas:

$$[\text{BrO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{Eq. 3.9}$$

Resolvendo para $[\text{HBrO}]$, substituindo a equação 3.7 em 3.8 teremos:

$$C_{\text{HBrO}} = [\text{HBrO}] + (K_a \cdot [\text{HBrO}]/[\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$C_{\text{HBrO}} = [\text{HBrO}] \cdot (1 + K_a / [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$C_{\text{HBrO}} = [\text{HBrO}] \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a) / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\alpha_{\text{HBrO}} = [\text{HBrO}] / C_{\text{HBrO}} = [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a) \quad \text{Eq. 3.10}$$

Onde α_{HBrO} representa a fração molar do ácido.

Resolvendo para $[\text{BrO}^-]$, substituindo a equação 3.7 em 3.8 teremos:

$$C_{\text{HBrO}} = [\text{BrO}^-] + ([\text{BrO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / K_a)$$

$$C_{\text{HBrO}} = [\text{BrO}^-] \cdot (1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_a)$$

$$C_{\text{HBrO}} = [\text{BrO}^-] \cdot (K_a + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_a)$$

$$\alpha_{\text{BrO}^-} = [\text{BrO}^-] / C_{\text{HBrO}} = (K_a / K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]) \quad \text{Eq. 3.11}$$

Onde α_{BrO^-} representa a fração molar da base conjugada.

Substituindo K_a nas equações 3.10 e 3.11 e variando a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (adotando diversos valores de pH) obteremos o diagrama fração molar contra pH (figura 3.4).

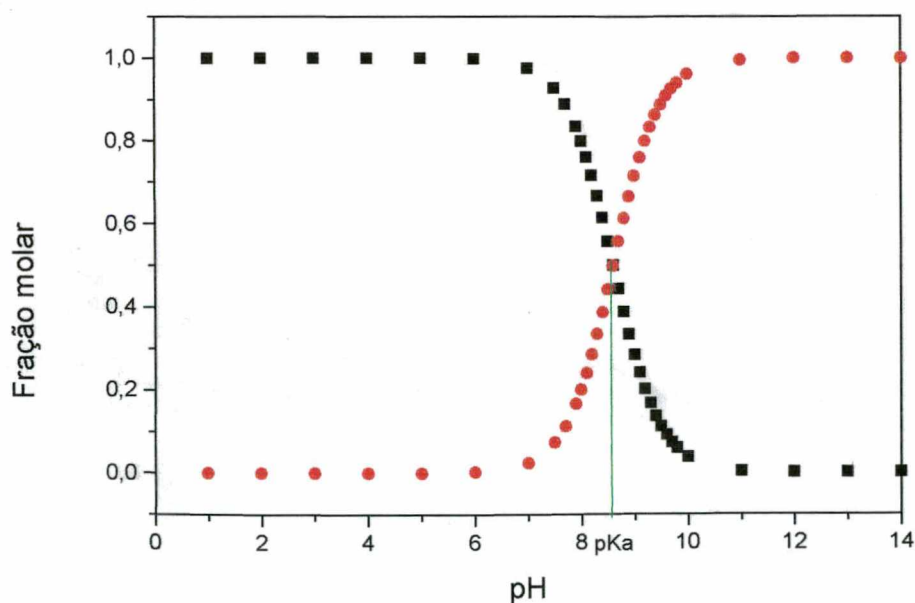


Figura 3.4: Diagrama fração molar de HBrO/BrO^- em função do pH. (●) α_{BrO^-} (■)

α_{HBrO} .

3.3 METODOLOGIA

Esta etapa consistiu em oxidar a porção aldeídica da glicose com o mediador formado durante a eletrooxidação do brometo, com formação de gliconato¹⁴. O meio da solução foi mantido alcalino (com pH em torno de 9) por uma solução tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$. Durante a reação o mediador é continuamente regenerado, e uma pequena concentração de brometo é capaz de oxidar grande quantidade de glicose, desde que as condições de eletrossíntese sejam otimizadas.

Durante a eletrossíntese a corrente é mantida constante (i) e a carga (Q) é calculada através da quantidade de glicose que se pretende oxidar. Desta forma pode-se estipular a duração do experimento (t), através da equação 3.12.

$$Q = i \cdot t \quad \text{Eq. 3.12}$$

Onde Q é dada em Coulomb (C), i em Ampère (A) e t em segundos (s). A aplicação desta equação é adequada quando a reação de interesse ocorre com uma eficiência de 100% ou muito próxima disto.

3.3.1 Módulo eletroquímico

O módulo eletroquímico foi composto pelas células (cubetas e eletrodos - cátodo e ânodo), pelo multímetro MIC-2200A (controle da corrente) e por uma fonte de corrente com tensão máxima de 24 volts, construída para esta finalidade. Para evitar flutuações de corrente foi colocado em série no módulo uma resistência de 10 Ohm. Este módulo permite a montagem de até quatro células em série. Todas as conexões do módulo foram realizadas com fio de cobre.

3.3.1.1 Descrição da célula para eletrossíntese

A célula para eletrossíntese foi confeccionada em vidro pirex, com diâmetro interno de 2,3 cm e altura de 12,0 cm. Na parte superior foi ajustada uma tampa de teflon com um orifício central para o encaixe do ânodo e ao lado

deste um orifício menor para saída do fio de contato do cátodo. Seu formato cilíndrico permite uma melhor homogeneização da solução durante a eletrólise. A célula tem capacidade de aproximadamente 50 cm^3 , e o volume de solução utilizada durante a eletrólise foi de 20 cm^3 .

O ânodo é o eletrodo onde ocorre a reação de oxidação do brometo. Este eletrodo deve possuir uma grande área de contato, elevada sobretensão para a oxidação da glicose e custo relativamente baixo. Entre os eletrodos estudados na etapa anterior o de grafite espectroscópico é aquele que apresenta menor custo e uma superfície não catalítica para a oxidação da glicose, permitindo a oxidação desta molécula preferencialmente pelo mediador presente na solução.

O cátodo é o eletrodo onde se processa a reação de redução. Na reação em questão, eletrossíntese do ácido glicônico com mediador, ocorre redução da água e desprendimento de hidrogênio. Por este motivo precisamos de um eletrodo com uma grande área superficial e ao mesmo tempo que não seja robusto. Este eletrodo pode ser construído de cobre, ferro, chumbo ou níquel. Contudo o material que mais se enquadrou nos requisitos foi de cobre sob a forma de lâminas. Este eletrodo permitiu também moldar-se de maneira circular a célula cilíndrica, proporcionando uma grande área ativa ocupando pouco espaço e o que é muito interessante apresentando um baixo custo, logo o cátodo foi construído com lâmina de cobre de $0,01 \text{ cm}$ de espessura, $5,0 \text{ cm}$ de altura e área geométrica de aproximadamente $34,0 \text{ cm}^2$.

3.3.2 Concentração da glicose na solução para eletrólise

Na eletrossíntese de ácido glicônico foi utilizada solução de glicose (Billi) na concentração de 1 mol/dm^3 .

Quando a eletrólise foi realizada a partir do hidrolisado da sacarose houve uma diluição prévia da solução recém hidrolisada (1:1), de maneira que a concentração teórica de glicose foi 1 mol/dm^3 .

3.3.3 Composição do tampão

O tampão selecionado foi o $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ composto por $0,50 \text{ mol/dm}^3$ de NaHCO_3 (Merck) e $0,25 \text{ mol/dm}^3$ de Na_2CO_3 (Merck). É interessante que o tampão esteja nesta concentração para que este seja completamente consumido

e eliminado sob a forma de gás carbônico. No caso de excesso de carbonato no meio, durante a etapa de precipitação, ocorrerá coprecipitação de carbonato juntamente com o gliconato de zinco, ocasionando um erro positivo nos cálculos de rendimento.

Para evitar este tipo de erro utilizou-se durante as eletrólises 90% da quantidade teórica de tampão, o que pôde eventualmente diminuir o erro. Como o tampão é consumido durante a eletrólise o pH da solução inicialmente em torno de 9 decresce para valores na faixa de 5,5 a 6,5, no final da reação. Nesta região de pH ocorre uma saturação da solução com bromo modificando sua coloração (de incolor a um amarelo claro), esta mudança foi observada no acompanhamento da eletrossíntese.

3.3.4 Seleção da concentração de brometo

Nesta etapa foram analisadas concentrações de 0,01 a 0,2 mol/dm³ de brometo. A solução foi preparada em água destilada e apresentava em sua composição além do brometo, 1,0 mol/dm³ de glicose e quantidade equivalente a 90% de tampão (NaHCO₃/Na₂CO₃) consumível. Para a realização destes ensaios foi aplicada uma corrente de 320 mA durante 201 minutos. Os valores de rendimento apresentados são aqueles obtidos na primeira cristalização. O sal utilizado durante a etapa de precipitação foi o nitrato de zinco.

3.3.5 Seleção da corrente aplicada (i)

A densidade de corrente geométrica, j (mA/cm²), foi utilizada para seleção da corrente, onde a área geométrica (A) do ânodo de grafite é de aproximadamente 16 cm².

$$j = i / A \quad \text{Eq 3.13}$$

Desta maneira pôde-se compor a tabela 3.1 a partir da equação 3.12 sendo adotada a carga ($Q = 3860$ C), necessária para oxidar uma solução de 20 cm³ de glicose na concentração de 1 mol/dm³.

Tabela 3.1: Relação entre a densidade de corrente, a corrente aplicada e o tempo teórico para a eletrólise de 20 cm³ de uma solução de glicose 1 mol/dm³

j (mA/cm ²)	i (mA)	$t_{\text{teórico}}$ (s)	$t_{\text{teórico}}$ (h)
5	80	48243	13,40
10	160	24122	6,70
15	240	16081	4,47
20	320	12060	3,35
25	400	9649	2,68
30	480	8041	2,23
40	640	6030	1,68
50	800	4824	1,34

De posse destes cálculos foram estudadas densidades de corrente entre 10 e 30 mA/cm² (i de 160 a 480 mA). A concentração de brometo foi mantida em 0,2 mol/dm³ e o gliconato formado foi precipitado sob a forma de gliconato de zinco.

3.3.6 Precipitação do gliconato de zinco

Na solução eletrolisada foi dissolvido quantidade estequiométrica de nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂.6H₂O - CAAL) e adicionado álcool etílico bidestilado numa razão de 1:2 em volume. A adição de álcool etílico diminui a polaridade do solvente (constante dielétrica) e facilita a precipitação do gliconato de zinco formado. A precipitação é lenta e a filtração só é realizada após dois ou três dias.

3.3.7. Hidrólise da sacarose e obtenção da glicose

A hidrólise da sacarose foi realizada com o intuito de obter a glicose, substrato para a síntese eletrolítica do gliconato. A sacarose utilizada nesta etapa foi o açúcar cristal Portobello® (qualidade comercial), sendo preparada

uma solução na concentração de 2 mol/dm^3 em água destilada. Levando-se em consideração que a eletrossíntese do gliconato utiliza mediador brometo, a hidrólise ácida da sacarose foi realizada com ácido bromídrico. Estudos foram realizados no sentido de adequar as melhores condições de concentração do ácido ($0,1$ a $0,4 \text{ mol/dm}^3$) e de temperatura (25 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$) durante a hidrólise da sacarose. A reação foi acompanhada por polarimetria em linha. Este monitoramento está relacionado com a atividade ótica dos constituintes da amostra, ou seja, a sacarose e a glicose são dextrorrotatórias enquanto que a frutose é levógera. Isto faz com que durante a reação, a atividade ótica rotatória diminua e no final desta se estabilize.

O sistema reacional foi composto por dois banhos termostatizados, um que permitiu a manutenção da temperatura desejada no balão reacional (temperaturas que variaram entre 25 e 60°C) e um outro que resfriou o material circulante a caminho do polarímetro até a temperatura de 25°C , temperatura esta padronizada para a leitura da atividade ótica.

A célula polarimétrica com entrada e saída de fluxo foi confeccionada em vidro pirex. Para promover o fluxo de solução entre o balão reacional e a célula polarimétrica utilizou-se uma bomba peristáltica de construção própria.

3.3.8 Caracterização do gliconato formado

O gliconato formado foi caracterizado após algumas reprecipitações. Entre os ensaios realizados estão: a Análise Termogravimétrica (TGA); determinação de Carbono e Hidrogênio (CHN), Infra-Vermelho (IV) e a temperatura de decomposição. Outros ensaios como a gravimetria, absorção atômica, titulações complexométricas e titulações potenciométricas também foram utilizadas para caracterizar o gliconato formado e quantificar metais presentes (Zn^{2+} , Cu^{2+}).

3.3.9 Determinação da concentração de brometo nas várias etapas da eletrossíntese

O brometo utilizado na síntese de gliconatos foi determinado através de titulações potenciométricas com AgNO_3 . Os eletrodos utilizados nesta etapa

foram o de referência Ag/AgCl (saturado com KCl e com uma segunda ponte salina de KNO_3 saturado) e o eletrodo de trabalho de fio de prata ligados a um potenciômetro Orion. A amostra durante o doseamento permaneceu ao abrigo da luz para evitar reações fotossensíveis. O brometo foi quantificado antes e após a eletrólise, como também no gliconato reprecipitado.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Influência da densidade de corrente no rendimento

Eletrólises foram realizadas em uma concentração $0,2 \text{ mol/dm}^3$ de brometo e precipitadas sob a forma de gliconato de zinco. A tabela 3.2 apresenta os rendimentos em gliconato de zinco obtidos quando se realizam eletrólises a diferentes correntes.

Tabela 3.2 Rendimento de eletrólises realizadas em diferentes correntes aplicadas

Corrente aplicada (mA)	Rendimento (%)
160	96
320	95
480	93

Os melhores rendimentos são obtidos a densidades de corrente mais baixas. Quando a reação transcorre de maneira mais amena os riscos de decomposição são menores e a eficiência de corrente muito maior.

3.4.2 Influência da concentração do brometo

Quando a concentração de brometo for muito pequena a oxidação aldeídica da glicose é muito lenta. Neste caso se a corrente que atravessa a célula for relativamente elevada ocorrerá decomposição da glicose. Em concentrações mais elevadas de brometo, a reação transcorre normalmente, porém a purificação do gliconato final é dificultada. Na tabela 3.3 são apresentados os rendimentos de algumas eletrólises realizadas com a corrente de 320 mA durante 201 minutos de reação em diferentes concentrações de brometo.

Da relação entre a massa de gliconato de zinco precipitada e o valor teórico previsto, calculou-se o rendimento percentual das eletrólises.

Tabela 3.3 Rendimento de eletrólises realizadas em diferentes concentrações de brometo na corrente de 320 mA.

Concentração de brometo (mol/dm ³)	Rendimento (%)
0,01	degradação
0,02	degradação
0,05	83
0,1	92
0,2	94

Reforçando o comentário anterior, os resultados acima demonstram a influência da concentração de brometo na eletrólise. Em concentrações da ordem de 0,02 e 0,01 mol/dm³ foi observada a decomposição maciça da amostra. Na concentração de 0,05 mol/dm³ de brometo observou-se um rendimento de quase dez pontos percentuais menor que aquele obtido a 0,1 mol/dm³. O mesmo não se observou na concentração de 0,2 mol/dm³ a qual apresentou um rendimento superior de apenas dois pontos percentuais. Nestas condições foi selecionada 0,1 mol/dm³ como a mais adequada concentração de brometo.

3.4.3 Hidrólise da sacarose

Na tabela 3.4 estão expostos os resultados obtidos na hidrólise da sacarose que representam o comportamento desta reação perante a variação da temperatura reacional e da concentração de ácido bromídrico.

Tabela 3.4 Parâmetros da hidrólise da sacarose acompanhada pela variação do ângulo da luz polarizada

n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
temp. (°C)	25	40	40	40	50	50	50	60	60	60
[HBr]*	0,4	0,1	0,2	0,4	0,1	0,2	0,4	0,1	0,2	0,4
tempo (min)	360	242	170	76	84	50	32,5	42,5	38	22
α , inicial	25,05	25,23	24,46	24,56	24,84	24,90	25,00	25,13	24,88	25,02
α , final	-5,60	-6,05	-6,85	-6,58	-6,44	-6,61	-6,64	-6,49	-6,56	-6,77
$k_v \cdot 10^4 (s^{-1})$	1,095	1,607	3,305	8,576	6,210	11,38	27,64	19,55	26,74	44,58
R**	.9995	.9971	.9968	.9991	.9996	.9996	.9812	.9787	.9395	.9689
% D.P.***	1,950	2,606	1,689	0,709	0,786	1,687	1,460	0,888	1,520	1,726
$t_{1/2}$ (min)	105,5	71,87	34,95	13,47	18,60	10,15	04,17	05,90	04,32	02,58

* Concentração em mol/dm³ ; ** Coeficiente de correlação ; *** Percentual de desvio padrão

Analisando alguns dados da tabela 3.4 observamos que a temperatura reacional e a concentração de ácido são fatores da maior importância na velocidade reacional, isto pode ser confirmado analisando os valores da constante de velocidade (k_v). Mantendo-se a temperatura constante em 40 °C observamos que o acréscimo da concentração do catalisador de 0,1 a 0,4 mol/dm³ altera a k_v de $1,607 \cdot 10^{-4}$ a $8,576 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. O mesmo é observado quando a concentração é mantida constante a 0,4 mol/dm³ e a temperatura é alterada de 25 a 60 °C, neste caso k_v varia de $1,095 \cdot 10^{-4}$ a $4,458 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

O tempo de meia vida se altera em grandes proporções nas várias condições apresentadas variando de 105,30 minutos em reações mais lentas a 2,35 minutos nas reações mais rápidas. Observando as atividades óticas (α) constatamos que α_{inicial} situa-se em torno de +25 ° enquanto α_{final} próximo de -6° o que comprova a colocação feita anteriormente de que a hidrólise da sacarose diminui a atividade ótica da solução até sua estabilização no final da reação.

As curvas obtidas com as medidas de atividade ótica efetuadas durante a hidrólise da sacarose apresentam bons coeficientes de correlação. Na figura 3.5 temos o comportamento das reações de hidrólise a 60 °C perante a concentração do ácido. É observado que quanto maior a concentração do agente catalisador mais rapidamente a reação é estabilizada.

Na figura 3.6 a concentração de catalisador foi mantida constante e alterada a temperatura da solução contida no balão reacional. Como pode ser observado quanto maior a temperatura mais rapidamente a reação de hidrólise se processa.

Para a realização da hidrólise ácida da sacarose em laboratório sem acompanhamento polarimétrico podem ser utilizados os tempos obtidos neste trabalho desde que sejam respeitadas a temperatura e a concentração de catalisador. No entanto são recomendadas condições amenas de temperatura e concentração de ácido que promovam um tempo de reação considerável sem proporcionar possíveis problemas de decomposição da amostra, uma boa opção é a adoção de 0,2 mol/dm³ de ácido bromídrico a 50 °C.

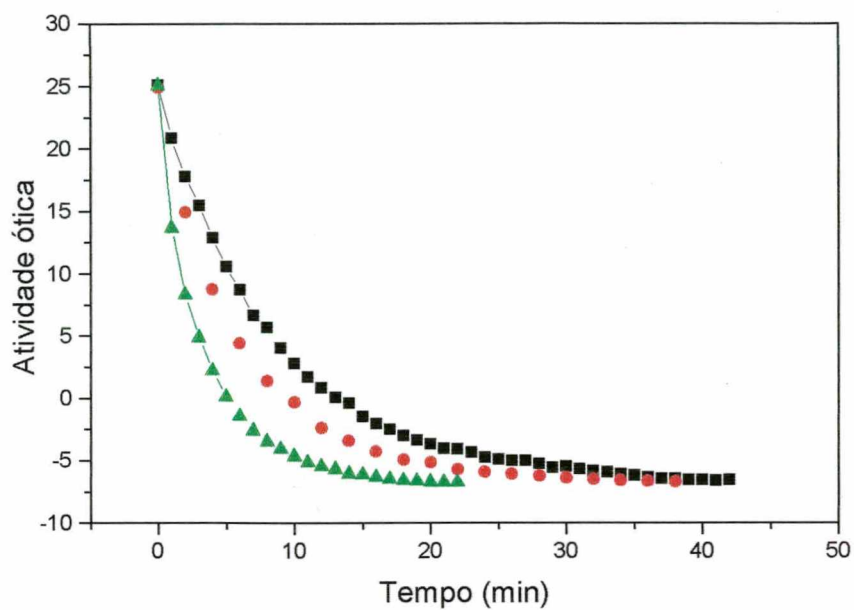


Figura 3.5: Hidrólise ácida da sacarose 2 mol/dm³ a 60 °C em ácido bromídrico: (■) 0,1 mol/dm³, (●) 0,2 mol/dm³ e (▲) 0,4 mol/dm³

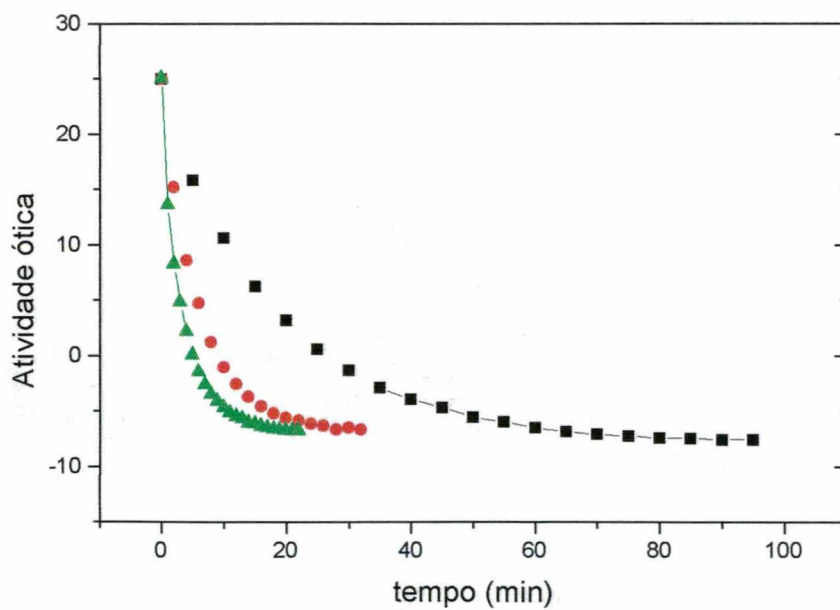


Figura 3.6: Hidrólise ácida da sacarose 2 mol/dm³ a 0,4 mol/dm³ de ácido bromídrico nas temperaturas de: (■) 25 °C (●) 40 °C e (▲) 60 °C

3.4.4 Rendimento da eletrólise a partir do hidrolisado

A reação de eletrossíntese foi realizada empregando-se corrente de 320 mA e em uma concentração de brometo de 0,2 mol/dm³. Nestas condições foi observado um rendimento médio de 85 %. Este resultado é importante, pois demonstra que a partir de açúcar comercial, sacarose, é possível obter gliconatos com bom rendimento.

3.4.5 Caracterização do gliconato de zinco

O espectro de infra vermelho da figura 3.7 mostra absorção em frequências bem características. Em 1602 cm⁻¹ observa-se um pico correspondente ao movimento assimétrico da carbonila do carboxilato e em 1398 cm⁻¹ um pico correspondente ao movimento simétrico da carbonila deste mesmo carboxilato, conferindo com o trabalho de Escandar¹⁹.

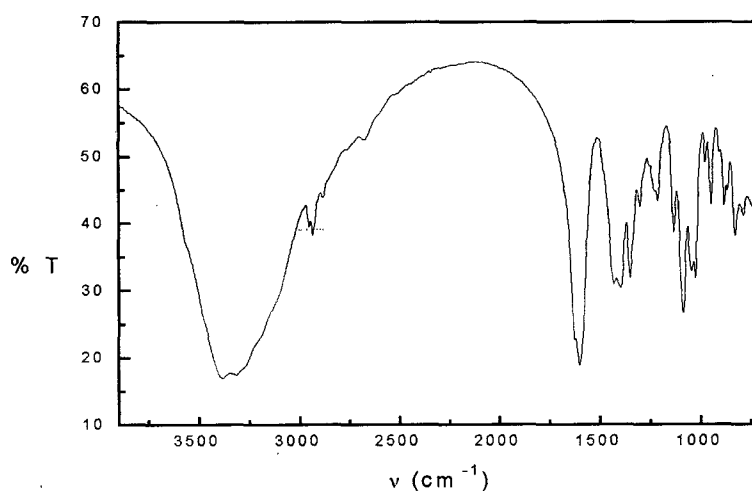


Figura 3.7: Espectro de Infravermelho do gliconato de zinco obtido em pastilha de KBr

A análise termogravimétrica (TGA), figura 3.8, registra perda de água próximo a 8,6% (A) em massa. Os resultados da análise do teor de Carbono e Hidrogênio (CHN) expostos na tabela 3.5 indicam a existência de duas a três moléculas de água no gliconato analisado. A decomposição do composto inicia-se em torno de 170 °C (B). A análise realizada até 900 °C não foi suficiente para calcinação total da amostra, resultando em óxido com traços de carbonato de zinco.

3.5 Resultados do da análise do teor de carbono e hidrogênio

	Valor teórico (diidratado)	Valor teórico (triidratado)	Valor experimental
Hidrogênio	5,3 %	5,5 %	5,14 %
Carbono	29,3 %	28,3 %	28,7 %

A determinação do ponto de decomposição foi realizada em um microscópico termostatizado Jeneval (aumento de 12,5x10,25). Observa-se que em 172,6°C inicia-se a decomposição do gliconato de zinco, este resultado é concordante com aquele observado na análise termogravimétrica.

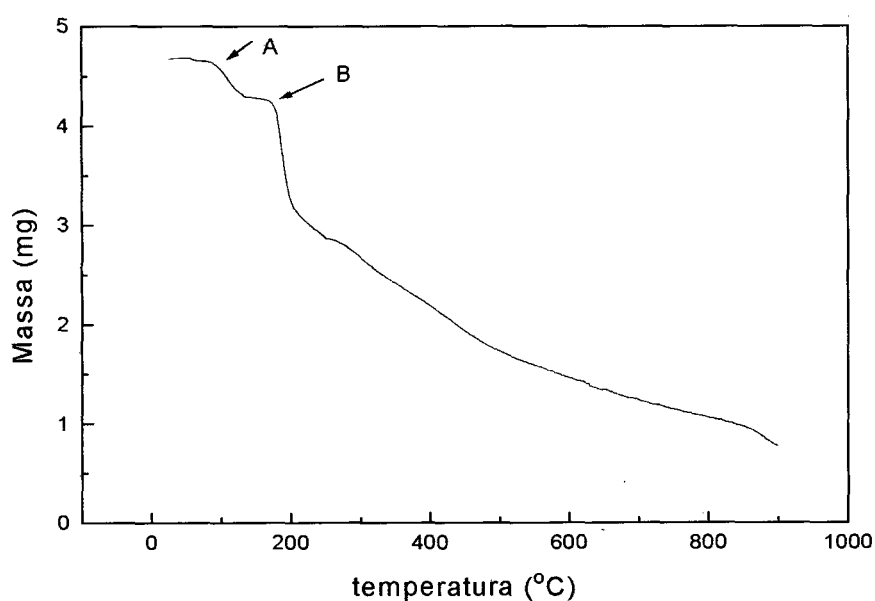


Figura 3.8: Análise termogravimétrica do gliconato de zinco. Taxa de aquecimento 2 °C/min até 250 °C e 10 °C/min até 900 °C.

Resultados das análises de metais em gliconato de zinco, envolvendo absorção atômica, titulação potenciométrica e calcinação, estão expostos na tabela 3.6.

Tabela 3.6 Análise de metais no gliconato de zinco

Metais	Análises		
	Titulação potenciométrica ¹	Absorção-atômica	Calcinação ²
Cu ²⁺	(*)	7,5.10 ⁻⁴ %	(*)
Zn ²⁺	12,5 %	11,2%	13,4%

(*) Não detectável pelo método utilizado

1- Realizada com um potenciômetro Orion, eletrodo de mercúrio e referência Ag/AgCl (KCl saturado).

2- Utilizou-se cadinho de porcelana, mufla e temperatura máxima de 1000 °C.

3.4.6 Doseamento de brometo nas várias etapas da eletrossíntese de gliconatos

Em cada etapa do processo de eletrossíntese foi determinada por titulação potenciométrica a concentração de brometo presente (tabela 3.7).

Tabela 3.7 Concentração de brometo nas várias etapas do processo de eletrossíntese de gliconatos

Etapas	Concentração de Brometo (mol/dm ³)
Antes da eletrossíntese	0.095
Após a eletrossíntese	0,086
No produto formado*	-

* Gliconato de zinco reprecipitado, não foi detectada a presença de brometo pela técnica utilizada

A concentração inicial era de 0,1 mol/dm³, a concentração de brometo encontrada imediatamente antes da eletrólise foi aproximadamente este valor estando portanto dentro da faixa de erro. Logo após a eletrólise a concentração de brometo no meio diminuiu em torno de 9,5%. Este decréscimo pode ser

explicado principalmente pela perda de bromo para a atmosfera devido ao borbulhamento intensivo de gases durante a reação.

O brometo quando consumido em quantidades apreciáveis tende a acumular-se no organismo causando um quadro de intoxicação conhecido como bromismo. Esta intoxicação caracteriza-se por dermatites, distúrbios gastrointestinais e distúrbios mentais. Mesmo sabendo que o brometo é importante durante a síntese de gliconatos, o mesmo deve ser evitado no produto final através de purificação. No gliconato reprecipitado não foi detectada a presença de brometo.

4. ANÁLISE DE METAIS, COBRE E ZINCO POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA E VOLTAMETRIA DE VARREDURA CATÓDICA

4.1 INTRODUÇÃO

Os estudos de voltametria tiveram seu início pela polarografia com Heyrovsky na década de 20^{22,23}, tendo este pesquisador sido agraciado em 1950 com o Prêmio Nobel de Química²⁴. O desenvolvimento da polarografia marcou um avanço significativo na metodologia eletroquímica devido à introdução dos eletrodos de mercúrio e do controle seletivo do potencial no eletrodo. Por muitos anos, a principal aplicação analítica da polarografia foi a medição das concentrações de íons metálicos em nível de milimolar²⁵.

A idéia da técnica de varredura foi sugerida por Zbinden em 1931²⁵, que tentou quantificar o cobre eletrogravimetricamente por deposição sobre eletrodo de platina. Entretanto, a quantidade depositada de cobre foi de uma grandeza muito pequena. Neste caso, Zbinden utilizou a medida da corrente consumida durante a varredura de potencial para quantificação do cobre.

O desenvolvimento do eletrodo de gota de mercúrio pendente deu-se em torno de 1950 com Kemula²⁵. Kemula e seus colaboradores estudaram exaustivamente a sensibilidade desta técnica. Concentrações de cádmio e chumbo foram medidas em 1957, mas nesta época ainda era necessário um período de 60 minutos de pré-concentração²⁵.

Posteriormente iniciaram-se também estudos envolvendo além de eletrodos de gota de mercúrio pendente, os eletrodos de filme de mercúrio. Foram incorporados a esta técnica uma série de sinais diferentes de potencial que buscavam melhorar o limite de detecção.

Fatores como, o acentuado progresso no desenvolvimento de instrumentação, o aperfeiçoamento de eletrodos e o engajamento de muitos cientistas nos anos 60 e 70 contribuíram para fazer da análise por redissolução, uma técnica das mais sensíveis, tornando-a competitiva ou superior a outras existentes para a análise de traços de espécies orgânicas e inorgânicas em

diferentes matrizes. Além da sensibilidade, também a seletividade, a possibilidade de fazer determinações simultâneas, a simplicidade e o custo relativamente baixo da instrumentação representam atrativos da técnica em campos de demanda crescente, como os da química ambiental, incluindo efluentes industriais e toxicológicos.

4.1.1 Princípios da voltametria de varredura por pulso diferencial

Quando a concentração do metal é relativamente alta a pré-concentração não é realmente necessária; nesta situação pode-se realizar a análise da onda catódica sendo efetuada apenas a etapa de redução do metal sobre o eletrodo.

A voltametria de pulso diferencial é extremamente utilizada para medições de espécies orgânicas e inorgânicas. Nesta técnica são fixados a magnitude dos pulsos, os quais são sobrepostos a uma varredura de potencial linear e aplicados sobre o eletrodo de trabalho, (figura 4.1)²⁶⁻²⁹. Desta maneira a corrente no eletrodo de trabalho é amostrada duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (1) e outra ao final do pulso (2). A corrente obtida no voltamograma trata-se na verdade da diferença entre a primeira e a segunda medida de corrente²⁶.

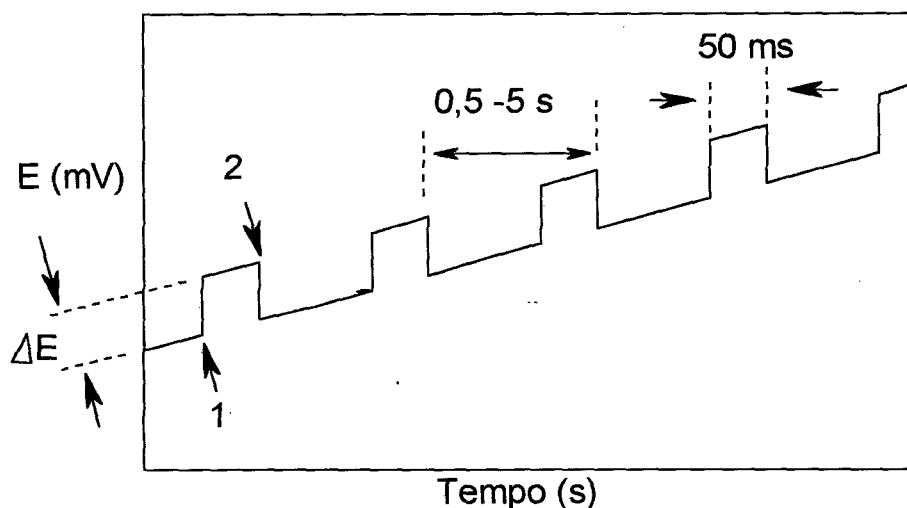


Figura 4.1 Sinal de excitação da voltametria por diferencial de pulso⁴⁹

4.1.2 Princípios da voltametria de redissolução anódica

Se o potencial aplicado em um eletrodo de mercúrio for da ordem de 0,2 a 0,4 V mais negativo do que o potencial mais negativo verificado entre os íons redutíveis, a eletrólise ocorrerá com a deposição dos metais e formação de

amalgama no cátodo de mercúrio.^{26,30,31} A velocidade de formação do amalgama é dada em função do potencial, pelas concentrações dos íons redutíveis e pela velocidade com que os íons se deslocam em direção ao eletrodo; esta última pode ser controlada pela agitação da solução. Teoricamente, em tempo considerável, todo o conteúdo de íons redutíveis existentes na solução poderá ser transferidos para o cátodo de mercúrio, mas a exaustão da solução não é realmente necessária para este processo. Controlando-se rigorosamente o período de pré-concentração pode-se garantir que apenas uma fração dos íons seja reduzida e esta será quantificada na etapa seguinte. Trata-se portanto da etapa de pré-concentração, visto que os metais se tornam concentrados em relação ao pequeno volume do eletrodo de mercúrio.

Após a etapa de pré-concentração procede-se uma varredura de potencial na direção mais positiva (anódica). Quando o potencial se aproxima daquele característico do metal pré-concentrado, o sinal de corrente aumenta muito e é proporcional à concentração deste metal em solução (Figura 4.2).

4.1.3 Considerações sobre as células

As medidas de voltametria são realizadas em uma célula eletroquímica que normalmente apresenta um volume de 10 a 200 cm³ e cujo material de confecção é vidro, quartzo ou teflon. A célula possui uma tampa com abertura para os eletrodos (referência, trabalho e contra eletrodo) que ficam imersos na solução amostra. Na tampa também deve-se fazer a provisão para a passagem de gás inerte. A purga é necessária para remoção de oxigênio que constitui-se em interferente na aplicação desta técnica. É essencial uma agitação eficiente da solução na etapa de pré-concentração para aumentar o transporte de massa das espécies eletroativas até a superfície do eletrodo. Portanto é essencial equipar o sistema com um agitador magnético²⁶.

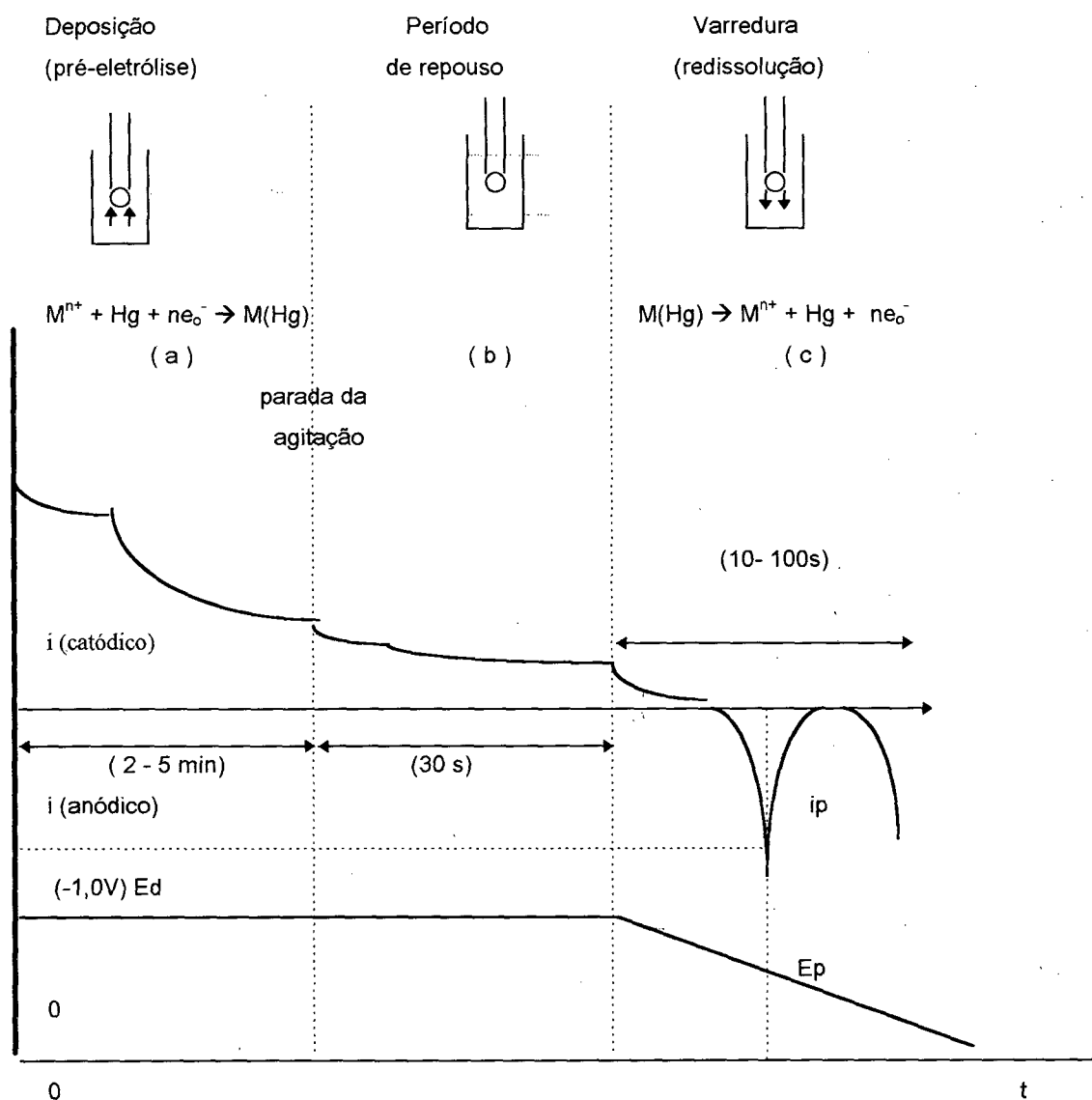


Figura 4.2: Etapas da voltametria de redissolução anódica¹⁷

4.1.4 Eletrodos

O eletrodo de trabalho é aquele em que a reação de interesse ocorre. Geralmente o eletrodo de trabalho em voltametria é caracterizado por uma pequena área superficial que está propensa à polarização^{17,32}.

Os eletrodos de trabalho utilizados nesta técnica podem ser de dois tipos: os líquidos constituídos pelo eletrodo de filme de mercúrio e o eletrodo de gota de mercúrio pendente; e os sólidos, cuja composição é ouro, platina ou carbono vítreo. Os eletrodos sólidos são utilizados para potenciais em que o mercúrio

sofre oxidação, ou seja, em regiões mais positivas que 0,3 V em relação ao Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS)^{17,32}.

Um dos grandes problemas na utilização de eletrodos de filme de mercúrio é a dificuldade na confecção do mesmo de maneira rápida e reprodutiva^{33,34}. Já quando se trabalha com eletrodos sólidos, o problema é o efeito memória que limita a sua sensibilidade e piora a precisão com que são feitas as análises de rotina²⁴.

Os eletrodos de referência possuem potencial estável e não sofrem polarização. Os mais conhecidos são os de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) e de calomelano Saturado (Hg/Hg₂Cl₂)^{17,32}. Muitas vezes para evitar possíveis contaminações são separados da solução em análise através de uma ponte salina. Para medir o potencial do eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência deve estar o mais próximo possível do mesmo, sendo que esta aproximação é feita na maioria das vezes por um capilar de Luggin³³.

O terceiro eletrodo utilizado é o contra eletrodo. Ele é constituído por um material inerte e apresenta uma área relativamente grande. Sua função é sediar a semi-reação complementar àquela que ocorre no eletrodo de trabalho^{24,33}. Normalmente é utilizado um fio de platina ou um cilindro de grafite²⁴.

4.1.5 Eletrólito de Suporte

Um excesso de eletrólito de suporte é introduzido na solução amostra, diminuindo desta maneira a corrente de migração a valores desprezíveis^{32,33}. O eletrólito de suporte deve ser inerte nas condições de trabalho^{24,33,35}. Normalmente é representado por um sal em que seus íons apresentam mobilidades muito semelhantes (KCl, NaNO₃)³⁶

4.1.6 Amostras

As amostras devem ser acidificadas para diminuir a interferência de compostos orgânicos. Muitas vezes tratamentos das amostras líquidas com ultravioleta ou das amostras sólidas por calcinação, são requeridos para eliminação destes interferentes.

Numa amostra de natureza complexa podem existir vários interferentes no sinal resposta. Uma das interferências mais comuns é a adsorção de substâncias orgânicas na superfície do eletrodo durante a etapa de pré-

concentração^{23,29,,37,38}. Outra interferência que pode ocorrer simultaneamente é a complexação dos metais por substâncias com poder quelante, tornando os metais presentes não disponíveis para a redução na superfície do eletrodo³⁸⁻⁴⁴. Outro grande obstáculo que deve ser contornado é a formação de compostos intermetálicos no eletrodo de mercúrio. Este fato agrava-se na determinação simultânea de cobre e zinco^{37,45}. O cobre é um metal muito comum de ser encontrado em concentrações traços em amostras analíticas, interagindo com outros metais depositados no eletrodo em especial com cádmio e zinco^{37,45}. Este problema é agravado em eletrodos de filme de mercúrio³⁷.

4.2 METODOLOGIA

A análise de metais por voltametria foi realizada no potenciostato-galvanostato modelo 263A da PAR e o sistema de eletrodo de mercúrio modelo 303A da PAR com área da gota de aproximadamente $0,0185 \text{ cm}^2$. A célula de vidro da PAR de capacidade de 25 cm^3 teve como eletrodo de referência Ag/AgCl e contra eletrodo fio de platina. O eletrodo de gota pendente de mercúrio foi alimentado com mercúrio bidestilado Reagen, PA. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

Os voltamogramas obtidos foram corrigidos para o potencial do Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH).

A técnica de padronização utilizada foi a de adição de padrão na própria célula. Os padrões tanto de zinco como de cobre são da Aldrich® na concentração de 1 g/dm^3 . Todas as adições de amostra e de padrões foram realizadas em volume com o auxílio de micropipetas Wheaton®.

4.2.1 Determinação de cobre por voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial em eletrólito de suporte KCl

Para a análise de traços de cobre presentes na solução de eletrolisado, foi utilizado eletrólito de suporte KCl $0,1 \text{ mol/dm}^3$ com pH 2,5 corrigido com HCl. Nestas condições a interferência de complexação do analito por matérias orgânicas são minimizadas ou até mesmo eliminadas.

Após 300 s de purga com gás inerte (nitrogênio), iniciou-se a etapa de pré-concentração em uma gota recém renovada. As medidas foram realizadas após uma pré-concentração de 300 s a um potencial de deposição (E_d) de $-1,0 \text{ V}$ em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl (sob agitação). Em seguida a agitação foi suspensa e a solução permaneceu em repouso por 30 s. Os voltamogramas foram obtidos por varredura de pulso diferencial com velocidade de $8,06 \text{ mV/s}$ aplicando-se pulsos de 50 mV de $-1,0$ a 0 V (contra Ag/AgCl).

4.2.2 Determinação de cobre por voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial em eletrólito de suporte NaNO_3

O nitrato de sódio foi utilizado como eletrólito de suporte numa concentração de $0,1 \text{ mol/dm}^3$, onde o pH foi corrigido para 2,5 com HNO_3 . Em uma célula da PAR foram adicionados 15 cm^3 de eletrólito de suporte e sobre este foi adicionado uma quantidade conhecida de gliconato de zinco sólido, na qual foi determinado o cobre.

A purga foi realizada com nitrogênio durante o tempo de 300 s e repetida após cada adição de padrão. Este procedimento favoreceu também a homogeneização da solução.

O potencial de deposição foi de $-1,0 \text{ V}$ contra eletrodo de Ag/AgCl , durante 300 s. Após um período de repouso de 30 s foi realizada a varredura de $-0,8$ a $-0,15 \text{ V}$ a uma velocidade de $8,06 \text{ mV/s}$ com pulsos de 50 mV de altura.

4.2.3 Determinação de zinco por voltametria de redissolução anódica em amostras de gliconato

O eletrólito de suporte utilizado foi KCl $0,1 \text{ mol/dm}^3$ a um pH de aproximadamente 2,5 corrigido com HCl . Foi inicialmente preparada uma solução a 1.5 % de gliconato a qual foi adicionada a célula de 15 cm^3 de volume com auxílio de micropipetas. Durante 180 s foi aplicado ao eletrodo de gota de mercúrio pendente um potencial de $-1,4 \text{ V}$ contra Ag/AgCl . Após 30 s de repouso iniciou-se a varredura de $-1,4$ a $-0,25 \text{ V}$, aplicando-se pulsos de 25 mV de altura a uma velocidade de 5 mV/s .

4.2.4 Determinação de zinco por voltametria de varredura catódica em amostras de gliconato

Utilizou-se KCl $0,1 \text{ mol/dm}^3$ como eletrólito de suporte em um pH de 2,5 corrigido com HCl . A região e potencial estudada no eletrodo de gota pendente de mercúrio foi entre $-0,9$ e $-1,2 \text{ V}$ contra Ag/AgCl . A varredura de potencial foi realizada sob pulsos de 25 mV de altura a uma velocidade de 5 mV/s . Desta maneira analisou-se a onda catódica correspondente à redução de zinco presente no gliconato de zinco.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Determinação de cobre

O cobre como está presente apenas em quantidades traços, teve sua determinação restrita à voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial, sendo modificadas apenas as condições do meio e os parâmetros adotados.

4.3.1.1 Determinação de cobre por voltametria de redissolução por pulso diferencial com eletrólito de suporte KCl

Um dos grandes problemas na análise de cobre utilizando eletrodo de gota pendente de mercúrio é a proximidade de seu potencial de oxidação com o do mercúrio. Esta região apresentou muitas interferências aumentando consideravelmente o ruído deste sinal, como podemos observar na figura 4.3. A acentuada elevação da corrente residual que inicia próximo a 0,2 V deve ser resultante da presença de Cl^- na solução, levando à antecipação da onda de oxidação do Hg^0 a Hg^+ . Este fato talvez justifique a dificuldade de determinar Cu^{II} próximo a 0,1 V, uma vez que a extensão da varredura de potencial até valores mais positivos revela o surgimento de duas ondas de oxidação de mercúrio⁴⁶.

As medições de densidade de corrente de pico (j_p) também são prejudicadas pelo excesso de ruído, como podemos observar neste mesmo voltamograma (figura 4.3). Na figura 4.4 é apresentada a curva de adição de padrão.

O coeficiente de correlação da curva de adição de padrão da figura 4.4 foi de 0,9993. A análise do eletrolisado demonstrou uma concentração de cobre da ordem de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

Devido ao excesso de ruído no sinal resposta optou-se pela substituição do eletrólito de suporte de KCl para KNO_3 , o que diminui a estabilidade de Cu^I .

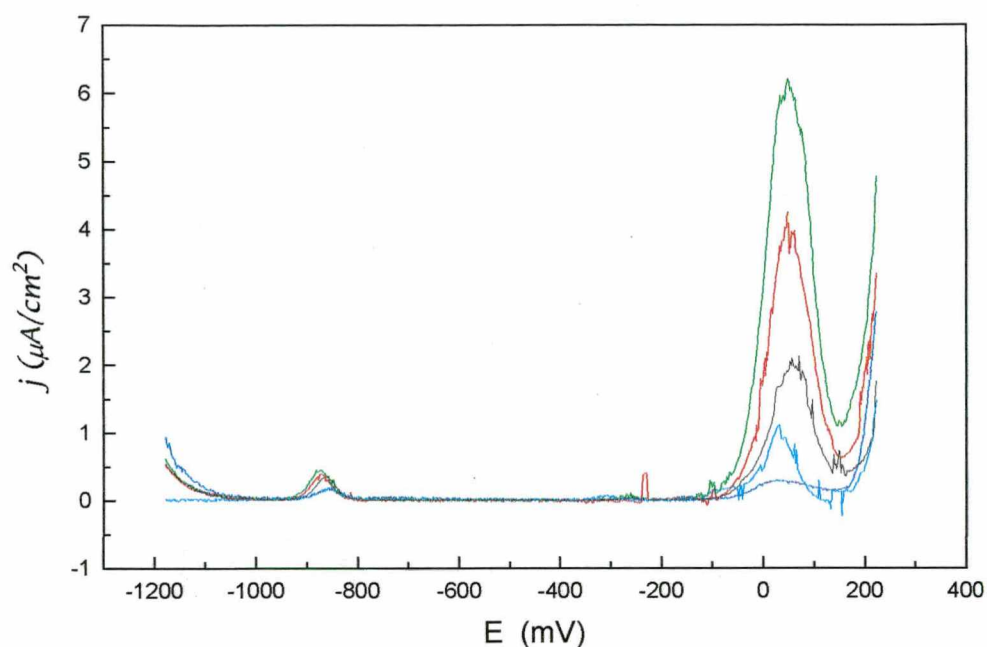


Figura 4.3: Determinação de cobre em amostra de eletrolisado: (—) eletrólito de suporte KCl $0,1 \text{ mol/dm}^3$, pH 2,5, (—) adição de $0,2 \text{ cm}^3$ de eletrolisado; adições de cobre: (—) $13,3$, (—) $26,6$ e (—) $39,9 \text{ μmol/dm}^3$.

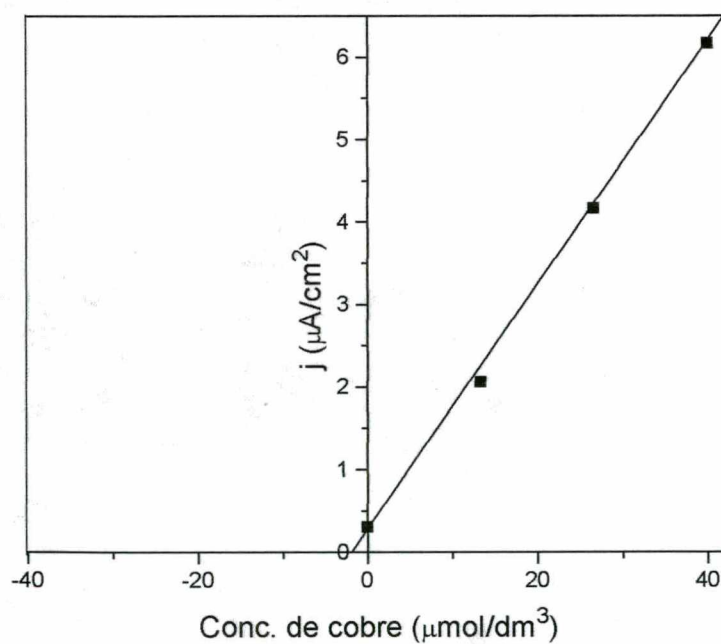


Figura 4.4: Curva de adição de padrão na análise de cobre na presença de eletrólito de suporte KCl

4.3.1.2 Determinação de cobre em gliconato de zinco na presença de NaNO_3 como eletrólito de suporte, por voltametria de redissolução anódica

A simples substituição do eletrólito de suporte melhora o sinal obtido. Diferente do cloreto, o nitrato não exerce nenhuma influência como agente complexante nem aumenta a estabilidade de cobre I. Na figura 4.5 observamos a análise de cobre realizada em gliconato de zinco.

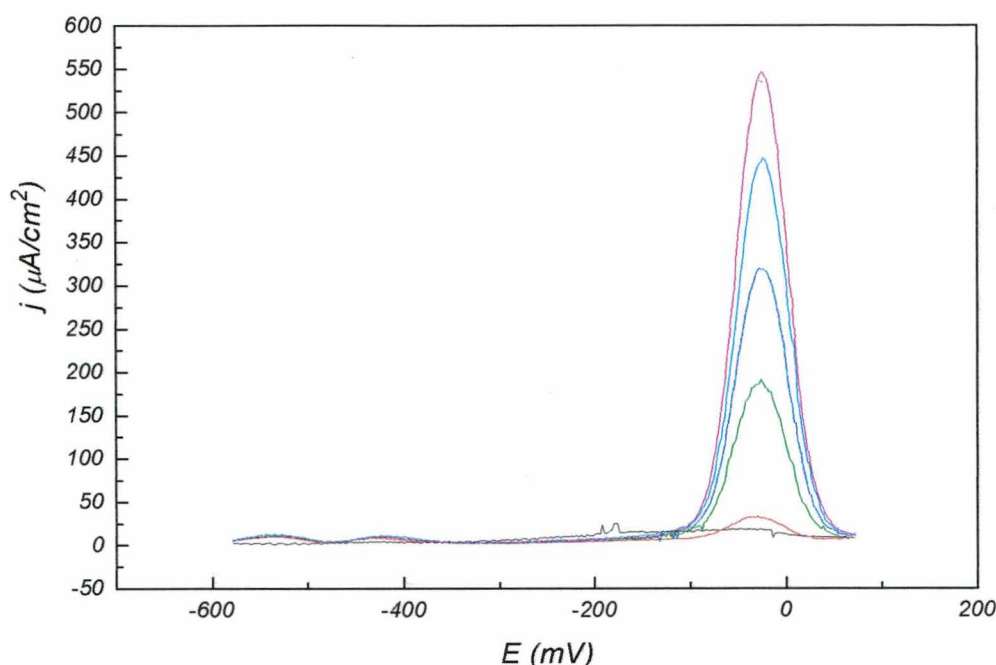


Figura 4.5: Voltamograma da determinação de cobre utilizando eletrólito de suporte NaNO_3 (—) eletrólito de suporte NaNO_3 $0,1 \text{ mol/dm}^3$, pH 2,5, (—) adição de $0,0451 \text{ g}$ de gliconato de zinco; adições de cobre padrão: (—) $2,11$, (—) $4,22$,; (—) $6,33$ e (—) $8,44 \mu \text{ mol/dm}^3$.

Podemos observar no voltamograma acima que a utilização de $-1,0 \text{ V}$ como potencial de deposição é suficiente para a pré-concentração de cobre, porém insuficiente para a pré-concentração de zinco. Este fato é importante tendo em vista que a deposição simultânea de cobre e zinco no eletrodo de mercúrio leva à formação de compostos intermetálicos os quais interferem no sinal. Na figura 4.6 mostramos a curva obtida pela adição de padrões, a qual

permite a determinação de cobre presente na amostra. A análise por regressão linear desta curva apresentou um coeficiente de correlação de 0.997.

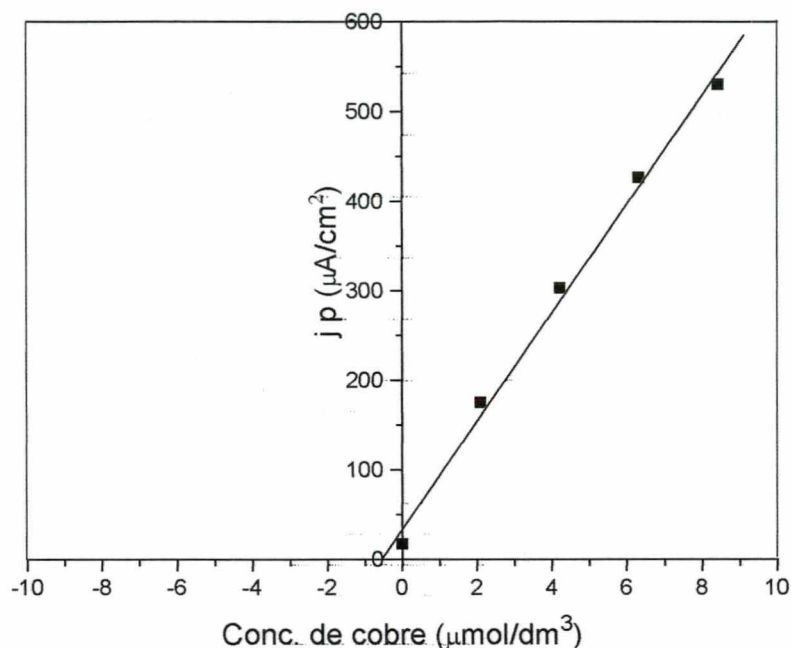


Figura 4.6: Curva obtida com adição de cobre padrão em presença de NaNO_3 na qualidade de eletrólito de suporte.

A partir da curva acima obtivemos 7,73 ppm de cobre no gliconato de zinco. Neste caso os resultados são concordantes com aqueles obtidos por absorção atômica (7,53 ppm).

Como podemos observar comparando os resultados da determinação de cobre no eletrolisado e no gliconato de zinco reprecipitado, há uma quantidade de cobre que é proveniente do cátodo, porém esta contaminação não compromete a qualidade do gliconato formado.

4.3.2 Determinação de zinco nas amostras de gliconato de zinco

A concentração de zinco nas amostras de gliconato sintetizadas foi determinada por técnicas convencionais bem como por técnicas voltamétricas. A importância do uso de técnicas desta natureza dá-se pela extrema seletividade e pelo custo que apresentam. As técnicas utilizadas foram a

voltametria de redissolução anódica e a voltametria de varredura com a análise da onda catódica.

4.3.2.1 Determinação de zinco em gliconato de zinco por voltametria de redissolução anódica

A onda anódica do zinco é observada em regiões bem negativas do voltamograma não sofrendo interferências da oxidação do eletrodo como no caso do cobre, desta forma apresenta um sinal mais limpo com menor interferência de ruídos.

A corrente residual é aquela apresentada pelo eletrólito de suporte em função das suas impurezas. No caso do KCl, é observada uma pequena contaminação na mesma região da onda do zinco. Contudo no momento do tratamento de dados esta é descontada, não causando comprometimento dos resultados.

Na figura 4.7 apresentamos um estudo da interferência do sinal causada pela presença da porção orgânica da amostra na análise por voltametria de redissolução anódica. O tratamento dos resultados por regressão linear, apresentou coeficientes de correlação para o gliconato de 0,9988 e para o calcinado de 0,9997.

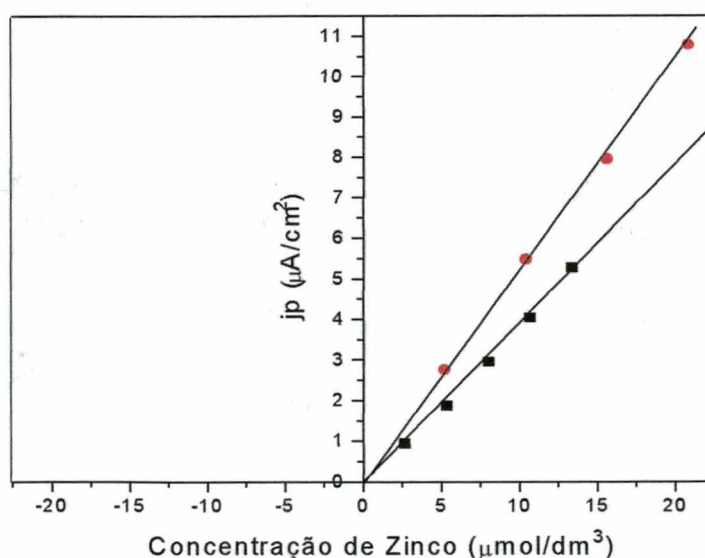


Figura 4.7: Estudo do sinal resposta entre adições sucessivas de gliconato de zinco (■) e com amostras calcinadas a óxido de zinco (●).

Na figura 4.8 constam resultados obtidos com adição de padrão para determinação de zinco em amostra de gliconato de zinco calcinada. Neste caso a porção orgânica que apresenta uma pequena interferência no sinal resposta em virtude de sua adsorção na superfície do eletrodo foi eliminada.

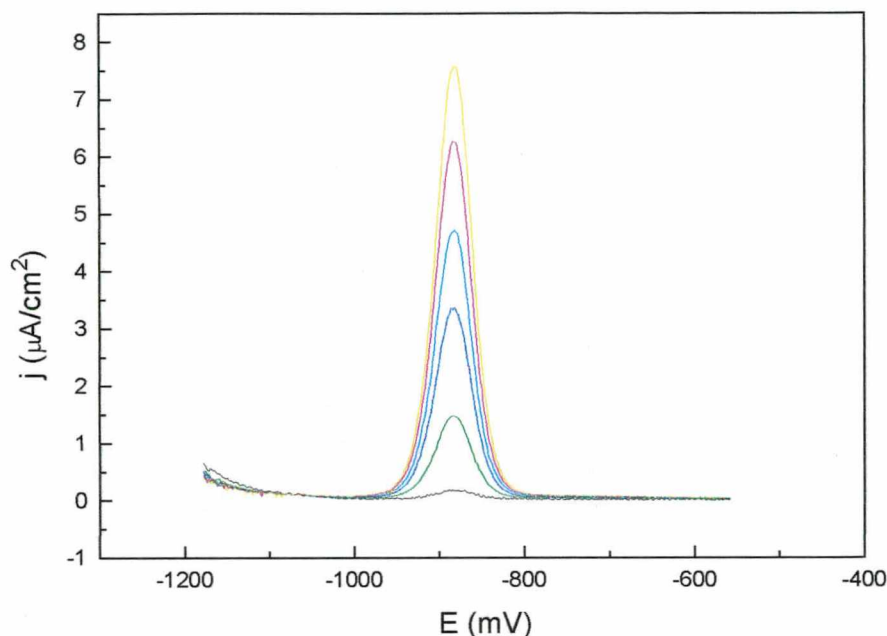


Figura 4.8: Análise de zinco por voltametria de redissolução anódica em amostra de gliconato de zinco calcinada (—) Eletrólito de suporte KCl $0,1 \text{ mol/dm}^3$, pH 2,5; (—) $3 \mu L$ de solução de gliconato de zinco calcinado $0,1420\text{g}/100,36\text{cm}^3$, (—) 3,48, (—) 6,95, (—) 10,44 e (—) $13,91 \mu\text{mol/dm}^3$ de zinco padrão.

A curva analítica de adição de padrão está apresentada na figura 4.9. A análise por regressão linear determinou um coeficiente de correlação de 0,998. A partir da extrapolação da curva obtem-se a concentração da solução, que através de cálculos forneceu o valor de 0,1325 g para a massa de óxido de zinco na amostra. Convertendo este valor para uma amostra de gliconato de zinco tri-hidratado podemos supor que a concentração de zinco no gliconato é da ordem de 13,3 %. Este valor está concordante com aqueles obtidos por titulação potenciométrica 12,5%, absorção atômica 11,2% e calcinação 13,4%.

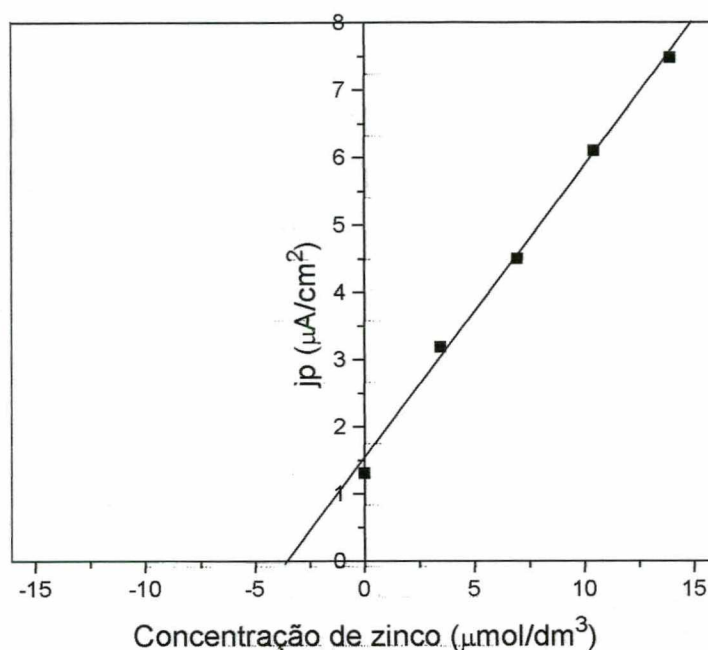


Figura 4.9: Curva analítica de adição de padrão da análise de gliconato de zinco calcinado por voltametria de redissolução anódica

Um dos grandes problemas da aplicação desta técnica na determinação de zinco em gliconatos é a deposição simultânea de zinco e cobre no eletrodo de mercúrio, resultando na formação de compostos intermetálicos. Estes compostos diminuem a expressão do sinal e comprometem a sua quantificação.

4.3.2.2 Determinação de zinco em gliconato de zinco por voltametria de varredura catódica

O zinco está presente na amostra em quantidades apreciáveis possibilitando a supressão da etapa de pré-concentração. Procedendo-se a análise da onda catódica por varredura de potencial, elimina-se a possibilidade de formação de compostos intermetálicos.

Com o uso de eletrólito de suporte com pH da ordem de 2,5 diminui-se a influência da porção orgânica da amostra, no caso gliconato. Nesta faixa de pH, a porção orgânica encontra-se na forma ácida e diminui o poder complexante tornando o zinco lábil para a análise, evitando-se neste caso, a calcinação prévia da amostra.

Quando a análise é realizada por voltametria de varredura de potencial é observada a onda catódica (figura 4.10). Para a determinação de zinco em amostras de gliconato, a técnica voltamétrica de varredura apresenta algumas vantagens sobre aquela de redissolução anódica. A exclusão das etapas de pré-concentração e de equilíbrio diminuem o tempo de análise, além de diminuir a possibilidade da formação de compostos intermetálicos e da adsorção de substâncias orgânicas na superfície do eletrodo de mercúrio. Esta adsorção prejudica em maiores proporções a redissolução de metais por envolver a etapa de pré-concentração.

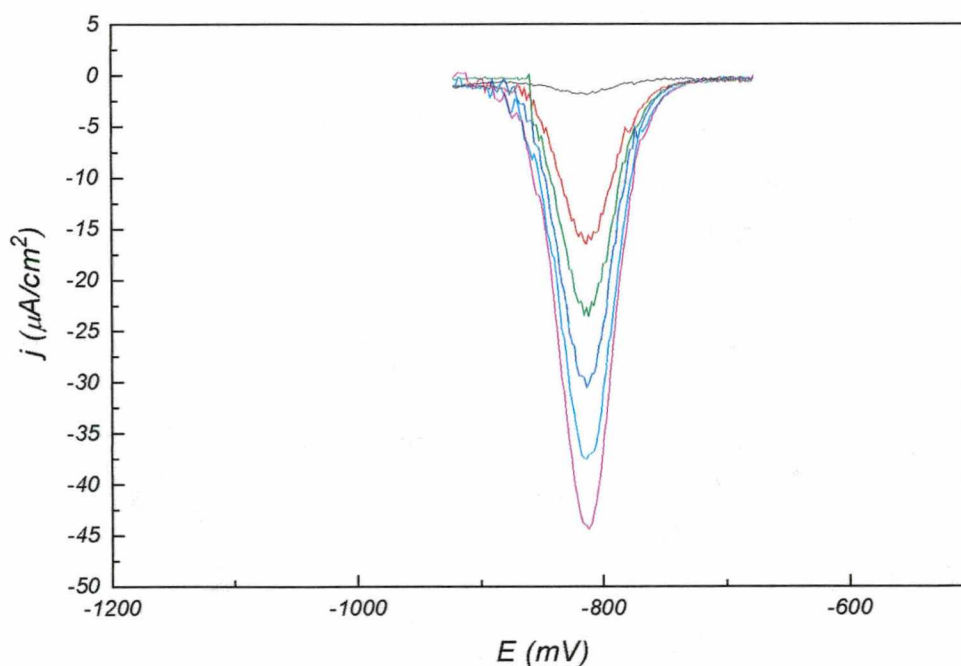


Figura 4.10: Voltamograma de varredura de uma amostra de gliconato de zinco com adições sucessivas de padrão. (-) Eletrólito de suporte KCl $0,1 \text{ mol/dm}^3$, pH 2,0, (-) $10 \text{ } \mu\text{L}$ de amostra de gliconato de zinco a $1,5\% \text{ m/V}$, (-) 10,2, (-) 20,4, (-) 30,6 e (-) $40,8 \text{ } \mu \text{ mol/dm}^3$ de zinco padrão.

Na figura 4.11 observa-se a curva de adição de padrão, que resultou em um coeficiente de correlação de 0,99999.

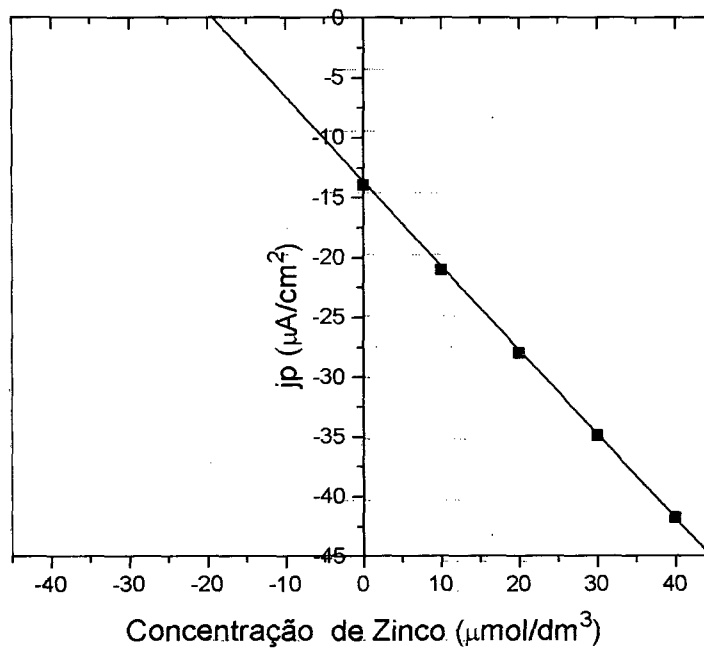


Figura 4.11: Curva analítica de adição de padrão de zinco na análise de gliconato de zinco por voltametria de varredura catódica por pulso diferencial.

Através desta curva determinou-se uma concentração de gliconato de zinco (tri-hidratado) na amostra de aproximadamente 1,48%. Desta forma a concentração de zinco no gliconato determinada por voltametria de varredura foi de 12,7%. Sendo este valor também concordante com as demais análises realizadas.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões do trabalho desenvolvido

Os estudos realizados nas diversas etapas do trabalho demonstraram que:

- o eletrodo de platina catalisa a oxidação da glicose, resultando numa série de produtos^{1,2}. Esta oxidação não é evidenciada na presença de brometo;
- os eletrodos de carbono vítreo e de grafite espectroscópico não catalisam a oxidação da glicose;
- o brometo oxidado na superfície dos eletrodos promove a oxidação da glicose em solução;
- a frutose e o gliconato não sofrem reações de oxi-redução na superfície dos eletrodos estudados;
- o eletrodo de grafite demonstra ser o mais adequado na eletrossíntese preparativa de gliconatos em presença de mediador;
- o rendimento da eletrossíntese é proporcional à concentração de brometo e inversamente proporcional à corrente aplicada;
- as melhores condições de eletrossíntese foram: 0,1 mol/dm³ de brometo e corrente de 160 mA;
- as análises de caracterização comprovaram que o produto formado é gliconato de zinco com duas a três moléculas de água de constituição;
- a concentração de cobre (7,5 ppm), determinada por voltametria de redissolução anódica, não compromete a qualidade do gliconato de zinco obtido;

- a técnica voltamétrica de varredura catódica é mais adequada para a determinação de zinco no gliconato.

5.2 Perspectivas de trabalhos futuros

- Monitorar a oxidação eletroquímica da glicose por cromatografia líquida observando a formação dos produtos e desaparecimento dos reagentes, contribuindo desta maneira para a identificação das reações e dos mecanismos envolvidos.

- Ampliar o estudo de mecanismo de oxidação da glicose a outros eletrodos de interesse, tais como, ouro e paládio.

- Utilizar reagentes de maior grau de pureza para diminuir a corrente residual e com isso aumentar os limites de detecção das técnicas voltamétricas na determinação de elementos traços.

- Desenvolver técnicas voltamétricas de análise de outros metais além do cobre e do zinco e aplicar estes procedimentos na análise de medicamentos, amostras ambientais, análises clínicas entre outras.

- Automatização da análise de metais por voltametria de varredura catódica e voltametria de redissolução anódica através da análise por injeção em fluxo (FIA)⁴⁶.

6. BIBLIOGRAFIA

01. KOKOH, K.B., LÉGER, J.M., BEDEN, B. & LAMY, C. "On line" Chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of D-glucose on Pt, Au and adatoms modified Pt electrodes- Part I, acid and neutral media. Electrochim. Acta; v. 37, n. 08, p. 1333-1342, 1992.
02. KOKOH, K.B., LÉGER, J.M., BEDEN, B., HUSER, H. & LAMY, C. "On line" Chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of D-glucose on pure and adatoms modified Pt and Au electrodes- Part II, alkaline medium. Electrochim. Acta; v. 37, n. 11, p. 1909-1918, 1992.
03. LEI, H. W, WU, B., CHA, C.S & KITA, H. Electro-oxidation of glucose on platinum in alkaline solution and selective oxidation in the presence of additives. J. Electrochem. Chem.; v. 382, p. 103-110, 1995.
04. WAGENKNECHT, J. H. Industrial organic electrosynthesis. J. Chem. Educ.; v. 60, n. 4, p. 271-273, 1983.
05. RAO, M. L. B. & DRAKE, R. F. Studies of electrooxidation of dextrose in neutral media. J. Electrochem. Soc.; v. 116, n. 3, p. 334-337, 1969.
06. HORTON, D. & WALASZEK, Z. . Tautomeric equilibria of some sugars b relaxed, ¹³C pulse Fourier-transdorm, nuclear magnetic resonance spectroscopy. Carbohydr. Res.; v. 105, p. 145-153, 1982.
07. YEI, E. L. H., BEDEN, B. & LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of glucose at platinum in alkaline medium: on the role of temperature. J. Electrochem. Chem.; v. 246, p. 349-362, 1988.

08. PARPOT, P., KOKOH, K. B., BENDEN, B. & LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of saccharose in alkaline medium, Electrochim. Acta; v. 38, n. 12, p. 1679-1683, 1993.
09. POPOVIÉ, K., TRIPKOVIÉ, A., MARCOVIÉ, N. & ADZIÉ, R. R. Estrutural effects in electrocatalysis: oxidation of glucose on single-crystal platinum electrodes. J. Electroanal. Chem. ; v. 295, p. 79-94, 1990.
10. GROVER, K.G. & MEHROTRA, R. C. Mechanism of oxidation reactions of bromine I: a kinetic study of reaction between glucose and alkaline bromine. Z. Phys. Chem.; v. 14, p. 345-156, 1958.
11. BENDEN, B., LARGEAUD, F., KOKOH, K. B. & LAMY, C. Fourier transform infrared reflectance spectroscopic investigation of electrocatalytic oxidation of D-glucose: identification of reactive intermediates and reaction products. Electrochim. Acta; v. 41, n. 05, p. 701-709, 1996.
12. ABBADI, A. & BEKKUM, H. Effect of pH in the Pt-catalyzed oxidation of D-glucose to D-gluconic acid. J. Mol. Catalysis A: Chemical; v. 97, p. 111-118, 1995.
13. ADZIC, R. R., HSIAO, M. W. & YEAGER, E. B., Electrochemical oxidation of glucose on single crystal gold surfaces, J. Electroanal. Chem.; v. 260, p. 475-485, 1989.
14. ZANETTE, D. R. . **Otimização das condições de oxidação de aldoses em diferentes eletrólitos de suporte.** São Paulo, 1992. Tese (Doutorado em Ciências - Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
15. VASSILYEV, Yu. B., KAZOVA, O. A., NIKOLAEVA, N. N. Kinetics and mechanism of glucose electrooxidation on different electrode catalysts

PART II . Efect of nature of the electrode and the electrooxidation mechanism. J. Electrochem. Chem.; v. 196, p. 127-144, 1985.

16. DRULIOLLE, H., KOKOH, K. B. & BEDEN, B. Selective oxidation of lactose to lactobiônico acid on lead-adatoms modified electrodes in Na_2CO_3 + NaHCO_3 buffered medium. J. Eletroanal. Chem.; v. 385, p. 77- 83, 1995.
17. BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. New York: J. Wiley , 1980.
18. IZUMI, I, SATO, J., IWASHITA, N. & INAGAKI, M. Electrochemical intetrcalation of bromine into graphite in na aqueous electrolyte solution. Syntetic Metals; v. 75, p. 75-77, 1995.
19. SANTORO, M., FRUTOS, A. A., GARCIA, S. I., LABADIÉ, G. , SALA, F. S., ESCANDAR, G. M., PEREGRIN, J. M. S. , SIERRA, M. G. & MARTINO, D. Interaction of divalent metal ions with D-gluconic acid in the solid phase and aqueous solution. Polyedron; v. 15, n. 13, p. 2251-2246, 1996.
20. PERLMUTTER-HAYMAN, B. & PERSKEY, A, The influence of ionic strength and of temperature on the rate od oxidation of D-glucose by bromine. J. Am. Chem. Soc; v. 82, p. 3809-3810, 1960.
21. DEAN, J.A .Lange's handbook of chemistry, 30 ed., New York: Mcgraw Hill, 1985.
22. EWING, G. W. Métodos Instrumentais de Análise Química., São Paulo: E. Blücher, 1982. vol. 01
23. BREZONIK, P.L., BRAUNER, P.A . & STUMM, W. Trace metal analysis by anodic stripping voltammetry: effect of sorption by natural and model organic compounds. Water Res.; v. 10, p.605-612, 1976.

24. OLDHAN, K. B. & MYLAND, J. C. Fundamentals of electrochemical Science. Londres: A. Press, 1994.
25. CROW, D. R. Principles and Applications of electrochemistry. 2 ed. ; New York: C. ad Hall, 1974.
26. WANG, J. Analytical Electrochemistry, New York: VCH Publishers, 1994.
27. O'DEA, J. , OSTERYOUNG, J. & LANE, J. Determining kinetic parameters from pulse voltammetric data. J. Phys. Chem.; v. 90, p. 2761-2764, 1986.
28. O'DEA, J. J., OSTERYOUNG, J. & OSTERYOUNG, R.A . Square Wave Voltammetry and other pulse techniques for the Determination of kinetic parameters. The reduction of zinc (II) at mercury electrodes. J. Phys. Chem.; v. 87, p. 3922-3918, 1983.
29. CRUZ, J. M. D., ESTEBAN, M. , HOOP, M. A . G. T. & LEEUWEN, H. P. Stripping voltammetry of metal complex: interferences from adsorption onto cell components. Anal. Chem.; v. 64, p. 1769-1776, 1992.
30. VASSOS, B. H. & EWING, G. W. Eletroanalytical Chemistry. New York: J. Wiley, 1976.
31. CHRISTIAN, G. D. & O'REILLEY, J. E. Instrumental Analisis. Singapura: A. Bacon, 1986.
32. EVANS, A. & JAMES, A. M. Potenciometry and Ion Selective Electrodes - Analitcal chemistry by Open Learning, New York: J. Wiley, 1991.
33. SAWYER, D. T., ROBERTS, J. L. Jr. Experimental electrochemistry for chemists. New York : J. Wiley, 1974.

34. CARRA, R. G. M., MISIEGO, A. S. & ZIRINO, A. A "hibrid" mercury film electrode for the voltammetric analysis of copper and lead in acidified seawater and other media. Anal. Chem.; v. 67, p. 4484-4486, 1995.
35. NEDELICHEEVA, T., COSTANTINNOVA, L. & ATHANASSOVA, M. Study of cathodic stripping of copper in hydrochloric acid medium. Simultaneous determination of cadmium, lead and copper by combined anodic and cathodic stripping voltammetry. Anal. Chim. Acta.; v. 291, p. 75-80, 1994.
36. SKOOG, D. A. Principles of instrumental Analysis, 4 ed; Orlando: Saunders College Publishing, 1992.
37. CHAN, H., BUTLER, A., FALCK, D.M. & FREUND, M.S. Artificial neural network processing of stripping analysis responses for identifying and quantifying heavy metals in presence of intermetallic compound formation. Anal. Chem. V. 69. P. 2373-2378, 1997.
38. SVINTSOVA, L.D. & CHERNYSHOVA, N. N. Electrochemical sample preparation in the inversion voltammetric determination of toxic metals in natural waters. Influence of the active medium on the release of cadmium, lead, and copper from complex compounds with humic and fulvic acids. Z. Anal. Chem.; v. 48, n. 9, p. 1450-1457, 1993.
39. SCARANO, G., MORELLI, E., SERITTI, A. & ZIRINO, A. Determination of copper in seawater by anodic stripping voltammetric using ethylenediamine. Ana. Chem.; v. 62, p. 943-948, 1990.
40. XUE, H. B. & SIGG, L. Zinc speciation in lake waters and its determination by ligand exchange with EDTA and differential pulse anodic stripping voltammetry. Anal. Chim. Acta. V. 284, p. 505-515, 1994.

CURRICULUM VITAE

Identificação Pessoal

Dayani Galato

Data de nascimento: 26/03/75

Local de nascimento: Cocal do Sul - Santa Catarina

Filiação: João Galato

Davina Zanatta Galato

Formação

Colegial:

- Curso Técnico de Cerâmica
- Local : Colégio Maximiliano Gaidzinski, Cocal do Sul, Santa Catarina
- Período: 1989 - 1992

Graduação:

- Farmácia
- Local: Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina
- Período: 1993-1996

Pós- Graduação:

- Mestrado em Química - Área de concentração Química Analítica
- Orientador: Prof. Dr. Dilson Roque Zanette

- **Título da dissertação:** Estudo eletroquímico da oxidação da glicose, eletrossíntese e análise de gliconato de zinco

- **Local:** Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina

- **Período:** 1996-1998

Atividades Extracurriculares

1996/1 - Estágio Supervisionado - Farmácia Hospitalar - Hospital Infantil - Florianópolis.

1994/2 - 1996/1 - Bolsa de Iniciação Científica - PIBIC / CNPq
Orientador Prof. Dilson Roque Zanette.

1994/1 - Monitoria de Química Analítica - UFSC

1993 - Bolsa de Treinamento - Centro da Saúde - Florianópolis, SC

1992 - Estágio Supervisionado - Cerâmica Eliane - Cocal do Sul

Participações Científicas

1997 - IX Encontro Nacional de Química Analítica: *Estudo da adição de diferentes ligantes na determinação voltamétrica de traços de cobre por redissolução anódica*, São Carlos - SP

1997 - 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: *Análise de zinco em gliconatos utilizando a técnica voltamétrica de redissolução anódica*, Poços de Caldas - MG

- 1996 - VI Seminário Catarinense de Iniciação Científica: *Aplicações de Técnicas Voltamétricas nas análises de açúcares e íons metálicos provenientes de gliconatos*, Florianópolis - SC.
- 1996 - IV Encontro de Química da Região Sul: *Eletrossíntese em Meio Heterogêneo de Hidrolisados da Sacarose Comercial e Recuperação dos Produtos*, Blumenau - SC.
- 1996 - 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: *Eletrossíntese em Meio Heterogêneo de Hidrolisados da Sacarose Comercial e Recuperação dos Produtos*, Poços de Caldas -MG.
- 1995 - VIII Encontro Nacional de Química Analítica : *Desenvolvimento de um Sistema em Linha para Acompanhar Reações que Apresentam variações na Atividade Ótica Rotatória*, Belo Horizonte - MG.
- 1995 - V Seminário Catarinense de Iniciação Científica: *Estudo da hidrólise do açúcar de cana por polarimetria em linha*, Florianópolis - SC
- 1995 - III Encontro de Química da Região Sul: *Desenvolvimento de um Sistema em Linha para Acompanhar Reações que Apresentam variações na Atividade Ótica Rotatória*, Curitiba- PR.
- 1995 - 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e 7º Encontro Brasileiro de Fotoquímica e Fotobiologia: *Estudo da Hidrólise de Açúcar da Cana por Análise Polarimétrica em Fluxo*, Caxambú - MG.
- 1994 - II Semana de Pesquisa: *Hidrólise Ácida da Sacarose e Oxidação Eletroquímica da Mistura Resultante*, Florianópolis - SC.
- 1994 - II Encontro de Química da Região Sul: *Hidrólise Ácida da Sacarose e Oxidação Eletroquímica da Mistura Resultante*, Santa Maria - RG.

- 1994 - IV Seminário Catarinense de Iniciação Científica: *Hidrólise Ácida da Sacarose e Oxidação Eletroquímica da Mistura Resultante*, Florianópolis - SC.
- 1991 - Quarta Feira de Tecnologia Cerâmica: *Influência da Tensão Superficial na Qualidade do Vidrado Cerâmico*, Cocal do Sul -SC
- 1989 - Terceira Feira de Tecnologia Cerâmica : *Estudo de Secadores*, Cocal do Sul - SC

Cursos

- 1997 - Razões Moleculares da Atividade Biológica - 6 horas - 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG.
- 1997 - Internet Básico - 20 horas - FEESC/UFSC, Florianópolis, SC.
- 1993 - Seminário - "A utilização da fitoterapia no sistema de saúde"- 12 horas - UFSC, Florianópolis, SC.
- 1992 - Relações humanas no trabalho IIª Fase - 10 horas - SENAI, Criciúma - SC.
- 1992 - Laboratório de habilidades de Supervisão - LHS - 17,5 horas - Colégio Maximiliano Gaidzinski, Cocal do Sul - SC.
- 1992 - Ensino correto de um trabalho Iª Fase - 10 horas - SENAI, Criciúma - SC.
- 1991 - Aprendendo química no laboratório - 40 horas - Colégio Maximiliano Gaidzinski, Cocal do Sul - SC.

Disciplinas cursadas no mestrado

Disciplinas cursadas	Conceitos	Créditos
Tópicos especiais de química analítica: métodos eletroanalíticos	A	04
Métodos de Separação	A	04
Eletroquímica	A	04
Analítica Avançada	A	04
Seminários	S *	00
Laboratórios de química	S	04
Metodologia da pesquisa I	S	04
Dissertação	S	00

* Satisfatório

Informações Adicionais

- ★ Diploma de Mérito Estudantil por ter obtido o melhor índice de aproveitamento no curso de Farmácia.
- ★ Idioma Inglês - Nível intermediário.
- ★ Idiomas Espanhol e Italiano - Noções básicas.
- ★ Área de pesquisa: Pesquisa de gliconatos, síntese e análise, envolvendo técnicas eletroanalíticas.
- ★ Pretensões: Trabalhar com pesquisas aplicadas a Farmácia.