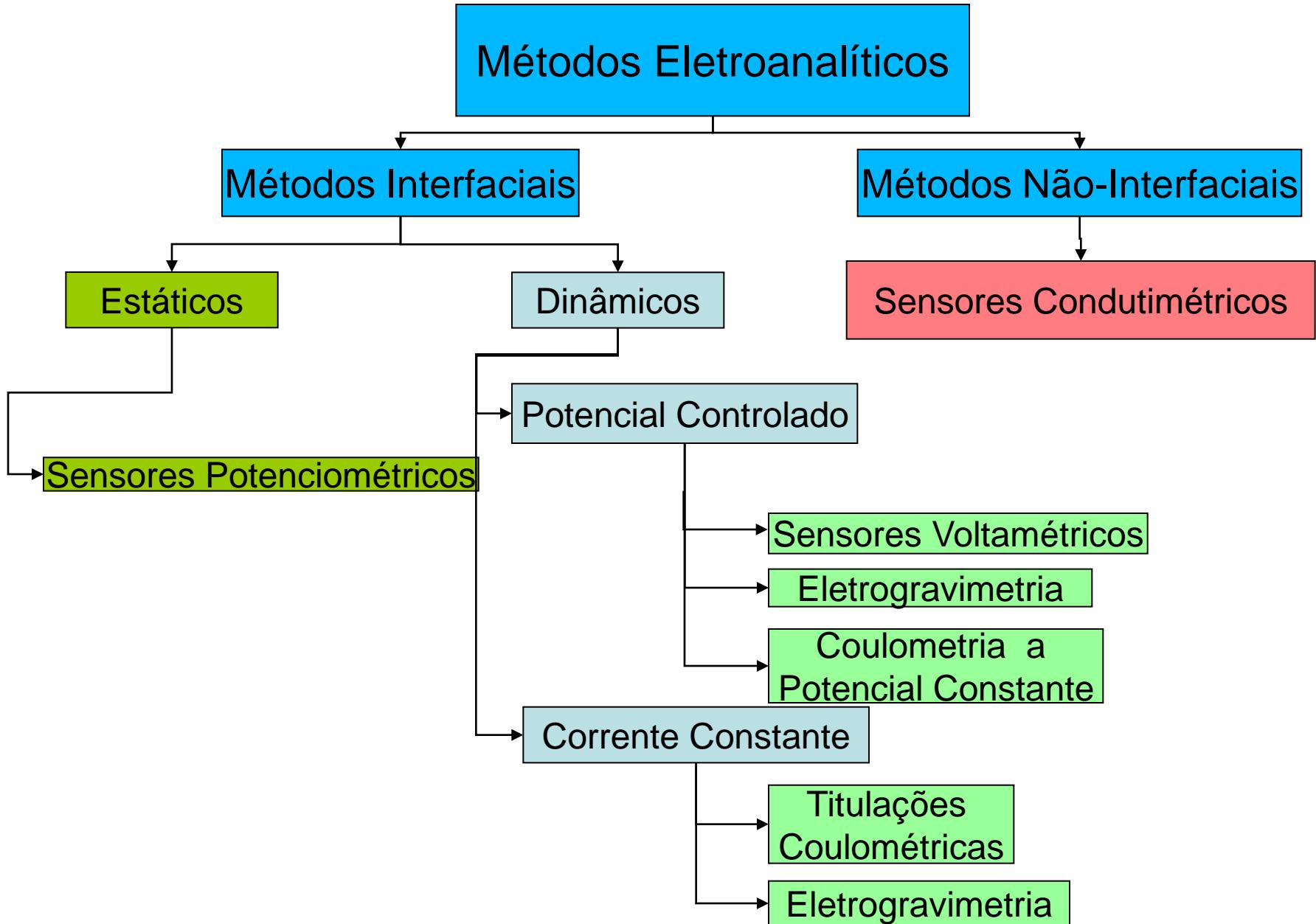


# Tipos de métodos eletroanalíticos



# Voltametria

# 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 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 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.

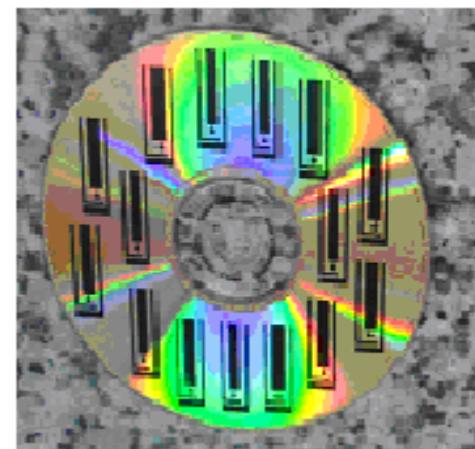
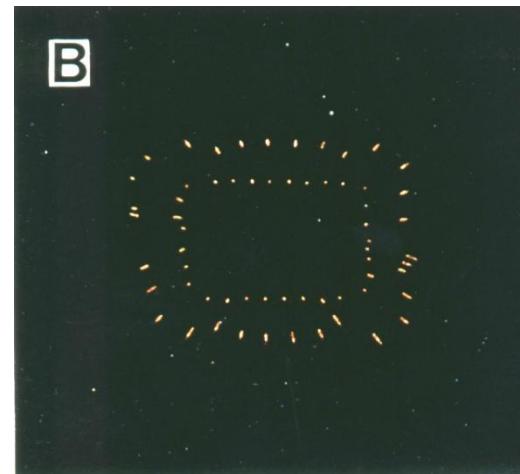
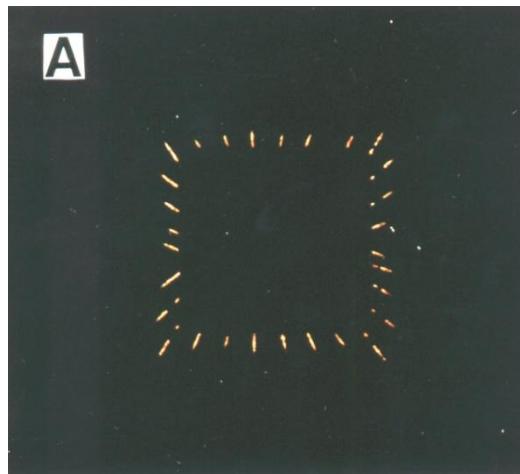
# Materiais usados como eletrodos na voltametria

- ✓ 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 reproduzibilidade

Superfície extremamente lisa e uniforme

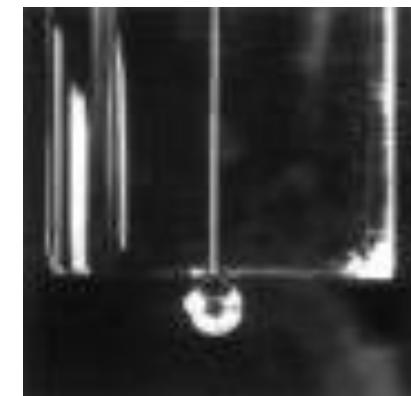
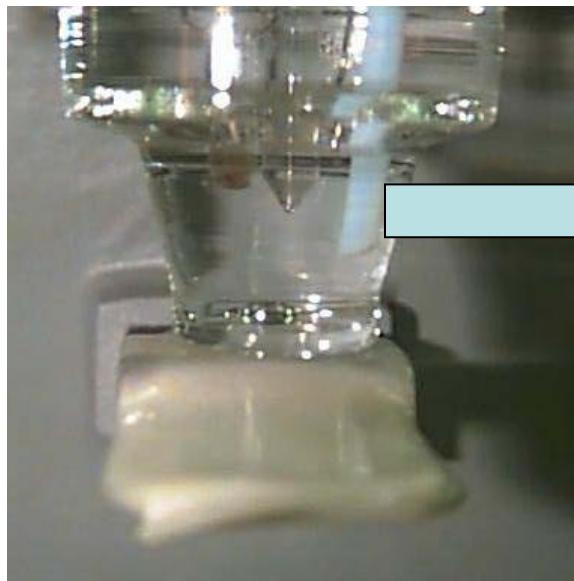
Metal: pode ser purificado (99,99999%)

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

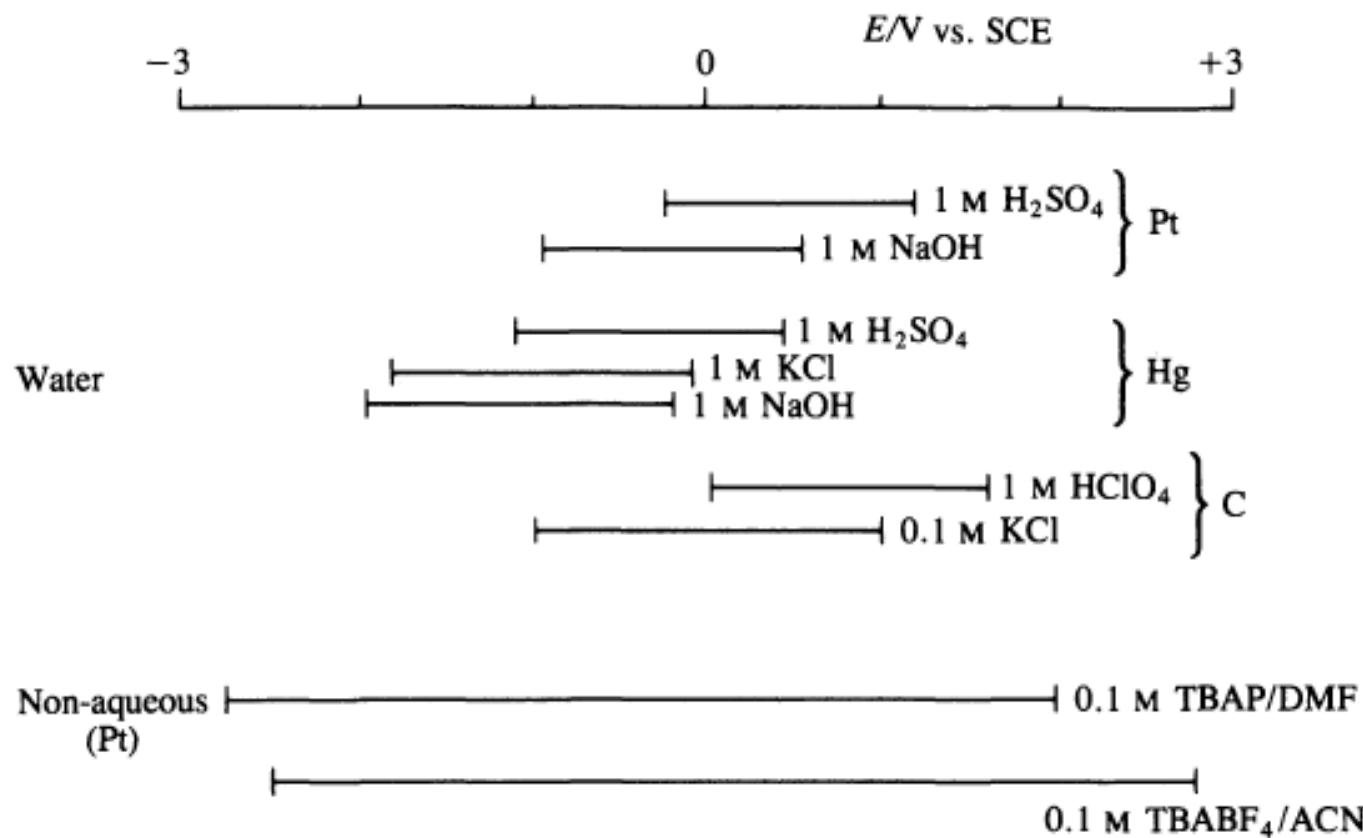
- Não apresentam sobrepotencial à redução de H<sup>+</sup>
- Superfície menos reproduzível
- Renovação da superfície é mais trabalhosa

### *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



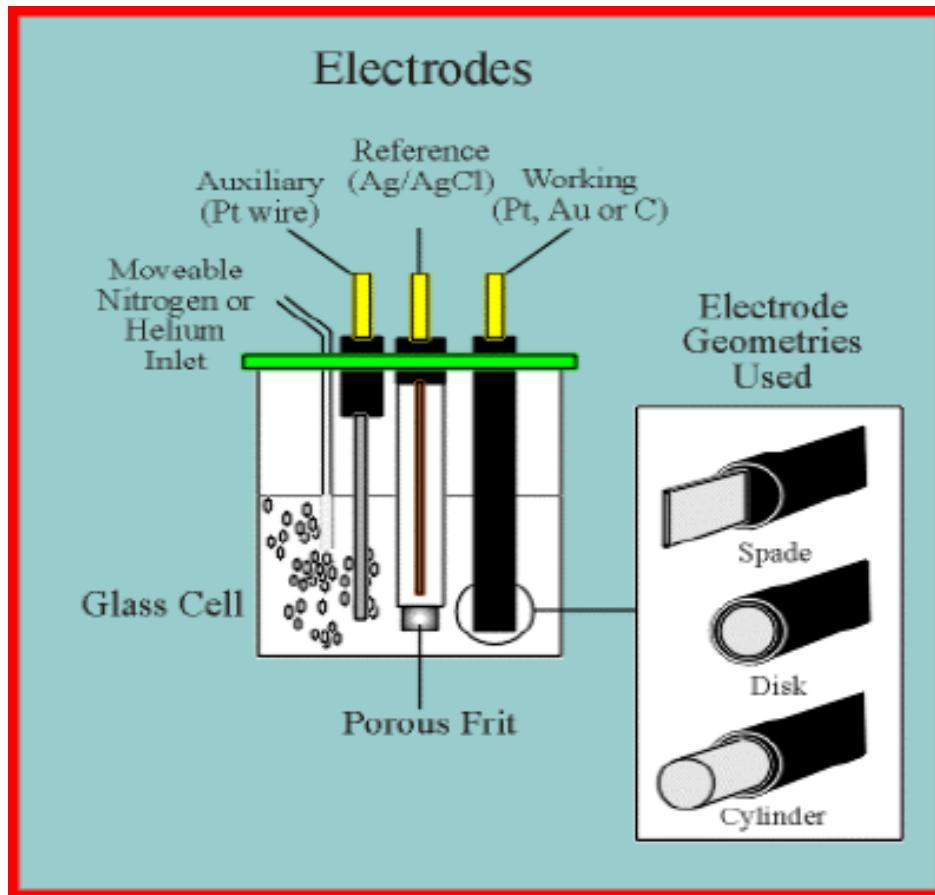
TBAP = tetrabutylammonium perchlorate

DMF = dimethylformamide

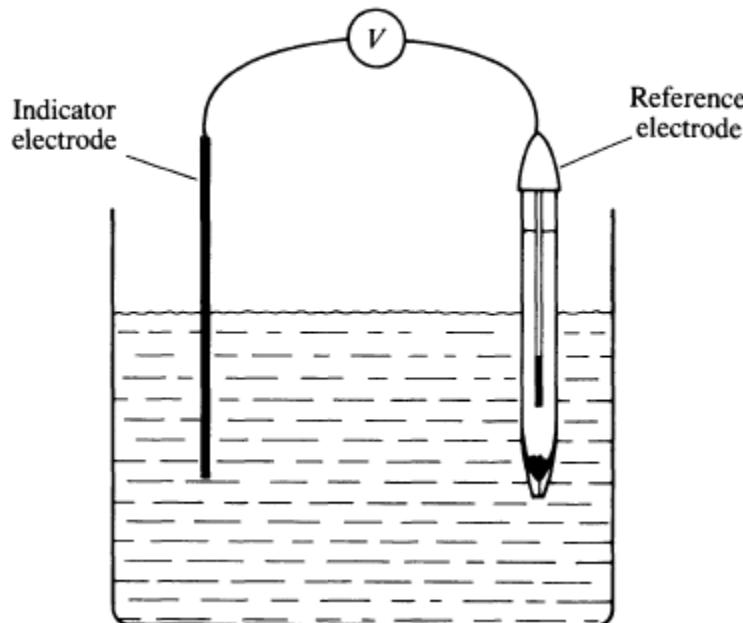
$\text{TBABF}_4$  = tetrabutylammonium tetrafluoroborate

ACN = acetonitrile

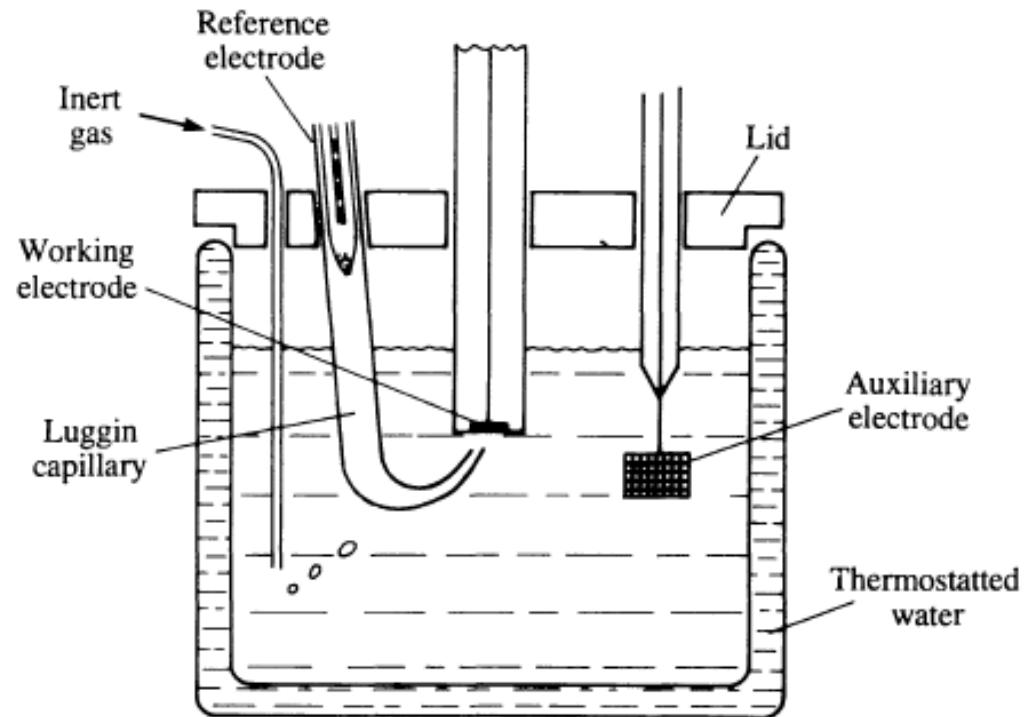
# Células voltamétricas



# Células voltamétricas



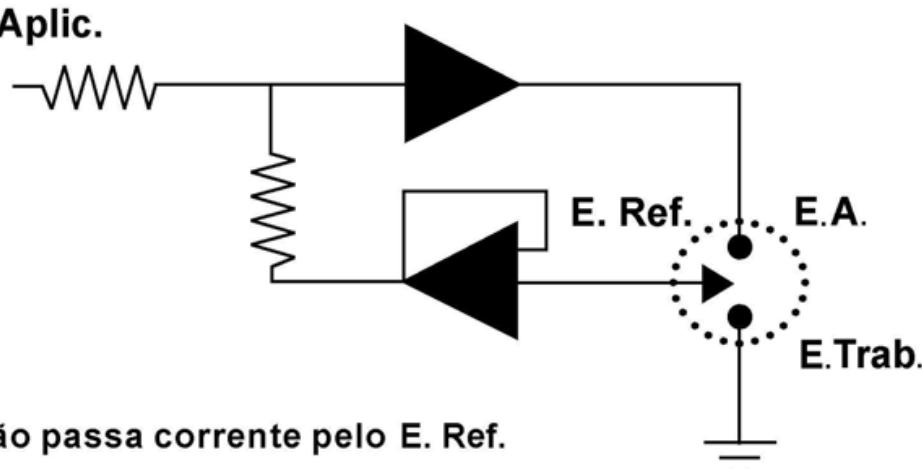
No equilíbrio



Fora do equilíbrio

## SISTEMA POTENCIOSTÁTICO COM TRÊS ELETRODOS

E. Aplic.

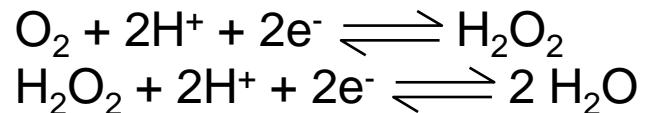


- Não passa corrente pelo E. Ref.
- O controle do E é feito no E. Trab. e E. Ref.
- A corrente passa pelo E. Trab. e E.A.

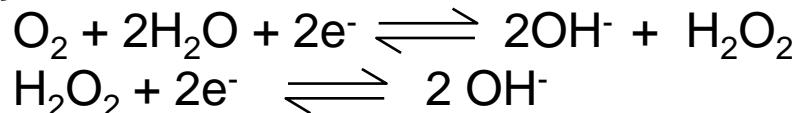
# Remoção do oxigênio

- 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:



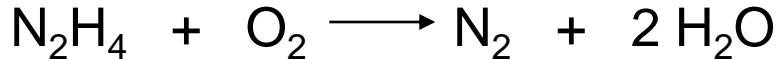
# Remoção do oxigênio

## ➤ 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:

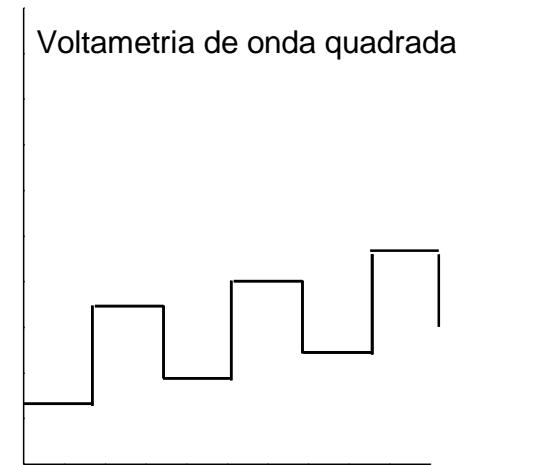
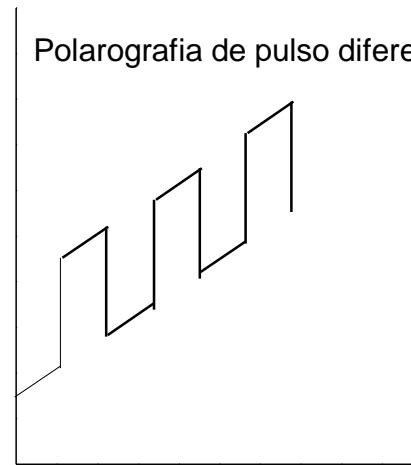
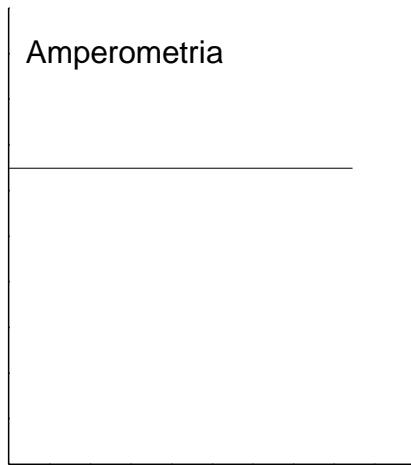
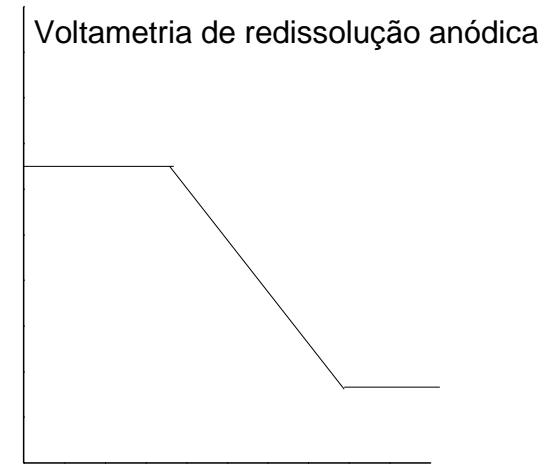
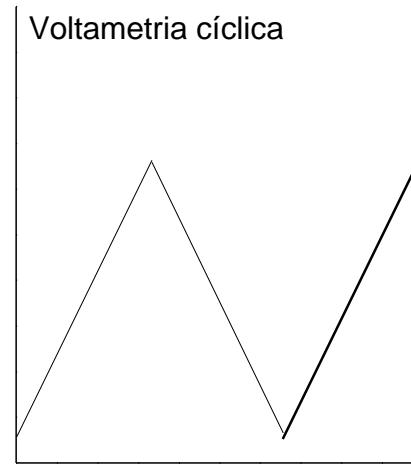
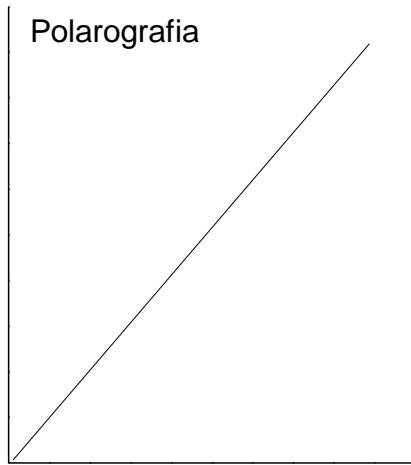
- Quimicamente- pela adição de hidrazina:



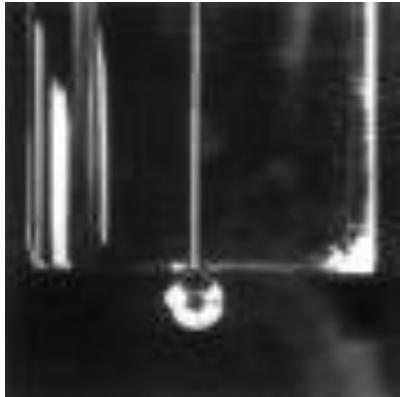
- Saturação com gás inerte (Ar ou N<sub>2</sub>) por no máximo 10 minutos.

# Sinais de potenciais de excitação usados na voltametria

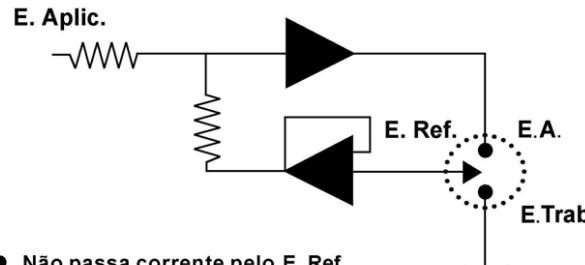
**POTENCIAL**



**TEMPO**

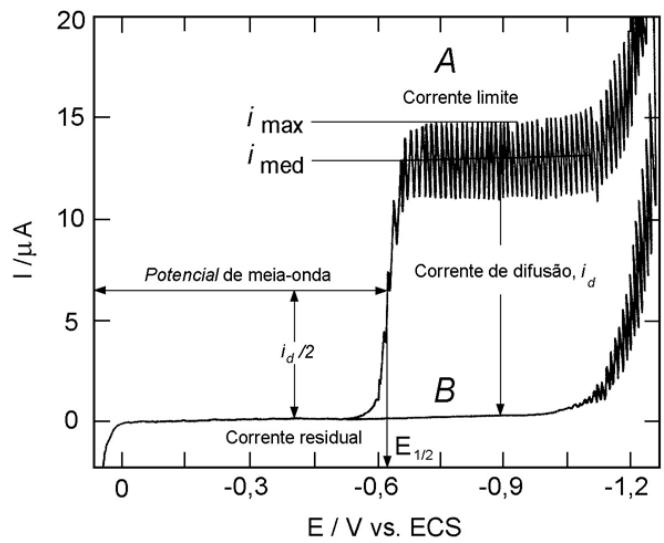
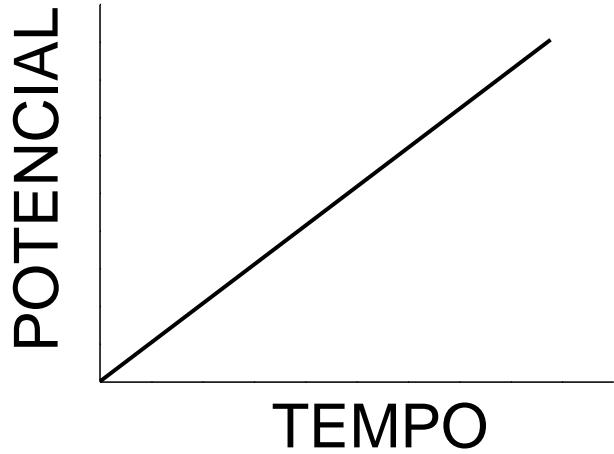


SISTEMA POTENCIOSTÁTICO COM TRÊS ELETRODOS



- 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.

# POLAROGRAFIA



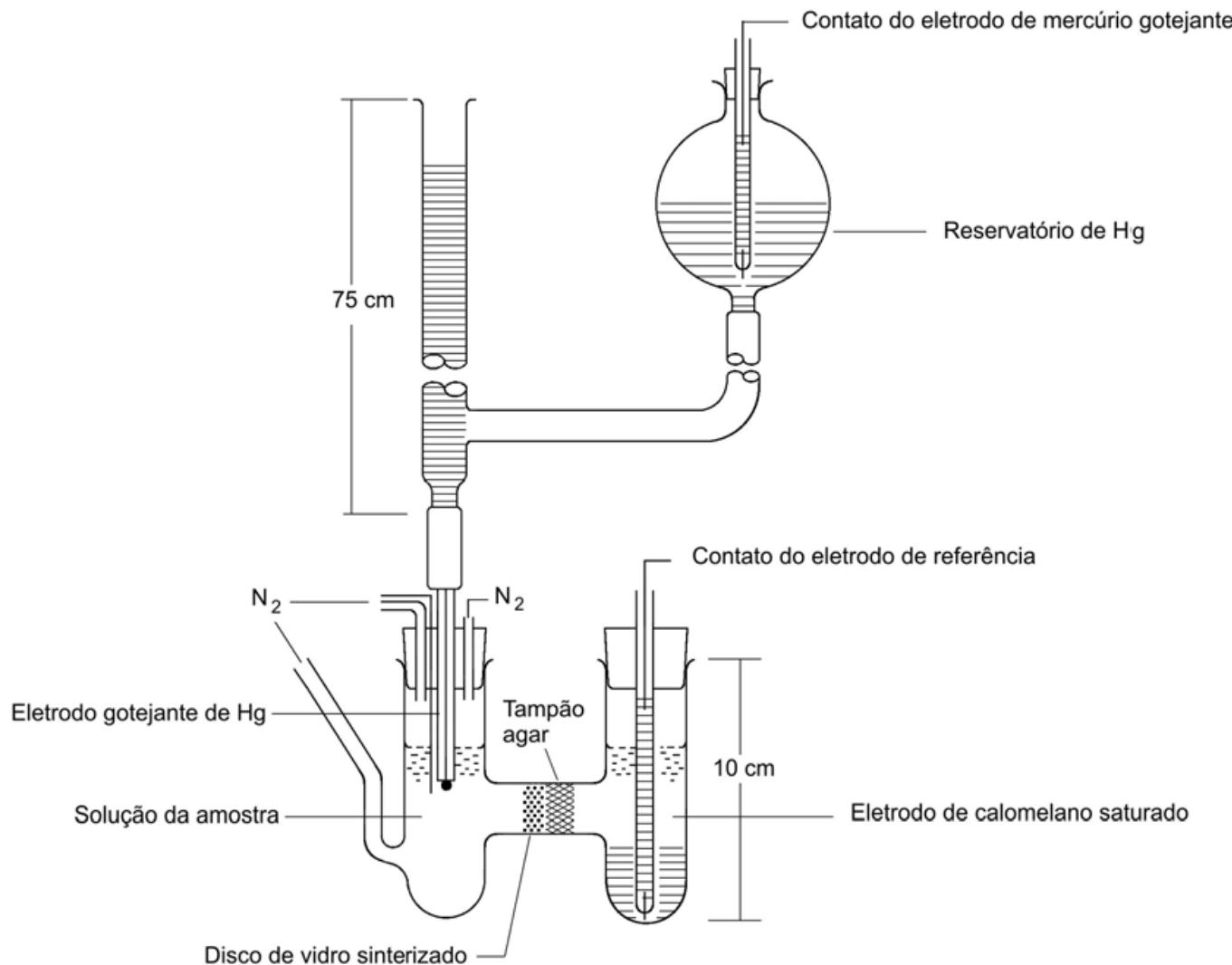
# Histórico

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

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

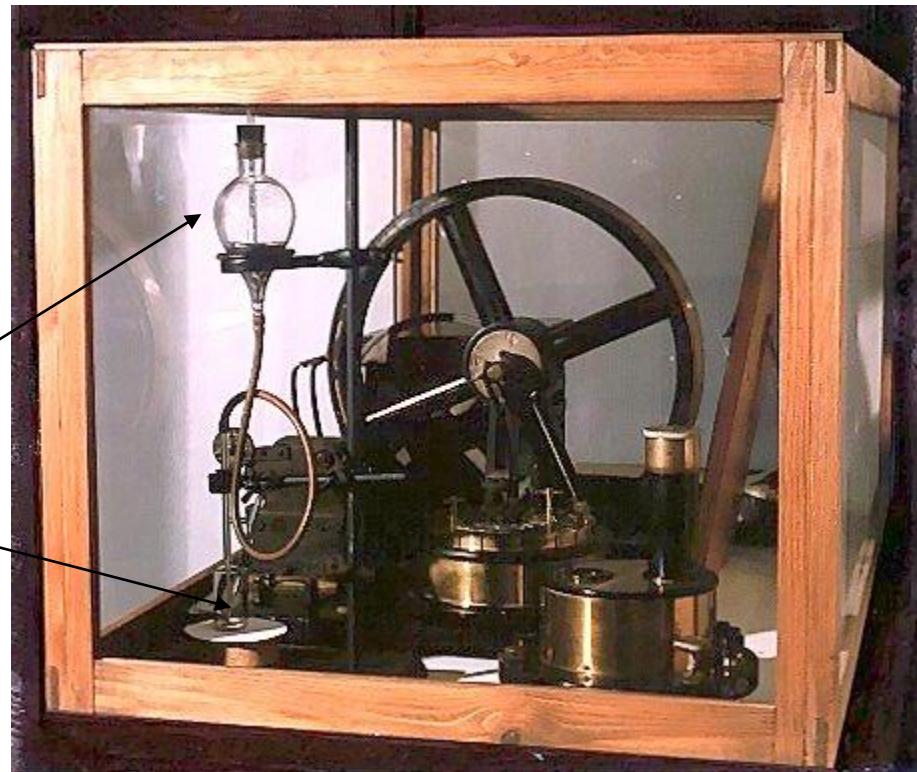
Inicialmente, uma **célula de dois eletrodos** (indicador ou de trabalho e referência) era utilizada. O **potencial era variado linearmente entre o potencial inicial e o final** e a corrente que fluía entre os dois eletrodos era monitorada.

# 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.

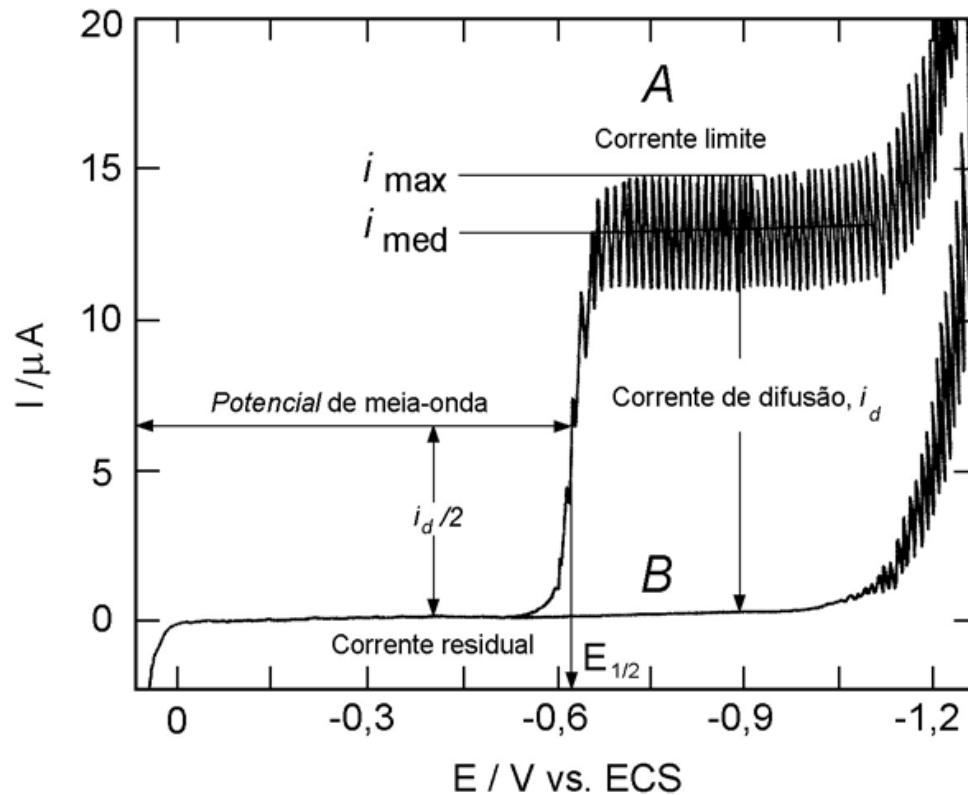
Assim, se no eletrodo de mercúrio estiver sendo **reduzido chumbo**, no eletrodo de referência o mercúrio metálico é **oxidado** a  $\text{Hg}^+$ , que rapidamente será **precipitado** na forma de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Se a reação principal for uma **oxidação**, no eletrodo de referência  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  é que será **reduzido** a  $\text{Hg}^\circ$ .

Nos anos 50/60, surgiram os potencióstatos, 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.

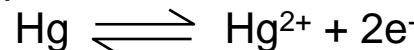
**Medições muito mais precisas e bem mais rápidas podem ser feitas desta maneira.**

# Polarograma



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

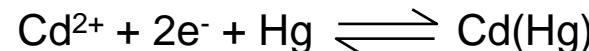
**1. Região onde o potencial é positivo ( $E > 0$ ):** surge uma corrente anódica devido a oxidação do mercúrio do próprio eletrodo de trabalho:



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

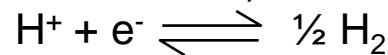
**2. Região entre 0 V e -0,5 V ( $0 \text{ V} > E > -0,5 \text{ V}$ ):** nessa parte do polarograma observa-se apenas a chamada corrente residual, que é decorrente de redução/oxidação de impurezas presentes no eletrólito de suporte ( $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

**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  $\text{Cd}^{2+}$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  (simplificadamente,  $\text{H}^+$ ) do eletrólito de suporte:



Nessa região a polarografia também não pode ser usada, pois a corrente devido ao eletrólito suporte (íons  $\text{H}^+$ , 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 (cm<sup>2</sup>s)

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

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

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

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

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

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

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

### Para a espécie oxidata

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

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

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

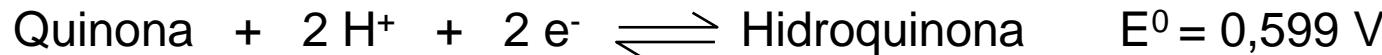
### Para a espécie reduzida

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

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

## 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  $\mu\text{A}$ . 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):

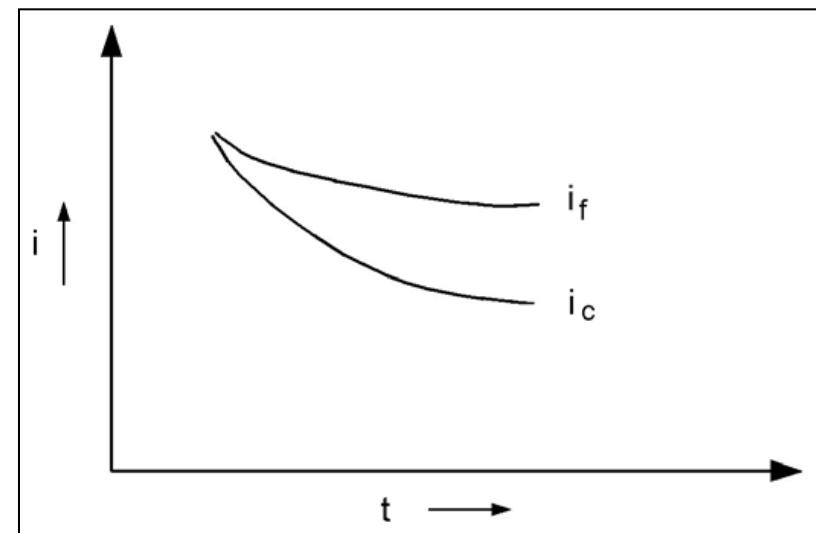
Experimento 1: 15,0 mL amostra + 20,0 mL de KCl + 0,00 mL de  $\text{Cd}^{2+}(2,0 \times 10^{-3}$  mol/L) + 15,0 mL  $\text{H}_2\text{O} = 79,7 \mu\text{A}$  de corrente.

Experimento 2: 15,0 mL amostra + 20,0 mL de KCl + 5,00 mL de  $\text{Cd}^{2+}(2,0 \times 10^{-3}$  mol/L) + 10,0 mL  $\text{H}_2\text{O} = 95,9 \mu\text{A}$  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.

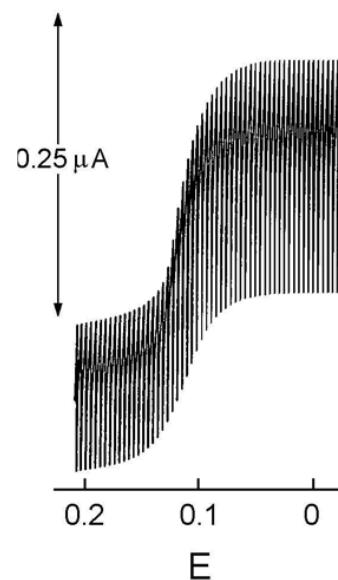
Portanto, a razão para o baixo limite de detecção da polarografia clássica é porque a corrente faradaica, isto é, a corrente devido à reação no eletrodo da substância a ser determinada, fica da mesma ordem ou menor do que a corrente capacitativa quando a sua concentração atinge valores da ordem de  $10^{-4}$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



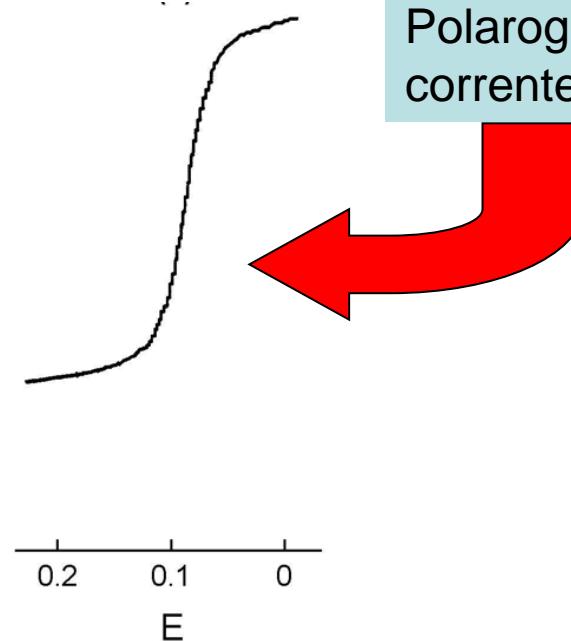
# Polarografia a corrente amostrada (polarografia DC Tast)

- A corrente capacitiva cai mais rapidamente do que a faradaica em função do tempo, fazendo-se a medida nos últimos 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<sup>-1</sup> e melhora um pouco a resolução

Polarografia a corrente constante



Polarografia a corrente amostrada

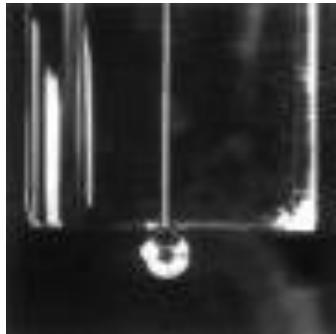


Com o advento dos potenciosztatos, novas técnicas puderam ser implementadas.

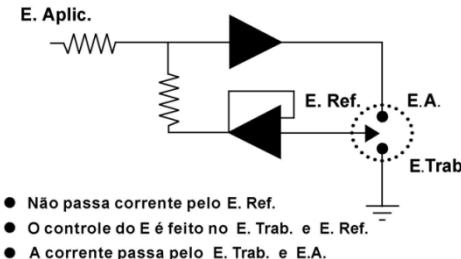
As técnicas de pulso e o desenvolvimento de eletrodos com destacamento sincronizado de gotas e de eletrodos de gota estática permitiram minimizar a contribuição da corrente capacitiva.

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

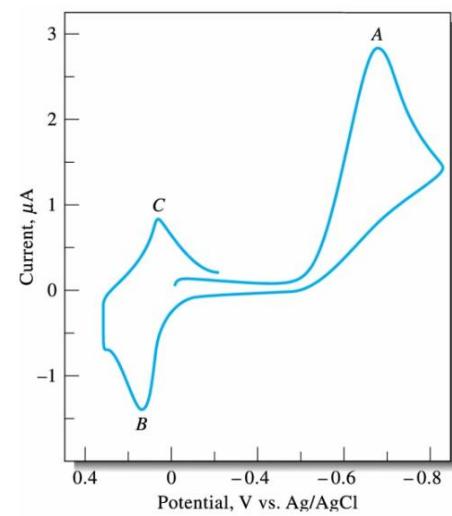
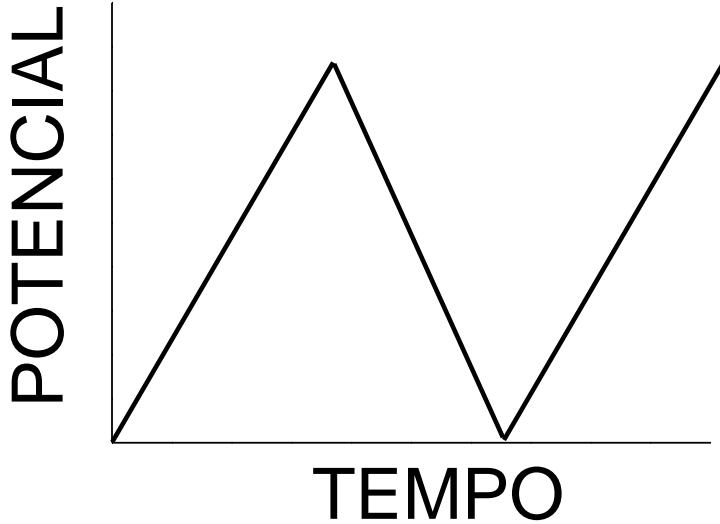
- Permitir a especiação de elementos
- Quantificar múltiplos elementos num experimento



SISTEMA POTENCIOSTÁTICO COM TRÊS ELETRODOS

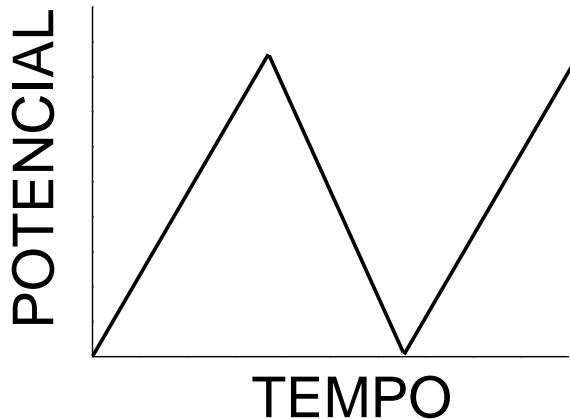


# VOLTAMETRIA CÍCLICA



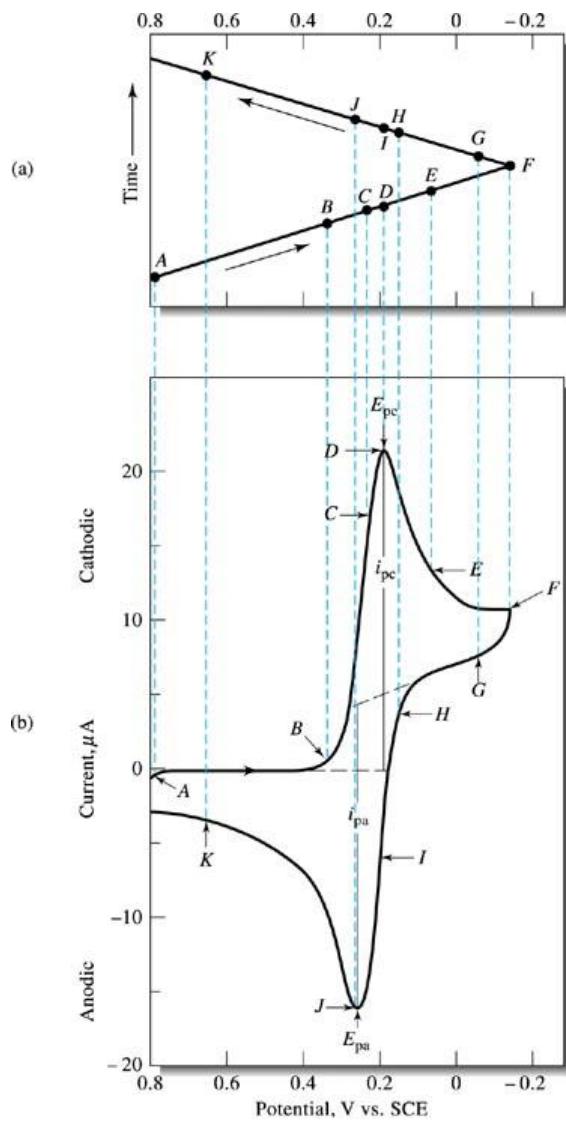
# Voltametria cíclica

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).

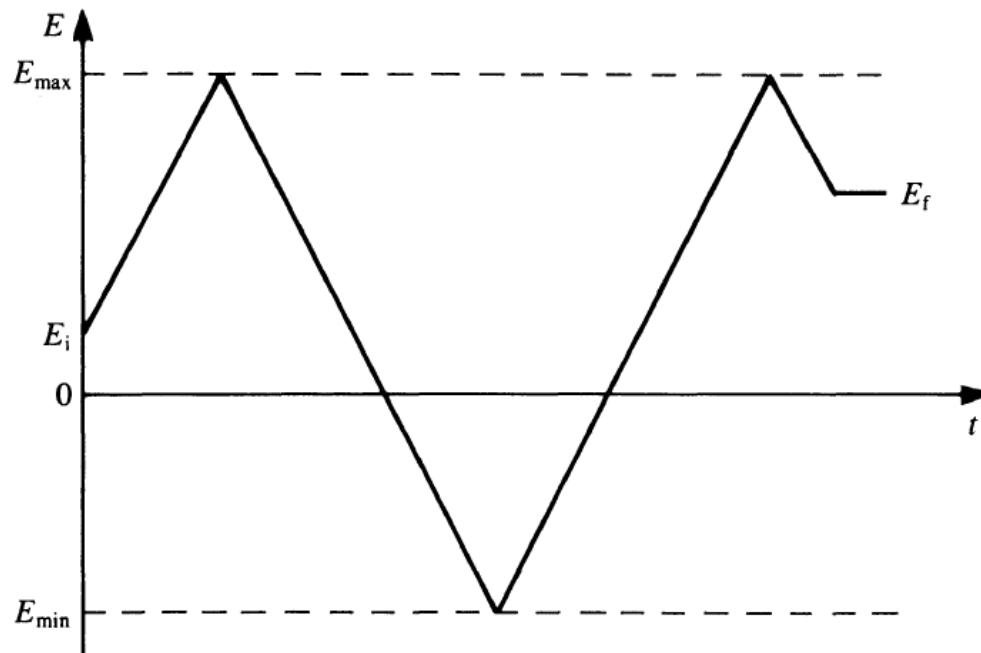
# Voltamograma cíclico



- 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



$$\begin{aligned}
 I &= I_f + I_c \\
 I_f &\propto v^{1/2} \\
 I_c &\propto v
 \end{aligned}$$

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

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

Onde;

n é o número de elétrons envolvidos na semi-reação

A é a área do eletrodo (m<sup>2</sup>)

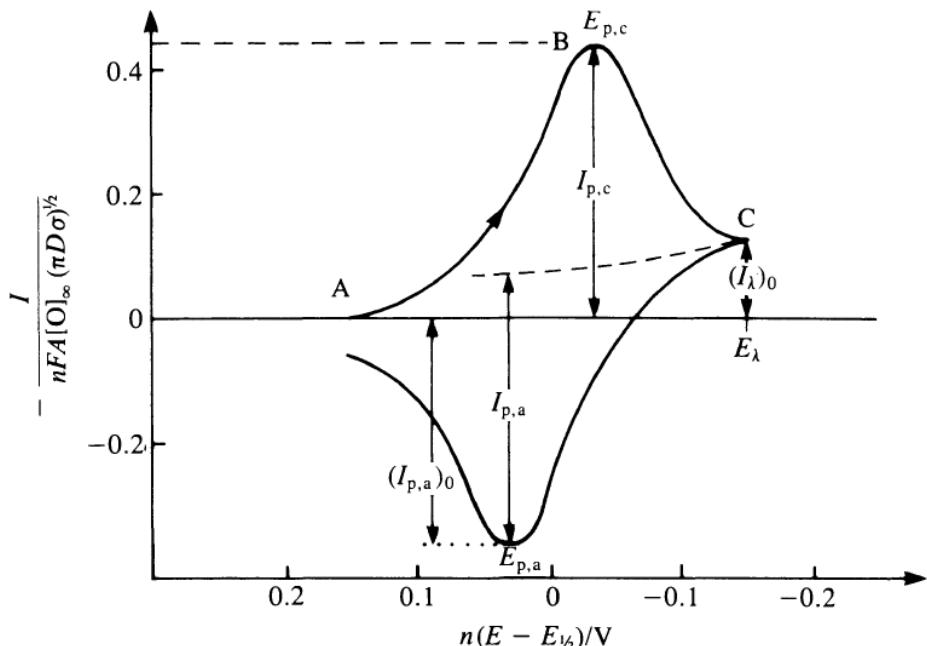
C é a concentração (mol/L)

D é o coeficiente de difusão (m<sup>2</sup>/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.

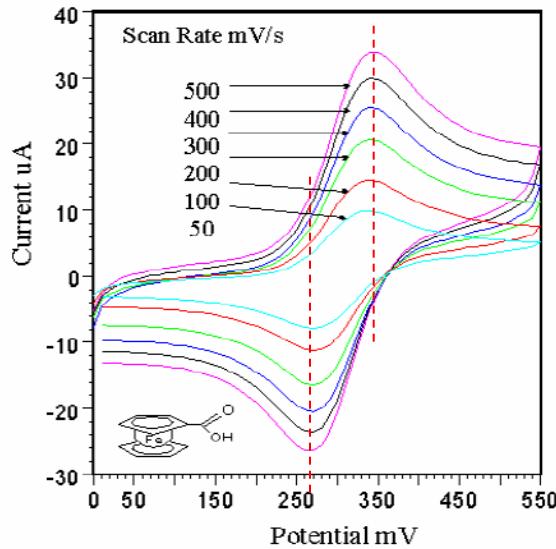
# Processos reversíveis



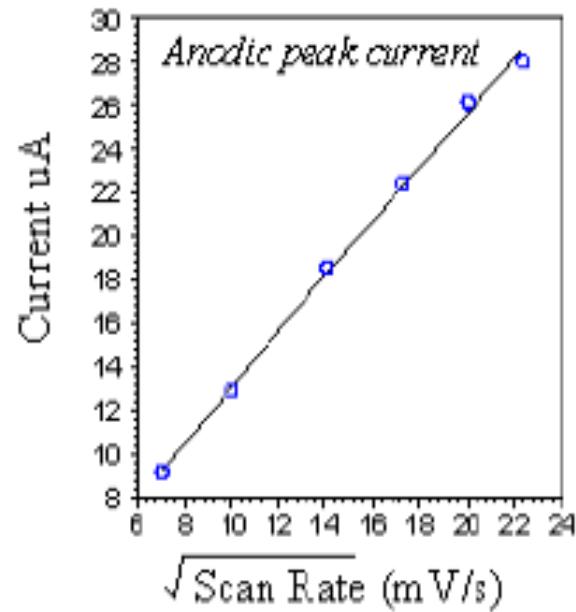
Sistemas cujo processo redox seguem exatamente as condições previstas pela equação de Nernst, apresentam voltamogramas cujas características podem ser verificadas por:

- A 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);
- O potencial de pico independe da velocidade de varredura;
- A corrente de pico cresce linearmente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura;
- 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.

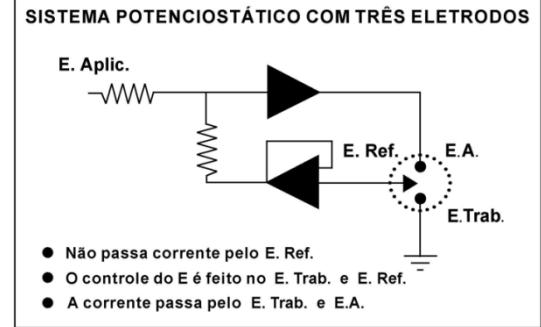
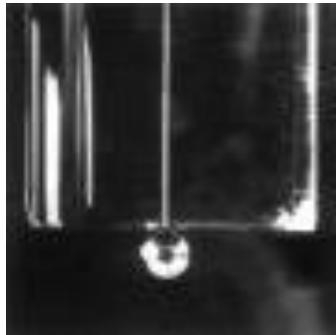
# Aplicações

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

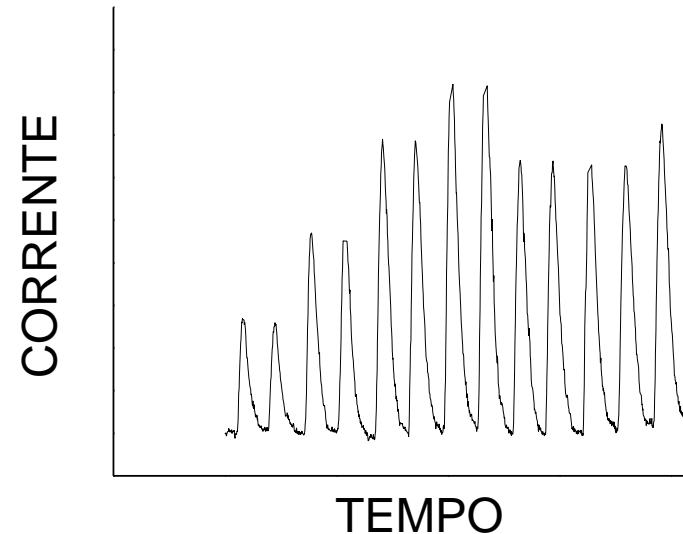
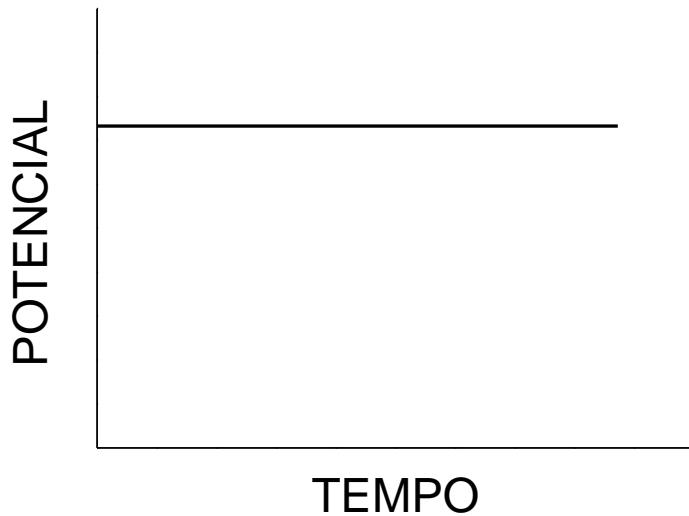
A voltametria cíclica é uma ferramenta muito favorável para estudos exploratórios.

## 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.

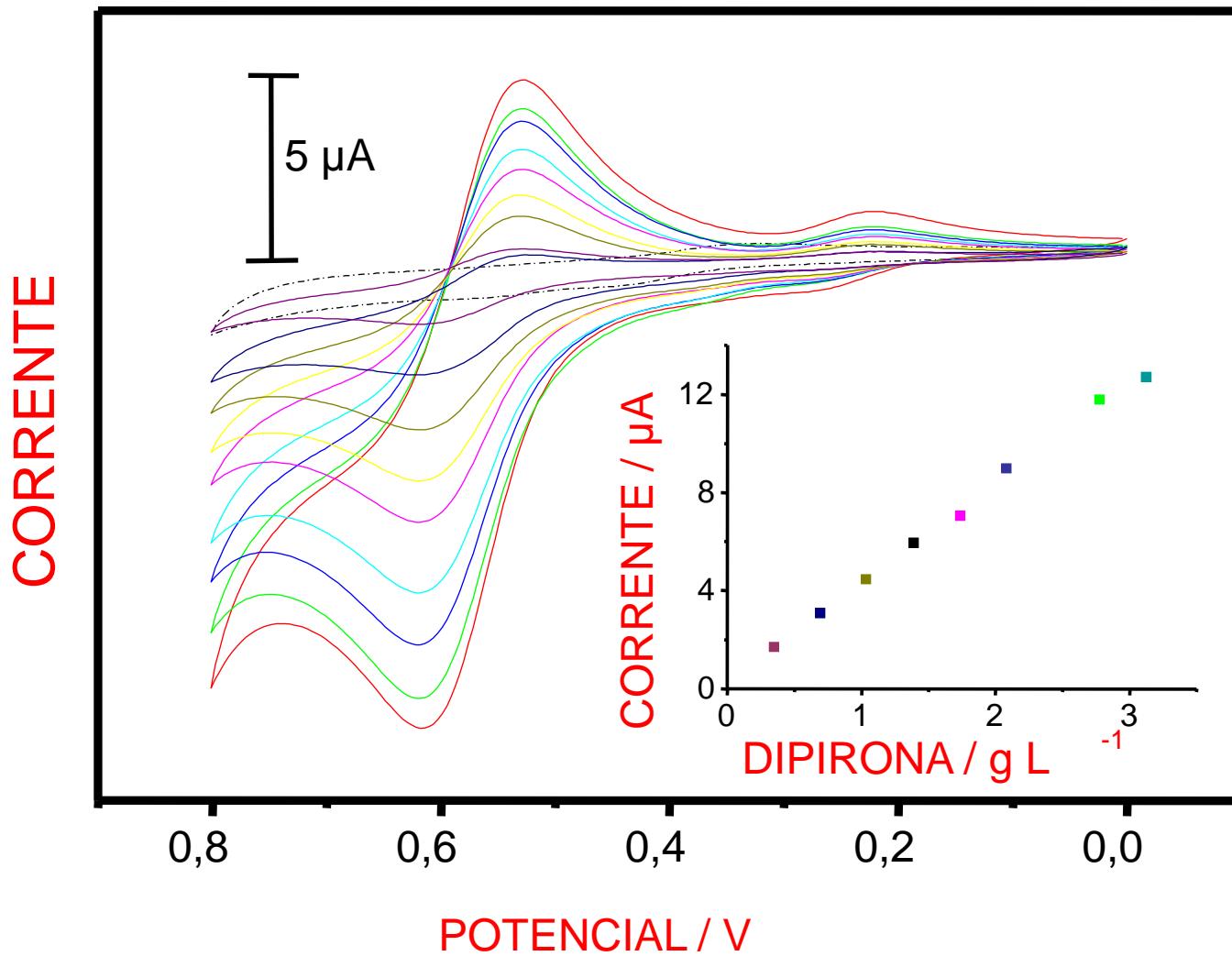


# AMPEROMETRIA

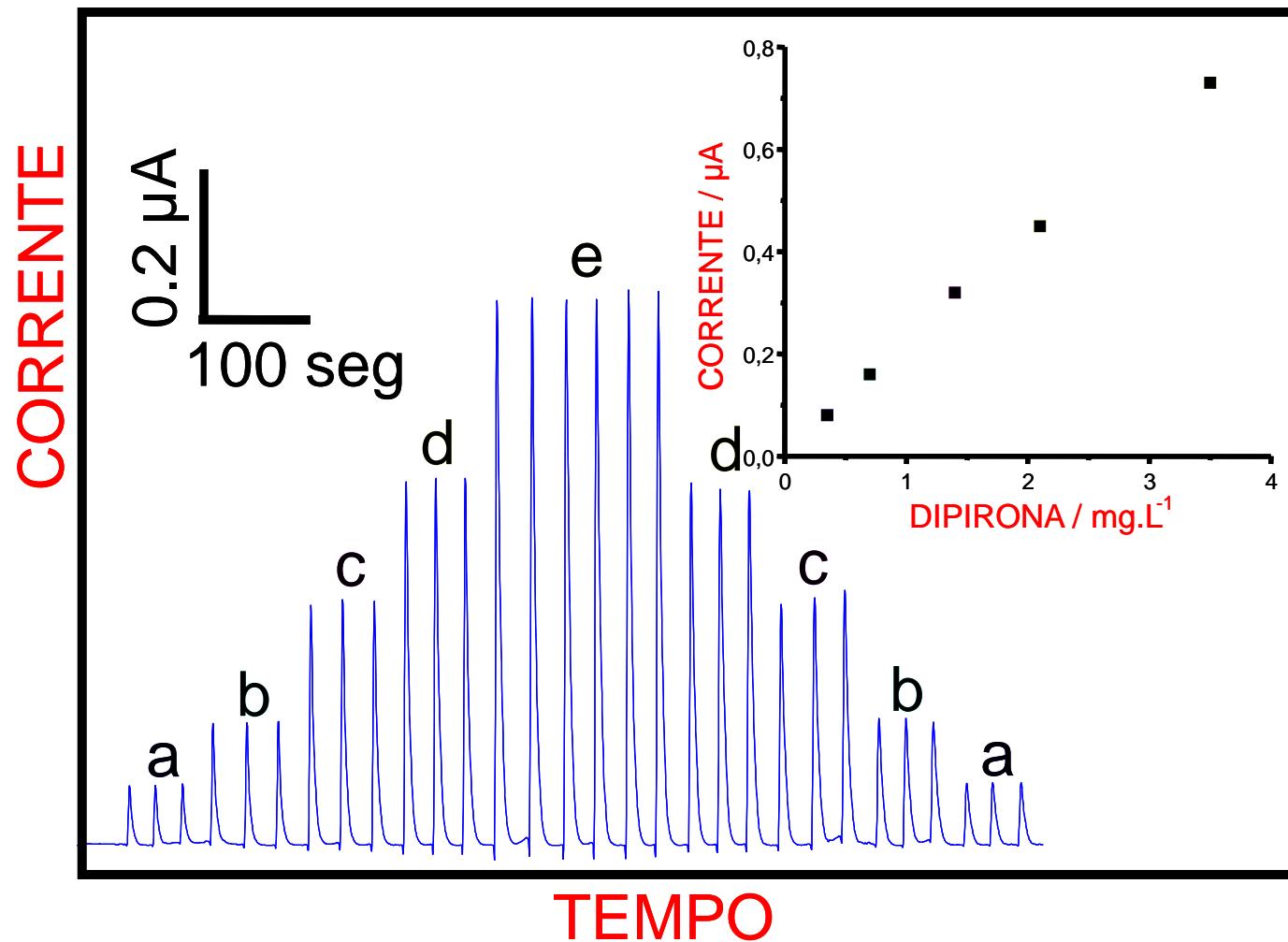


# Amperometria - Voltametria hidrodinâmica

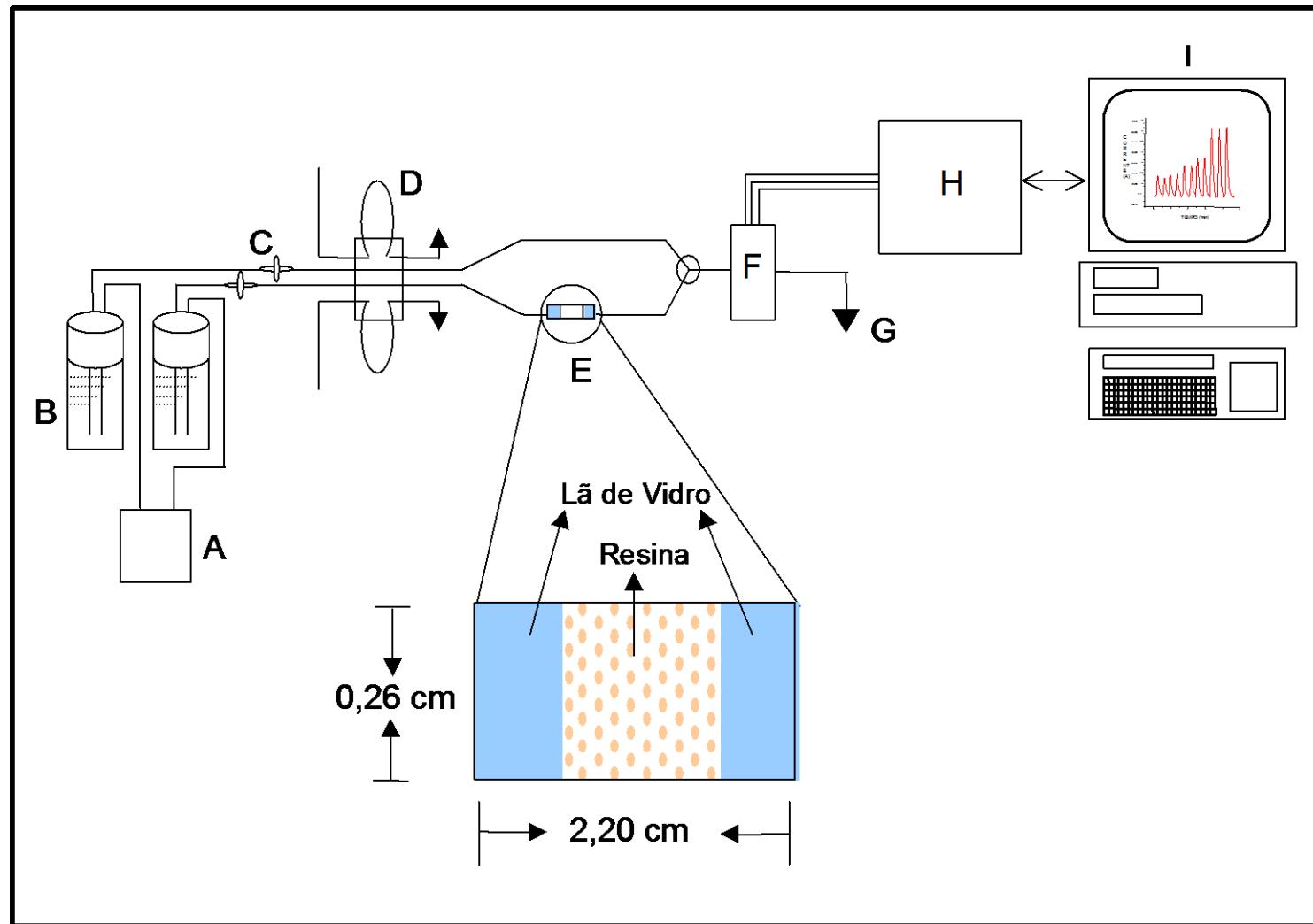
- A amperometria refere-se à medição da corrente ao ser aplicado um potencial constante; nestas circunstâncias, a grandeza da corrente elétrica é determinada pela concentração da espécie analisada.
- Estas medições podem ser usadas para o acompanhamento da variação da concentração de um dado analito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



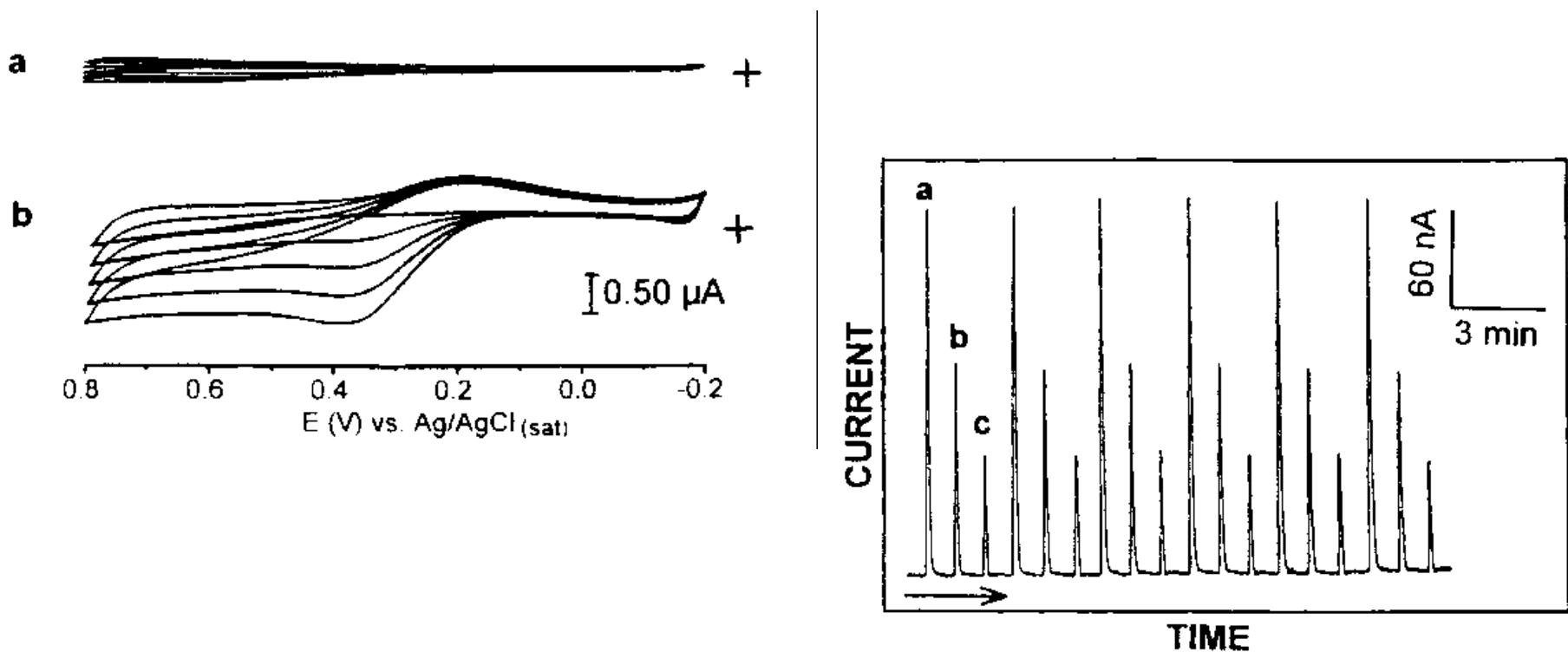
# CURVA ANALÍTICA PARA A DIPIRONA



# SISTEMA FIA

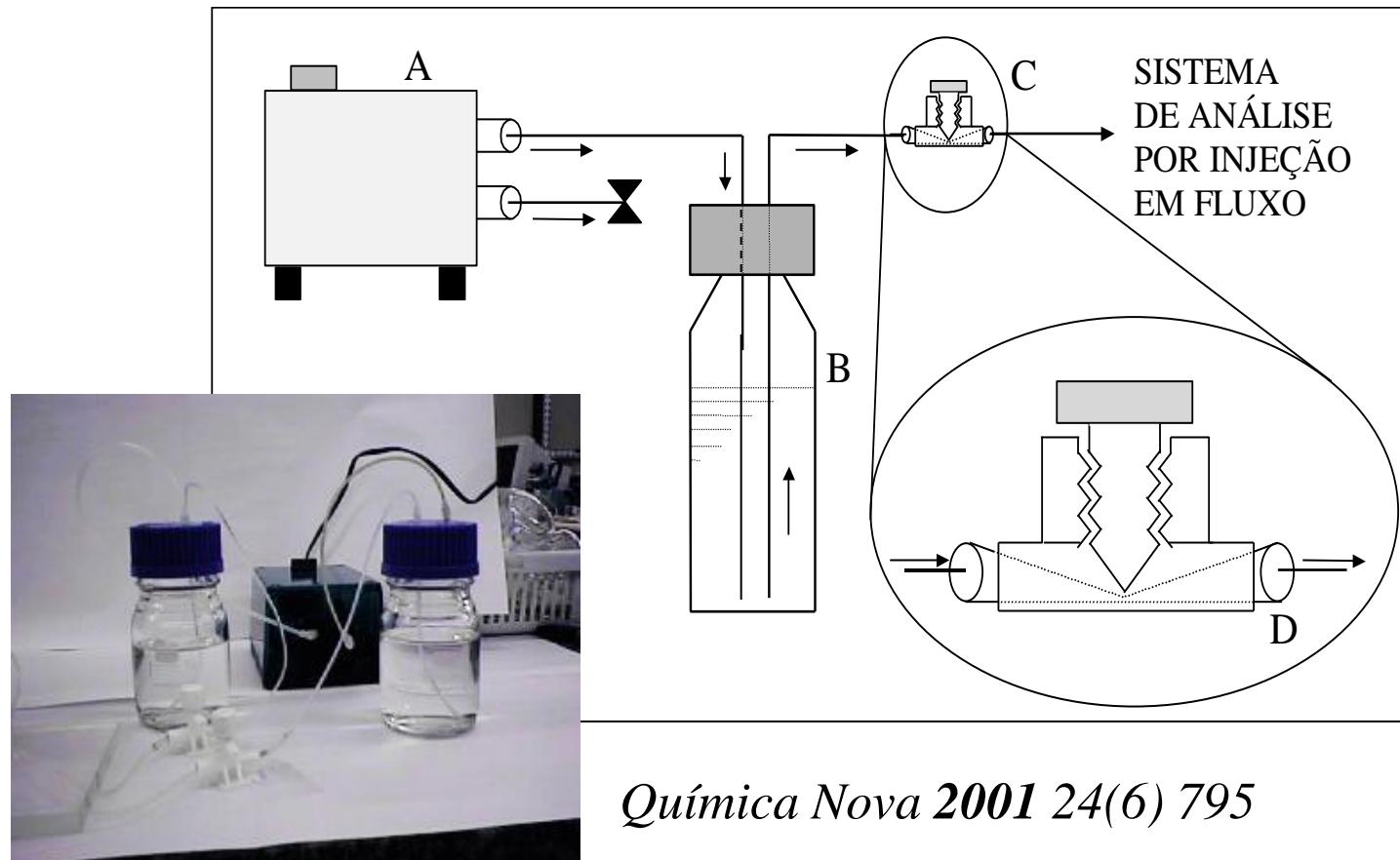


# ANÁLISE AMPEROMÉTRICA DE ÁCIDO ASCÓRBICO EM CERVEJAS

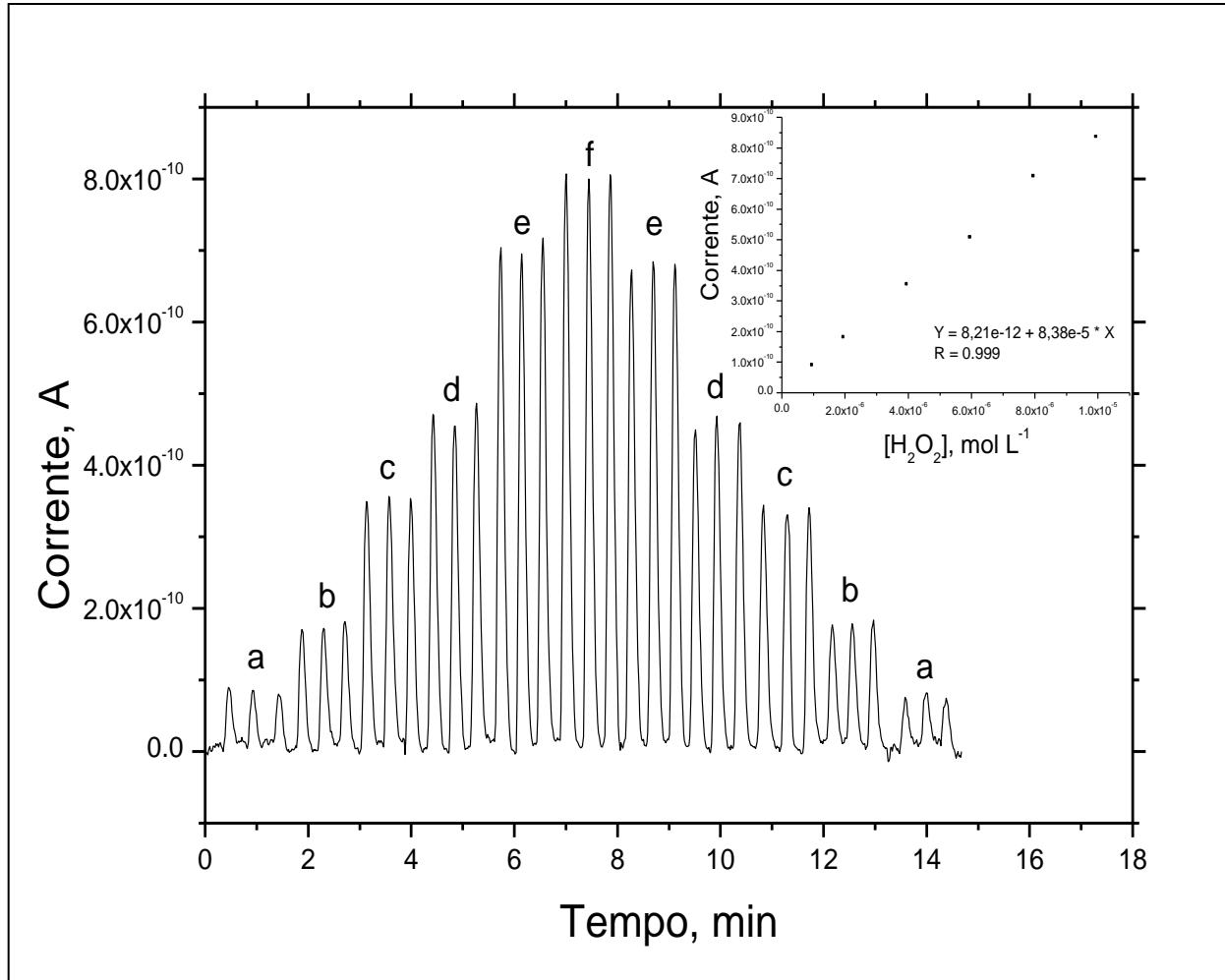


- a – 1,00 mL de amostra + 1,68 mg  $\text{L}^{-1}$  de solução padrão de AA  
b - 1,00 mL de amostra  
c - 1,00 mL de amostra + 1g de *Cucumis sativus*

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



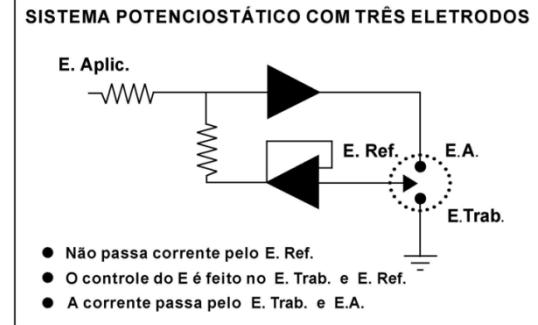
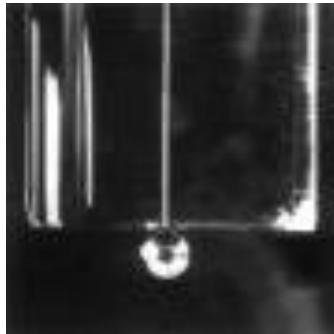
# CURVA ANALÍTICA PARA O $\text{H}_2\text{O}_2$



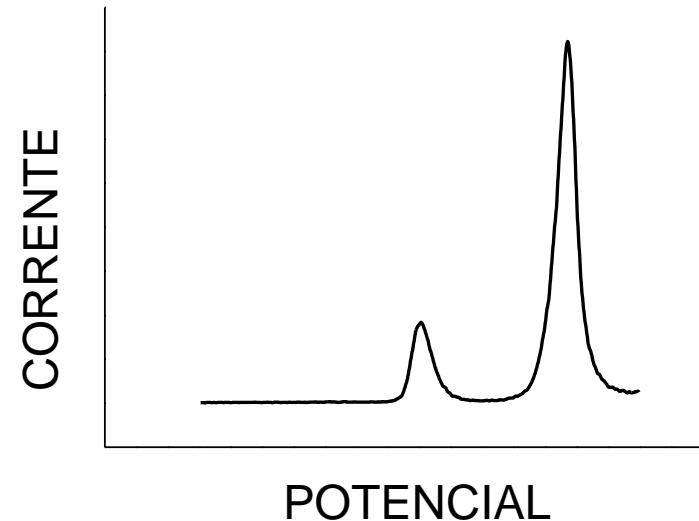
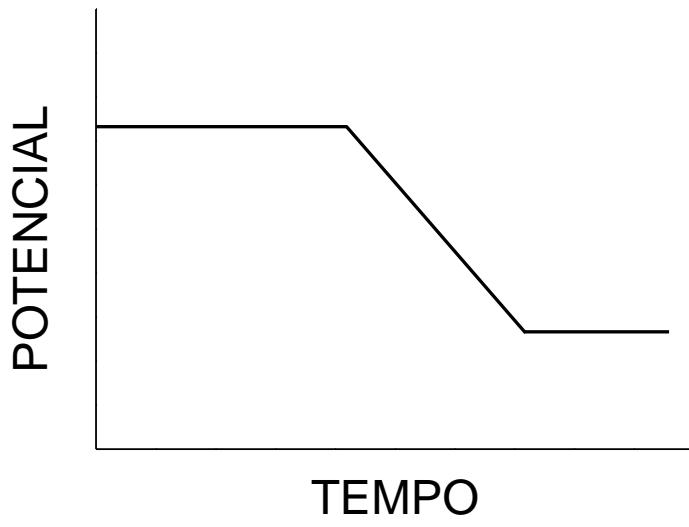
$\text{H}_2\text{O}_2$   
μeletrodo de Au + Pt  
(a)  $1 \times 10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$   
(b)  $2 \times 10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$   
(c)  $4 \times 10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$   
(d)  $6 \times 10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$   
(e)  $8 \times 10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$   
(f)  $10 \times 10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$   
Vazão =  $2 \text{ mL min}^{-1}$   
 $\text{V}_{\text{amostra}} = 150 \mu\text{L}$   
 $E = + 0,60 \text{ V vs Ag/AgCl}$   
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  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) nas quais as titulações com indicador visual, ou as titulações potenciométricas, não proporcionam resultados exatos.



# VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO



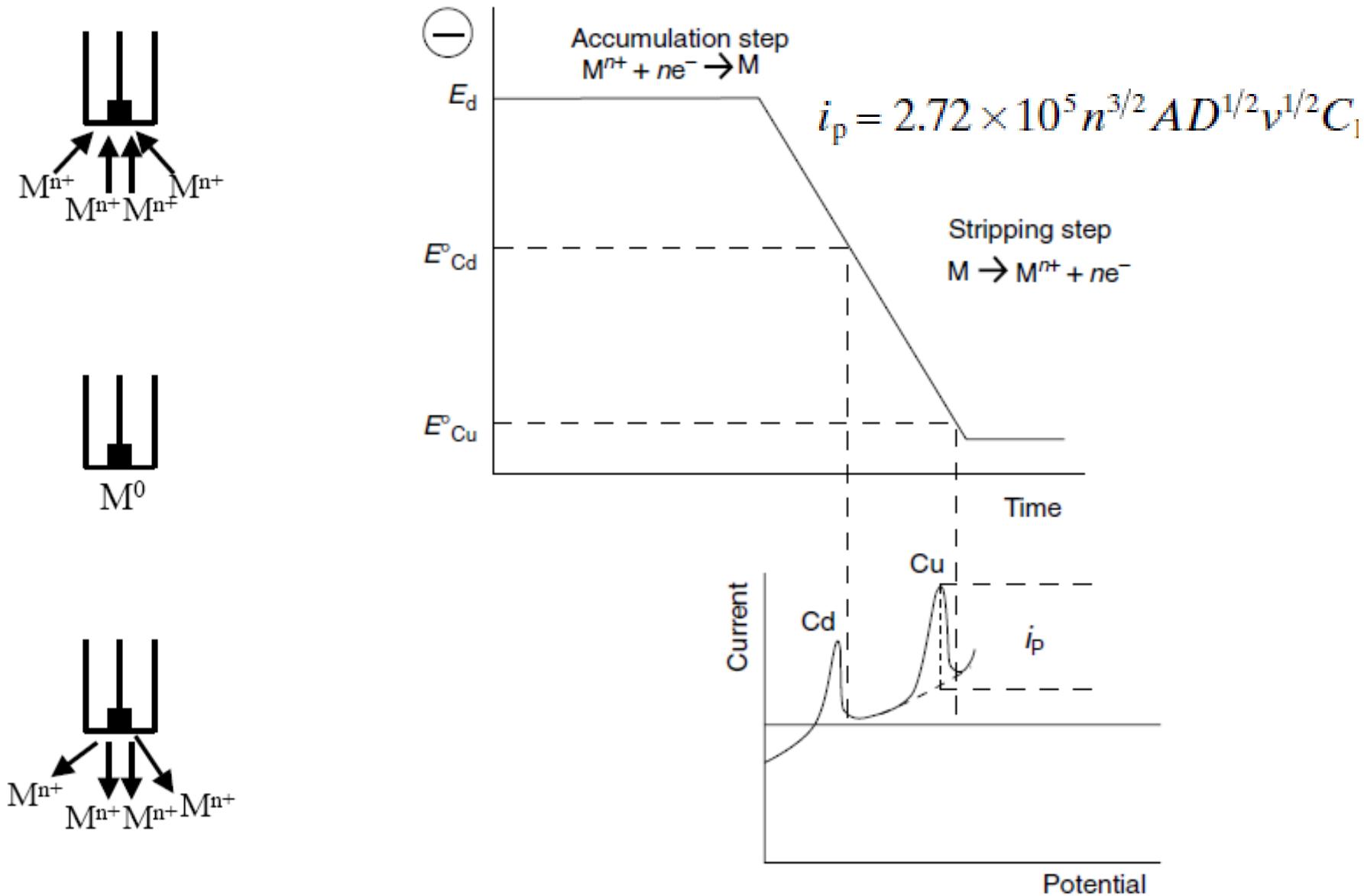
# Pré-concentração

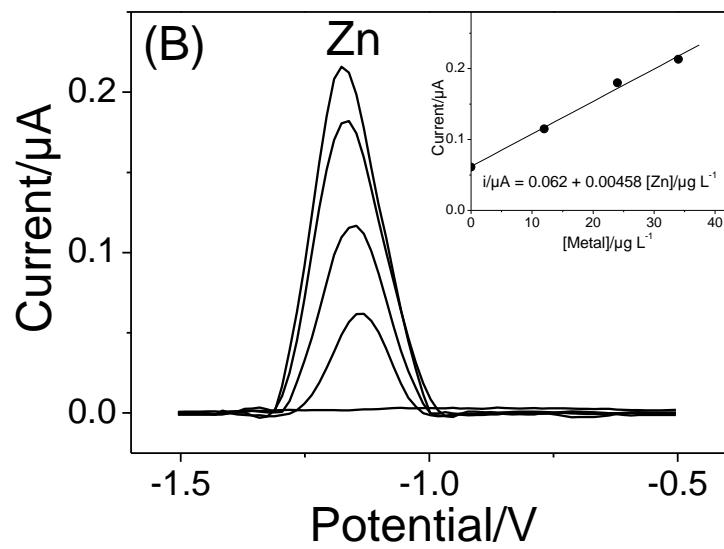
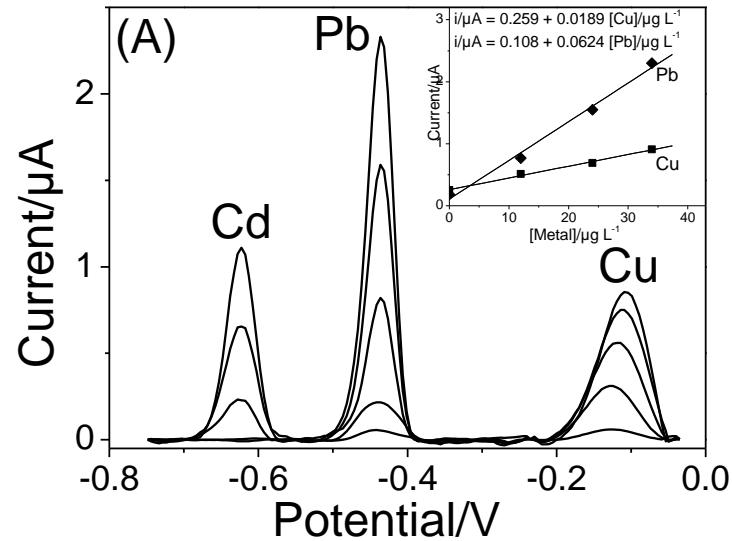
Os novos eletrodos de mercúrio de gota pendente permitiram que se passasse a explorar longos períodos de “coleta” do analito de interesse, denominada de **etapa de pré-concentração**.

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

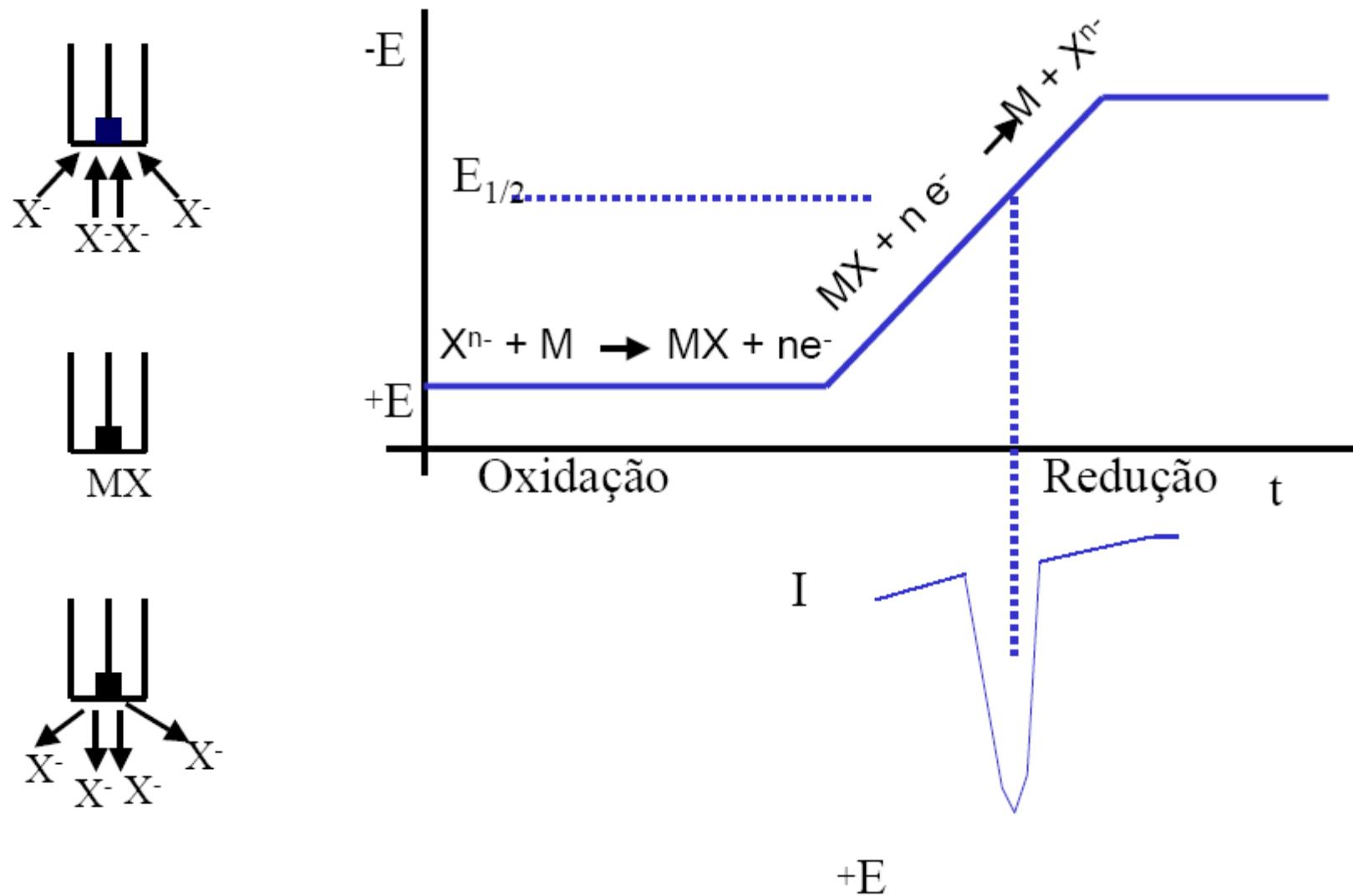
Isto possibilitou que se alcançassem limites ainda menores de concentração.

# “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  $\text{HgX}$ , dentre os quais cloreto, brometo, iodeto, sulfeto...

Em suma, pouco mais de duas dezenas de metais e espécies que formam sais insolúveis com  $\text{Hg}^+$  ou  $\text{Hg}^{2+}$  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