Técnicas Voltamétricas

Lucio Angnes - 2019

- TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

- Grupo de técnicas analíticas nas quais apenas uma parcela extremamente pequena do analito é oxidado ou reduzido eletroliticamente.

- Nestas técnicas, informações sobre analitos de interesse são produzidas a partir de medidas de corrente em função do potencial aplicado, sob condições de polarização de um eletrodo de trabalho (também denominado eletrodo indicador).

Para favorecer a polarização do eletrodo de trabalho, este deve ter dimensões reduzidas, com no máximo alguns milímetros quadrados, não sendo raros os microeletrodos, e mesmo eletrodos com áreas na faixa de nanometros quadrados (nanoeletrodos) podem ser utilizados.

O potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é determinada por um eletrodo de referência, de potencial muito bem conhecido e estável (Ag/AgCl e Hg/Hg_2Cl_2 são os eletrodos mais usados).

- **É importante destacar as diferenças entre os métodos voltamétricos com os métodos vistos anteriormente:**

- Métodos voltamétricos são baseados em medidas de corrente geradas em células voltamétricas sob condições de polarização completa por concentração, com baixo consumo do analito.

- Contrariamente em medidas potenciométricas, as correntes se aproximam de zero e não ocorre polarização, nem consumo de analitos.

- Já nas medidas coulométricas, a polarização tende a zero e o consumo do analito é virtualmente 100%.

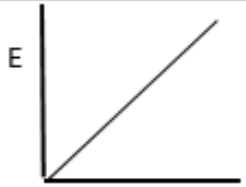
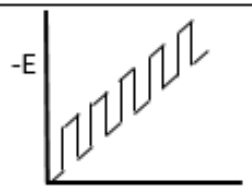
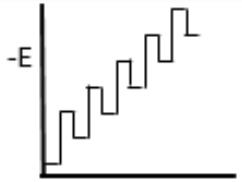
Diferenças entre as diferentes técnicas

Técnica	Polarização de eletrodo	Consumo de analito
Voltametria	Sim	Muito Pequeno
Potenciometria	Não	Virtualmente zero (fluxos de corrente abaixo de fA/s)
Coulometria	Virtualmente não (os eletrodos têm áreas similares, a solução é agitada)	100%

- MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS

- Existem diversas técnicas que se baseiam na aplicação de um programa de potencial aos eletrodos e medição da corrente faradaica que resulta neste processo, com destaque para:

- Polarografia (1922)
- Polarografia/voltametria de pulso normal (~1960)
- Polarografia/voltametria de pulso diferencial (~1970)
- Voltametria de redissolução (~1980)
- Voltametria de onda quadrada (~1980)
- Voltametria cíclica (~1960)

Técnica	Forma da onda	Tipo de Voltametria
(a) Varredura Linear		Polarografia e Voltametria de varredura linear
(b) Pulso Diferencial		Polarografia de pulso diferencial
(c) Onda Quadrada		Voltametria de onda quadrada
(d) Voltametria Cíclica		Voltametria cíclica

POLAROGRAFIA

A polarografia se enquadra dentro da voltametria.

(Koltoff e Laitinen)

Em 1922, Jaromir Heyrowsky (Nobel 1959) apresentou pela primeira vez a polarografia.

Utiliza um eletrodo de mercúrio gotejante, cuja principal vantagem é a constante renovação de sua superfície.

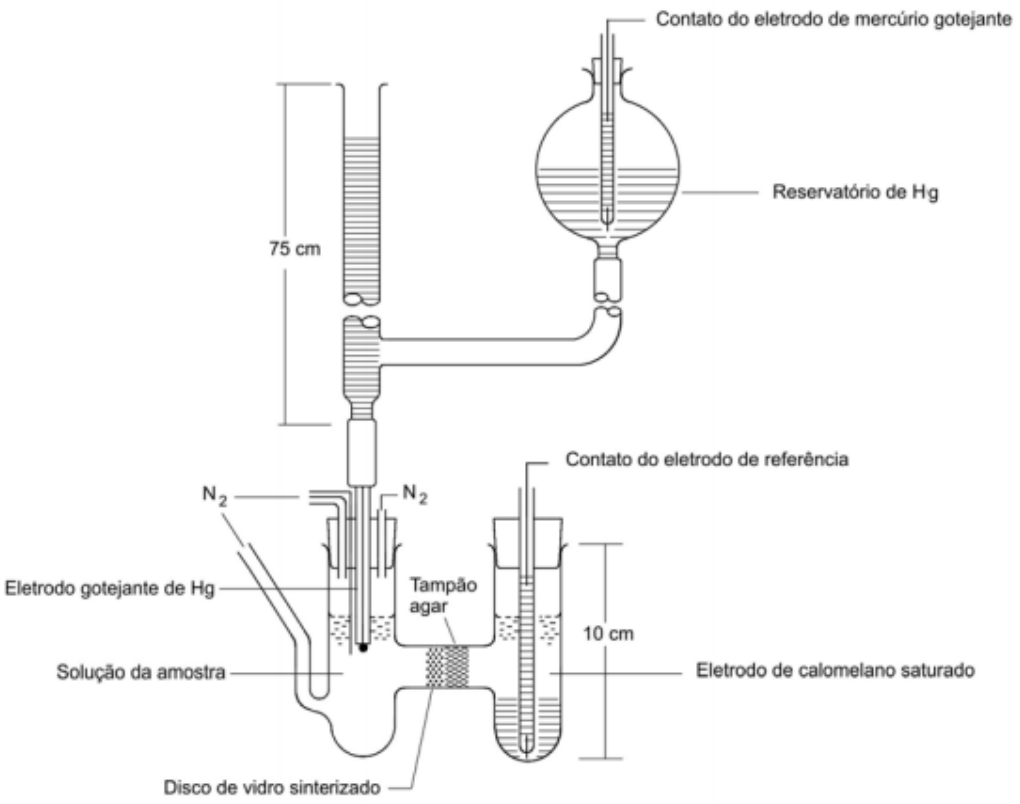
Heyrowsky utilizou uma célula de dois eletrodos:

- Um eletrodo de trabalho (indicador) constituído por um micro-eletrodo de mercúrio gotejante.

- Um eletrodo de referência (contra-eletrodo) de área grande, pelo qual fluía corrente.

O potencial era variado linearmente entre o potencial inicial e o final e a corrente que fluía entre os dois eletrodos era monitorada.

Eletrodo gotejante de mercúrio + célula polarográfica



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 (calomelano).

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

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 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^+
- Especiação simultânea de múltiplos metais

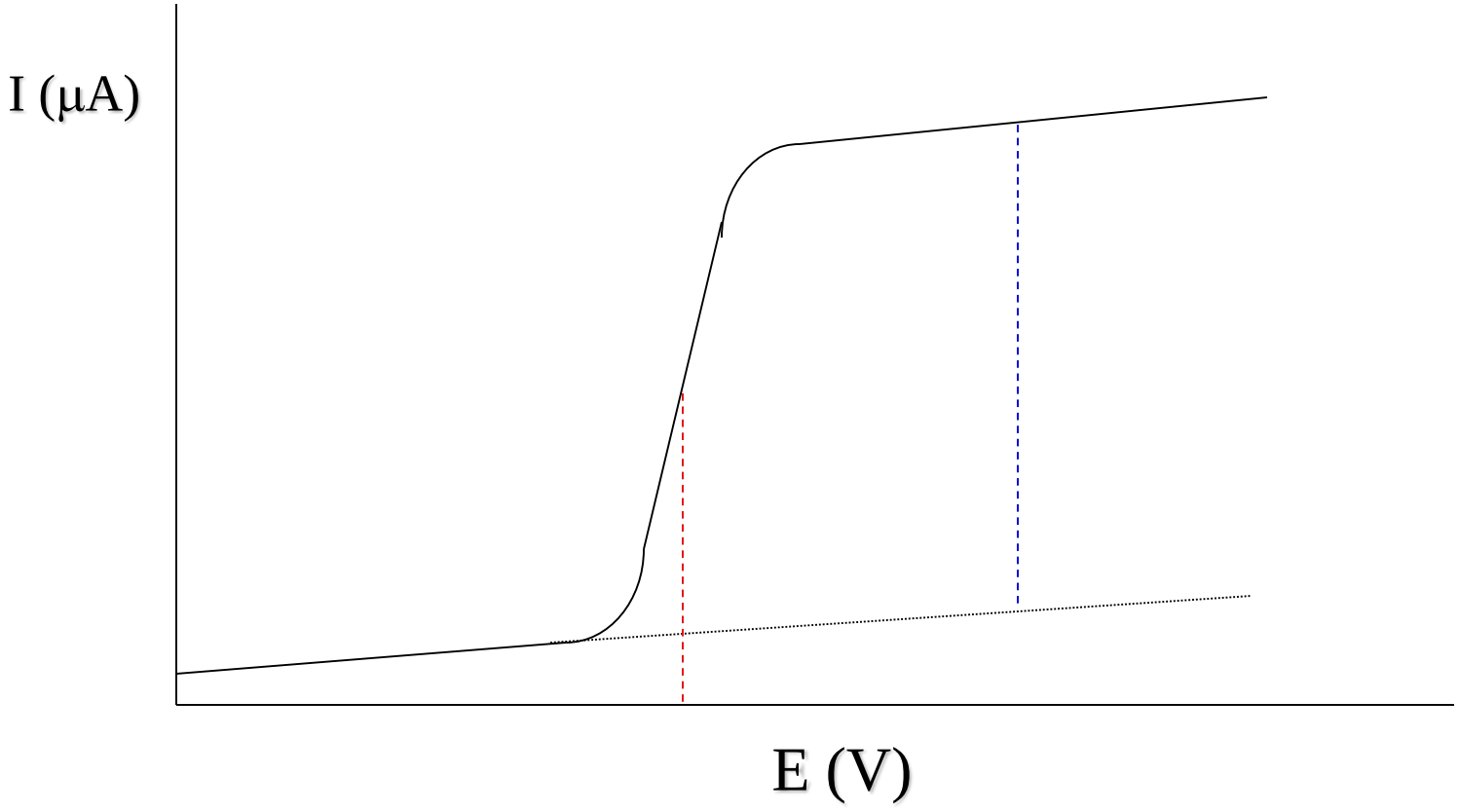
Desvantagens:

- O metal é tóxico
- A faixa de trabalho na região anódica é estreita

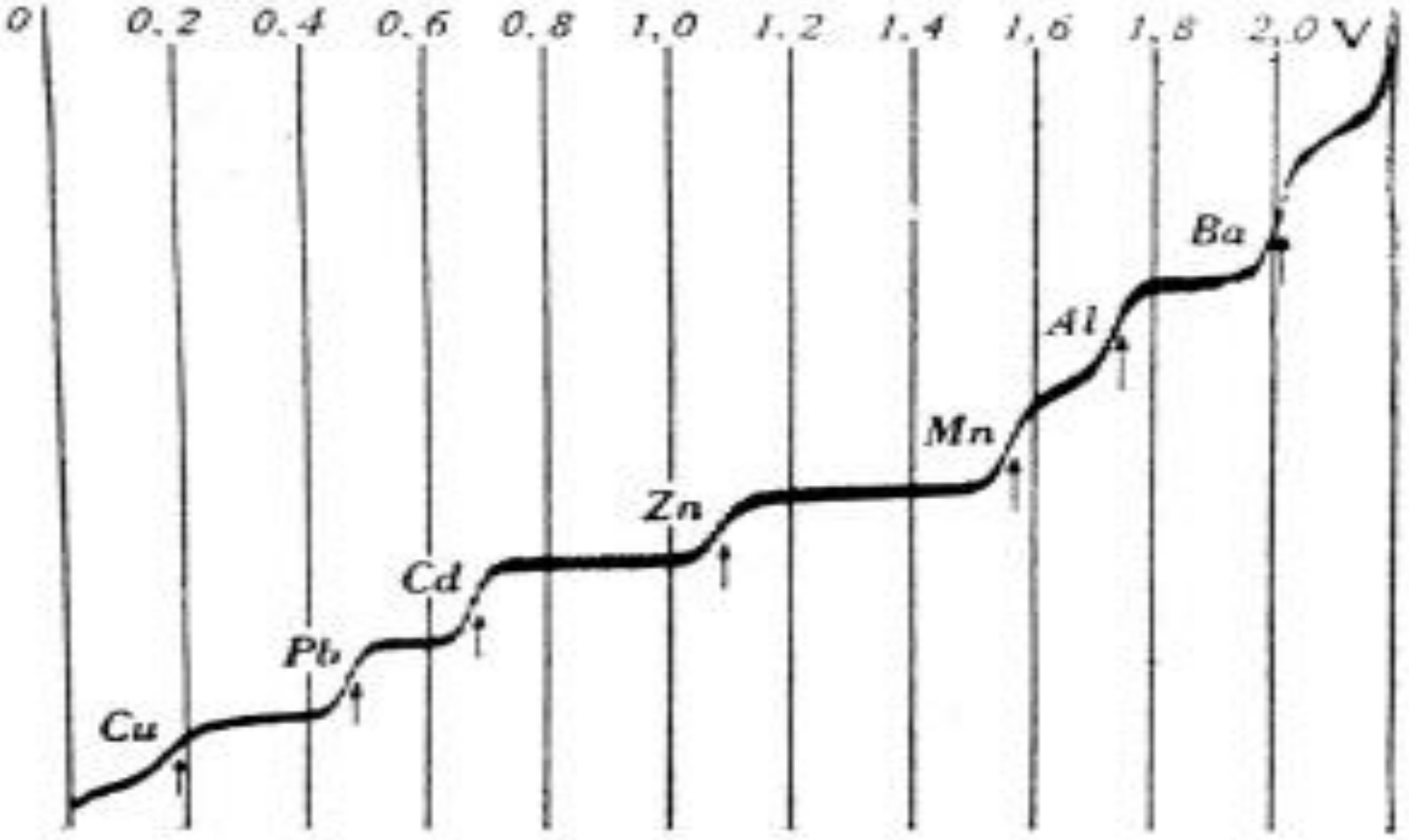
•Polarograma:

Informação qualitativa

Informação quantitativa

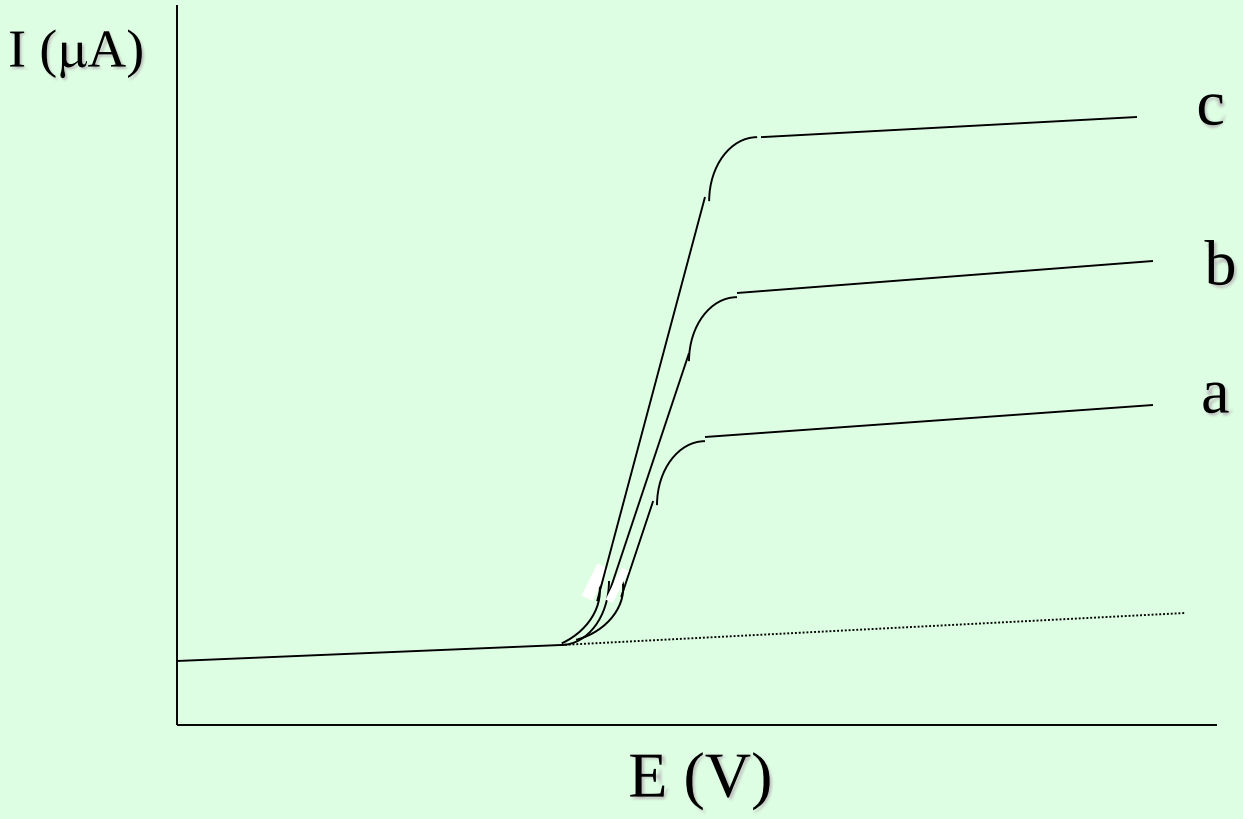


Mistura de 7 metais



Nota: A janela de potenciais é de 0 a -2,0 V e não 0 a 2,0 V.

- Adições do mesmo analito sobre microeletrodos



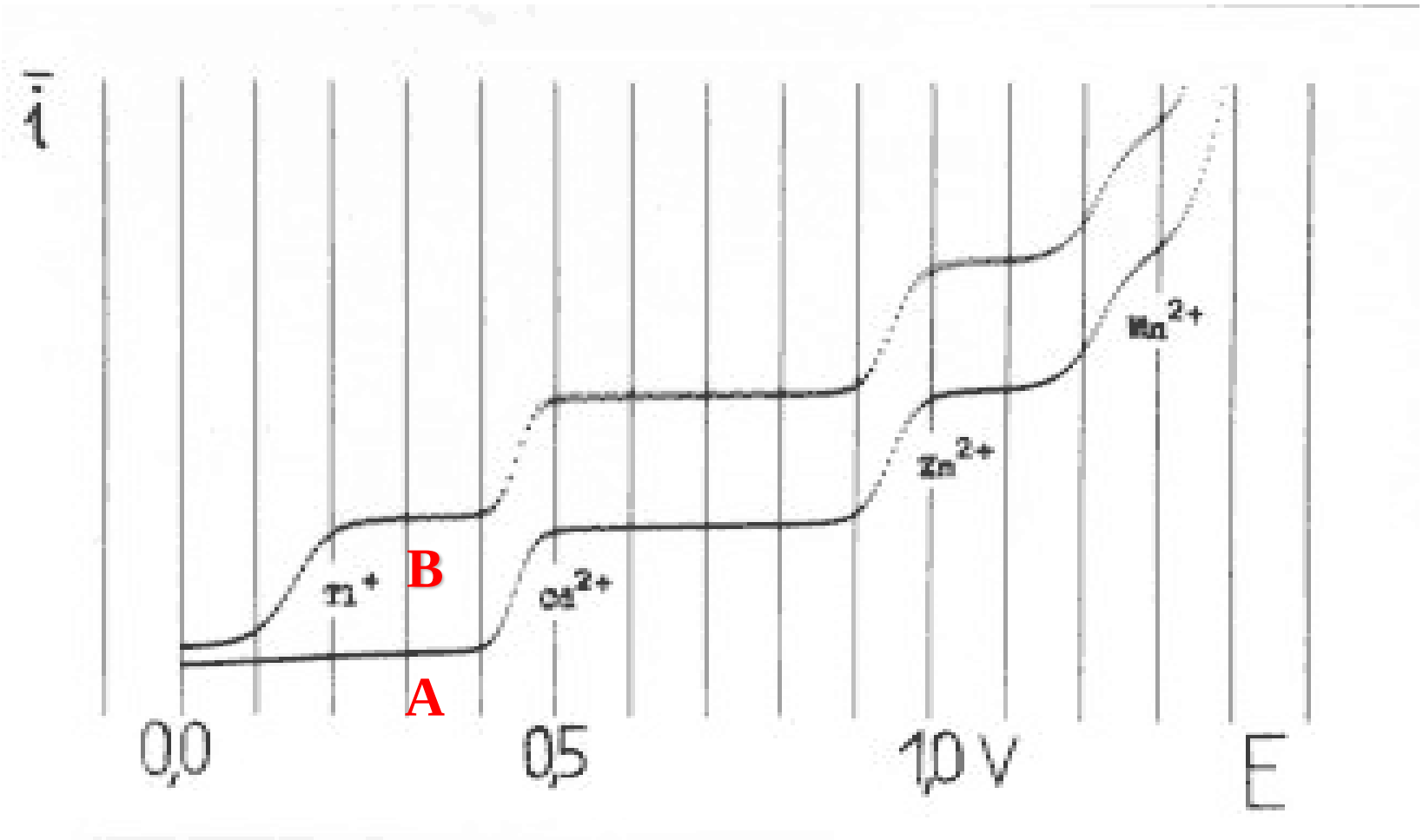
- A polarografia em particular e a voltametria igualmente também tem “características aditivas”, isto é, vantagem de permitir a soma de sinais.

- No exemplo que segue, o voltamograma “A” corresponde a uma mistura de cádmio, zinco e manganês.

- A esta solução foi adicionado tálio, metal reduzido em potencial mais baixo que os demais metais.

- O voltamograma resultante mostra que os sinais se somam.

A:Polarogramas de Cd^{2+}, Zn^{2+} e Mn^{2+} - B: Adição de Tl^{+}



Nota: Os potenciais correspondem a 0,0 V, -0,5 V e -1,0 V

A princípio, a corrente registrada em um simples polarograma, é a soma de diversas componentes:

a) Corrente residual

b) Corrente de migração

c) Corrente de difusão

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

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

Onde:

607: inclui o Faraday, densidade Hg e outros fatores

n = Número de elétrons envolvidos no processo

D = Coeficiente de difusão da esp. reagente (cm^2s)

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

t = Tempo de vida da gota (s)

C = Concentração do reagente

As técnicas polarográficas tiveram grande importância na 1ª metade do século 20 por permitirem a quantificação de dezenas de metais, na faixa de concentração típica de 10^{-3} a 10^{-5} mol/L.

A metalurgia, a mineração e muitas outras atividades foram beneficiadas com esta técnica.

Em meados da década de 50, surge a absorção atômica e a polarografia perde terreno...

Houve até quem considerasse a técnica “morta”.

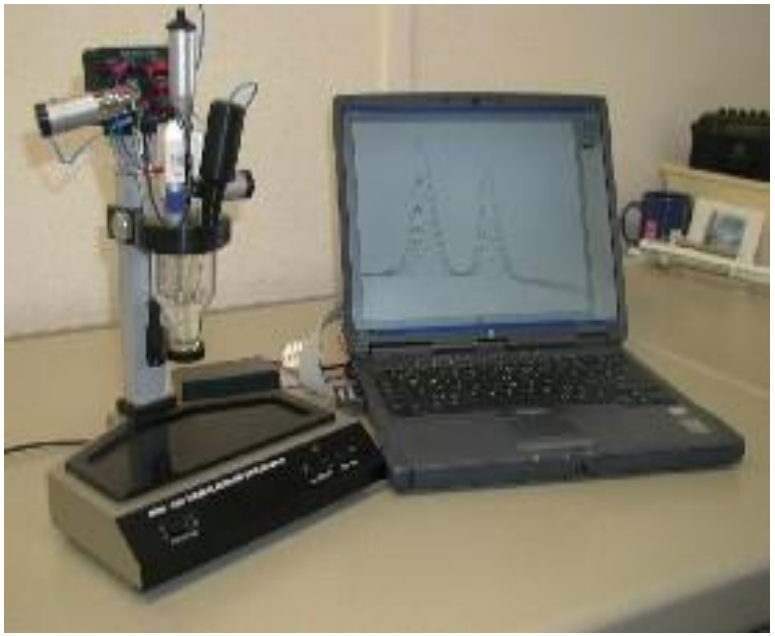
Com o advento dos potenciostatos, novas técnicas puderam ser implementadas.

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, superando em muitos casos a absorção atômica, com as vantagens adicionais de:

- Permitir a especiação de elementos
- Quantificar múltiplos elementos no mesmo experimento

Potenciostatos modernos



Pré-concentração por adsorção

Pré-concentração por Adsorção:

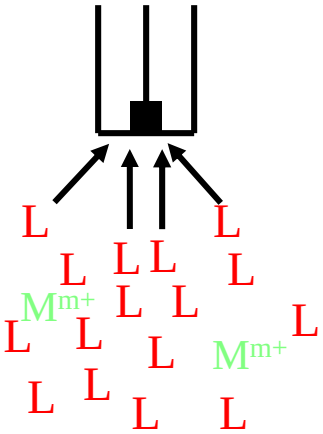
Se constituiu na forma mais explorada nas décadas de 80 e parte de 90 para análises de traços e ultra-traços de íons metálicos.

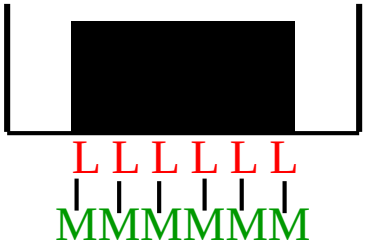
Determinados ligantes tem altíssima afinidade pela superfície de eletrodos. O processo de adsorção já foi comparado a uma extração líquido/líquido.

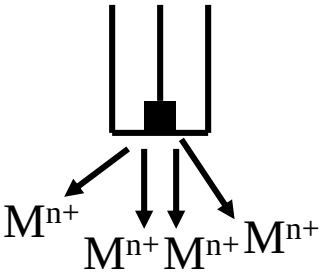
Como funciona:

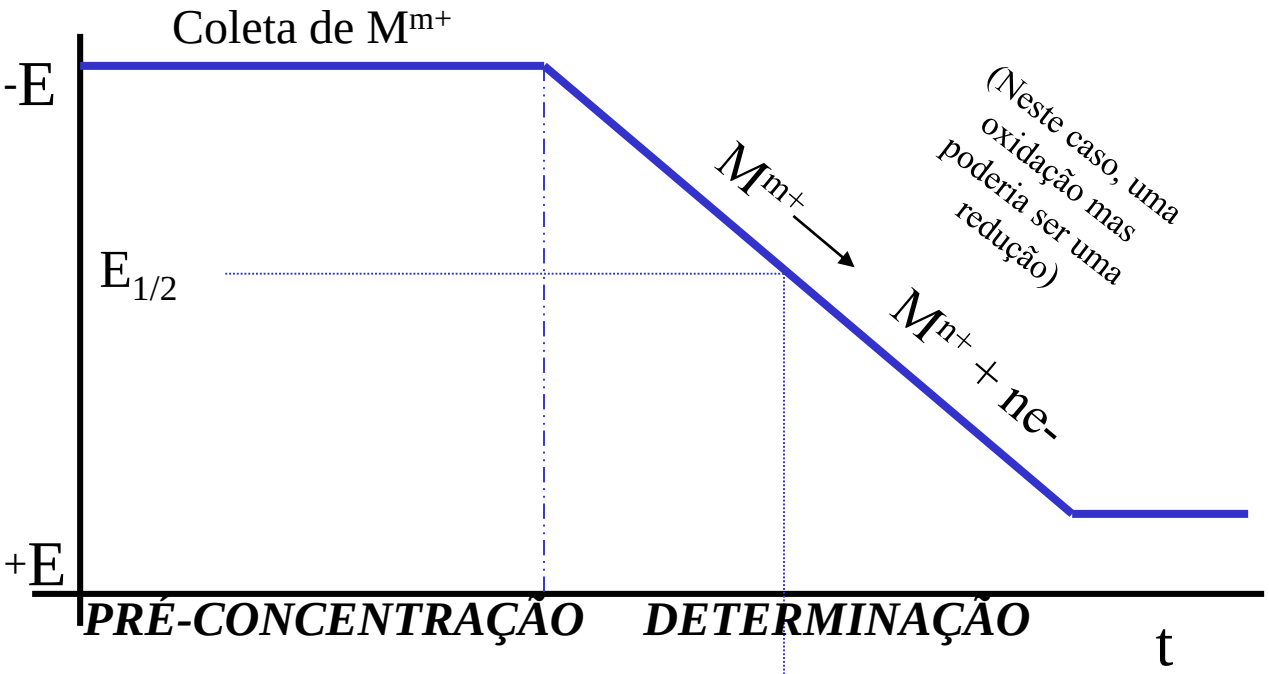
Para determinar baixas concentrações de um íon metálico, utiliza-se um ligante que vai adsorver sobre o eletrodo de trabalho (isto corresponde a modificar a sua superfície) para então complexar o íon metálico e assim aumentar de centenas ou até milhares de vezes a sua concentração na superfície do eletrodo.

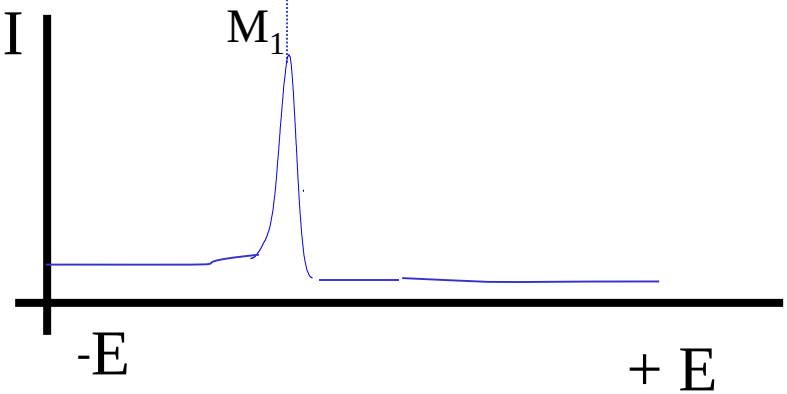
Stripping anódico (ou catódico)











Exemplo clássico:

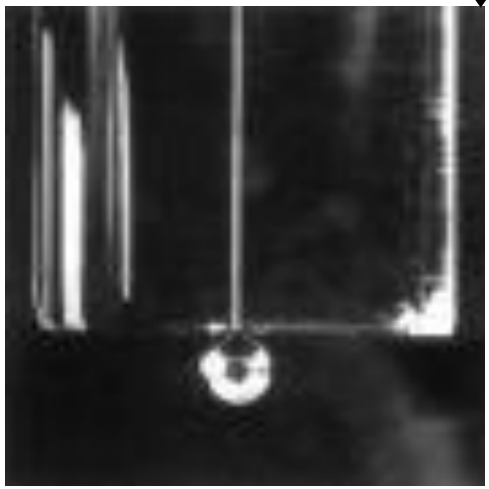
1- Níquel é fortemente complexado por dimetilglioxima.

2 - Dimetilglioxima por sua vez, adsorve intensamente sobre eletrodos de mercúrio. **(porque a preferência por eletrodos de Hg?)**

3 - Se em uma solução houver níquel, adiciona-se dimetilglioxima. Aplicando um potencial adequado ao eletrodo, o complexo Ni-DMG vai ser acumulado

IMAGEM DE UMA CÉLULA POLARO-GRÁFICA

GOTA EM EGHg



Uma condição ótima deve ser buscada. Devem ser considerados diversos aspectos, dentre os quais:

1 – Potencial de deposição

2 – Tempo de deposição

3 – Concentração do complexante

4 – pH do meio

5 – Força iônica

6 – Interferentes

7 - .....

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

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**

Pré-concentração por adsorção de moléculas orgânicas

Molécula	Eletrodo	L.D./mol.L^{-1}
Tiouréia	Hg	2. 10^{-11}
Bilirubina	Hg	5. 10^{-10}
Digoxina	Hg	2. 10^{-10}
Digitoxina	Hg	2. 10^{-10}
Testosterona	Hg	2. 10^{-10}
Progesterona	Hg	2.10^{-10}
Pesticidas c/ nitrogrupos	Hg	5. 10^{-10}
Cloropromazina	Pasta de carbono	5. 10^{-9}
Diazepam Nitrazepam	Hg	5. 10^{-9}
Cimetina	Hg	4. 10^{-9}
Dopamina	Pt/Au	5.10^{-8}
Adriamicina	Pasta de carbono	10^{-8}
Codeína/Cocaína	Hg	10^{-8}

Eletrodos sólidos

A partir dos anos 1990, houve uma forte pressão contra os eletrodos de mercúrio, a ponto de vários países terem proibido o uso de eletrodos de mercúrio.

O espaço dos eletrodos de mercúrio passou a ser ocupado pelos **eletrodos sólidos.**

Não há dúvidas que atualmente o número de novos materiais, os eletrodos modificados e os biossensores proporcionam uma gama fantástica de sensores, com múltiplas aplicações.

- **Eletrodos Sólidos**

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

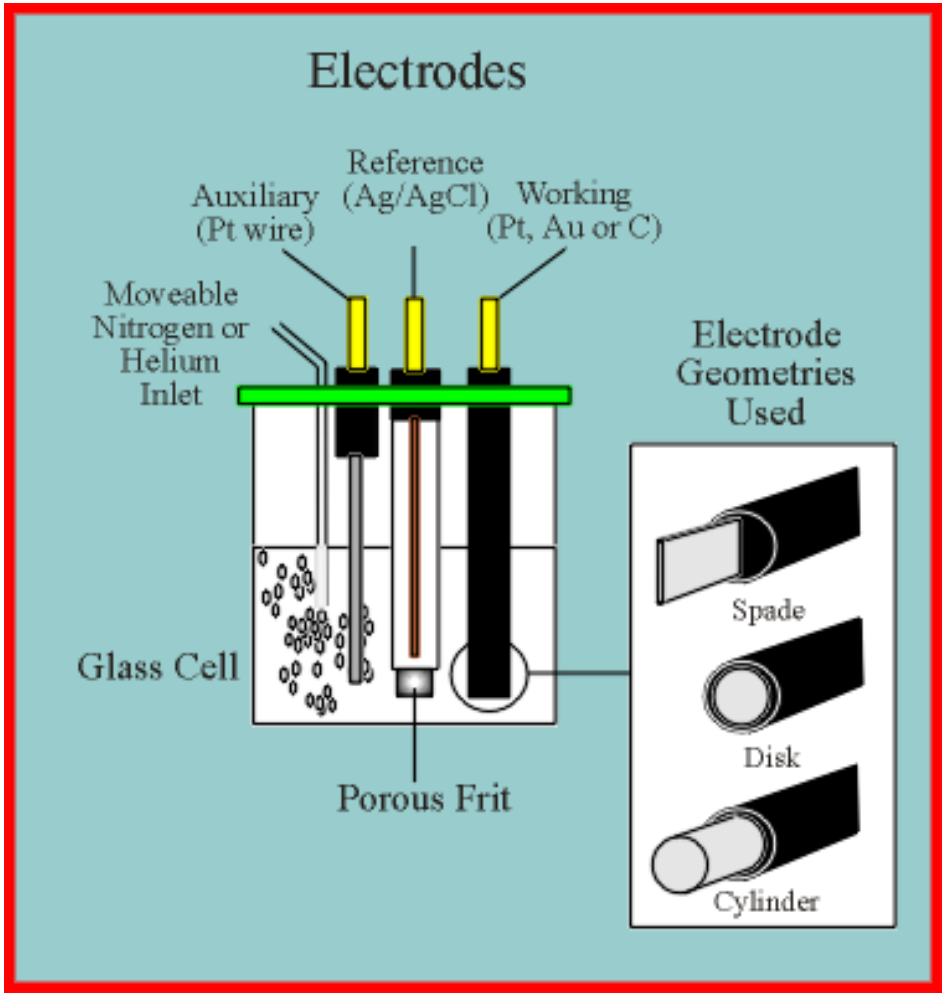
  Dentre os eletrodos mais utilizados, encontram-se os eletrodos de metais nobres (platina, ouro, prata, irídio....) e diversas formas de carbono (grafite pirolítico, carbono vítreo, pasta de grafite...)

Potenciais limites (V) (vs /calomelano)

Eletrodo	*Anódico*	*Catódico*
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 sólidos comerciais


Electrodes
Reference
(Ag/AgCl)
Auxiliary
(Pt wire)
Working
(Pt, Au or C)
Moveable
Nitrogen or
Helium
Inlet
Electrode
Geometries
Used
Spade
Disk
Cylinder
Glass Cell
Porous Frit

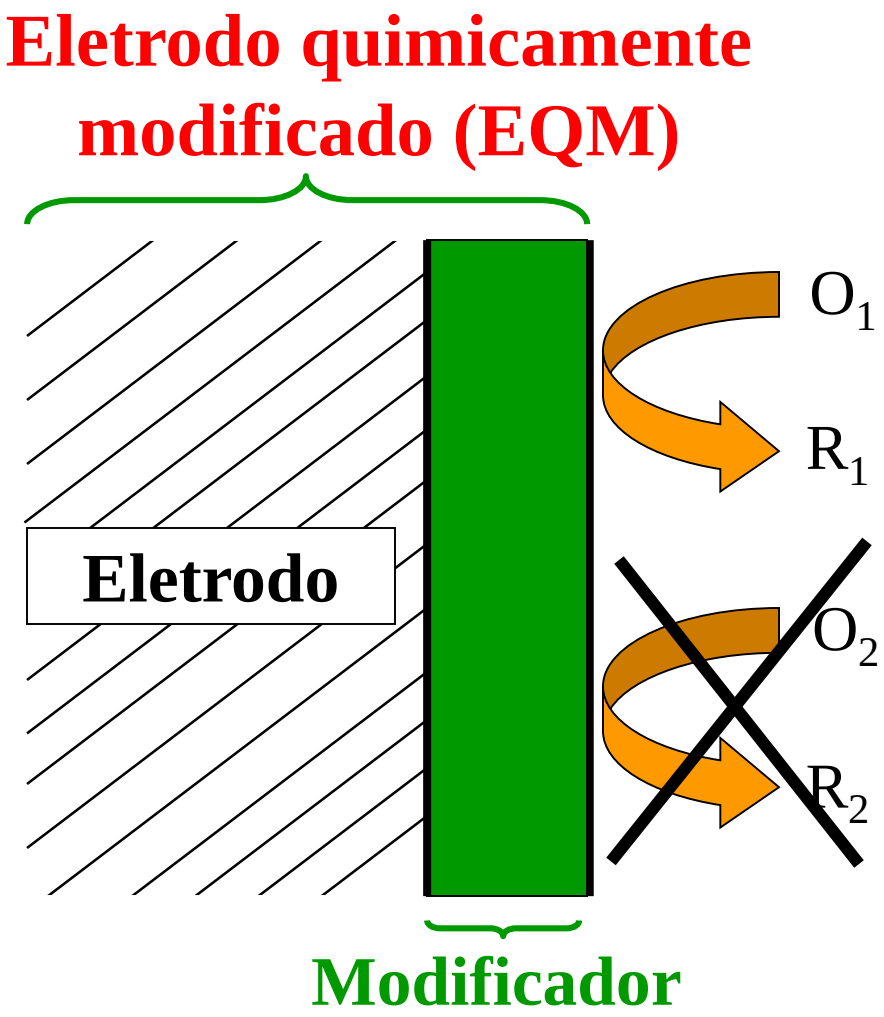
Vantagens dos eletrodos sólidos (frente a Hg)

- 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

Eletrodos quimicamente modificados



Com a modificação do eletrodo, busca-se obter o sinal correspondente à espécie de interesse e ao mesmo tempo eliminar o sinal de espécie(s) interferente(s)

O termo CMEs = Chemical Modified Electrodes foi "cunhado" por Murray no início dos anos 70

Dentre as numerosas aplicações dos EQMs, destaca-se:

- **Aplicações em eletroanálise**
- **Eletrônica molecular**
- **Conversão e armazenamento de energia solar**
- **Síntese eletro-orgânica**
- **Dispositivos eletrocrômicos**

.

.

.

A habilidade de manipular a arquitetura molecular do material que constitui o eletrodo ou a sua superfície em particular, tem levado a uma ampla gama de aplicações dos EQMs.

Um sem-número de opções para aplicações analíticas tem sido criadas.

Para finalidades eletroanalíticas, um EQM pode ser:

-voltamétrico

-amperométrico

-potenciométrico

-impedimétrico

-microgravimétrico

Os EQM voltamétricos e amperométricos são utilizados com maior freqüência

A manipulação da composição do eletrodo -ou de sua superfície- por um reagente adequado (monomérico ou polimérico, orgânico ou inorgânico) que irá governar suas propriedades eletroquímicas, busca aumentar um ou mais das seguintes características:

-Eletrocatálise

-Sensibilidade

-Seletividade (limite ao acesso de interferentes)

-Estabilidade (proteção contra envenenamento)

-Pré-concentração

Diferentes processos envolvendo eletrodos modificados são explorados em eletroanálise. Estes podem ser classificados em:

- **Acumulação**
- **Transformação química**
- **Eletrocatálise**
- **Permeabilidade**
- **Equilíbrio iônico**
- **Liberação controlada**
- **Variações de massa**

Fonte: Pure & Appl. Chem., 1998, 70 (6) 1301 – (IUPAC recommendations)
Analytical aspects of chemically modified electrodes: Classification, critical evaluation and recommendations. (Kutner, Wang, L'Her and Buck)

VOLTAMETRIA CÍCLICA

- VOLTAMETRIA CÍCLICA:

- A voltametria cíclica se constitui em uma técnica robusta e muito utilizada para o entendimento do comportamento eletroquímico de muitas espécies.

- O sinal de excitação é uma onda triangular, cujo primeira etapa é similar à rampa de potencial aplicada em polarografia, seguida de uma segunda rampa, no sentido inverso.

- A rampa reversa fornece informações valiosas sobre o processo eletroquímico que está sendo avaliado.

- Fica evidente se o processo é reversível ou não, se o processo é dependente da velocidade de varredura e diversos outras informações podem ser obtidas por uma simples varredura.

- Varreduras múltiplas podem também proporcionar informações sobre o processo eletroquímico envolvido.

- Trata-se de uma técnica com sensibilidade moderada, não favorável para a determinar baixas concentrações de analitos, mas que se constitui em ferramenta importante para o entendimento de determinados sistemas.

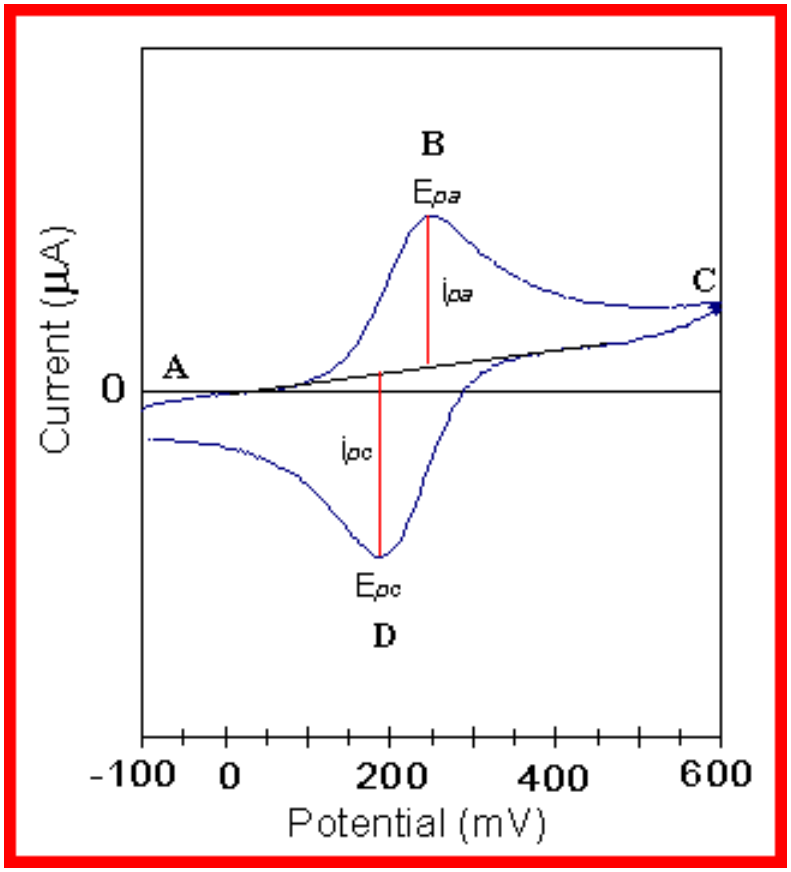
- Sempre que um pesquisador se depara com um sistema desconhecido, a ciclovoltametria é uma ferramenta essencial para os primeiros passos de seu entendimento.

A ciclovoltametria possibilita ainda uma série de aplicações, dentre as quais:

- 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.

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 (Epa - Epc) é igual a 57/n mV, para qualquer velocidade de varredura (n = nº de eletrons).

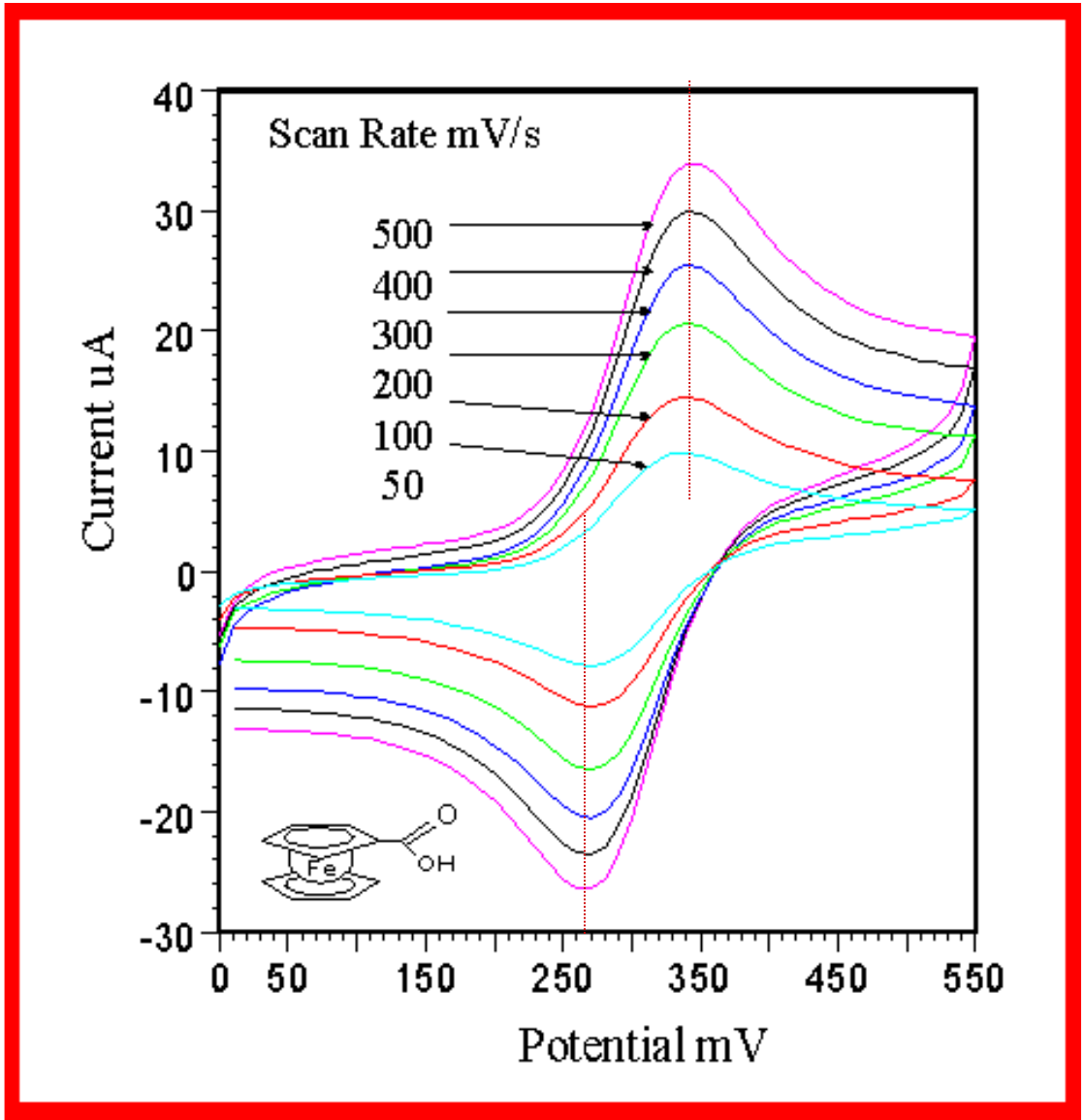
b) O número de elétrons envolvidos em um processo reversível pode ser determinado por CV (vide ítem a).

c) A relação de correntes (ipa/ipc) é igual a 1, independente da velocidade de varredura (ν) utilizada.

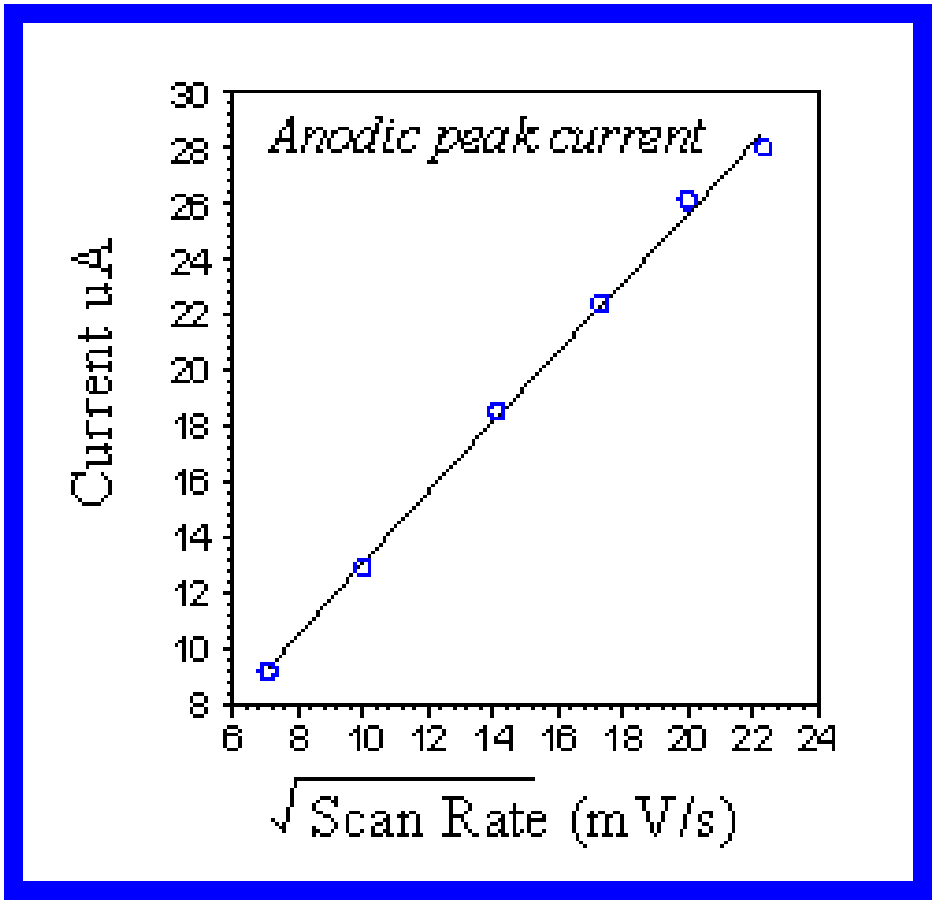
d) A corrente de pico cresce linearmente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

A variação de i vs raiz quadrada de ν será vista a seguir:

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



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



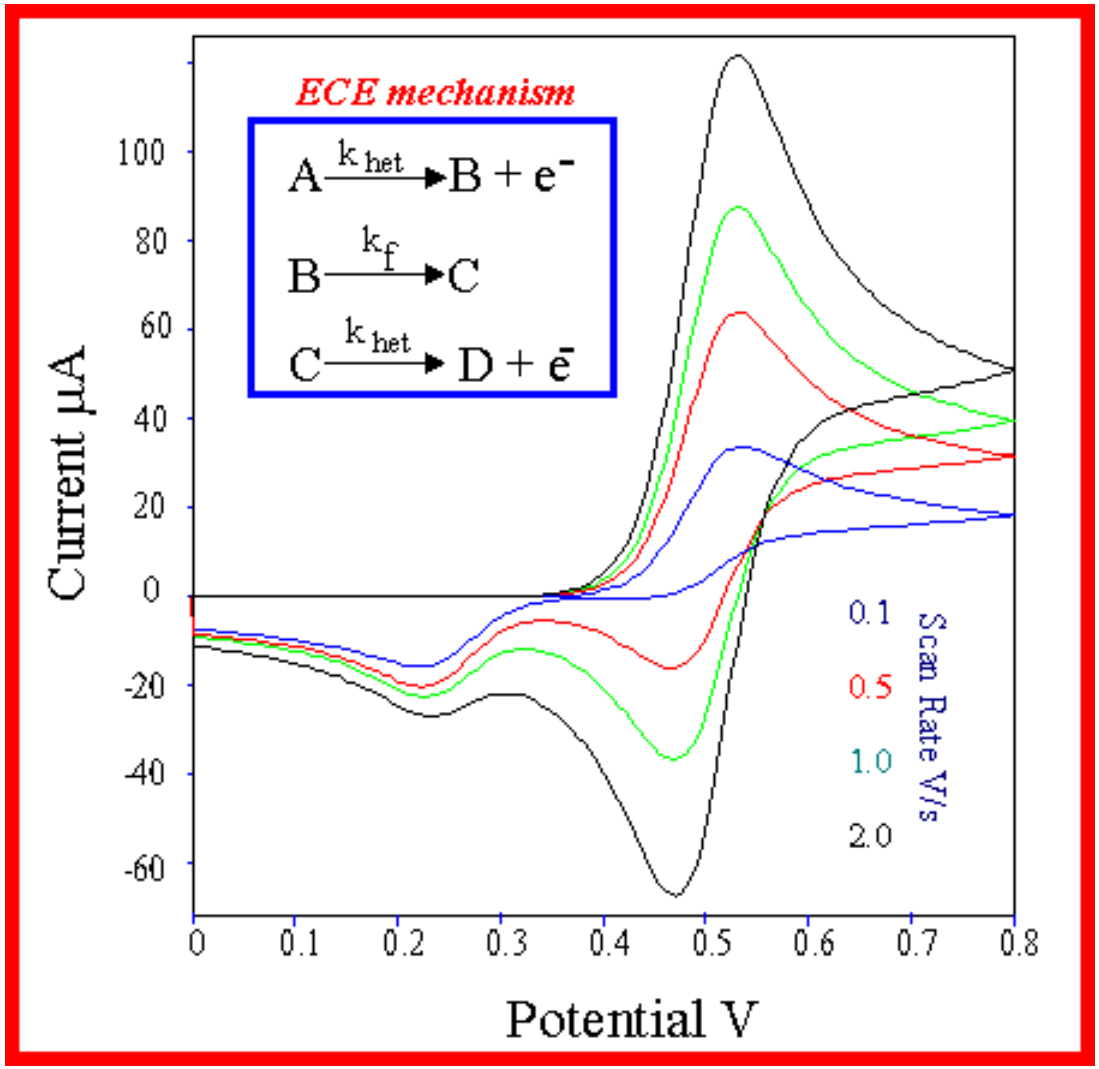
A reta ao lado corresponde às correntes máximas medidas nos picos anódicos, apresentados na figura anterior.

Para exemplificar como a ciclovoltametria pode ser uma importante ferramenta, vamos considerar o seguinte exemplo:

O ciclovoltamograma da fenileno-diamina realizado a 100 mV/s, mostra um pico de oxidação (a ~520 mV) e um único pico de redução a ~200 mV.

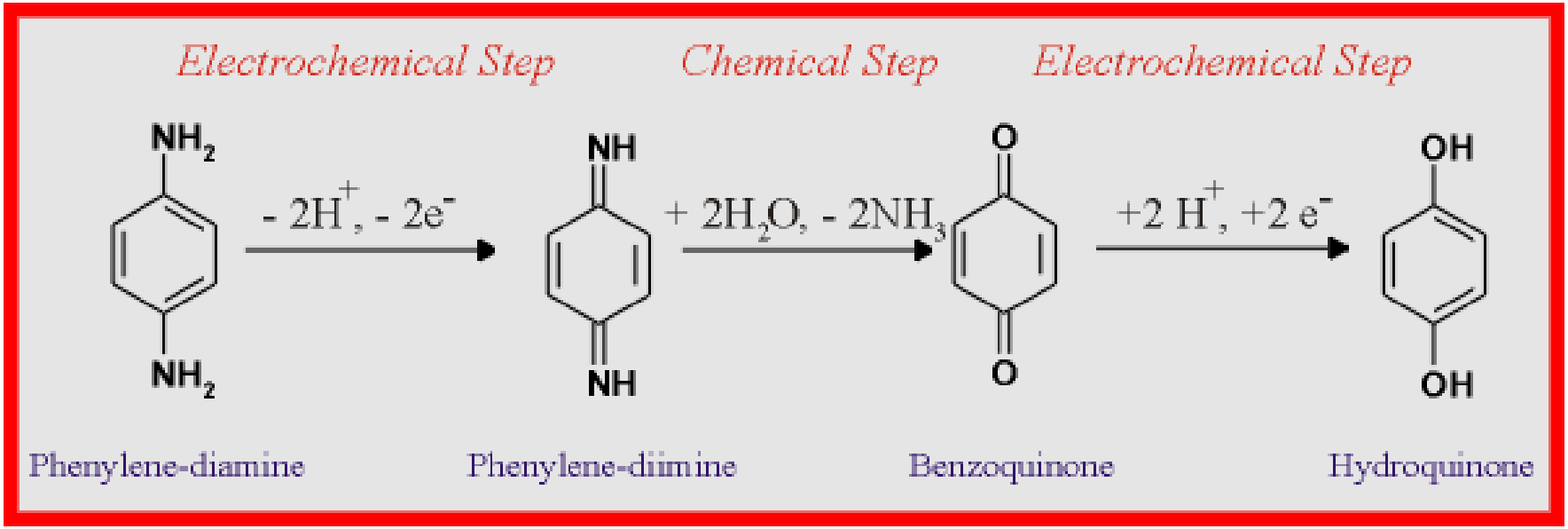
Quando o mesmo CV foi feito utilizando velocidades maiores, um segundo pico de redução surgiu, por volta de 450 mV.

Aumentando ainda mais a velocidade, houve significativo incremento deste pico (a 450 mV).


ECE mechanism
A $\xrightarrow{k_{het}}$ B + e⁻
B $\xrightarrow{k_f}$ C
C $\xrightarrow{k_{het}}$ D + e⁻
Current µA
100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
Potential V
0.1
0.5
1.0
2.0
Scan Rate V/s

A explicação para tais resultados está esquematizada abaixo:

Fenileno-diamina é eletroquimicamente oxidada a fenileno-di-imina. Esta, reage com H_2O, gerando benzoquinona. No caso de varreduras "lentas", toda a di-imina é quimicamente oxidada a benzoquinona, que por sua vez pode ser reduzida. Com velocidades de varredura maiores, é possível reduzir a fenileno-di-imina antes que esta reaja (completamente) com a água.



Fica demonstrado que:

A ciclovoltametria é uma “ferramenta” extremamente útil para aplicações eletroanalíticas.

Apesar de não permitir a detecção de baixíssimas correntes (lembre que em CV a contribuição da corrente capacitiva não é facilmente subtraída) esta técnica via de regra é utilizada para avaliar sistemas desconhecidos.

Ciclos repetitivos → ACUMULAÇÃO

(raramente isto ocorre)

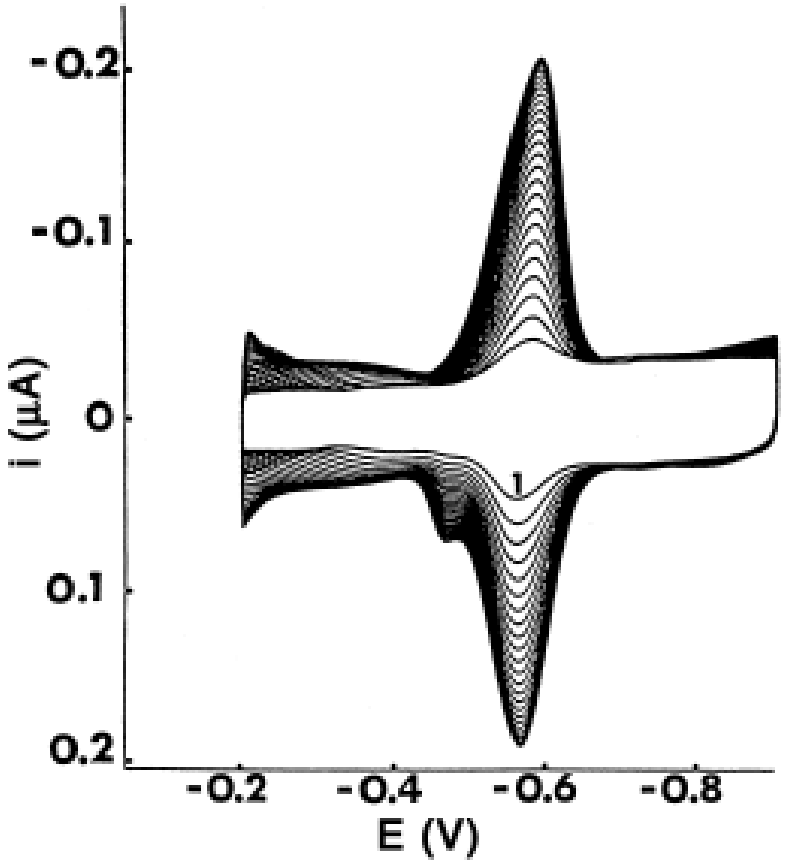


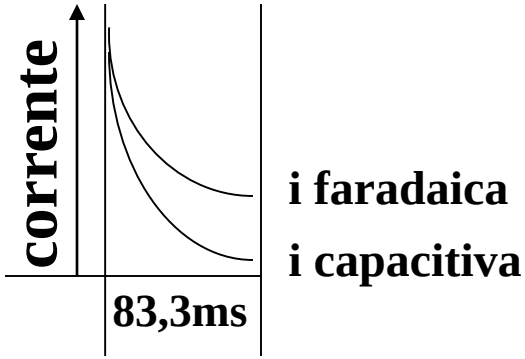
FIGURE 2-7 Repetitive cyclic voltammograms for 1×10^{-6} M riboflavin in a 1 mM sodium hydroxide solution. (Reproduced with permission from reference 10.)

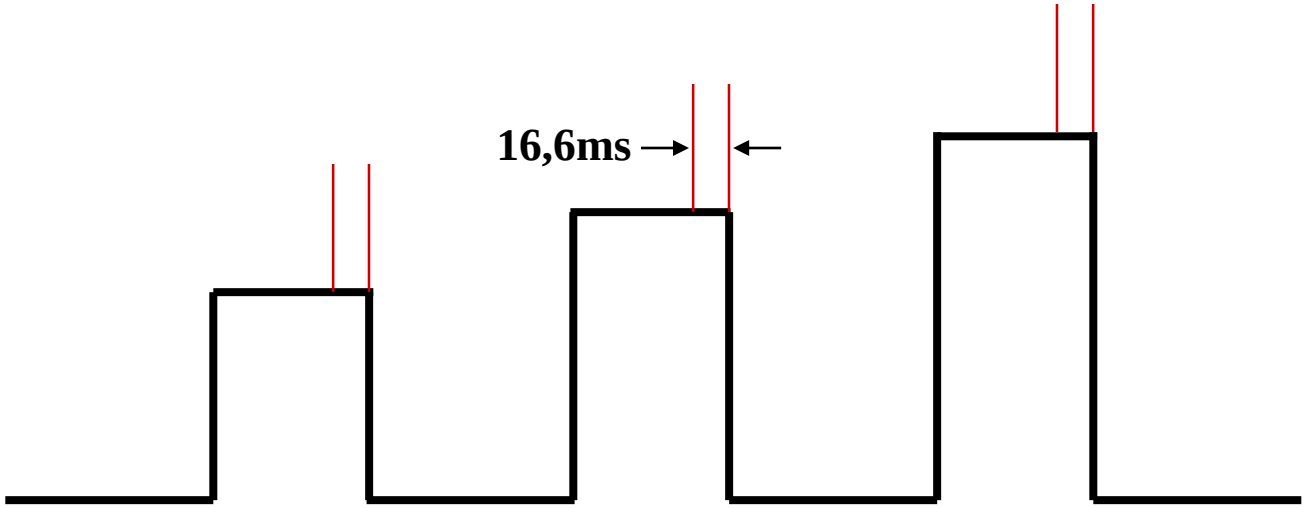
TÉCNICAS DE PULSO

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, como pode ser visto na figura que segue.

Polarografia de pulso normal (PPN)





Nota: Logo que termina a medida, a gota de mercúrio é destacada e nova gota passa a ser formada.

Observando a relação a if vs ic em um maior janela de tempo.

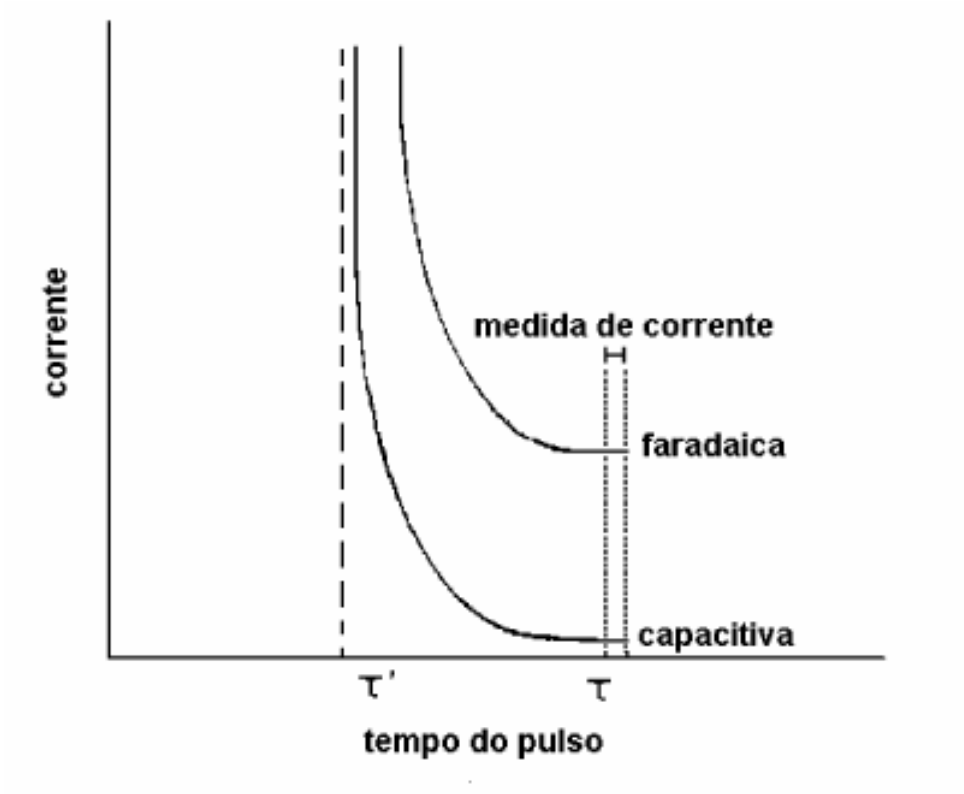


Figura 1. *Variação da corrente faradaica e corrente capacitiva com o tempo, em técnicas de pulso*

As medidas de corrente passaram a ser realizadas no final do pulso de potencial, condição onde a corrente capacitiva já decaiu significativamente, ao passo que acorrente faradaica é menor, mas ainda é significativa.

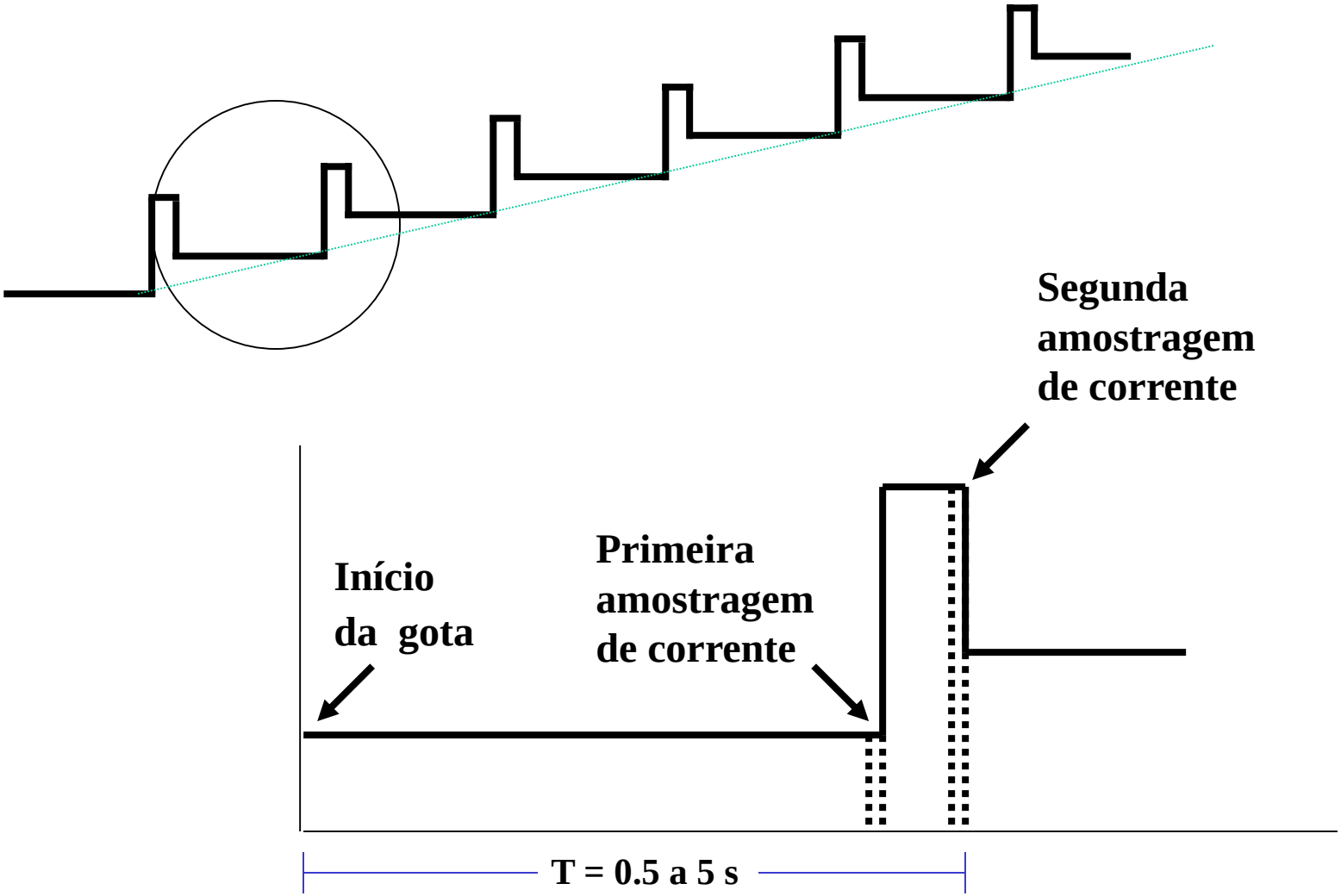
Adicionalmente, o experimento é feito no final da vida da gota, condição onde a área do eletrodo é maior e a corrente capacitiva é proporcionalmente menor.

A Polarografia de Pulso Normal permitiu que os limites de detecção, anteriormente situados na faixa de 10^{-5} mol/L, passasse à faixa de 5×10^{-7} mol/L.

Considerando a época em que esta condição foi atingida, significou um grande avanço para a quantificação de diversas espécies químicas, em particular os metais pesados.

Na década de 70, estava apenas nascendo a consciência ecológica

Polarografia de Pulso Diferencial (PPD)



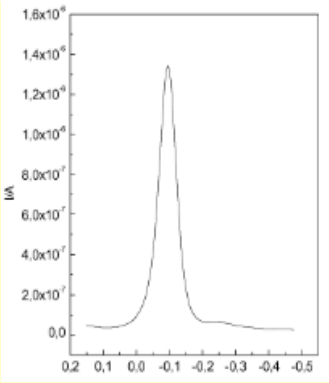
A polarografia de pulso diferencial veio a melhorar ainda mais o desempenho das técnicas de pulso.

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.

A primeira corrente é subtraída da segunda, o que gera uma curva derivativa, em “forma de sino”.

Os limites de detecção passaram a alcançar a faixa de 10^{-8} mol/L com EGHg ou 5×10^{-7} para eletrodos sólidos.

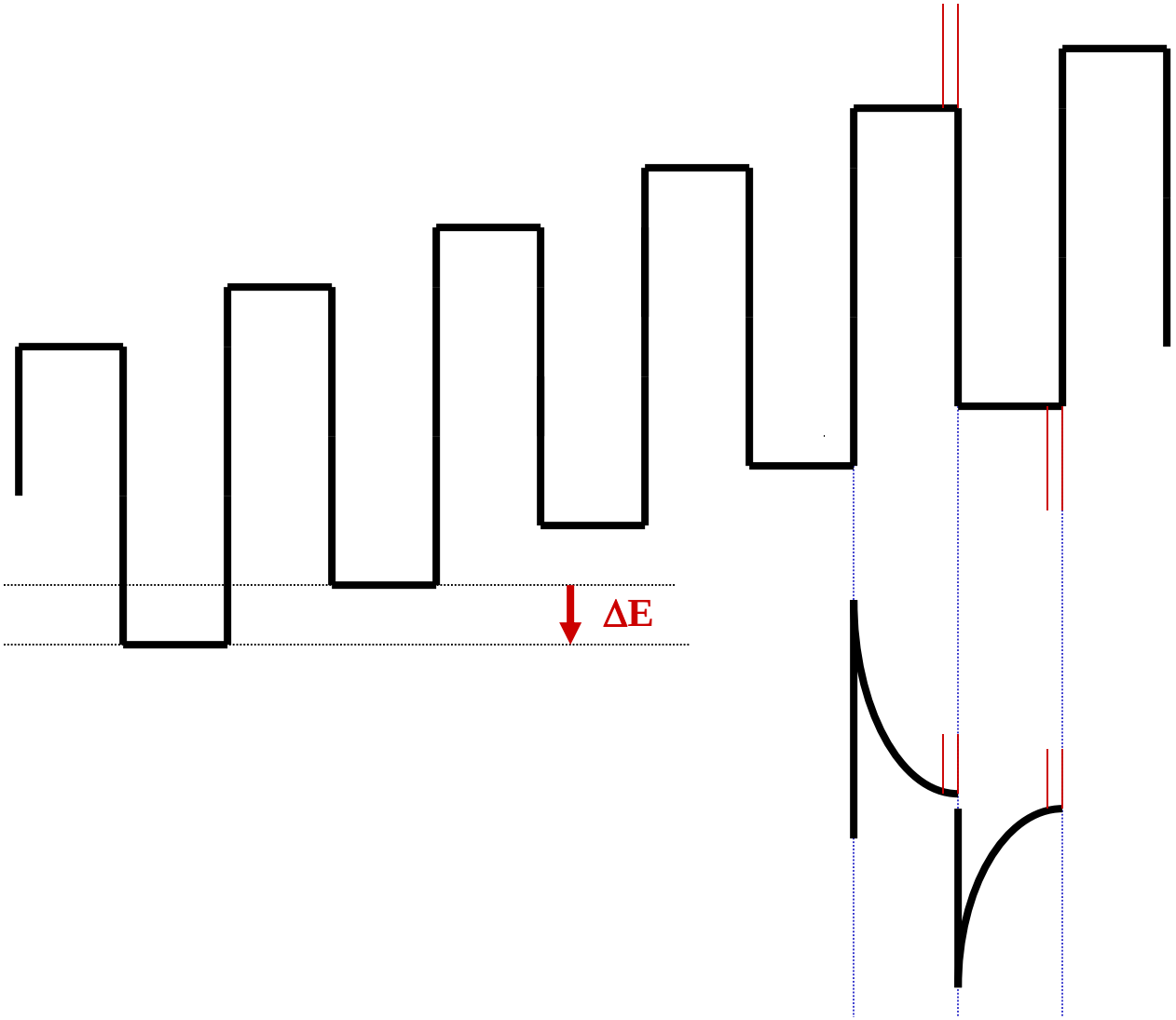
O sinal em “forma de um sino” resultante:



Ao realizar as medidas antes de aplicar o pulso e depois de um certo período de sua aplicação, é que a corrente capacitiva já decaiu significativamente.

Em outras palavras, espera-se o tempo necessário para que as cargas da DCE se acomodem e então monitora-se a corrente que flui. Desta forma, temos uma boa distinção entre corrente faradaica e corrente capacitiva.

Voltametria de onda quadrada



A voltametria de onda quadrada é uma técnica que permite varreduras rápidas com excelente discriminação entre a corrente capacitiva e a faradaica.

Apresenta sensibilidade um pouco superior que a obtida na polarografia de pulso diferencial, com a vantagem adicional de permitir medições com altas velocidades.

Em muitos casos, a interferência do O_2 dissolvido é pouco significativa em medidas com SWV.

Voltamogramas de onda quadrada podem levar a resultados mais favoráveis, fazendo a varredura direta e a reversa, somando o sinal da volta (com sinal contrário) à etapa de ida.

A figura ao lado mostra: (1) VOQ de uma espécie reversível e a seguir (2) VOC de uma espécie irreversível.

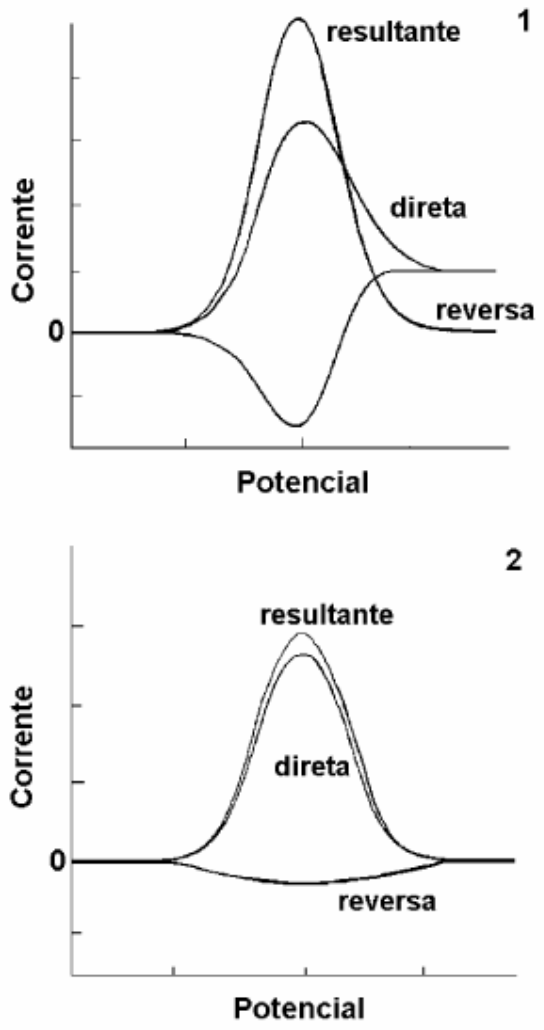


Figura 4. *Voltamogramas esquemáticos de onda quadrada onde 1) representa um processo redox de um sistema reversível e 2) de um sistema irreversível*

Com o surgimento das técnicas de pulso, as técnicas voltamétricas voltaram a se tornar muito atrativas.

As aplicações ambientais se beneficiaram das técnicas de pulso para determinações de metais pesados, bem como de diversos compostos orgânicos.

A portabilidade dos instrumentos voltamétricos se constituiu (e ainda se constitui) em outra vantagem bastante interessante.