

VOLTAMETRIA

Métodos voltamétricos

Dentre o grupo de técnicas que se baseiam na aplicação de um programa de potencial aplicado aos eletrodos e a corrente faradaica que resulta neste processo, destacam-se:

Polarografia

Polarografia de pulso normal

Polarografia de pulso diferencial

Voltametria de redissolução

Voltametria de onda quadrada

Voltametria cíclica

Histórico

Um dos primeiros relatos que envolve um experimento eletroquímico foi descrito por Luigi Galvani em 1791:

“Havia dessecado uma rã, que fora colocada sobre uma mesa, próximo a uma “máquina elétrica”. Um dos assistentes colocou em contato o terminal da máquina com os nervos da rã, ocorrendo uma pronta contração dos músculos das pernas.”

Galvani concluiu: “...there is a profound connection between biological and electrochemical events”

Histórico

-1800: a pilha de Volta é descrita

-1834: Michael Faraday estabeleceu as leis que regem os princípios dos processos voltamétricos:

❖ “A passagem de uma determinada quantidade de corrente, deposita uma determinada massa de um dado elemento”.

❖ “A mesma corrente deposita igual número de mols de material diferente, cujo processo envolva igual número de elétrons”.

Histórico

- 1859: Planté apresenta as primeiras baterias chumbo/ácido sulfúrico, que foram utilizadas na Telefonia
- 1880: foi iniciada a fabricação de baterias comerciais.

E a eletroquímica? Não evoluiu como poderia, por conta do domínio da termodinâmica no final do século 19 e início do século 20. A cinética dos processos havia sido esquecida....

POLAROGRAFIA

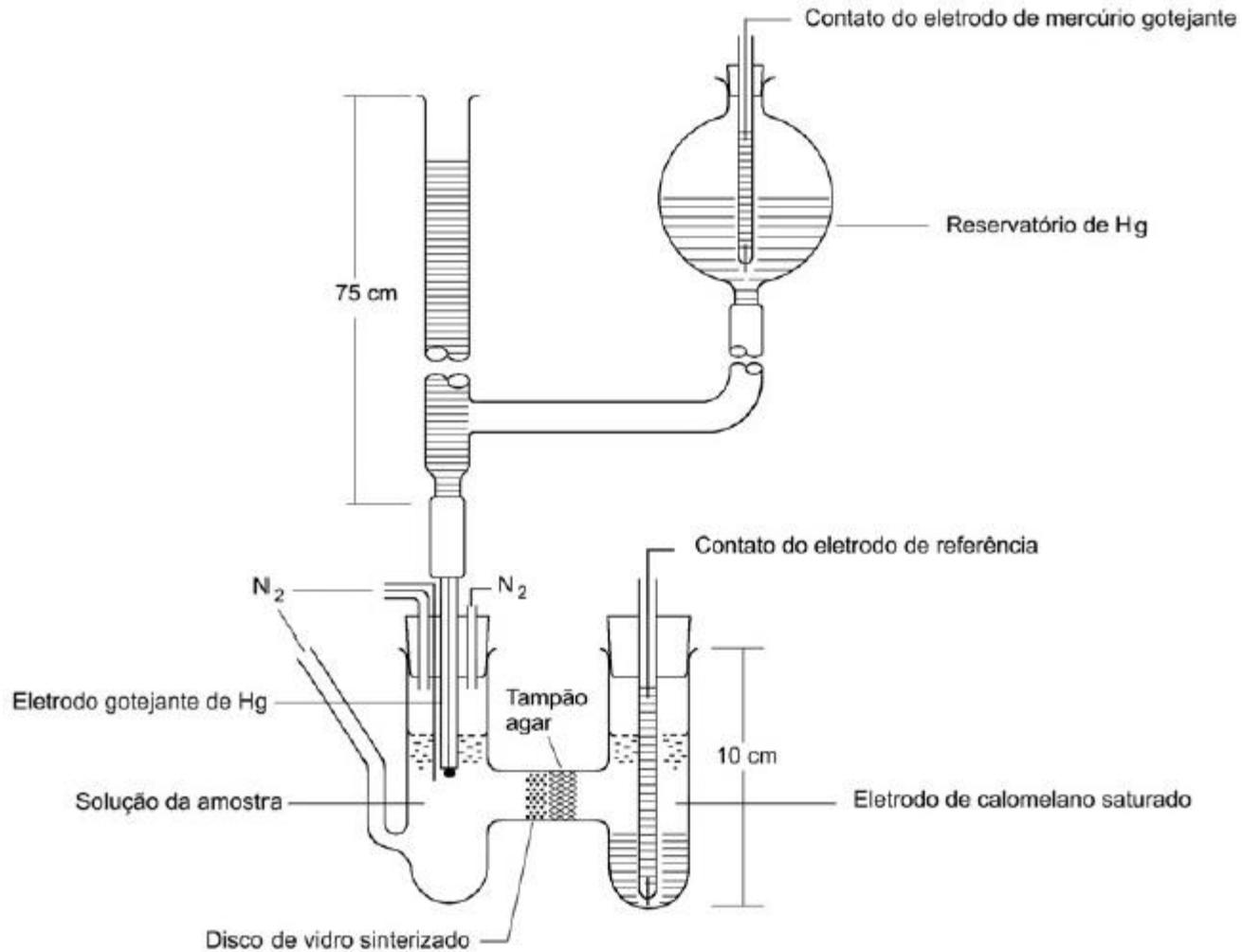
Histórico

A polarografia se enquadra dentro da voltametria. (Koltoff e Laitinen)

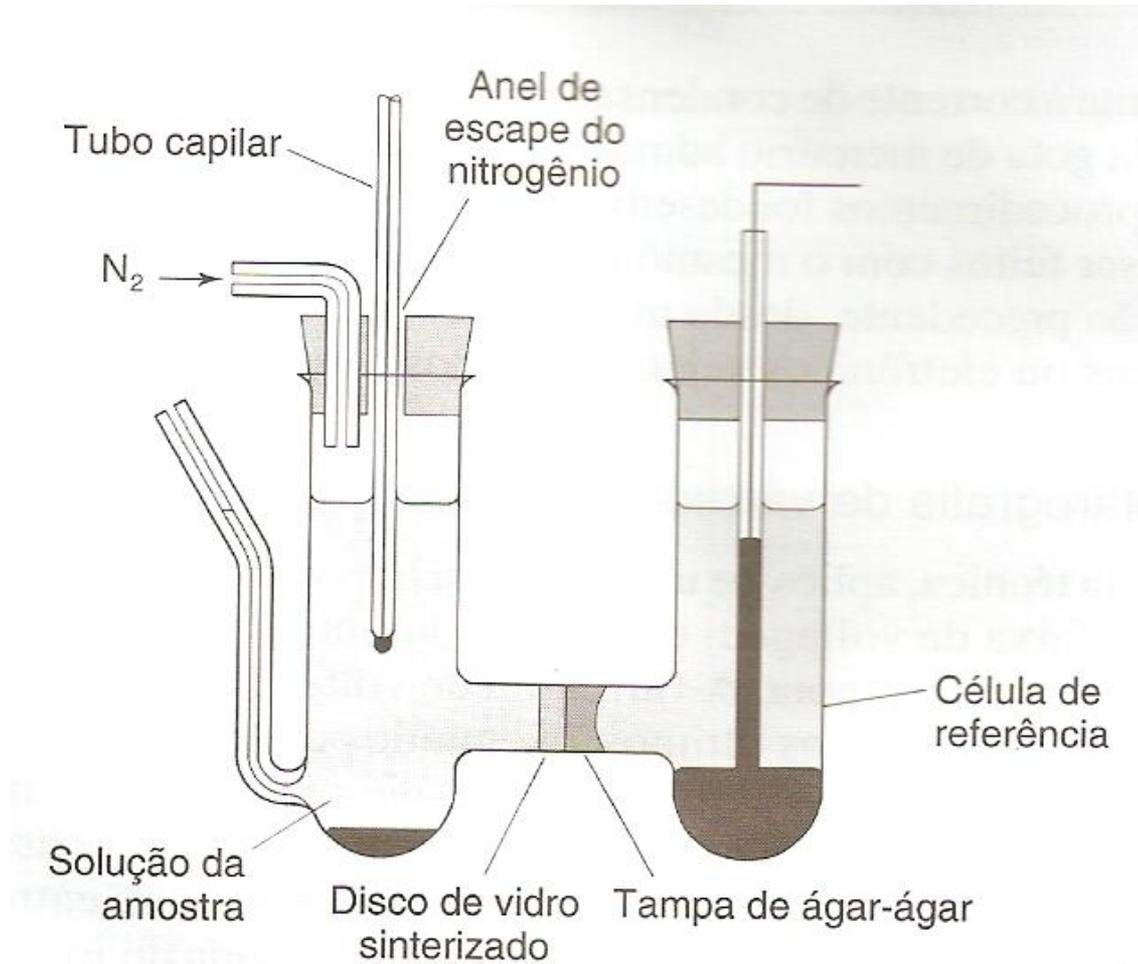
-1922: Jaromir Heyrowsky (Nobel 1959) apresentou pela primeira vez a polarografia.

Inicialmente, uma **célula de dois eletrodos** (indicador ou de trabalho e referência) era utilizada. O **potencial era variado linearmente entre o potencial inicial e o final e a corrente que fluía entre os dois eletrodos era monitorada.**

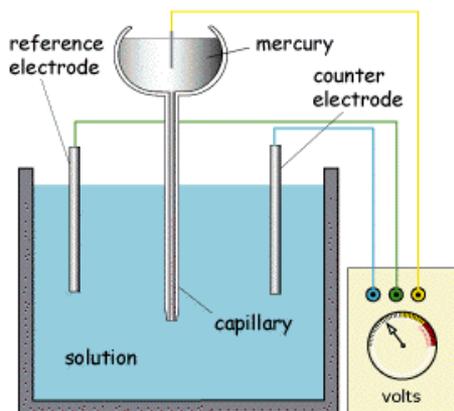
Célula polarográfica



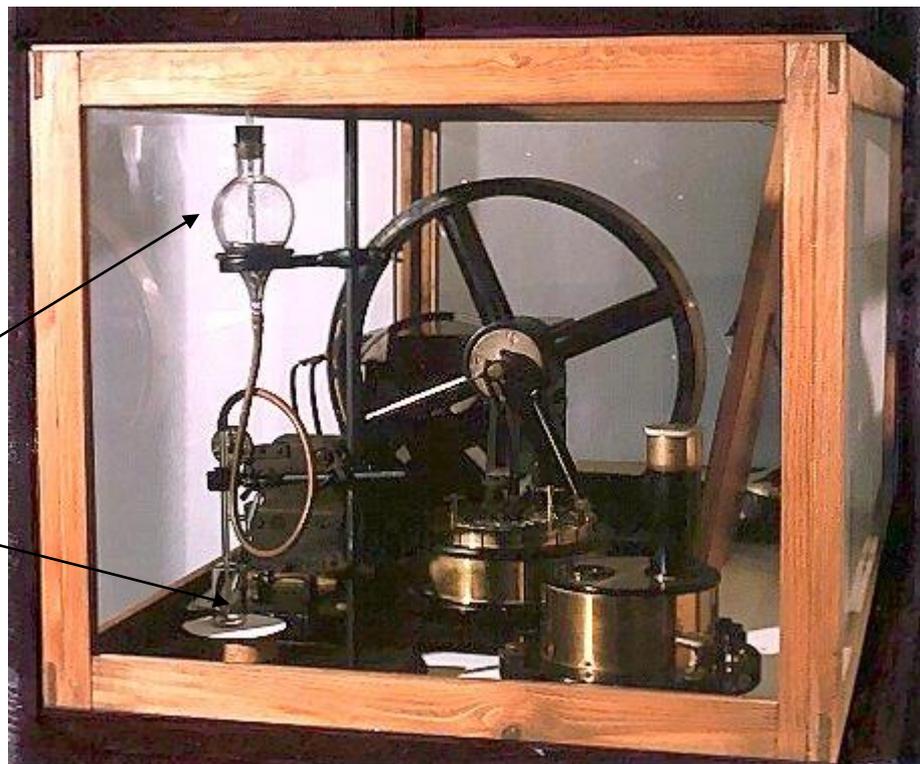
Célula polarográfica



Polarógrafo construído por Heirowski e Shitaka



Eletrodo
gotejante de
mercúrio
(EGHg)



Princípio

Na célula com dois eletrodos, o processo eletroquímico que ocorre sobre o eletrodo de trabalho, requer uma **reação complementar no compartimento do eletrodo de referência.**

Assim, se no eletrodo de mercúrio estiver sendo **reduzido chumbo**, **no eletrodo de referência o mercúrio metálico é oxidado a Hg^+** , que rapidamente será **precipitado** na forma de **Hg_2Cl_2** .

Se a reação principal for uma **oxidação**, no eletrodo de referência **Hg_2Cl_2 é que será reduzido a Hg^0 .**

Pelo fato de haver um eletrodo de Hg muito pequeno - área máxima da ordem de poucos mm^2 ao passo que o eletrodo de referência tem área de muitos cm^2 - o **fluxo de corrente por unidade de área é baixo e pouco afeta o seu potencial.**

Nos anos 50/60, surgiram os potenciostatos, que utilizam células de **três eletrodos**, sendo que a corrente flui entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, ao passo que o potencial é medido entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

Medições muito mais precisas e bem mais rápidas podem ser feitas desta maneira.



Vantagens e desvantagens da utilização do eletrodo de mercúrio

Vantagens

- Eletrodo é renovável (gota limpa)
- Eletrodo com excelente reprodutibilidade (tamanho e forma)
- Superfície extremamente lisa e uniforme
- Metal: pode ser purificado (99,99999%)
- Apresenta elevada sobretensão à redução de H^+
- Muitos metais reduzem-se reversivelmente a amálgamas na superfície

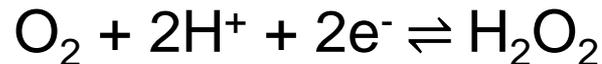
Desvantagens

- O metal é tóxico
- A faixa de trabalho na região anódica é estreita (Hg oxida-se a $Hg(I)$)

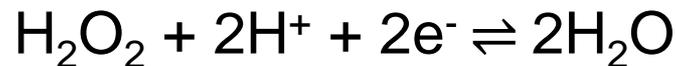
Oxigênio - interferência

Quando se trabalha na região catódica, há a necessidade da remoção do oxigênio atmosférico dissolvido nas soluções.

O O_2 é reduzido nos eletrodos em duas etapas separadas de dois elétrons ou em uma etapa de quatro elétrons que variam entre 0,05 V e -0,90 V vs ECS, dependendo do pH e do material do eletrodo de trabalho.



Meio ácido



Meio alcalino



Oxigênio - remoção

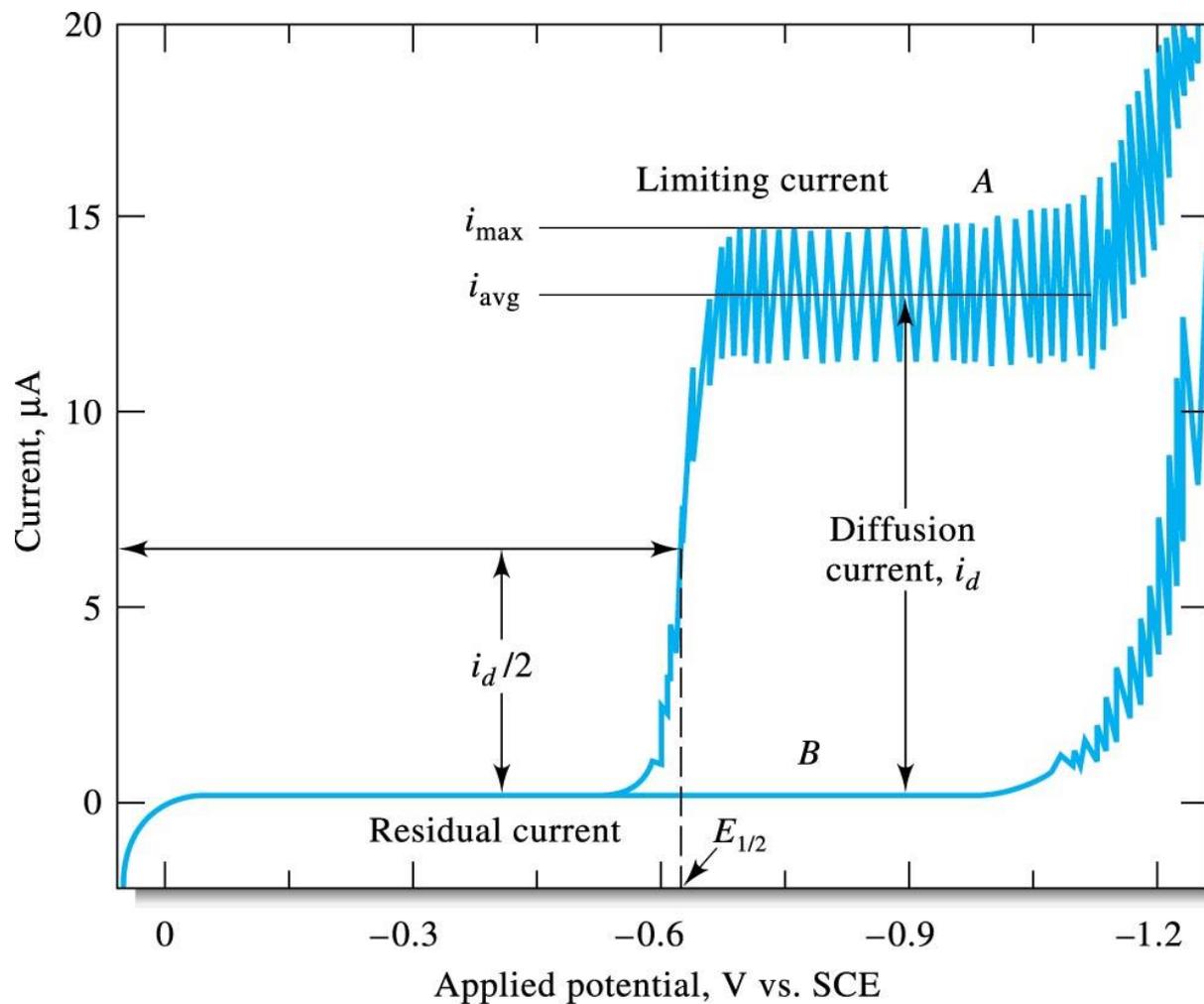
Problemas com o oxigênio:

- Contribuem para a corrente medida no eletrodo
- Pode oxidar a superfície do eletrodo
- Podem reagir com os reagentes e/ou produtos da reação de eletrodo a ser estudada

Remoção do oxigênio:

- Quimicamente - pela adição de hidrazina: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Saturação com gás inerte (Ar ou N_2) por no máximo 10 minutos.

Polarograma



© 2004 Thomson - Brooks/Cole



$$E = E^o - \frac{0,0592}{n} \log\left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}\right)$$

1.Região onde o potencial é positivo ($E > 0$) - surge uma corrente anódica devido a oxidação do mercúrio do próprio eletrodo de trabalho: $\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$

portanto, **nessa região a polarografia não pode ser usada.**

2.Região entre 0 V e -0,5 V - nessa parte do polarograma observa-se apenas a chamada corrente residual, que é decorrente de redução/oxidação de impurezas presentes no eletrólito de suporte ($\text{HCl } 1 \text{ molL}^{-1}$).

3.Parte do polarograma onde $E = -0,6 \text{ V}$: Neste potencial ocorre um aumento brusco da corrente em função da redução do cádmio junto à superfície do eletrodo gotejante de mercúrio



4.Região entre -0,7 e -1,0 V: Nessa parte do polarograma a corrente atinge um valor limite e por isso é chamada de **corrente limite** e é independente do potencial aplicado. Nesse intervalo de potencial o Cd^{2+} é reduzido tão rapidamente quanto chega na superfície do eletrodo, através de um processo de **transporte por difusão** de seus íons do interior da solução até à superfície do eletrodo. Nessa condição, a corrente resultante é chamada de **corrente de difusão**.

5. Região do polarograma onde $E < -1,0 \text{ V}$: A corrente aumenta em função do potencial devido à redução de H_3O^+ do eletrólito de suporte: $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$

Nessa região a polarografia também não pode ser usada, pois a corrente devido ao eletrólito suporte (íons H^+ , neste exemplo) sobrepor-se-á à corrente de difusão produzida pela espécie eletroativa de interesse (analito).

Tipos de corrente

A princípio, a corrente registrada em um polarograma, é a soma de diversas componentes ($I_{\text{limite}} = I_d + I_c + I_m$).

Corrente de migração (I_m): Provém da oxidação ou redução da parcela de analito que alcança a superfície do eletrodo por efeito da atração eletrostática. Dá resultados erráticos para concentrações baixas de analito. É “eliminada” pela adição de ~50 ou 100 vezes mais eletrólito suporte (alta concentrações de outros íons que não são reduzidos no eletrodo e dominam a corrente de migração).

De modo a minimizar o fenômeno de migração dos íons eletroativos, causada pelo campo elétrico, é necessária a adição de uma solução contendo uma concentração elevada de eletrólito inerte, chamado ELETROLITO SUPORTE.

Tipos de corrente

Corrente de convecção (I_c): Transporte de íons para a superfície do eletrodo por meios mecânicos (agitação). Na polarografia tradicional não há agitação e pode-se simplificar o sistema admitindo que as correntes de convecção são muito pequenas ($i_c = 0$).

Corrente de difusão (I_d): Provém da oxidação ou redução de material eletroativo que alcança a superfície do eletrodo apenas por difusão

$$\rightarrow I_{\text{limite}} = I_d$$

Equação da polarografia

Minimizadas as correntes residual e de migração, Ilkovic pode derivar a equação da polarografia:

$$I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C$$

Onde:

607: inclui o Faraday, densidade Hg e outros fatores

n = número de elétrons envolvidos no processo

D = coeficiente de difusão da espécie reagente (cm²s)

m = velocidade de escoamento do mercúrio (mg/s)

t = tempo de vida da gota (s)

C = concentração do reagente

Corrente residual

É a corrente presente em todos os polarogramas, e se constitui na soma da corrente faradaica, provinda de processos redox de impurezas da solução (traços de espécies eletroativas e ainda do oxigênio dissolvido) e de corrente capacitiva, provinda do processo de carga da dupla camada elétrica.

A gota de mercúrio acumula carga negativa em sua superfície que é comparável ao potencial de uma camada fina da solução que a cerca (dupla camada elétrica). Quando as gotas de mercúrio caem, levam esta carga com elas e daí resulta uma pequena corrente positiva.

Potencial de meia-onda

- $E_{1/2}$ é potencial no polarograma correspondente à meia altura da onda polarográfica
- $E_{1/2}$ é característico da substância eletroativa e reflete a facilidade de redução ou oxidação da substância em um dado eletrólito
- $E_{1/2}$ é independente da concentração
- só é válida para processos reversíveis

Potencial de meia-onda

Quanto ao potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, trata-se de um parâmetro oriundo da equação de Nernst aplicada à polarografia.



A equação de Nernst para esta reação no sentido da redução (onda polarográfica catódica), a 25°C, adquire a forma

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log\left(\frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}\right)$$

Potencial de meia-onda

Quanto ao potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, trata-se de um parâmetro oriundo da equação de Nernst aplicada à polarografia.



A equação de Nernst para esta reação no sentido da redução (onda polarográfica catódica), a 25°C, adquire a forma

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log\left(\frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}\right)$$

Para a espécie oxidada:

$$i = k([\text{Ox}] - [\text{Ox}]_i)$$

$$i = k[\text{Ox}] = i_d$$

$$[\text{Ox}]_i = (i_d - i) / k$$

Potencial de meia-onda

Quanto ao potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, trata-se de um parâmetro oriundo da equação de Nernst aplicada à polarografia.



A equação de Nernst para esta reação no sentido da redução (onda polarográfica catódica), a 25°C, adquire a forma

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log\left(\frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}\right)$$

Para a espécie oxidada:

$$i = k([\text{Ox}] - [\text{Ox}]_i)$$

$$i = k[\text{Ox}] = i_d$$

$$[\text{Ox}]_i = (i_d - i) / k$$

Para a espécie reduzida:

$$i = k[\text{Red}]_i$$

$$[\text{Red}]_i = i / k$$

Potencial de meia-onda

Quanto ao potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, trata-se de um parâmetro oriundo da equação de Nernst aplicada à polarografia.



A equação de Nernst para esta reação no sentido da redução (onda polarográfica catódica), a 25°C, adquire a forma

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log\left(\frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}\right)$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log\left(\frac{i/k}{(i_d - i)/k}\right)$$

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log\left(\frac{i_d - i}{i}\right)$$

Para a espécie oxidada:

$$i = k([\text{Ox}] - [\text{Ox}]_i)$$

$$i = k[\text{Ox}] = i_d$$

$$[\text{Ox}]_i = (i_d - i)/k$$

Para a espécie reduzida:

$$i = k[\text{Red}]_i$$

$$[\text{Red}]_i = i/k$$

Potencial de meia-onda

Quanto ao potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, trata-se de um parâmetro oriundo da equação de Nernst aplicada à polarografia.



A equação de Nernst para esta reação no sentido da redução (onda polarográfica catódica), a 25°C, adquire a forma

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log\left(\frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}\right)$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log\left(\frac{i/k}{(i_d - i)/k}\right)$$

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log\left(\frac{i_d - i}{i}\right)$$

Quando $i = i_d / 2 \Rightarrow E = E_{1/2}$

Para a espécie oxidada:

$$i = k([\text{Ox}] - [\text{Ox}]_i)$$

$$i = k[\text{Ox}] = i_d$$

$$[\text{Ox}]_i = (i_d - i) / k$$

Para a espécie reduzida:

$$i = k[\text{Red}]_i$$

$$[\text{Red}]_i = i / k$$

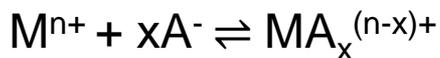
$$E = E_{1/2} + \frac{0,0592}{n} \log\left(\frac{i_d - i}{i}\right)$$

Formação de complexos

✓ O potencial de oxidação ou redução de um íon metálico é grandemente afetado pela presença de espécies que formam complexos com o íon.

✓ O potencial de meia-onda para a redução de um complexo metálico é geralmente mais negativo do que o potencial de redução do íon metálico correspondente na forma não complexada.

✓ Permite determinar a composição do complexo e a constante de formação uma vez que a reação seja reversível.



razão molar entre o agente complexante e o cátion

$$E_{1/2} - (E_{1/2})_c = \frac{0,0592}{n} \log K_f + \frac{0,0592x}{n} \log c_L$$

forma complexada

Formação de complexos

TABLE 23-1

Effect of Complexing Agents on Polarographic Half-Wave Potentials ($E_{1/2}$, V)

Ion	Noncomplexing			
	Media	1 M KCN	1 M KCl	1 M NH ₃ , 1 M NH ₄ Cl
Cd ²⁺	- 0.59	- 1.18	- 0.64	- 0.81
Zn ²⁺	- 1.00	NR*	- 1.00	- 1.35
Pb ²⁺	- 0.40	- 0.72	- 0.44	- 0.67
Ni ²⁺	- 1.01	- 1.36	- 1.20	- 1.10
Co ²⁺	—	- 1.45	- 1.20	- 1.29
Cu ²⁺	+ 0.02	NR*	+ 0.04 and - 0.22†	- 0.24 and - 0.51†

*No reduction occurs before involvement of the supporting electrolyte.

†Reduction occurs in two steps having different electrode potentials.

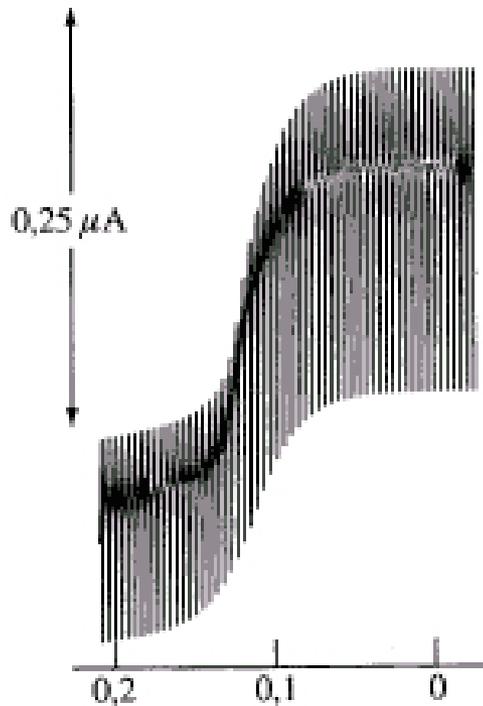
Polarografia a corrente constante

- ✓ Esta técnica é muito limitada para os dias atuais, pois não consegue determinar espécies com concentrações abaixo de 10^{-4} a 10^{-5} mol L⁻¹. A atual análise de traços exige a determinação de concentrações da ordem de até 10^{-12} mol L⁻¹, ou mesmo menor.
- ✓ Corrente Capacitiva (principal limitador): devido à dupla camada elétrica
- ✓ Corrente Faradaica: ocorre devido a impurezas presentes no eletrólito suporte, em outros reagentes utilizados e ao oxigênio dissolvido. Essa corrente pode ser reduzida ou mesmo eliminada usando-se reagentes mais puros e removendo-se o oxigênio pela passagem de um gás inerte.

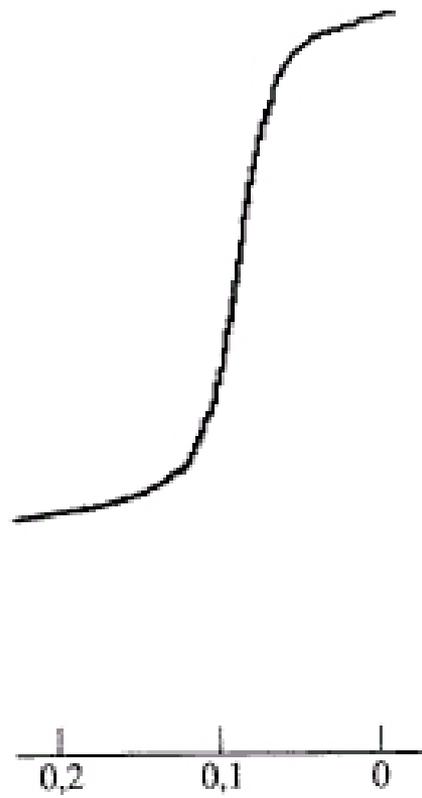
Polarografia a corrente amostrada (DC *Tast*)

- ✓ A corrente capacitiva cai mais rapidamente do que a faradaica em função do tempo, fazendo-se a medida nos últimos milisegundos da duração da gota, a corrente faradaica será discriminada da capacitiva.
- ✓ Tempo pré-determinado para a duração da gota de mercúrio.
- ✓ Tempo de duração da gota: 1 segundo e nos últimos 15 a 20 milisegundos de duração a corrente é amostrada.
- ✓ Trabalha-se com conforto em concentrações da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} mol L⁻¹ e melhora um pouco a resolução

Polarografia a
corrente constante



Polarografia a
corrente amostrada

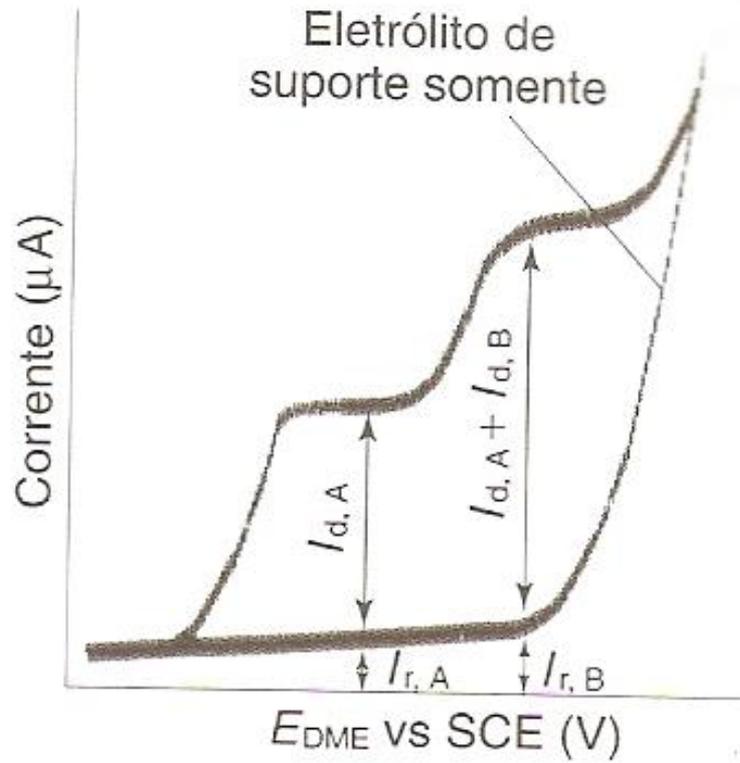


Potencial, V vs. Ag/AgCl

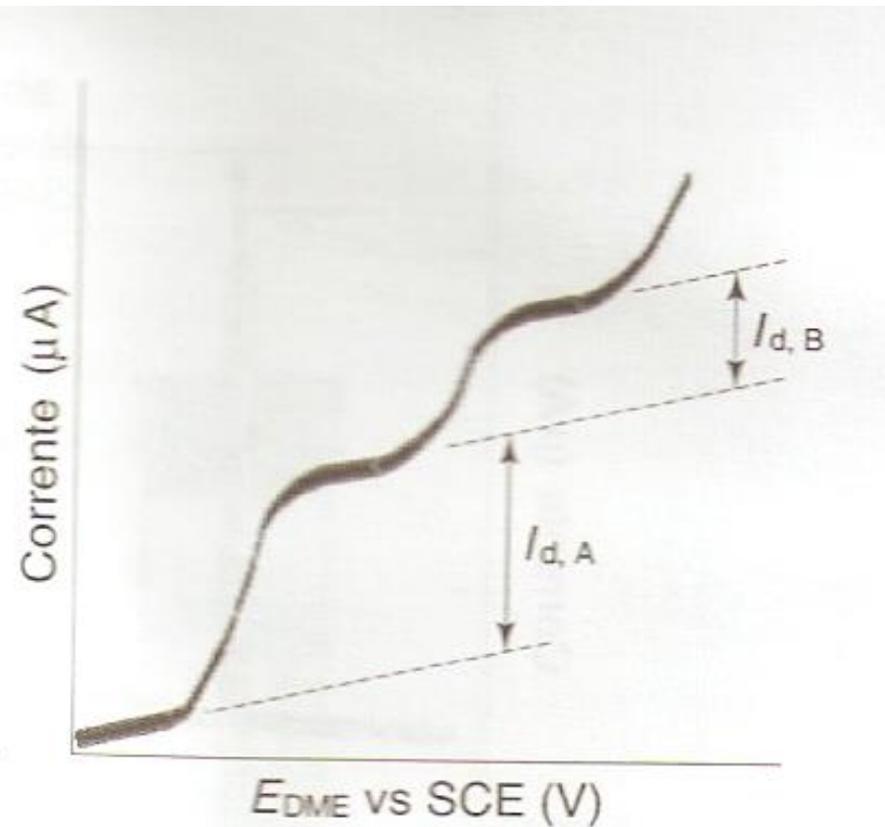
Análise quantitativa

- Se a substância se reduz ou se oxida entre os potenciais +0,4 e -1,2 V, pode-se observar uma onda polarográfica proporcional à concentração da espécie eletroativa.
- Se várias espécies estão presentes na mesma solução, pode-se observar um certo número de ondas polarográficas com potenciais de meia-onda em valores próximos dos potenciais padrões de eletrodo das espécies (resolução de 100mV).
- O aumento da corrente de difusão é proporcional à concentração da espécie envolvida.

Como medir a corrente de difusão

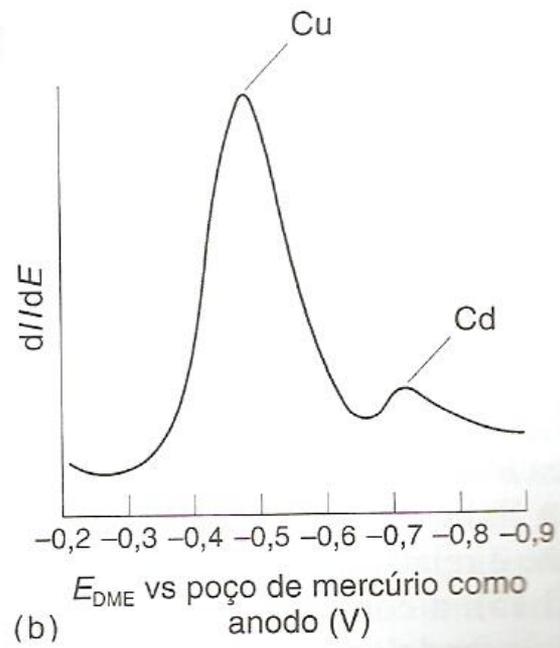
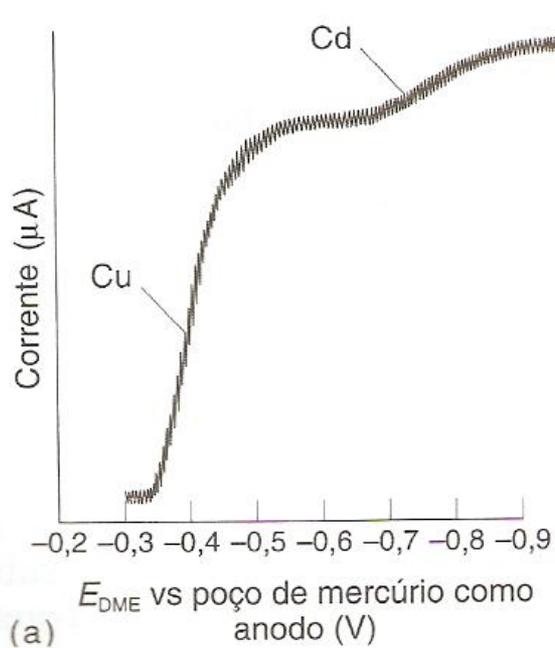
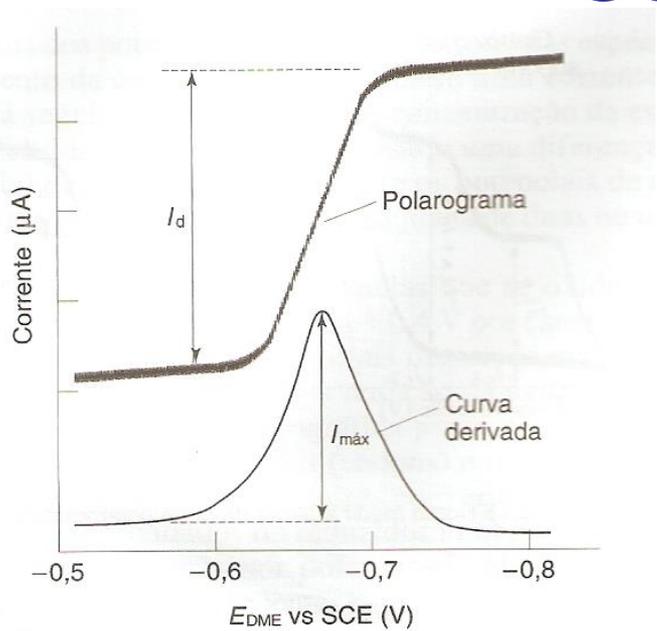


(a)



(b)

Curva derivada



Método da adição padrão

Uma solução contendo Cd^{2+} foi analisada por polarografia empregando-se o método da adição de padrão. 25 mL de uma solução desaerada contendo a amostra e 1 mol L^{-1} de HNO_3 produz uma corrente de $1,78 \mu\text{A}$ ($E = -0,85 \text{ V}$ vs ECS). Posteriormente, com a adição de 5,00 mL de uma solução padrão $2,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , a mistura resultante produziu uma corrente de $4,48 \mu\text{A}$. Calcule a concentração do Cd^{2+} na amostra.

Método da adição padrão

Uma solução contendo Cd^{2+} foi analisada por polarografia empregando-se o método da adição de padrão. 25 mL de uma solução desaeada contendo a amostra e 1 mol L^{-1} de HNO_3 produz uma corrente de $1,78 \mu\text{A}$ ($E = -0,85 \text{ V}$ vs ECS). Posteriormente, com a adição de 5,00 mL de uma solução padrão $2,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , a mistura resultante produziu uma corrente de $4,48 \mu\text{A}$. Calcule a concentração do Cd^{2+} na amostra.

$$1,78 \mu\text{A} = k. [\text{Cd}^{2+}] (25 \text{ mL})$$

Método da adição padrão

Uma solução contendo Cd^{2+} foi analisada por polarografia empregando-se o método da adição de padrão. 25 mL de uma solução desaerada contendo a amostra e 1 mol L^{-1} de HNO_3 produz uma corrente de $1,78 \mu\text{A}$ ($E = -0,85 \text{ V}$ vs ECS). Posteriormente, com a adição de 5,00 mL de uma solução padrão $2,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , a mistura resultante produziu uma corrente de $4,48 \mu\text{A}$. Calcule a concentração do Cd^{2+} na amostra.

$$1,78 \mu\text{A} = k.[\text{Cd}^{2+}](25\text{mL})$$

$$4,48 \mu\text{A} = k.\left(\frac{25}{30}.[\text{Cd}^{2+}] + \frac{5}{30}.2,25 \times 10^{-3}\right)$$

Método da adição padrão

Uma solução contendo Cd^{2+} foi analisada por polarografia empregando-se o método da adição de padrão. 25 mL de uma solução desaeurada contendo a amostra e 1 mol L^{-1} de HNO_3 produz uma corrente de $1,78 \mu\text{A}$ ($E = -0,85 \text{ V}$ vs ECS). Posteriormente, com a adição de 5,00 mL de uma solução padrão $2,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , a mistura resultante produziu uma corrente de $4,48 \mu\text{A}$. Calcule a concentração do Cd^{2+} na amostra.

$$1,78 \mu\text{A} = k.[\text{Cd}^{2+}](25\text{mL})$$

$$4,48 \mu\text{A} = k.\left(\frac{25}{30}.[\text{Cd}^{2+}] + \frac{5}{30} \cdot 2,25 \times 10^{-3}\right)$$

$$\frac{1,78}{4,48} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{(0,83.[\text{Cd}^{2+}] + 3,75 \times 10^{-4})} \Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = 2,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Método do padrão interno

O clorofórmio é um padrão interno na determinação do pesticida DDT em uma análise polarográfica na qual cada composto é reduzido na superfície de um eletrodo. Uma mistura contendo clorofórmio a $0,500 \text{ mmol L}^{-1}$ e DDT a $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ fornece sinais de $15,3 \text{ } \mu\text{A}$ para o clorofórmio e $10,1 \text{ } \mu\text{A}$ para o DDT. Uma solução desconhecida ($10,0 \text{ mL}$) contendo DDT foi colocada em um balão volumétrico de 100 mL e foram adicionados $10,2 \text{ } \mu\text{L}$ de clorofórmio (PM 119,39, densidade = $1,484 \text{ g mL}^{-1}$). Após a diluição a marca de aferição com solvente, foram observados os sinais polarográficos de $29,4$ e $8,7 \text{ } \mu\text{A}$ para o clorofórmio e DDT, respectivamente. Encontre a concentração de DDT na amostra desconhecida.

$$\frac{15,3}{10,1} = k \cdot \frac{0,5}{0,8} \Rightarrow k = 2,42$$

Método do padrão interno

O clorofórmio é um padrão interno na determinação do pesticida DDT em uma análise polarográfica na qual cada composto é reduzido na superfície de um eletrodo. Uma mistura contendo clorofórmio a $0,500 \text{ mmol L}^{-1}$ e DDT a $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ fornece sinais de $15,3 \text{ } \mu\text{A}$ para o clorofórmio e $10,1 \text{ } \mu\text{A}$ para o DDT. Uma solução desconhecida ($10,0 \text{ mL}$) contendo DDT foi colocada em um balão volumétrico de 100 mL e foram adicionados $10,2 \text{ } \mu\text{L}$ de clorofórmio (PM 119,39, densidade = $1,484 \text{ g mL}^{-1}$). Após a diluição a marca de aferição com solvente, foram observados os sinais polarográficos de $29,4$ e $8,7 \text{ } \mu\text{A}$ para o clorofórmio e DDT, respectivamente. Encontre a concentração de DDT na amostra desconhecida.

$$\frac{15,3}{10,1} = k \cdot \frac{0,5}{0,8} \Rightarrow k = 2,42$$

$$d = \frac{m}{V} = \frac{nPM}{V} = C \cdot PM \Rightarrow 1,484 = C \cdot 119,39 \Rightarrow [\text{clorofórmio}]_I = 12,42 \text{ molL}^{-1}$$

Método do padrão interno

O clorofórmio é um padrão interno na determinação do pesticida DDT em uma análise polarográfica na qual cada composto é reduzido na superfície de um eletrodo. Uma mistura contendo clorofórmio a $0,500 \text{ mmol L}^{-1}$ e DDT a $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ fornece sinais de $15,3 \text{ } \mu\text{A}$ para o clorofórmio e $10,1 \text{ } \mu\text{A}$ para o DDT. Uma solução desconhecida ($10,0 \text{ mL}$) contendo DDT foi colocada em um balão volumétrico de 100 mL e foram adicionados $10,2 \text{ } \mu\text{L}$ de clorofórmio (PM 119,39, densidade = $1,484 \text{ g mL}^{-1}$). Após a diluição a marca de aferição com solvente, foram observados os sinais polarográficos de $29,4$ e $8,7 \text{ } \mu\text{A}$ para o clorofórmio e DDT, respectivamente. Encontre a concentração de DDT na amostra desconhecida.

$$\frac{15,3}{10,1} = k \cdot \frac{0,5}{0,8} \Rightarrow k = 2,42$$

$$d = \frac{m}{V} = \frac{nPM}{V} = C \cdot PM \Rightarrow 1,484 = C \cdot 119,39 \Rightarrow [\text{clorofórmio}]_I = 12,42 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{clorofórmio}]_{\text{adic...amostra}} = \frac{12,42 \times 10,2 \times 10^{-6}}{0,1} = 1,27 \text{ mmol L}^{-1}$$

Método do padrão interno

O clorofórmio é um padrão interno na determinação do pesticida DDT em uma análise polarográfica na qual cada composto é reduzido na superfície de um eletrodo. Uma mistura contendo clorofórmio a $0,500 \text{ mmol L}^{-1}$ e DDT a $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ fornece sinais de $15,3 \text{ } \mu\text{A}$ para o clorofórmio e $10,1 \text{ } \mu\text{A}$ para o DDT. Uma solução desconhecida ($10,0 \text{ mL}$) contendo DDT foi colocada em um balão volumétrico de 100 mL e foram adicionados $10,2 \text{ } \mu\text{L}$ de clorofórmio (PM $119,39$, densidade = $1,484 \text{ g mL}^{-1}$). Após a diluição a marca de aferição com solvente, foram observados os sinais polarográficos de $29,4$ e $8,7 \text{ } \mu\text{A}$ para o clorofórmio e DDT, respectivamente. Encontre a concentração de DDT na amostra desconhecida.

$$\frac{15,3}{10,1} = k \cdot \frac{0,5}{0,8} \Rightarrow k = 2,42$$

$$d = \frac{m}{V} = \frac{nPM}{V} = C \cdot PM \Rightarrow$$

$$[\text{clorofórmio}]_{\text{adic...amostra}} = \frac{12}{100} = 0,12 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$\frac{29,4}{8,7} = 2,42 \cdot \frac{1,27}{[DDT]}$$

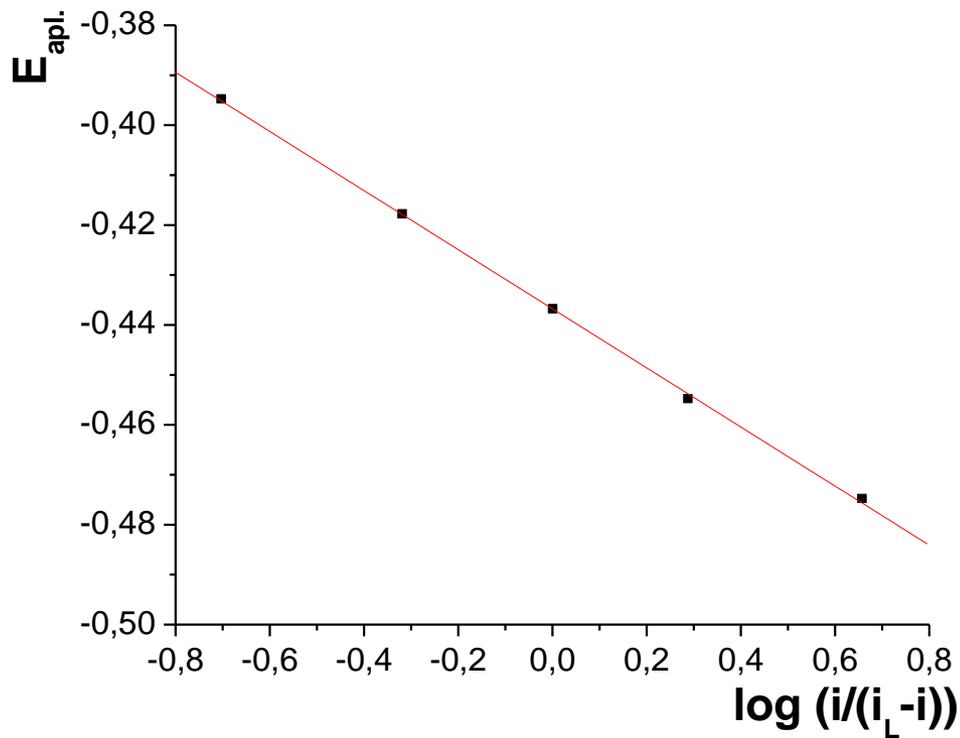
$$[DDT] = 0,9090 \text{ mmol L}^{-1} (100 \text{ mL})$$

$$\text{Diluição } 10x \rightarrow [DDT]_{\text{amostra}} = 9,09 \text{ mmol L}^{-1}$$

Exercício

Medidas foram feitas em uma curva polarográfica para determinar se o par $O + ne^- \rightleftharpoons R$ é reversível e, em caso afirmativo, o número de elétrons n e o potencial de meia onda $E_{1/2}$. Os seguintes dados foram obtidos a 25°C.

$E_{\text{apl.}}$ vs ECS (V)	I (mA)
-0,395	0,49
-0,418	0,96
-0,437	1,48
-0,455	1,95
-0,475	2,42
-0,495	2,95



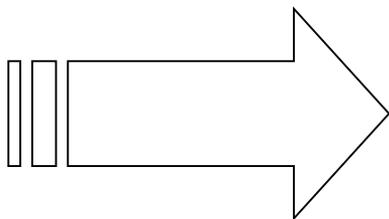
$$E = E_{\frac{1}{2}} - \frac{0,0592}{n} \log\left(\frac{I}{I_d - I}\right)$$

Equação da reta: $E = -0,4368 - 0,0592 \log\left(\frac{I}{I_d - I}\right)$

Limitações da técnica

A polarografia usual dá resultados muito bons em concentrações moderadas (10^{-3} a 10^{-5} mol L⁻¹), porém em concentrações menores as aplicações ficam limitadas devido às flutuações rítmicas que são registradas durante a formação e queda das gotas de mercúrio.

A diferença entre os potenciais de meia-onda de redução de dois íons deve ser, pelo menos, 200 mV para que as ondas de redução possam ser separadas.



Corrente capacitiva

Com o advento dos potenciostatos, novas técnicas puderam ser implementadas.

As técnicas de pulso e o desenvolvimento de eletrodos com destacamento sincronizado de gotas e de eletrodos de gota estática permitiram minimizar a contribuição da corrente capacitiva.

Os limites de quantificação alcançaram a faixa de 10^{-7} a 10^{-9} mol L⁻¹, superando em muitos casos a absorção atômica, com as vantagens adicionais de:

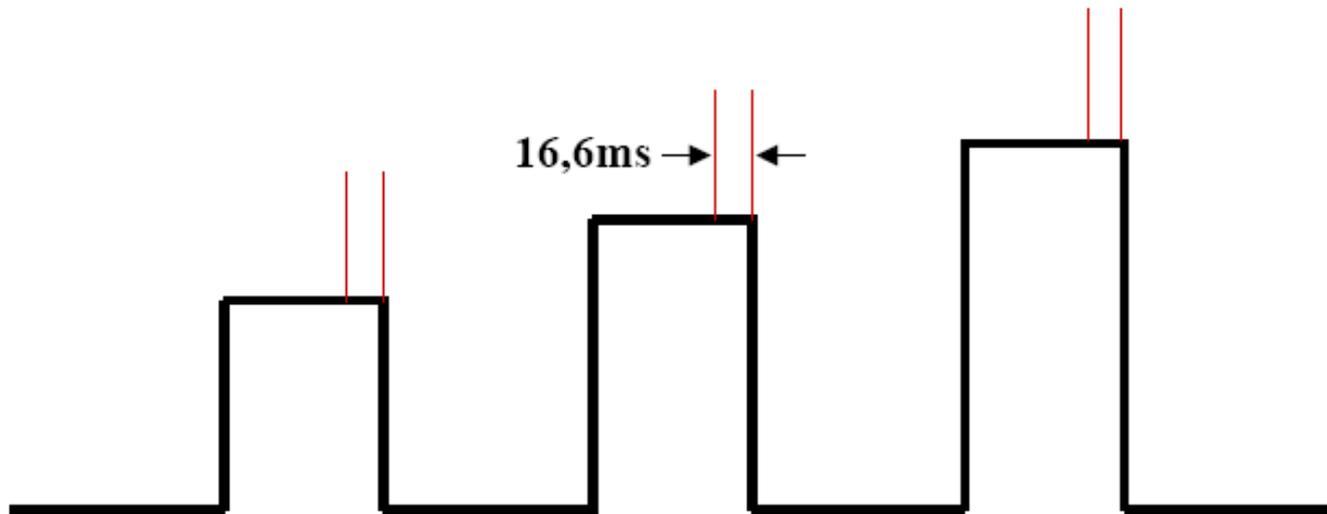
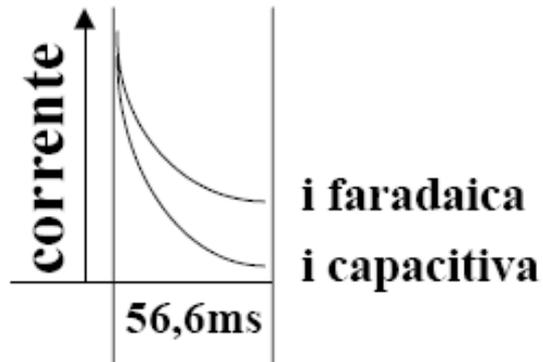
- Permitir a especiação de elementos
- Quantificar múltiplos elementos num experimento

Técnicas de pulso

Com o desenvolvimento dos potenciostatos modernos, surgiu a possibilidade de controlar de forma mais adequada a aplicação do potencial e a realização das medidas em condição mais favoráveis.

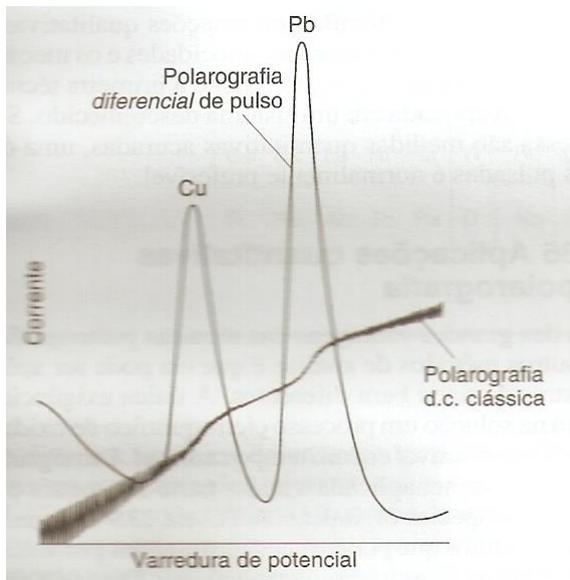
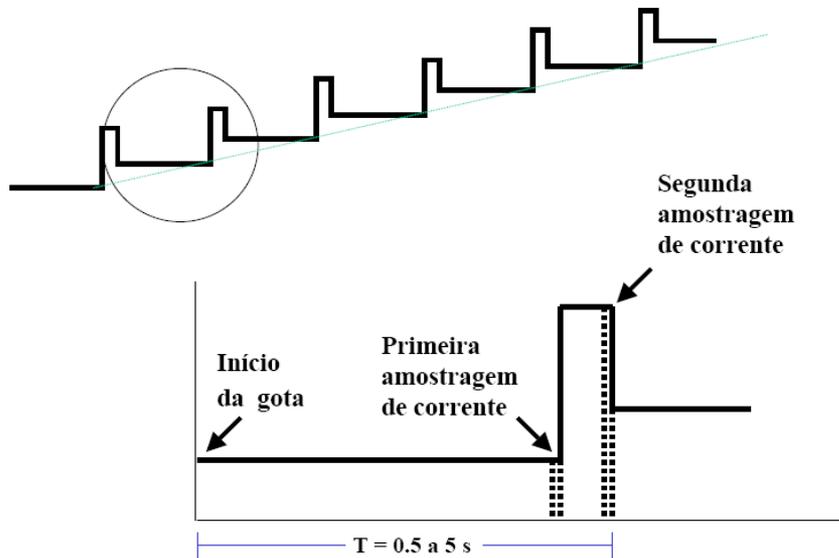
Passou-se então a aplicar **degraus de potencial** e a realizar as medições de corrente no tempo mais favorável, onde a corrente capacitiva já estava reduzida significativamente.

Polarografia de pulso normal



Permitiu que os limites de detecção, anteriormente situados na faixa de 10^{-5} mol L⁻¹, passasse à faixa de 5×10^{-7} mol L⁻¹

Polarografia de pulso diferencial

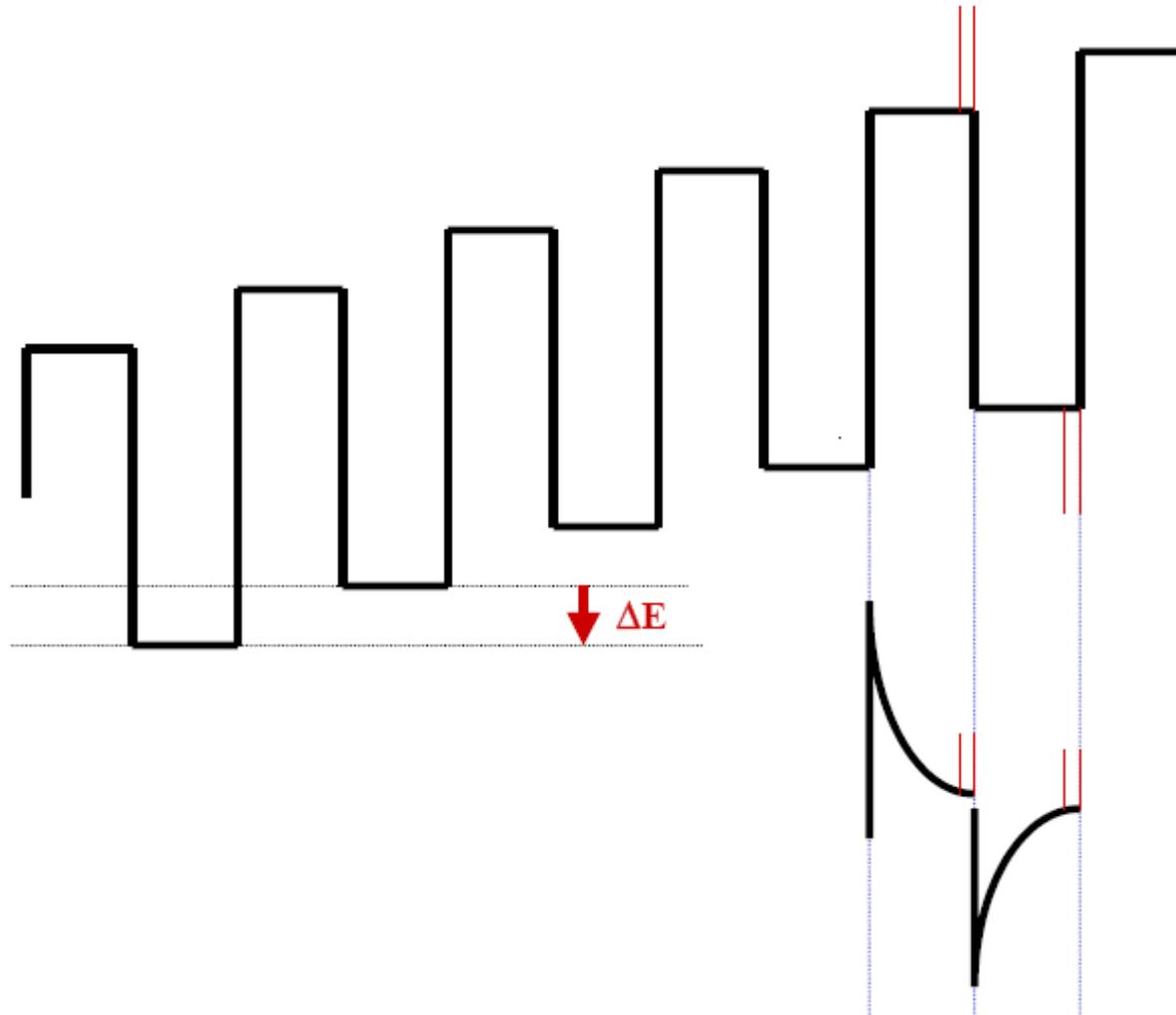


A polarografia de pulso diferencial veio a melhorar ainda mais o desempenho das técnicas de pulso.

Nesta técnica, todos os pulsos tem a **mesma magnitude** e a corrente é medida antes da aplicação do pulso e no final do período de cada pulso.

Os limites de detecção passaram a alcançar a faixa de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Polarografia de onda quadrada



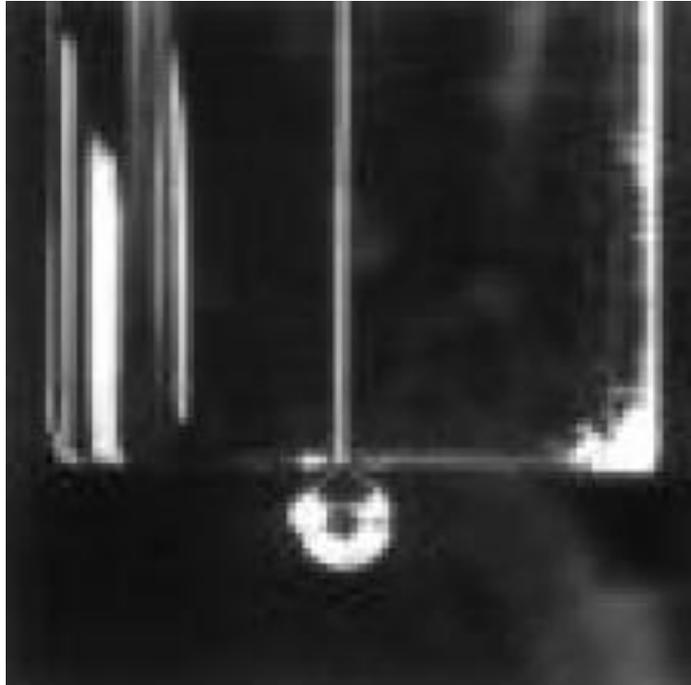
Aplicações

Uma das grandes vantagens das técnicas polarográficas sobre os outros métodos de análise é que ela pode ser aplicada a amostras de tipos bem diferentes.

A única exigência é que ocorra na solução um processo eletroquímico de oxidação ou redução mensurável em um tempo razoável.

Isto significa que a técnica pode ser aplicada à maior parte dos metais e ânions e a muitas espécies orgânicas.

Eletrodo de gota pendente de mercúrio



Pré-concentração

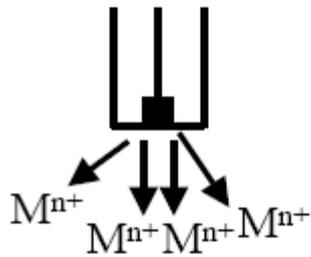
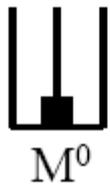
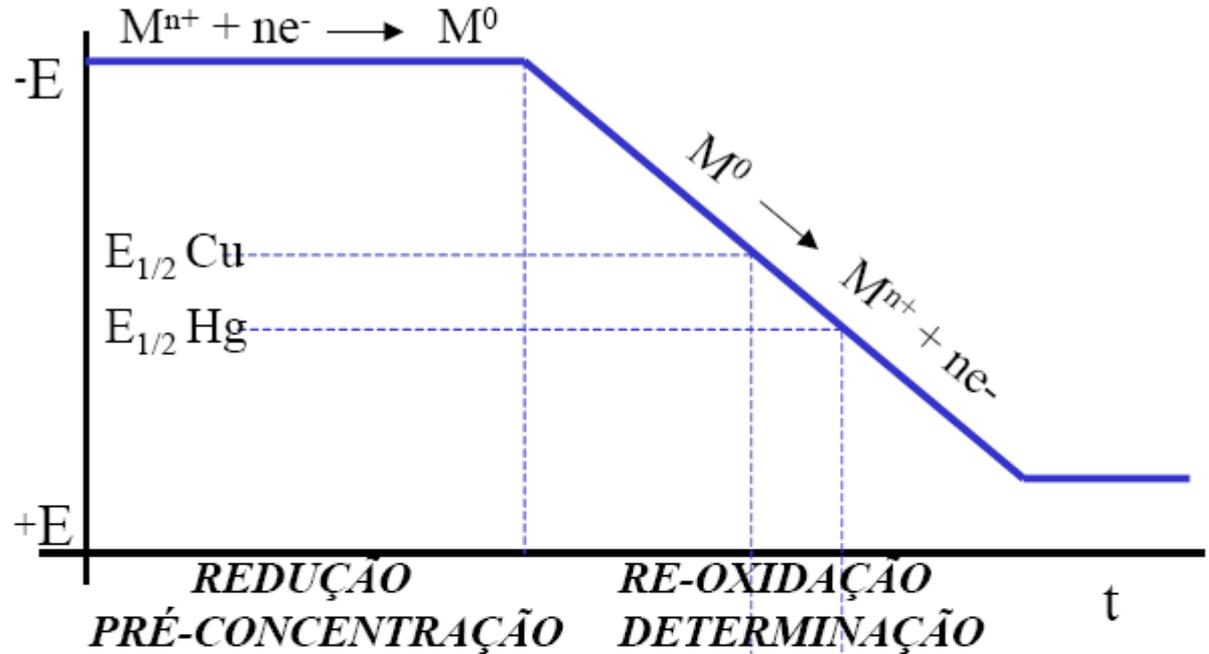
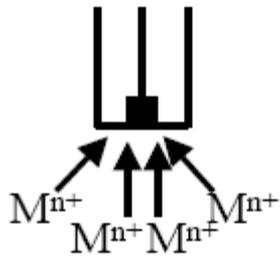
Os novos eletrodos de mercúrio de gota pendente permitiram que se passasse a explorar longos períodos de “coleta” do analito de interesse, denominada de **etapa de pré-concentração**.

Em todos os procedimentos, o analito é primeiramente depositado no eletrodo sob agitação. Depois de certo tempo, a eletrólise é parada assim como a agitação e o analito depositado é determinado.

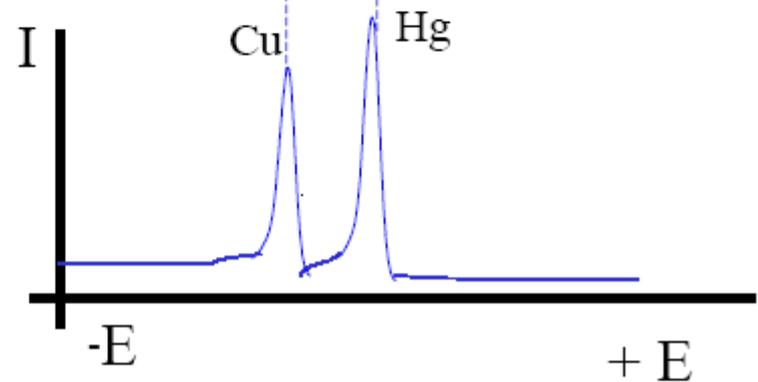
Após este período, através de uma varredura rápida (de poucos segundos) todo o material coletado é re-oxidado para a solução (**stripping**).

Isto possibilitou que se alcançassem limites ainda menores de concentração.

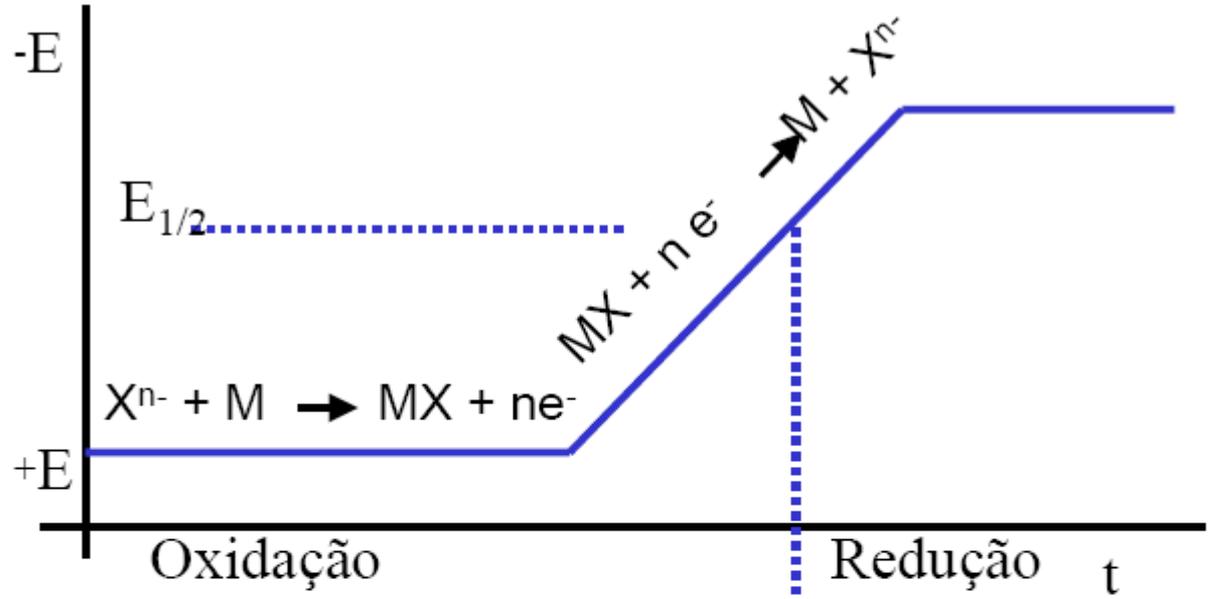
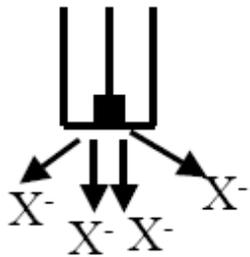
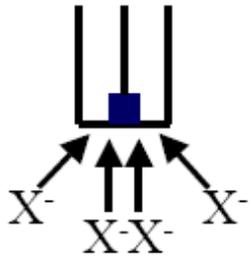
“Stripping” anódico



Os métodos de stripping anódico com EGPHg baseiam-se na formação de amálgamas dos metais a serem determinados, dentre os quais, Cu, Pb, Cd, Zn, Tl...

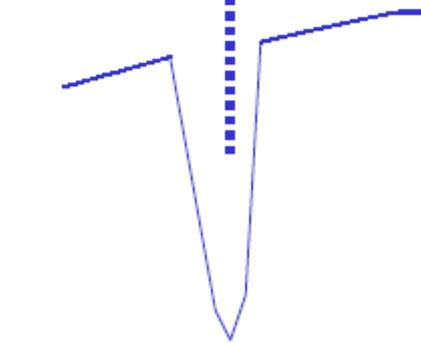


“Stripping” catódico



Já os processos catódicos baseiam-se na formação de filmes insolúveis de HgX , dentre os quais cloreto, brometo, iodeto, sulfeto...

I



$+E$

Eletrodos sólidos

A partir de 1950, os **eletrodos sólidos** passaram a ser explorados, especialmente na região **anódica**, região inadequada para utilizar eletrodos de mercúrio.

Dentre os eletrodos mais utilizados, encontram-se os eletrodos de metais nobres (platina, ouro, prata, irídio....) e diversas formas de carbono (grafite pirolítico, carbono vítreo, pasta de grafite...)



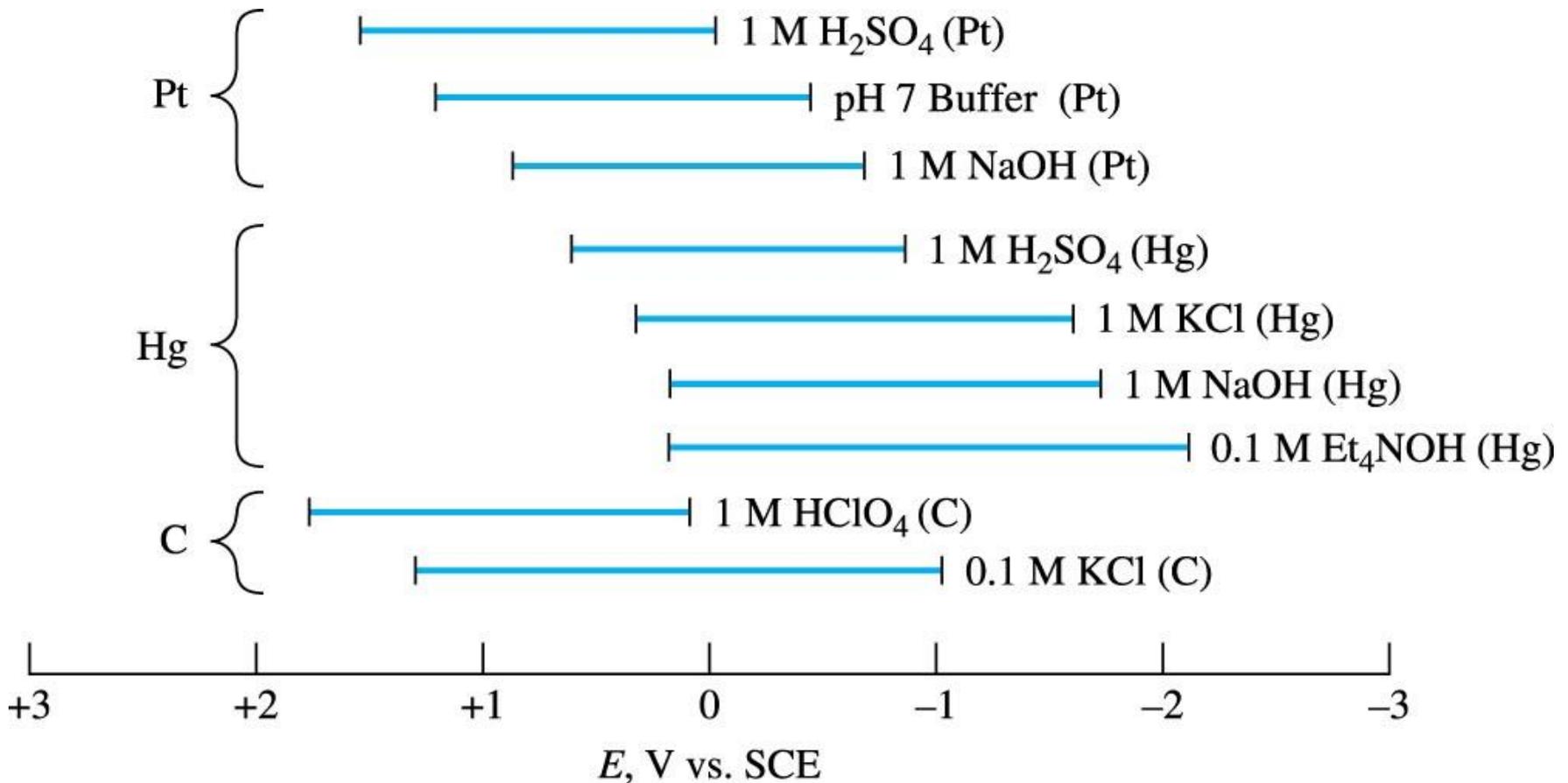
Materiais usados como eletrodos na voltametria

A escolha de um material a ser usado como eletrodo depende em grande parte da zona de potenciais úteis do eletrodo no solvente empregado, e da qualidade e pureza do material.

A zona de potenciais úteis está limitada por um ou mais dos seguintes fatores:

- decomposição do solvente
- decomposição do eletrólito suporte
- dissolução do eletrodo ou formação de uma camada na sua superfície de uma substância isoladora/semicondutora.

Regiões de trabalho



Vantagens e desvantagens dos eletrodos sólidos frente ao de Hg

Vantagens

- Janela de potencial mais ampla
- Simplicidade de operação
- Facilidade de operação
- Robustez

Desvantagens

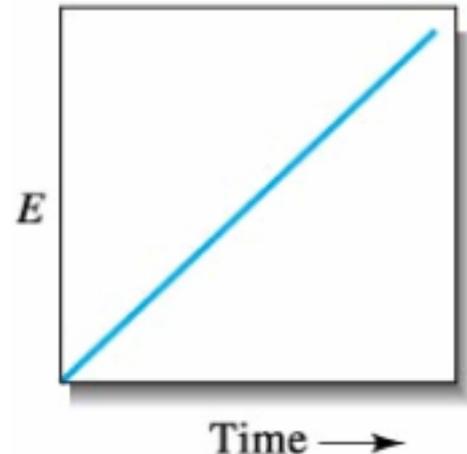
- Não apresentam sobrepotencial à redução de H^+
- Superfície menos reprodutível
- Renovação da superfície é mais trabalhosa

Voltametria

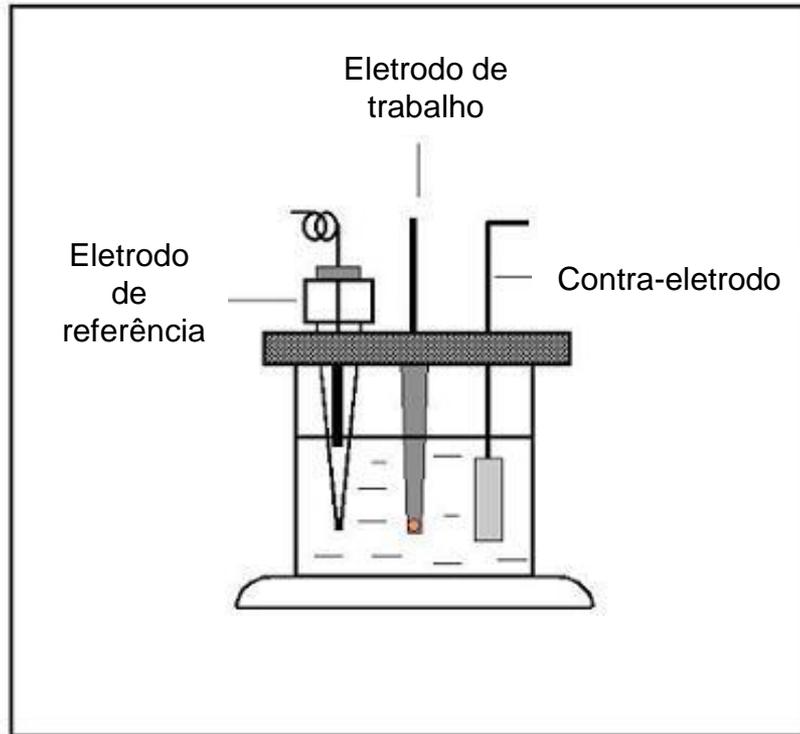
O termo **voltametria** engloba um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais a informação sobre o analito deriva das medidas de corrente em função do potencial aplicado, sob condições onde o eletrodo de trabalho (ou indicador) encontra-se polarizado.

A forma mais utilizada é a **varredura linear de potencial**, utilizada desde os primórdios da polarografia.

A faixa de potencial é “varrida” em uma única direção, iniciando no **potencial inicial** ($t = 0$) e terminando no **potencial final** ($t = t_f$).



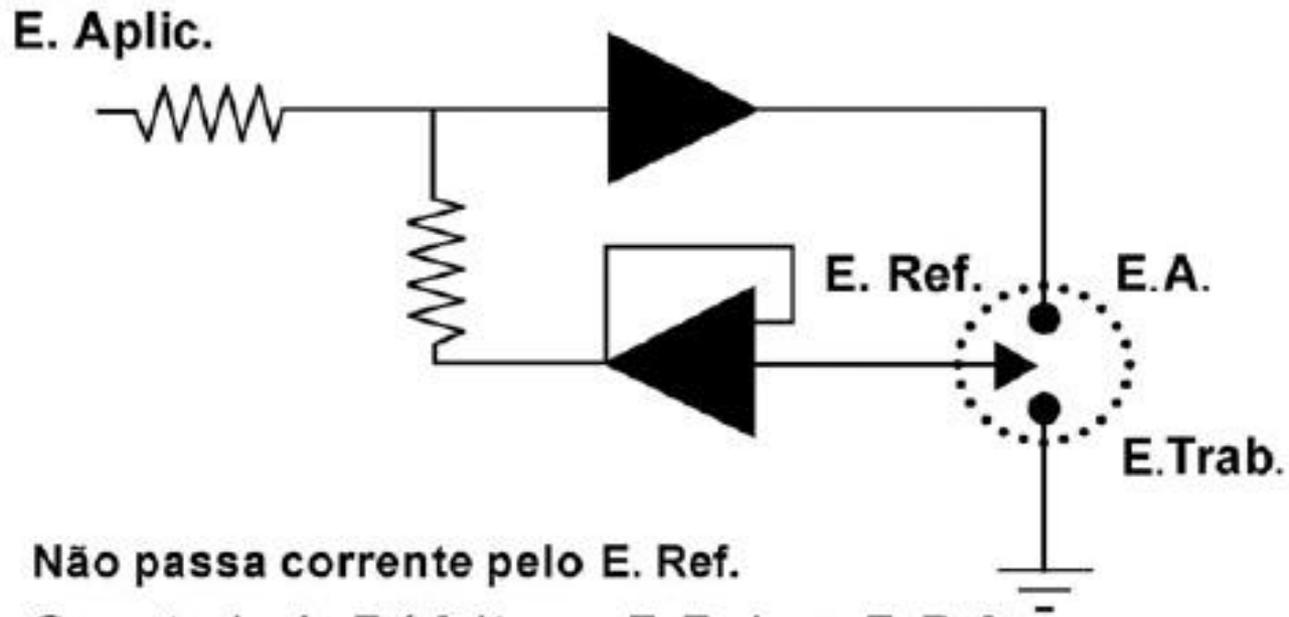
Célula voltamétrica



©2004 Thomson - Brooks/Cole

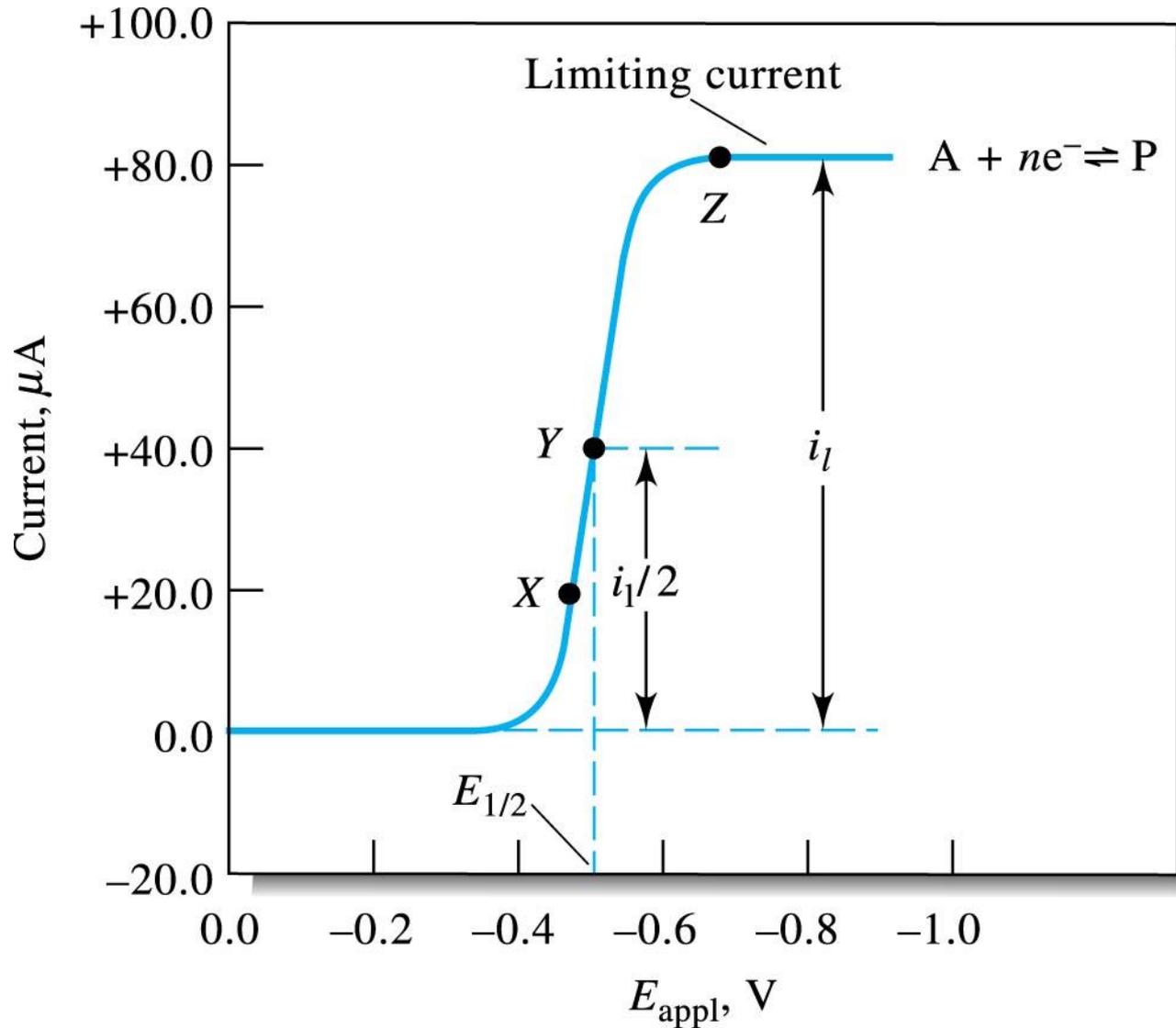
Diagrama

SISTEMA POTENCIOSTÁTICO COM TRÊS ELETRODOS

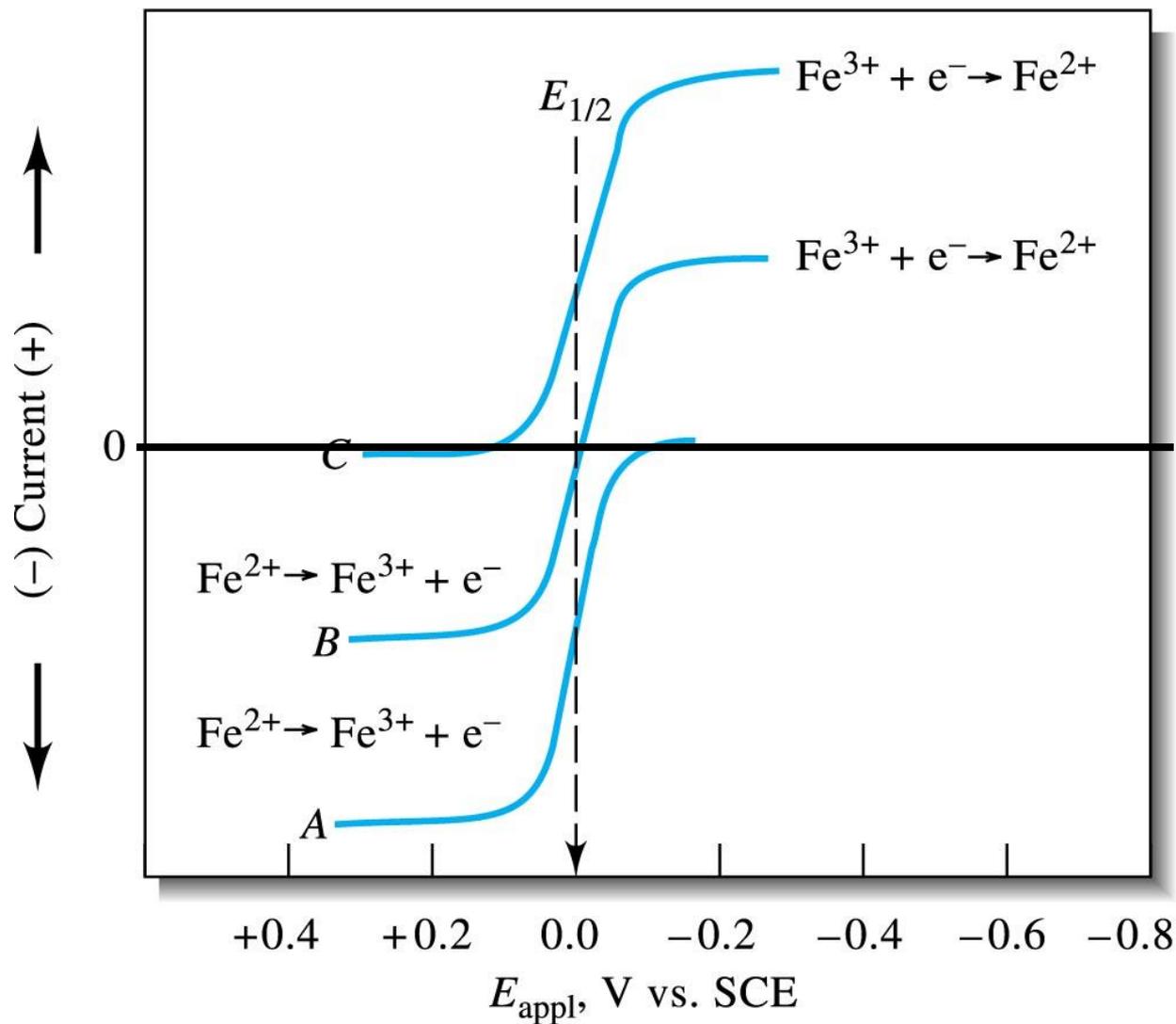


- Não passa corrente pelo E. Ref.
- O controle do E é feito no E. Trab. e E. Ref.
- A corrente passa pelo E. Trab. e E.A.

Voltamograma

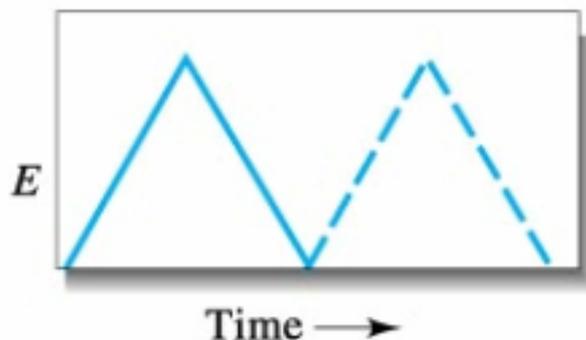


Voltamogramas mistos



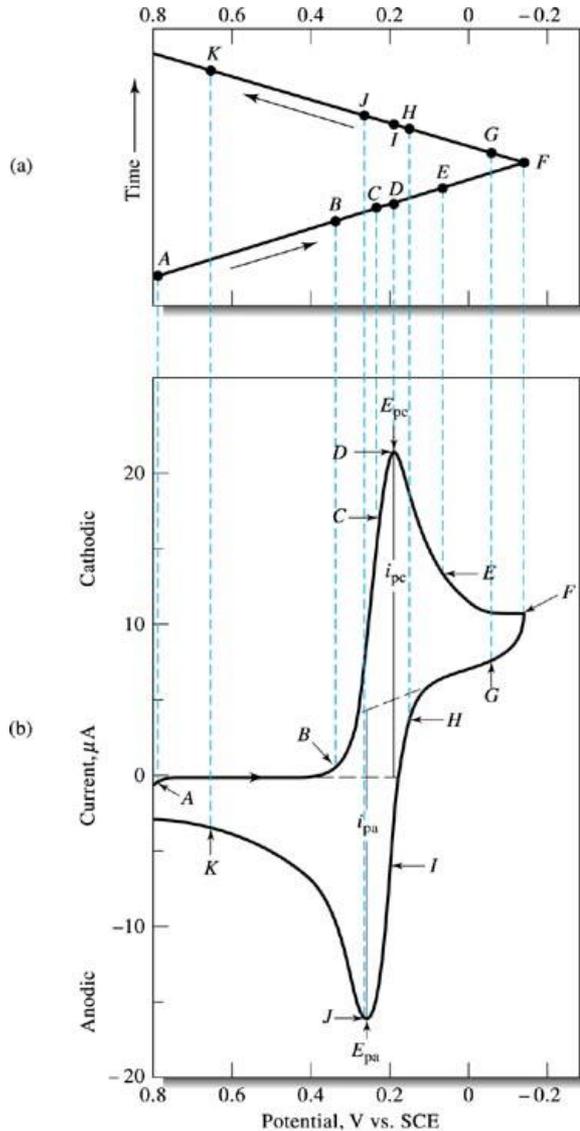
Voltametria cíclica

Já na **voltametria cíclica**, a direção do potencial é invertido ao final da primeira varredura. Então, geralmente a varredura tem a forma de um triângulo isósceles.



Este processo traz a vantagem de que o produto da reação redox que ocorreu na primeira etapa de varredura (na ida), pode ser avaliado novamente na varredura reversa (na volta).

Voltamograma cíclico



A: início da curva de potencial vs corrente

B: início da redução (corrente catódica)

B-C: aumento rápido na corrente

C-D: aumento mais lento na corrente devida à diminuição da concentração superficial.

D-F: queda na concentração superficial.

F: direção de varredura é trocada

F-H: corrente continua catódica, pois os potenciais ainda são negativos o suficiente para promover a redução.

I: potencial positivo para impedir a redução, a corrente vai a zero e torna-se anódica

J: corrente anódica máxima

J-K: queda na concentração superficial

Corrente de pico

$$i_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} \nu^{1/2}$$

Onde:

n é o número de elétrons envolvidos na semi-reação

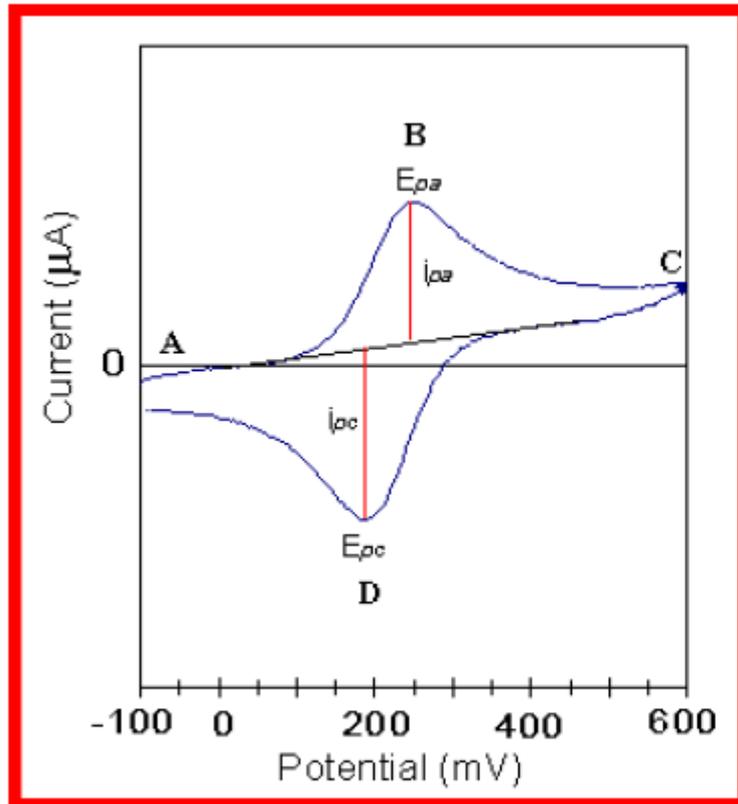
A é a área do eletrodo (cm^2)

C é a concentração (mol cm^{-3})

D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

ν é a velocidade de varredura (V s^{-1})

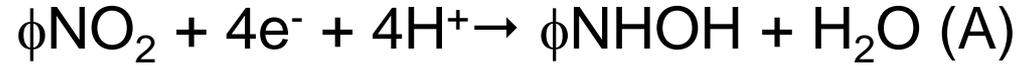
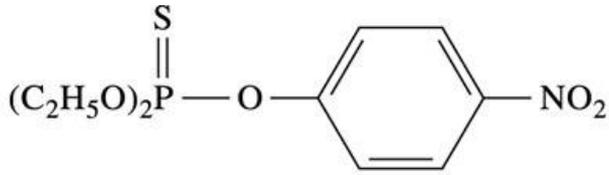
Processos reversíveis



Sistemas cujo processo redox seguem exatamente as condições previstas pela equação de Nernst, apresentam voltamogramas cujas características podem ser verificadas por:

- a) A separação entre os potenciais de pico ($E_{pa} - E_{pc}$) é igual a $59/n$ mV, para qualquer velocidade de varredura ($n = \text{no. de elétrons}$).
- b) O número de elétrons envolvidos em um processo reversível pode ser determinado.
- c) A relação de correntes (i_{pa}/i_{pc}) é igual a 1, independente da velocidade de varredura utilizada.
- d) A corrente de pico cresce linearmente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

Informação qualitativa



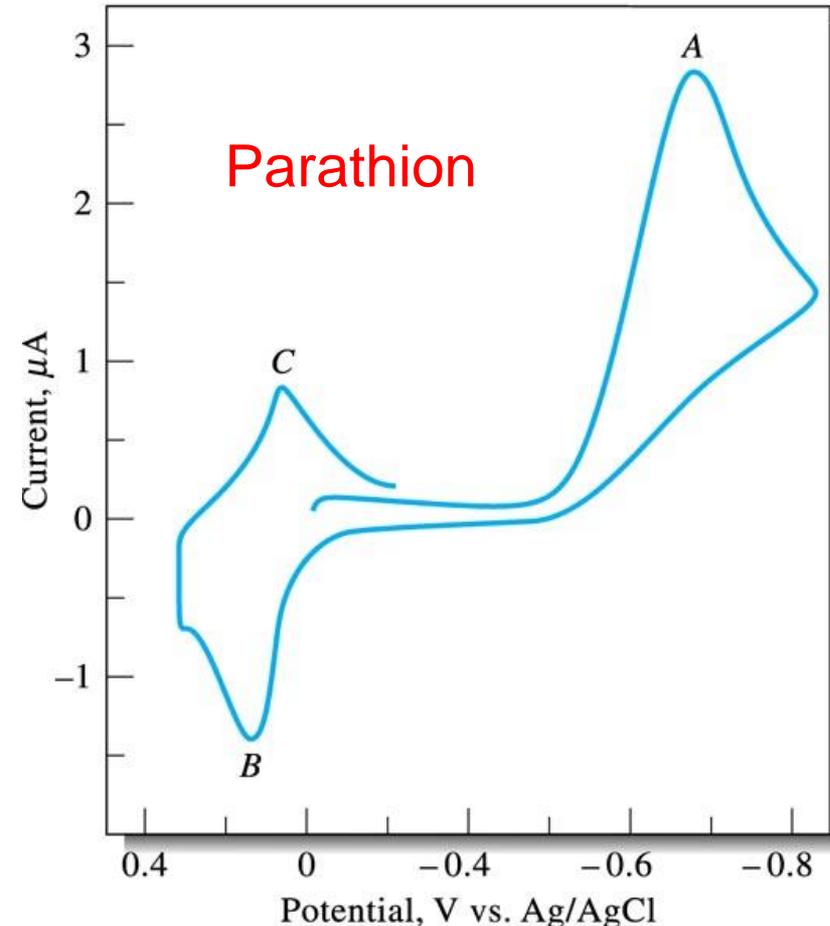
Redução → formação de derivado de hidroxilamina



Oxidação → formação de um derivado nitroso



Redução → formação de derivado de hidroxilamina



Aplicações

- Avaliar o potencial formal de pares redox
- Determinar processos químicos que precedem ou sucedem reações eletroquímicas
- Avaliar a cinética de transferência eletrônica
- Investigar a reatividade química das mais diferentes espécies

A voltametria cíclica é uma ferramenta muito favorável para estudos exploratórios.

EXERCÍCIO

O ácido ascórbico pode ser oxidado a ácido dehidroascórbico sobre o eletrodo de carbono vítreo permitindo sua determinação quantitativa. 15 mL de eletrólito suporte foi colocado na célula eletroquímica juntamente com os eletrodos. Registrou-se o voltamograma e obteve-se uma corrente de oxidação de $0,8 \mu\text{A}$. Após isso, adicionou-se 2 mL de amostra de suco de laranja na célula eletroquímica e registrou-se o voltamograma obtendo-se $15 \mu\text{A}$. Posteriormente adicionou-se $50 \mu\text{L}$ de solução padrão de ácido ascórbico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) à célula e registrou-se novamente o voltamograma obtendo-se $20 \mu\text{A}$. Determine a concentração de ácido ascórbico na amostra original de suco de laranja.

Amperometria

A amperometria refere-se à medição da corrente ao ser aplicado um potencial constante; nestas circunstâncias, a grandeza da corrente elétrica é determinada pela concentração da espécie analisada.

Estas medições podem ser usadas para o acompanhamento da variação da concentração de um dado analito durante a titulação e para a fixação do ponto final.

A corrente de difusão é proporcional à concentração do material eletroativo presente na solução. Quando se remove o material eletroativo pela interação com um reagente, a corrente de difusão diminuirá. Este é o princípio fundamental das titulações amperométricas.

Vantagens

- ❖ A titulação pode ser feita com rapidez, pois o ponto final é encontrado graficamente.
- ❖ Podem ser feitas titulações amperométricas em diluições (aproximadamente 10^{-4} mol L⁻¹) nas quais as titulações com indicador visual, ou as titulações potenciométricas, não proporcionam resultados exatos.