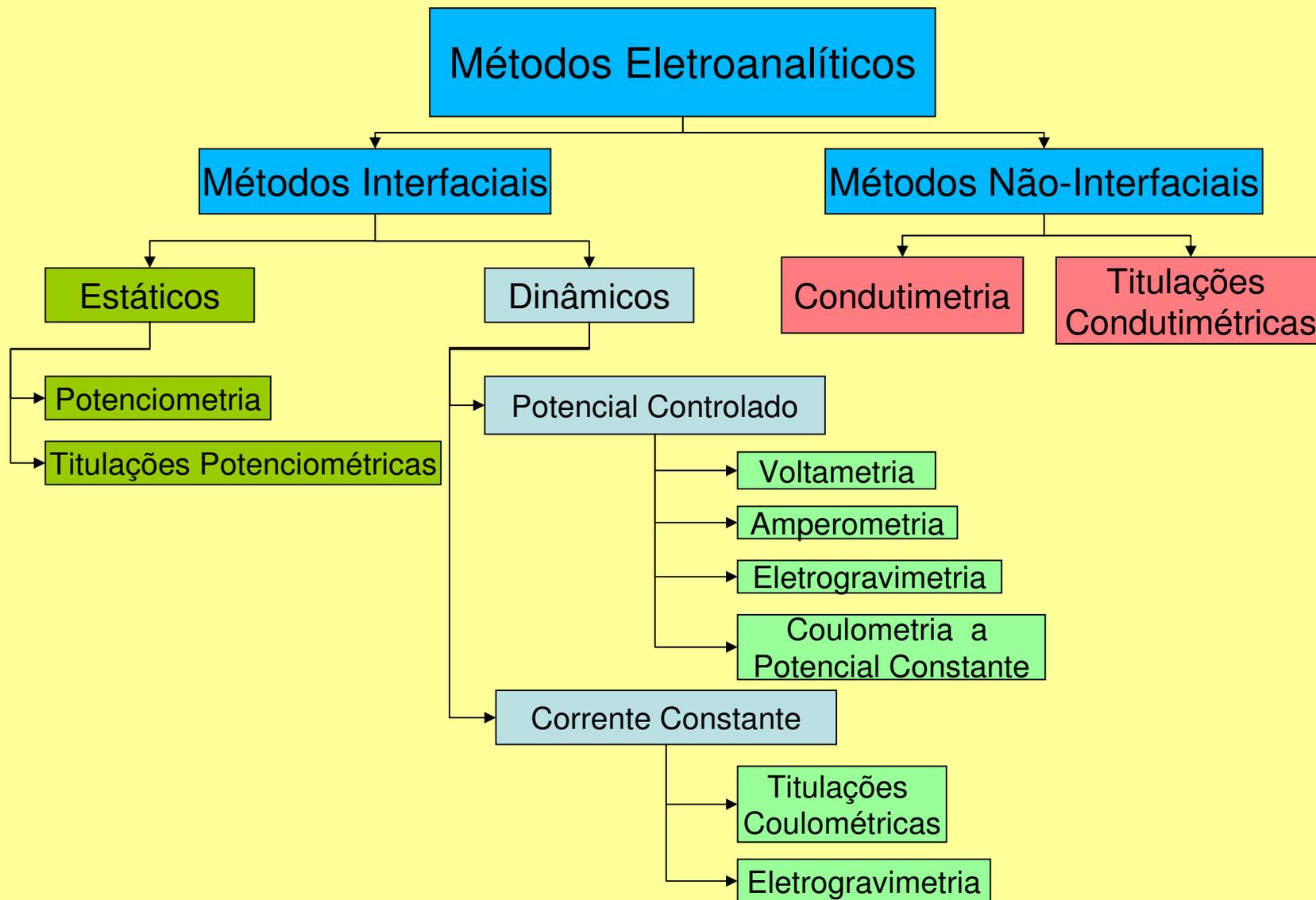


Tipos de métodos eletroanalíticos



Voltametria

- Voltametria = Volts-Amperes-Medida
- Rampa de voltagem aplicada ao eletrodo de trabalho
- medida de corrente

$$I = f(E)$$

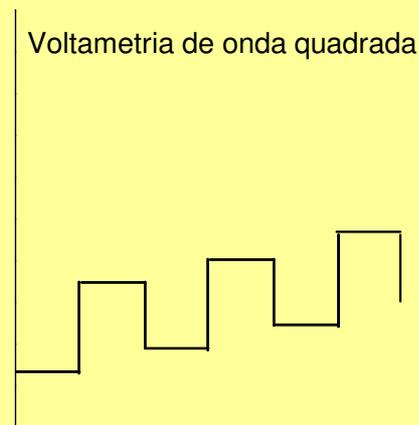
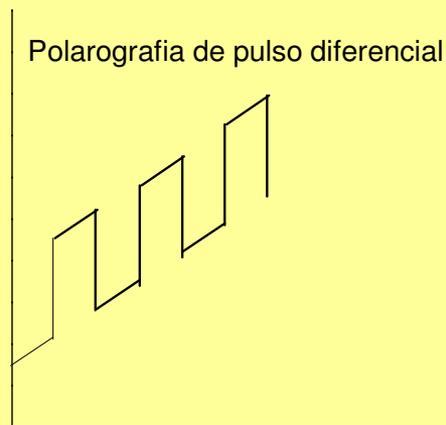
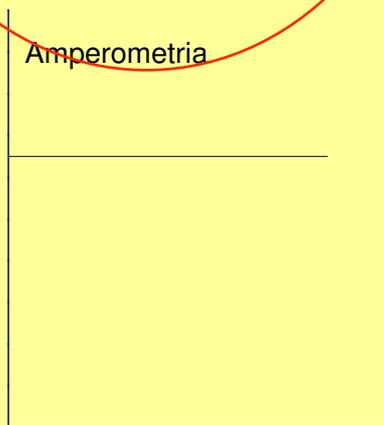
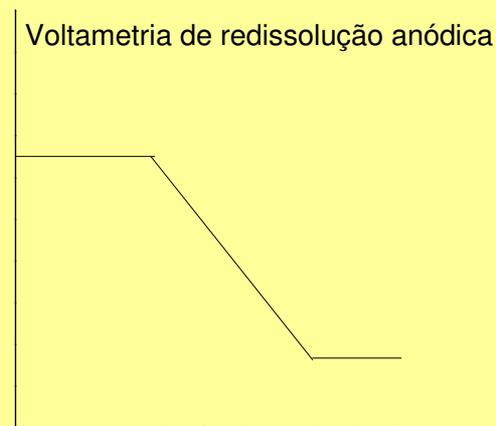
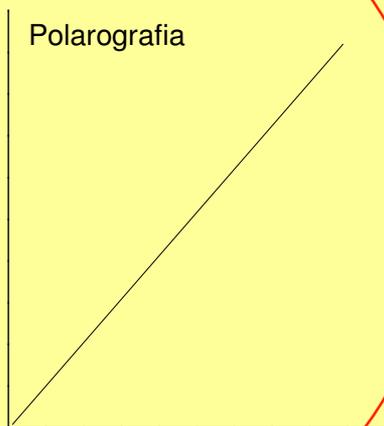
método descrito por Heyrovsky 1922

voltametria

- Aumento de potencial de forma linear
- Mede a corrente
- Varia-se a velocidade de varredura com o tempo

Sinais de potenciais de excitação usados na voltametria

POTENCIAL



TEMPO

Tabela periódica dos elementos

The Power of VA Trace Analysis

from ppb to ppt

1 H 1.0079																	2 He 4.0026
3 Li 6.94	4 Be 9.0121											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.006	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.17
11 Na 22.989	12 Mg 24.305											13 Al 26.981	14 Si 28.085	15 P 30.973	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.08	21 Sc 44.955	22 Ti 47.90	23 V 50.941	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.71	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.735	32 Ge 72.59	33 As 74.921	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.467	38 Sr 87.62	39 Y 88.905	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.90	46 Pd 106.4	47 Ag 107.86	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.90	56 Ba 137.33	57 La 138.90	72 Hf 178.49	73 Ta 180.94	74 W 183.85	75 Re 186.20	76 Os 190.20	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09	79 Au 196.96	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.20	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.02	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)									
58 Ce 140.12	59 Pr 140.90	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.40	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.96				
90 Th 232.03	91 Pa 231.03	92 U 238.02	93 Np 237.04	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)				



publication



Metrohm
Application



Anion



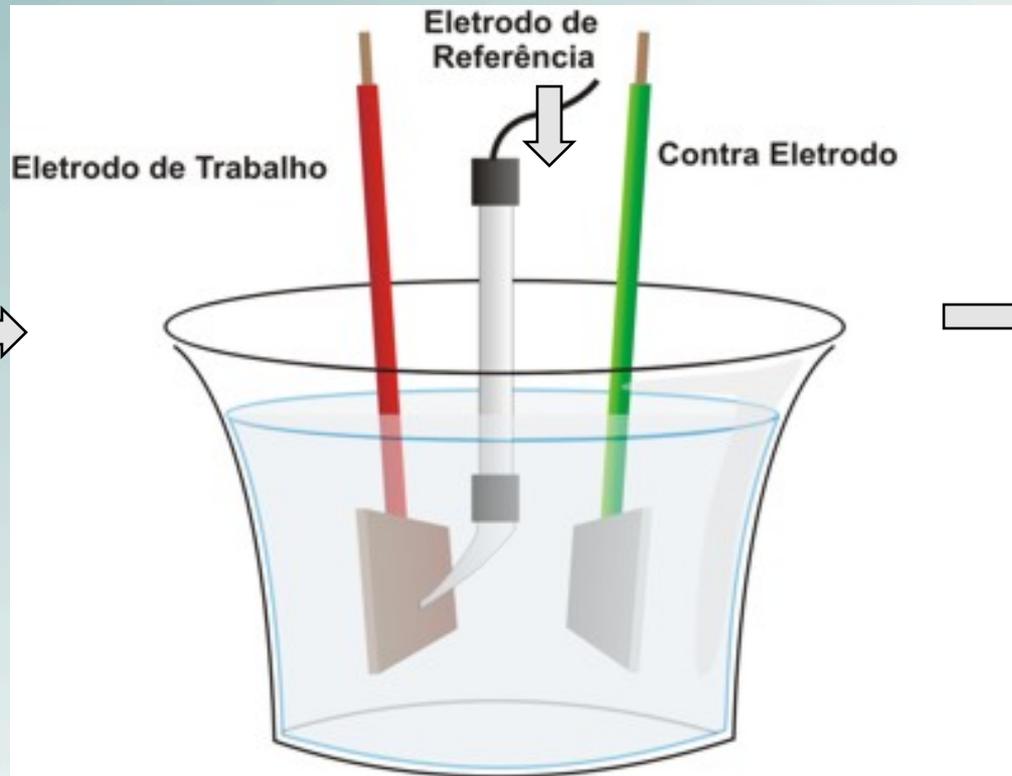
ion analysis

Metrohm Ltd., CH-9101 Herisau
Switzerland

Phone +41 71 353 85 85
Fax +41 71 353 89 01
E-Mail info@metrohm.ch
Internet www.metrohm.ch

Célula Eletroquímica

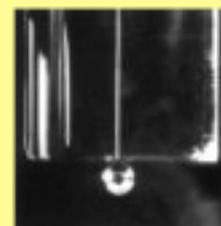
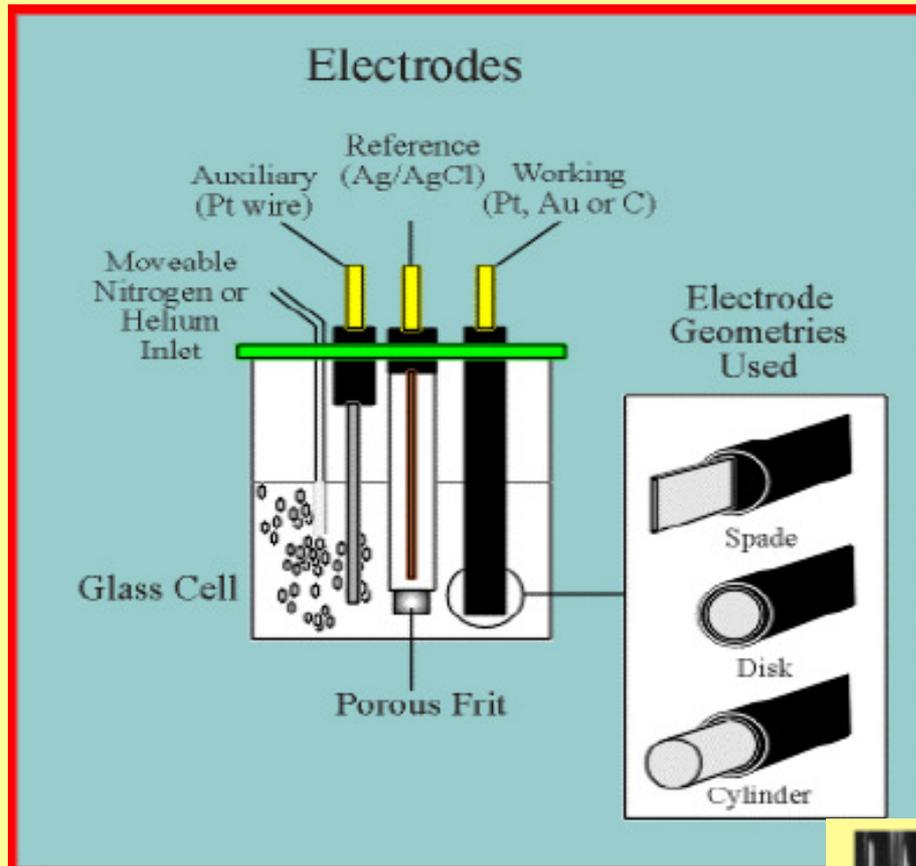
E varia com o tempo →



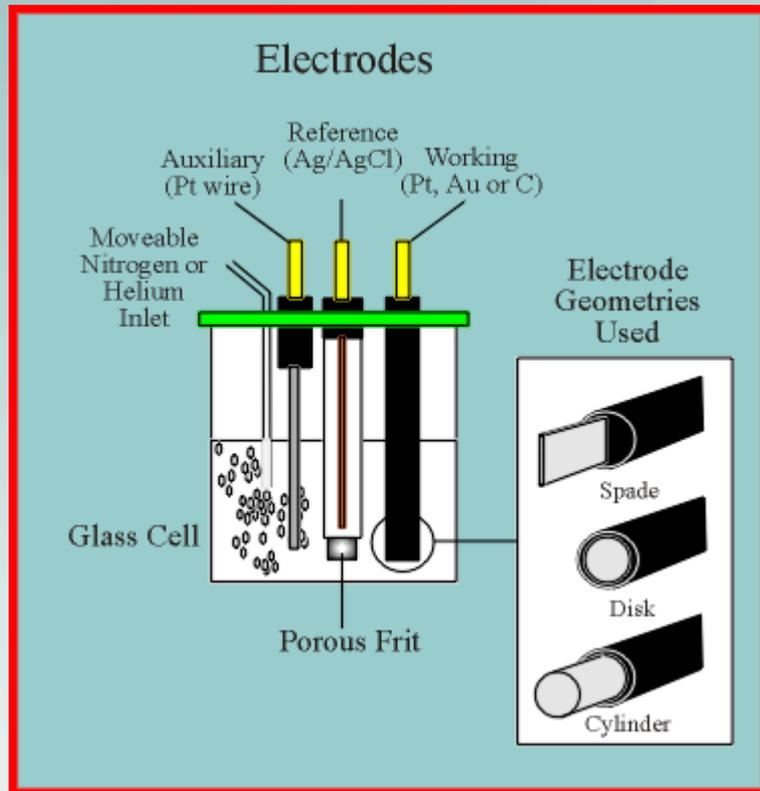
→ mede a I entre ele e o WE

Corrente resultante: é medida em função do E aplicado entre WE e RE.

Células voltamétricas



eletrodos utilizados → VOLTAMETRIA

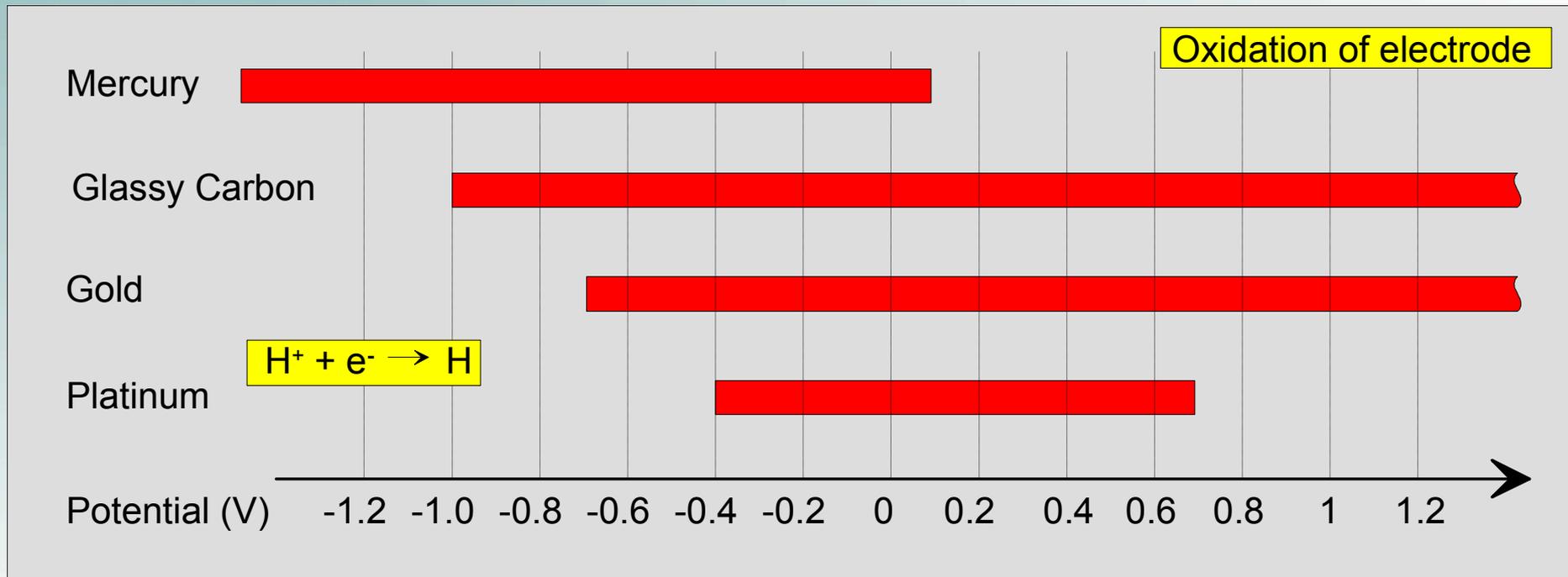


Eletrodos estacionários

**Materiais: Pt/ Au/ Hg
(gota pendente)/
Cvitreo/ W/ ligas de
metais nobre/ óxidos**

Materiais eletródicos

- Faixa máxima de E aplicável em cada material



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.



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

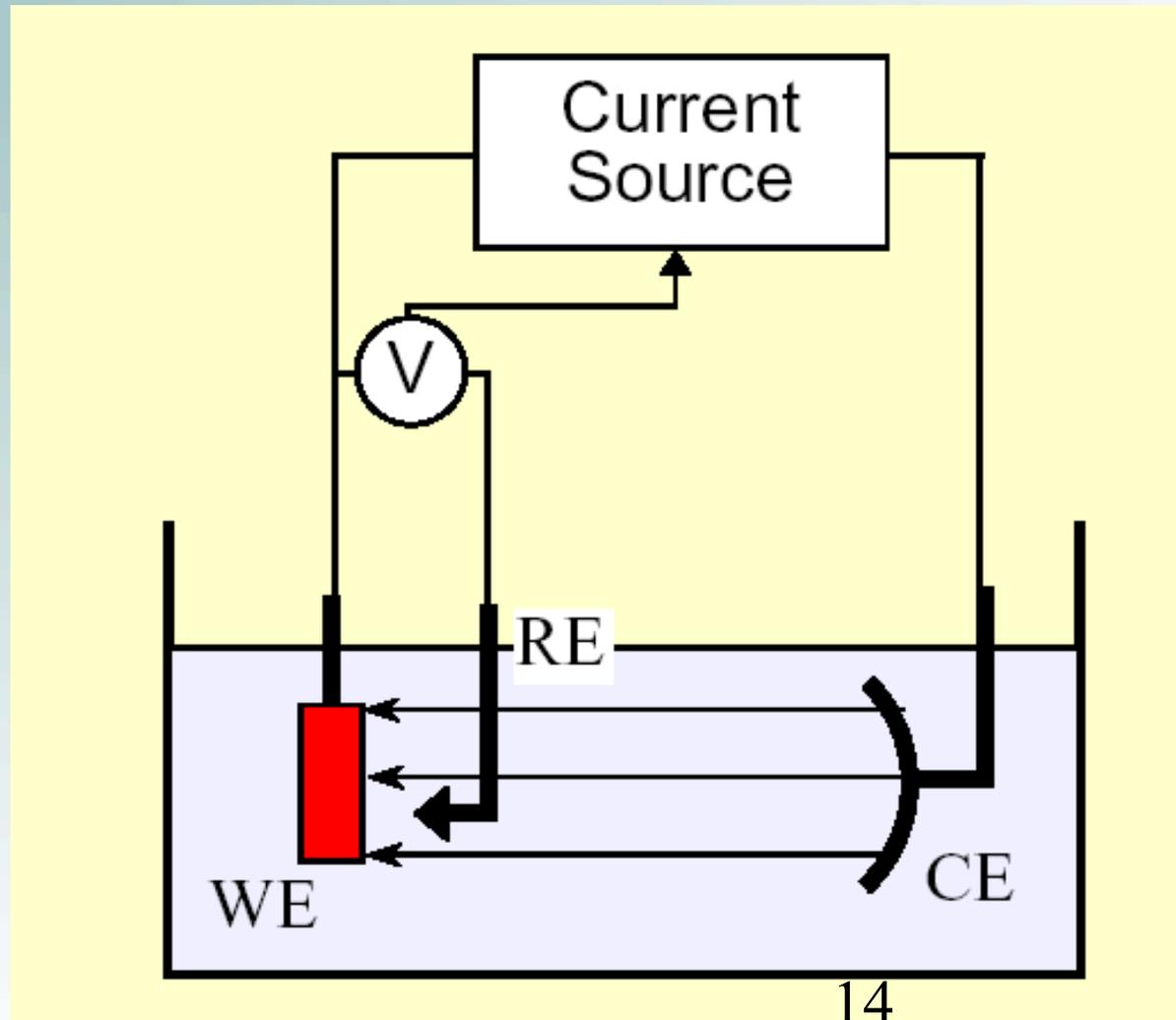
(Os valores acima são muito dependentes do meio de trabalho).

Instrumentação

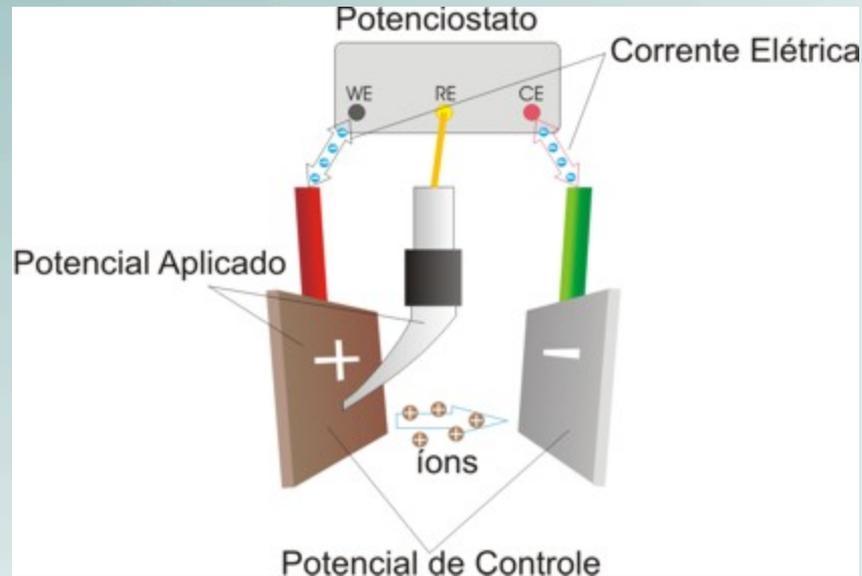


**gerador de rampa + potenciostato + célula
registrador da curva i vs. E**

Esquema funcionamento potenciostato



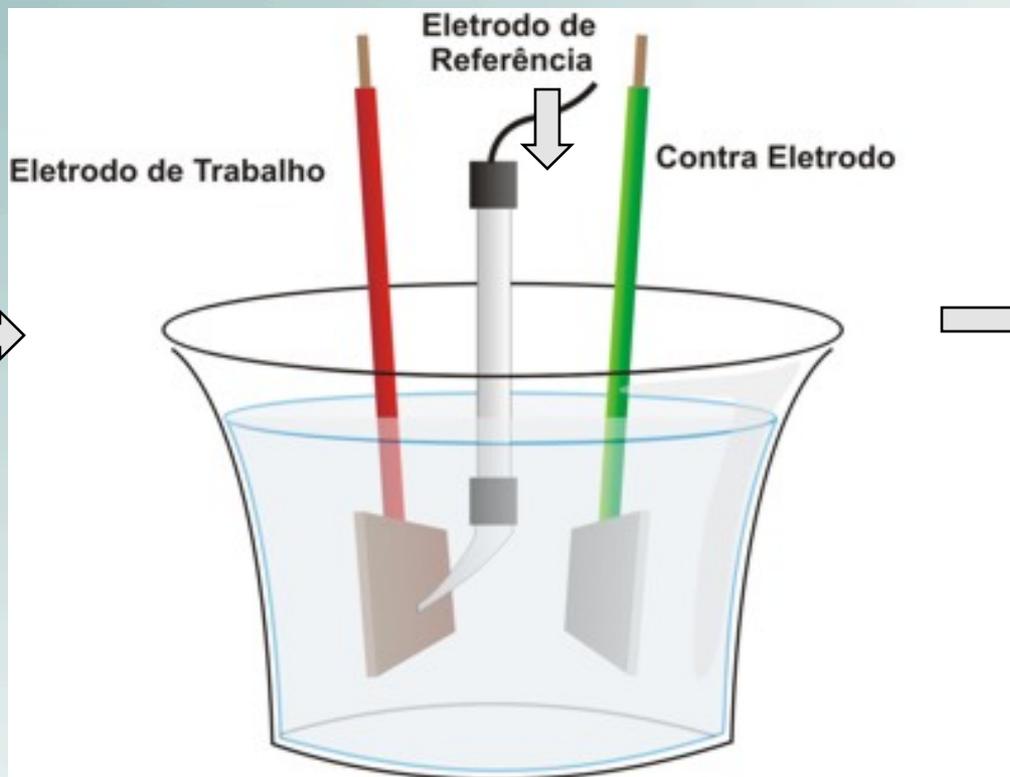
Potenciostato



- **Potencial elétrico (estável) do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência;**
- **Fluxo da corrente elétrica: entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar;**

ONDE OCORREM AS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS?

E varia com o tempo →



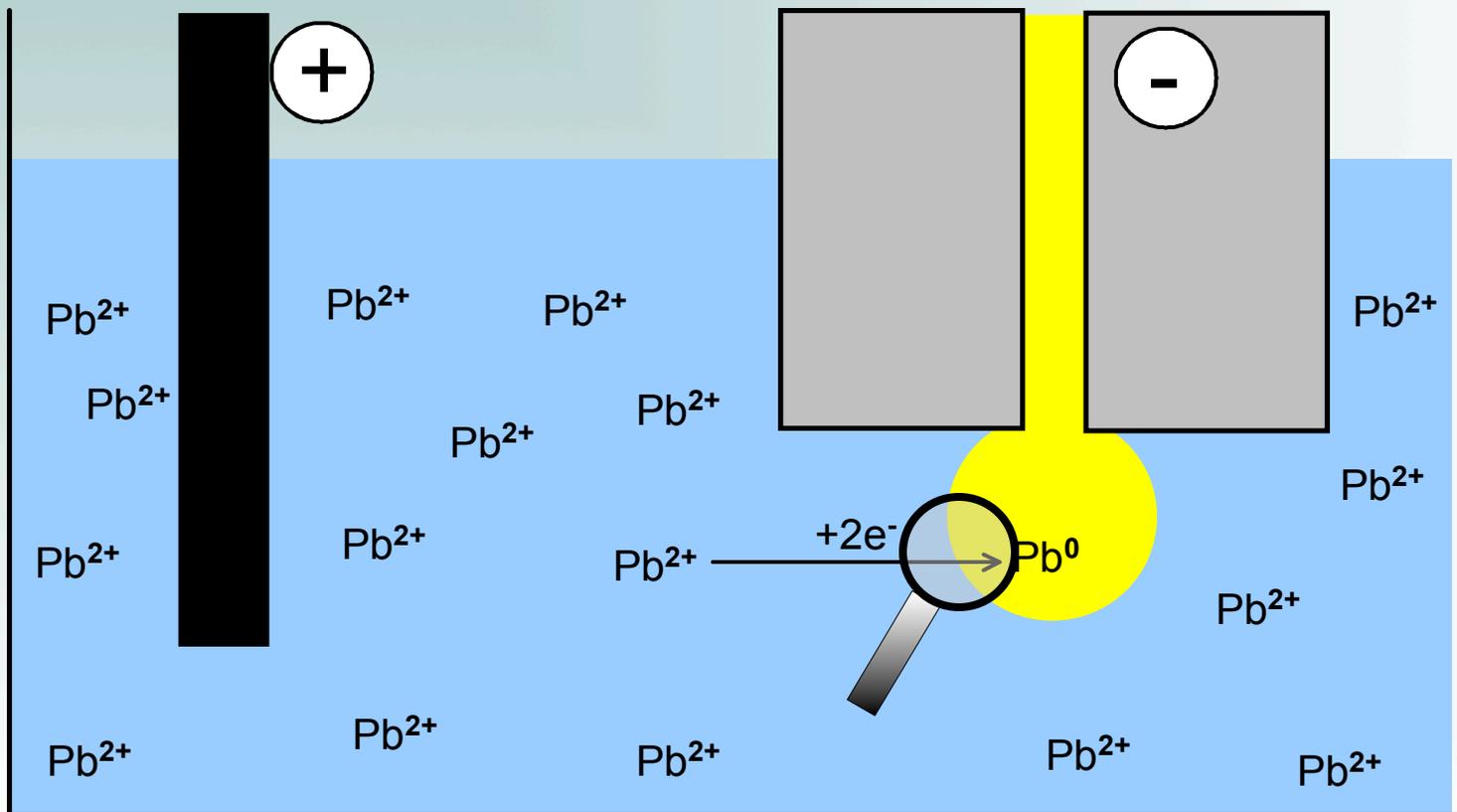
E constante

→ mede a I entre ele e o WE

Corrente resultante: é medida em função do E aplicado entre WE e RE.

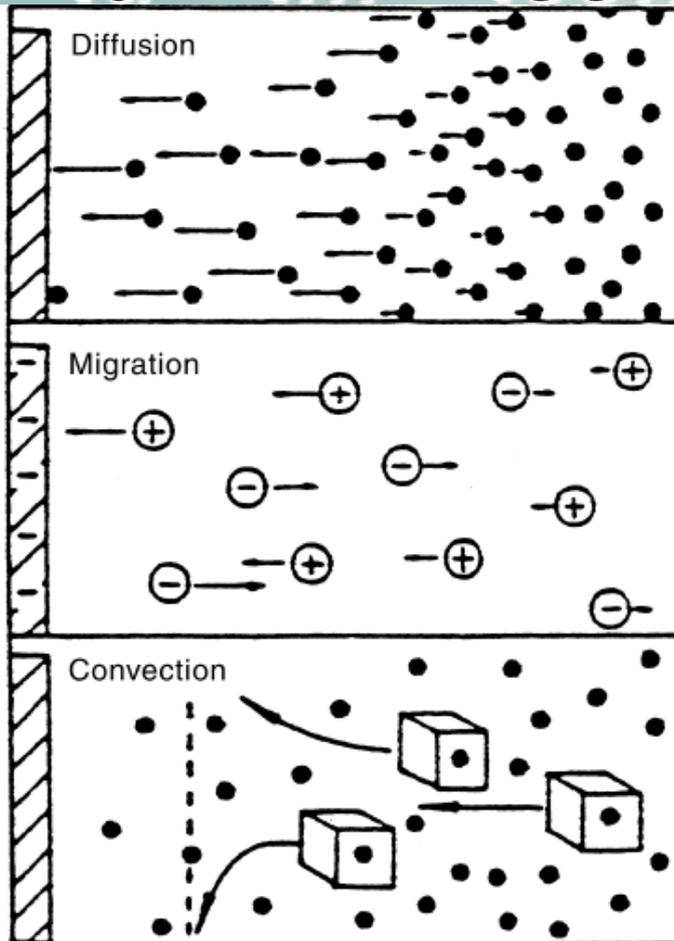
Reação no eletrodo de trabalho

- Íons Pb^{2+} são reduzidos e dissolvidos no Hg



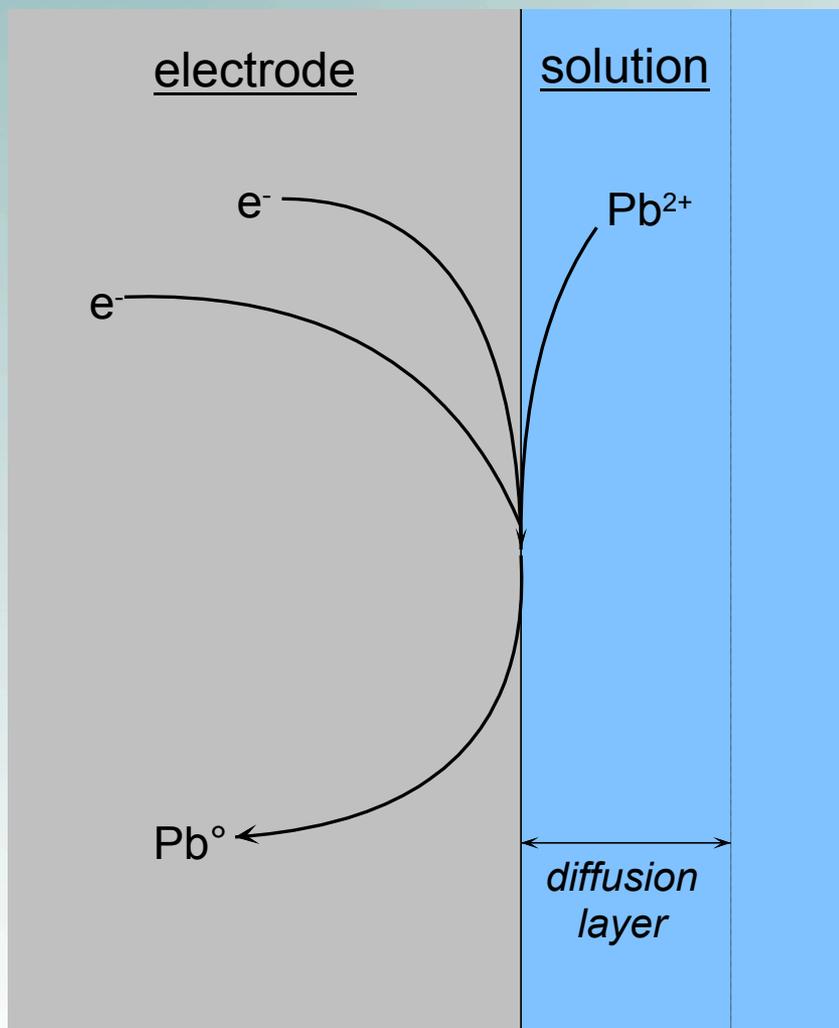
Modos de transporte:

$$I_t = I_d + I_m + I_{conv}$$



- Transporte dos íons:
 - **Convecção** → agitação
 - **Migração** → campo elétrico
(minimizado pela adição de eletrólito de suporte)
 - **Difusão** → gradiente de concentração
 - **Voltametria** → $I = I_d$

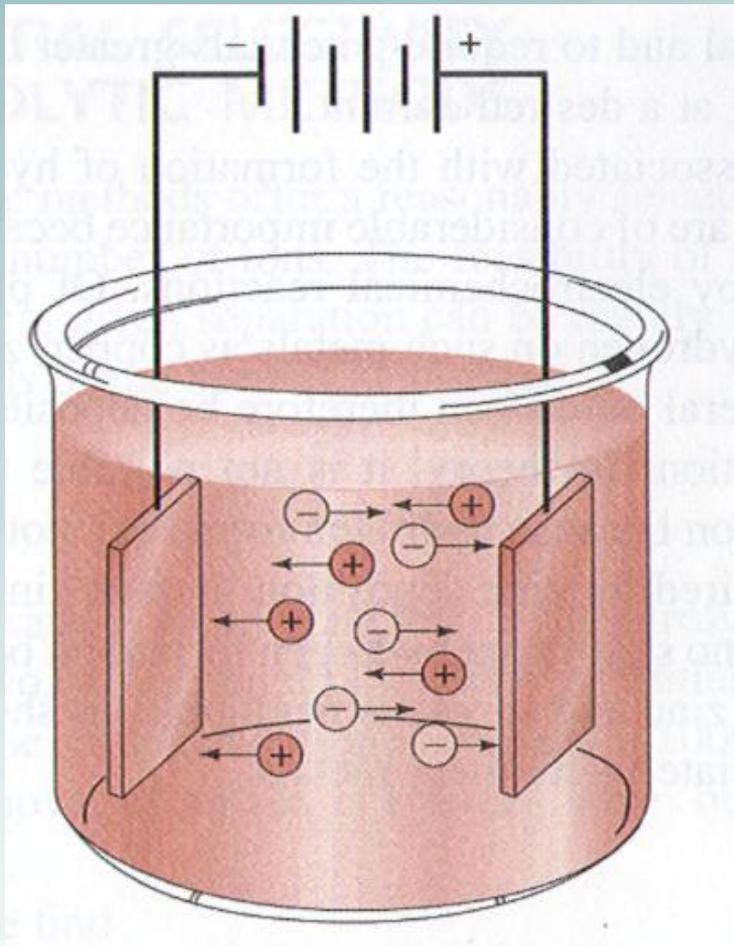
Mecanismo de transporte



Transporte dos íons:

- Convecção quando agitação é utilizada (movimento da solução ou do ET)
- Migração de íons através de um campo elétrico
→ minimizado pela adição de eletrólito de suporte
- Difusão através do gradiente de concentração
- **$I_t = I_d + I_m + I_{conv}$**
- **voltametria**
- **$I = I_d$ (sem agitação)**

Corrente de migração



KNO₃	Corrente limite/uA	Corrente total
0	17,6	Id + Im
0,001	12,0	Id + Im
0,1	8,45	Id
1,0	8,45	Id

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.

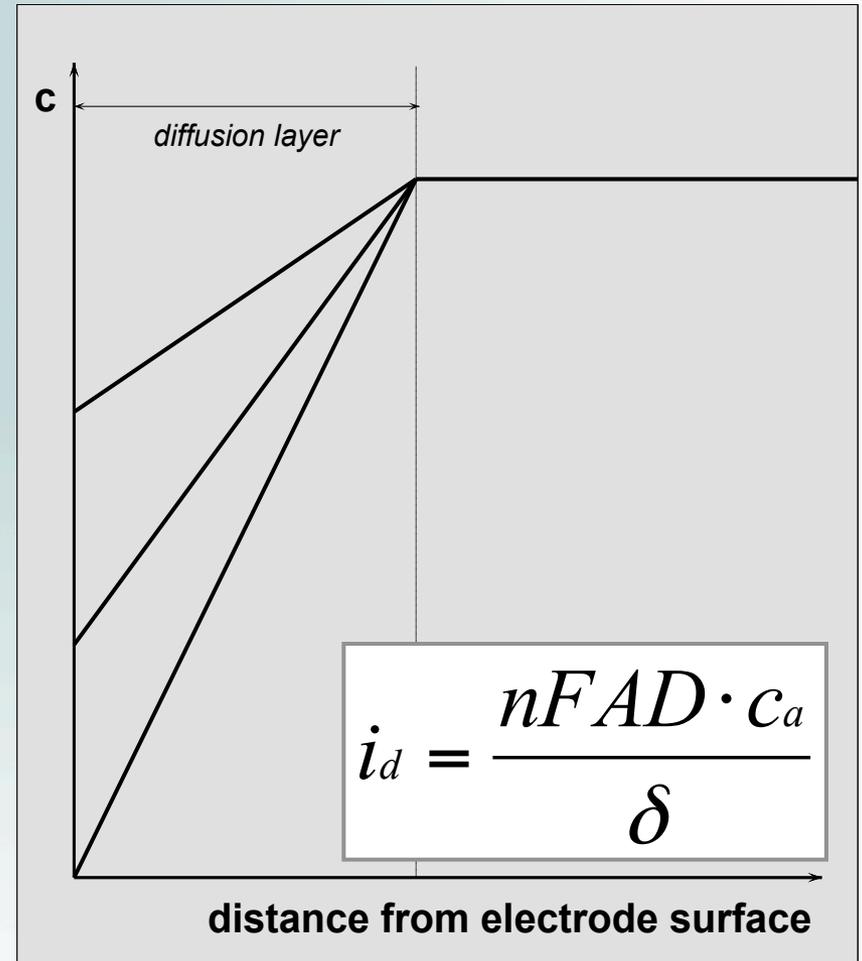
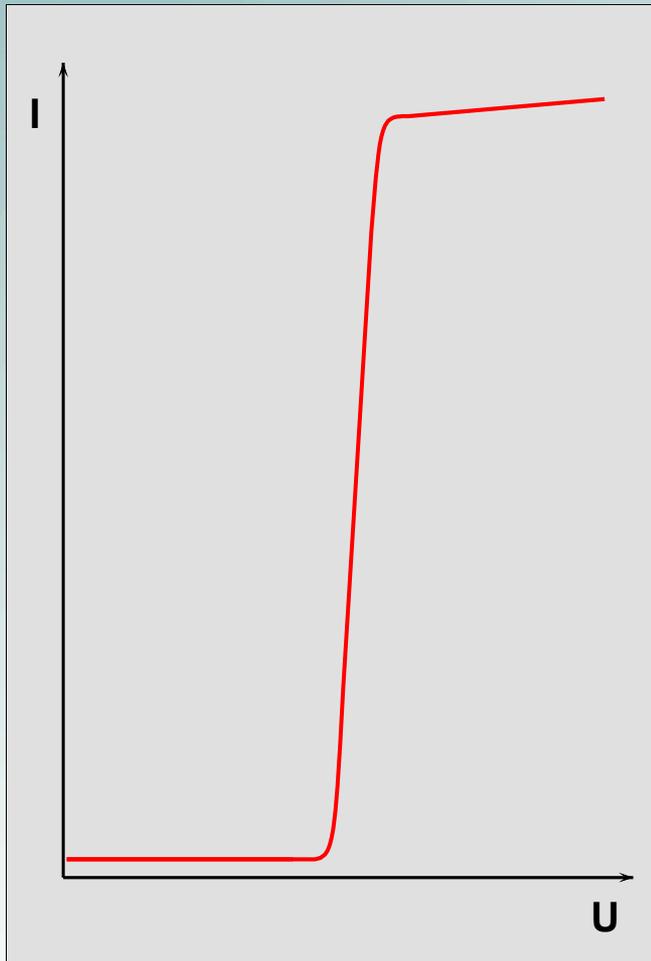
Difusão

- $V = k'([C] - [C]_o)$

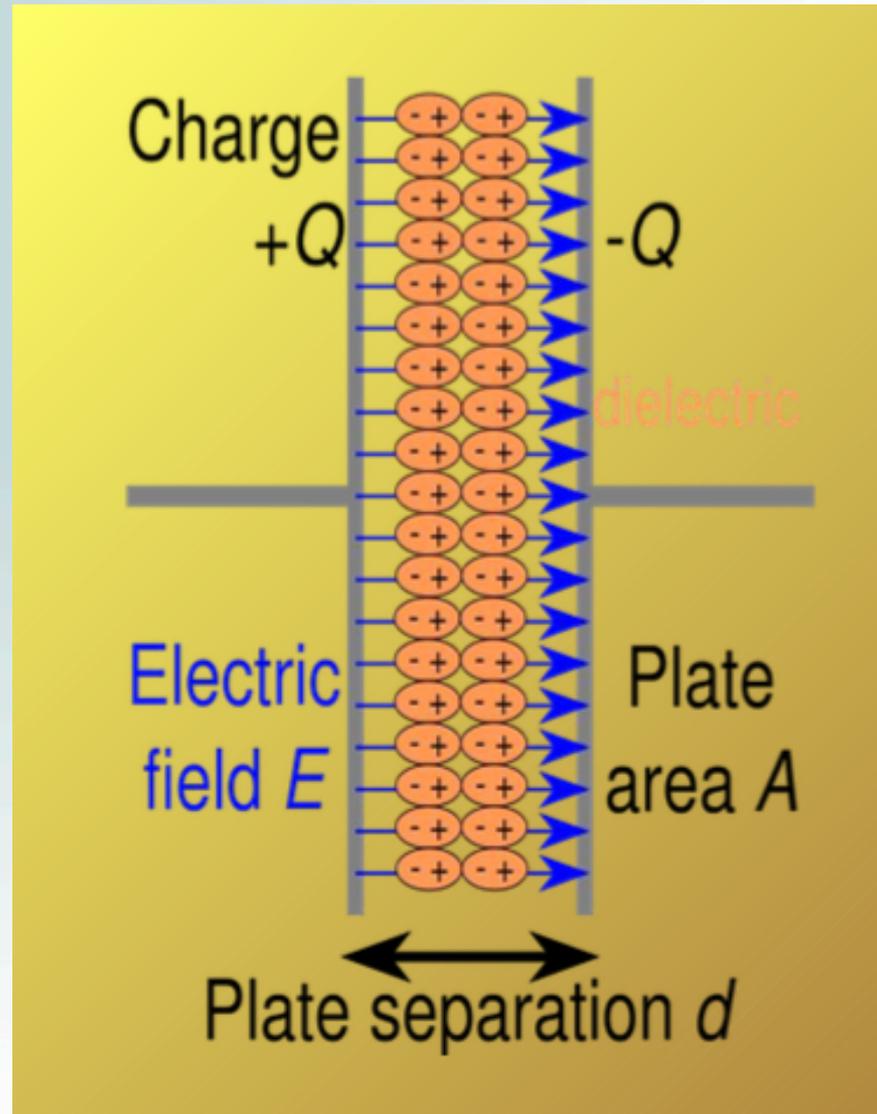
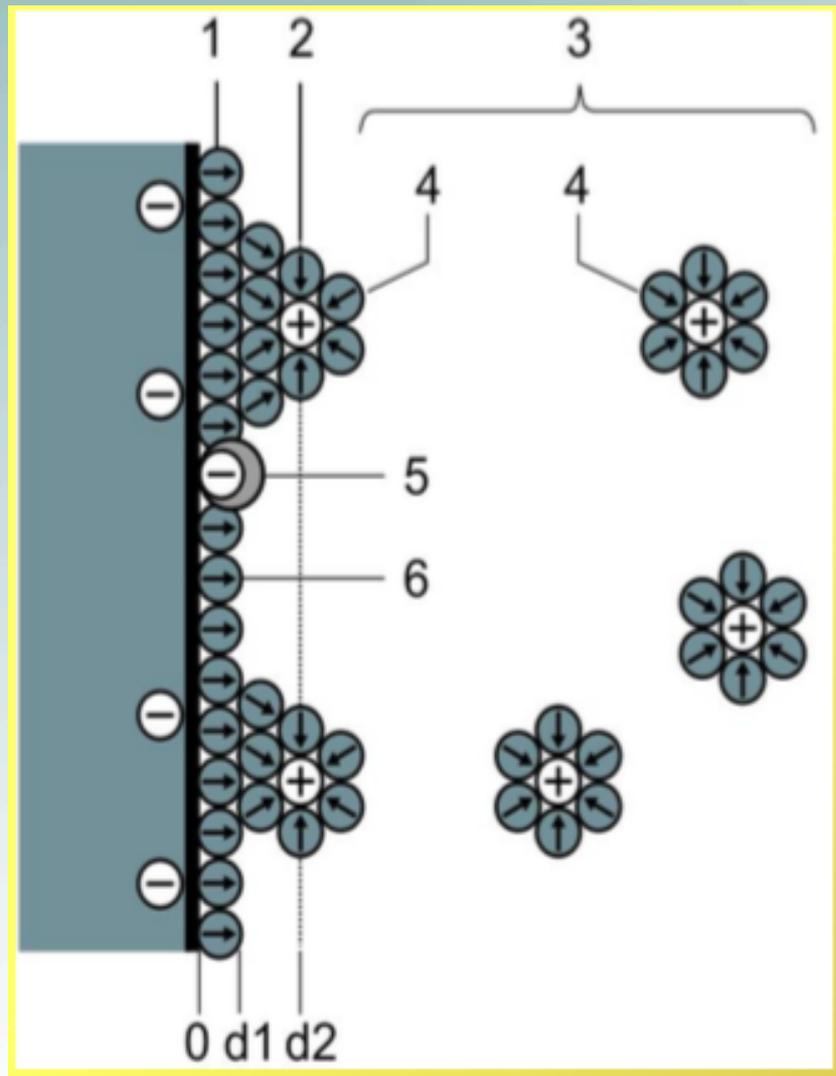
C_o valor fixado pela equação de Nerst

- Espessura da camada de difusão, varia com vários parâmetros (eletrólito, diâmetro eletrodo) valor estimado médio de estimated 0.1 mm

Camada de difusão



DUPLA CAMADA ELÉTRICA \rightarrow $i_{CAPACITIVA}$

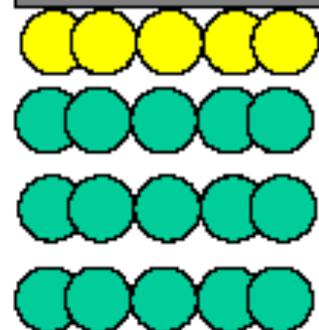
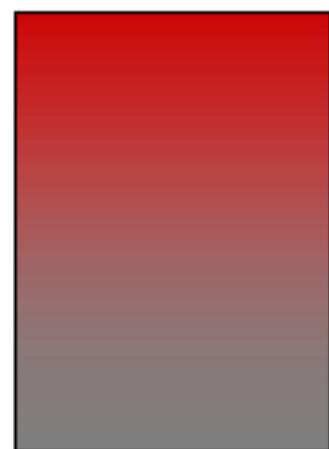


Tipos de corrente

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.

Electrodo plano

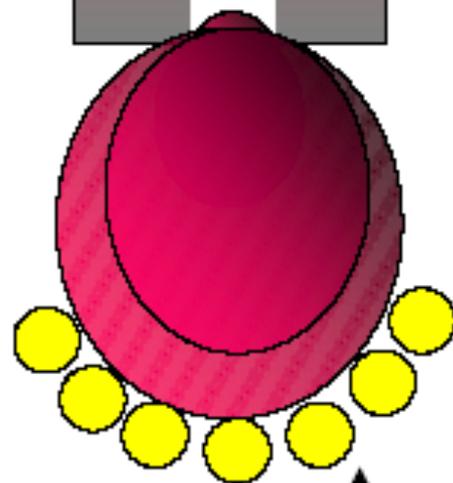
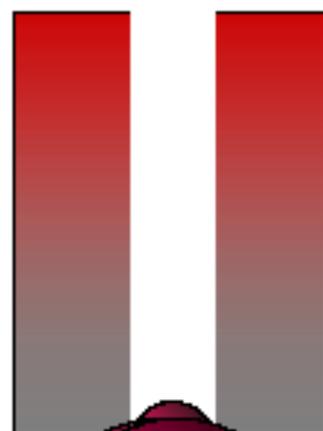


Convección



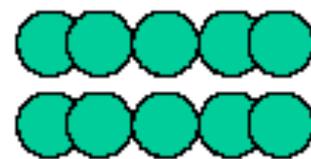
Agitación mecánica

Electrodo de gotas de Hg

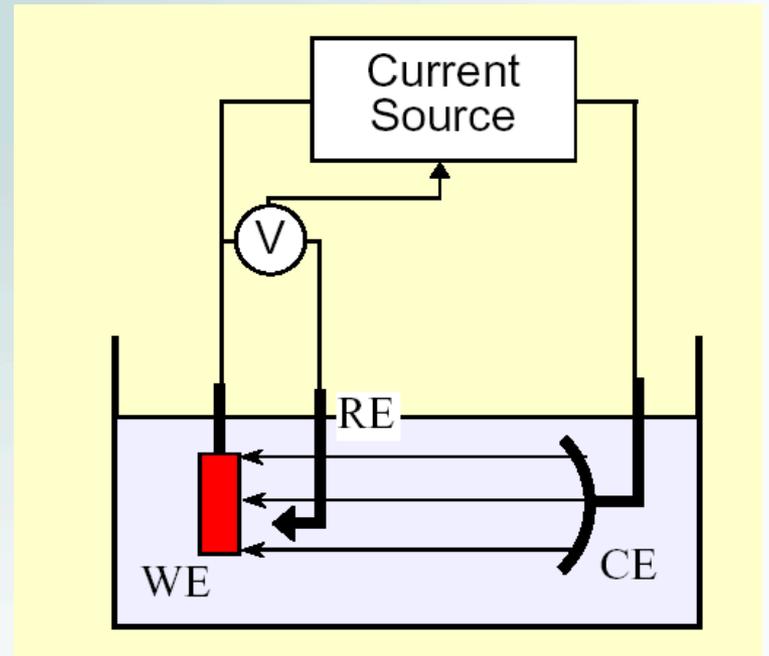


Difusión

Gradiente de concentración



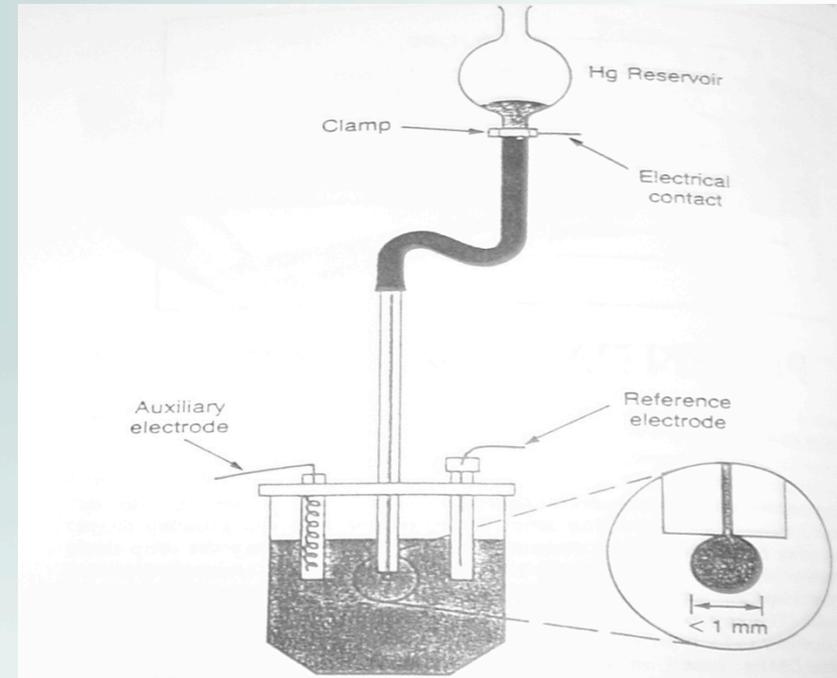
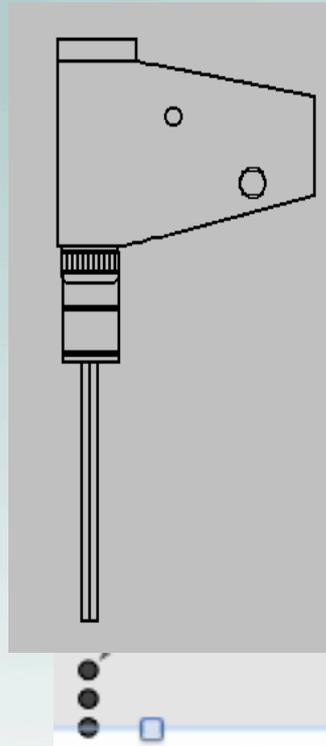
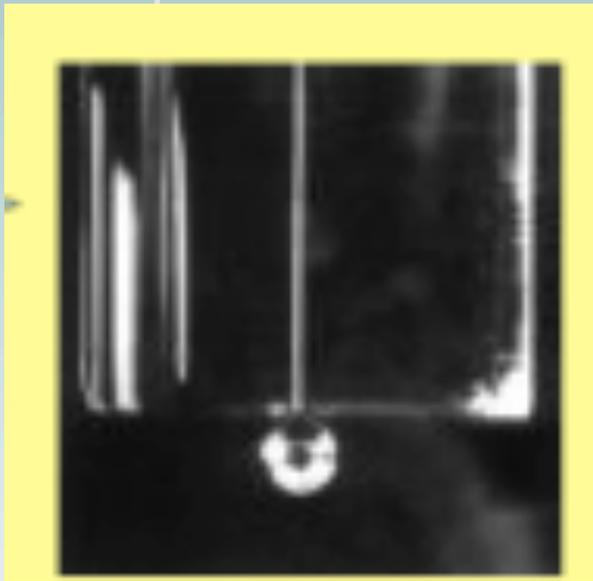
POLAROGRAFIA



POLAROGRAFIA-Histórico

- Breve histórico do desenvolvimento da polarografia.
- 1930 - 1950 → grande número de publicações
- 1950 → 1967 diminui interesse, surgem as técnicas espectrofotométricas.
- 1967 → desenvolvimento tecnológico ressurgimento do uso de polarografia principalmente em análise de traços ($C < 10^{-6} M$). Contribuiu para esse aumento baixo custo da aparelhagem, surgimento de microeletrodo.

Eletrodo de trabalho na polarografia é a gota de mercúrio



✓ Mercúrio

Vantagens da utilização do eletrodo de mercúrio:

Eletrodo é renovável

Eletrodo com excelente reprodutibilidade

Superfície extremamente lisa e uniforme

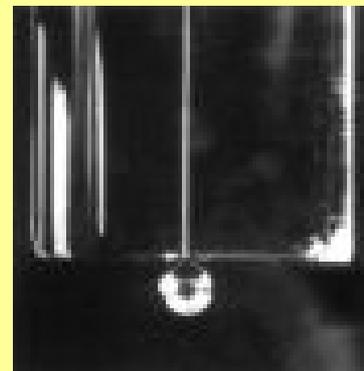
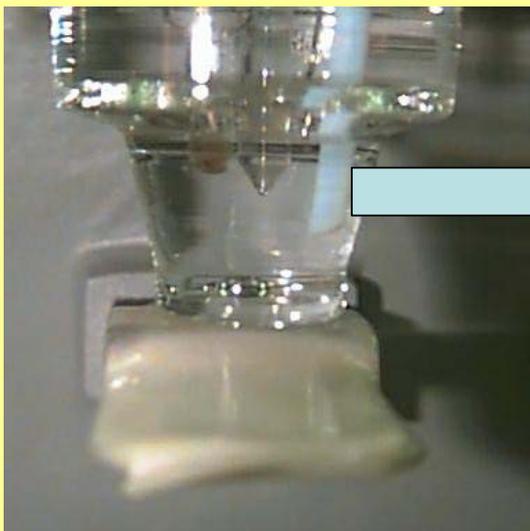
Metal: pode ser purificado (99,99999%)

Apresenta elevada sobretensão à redução de H^+

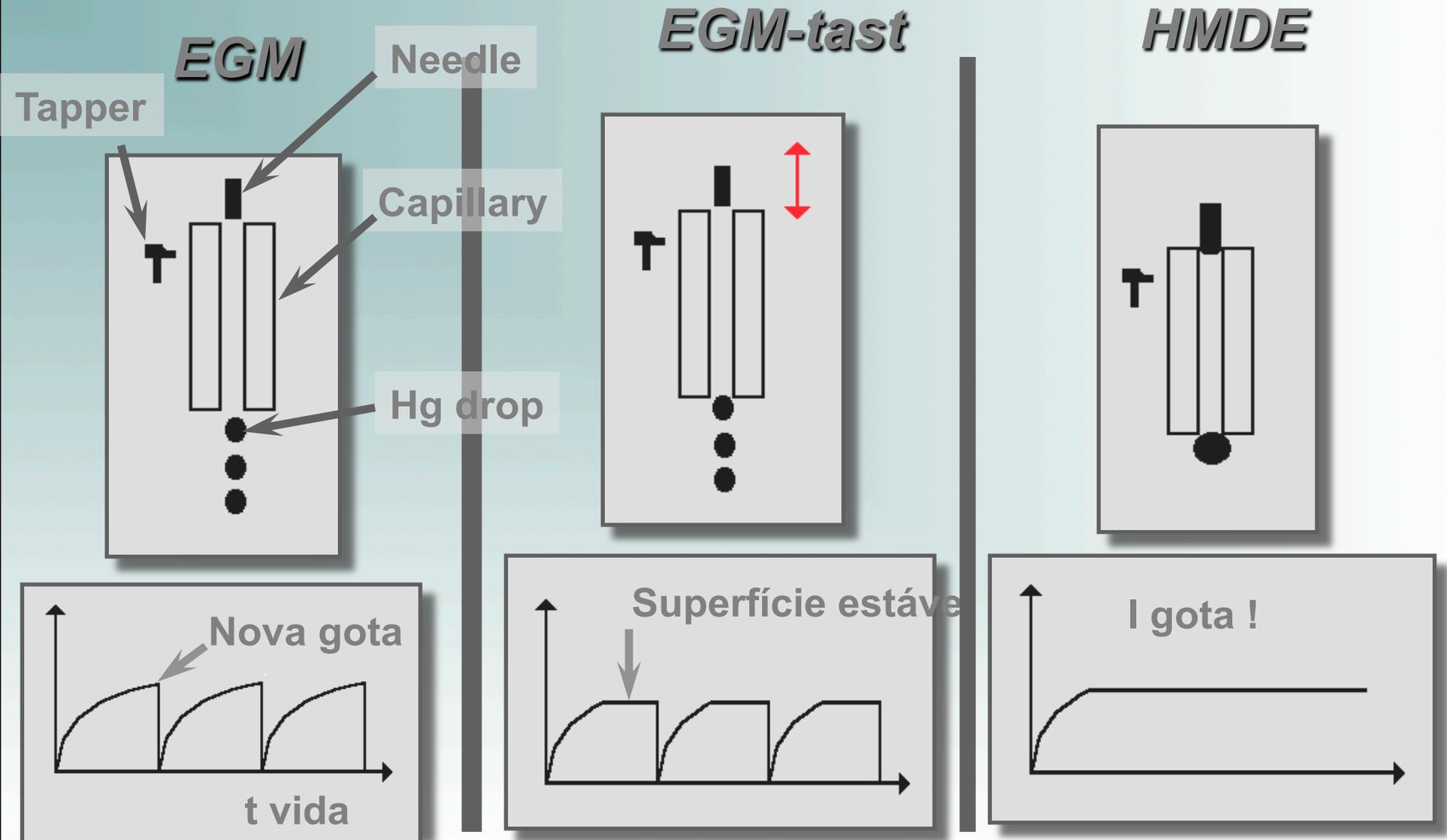
Desvantagens:

O metal é tóxico

A faixa de trabalho na região anódica é estreita

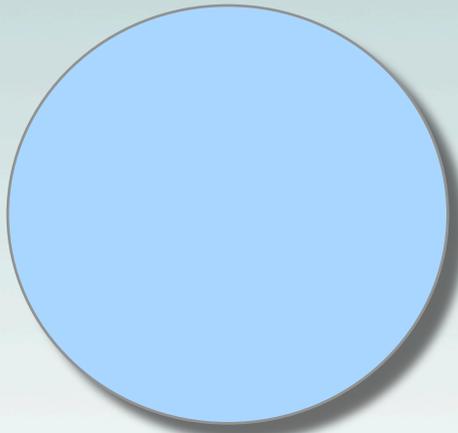


Tipo de medida e gota



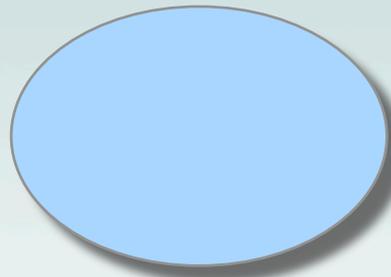
Concentração analito

EGM



ppm

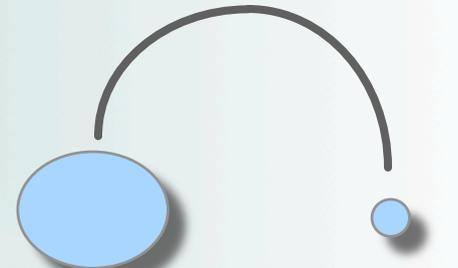
EGM-tast



Low ppm

HMDE

Traces



ppb

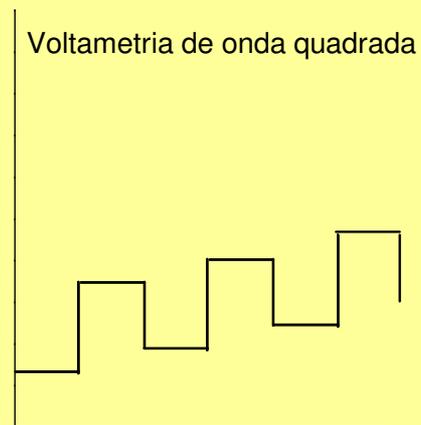
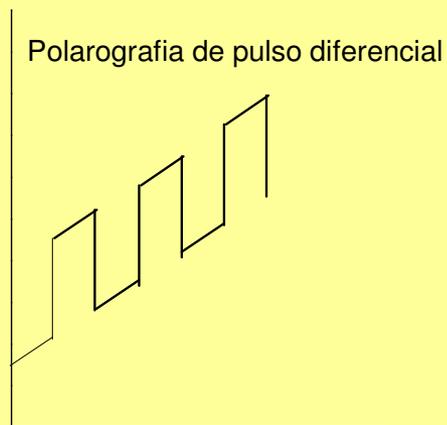
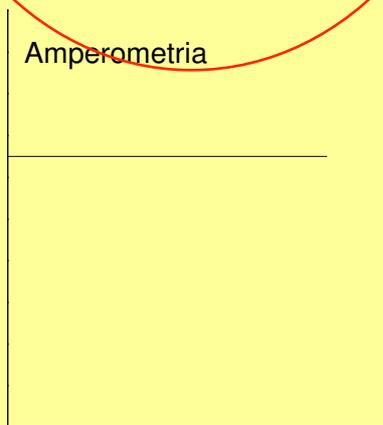
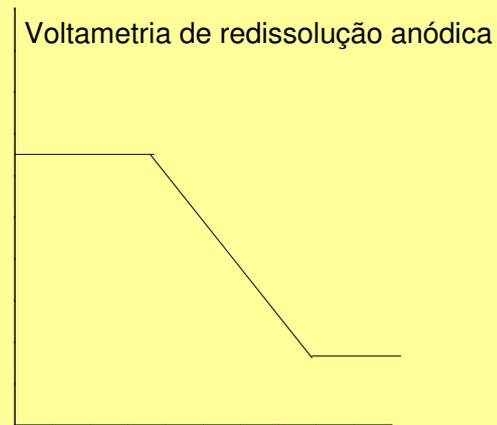
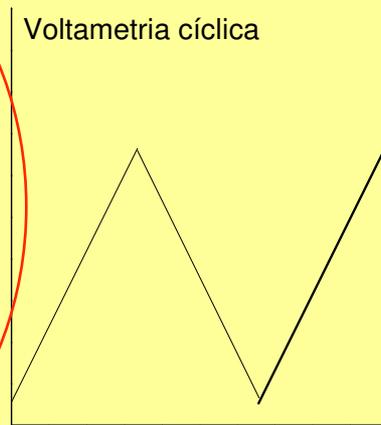
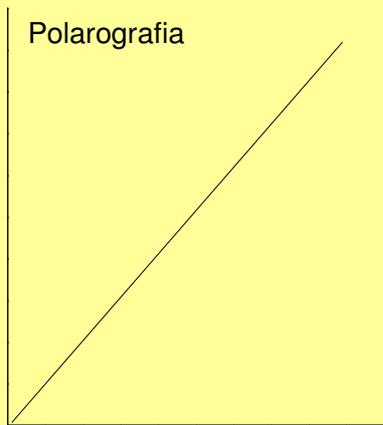
ppt

Cuidados com Hg- tóxico

- Cuidados em laboratório devem ser intensificados: não deve haver contato com a pele (uso de luvas de borracha).
- Deve-se evitar que gotas de mercúrio sejam lançadas na pia ou que se espalhem pelo ambiente de trabalho.
- O trabalho cuidadoso e com atenção dificilmente irá contribuir para a contaminação do meio ambiente com mercúrio proveniente de laboratório uma vez que todo o mercúrio utilizado é reaproveitado para futuras análises.
- (50 ng/l)

Sinais de potenciais de excitação usados na voltametria

POTENCIAL



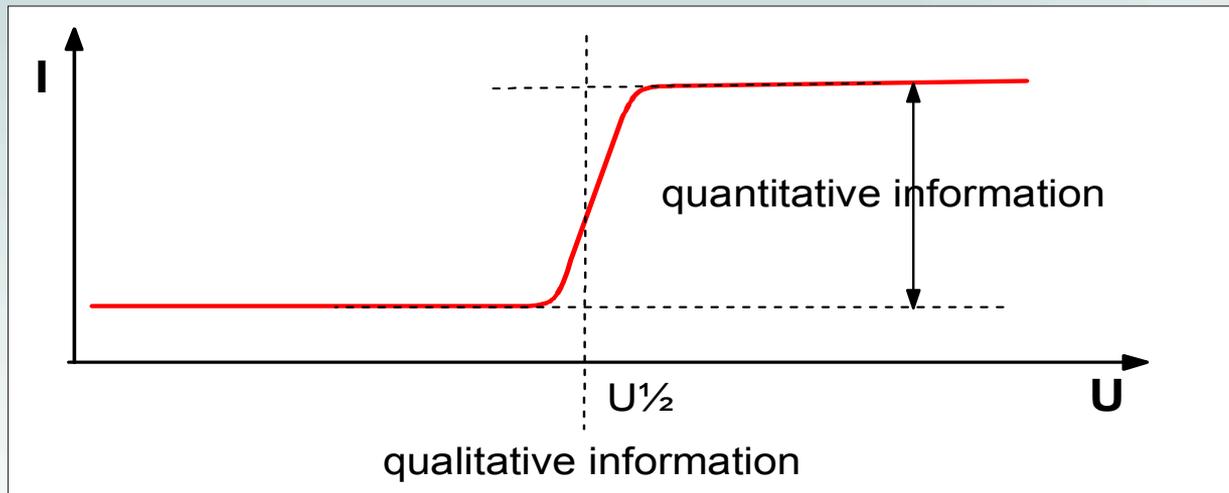
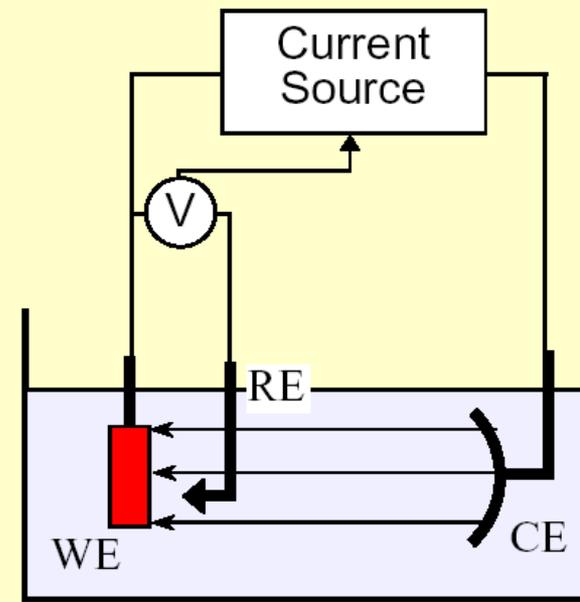
TEMPO

Registrando a curva

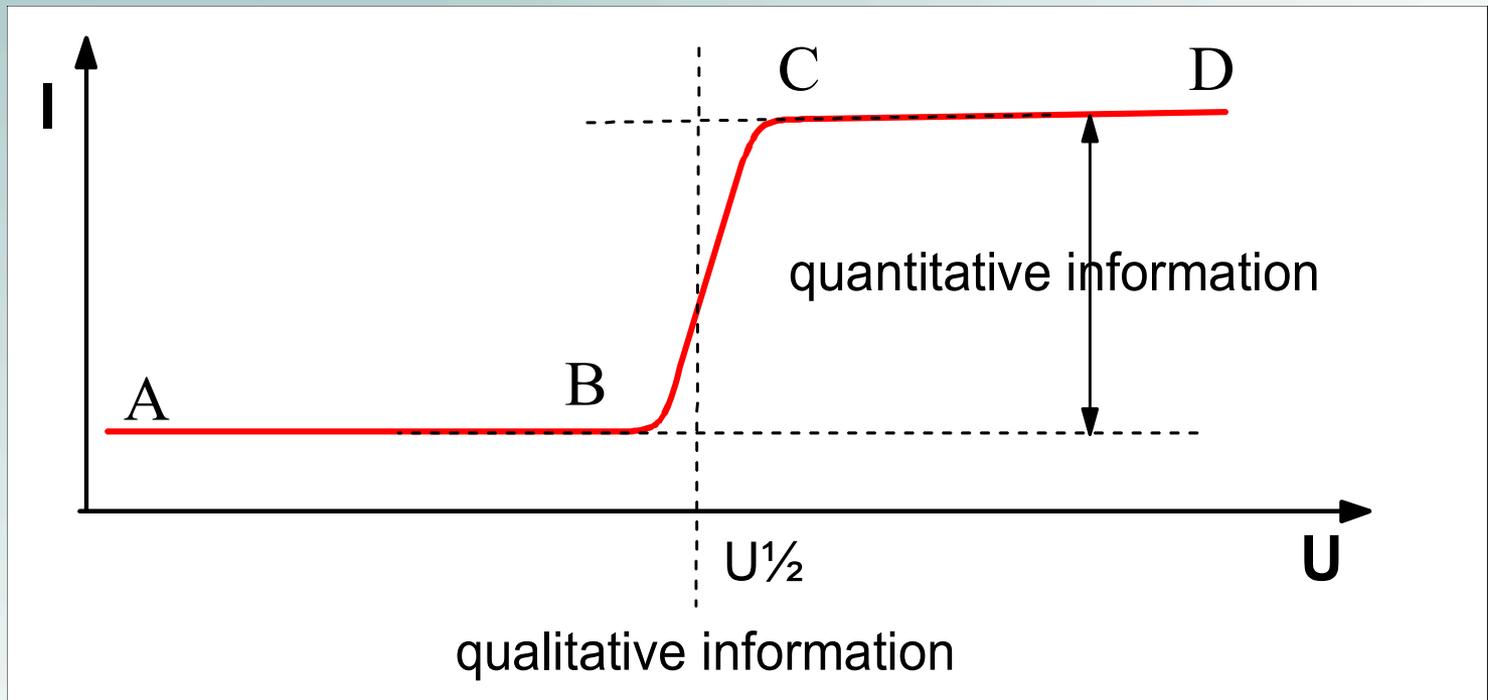
I versus E

1- varrer potencial linearmente
perador escolhe \rightarrow E_1 até E_f

2- potenciostato registra corrente para
cada valor de E aplicado

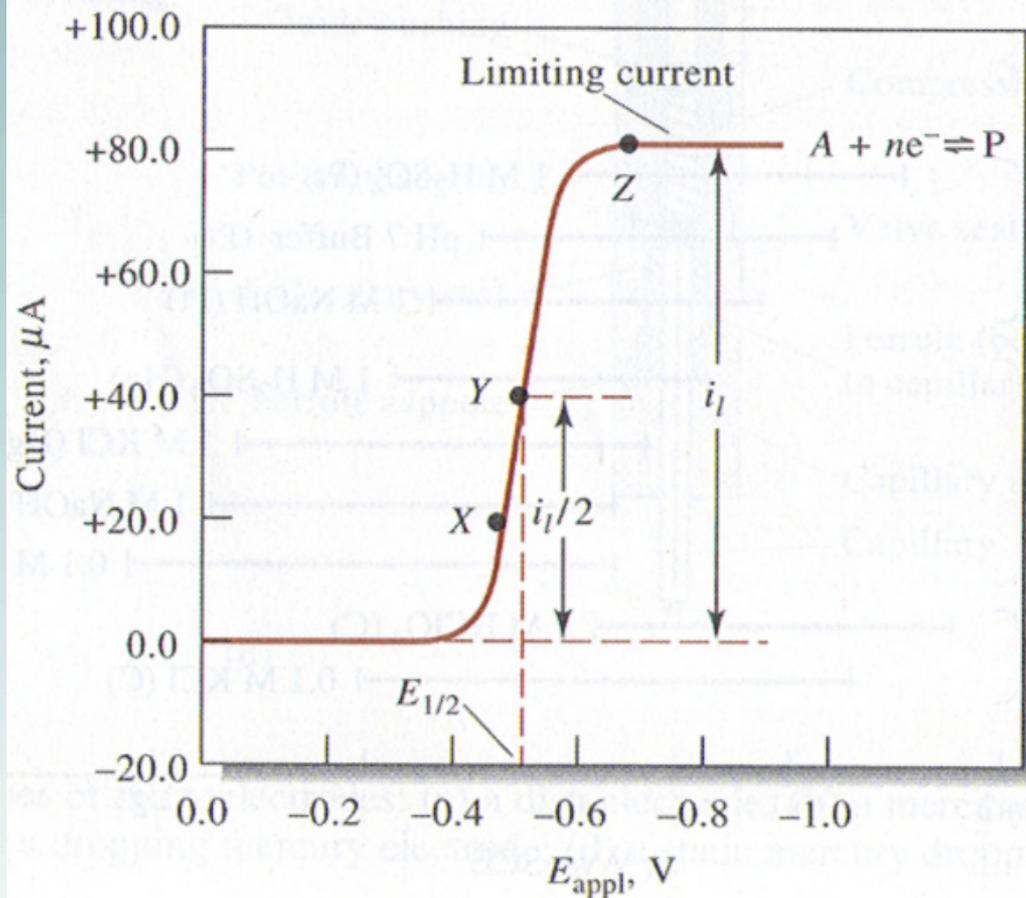


Entendendo a curva i vs E.



- A-B → ainda não atingiu potencial de redução ou oxidação → reação não ocorre ($i = i_{\text{residual}}$)
- B- C → início da reação eletroquímica → transferência de elétrons
- C-D → velocidade máxima de transferência de elétrons, reação é controlada pela chegada do amteiral na superfície do eletrodo → controle de massa

Parâmetros importantes do polarograma: I_{\max} (i_d); $E_{1/2}$



$$E_{\text{ap}} = E_{1/2} - 0,059/n \log (i/i_d - i)$$

Equação de Ilkovic- corrente de difusão

- Partindo de Cottrell

$$i = \frac{nFADCD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = mt/d$$

$$i_d = KnCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

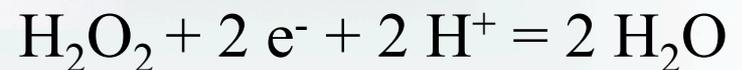
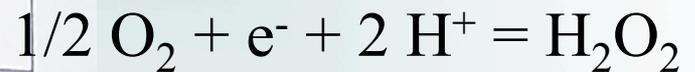
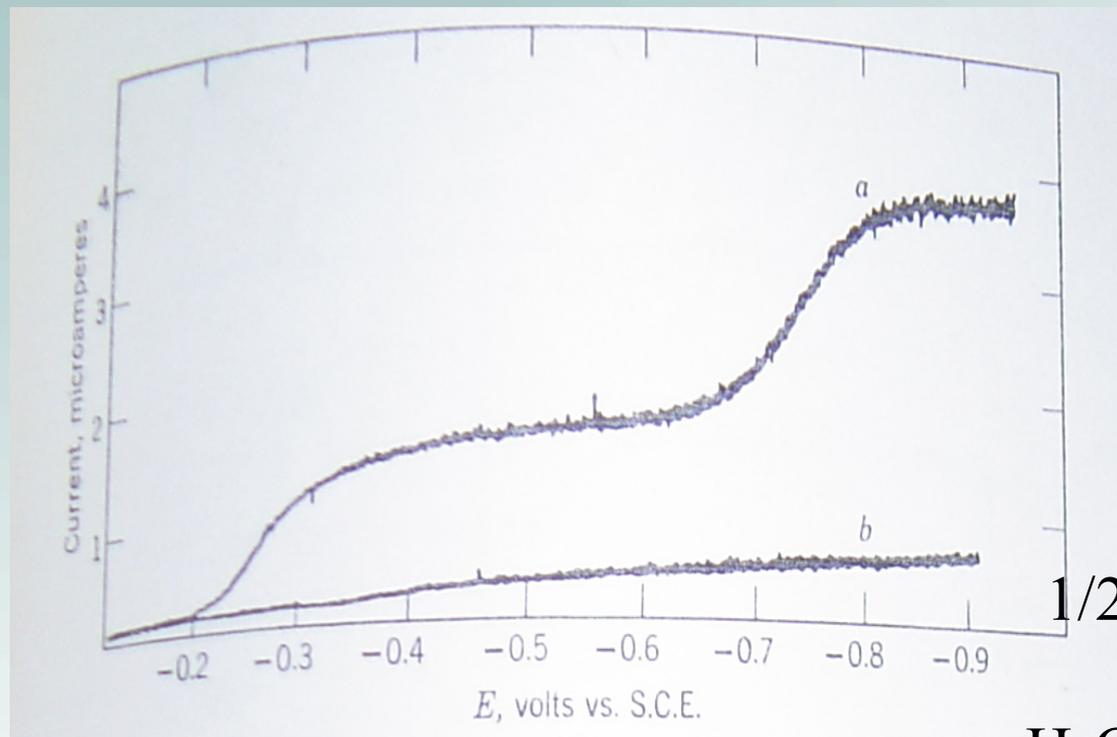
$$i_d = 706nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

Fatores que afetam I_d

- **1- Temperatura:** É uma variável indireta uma vez que aumento de temperatura afeta bastante o coeficiente de difusão, portanto, indiretamente ao aumentarmos a temperatura, estamos alterando a corrente de difusão.
- processos reversíveis = I_d varia 2%/°C.
- **2- concentração:** Velocidade de substância que chega ao eletrodo é proporcional à corrente de redução e proporcional à concentração
- **3- característica do capilar:** fluxo (m) e tempo de gotejamento (t)
- $m^{2/3}t^{1/6} = \text{constante do capilar}$ Fluxo do Hg (m) e tempo de gotejamento (t) →

Aspectos práticos para o uso da polarografia

- 1- remoção de oxigênio:

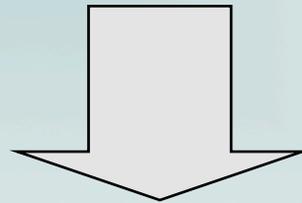


Aplicações da Voltametria em Química Analítica

Polarografia Tradicional

Faixa de concentração útil : 10^{-5} a 10^{-2} mol L⁻¹)

**Análise atual exige técnicas seletivas
e sensíveis**

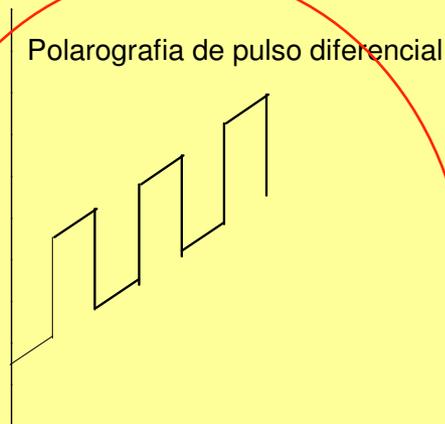
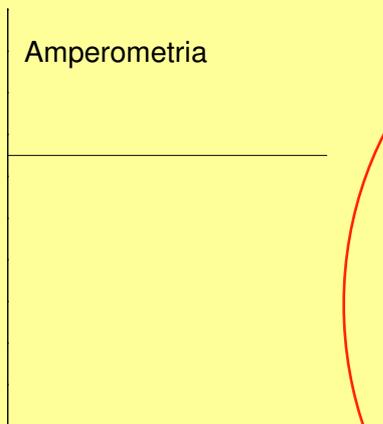
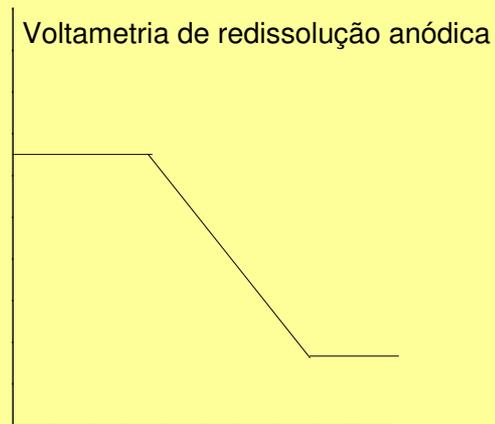
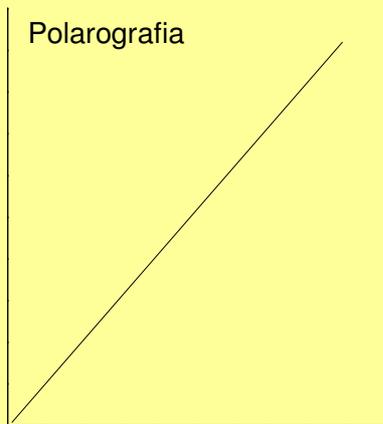


**Análise nível ppt → ???
nenhum problema com
Voltametria**

VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL

Sinais de potenciais de excitação usados na voltametria

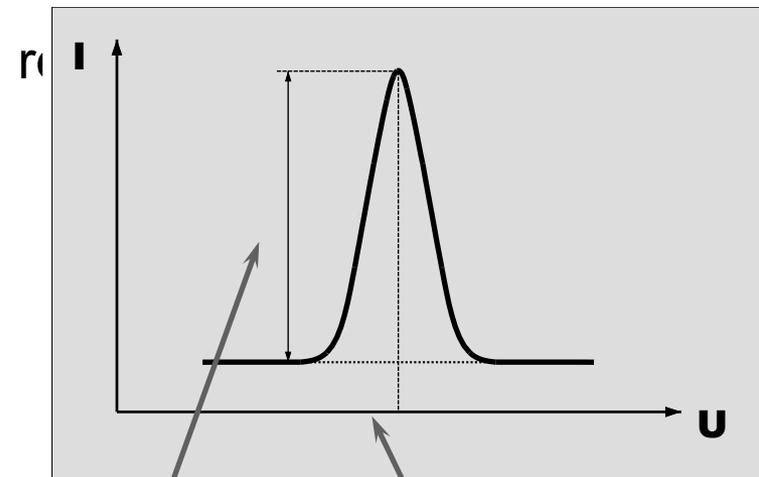
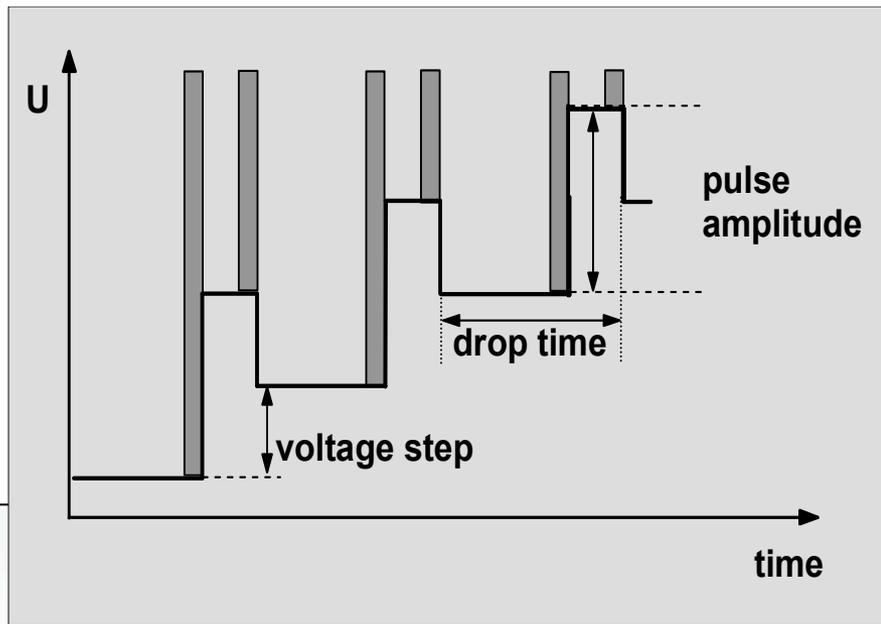
POTENCIAL



TEMPO

POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL

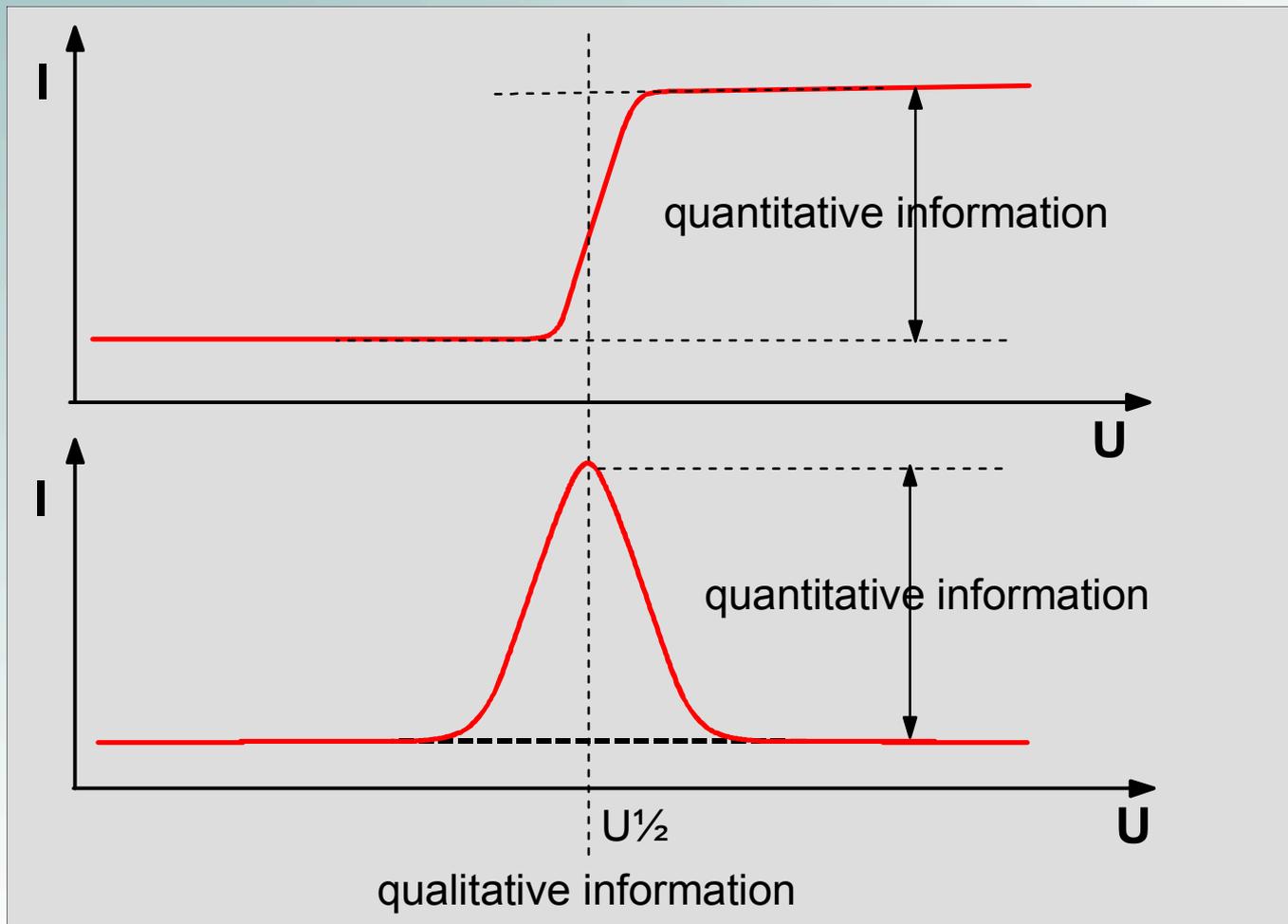
Modulação do potencial

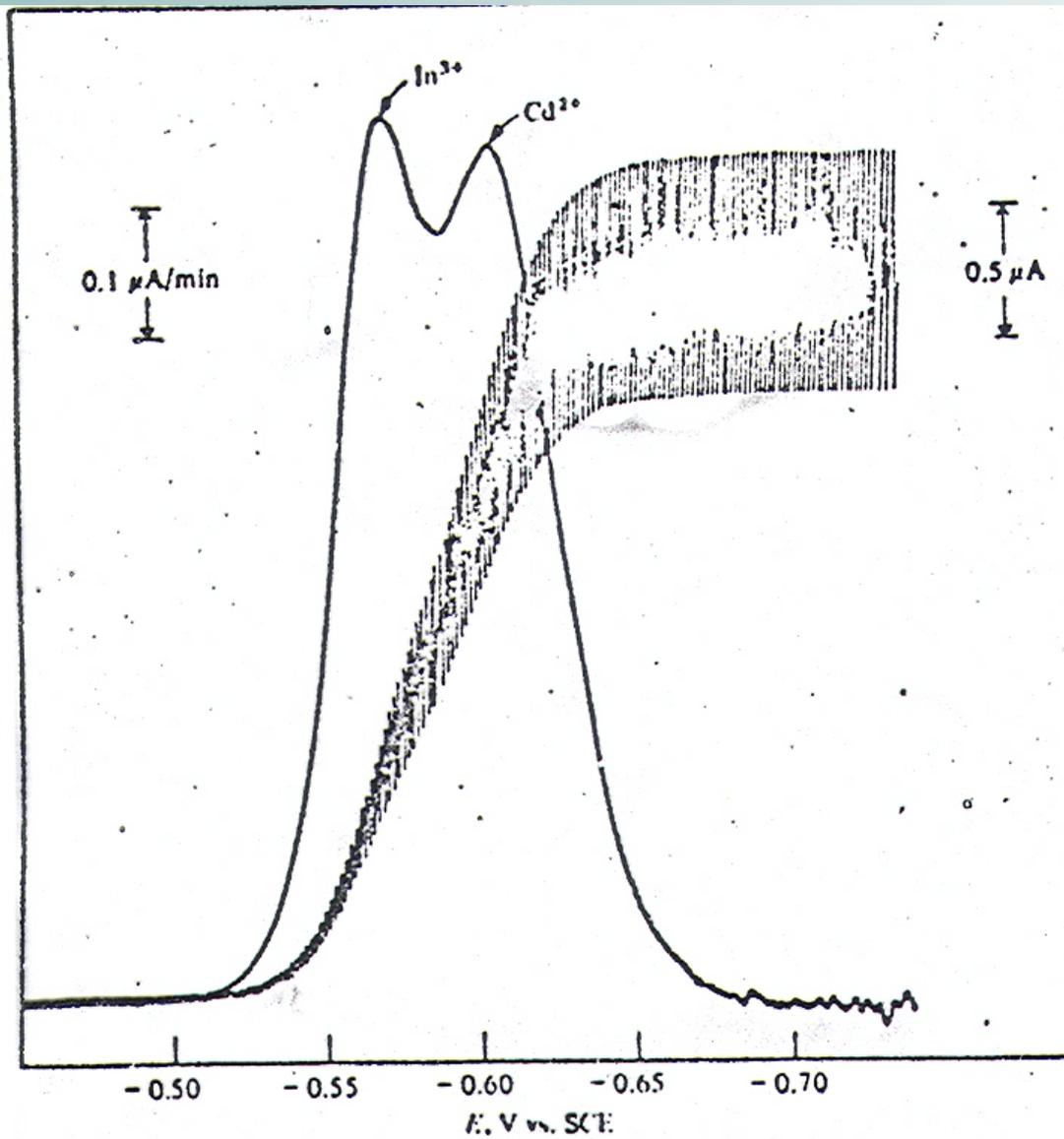


Altura do pico

Potencial de pico

DC vs. Pulso diferencial (PD)





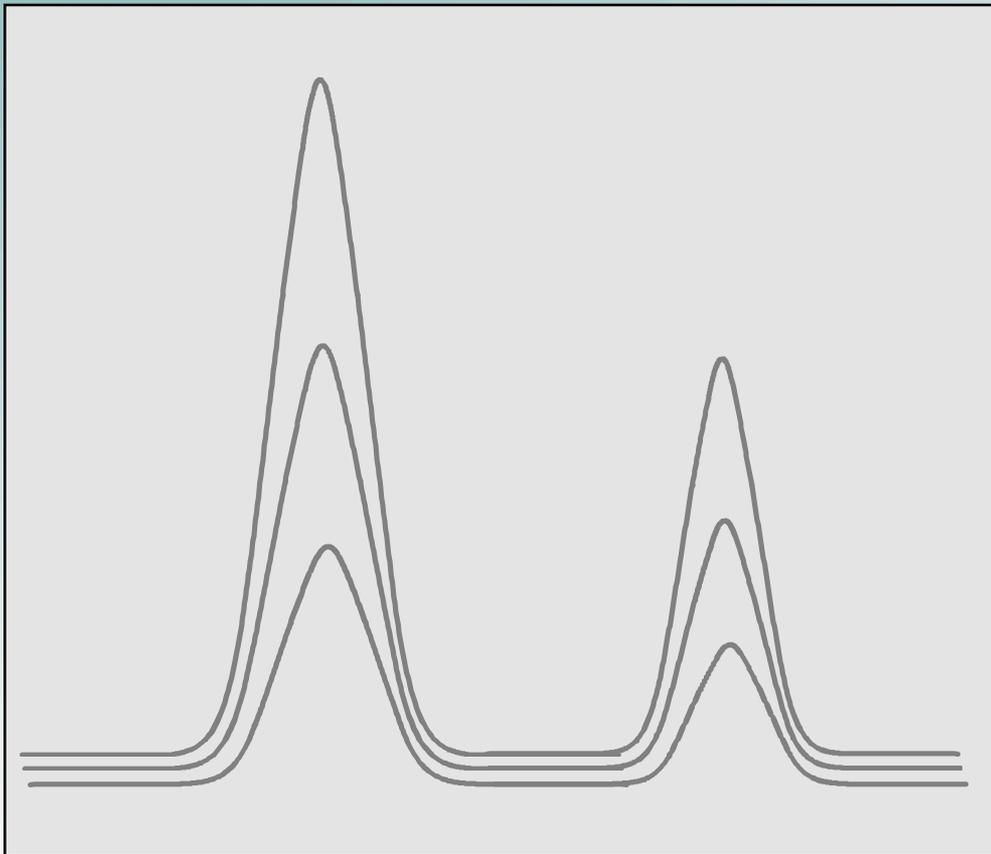
22-8. Comparison of resolution of a regular and a derivative polarogram of a solution containing $1 \times 10^{-4} M \text{In}^{3+}$ and $2 \times 10^{-4} M \text{Cd}^{2+}$ in $0.1 M \text{KCl}$

Vantagens da PPD

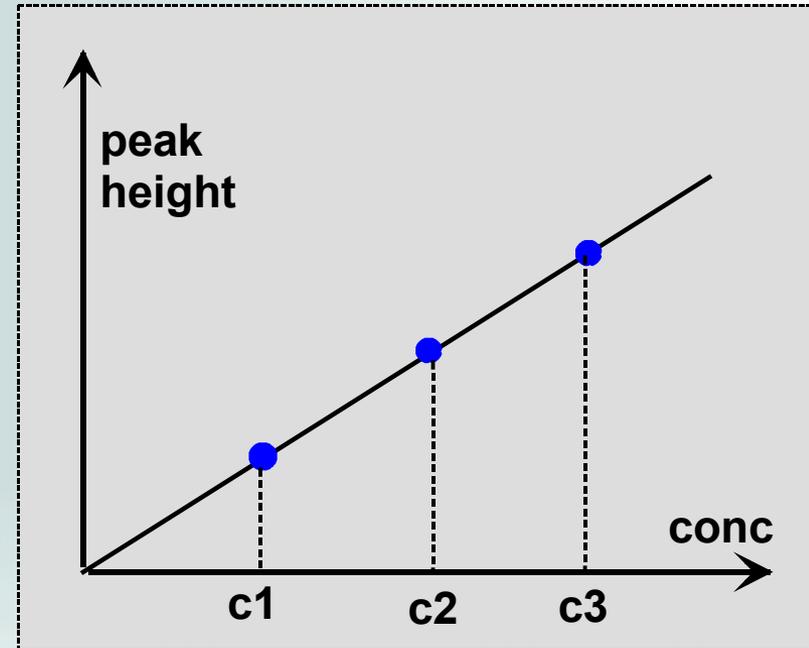
- **Permite distinguir picos próximos ou com overlap) $\rightarrow \Delta E = 50 \text{ mV}$**
- **Correntes obtidas são maiores que polarografia DC, portanto maior sensibilidade e seletividade.**

Curva de calibração

Polarogramas do padrão

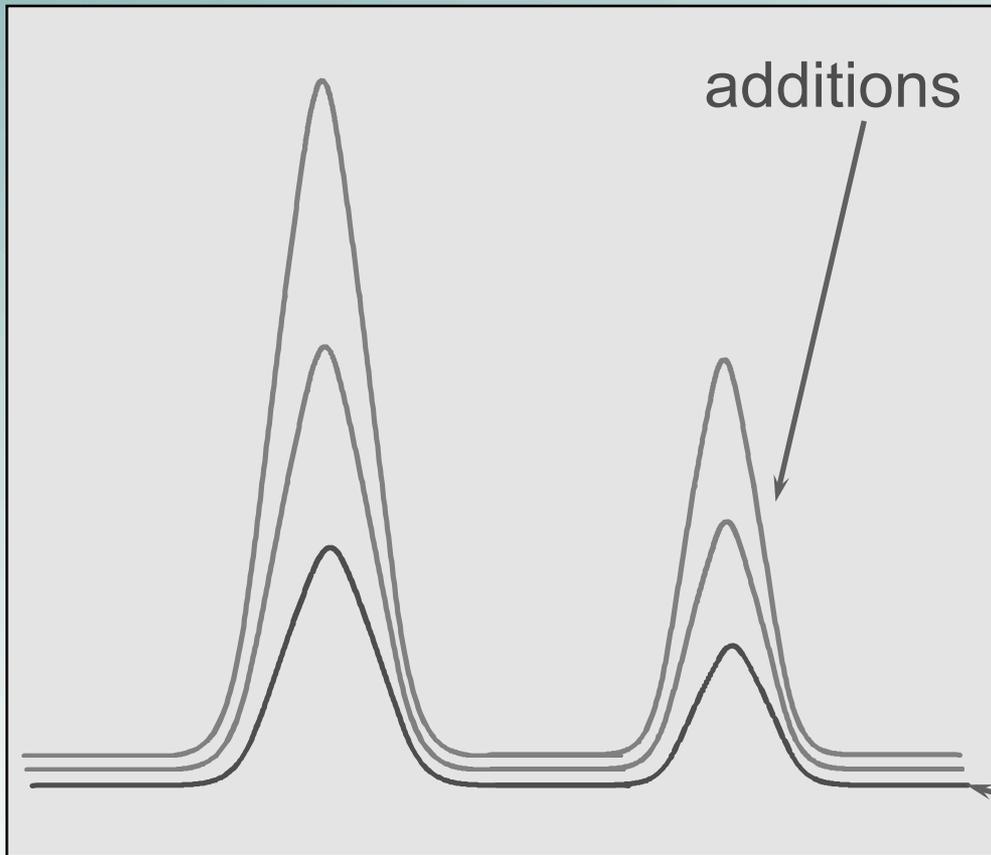


Curva de calibração

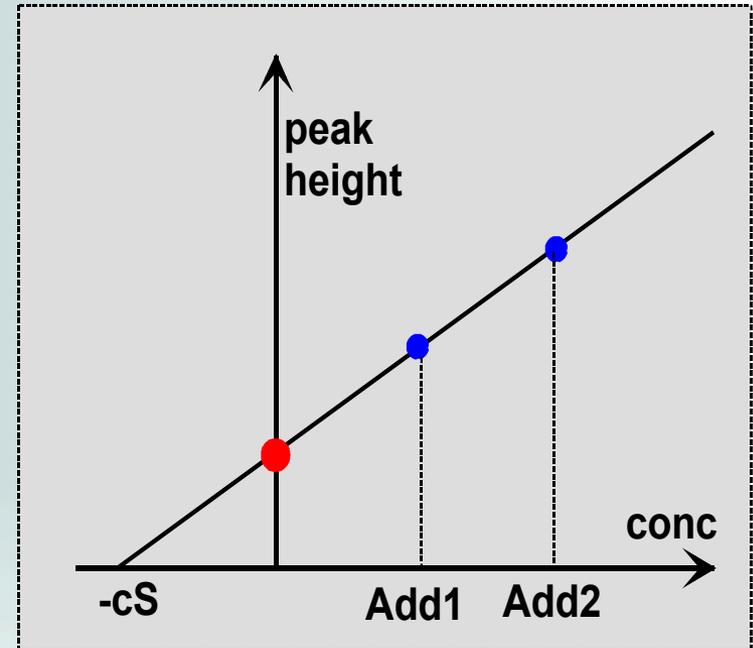


Método da adição de padrão

Voltammograms



Standard Addition Curve



sample

Analises ambientais e industriais requerem um aumento crescente da demanda de diminuição do limite de detecção. O limite obtido pelas técnicas eletrogravimetria, polarografia, coulometria, condutância, potenciometria clássica (10^{-2} – 10^{-5} mol/L) não são suficientes para atingir esta demanda.

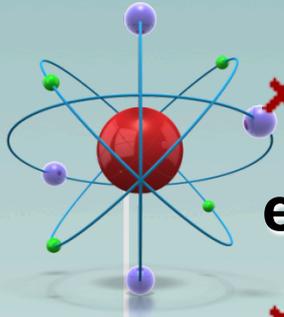
Como chegar aos níveis de exigência?

Sb	500 ppt	Hg	100 ppt
Pb	50 ppt	Mo	50 ppt
Cd	50 ppt	Ni	50 ppt
Cr	25 ppt	Pt	0.1 ppt
Fe	200 ppt	Tl	50 ppt
Co	50 ppt	U	25 ppt
Cu	50 ppt	Bi	500 ppt
Rh	0.1 ppt	W	200 ppt

ICP/MS US\$ 200.000,00

Voltametria US\$ 20.000,00

Voltametria de Redissolução (SV)



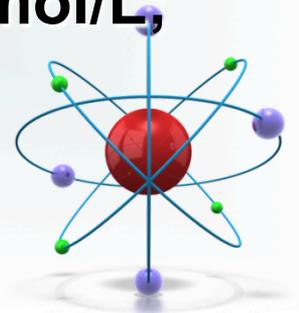
✘ **Reação eletroquímica entre analito e eletrodo ocorre antes da varredura;**

✘ **Método muito sensível para determinação de elementos / traços de elementos;**

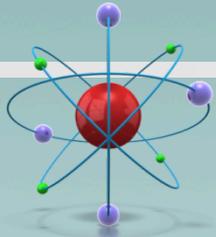
✘ **Alta sensibilidade quando comparada com as técnicas voltamétricas;**

✘ **Limite de Detecção na ordem de 10^{-10} mol/L;**

✘ **Consiste em 3 etapas:**



Etapas da Técnica (SV)



1- Pré-Concentração

**Analito pré-concentrado no elétrodo a um dado potencial controlado;
Com agitação (30s – 5 min).**

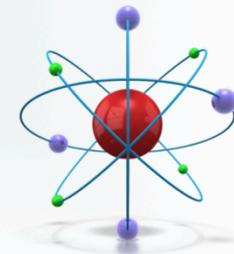
2- Repouso

Para que o sistema atinja um estado estacionário (15 – 30s).

3- Redissolução

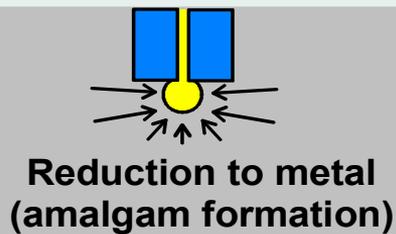
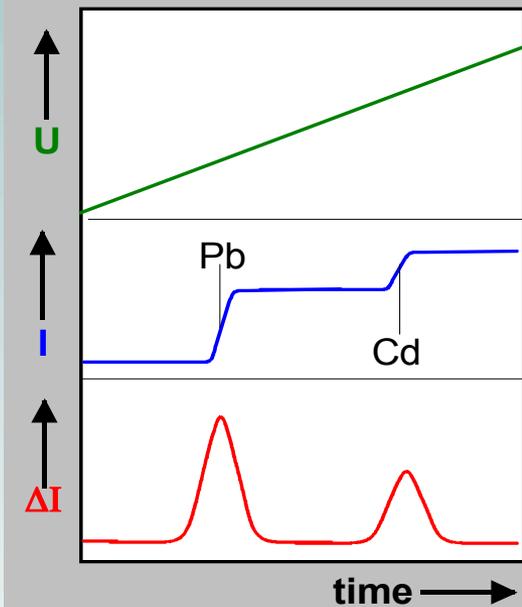
**Realização da varredura de potencial no qual o analito é
re-dissolvido para a solução;**

Sem agitação.

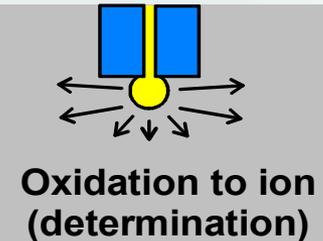
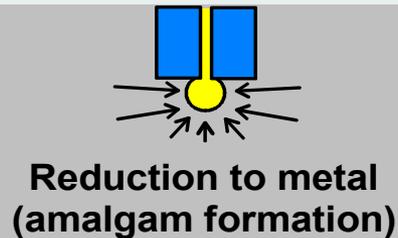
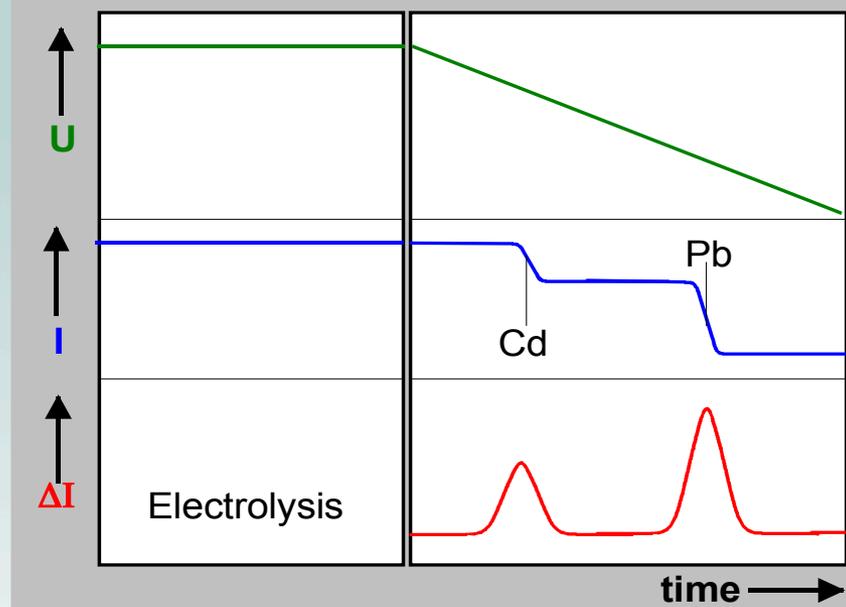


Técnicas de redissolução → stripping

Polarografia/voltametria



Redissolução



SV: ELETRODOS

■ Eléttodos mais usados:

- ⇒ Gota suspensa de Hg (Hanging Mercury Drop Electrode, HMDE)
- ⇒ Filme de Hg (Thin Mercury Film Electrode, TMFE)

■ **Vantagem** / **Desvantagem** de TMFE vs HMDE:

Vantagens:

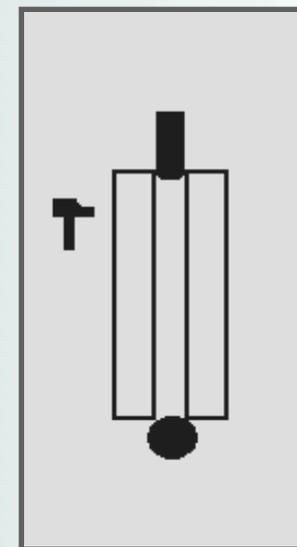
- Maior Area / Volume
- Eléttodo mais estável *permite* velocidades de agitação + elevadas
- Maior Sensibilidade

Desvantagem:

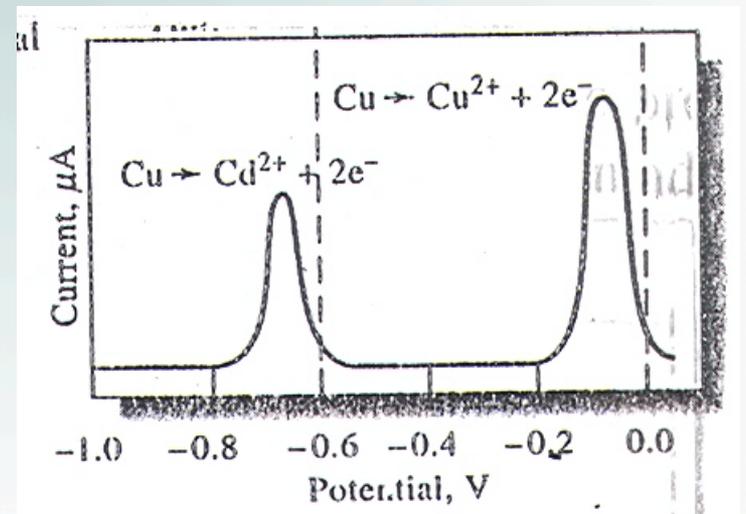
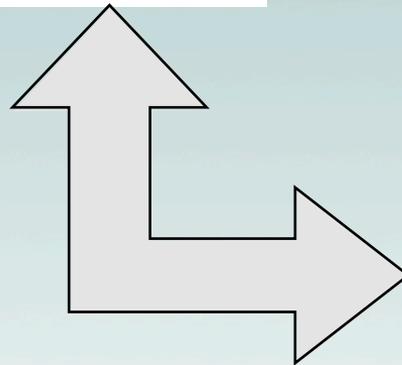
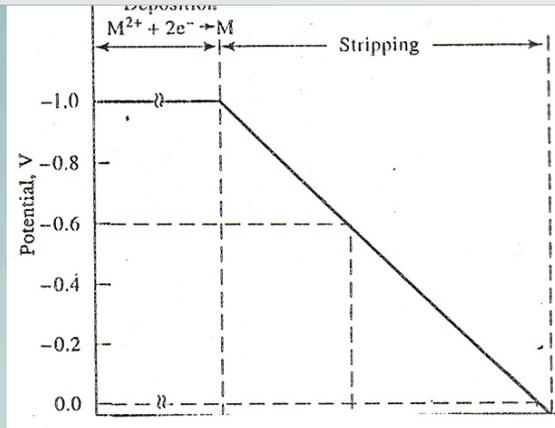
- **Maior possibilidade de formação de compostos intermetálicos**
(ex: na presença de Zn e Cu)

**2: Superfície do eletrodo
deve ser fixa (Static Mercury
drop electrode)**

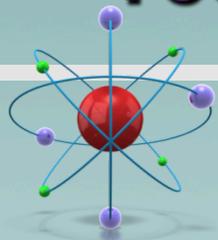
HMDE



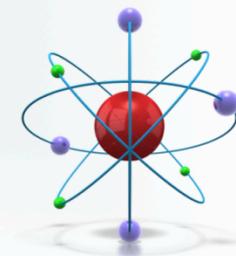
ASV anodic stripping voltammetry/ Voltametria de redissolução anódica



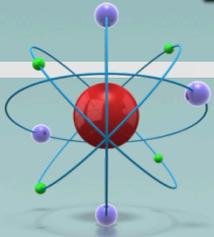
Técnicas de Voltametria de Redissolução



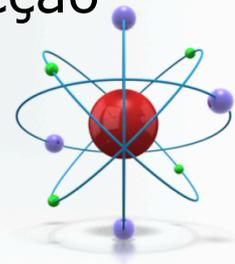
- Voltametria de Redissolução Anódica
(Anodic stripping voltammetry, **ASV**)
- Voltametria de Redissolução Catódica
(Cathodic stripping voltammetry, **CSV**)
- Voltametria de Redissolução Adsorptiva
(Adsorptive stripping voltammetry, **AdSV**).



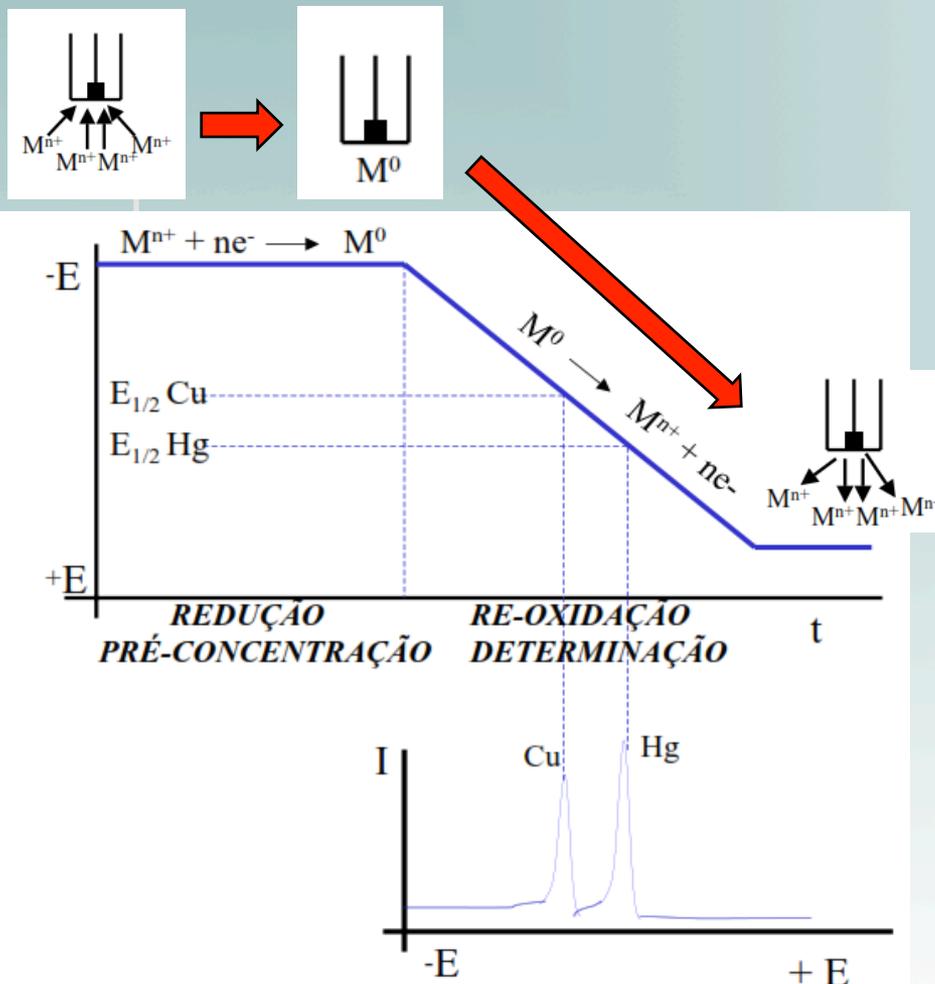
Voltametria de Redissolução Anódica (ASV)



- Muito utilizada na determinação de metais pesados;
- Deposição feita por redução, controlando o tempo e potencial;
- Faixa de potencial usada: 0,3 a 0,5 mais negativo que o $E_{\text{padrão}}$ do ultimo íon metálico mais facilmente reduzível;
- Íon metálico chega ao eletrodo por difusão e convecção (agitação).



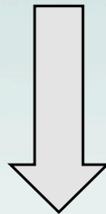
ASV: Conceitos Teóricos



1. Ajusta-se o E para um valor negativo para reduzir os íons cobre, o qual é eletrodepositado sobre o eletrodo;
2. A eletrólise é feita por um tempo suficiente e sob agitação constante para concentrar o cobre na superfície eletródica;
3. Deixa-se a solução em repouso por alguns segundos para o sistema entrar em equilíbrio.
4. Realiza a varredura de potencial para valores mais positivos (anódicos), e o cobre é re-dissolvido retornando à solução, devido à sua re-oxidação.

ASV: Interferências

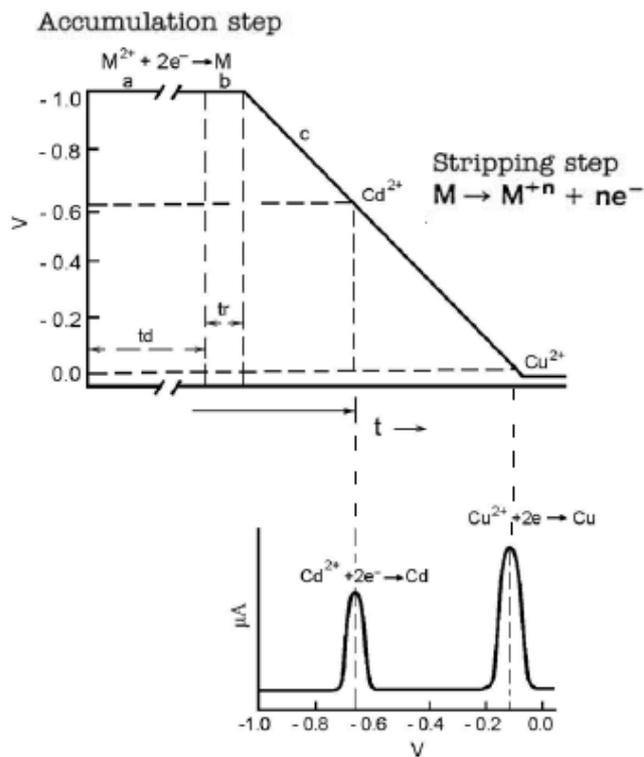
- sobreposição de pico causada pela similaridade dos potenciais de oxidação (ex. Pb, Tl, Cd e Sn ou Bi, Cu e Sb).
- a presença de substâncias orgânicas que adsorvem na superfície do mercúrio e inibe a deposição do metal.
- a formação de compostos intermediários (ex. Cu-Zn) que afeta na altura e a posição do pico.



• Conhecendo estas interferências é possível minimizar os seus efeitos mediante manipulação de parâmetros experimentais.

ASV: Conceitos Teóricos

Sistema com Multi-íons



- O potencial de pico é usado para identificar o íon metálico na amostra.

-A corrente de pico é usado para quantificar.

- esta corrente depende de vários fatores das etapas de deposição e da varredura do potencial, de características do íon metálico da geometria do eletrodo, etc..

ASV: Conceitos Teórico

**Corrente de pico obtida (I_p): sinal analítico
proporcional à concentração do íon metálico.**

- corrente de pico

$$i_p = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot v^{1/2} \cdot A \cdot L \cdot C_{\text{Hg}}}{2,7 \cdot R \cdot T}$$

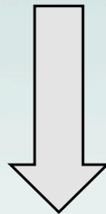
- Eletrodo de filme de mercúrio
A é a área do eletrodo
L espessura do filme
v velocidade de varredura

$$i_p = 2,72 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_{\text{Hg}}$$

- Eletrodo de gota suspensão
de mercúrio

ASV: Interferências

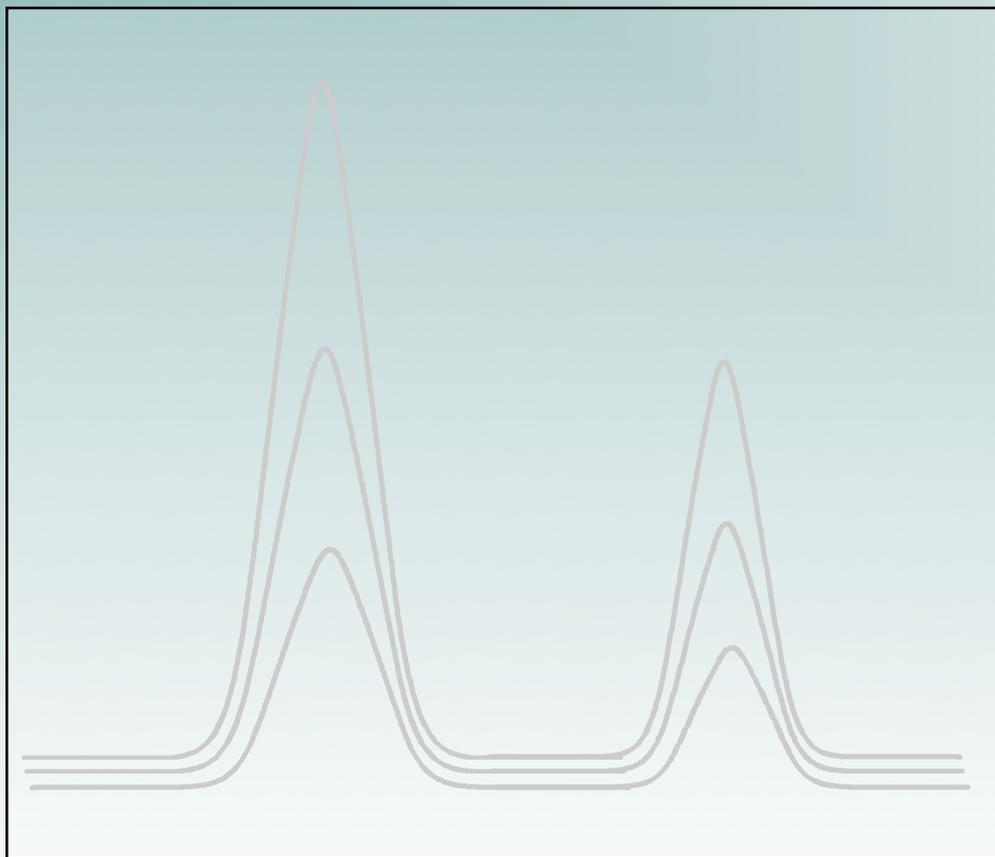
- sobreposição de pico causada pela similaridade dos potenciais de oxidação (ex. Pb, Tl, Cd e Sn ou Bi, Cu e Sb).
- a presença de substâncias orgânicas que adsorvem na superfície do mercúrio e inibe a deposição do metal.
- a formação de compostos intermediários (ex. Cu-Zn) que afeta na altura e a posição do pico.



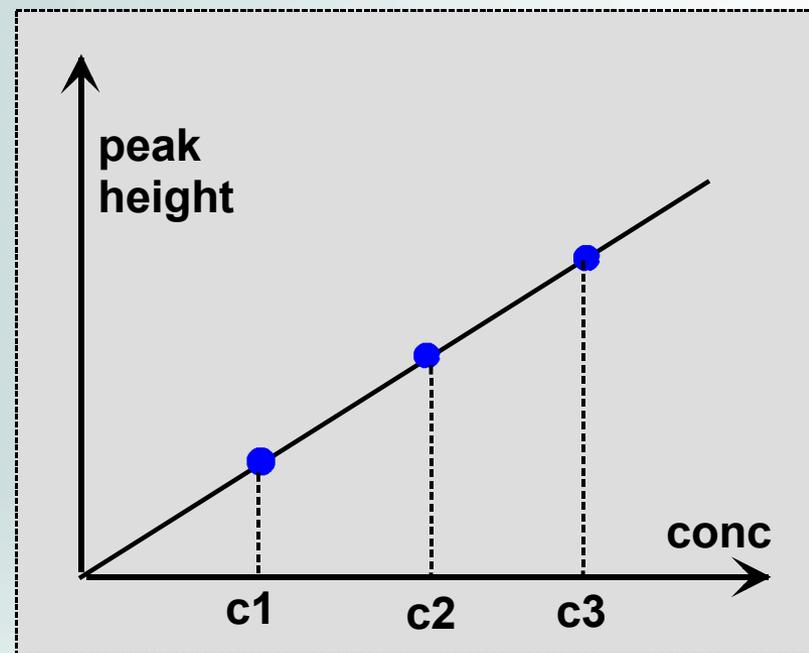
• Conhecendo estas interferências é possível minimizar os seus efeitos mediante manipulação de parâmetros experimentais.

Curva de calibração

Polarogramas do padrão

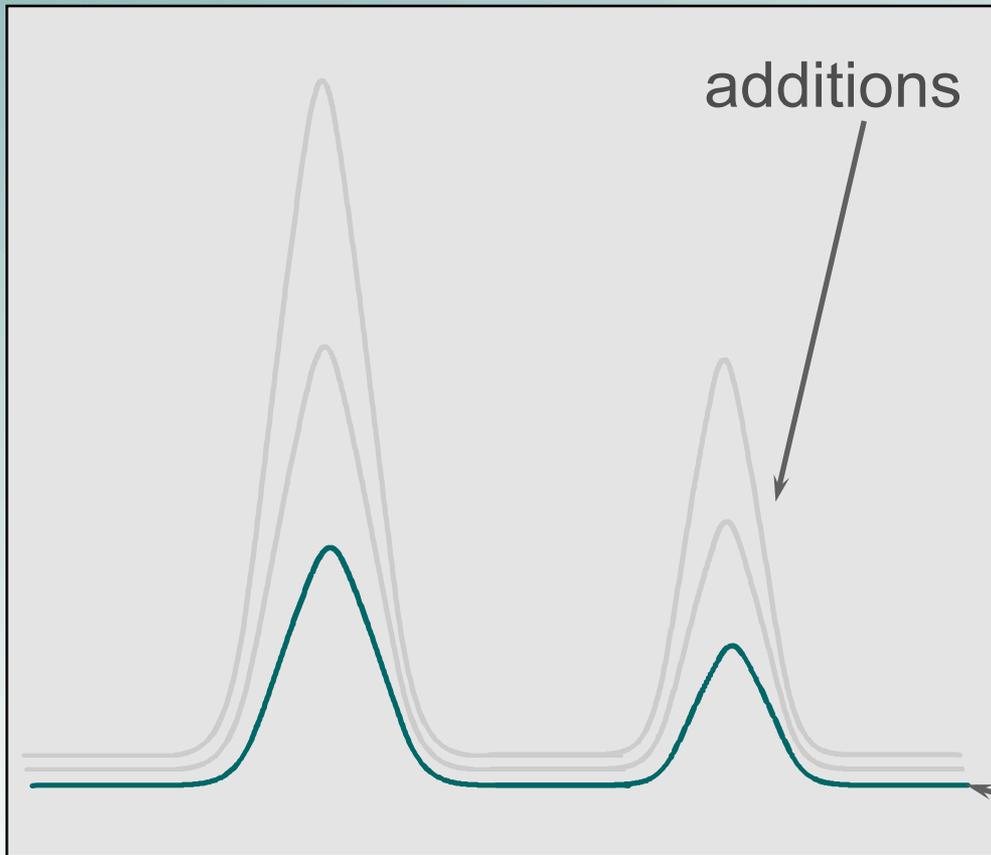


Curva de calibração

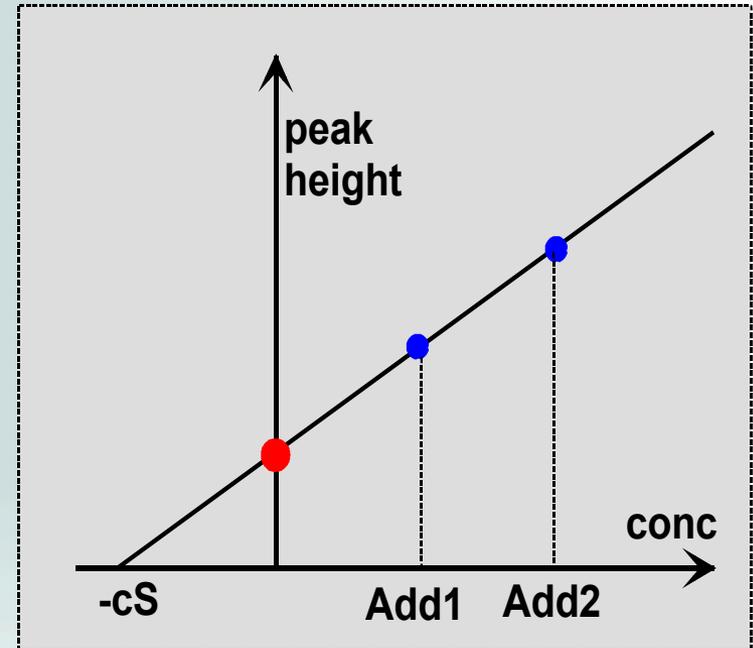


Método da adição de padrão

Voltammograms

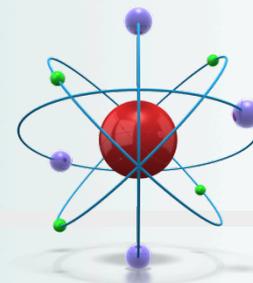


Standard Addition Curve



sample

Aplicações Analíticas



Determination of copper in fuel ethanol for car engines by anodic stripping voltammetry

A. Bordeanu and U. Loyall

The ASV is performed using the hanging mercury drop electrode (HMDE) and the 797 VA Computrace for trace analysis. The HMDE is used with a platinum auxiliary electrode and an Ag/AgCl reference electrode using saturated lithium chloride in ethanol as the inner electrolyte.

The concentration of the copper in the samples is quantified by standard addition.

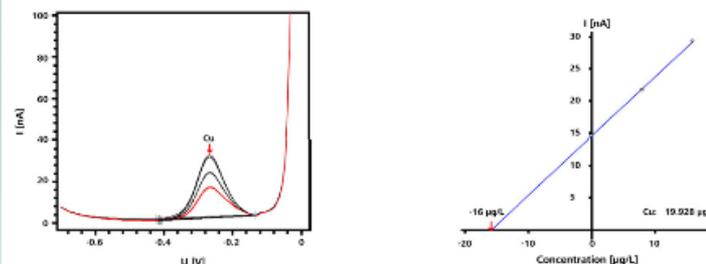
Voltammetric parameters

Voltammetric parameters were optimized in preliminary experiments.

Working electrode	HMDE	
Mode	DP	
Deposition	potential	-700 mV
	time	60 s
Potential	start	-700 mV
	end	0 mV
Sweep rate	20 mV/s	

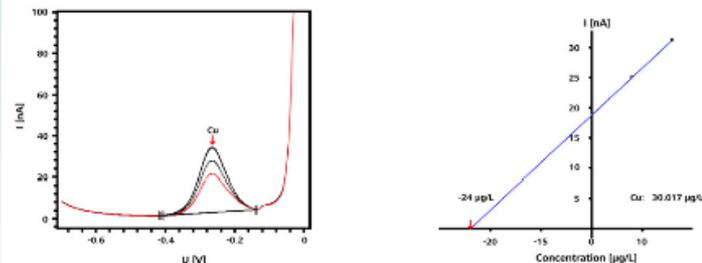
Cu in an ethanol/gasoline blend (E85)

a) E85 sample



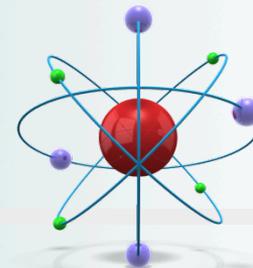
The copper concentration in the E85 ethanol/gasoline blend was 20 µg/L.

b) E85 sample spiked with 10 µg/L copper



For the E85 sample (20 µg/L), spiked with 10 µg/L copper, a recovery rate of 100% was observed.

Aplicações Analíticas



DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE METAIS EM BIODIESEL (B100), POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA USANDO ELETRODO DE FILME DE MERCÚRIO EM MEIO ALCÓOLICO

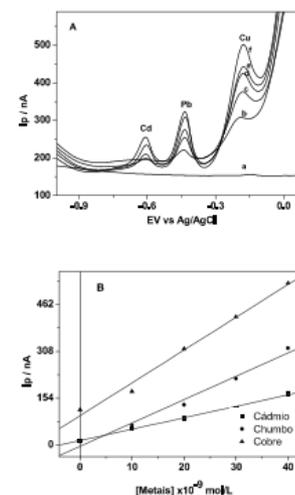
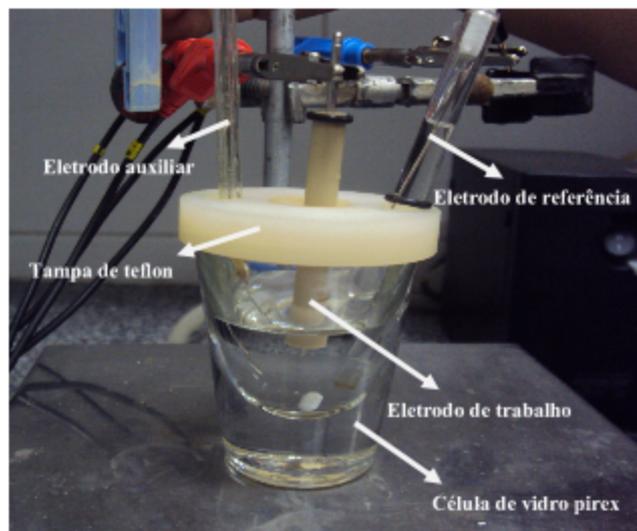
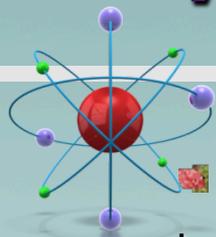
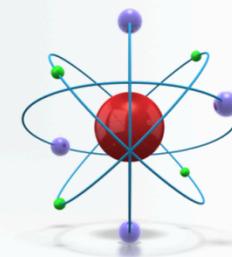
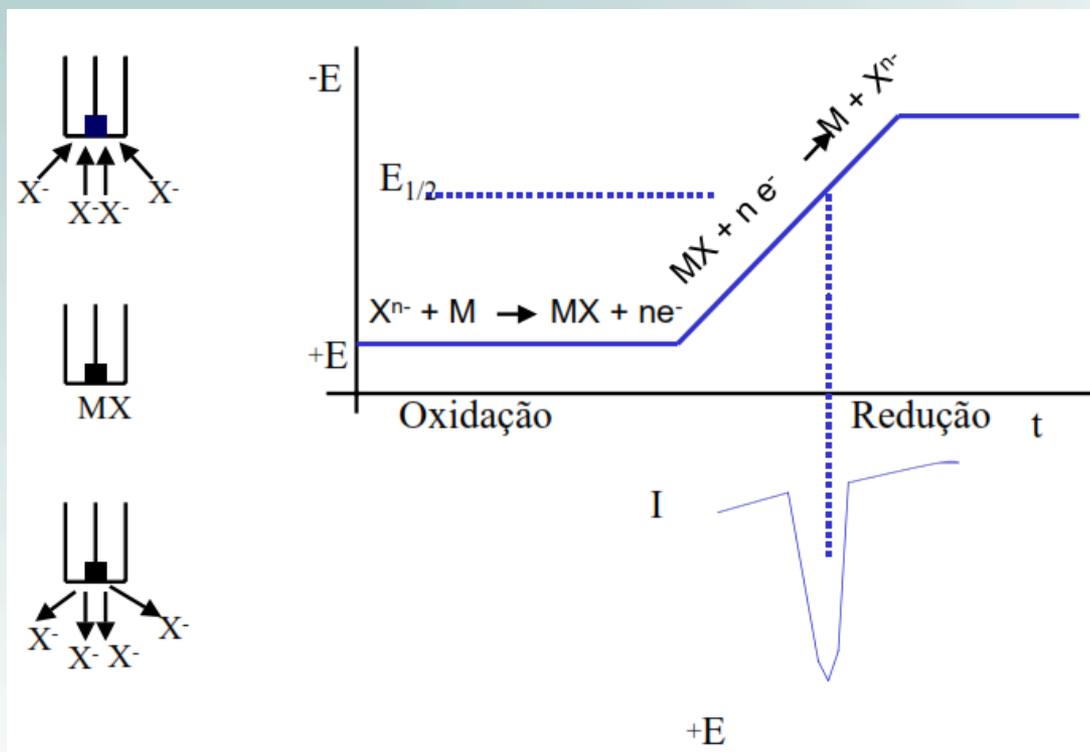


Figura 13: (A) Resposta voltamétrica (Voltametria de Redissolução Anódica no modo onda quadrada) na determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Condições experimentais: Eletrólito suporte: ácido acético $3,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol, $\text{pH}^* = 4,5$; [Metais]: (a) branco (b) amostra; (c) 1×10^{-8} (d) 2×10^{-8} , (e) 3×10^{-8} , (f) 4×10^{-8} e (g) $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$; $t_{\text{pré}} = 160 \text{ s}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$; $A = 75 \text{ mV}$; $F = 20 \text{ Hz}$. (B) Curvas analíticas. Dados retirados de (A).

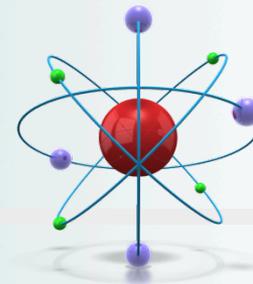
Voltametria de Redissolução Catódica (CSV)



Aplica-se um E relativamente positivo no eletrodo para eletrodeposição do analito seguida de uma varredura no sentido catódico (negativo) para a re-dissolução do mesmo.



Aplicações Analíticas



Estudo voltamétrico de redissolução catódica de cefaloglicina em meio aquoso sobre eletrodo de mercúrio

Letícia Norma Carpentieri RODRIGUES; Valdir de Souza FERREIRA;

Maria Valnice Boldrin ZANONI*

Método altamente reprodutível (RSD = 1,4% para n = 5);

LD = 12,2 ng/mL

LQ = 5,17 ng/mL

Recuperação = 98%.

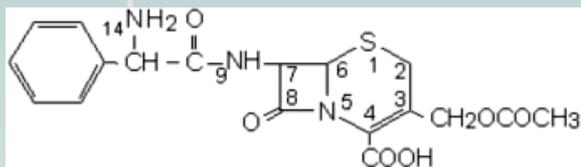


FIGURA 1 - Estrutura molecular da Cefaloglicina.

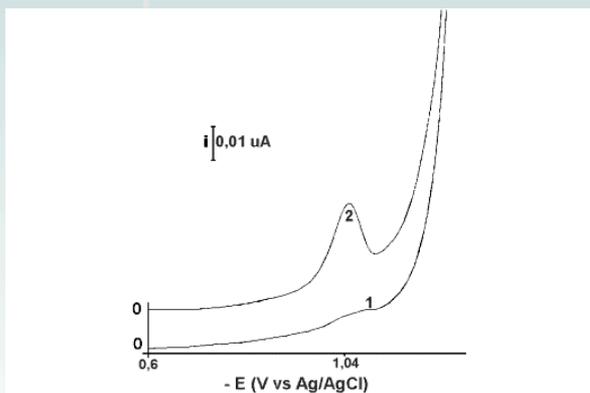


FIGURA 2 - Voltamogramas de redissolução catódica para 1×10^{-6} mol L⁻¹ de Cefaloglicina em tampão B-R pH 2-5; $E_{ac} = -0,6$ V. Curva (1) - tempo de acúmulo 0s; Curva (2) - tempo de acúmulo 20s.

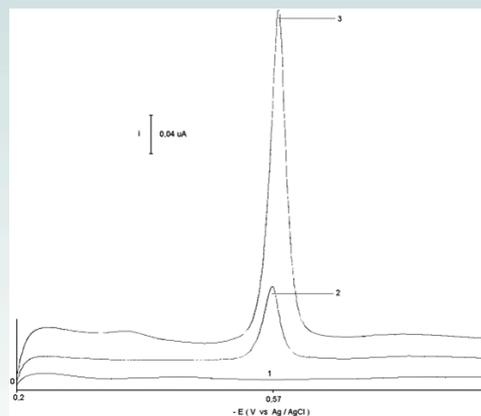


FIGURA 4 - Voltamogramas de redissolução catódica para 5×10^{-6} mol L⁻¹ de Cefaloglicina em tampão B-R pH 10. $E_{ac} = +0,10$ V. Curva (1) - eletrólito suporte, Curva (2) - $t_{ac} = 30$ s; Curva (3) - $t_{ac} = 180$ s.

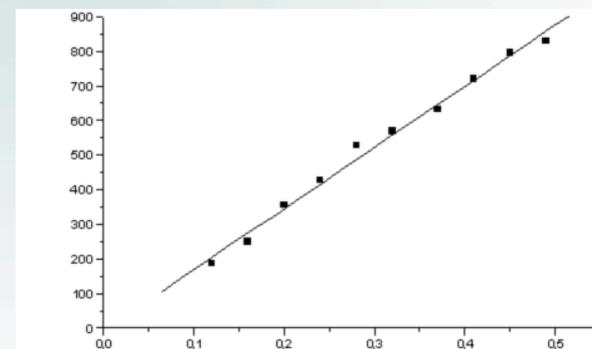


FIGURA 8 - Curva de calibração obtida para Cefaloglicina em tampão B-R pH 10. $E_{ac} = +0,20$ V; $t_{ac} = 30$ s.

Voltametria redissolução catódica →

1(deposição)

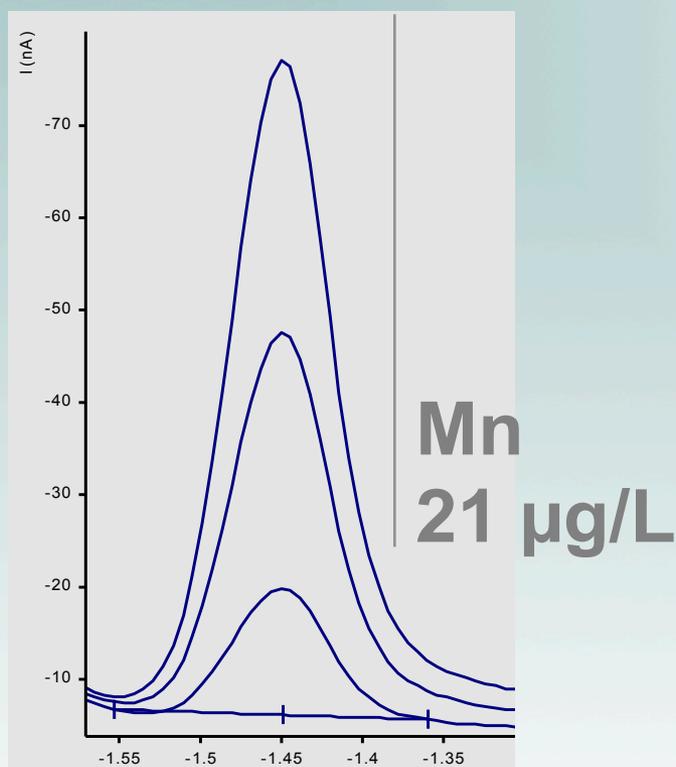
2 (varredura sentido catódico)

Voltametria de redissolução adsorptiva (AdSV)

Adsorção com ou sem E aplicado → utiliza um adsorvente orgânico

Fe e Mn em água potável

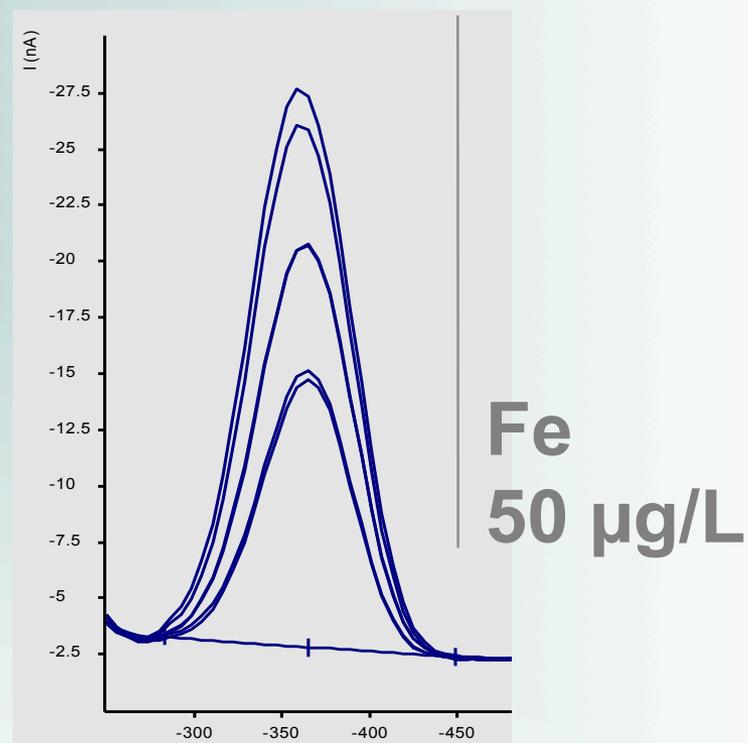
1. eletrólito Mn: amonia/borate buffer
2. eletrólito Fe: fosfato + catecol



Mn: ASV

Deposição: 60 sec

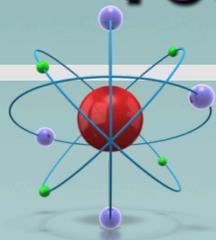
-1650 mV



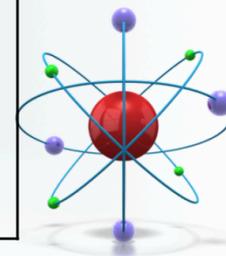
Fe: Ad-CSV

Sem deposição

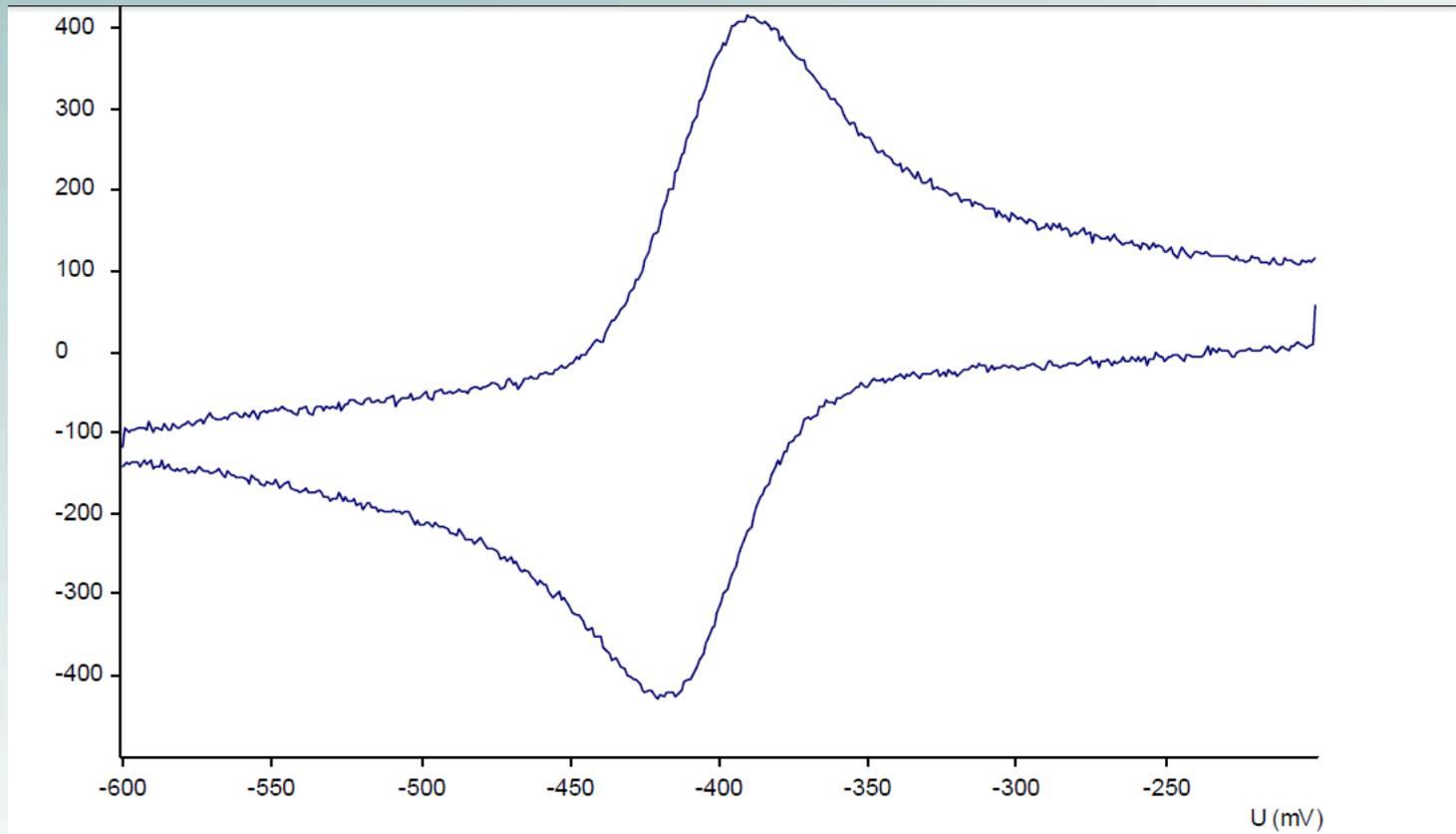
Técnicas de Voltametria de Redissolução (SV)



	Deposição	Redissolução	Detecção
ASV	$M^{n+} \rightarrow M(Hg)$ <i>r. redução de M^{n+}</i>	$M(Hg) \rightarrow M^{n+}$ <i>r. oxidação de $M(Hg)$. (varredura anódico)</i>	Metais que formam amálgama com Hg e.g., Cu, Pb, Cd, Zn
CSV	$A + Hg^0 \rightarrow A-Hg^{2+}$ (filme insolúvel à sup. do Hg) <i>r. oxidação do Hg^0</i>	$A-Hg^{2+} \rightarrow A + Hg^0$ <i>r. redução de Hg^{2+} (varredura catódico)</i>	<ul style="list-style-type: none"> • X- S (e.g., tiols, tioureas and tioamidas) • algumas moléc. com N (e.g., adenina and citosina).
AdSV	$A \text{ (ou ML)} \rightarrow A_{adHg} \text{ ou } ML_{adHg}$ <i>não há r. redox</i>	$A_{adHg} \text{ ou } ML_{adHg} \rightarrow$ r.redox de A ou L ou M^{n+} ou desads. de A <i>(varredura anódico ou cat.)</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Moléculas orgânicas (e.g., dopamina, clorpromazina, eritromicina, dibutona e ametrina) • Ions metálicos (e.g., não detectados por ASV como Co, Ni).

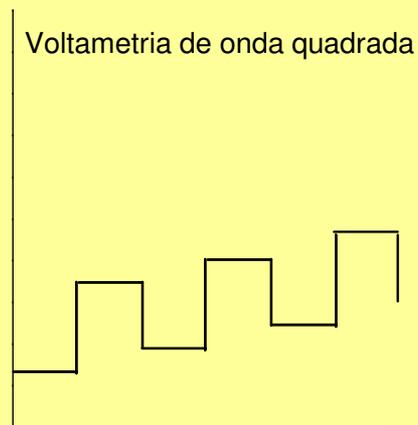
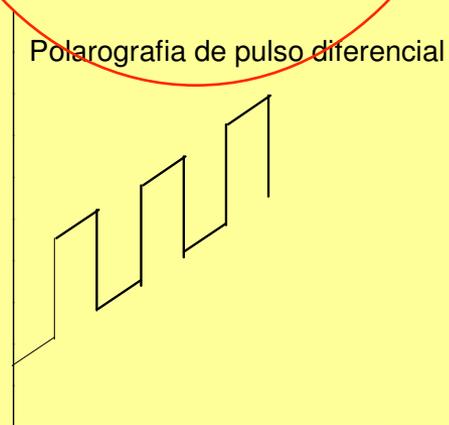
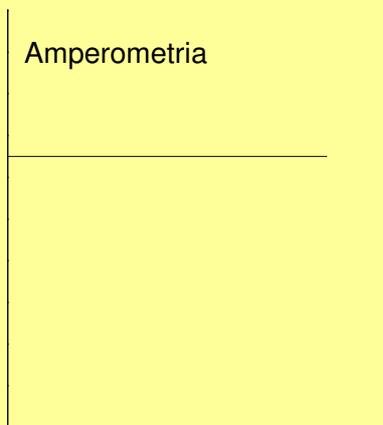
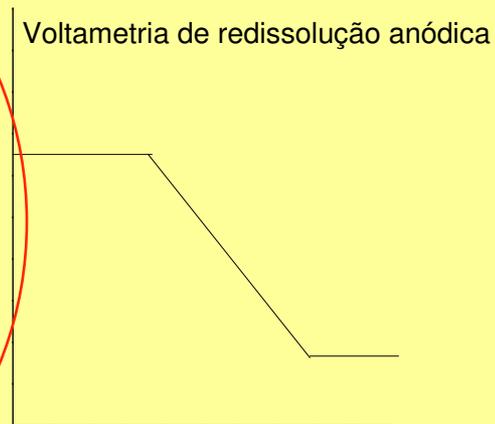
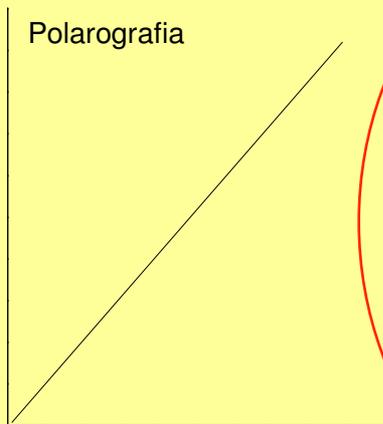


VOLTAMETRIA CÍCLICA



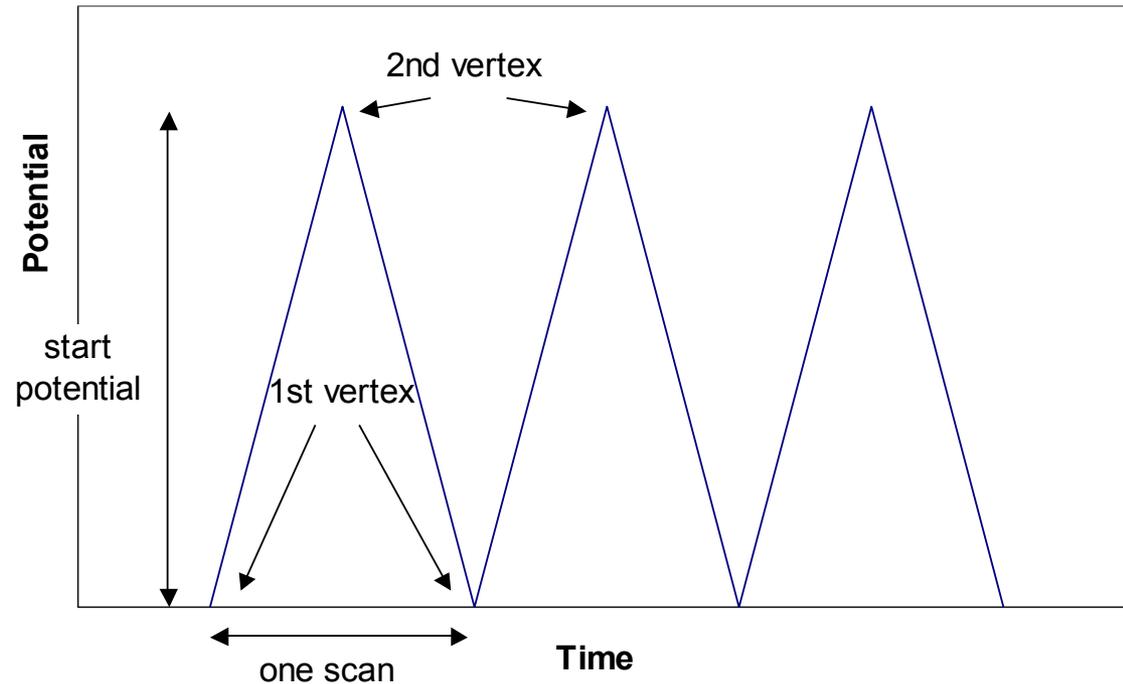
Sinais de potenciais de excitação usados na voltametria

POTENCIAL



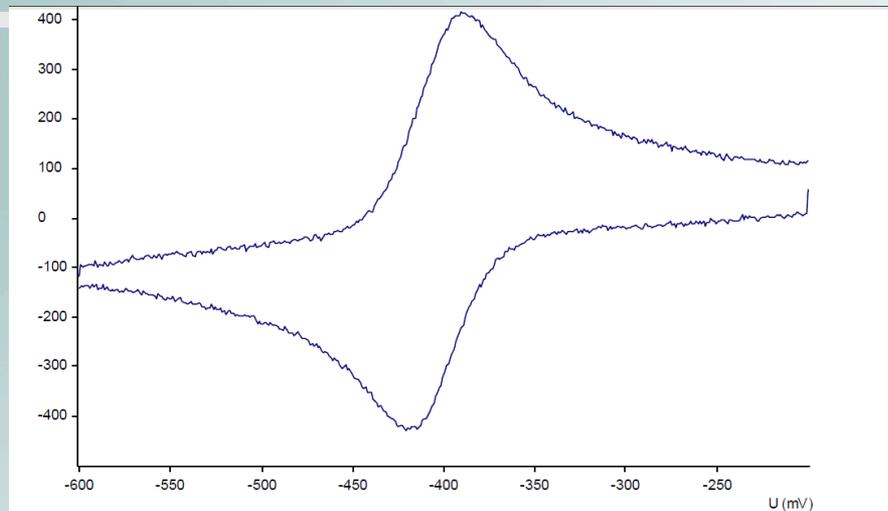
TEMPO

Tipo de perturbação de potencial



- gerador rampa triangular
- variar a velocidade de mudança do potencial com o tempo. geradores podem variar de 20 mV/s até KV/s.

REGISTRAR VC solução Pb^{+2}



ER = Ag/AgCl,

ET = disco de ouro recoberto com

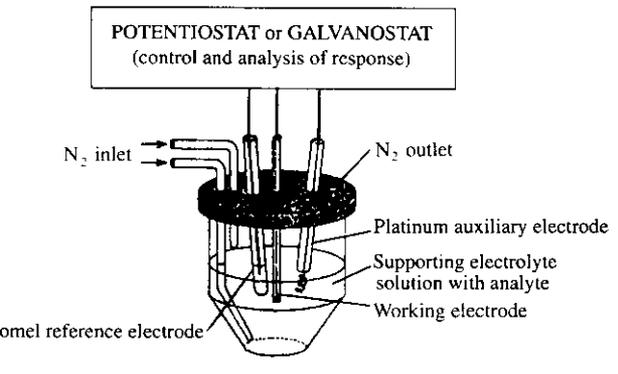
Hg

EA = fio de platina

Procedimento experimental:

- Adiciona-se Eletrólito de suporte (KCl)
- Desaerar por 15 minutos para eliminar Oxigênio
- Adiciona-se solução de Pb^{+2}
- transfere o fluxo de oxigênio para a superfície (medida estacionária)
- Registra-se curva i versus E

Programando o experimento

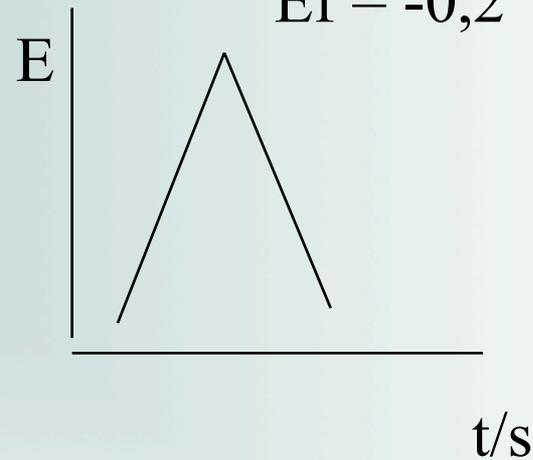


Célula
eletroquímica

$$E_i = -0,2 \text{ V vs ER}$$

$$E_v = -0,6 \text{ V vs ER}$$

$$E_f = -0,2 \text{ V vs ER}$$



Equipamentos: potenciostato, gerador
de rampa, registrador corrente

Velocidade de varredura = 50 mV/s

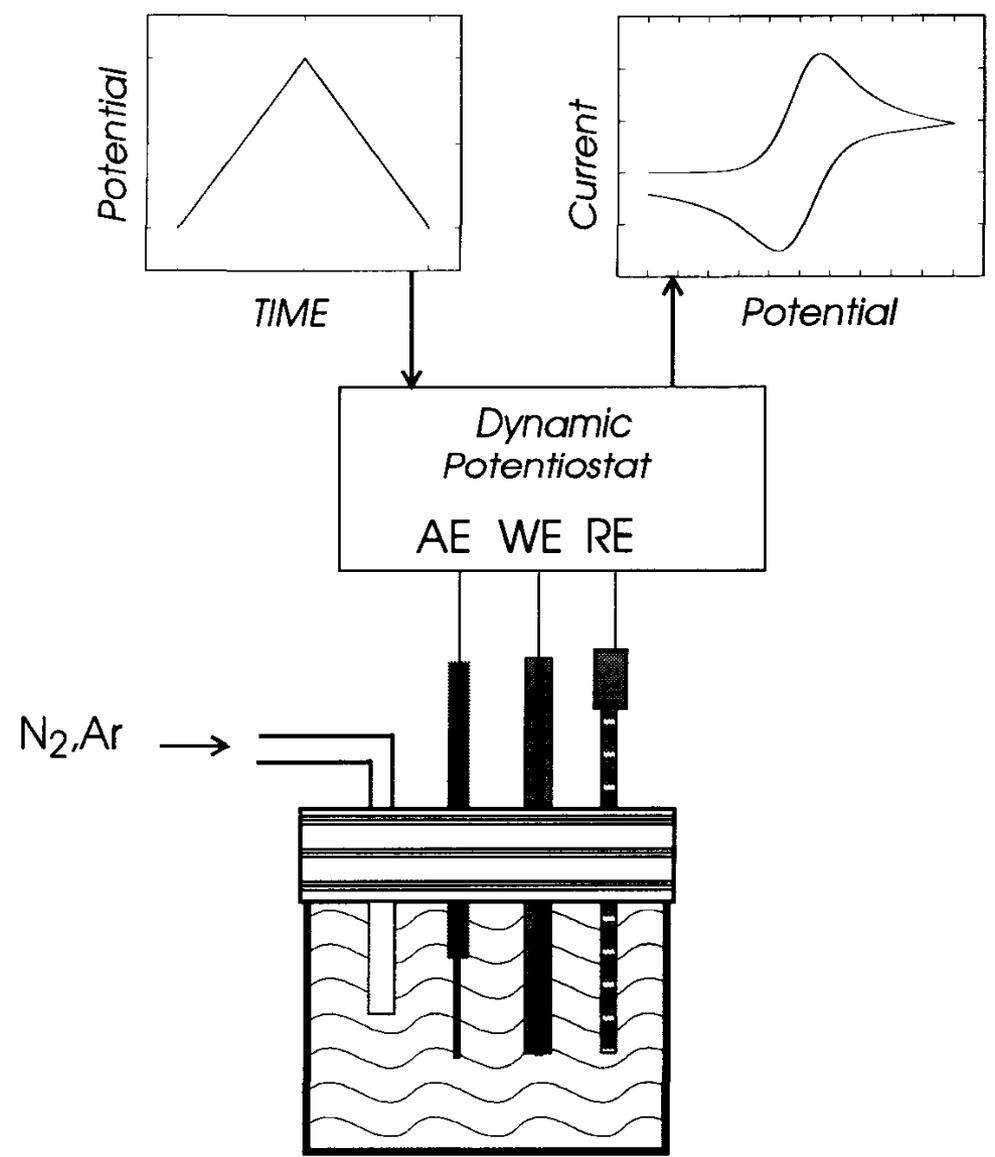
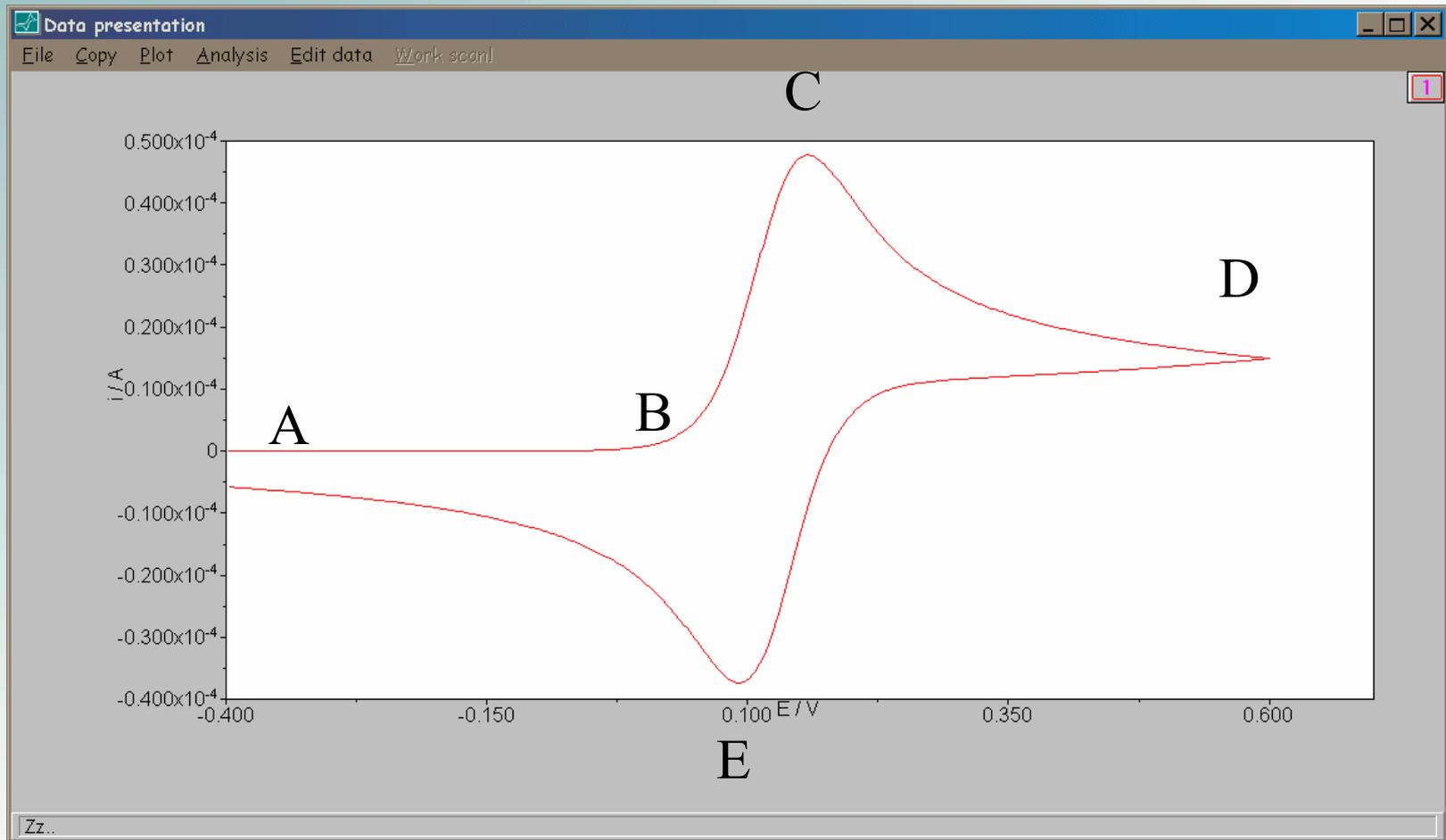


Figure 2-1 Overall view of the CV experiment.

Curva i versus $E =$ voltamograma



Entendendo a curva da VC

- A-B → ainda não atingiu potencial de redução ou oxidação → reação não ocorre ($i = i_{\text{residual}}$)
- B- C → início da reação eletroquímica → transferência de elétrons → aumenta E, aumenta a velocidade de transferência de elétrons, aumenta a corrente.
- C-D → velocidade máxima de transferência de elétrons, reação é controlada pela chegada do material na superfície do eletrodo → controle de massa/difusão
- D-E → inverte a direção do potencial de varredura e começa a reação inversa. Espécie Oxidada é reduzida
- E-A → velocidade máxima de redução- controle difusional

Forma da curva → pico ?????



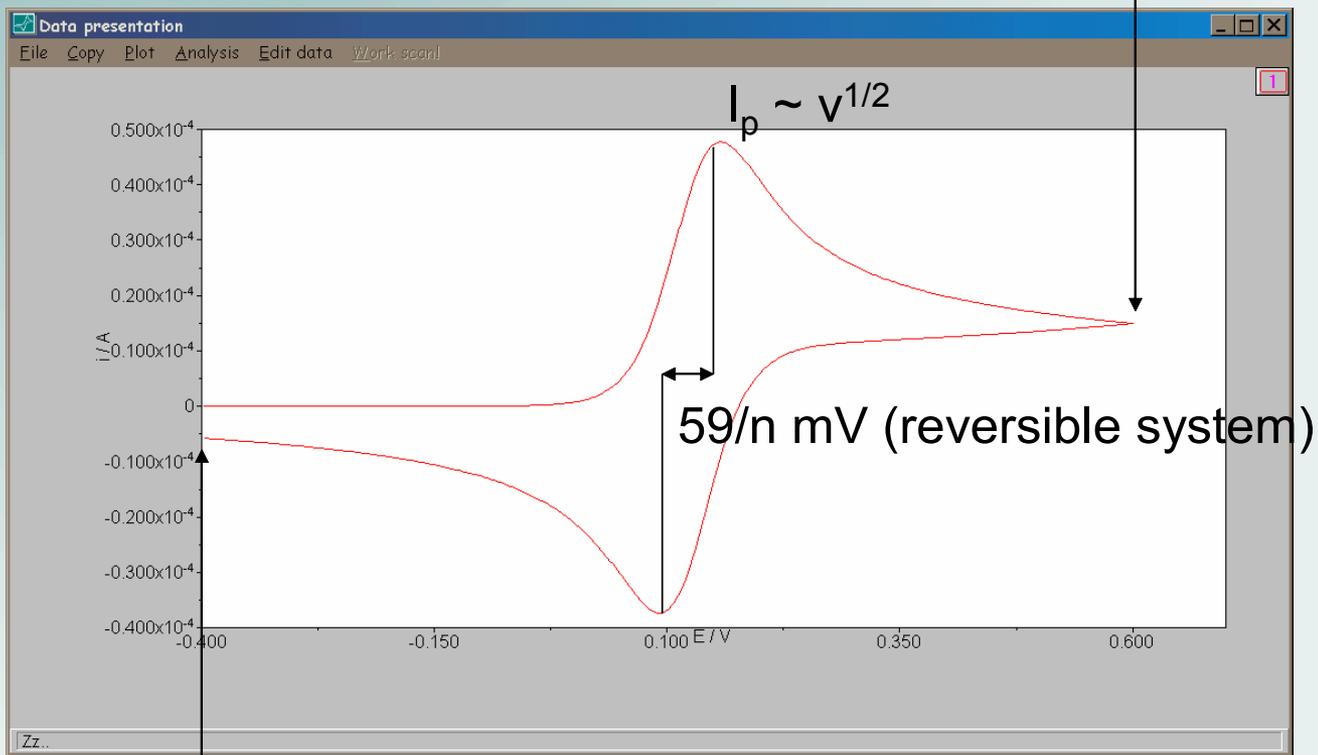
picos → eletrodo estacionário

→ ao chegar no potencial máximo de redução $[R]/[O] = 0$ a corrente diminui.

→ A velocidade de mudança do potencial é grande e não se tem tempo de atingir um corrente limite por difusão.

Parâmetros medidos

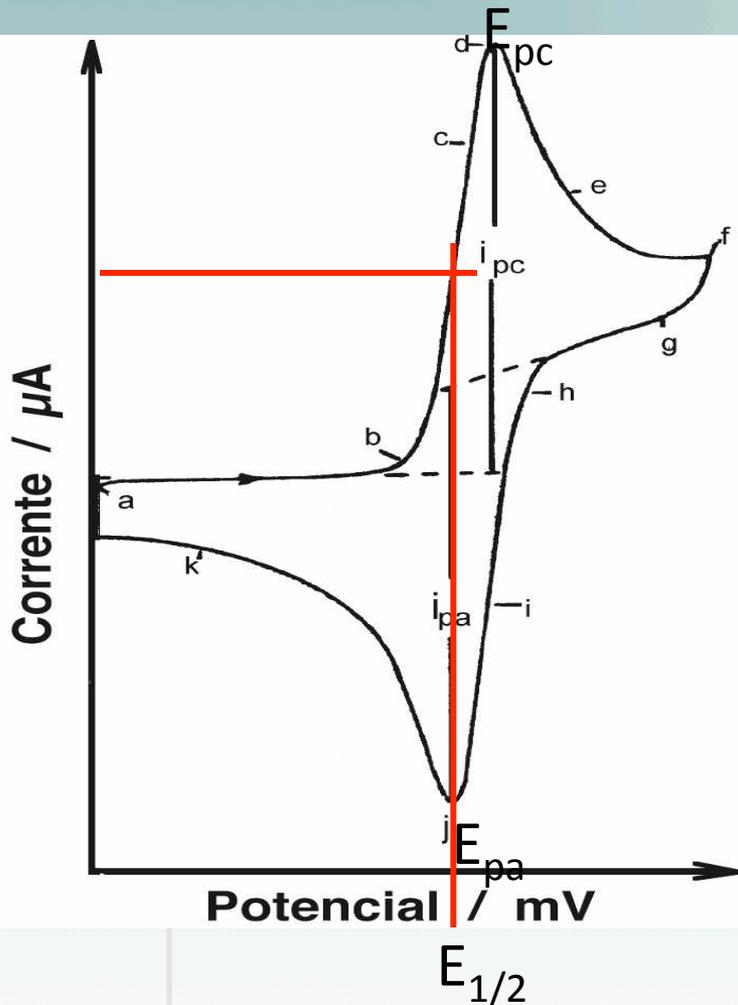
Cyclic Voltammetry
Current Response



2nd vertex

1st vertex

Parâmetros Importantes

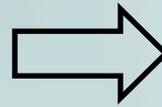


E_{pc}
 E_{pa}



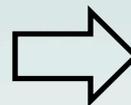
Informações sobre a
reversibilidade da reação

i_{pc}
 i_{pa}



Informações sobre a
Concentração e o coeficiente de
difusão

$E_{1/2}$



Informações sobre o potencial
padrão da semi-reação.

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)

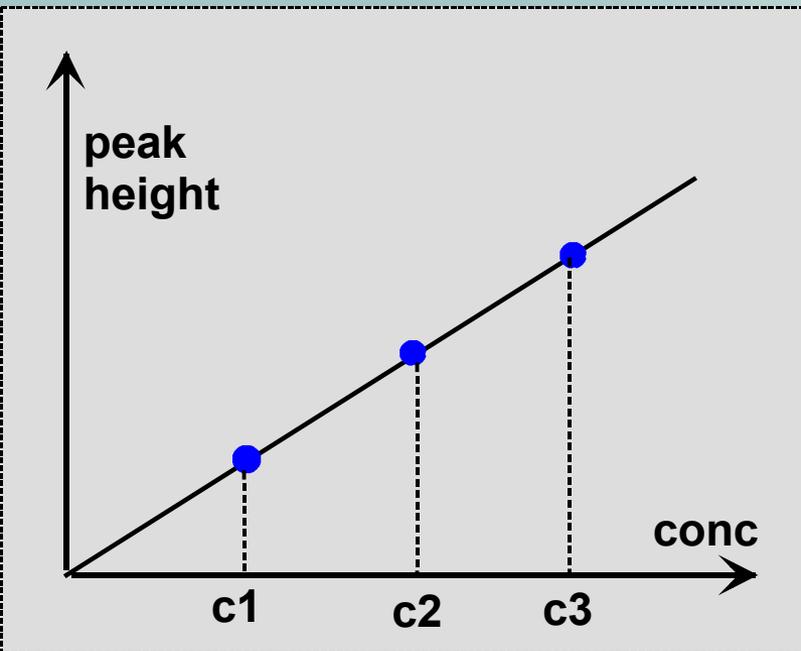
C é a concentração (mol/L)

D é o coeficiente de difusão (m²/s)

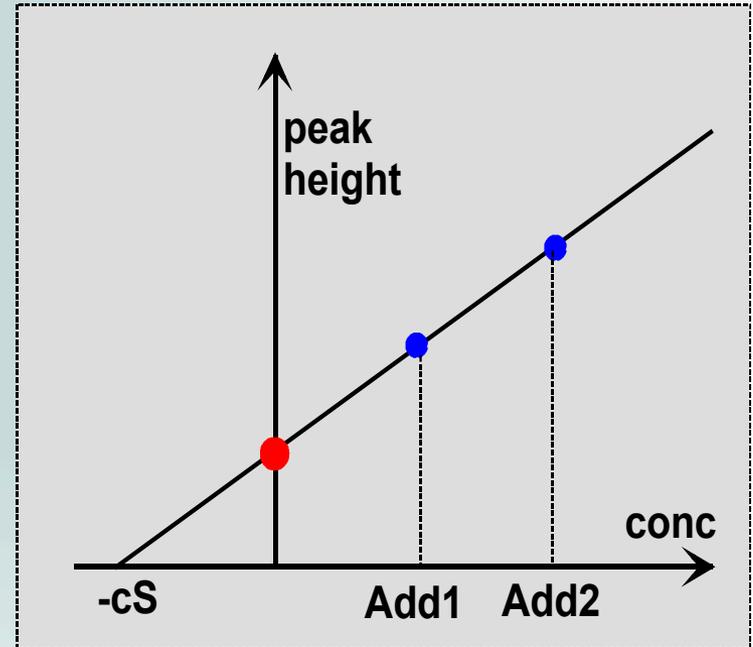
v É a velocidade de varredura (V/s)

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.

Procedimento para determinar a concentração



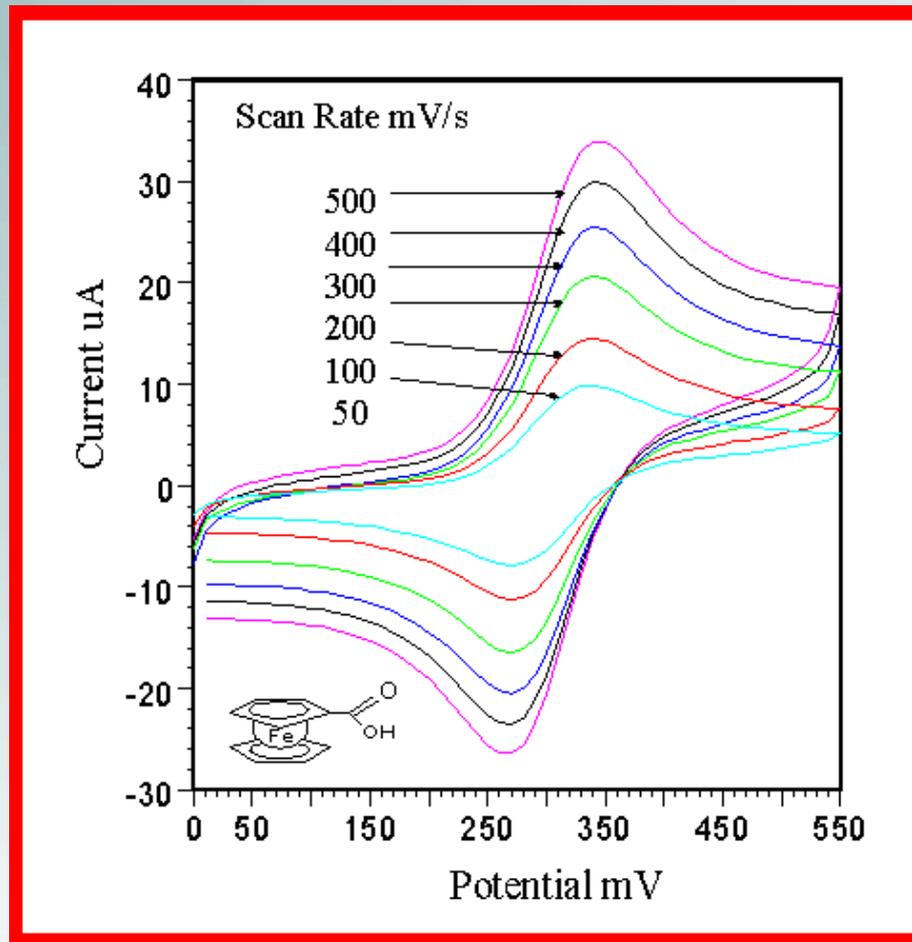
Curva padrão



Método da adição de padrão

Aumento da vel. varredura

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



Variando a velocidade de varredura

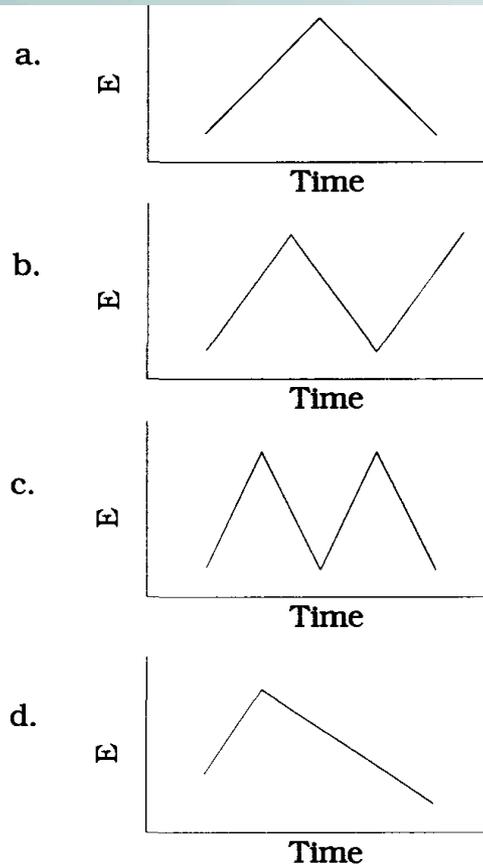
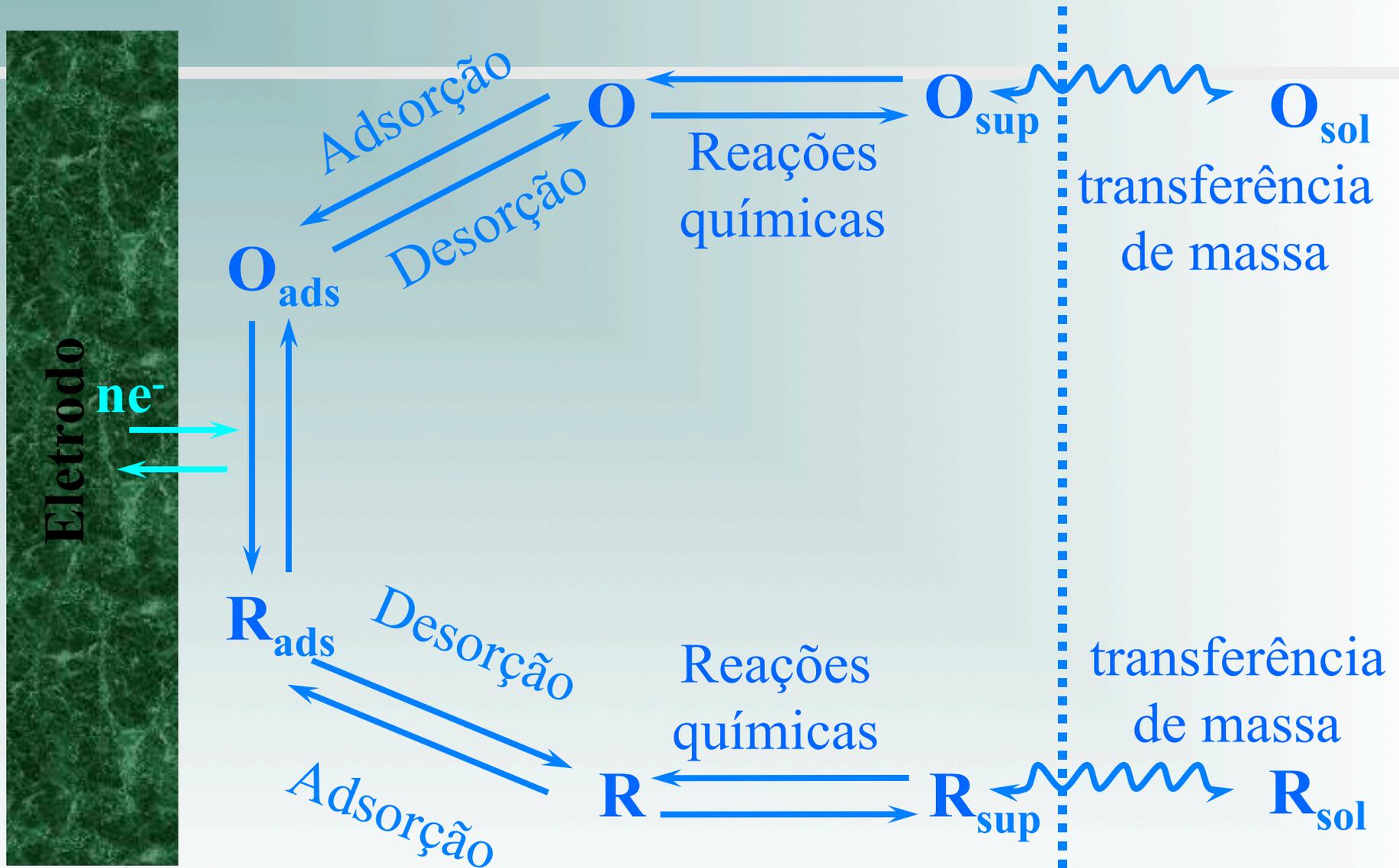
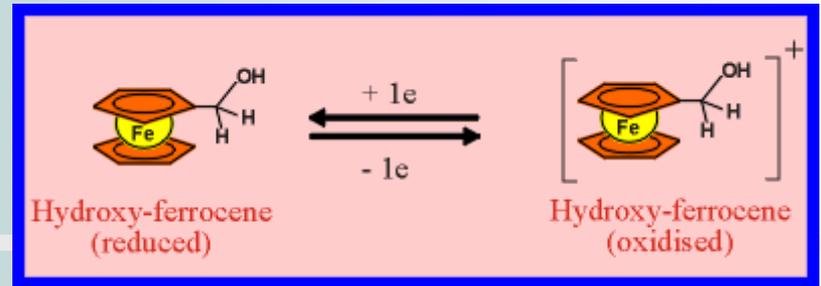


Figure 2-2 CV waveforms.

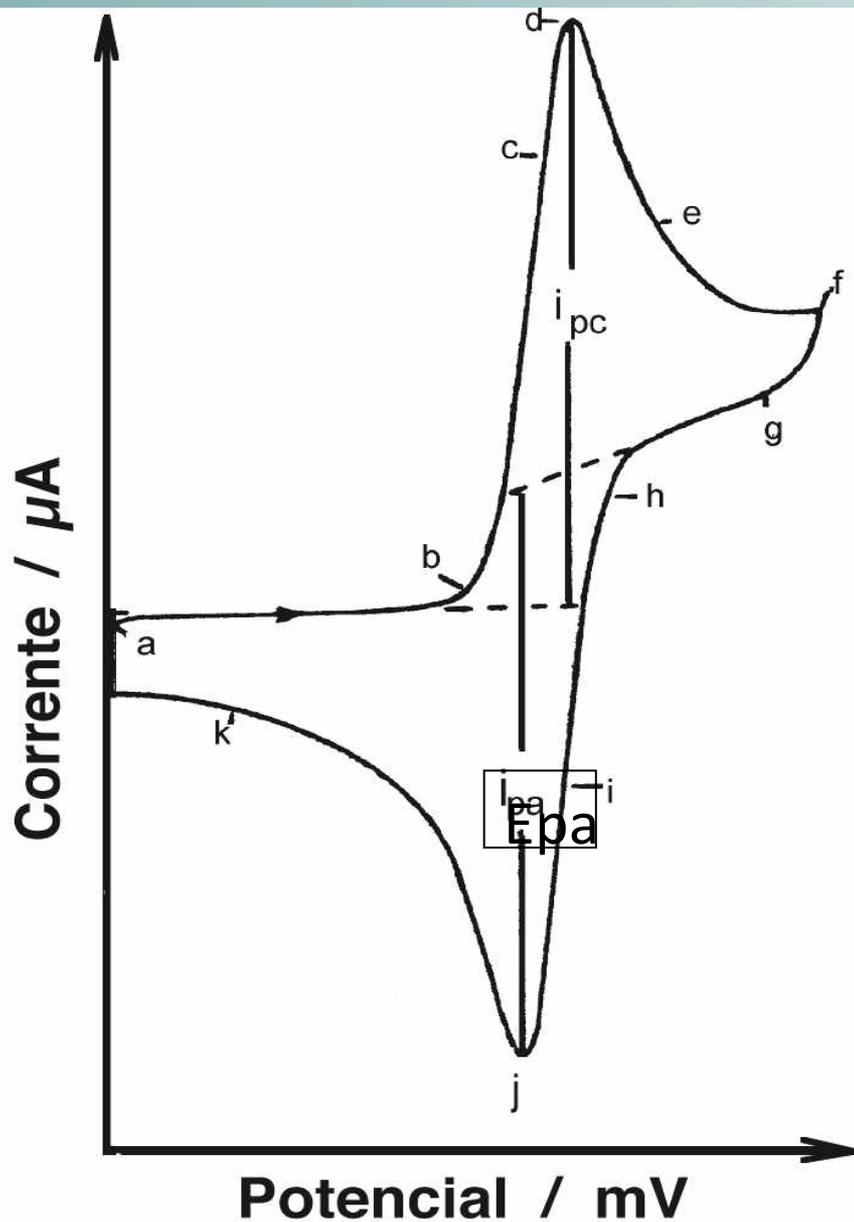
Etapas de uma reação eletrodica



Processos reversíveis:



- Equação de Randles e Sevcik
- $i_p = 2,687 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C$
- Para uma reação eletródica **REVERSÍVEL**, os picos
 - de corrente anódico e catódico são aproximadamente
 - iguais em valores absolutos $i_a = i_c$



Corrente catódica (i_{pc}) +
Corrente anódica (i_{pa}) -

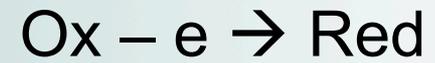
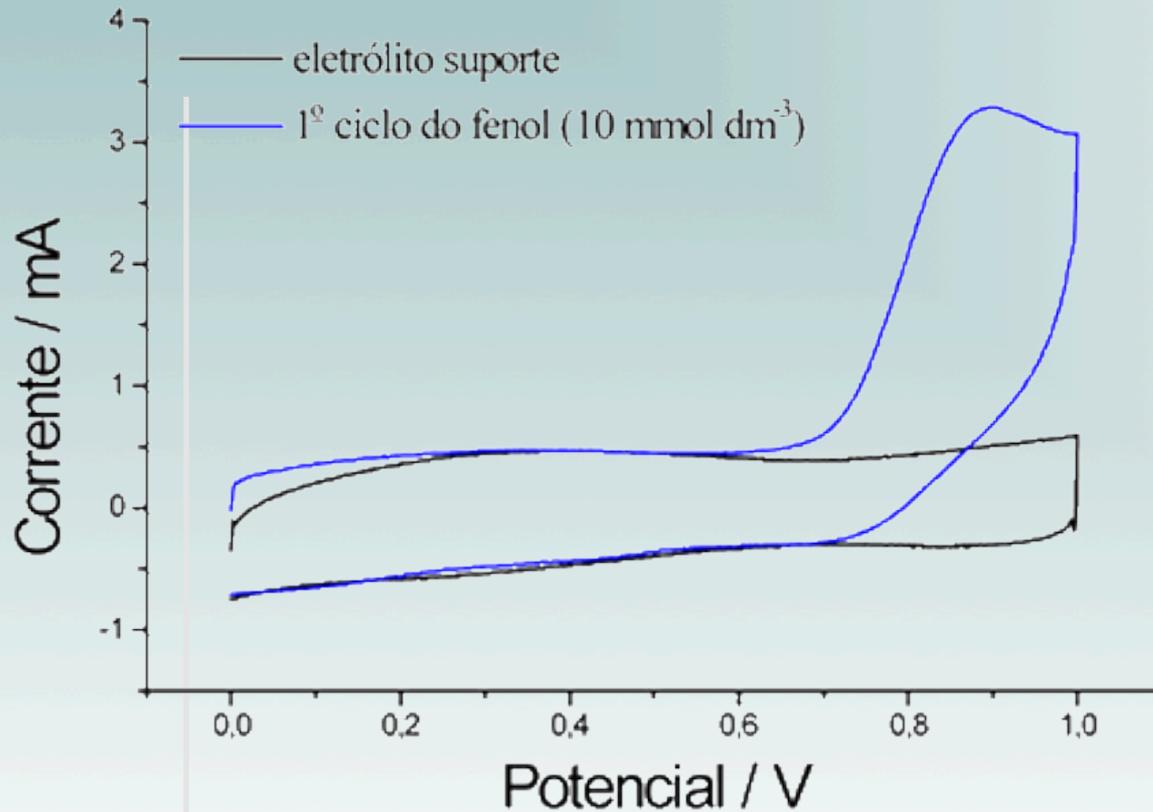
i_p versus $v^{1/2} \rightarrow$ linear

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59 \text{ mV}/n$$

$$E_p - E_{p/2} = 56 \text{ mV}$$

Figura 5. Curva voltamétrica para Solução $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 6 mmol L^{-1} em KNO_3 1 mol L^{-1} usando Pt como eletrodo de trabalho e Eletrodo saturado de calomelano com eletrodo de referência.

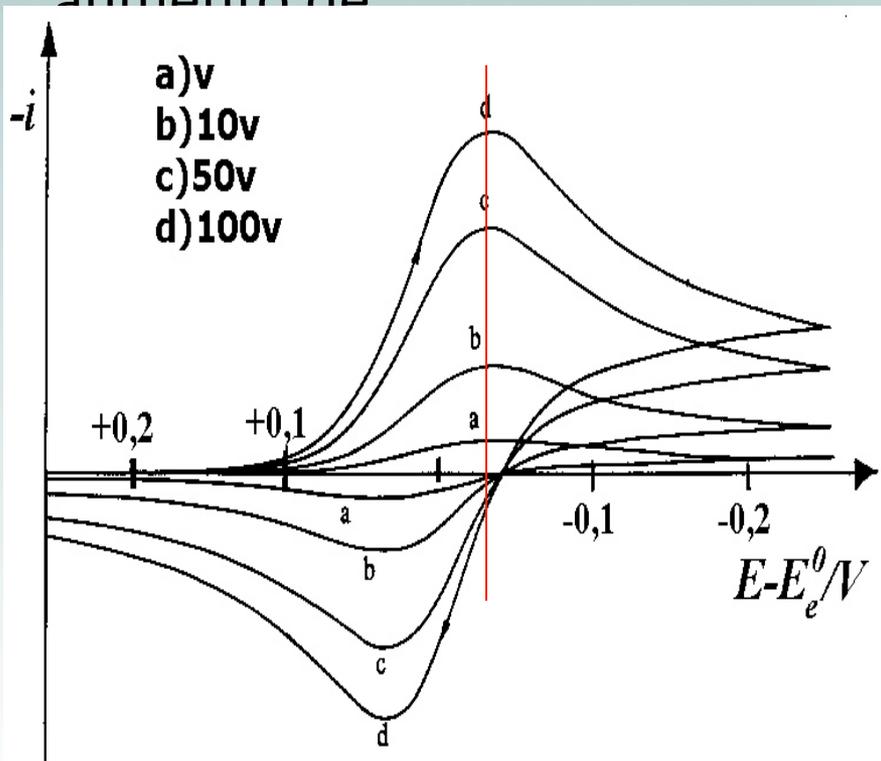
Processo irreversível



Reações Reversíveis

✓ $\Delta E_p = 59/nmV$

- ✓ Presença de pico reverso
- ✓ I_p proporcional a $v^{1/2}$
- ✓ E_p não desloca com aumento de

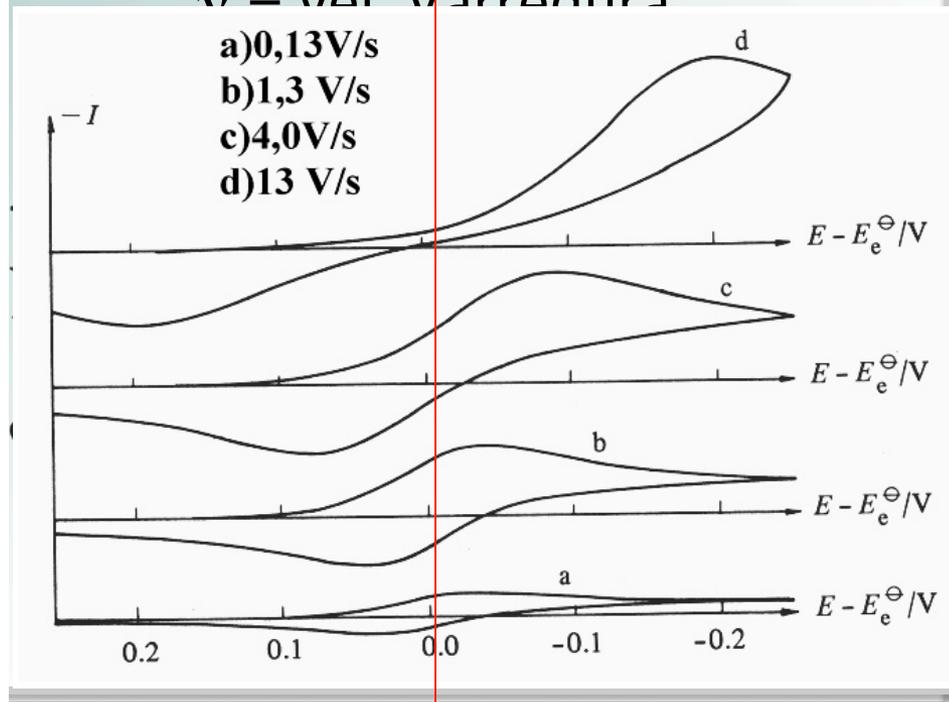


Reações Irreversíveis

✓ $\Delta E_p > 59/n mV$

- ✓ Ausência de pico reverso
- ✓ I_p proporcional a $v^{1/2}$
- ✓ E_p desloca com aumento de

$v = \text{vel. Varredura}$



Quase reversível

