

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200014>

Eletrodo modificado em filme de paládio para a determinação voltamétrica de fosfito

Modified electrode with palladium film for voltammetric determination of phosphite

Helenice Akemi Ito; Marcelo Firmino de Oliveira; José Anchieta Gomes Neto; Nelson Ramos Stradiotto

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil

RESUMO

Os íons fosfito constituem um importante componente inorgânico como fonte de fósforo na fertilização de solos, apresentando incontáveis vantagens em relação ao fosfato. A determinação desse ânion em produtos fertilizantes é usualmente realizada empregando-se método clássico de análise como gravimetria, sob a forma de pirofosfato de magnésio ou pela formação de cloreto mercurioso. Entretanto, existem algumas desvantagens nesta metodologia, como a necessidade de um elevado tempo de digestão e a possível produção de resíduos tóxicos. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo propor uma metodologia eletroquímica alternativa para a determinação de fosfito. A modificação eletroquímica na superfície de eletrodos de platina realizada por eletrodeposição de paládio apresentou efeito catalítico para a oxidação de íons fosfito a fosfato em meio de ácido sulfúrico 1,0 mol.L⁻¹. Uma dependência linear em relação à concentração de fosfito foi obtida no intervalo de 5,0x10⁻⁶ a 5,0x10⁻⁴ mol.L⁻¹ tendo uma sensibilidade amperométrica de 8,5x10⁴ mA.mol⁻¹.L e um limite de detecção de 3.67x10⁻⁶ mol.L⁻¹.

Palavras-chave: Fosfito; eletrodo modificado; voltametria

ABSTRACT

Phosphite ions constitute an important inorganic component as phosphorus source in soil fertilization, showing a large number of advantages in relation to phosphate. The determination of this compound in fertilizing products is realized by classical methods of analysis as gravimetry, in the form of magnesium pyrophosphate or by mercurous chloride formation. However, there are some disadvantages in these methods as the necessity of high times of digestion and possible toxic residue production. So, this work has the objective to propose an alternative electrochemical method for phosphite determination. Electrochemical modification on electrode surface by electrodeposition of palladium has exhibited catalytic effect for oxidation of phosphite to phosphate ions in $1,0\text{mol.L}^{-1}$ sulfuric acid aqueous medium, being obtained a linear dependence in relation to phosphite concentration from $5,0 \times 10^{-6}$ to $5,0 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1} with an amperometric sensibility of $8,5 \times 10^4$ $\text{mA.mol}^{-1}.\text{L}$ and a detection limit of 3.67×10^{-6} mol.L^{-1} . In the absence of palladium film on platinum electrode no anodic peak current is observed for phosphite oxidation.

Keywords: Phosphite; modified electrode; voltammetry

Introdução

O uso de fertilizantes à base de fosfito como fonte de fósforo tem aumentado significativamente em atividades agrícolas no Brasil, visando aumento na produtividade, devido às importantes propriedades do fosfito, como efeito fungicida, absorção mais rápida no solo em relação ao fosfato e redução no fenômeno de fixação^{1,2,3}.

Neste contexto, a análise do teor de fosfito torna-se imprescindível para o controle de qualidade destes produtos de uso agrícola, sendo as técnicas de espectrofotometria e gravimetria freqüentemente utilizadas para a dosagem deste composto. Dentre os métodos espectrofotométricos, podem ser citadas as determinações de fosfito utilizando-se os reagentes azul de fosfomolibdênio e ácido molibdovanadofosfórico⁴, sendo necessária uma conversão prévia dos íons fosfito a fosfato antes da determinação em ambos os casos.

Os métodos gravimétricos para a determinação de fosfito consistem na reação de precipitação com magnésio e amônio⁵, formando a espécie pirofosfato de magnésio ou pela reação com cloreto de mercúrio, com posterior precipitação de cloreto mercurioso⁶. No primeiro método, a conversão da espécie fosfito a fosfato torna-se necessária, enquanto que no segundo método ocorre a geração de resíduos tóxicos a base de mercúrio.

Tendo em vista a importância do fosfito recentemente empregado em produtos agrícolas fertilizantes e que as técnicas convencionais de análise apresentam algumas desvantagens em termos de operação e toxicidade, torna-se necessária a pesquisa de métodos alternativos de análise para este ânion. Neste sentido, os métodos eletroquímicos de análise têm sido freqüentemente proposto na determinação de uma ampla gama de analitos orgânicos e inorgânicos. A determinação eletroanalítica de íons pertencentes à classe dos compostos $\text{P}_x\text{O}_y^{z-}$ como o fosfato e

hidrogenofosfato tem sido investigada, sendo realizada por intermédio de sensores^{7,8,9} e biossensores^{10,11,12}. Entretanto, não foram encontradas referências bibliográficas para um possível sensor eletroquímico de fosfito. Trasatti & Alberti¹³ realizaram um estudo eletroquímico de mecanismo de oxidação para os ácidos hipofosforoso e fosforoso em eletrodos de paládio, sendo constatado que este processo depende da remoção de hidrogênio destas espécies com subsequente formação de hidrogênio atômico adsorvido no paládio, seguido da ionização deste hidrogênio adsorvido.

Assim, considerando a possibilidade de oxidação da espécie fosfito em superfície de paládio, este trabalho teve por objetivo propor uma metodologia eletroanalítica para a determinação de íons fosfito utilizando eletrodo de platina quimicamente modificado com filme de paládio.

Parte experimental

Soluções

Foram preparadas soluções de H_2SO_4 em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em água deionizada como eletrólito-suporte. Para a preparação do filme de paládio, foi preparada uma solução estoque de PdCl_2 em $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ sendo dissolvida uma alíquota do sal de paládio em uma fração de solução de eletrólito-suporte previamente preparada. Para a obtenção da solução padrão em fosfito, foi utilizado Na_2PO_3 dissolvido em solução de eletrólito suporte. Os reagentes utilizados foram de grau de pureza correspondente ao padrão analítico.

Equipamentos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando-se uma cela eletroquímica do tipo convencional, sendo composta por um eletrodo de platina de 2 mm de diâmetro (eletrodo de trabalho) quimicamente modificado com filme de negro de paládio, um eletrodo de placa de platina de $0,25 \text{ cm}^2$ de área geométrica (eletrodo auxiliar) e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência.

As medidas voltamétricas para a análise de fosfito foram obtidas utilizando-se um potenciostato/galvanostato da Princeton Applied Research (PAR) modelo 273 monitorado através de um microcomputador.

Procedimentos

A formação do filme de paládio na superfície de eletrodo de platina foi realizada por eletrodeposição em corrente constante de 600mA utilizando-se uma solução em $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em PdCl_2 e em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em H_2SO_4 como eletrólito-suporte, sendo o tempo de depósito de 30 minutos com rotação do eletrodo de trabalho constante de 2000 rpm.

Foi adicionado um volume de 20 mL de solução de eletrólito-suporte à cela eletroquímica contendo o sistema de três eletrodos, sendo aplicado um fluxo de nitrogênio por um intervalo de quinze minutos para remover o oxigênio molecular eletroativo. As medidas voltamétricas foram obtidas

utilizando-se a modalidade de varredura linear, sendo adicionadas alíquotas de solução padrão em fosfito, obtendo-se voltamogramas em diferentes concentrações para a confecção da curva de calibração.

Resultados e discussão

Os voltamogramas obtidos para o fosfito em meio de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ exibiram uma corrente de pico anódica em um potencial de $0,21 \text{ V}$ vs. ECS em eletrodo de filme de paládio, não sendo observada corrente de pico anódica quando utilizado o eletrodo de platina sem o filme de negro de paládio (Figura I).

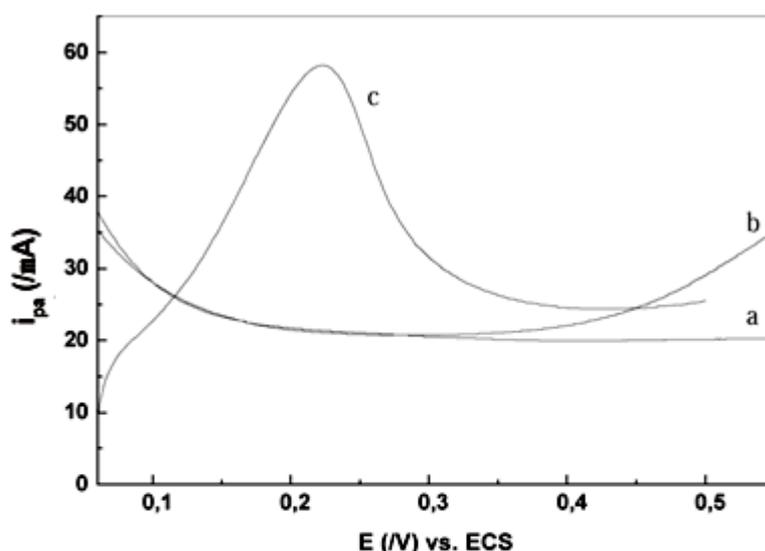


FIGURA I- Estudo da oxidação de fosfito em meio de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Varredura de potencial com velocidade de 100 mV.s^{-1} .
a) eletrólito-suporte H_2SO_4 1 mol.L^{-1} em eletrodo de platina
b) Concentração de fosfito em $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em eletrodo de platina
c) Concentração de fosfito em $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em eletrodo de platina modificado por filme de paládio.

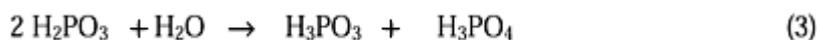
O mecanismo de oxidação obtido na literatura¹³ para a espécie fosfito envolve três etapas reacionais, ocorrendo inicialmente a desidrogenação da molécula de H_3PO_3 com posterior adsorção deste hidrogênio no filme de paládio:



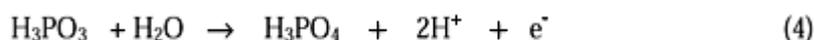
Posteriormente, a etapa determinante da reação global consiste na oxidação do hidrogênio adsorvido no filme de platina, sendo monitorada a corrente anódica resultante desta transferência eletrônica:



A espécie H_2PO_3 formada na etapa 1 do processo anódico ao reagir com a água produz as espécies H_3PO_3 e H_2PO_4 conforme a semi-reação abaixo:



A reação global para o processo de oxidação da espécie fosfito pode ser descrito então da seguinte forma:



O estudo da dependência de i_{pa} com a concentração apresentou um comportamento linear no intervalo de $5,0 \times 10^{-6}$ a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em fosfito (Figura II), sendo obtida uma sensibilidade amperométrica de $8,5 \times 10^4 \text{ mA.mol}^{-1}.\text{L}$. A curva de calibração obtida para o fosfito (Figura II) exibiu um coeficiente de correlação linear de 0,9982 e um limite de detecção $LD = 3.67 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, sendo calculado através da relação $LD = 3.SD/m$, sendo SD o desvio padrão e m a sensibilidade amperométrica.

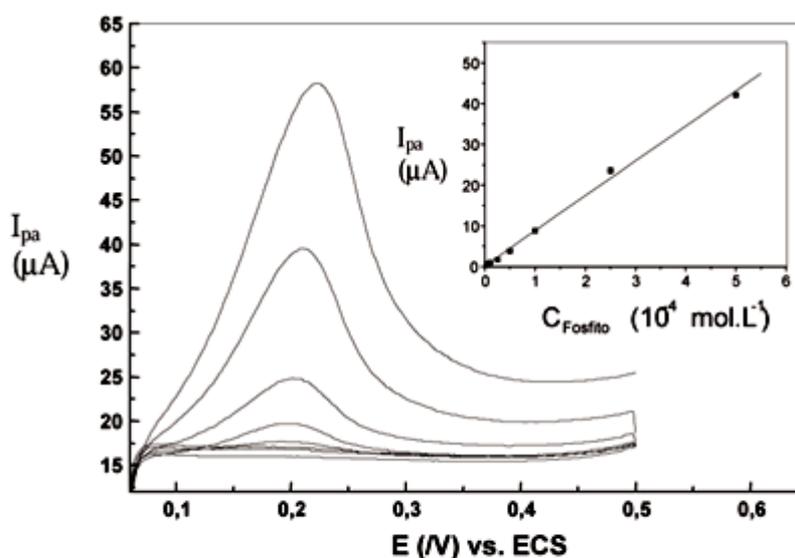


FIGURA II - Análise de dependência de i_{pa} com a concentração de fosfito. Diferentes concentrações de fosfito obtidas por sucessivas adições da padrão. Varredura de potencial em 100mV.s^{-1} em meio de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que a metodologia proposta apresentou um intervalo de análise de de $5,0 \times 10^{-6}$ a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em fosfito, habilitando o método tanto para a análise de traços quanto para um alto teor de fosfito. A dissolução direta em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de fosfito permite a formação da espécie H_3PO_3 , podendo ser detectada por eletrodo de platina modificado com filme de paládio. Assim sendo, a metodologia desenvolvida neste trabalho mostrou-se fortemente promissora na determinação quantitativa de fosfito em

amostras de fertilizantes, visto apresentar seletividade a esta espécie, sendo inerte à espécie fosfato, o maior interferente neste tipo de análise. A aplicação do método na determinação de fosfito em amostras de fertilizantes deverá ser realizada em estudos futuros. Adicionalmente, este método apresentou praticidade e rapidez para a análise de fosfito em relação aos métodos tradicionais de análise.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da Fapesp, Capes e CNPq.

Referências bibliográficas

- 1 DIAS, L.E.; FERNANDEZ, J.Q.P.; BARROS, N.F.; NOVAES, R.F.; MORAES, E.J.; DANIELS, W.L. Availability of phosphorus in a Brazilian oxizol cultivated with eucalyptus after nine years as influenced by phosphorus-fertilizer source, rate and placement. *Commun. Soil Sci. Plan.*, v.31, p.837-847, 2000. [[Links](#)]
- 2 ENGBLOM, S.O. Determination of inorganic phosphate in a soil extract using a cobalt electrode. *Plant Soil*, v.206, p.173-179, 1998. [[Links](#)]
- 3 ENGBLOM, S.O. The phosphate sensor. *Biosens. Bioelectron.*, v.13, p.981-994, 1998. [[Links](#)]
- 4 FRANT, M.S. History of the early commercialization of ion-selective electrodes. *Analyst*, v.119, p.2293-2301, 1994. [[Links](#)]
- 5 GAVALAS, V.G.; CHANIOTAKS, N.A. Phosphate biosensor based on polyelectrolyte-stabilized pyruvate oxidase. *Anal. Chim. Acta*, v.427, p.271-277, 2001. [[Links](#)]
- 6 KOLTHOFF, I.M.; SANDELL, E.B.; MEEHAN, E.J.; BRUCKENSTEIN, S. *Quantitative chemical analysis*. New York: Macmillan, 1969. p.642-649. [[Links](#)]
- 7 MARCZENKO, Z. *Separation and spectrophotometric determination of elements*. Chichester: Ellis Horwood, 1986. p.447-456. [[Links](#)]
- 8 MIZUTANI, F.; YABUKY, S.; SATO, Y.; SAWAGUSHI, T.; IJIMA, S. Amperometric determination of pyruvate, phosphate and urea using enzyme electrodes based on pyruvate oxidase-containing poly(vinyl alcohol)/polyion complex-bilayer membrane. *Electrochim. Acta*, v.45, p.2945-2952, 2000. [[Links](#)]
- 9 MOUSTY, C.; COSNIER, S.; SHAN, D.; MU, S.L. Trienzymatic biosensor for the determination of inorganic phosphate. *Anal. Chim. Acta*, v.443, p.1-8, 2001. [[Links](#)]
- 10 SAINDRENAN, P.; BARCHIETTO, T.; BOMPEIX, G. Modification of the phosphite induced resistance response in leaves of cowpea infected with phytophthora-cryptogea by alpha-aminoacetate. *Plant Sci.*, v.58, p.245-252, 1988. [[Links](#)]
- 11 SHIMIZU, Y.; ISHIKAWA, A.; ISEKI, K.; TAKASE, S. Perovskite-type oxide-based electrode: a new sensor for hydrogen-phosphate ion. *J. Electrochem. Soc.*, v.147, p.3931-3934, 2000.

[[Links](#)]

12 SMILLIE, R.; GRANT, B.R.; GUEST, D. The mode of action of phosphite - evidence for both direct and indirect modes of action on 3-phytophthora spp in plants. *Phytopathology*, v.79, p.921-926, 1989. [[Links](#)]

13 TRASATTI, S.; ALBERTI, A. Anodic oxidation mechanism of hypophosphorous and phosphorous acid on palladium. *J. Electroanal. Chem.*, v.12, p.236-249, 1966. [[Links](#)]

Recebido em 09.01.2002

Aceito em 19.03.2002