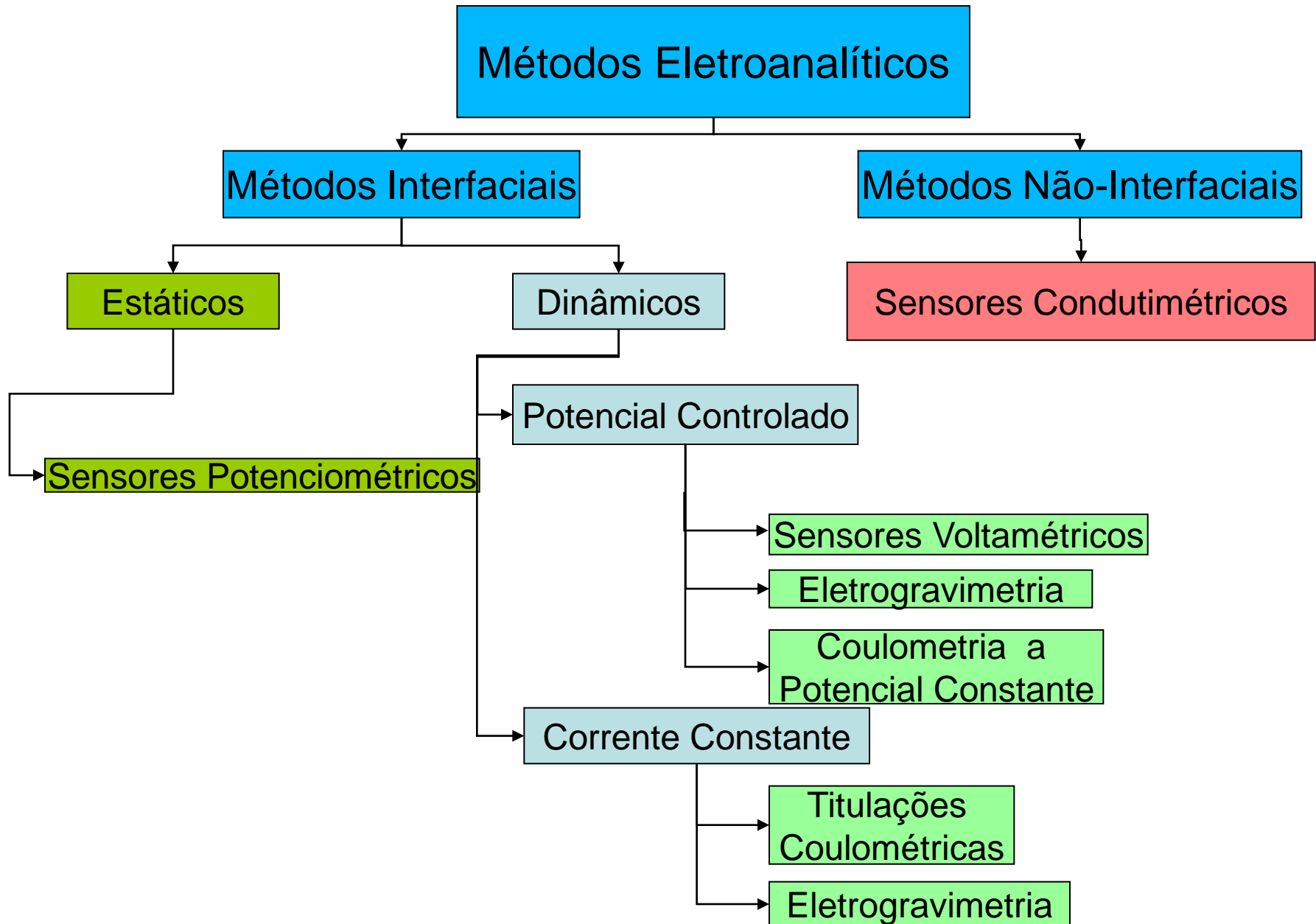


Tipos de métodos eletroanalíticos



Voltammetria

Métodos voltamétricos

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

Voltametria de varredura linear

Voltametria cíclica

Voltametria de redissolução

Amperometria

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

➤ 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”.

Voltametria

- As medidas eletroquímicas para fins analíticos podem ser efetuadas sob condições de equilíbrio (corrente nula) com sensores potenciométricos ou fora do equilíbrio (passagem de corrente) com sensores amperométricos ou voltamétricos.
- Os sensores voltamétricos levam em consideração o fenômeno da interface entre o eletrodo e a solução, estes sensores operam na presença de corrente, e com potencial controlado.
- Os sensores voltamétricos são os mais sensíveis dentre os eletroquímicos para o estudo de espécies eletroativas.
- A voltametria estuda a relação entre a voltagem, a corrente e o tempo, durante a eletrólise em uma célula eletroquímica.
- O procedimento voltamétrico envolve o uso de uma célula com três eletrodos: (1) um eletrodo de trabalho, no qual ocorre a eletrólise que se está investigando; (2) um eletrodo de referência e (3) um eletrodo auxiliar.

Eletrólito suporte na voltametria

- De modo a minimizar o fenómeno de migração dos íons eletroativos, causada pelo campo elétrico, é necessária a adição de uma solução contendo uma concentração elevada de eletrólito inerte, chamado eletrólito suporte.
- O eletrólito suporte tem uma concentração pelo menos 100 vezes maior do que as espécies eletroativas. A concentração do eletrólito suporte varia normalmente entre 0,01 e 1,0 mol/L, sendo a concentração das espécies eletroativas de 5 mmol/L ou menos.

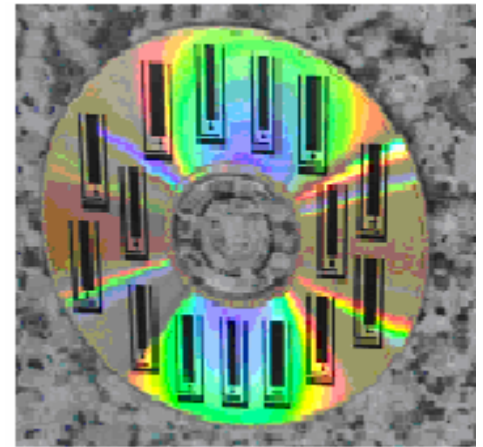
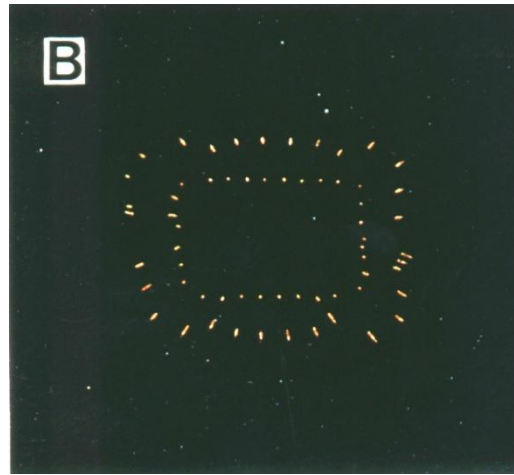
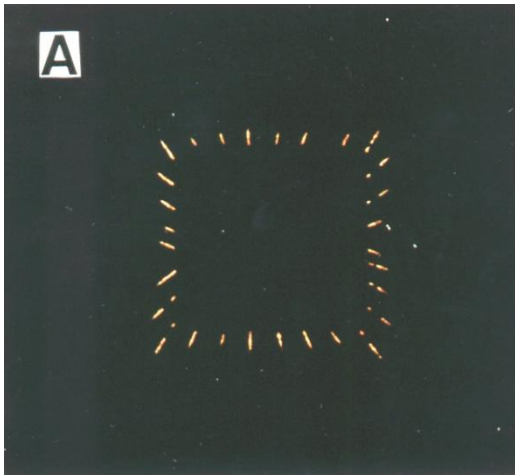
Materiais usados como eletrodos na voltametria

- ✓ 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.

- ✓ Metais inertes: usados para estudar a cinética e o mecanismo da transferência de elétrons. Ex.: platina, ouro e prata.
 - ✓ Vantagens: superfícies modificadas por eletrodeposição ou modificação química, simplicidade na construção do suporte do eletrodo e a facilidade de polimento.
 - ✓ Polimento: usa-se diamante, pasta ou spray, e o pó de alumina, disponível em uma gama de partículas de vários tamanhos.
- ✓ Carbono: as reações eletroquímicas são normalmente mais lentas em carbono que em eletrodos metálicos, depende da estrutura e da preparação da superfície.
 - ✓ São mais susceptíveis ao envenenamento por compostos orgânicos.
 - ✓ Tipos: carbono vítreo, fibras de carbono, pasta de carbono e várias formas de grafite.



Eletrodos



✓ Mercúrio

Vantagens da utilização do eletrodo de mercúrio:

Eletrodo é renovável

Eletrodo com excelente reprodutibilidade

Superfície extremamente lisa e uniforme

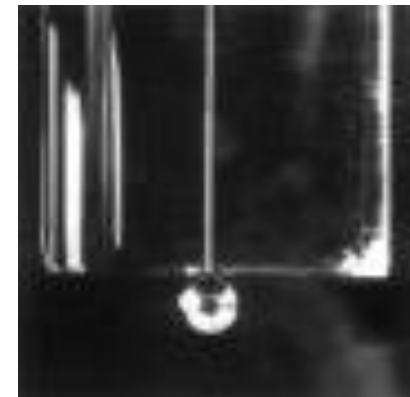
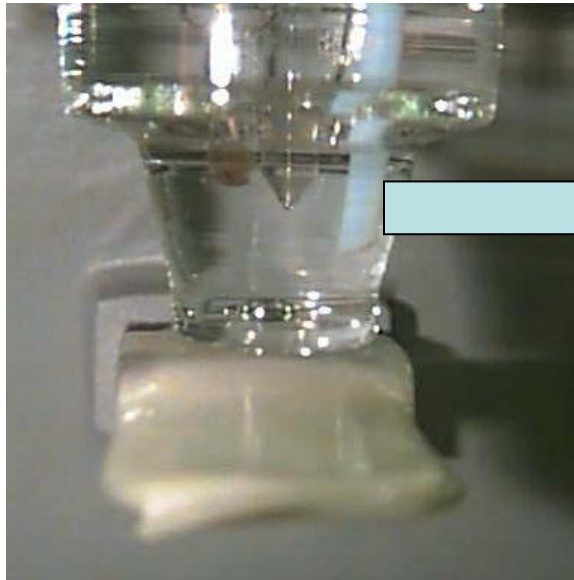
Metal: pode ser purificado (99,99999%)

Apresenta elevada sobretensão à redução de H^+

Desvantagens:

O metal é tóxico

A faixa de trabalho na região anódica é estreita



Vantagens dos eletrodos sólidos (frente a Hg)

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

Desvantagens

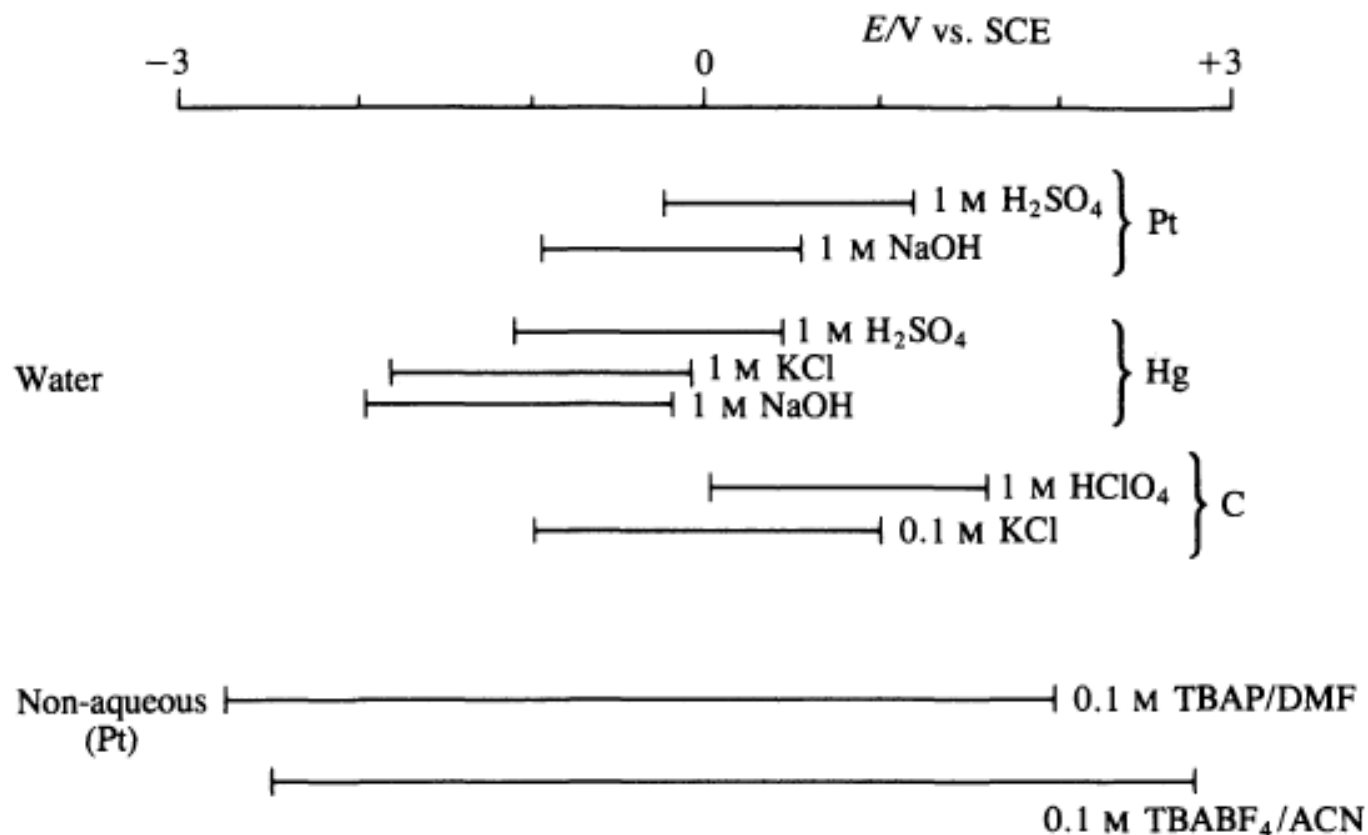
- Não apresentam sobrepotencial à redução de H^+
- Superfície menos reprodutível
- Renovação da superfície é mais trabalhosa

Potenciais limites (V) *(vs /calomelano)*

<i>Eletrodo</i>	<i>Anódico</i>	<i>Catódico</i>
Platina	1,25	- 1,0
Ouro	1,5	- 1,28
Grafite Pirolítico	1,35	- 1,61
Pasta de carbono	1,30	- 1,4
Carbeto de boro	1,13	- 1,7
Mercúrio	0,3	- 2,2

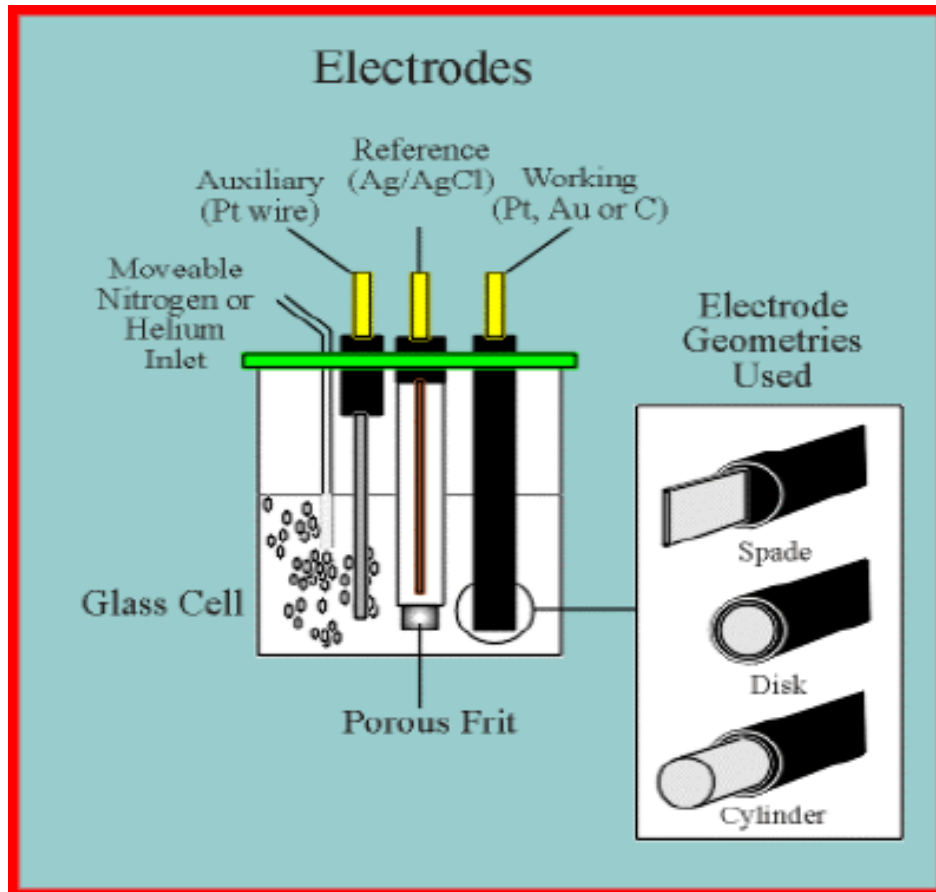
(Os valores acima são muito dependentes do meio de trabalho).

Eletrodos e eletrólito suporte

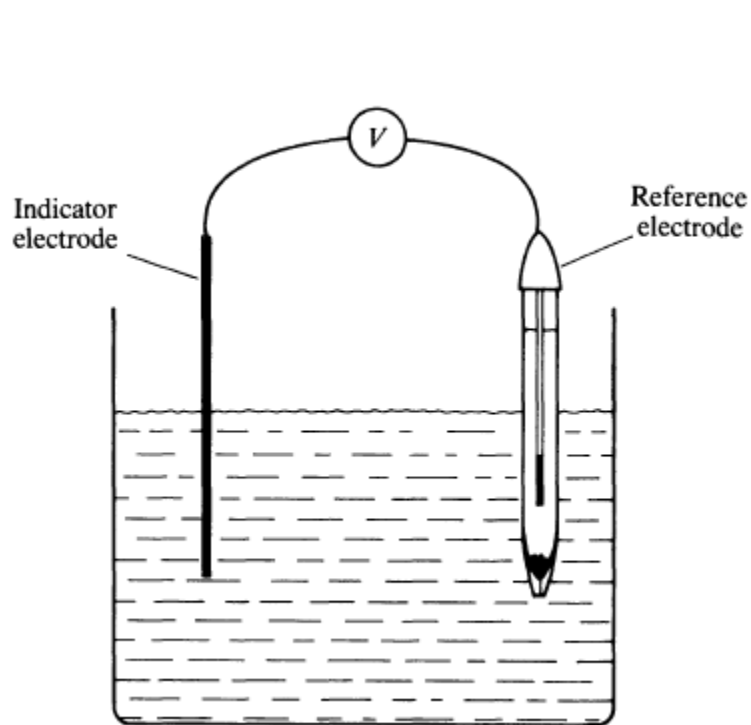


TBAP = tetrabutylammonium perchlorate
DMF = dimethylformamide
TBABF₄ = tetrabutylammonium tetrafluoroborate
ACN = acetonitrile

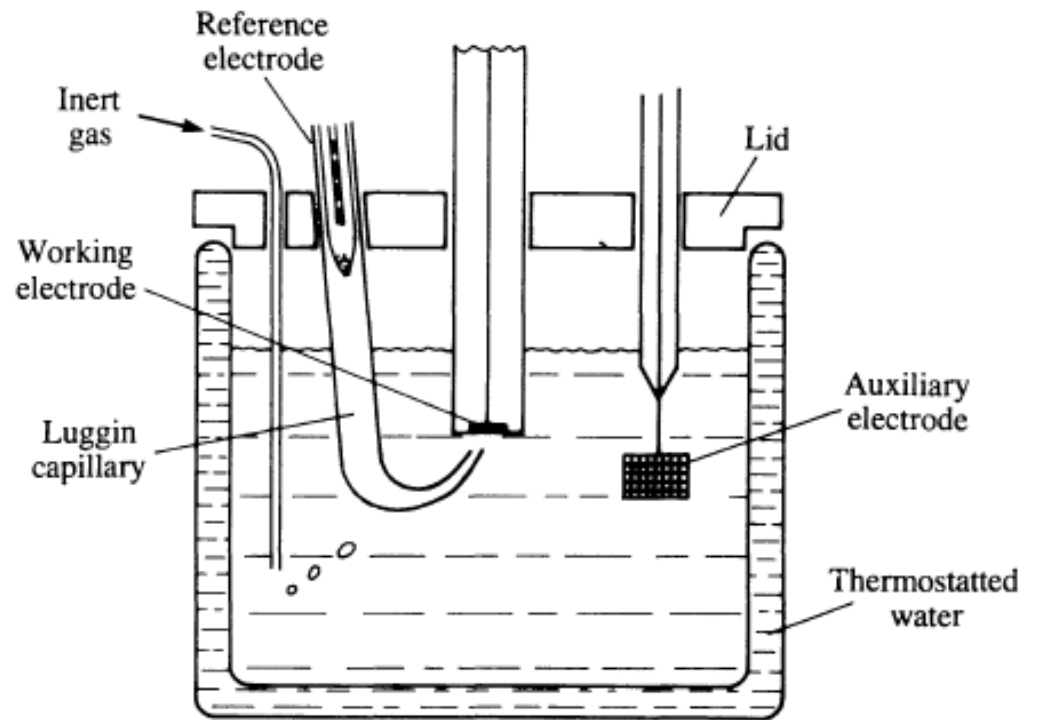
Células voltamétricas



Células voltamétricas

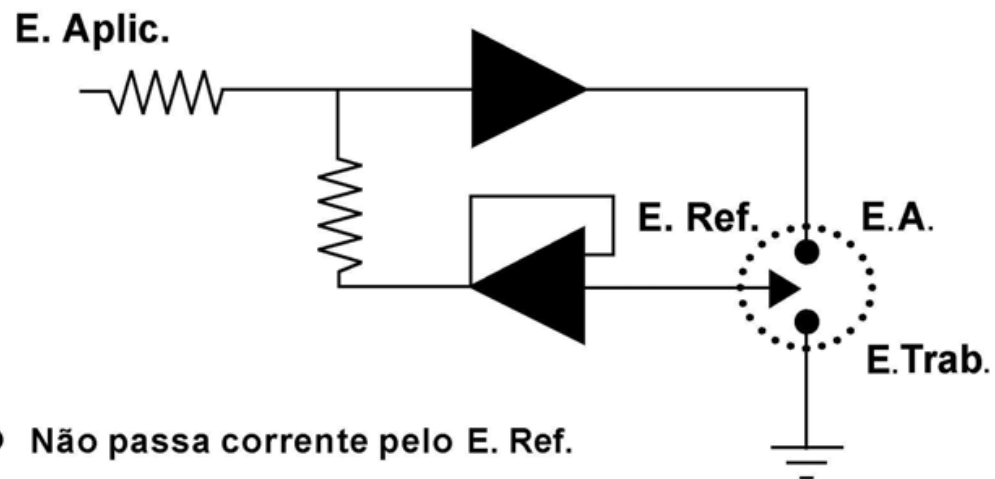


No equilíbrio



Fora do equilíbrio

SISTEMA POTENCIOSTÁTICO COM TRÊS ELETRODOS

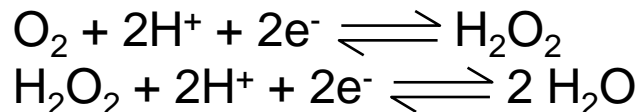


- Não passa corrente pelo E. Ref.
- O controle do E é feito no E. Trab. e E. Ref.
- A corrente passa pelo E. Trab. e E.A.

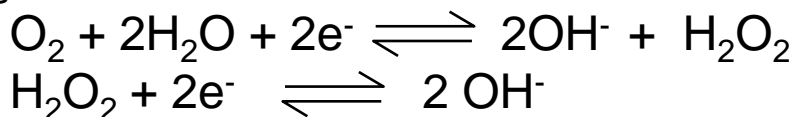
Remoção do oxigênio

- Quando se trabalha na região catódica, como é o caso da de algumas técnicas voltamétricas como na polarografia, 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.

Em soluções ácidas:



Em soluções alcalinas:



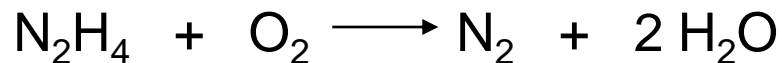
Remoção do oxigênio

➤ 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:

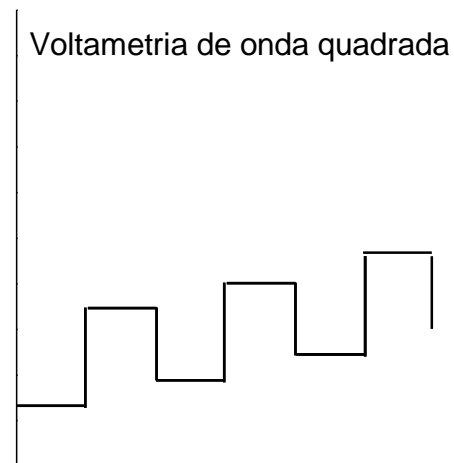
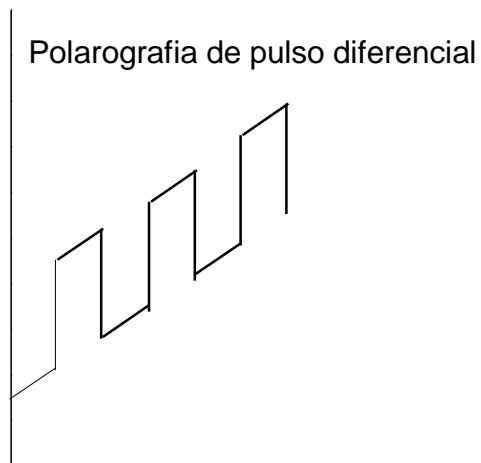
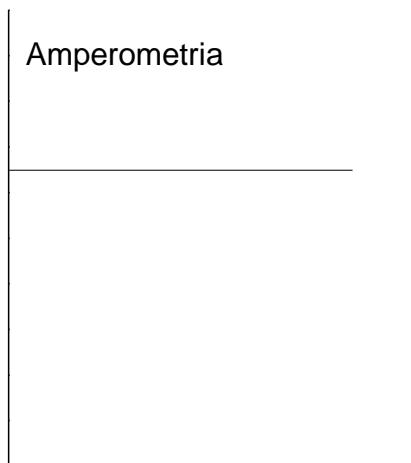
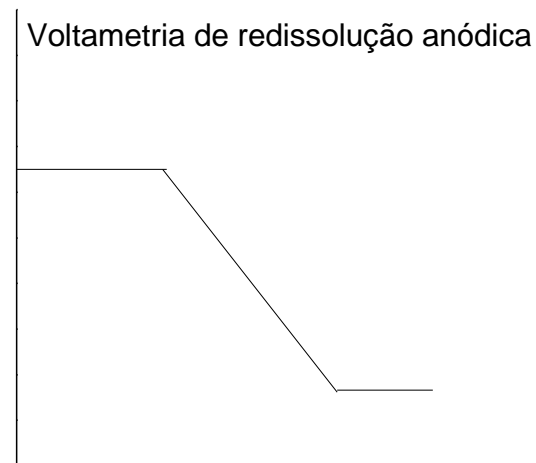
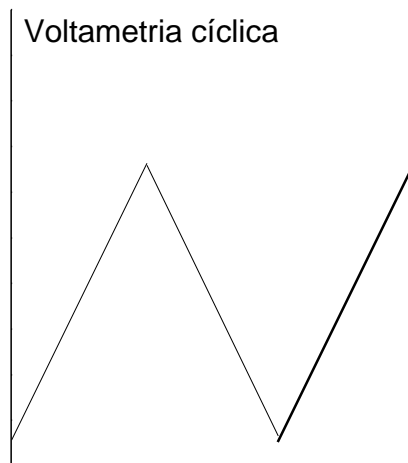
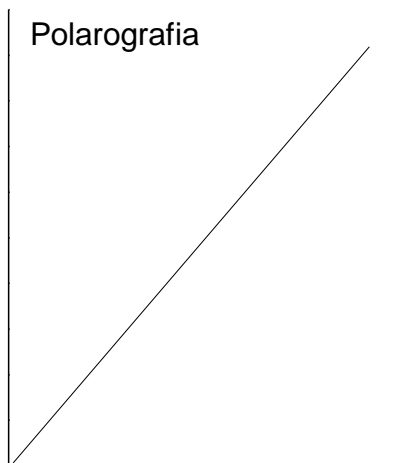
- Quimicamente- pela adição de hidrazina:



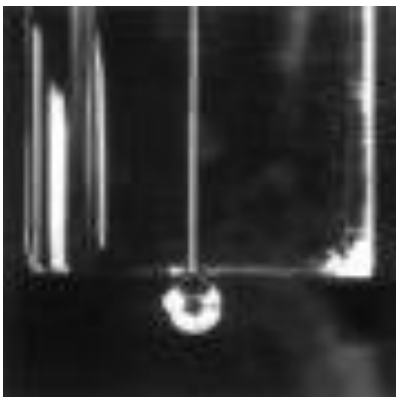
- Saturação com gás inerte (Ar ou N₂) por no máximo 10 minutos.

Sinais de potenciais de excitação usados na voltametria

POTENCIAL

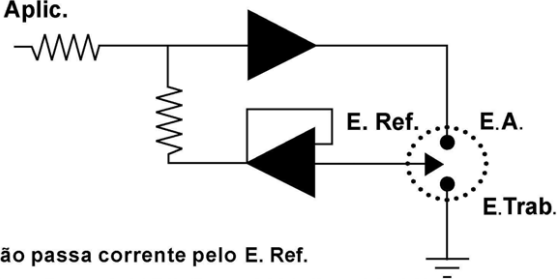


TEMPO



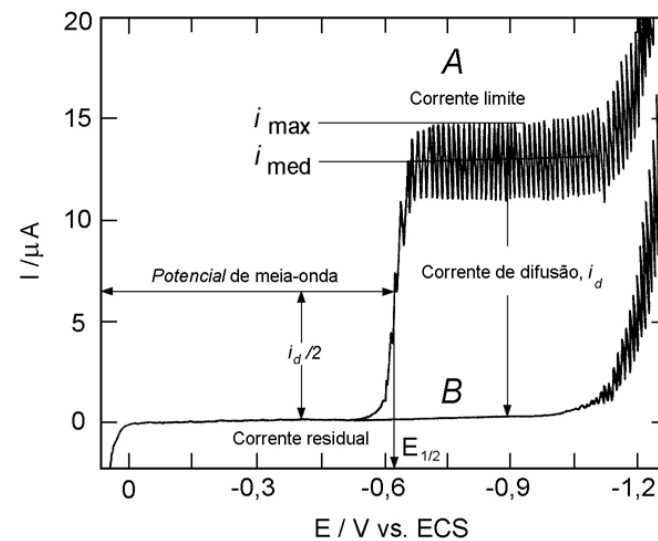
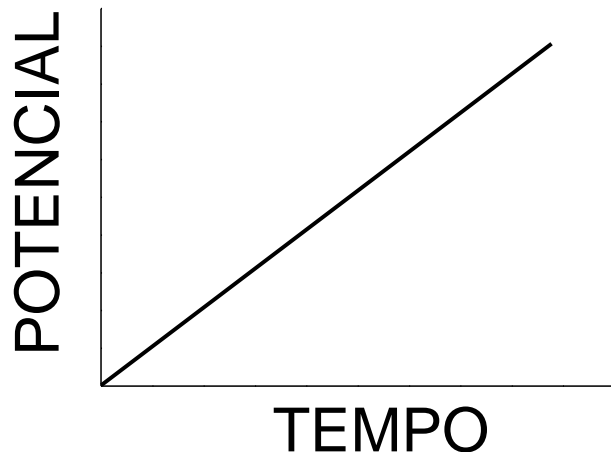
SISTEMA POTENCIOSTÁTICO COM TRÊS ELETRODOS

E. Aplic.



- 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.

POLAROGRAFIA



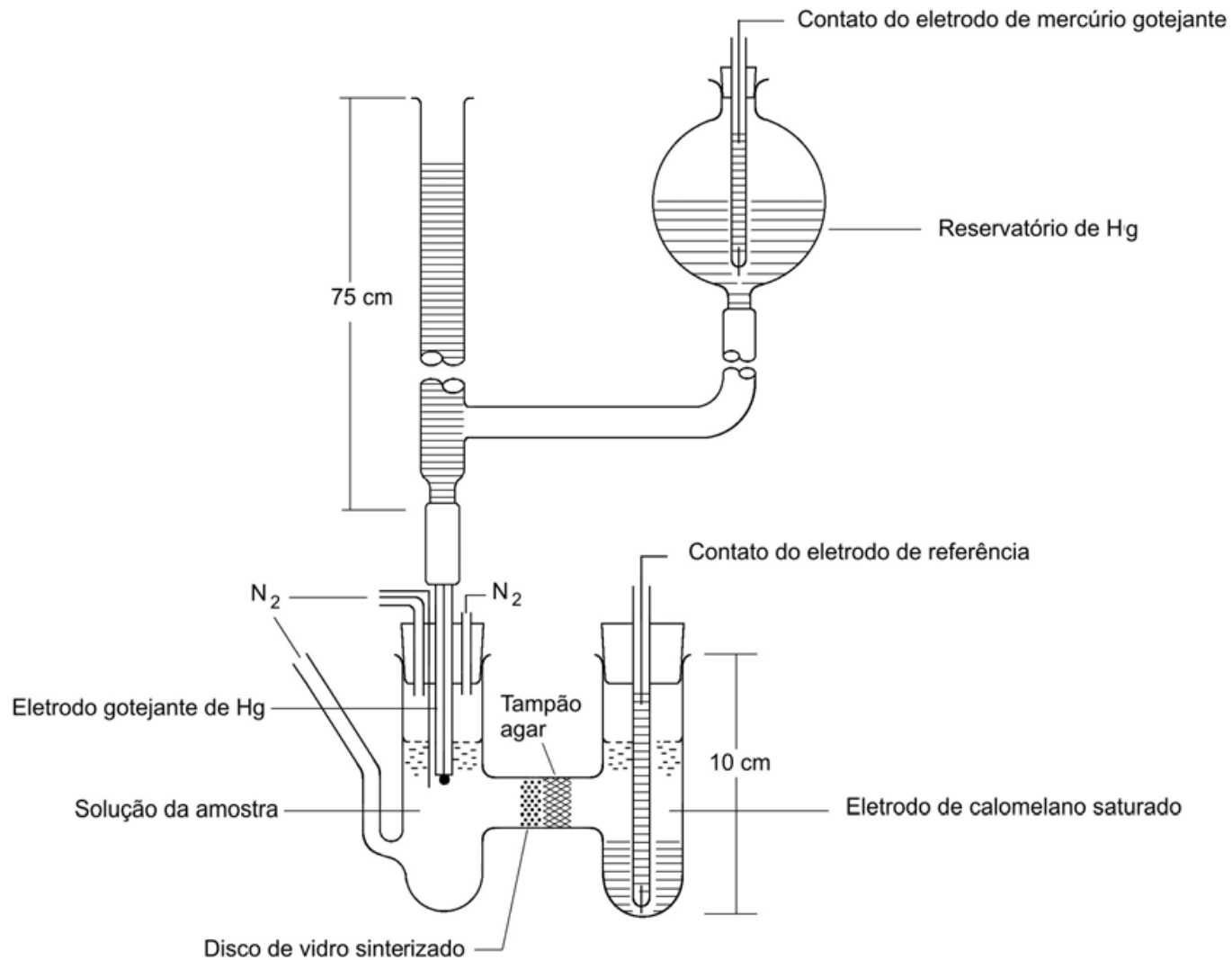
Histórico

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

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

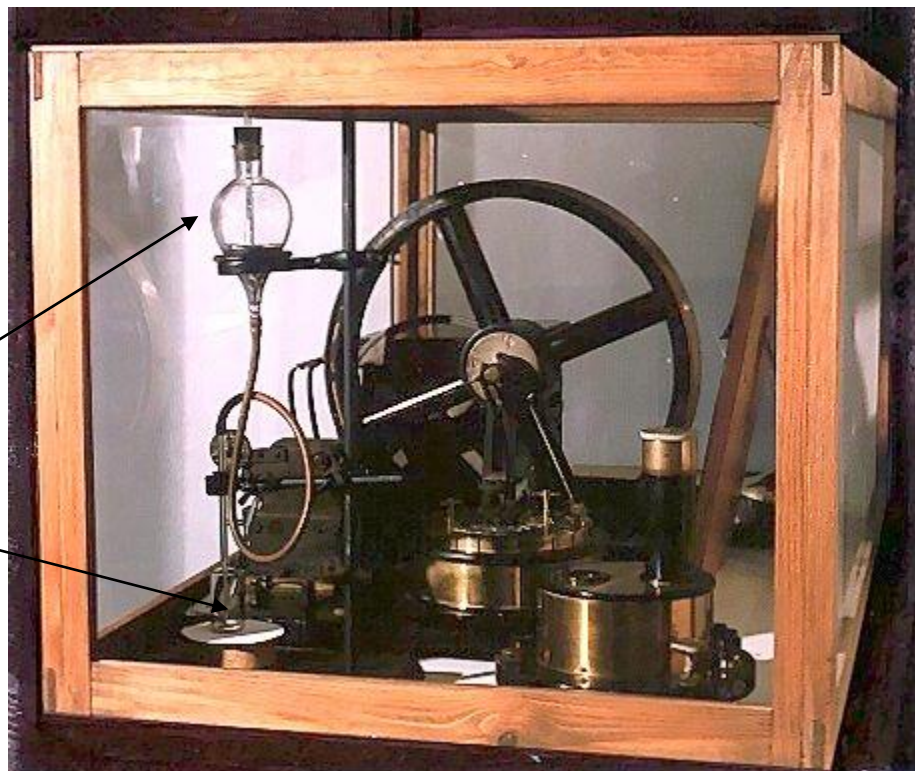
Inicialmente, uma **célula de dois eletrodos** (indicador ou de trabalho e referência) era utilizada. O **potencial era variado linearmente entre o potencial inicial e o final e a corrente que fluía entre os dois eletrodos era monitorada.**

Célula polarográfica



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.**

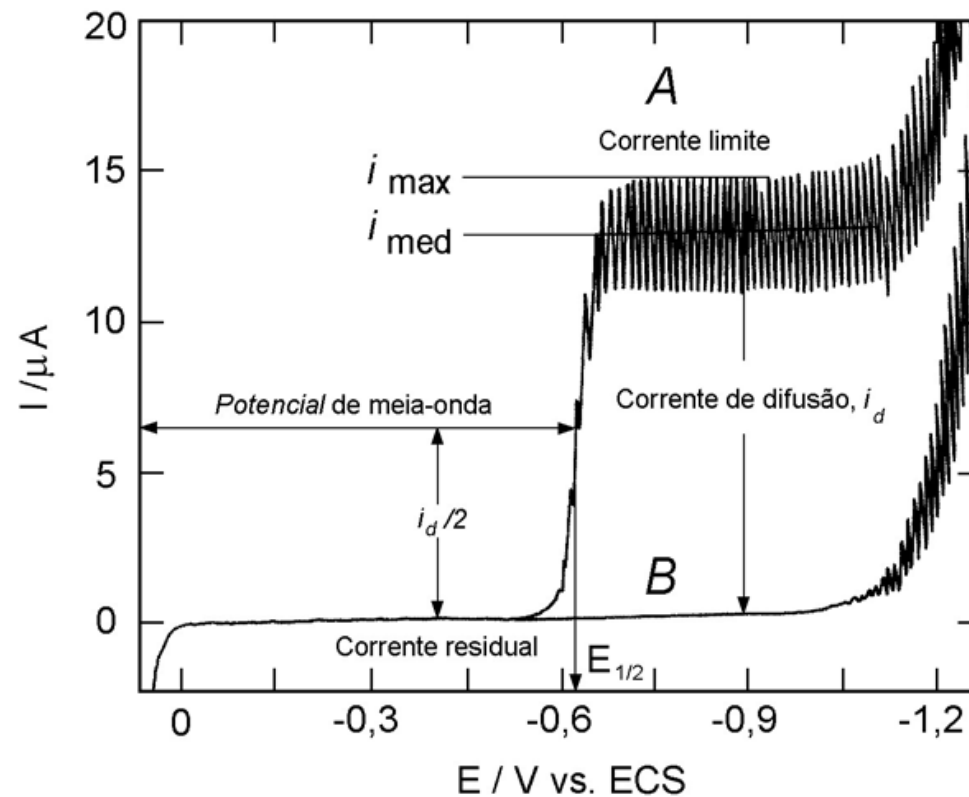
Assim, se no eletrodo de mercúrio estiver sendo **reduzido chumbo**, **no eletrodo de referência o mercúrio metálico é oxidado a Hg^+** , que rapidamente será **precipitado** na forma de **Hg_2Cl_2 .**

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

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.

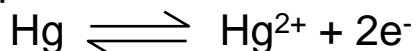
Medições muito mais precisas e bem mais rápidas podem ser feitas desta maneira.

Polarograma



- (A) Polarograma de uma solução $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} em $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$
(B) Polarograma de uma solução de $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$

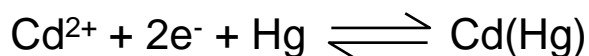
1. Região onde o potencial é positivo ($E > 0$): surge uma corrente anódica devido a oxidação do mercúrio do próprio eletrodo de trabalho:



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

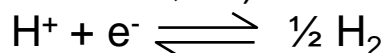
2. Região entre 0 V e -0,5 V ($0 \text{ V} > E > -0,5\text{V}$): nessa parte do polarograma observa-se apenas a chamada corrente residual, que é decorrente de redução/oxidação de impurezas presentes no eletrólito de suporte ($\text{HCl } 1 \text{ molL}^{-1}$).

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 de $-0,7 \text{ V} > E > -1\text{V}$: 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^{+} (simplicadamente, H^{+}) do eletrólito de suporte:



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.

- a) **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.
- b) **Corrente de migração:** Provém da oxidação ou redução da parcela de analito que alcança a superfície do eletrodo por efeito da atração eletrostática. É “eliminada” pela adição de ~50 ou 100 vezes mais eletrólito suporte.
- c) **Corrente de difusão:** Provém da oxidação ou redução de material eletroativo que alcança a superfície do eletrodo apenas por difusão.

Equação da polarografia

A relação entre a corrente de difusão (que é uma corrente do tipo faradaica, isto é, uma corrente produzida por uma reação eletródica) e a concentração da espécie eletroativa em solução é dada pela equação de Ilkovic:

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

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

Potencial de meia-onda

- O potencial no polarograma correspondente à meia altura da onda polarográfica (no ponto onde $i = i_d/2$) é chamado de potencial de meia-onda, representado por $E_{1/2}$.
- O potencial de meia onda é característico da substância eletroativa e reflete a facilidade de redução ou oxidação da substância em um dado eletrólito.
- O valor de $E_{1/2}$ serve para fazer análise qualitativa de espécies presentes em uma dada amostra.

- Do ponto de vista de análise quantitativa a informação importante do polarograma é o fornecimento do valor da corrente de difusão, i_d .

$$i_d = KC$$

➤ 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

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

Para a espécie oxidada

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

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

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

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

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

Para a espécie reduzida

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

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

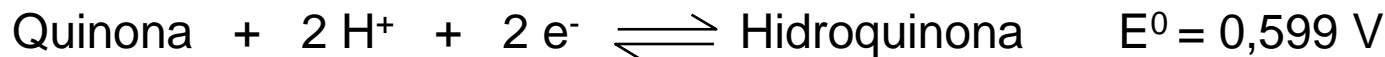
$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{(i_d - i)}{i} \right)$$

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

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

Exercício:

Questão 01: Quinona sofre uma redução reversível em um eletrodo gotejante de mercúrio. A reação é:



(a) Considere que o coeficiente de difusão da quinona e da hidroquinona são aproximadamente os mesmos e calcule o potencial de meia-onda aproximado (vs. ECS) para a redução da quinona em um eletrodo em forma de disco em solução tamponada em pH 7,0.

(b) Repita o cálculo de (a) para solução tamponada em pH 5,0.

Questão 02: O polarograma para 20,0 mL de uma solução de cádmio $3,65 \times 10^{-3}$ mol/L resultou em uma onda para o íon com corrente de difusão de 31,3 μA . Calcule a porcentagem de variação na concentração da solução se fosse permitido à corrente limite, continuar por (a) 5 min, (b) 10 min e (c) 30 min.

Questão 03: Calcule a massa em miligramas de cádmio por mililitro de amostra, baseado nos seguintes dados (corrigidos para corrente residual):

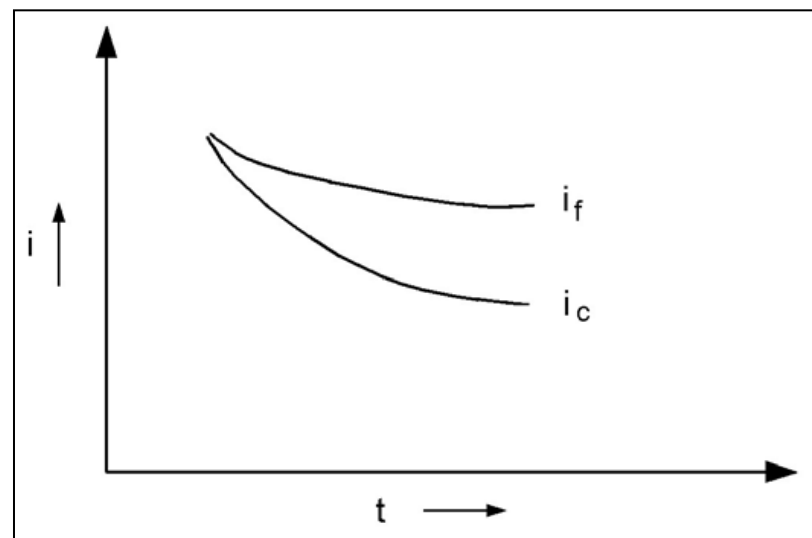
Experimento 1: 15,0 mL amostra + 20,0 mL de KCl + 0,00 mL de Cd^{2+} ($2,0 \times 10^{-3}$ mol/L) + 15,0 mL H_2O = 79,7 μA de corrente.

Experimento 2: 15,0 mL amostra + 20,0 mL de KCl + 5,00 mL de Cd^{2+} ($2,0 \times 10^{-3}$ mol/L) + 10,0 mL H_2O = 95,9 μA de corrente.

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.

Portanto, a razão para o baixo limite de detecção da polarografia clássica é porque a corrente faradaica, isto é, a corrente devido à reação no eletrodo da substância a ser determinada, fica da mesma ordem ou menor do que a corrente capacitiva quando a sua concentração atinge valores da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} mol L⁻¹, não sendo mais possível distingui-la da corrente de fundo.

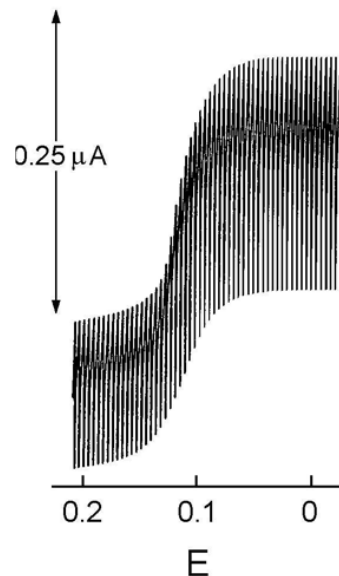
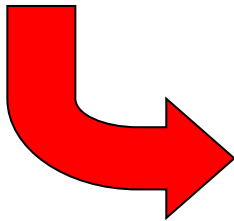


Polarografia a corrente amostrada

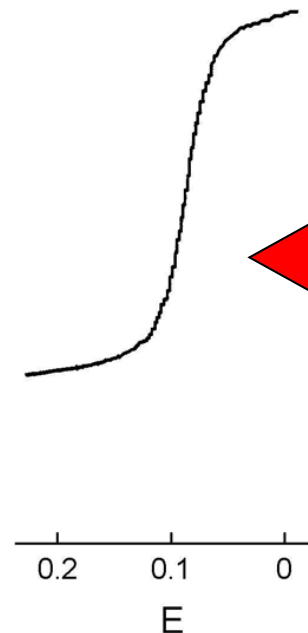
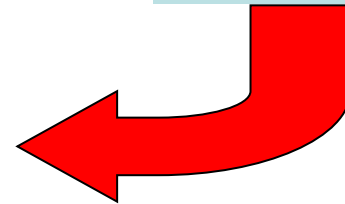
(polarografia DC Tast)

- A corrente capacitiva cai mais rapidamente do que a faradaica em função do tempo, fazendo-se a medida nos últimos milissegundos 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 milissegundos 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

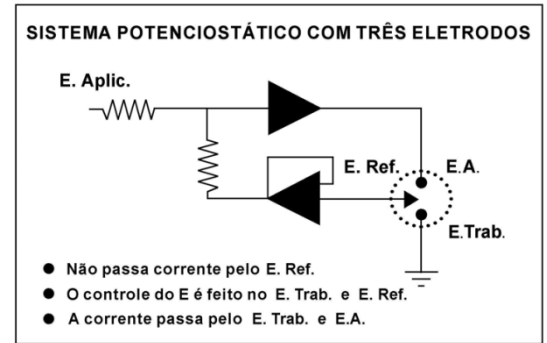
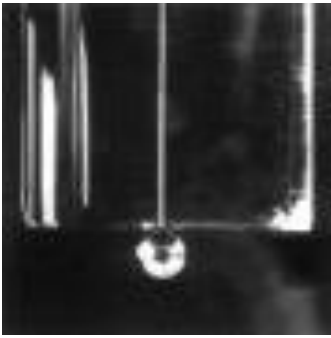


Com o advento dos potenciostatos, novas técnicas puderam ser implementadas.

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.

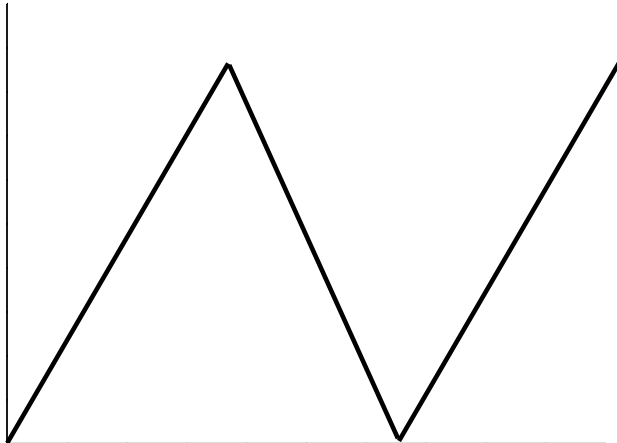
Os limites de quantificação alcançaram a faixa de 10^{-7} a 10^{-9} mol L⁻¹, superando em muitos casos a absorção atômica, com as vantagens adicionais de:

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

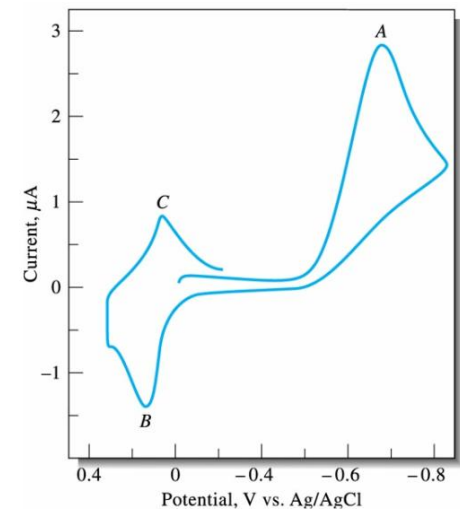


VOLTAMETRIA CÍCLICA

POTENCIAL

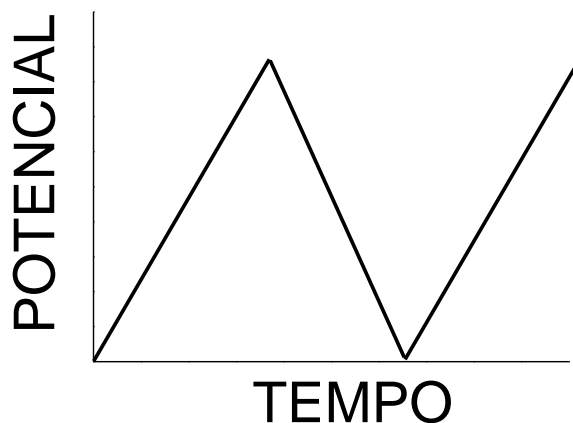


TEMPO



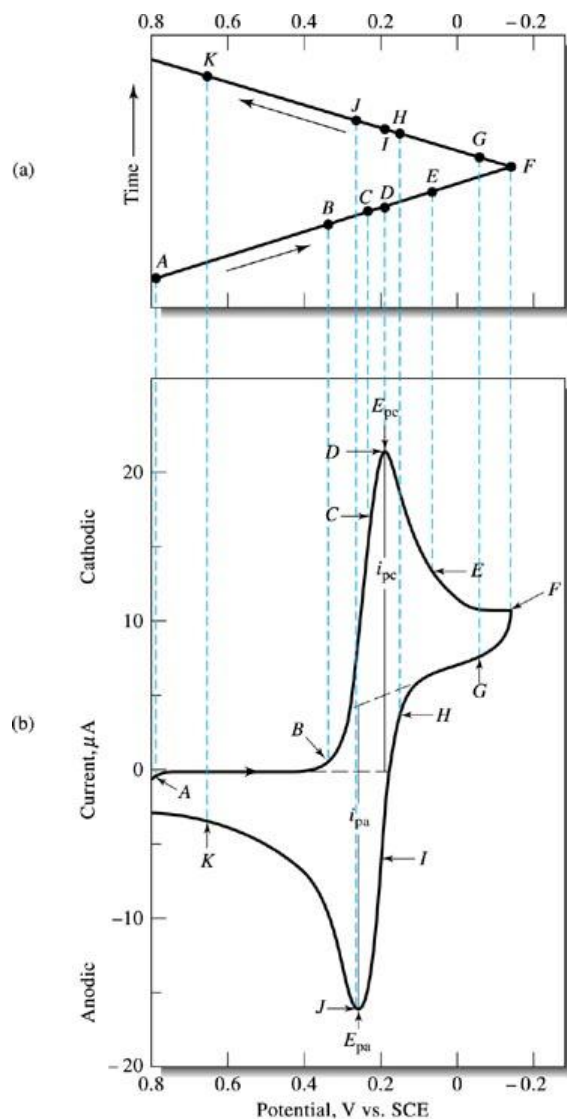
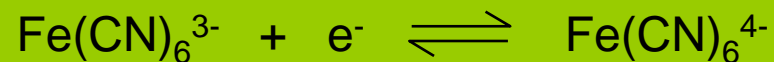
Voltametria cíclica

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

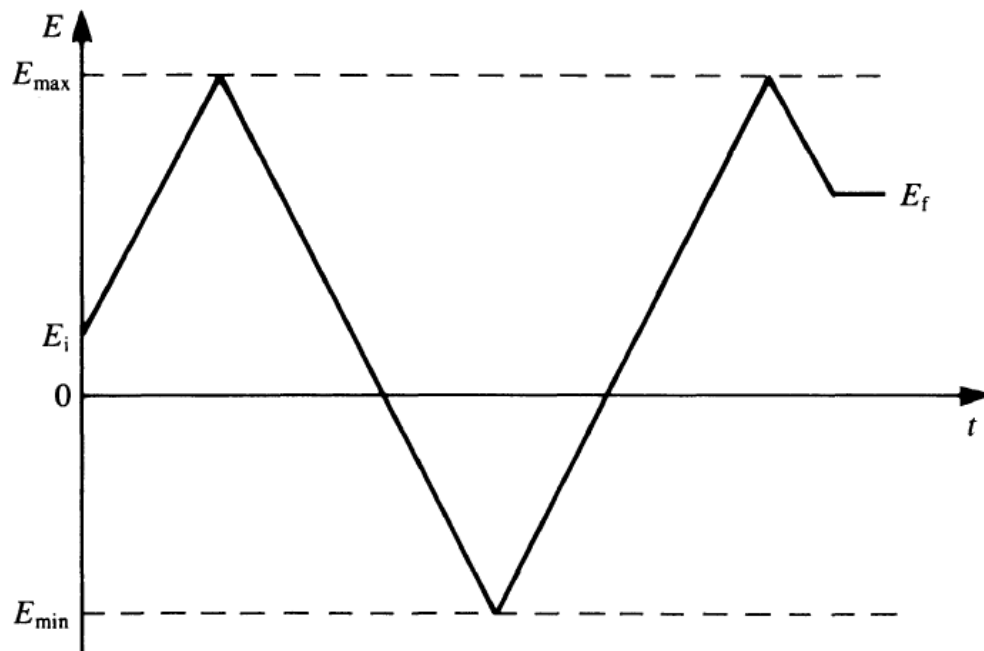


A: início da curva de potencial vs corrente
 B: início da redução (corrente catódica)
 B-C: aumento rápido na corrente
 C-D: aumento mais lento na corrente devida à diminuição da concentração superficial.
 D-F: queda na concentração superficial.
 F: direção de varredura é trocada
 F-H: corrente continua 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

Parâmetros importantes:

E_{pc} e E_{pa} : potenciais de pico catódico e anódico

i_{pc} e i_{pa} : correntes de pico catódico e anódico



$$I = I_f + I_c$$
$$I_f \propto v^{1/2}$$
$$I_c \propto v$$

I_f está relacionado com a reação de eletrodo, é registrada na zona relevante de potencial onde ocorre a reação de eletrodo.

I_c está relacionado a variação da carga da dupla camada elétrica.

Obs.: Ao aumentar a velocidade de varredura, há menos tempo para atingir o equilíbrio na superfície do eletrodo; as reações que aparecem como reversíveis para velocidades lentas podem tornar-se quasi-reversíveis para velocidades elevadas.

Corrente de pico

$$I_p = (2,69 \times 10^8) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

Onde;

n é o número de elétrons envolvidos na semi-reação

A é a área do eletrodo (m²)

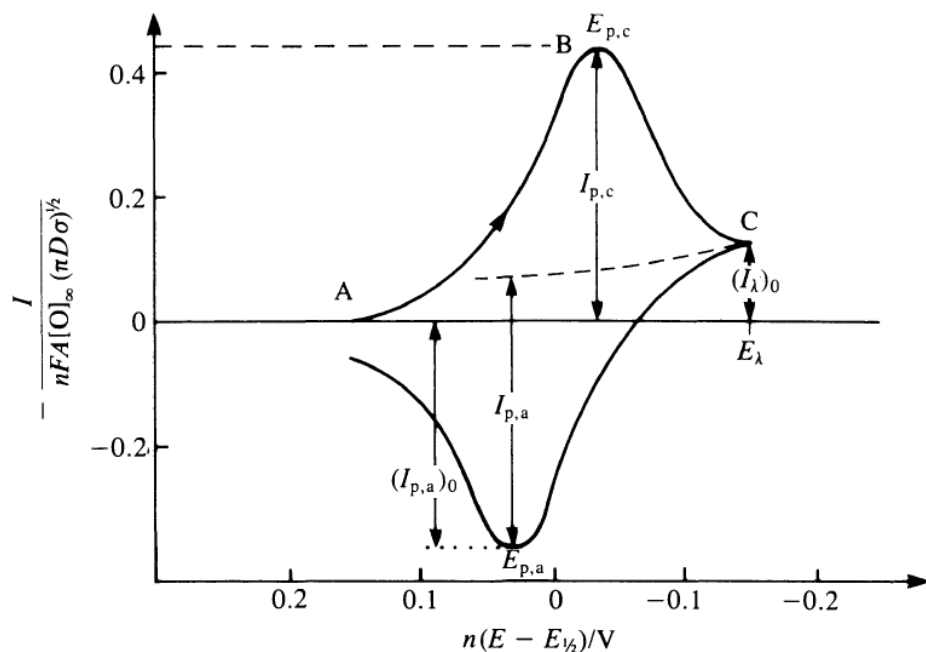
C é a concentração (mol/L)

D é o coeficiente de difusão (m²/s)

v É a velocidade de varredura (V/s)

Obs.: Se houver adsorção das espécies eletroativas na superfície do eletrodo, o pico de corrente será diretamente proporcional à velocidade de varredura em vez de proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura.

Processos reversíveis



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

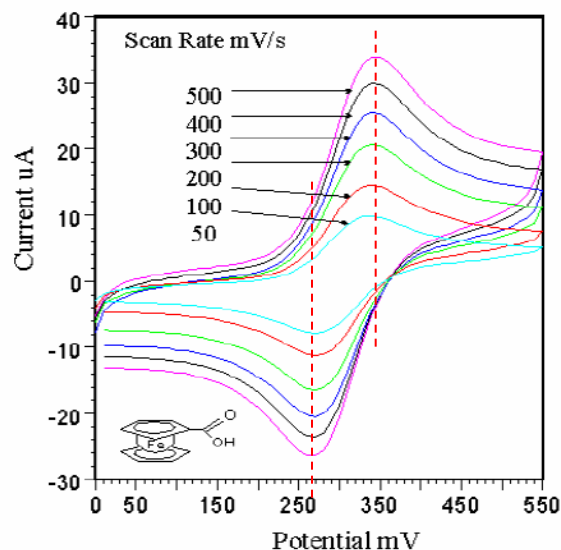
a) A separação entre os potenciais de pico ($E_{pa} - E_{pc}$) é igual a $57/n$ (mV), para qualquer velocidade de varredura ($n =$ nº de elétrons);

b) O potencial de pico independe da velocidade de varredura;

c) A corrente de pico cresce linearmente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura;

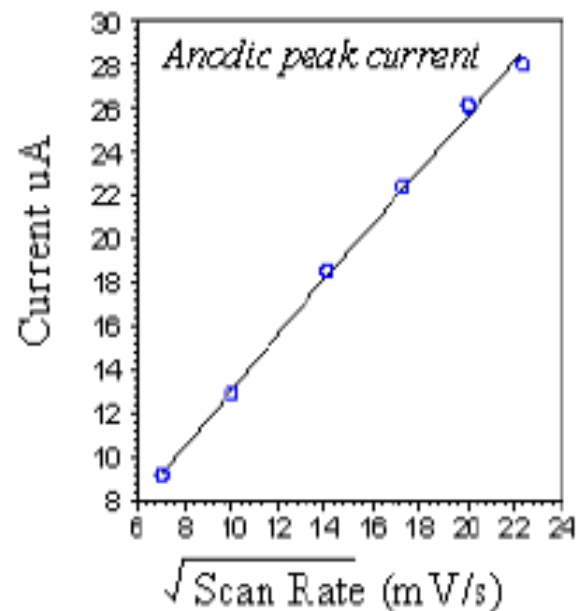
d) A relação de correntes (i_{pa}/i_{pc}) é igual a 1.

i vs raiz quadrada de v



CV de ferroceno carboxilato em tampão fosfato (pH = 7,0) onde destaca-se o comportamento Nernstiano (reversível).

Em um processo reversível, a corrente de pico (anódico e catódico) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, é linear.



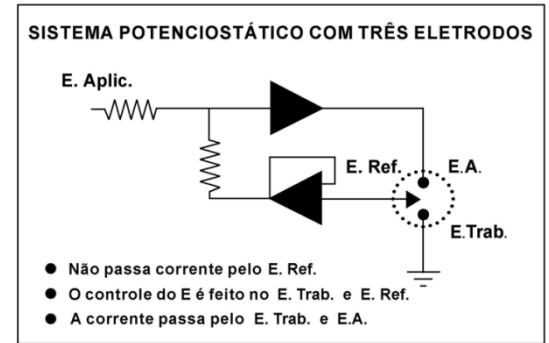
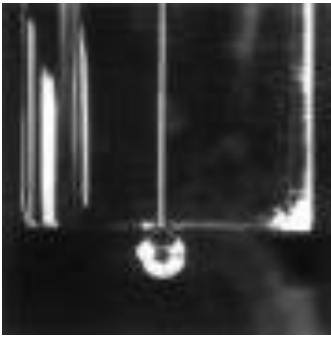
Aplicações

- Caracterizar o comportamento redox de compostos
- Determinar processos químicos que precedem ou sucedem reações eletroquímicas
- Avaliar a cinética de transferência eletrônica
- Análise quantitativa

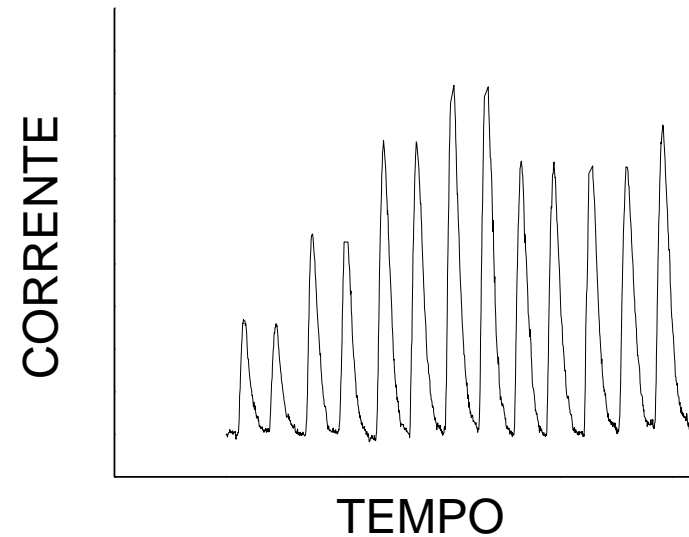
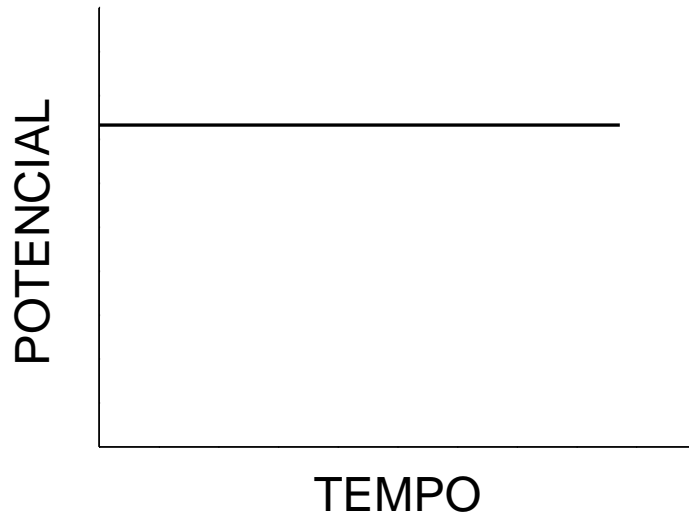
A voltametria cíclica é uma ferramenta muito favorável para estudos exploratórios.

RESUMINDO:

- A voltametria cíclica é uma “ferramenta” extremamente útil para aplicações eletroanalíticas.
- Apesar de não permitir a detecção de baixíssimas correntes (lembrar que em CV a contribuição da corrente capacitiva não é facilmente subtraída) esta técnica via de regra é utilizada para avaliar sistemas desconhecidos.

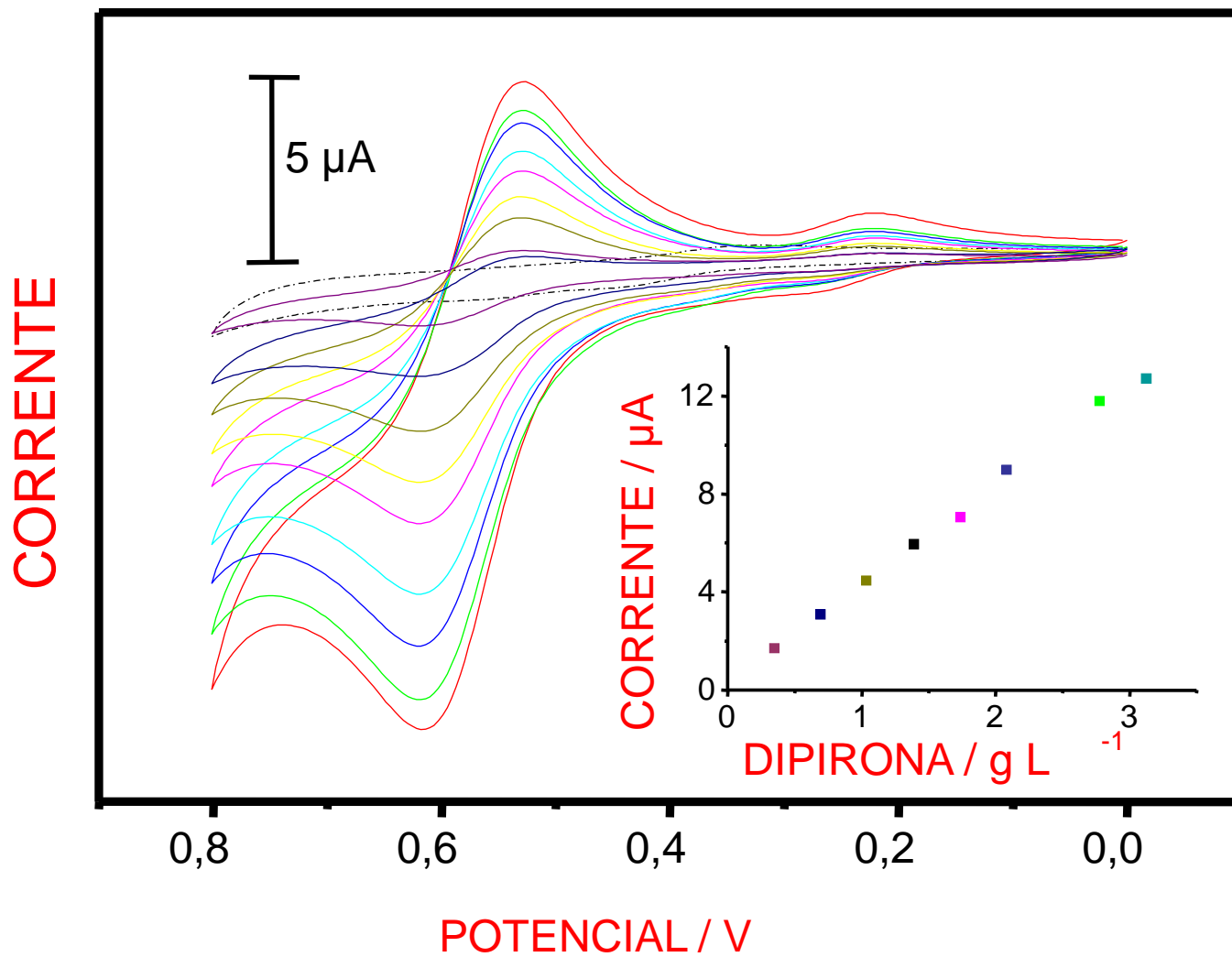


AMPEROMETRIA

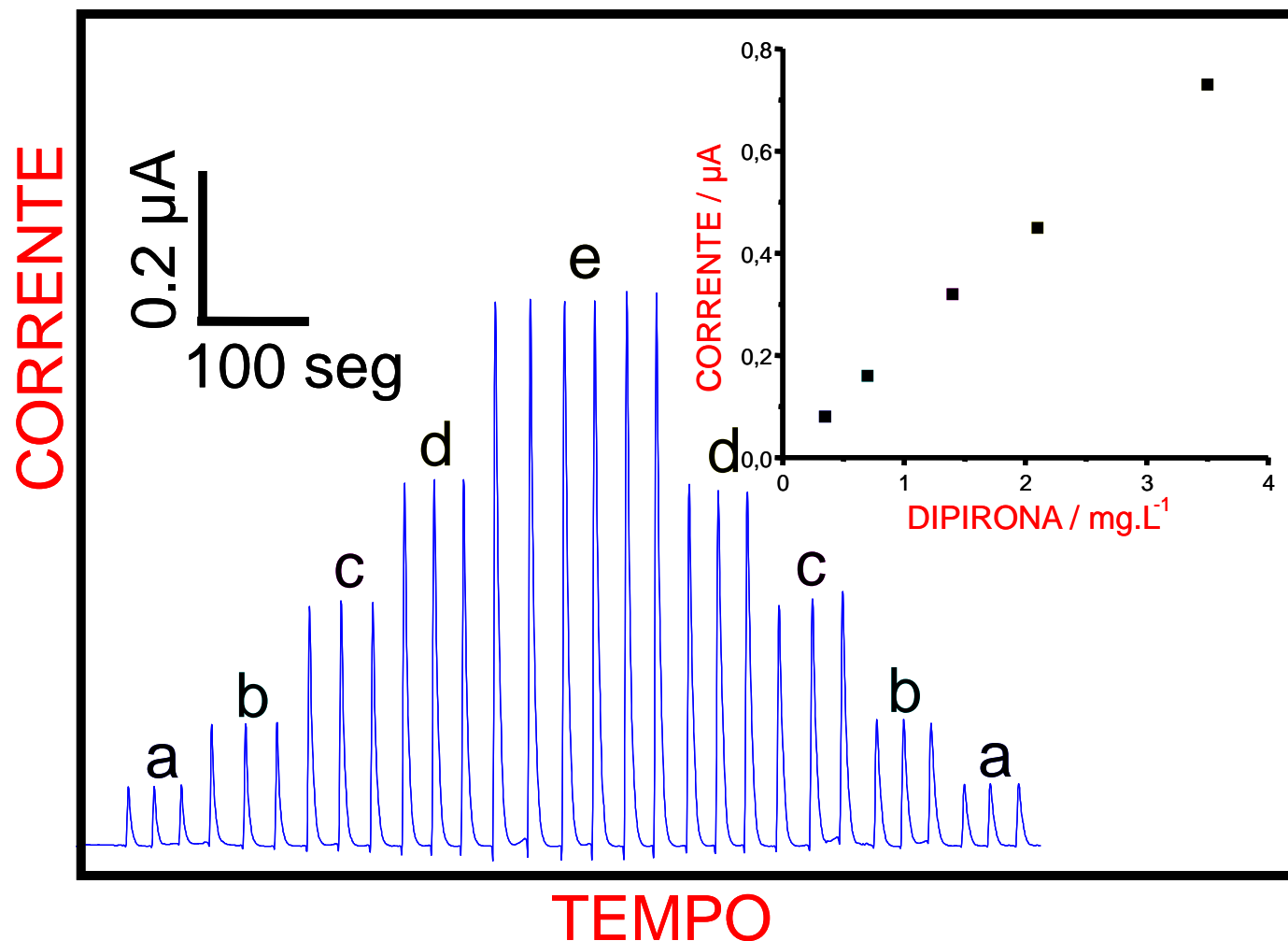


Amperometria – Voltametria hidrodinâmica

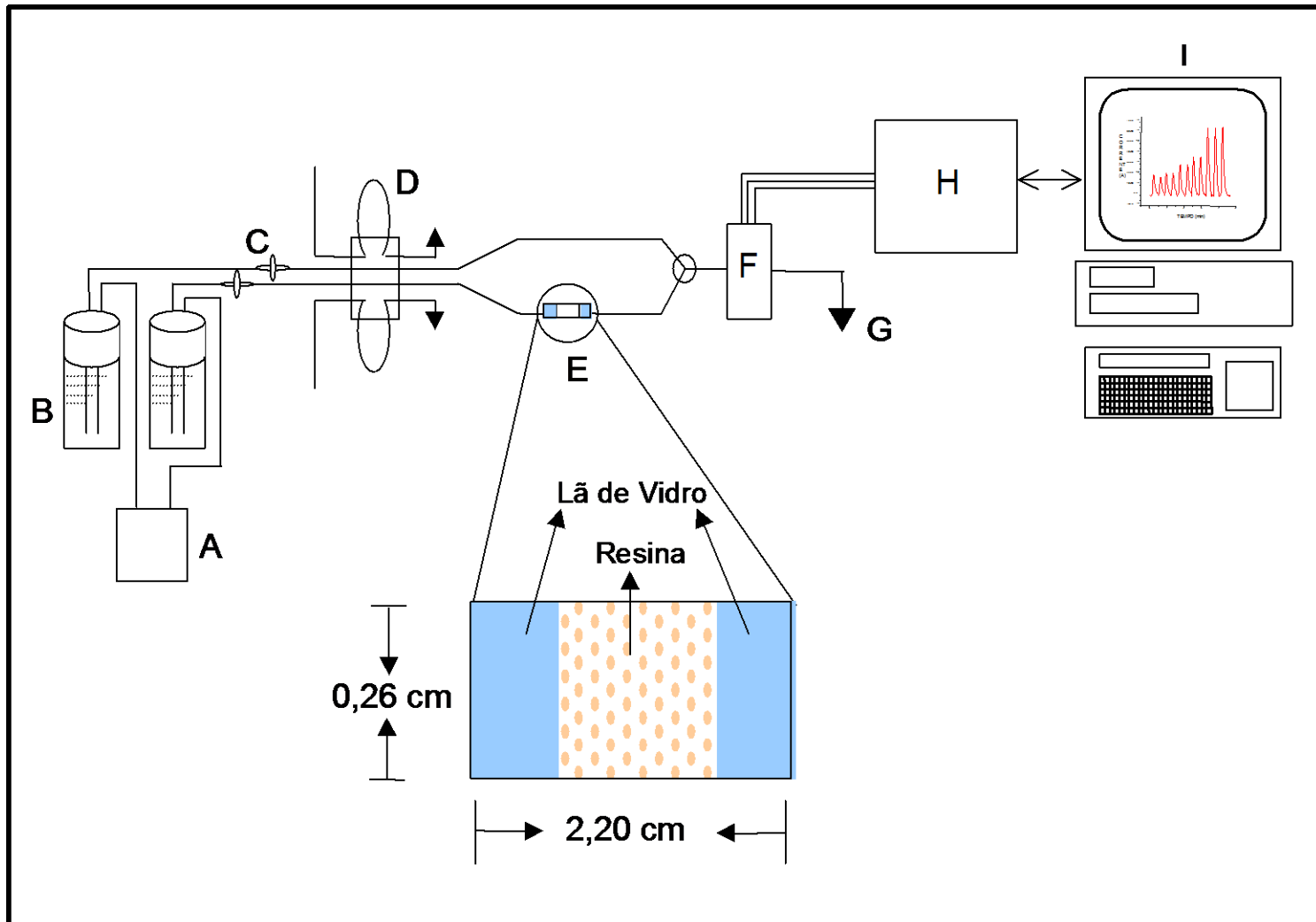
- A amperometria refere-se à medição da corrente ao ser aplicado um potencial constante; nestas circunstâncias, a grandeza da corrente elétrica é determinada pela concentração da espécie analisada.
- Estas medições podem ser usadas para o acompanhamento da variação da concentração de um dado analito 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.



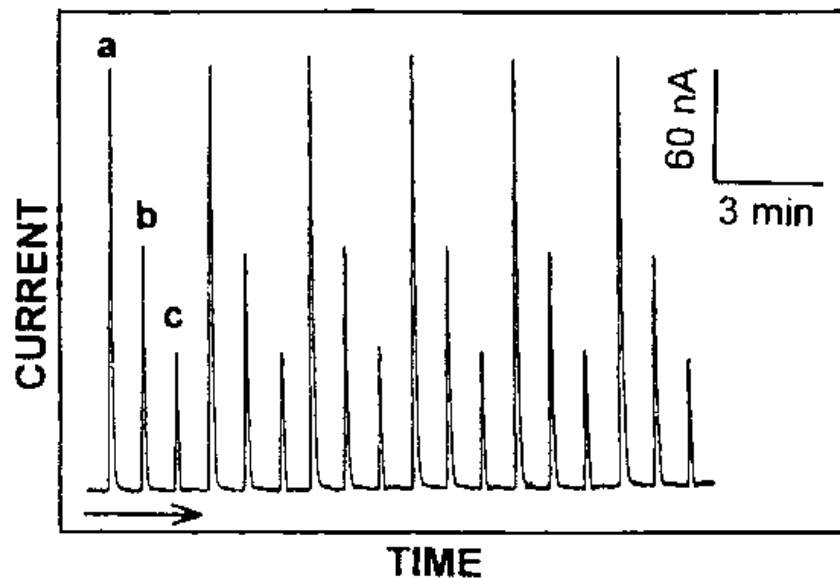
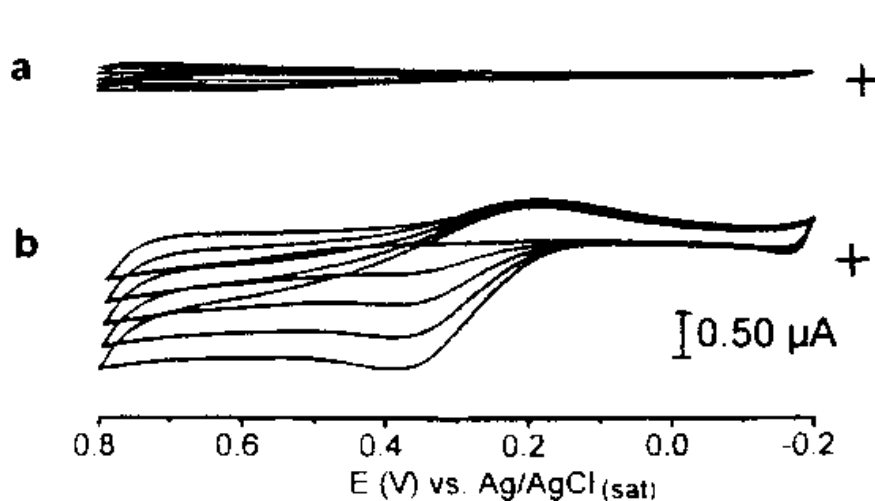
CURVA ANALÍTICA PARA A DIPIRONA



SISTEMA FIA

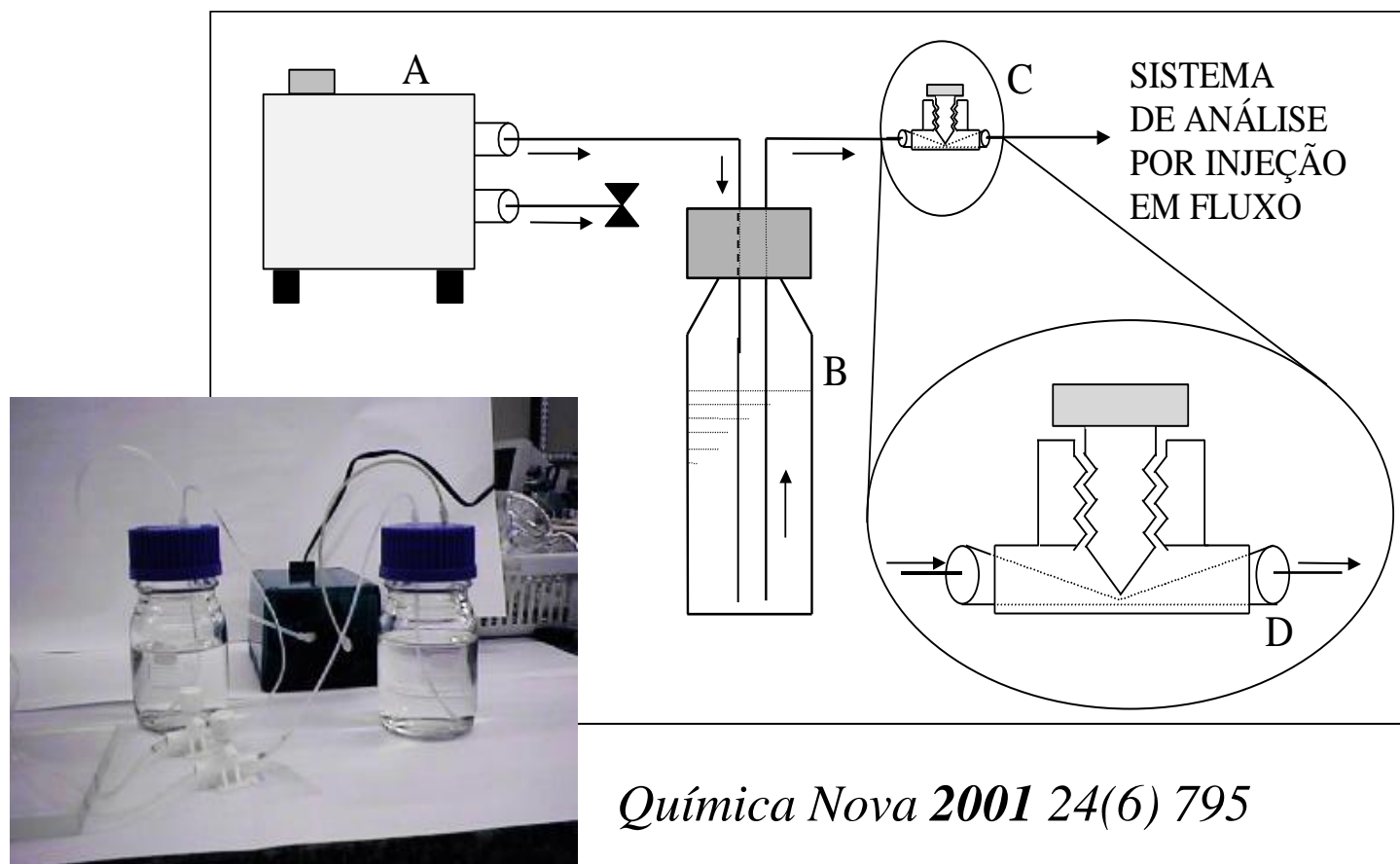


ANÁLISE AMPEROMÉTRICA DE ÁCIDO ASCÓRBICO EM CERVEJAS

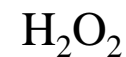
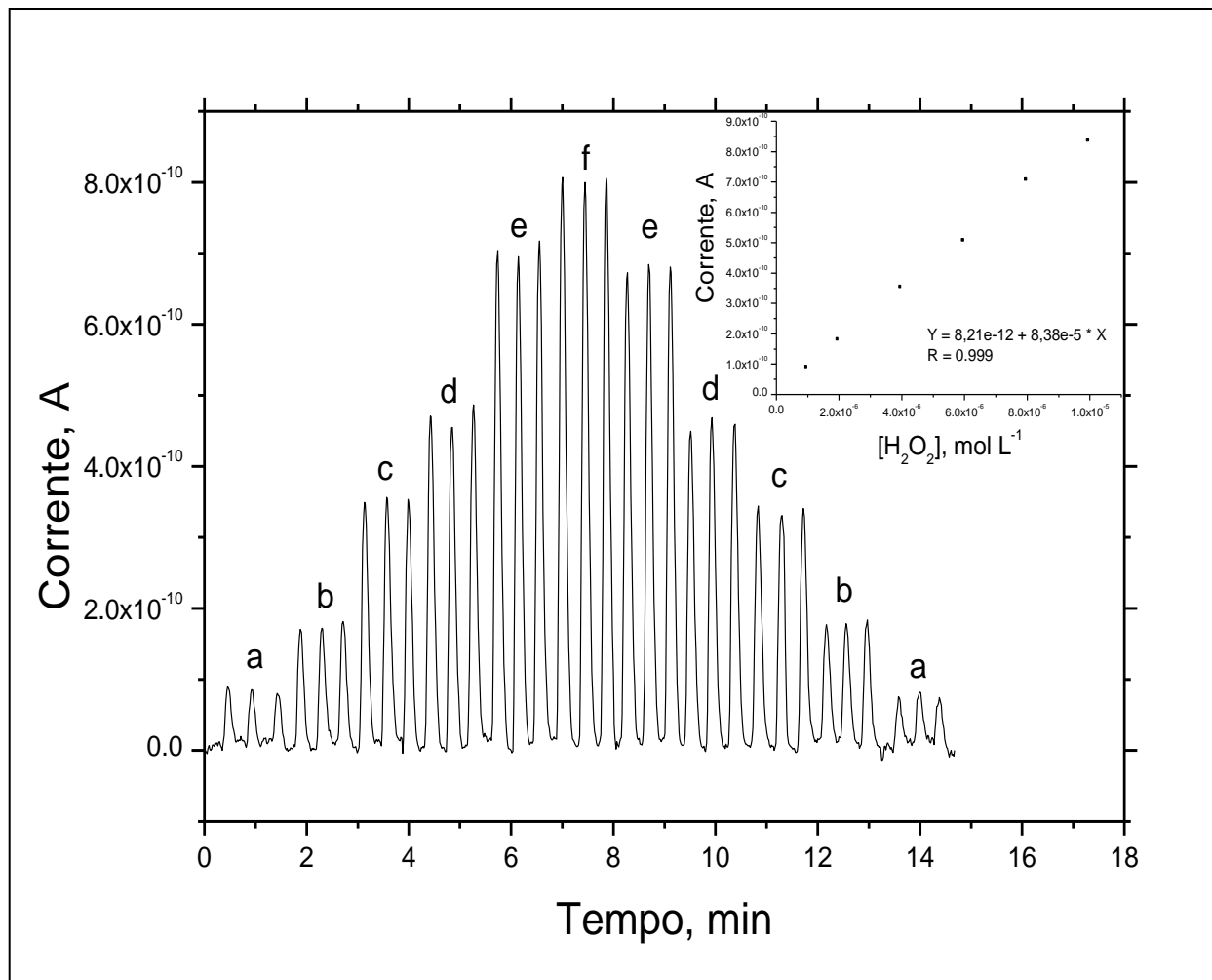


- a – 1,00 mL de amostra + $1,68 \text{ mg L}^{-1}$ de solução padrão de AA
- b - 1,00 mL de amostra
- c - 1,00 mL de amostra + 1g de *Cucumis sativus*

MINICOMPRESSOR DE AR PARA IMPULSIONAR SOLUÇÕES EM SISTEMAS DE ANÁLISE EM FLUXO



CURVA ANALÍTICA PARA O H_2O_2



µeletrodo de Au + Pt

- (a) $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
- (b) $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
- (c) $4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
- (d) $6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
- (e) $8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
- (f) $10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Vazão = 2 mL min^{-1}

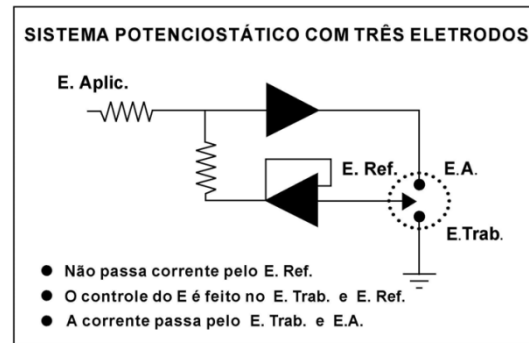
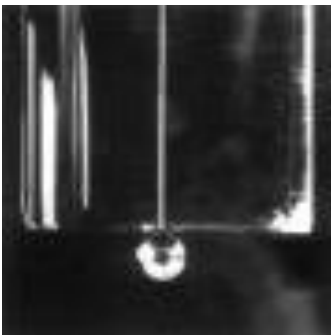
$V_{\text{amostra}} = 150 \text{ µL}$

$E = +0,60 \text{ V vs Ag/AgCl}$

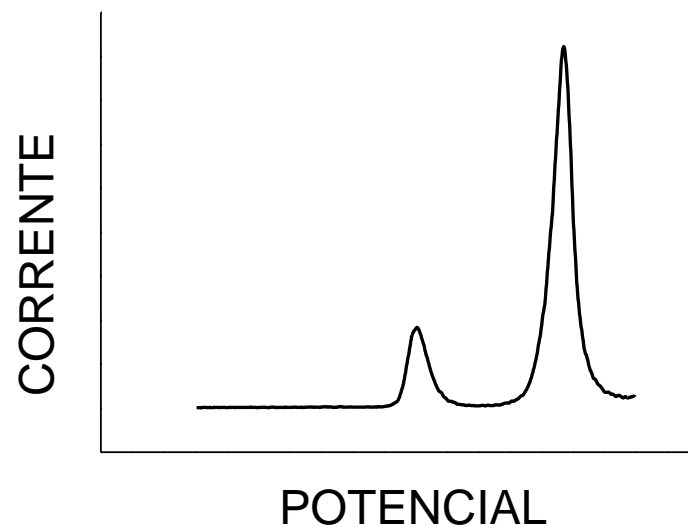
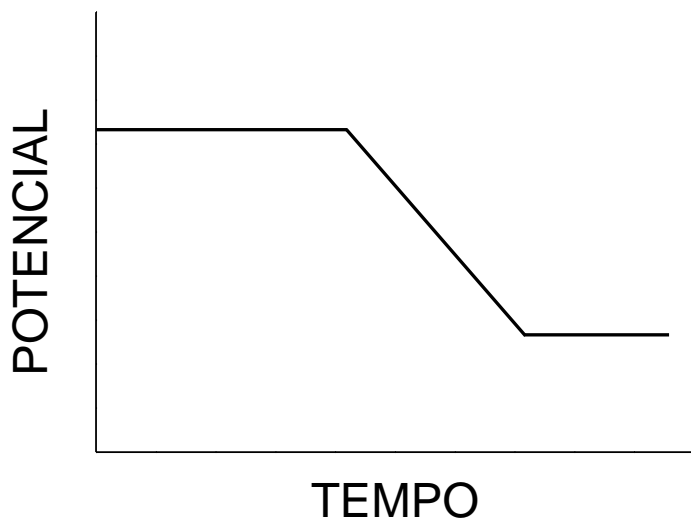
Tampão fosfato (pH 7,0)

Vantagens

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



VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO



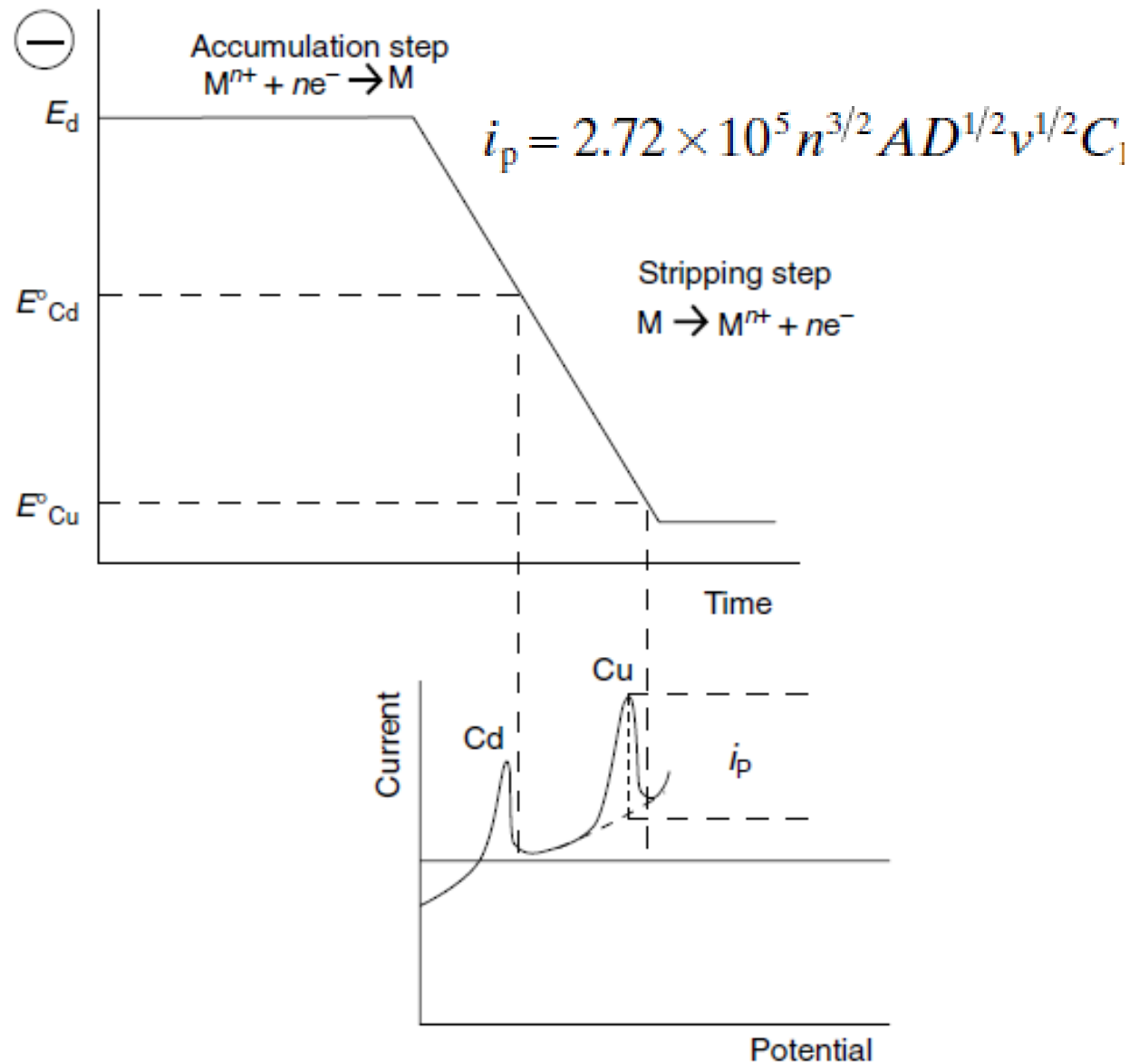
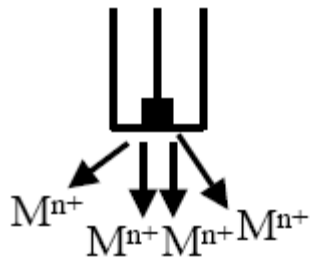
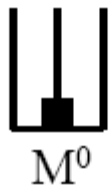
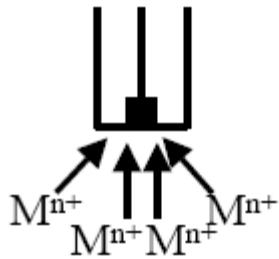
Pré-concentração

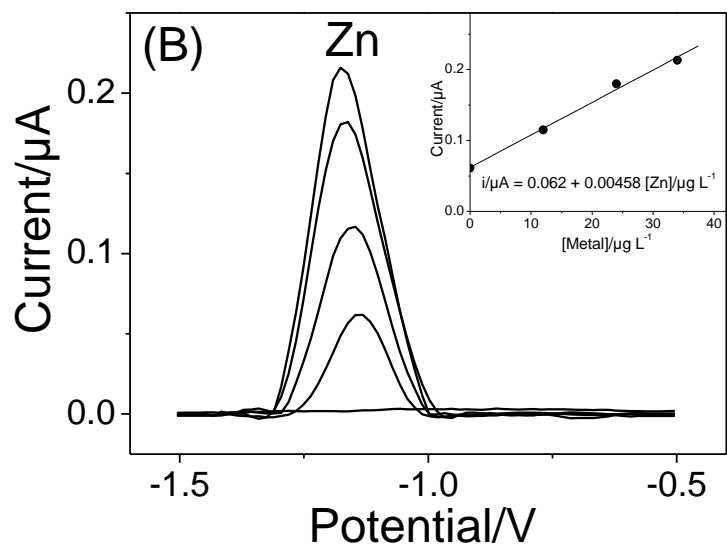
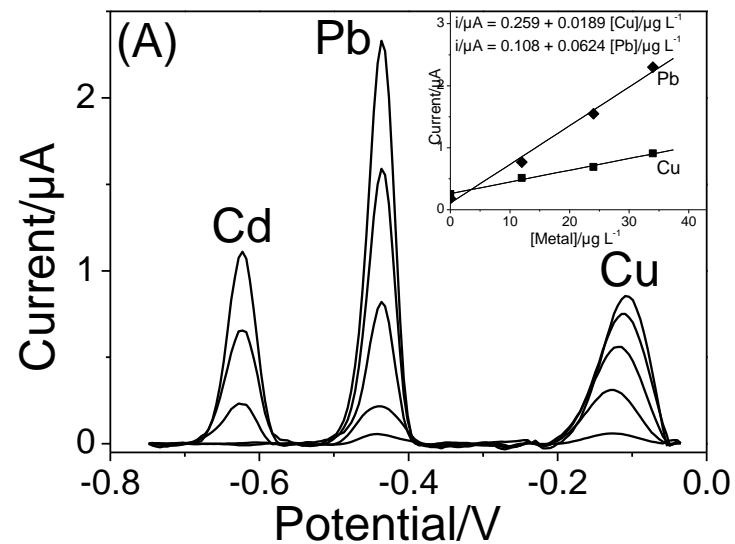
Os novos eletrodos de mercúrio de gota pendente permitiram que se passasse a explorar longos períodos de “coleta” do analito de interesse, denominada de **etapa de pré-concentração**.

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

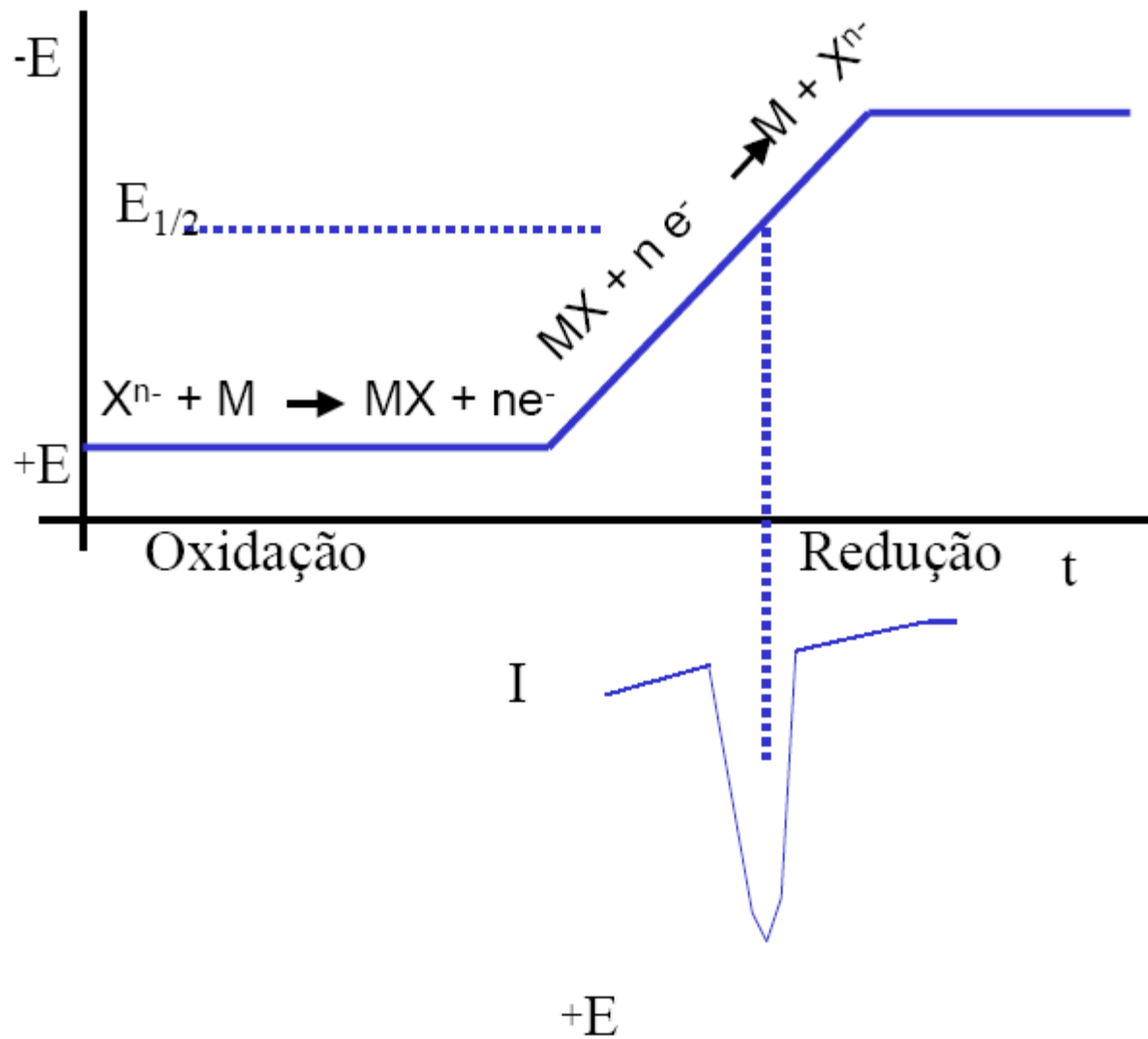
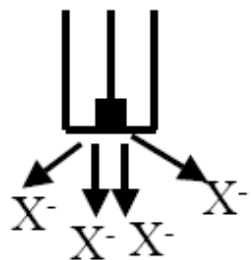
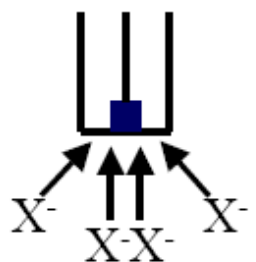
Isto possibilitou que se alcançassem limites ainda menores de concentração.

"Stripping" anódico





"Stripping" catódico



Métodos de "Stripping"

Os métodos de *stripping* anódico com EGPM (eletrodo de gota pendente de mercúrio) baseiam-se na formação de amálgamas dos metais a serem determinados, dentre os quais; Cu, Pb, Cd, Zn, Tl...

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

Em suma, pouco mais de duas dezenas de metais e espécies que formam sais insolúveis com Hg^+ ou Hg^{2+} podem ser determinados por *stripping*.

Os eletrodos sólidos passam a ser utilizados para stripping a seguir.

Pré-concentração por adsorção

Diversas espécies orgânicas tem grande afinidade por adsorver sobre eletrodos de mercúrio.

Esta propriedade pode ser explorada para a determinação direta de baixíssimas concentrações de tais compostos.

Alternativamente, ligantes que não são eletroativos, também foram explorados para complexar e pré-concentrar metais sobre eletrodos de mercúrio.

Limites de detecção para metais ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Metal	ASV	AAS	ETAAS	ICP-MS
Al	0,03	45	0,15	0,16
Cd	< 0,0002	0,7	0,006	0,03
Co	< 0,005*	9	0,15	0,01
Cr	0,02	3	0,06	0,01
Cu	0,002	1,5	1,5	0,02
Fe	< 0,04	7,5	0,06	0,20
Hg	0,005	300	1,2	0,02
Mn	40	1,5	0,03	0,03
Ni	0,001*	6	0,3	0,04
Pb	0,001	15	0,15	0,01
Sn	< 0,03*	30	0,6	0,06
Ti	100	75	1,2	0,32
V	100	60	0,6	0,03
Zn	0,02	1,5	0,03	0,01

* *Stripping* voltamétrico de adsorção