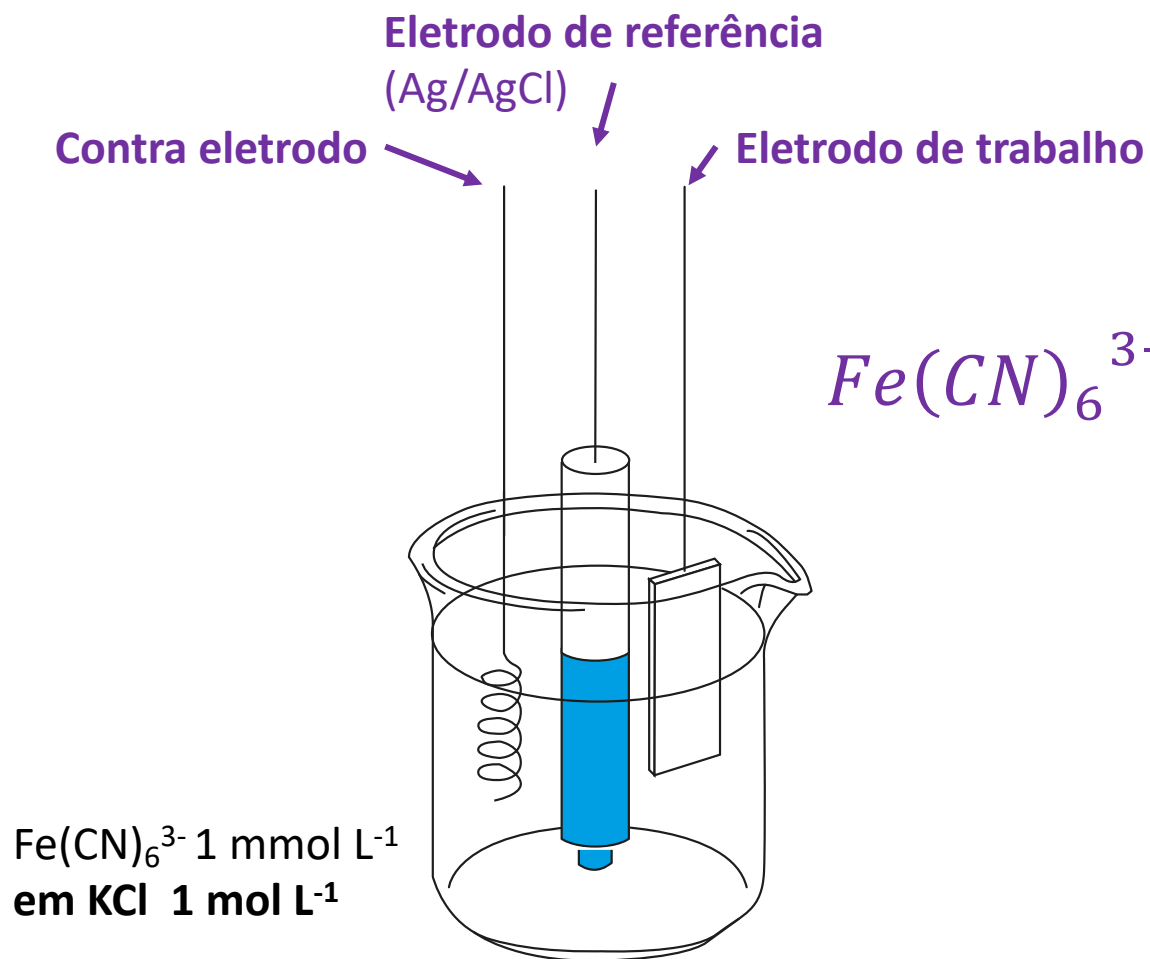


Amperometria e titulações amperométricas

- Corrente elétrica em células amperométricas
- Corrente limitada por difusão – Equação de Cottrell
- Aplicação direta de métodos amperométricos
- Convecção em células amperométricas
- Titulações amperométricas

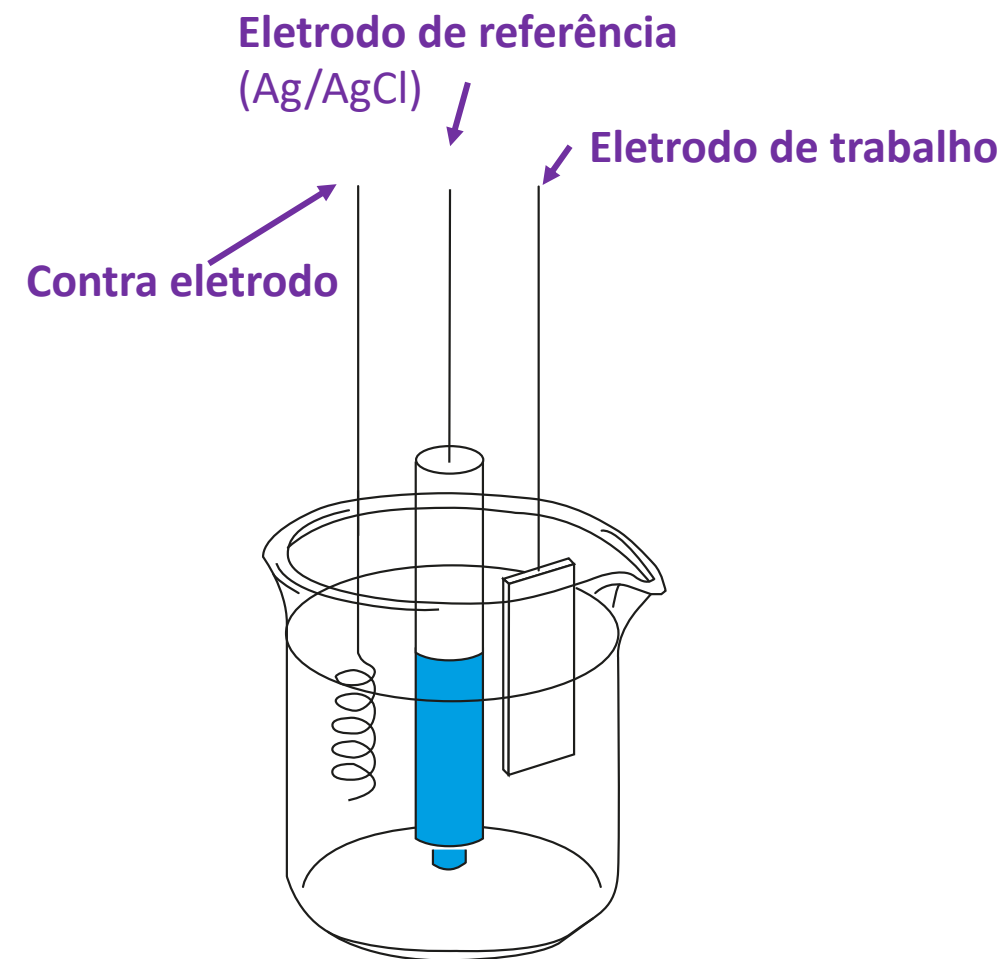
Amperometria - sistema de 3 eletrodos

A técnica amperométrica consiste na aplicação de um pulso de potencial no eletrodo de trabalho (**potencial controlado**) suficiente para oxidar ou reduzir uma espécie em solução e a medida da corrente ao longo do tempo.



Amperometria – Concentração vs Potencial – Sem agitação

Para processos reversíveis (Nernstianos) o potencial aplicado determina a concentração das espécies na superfície do eletrodo. Potencial é a energia para consumir/gerar espécie.



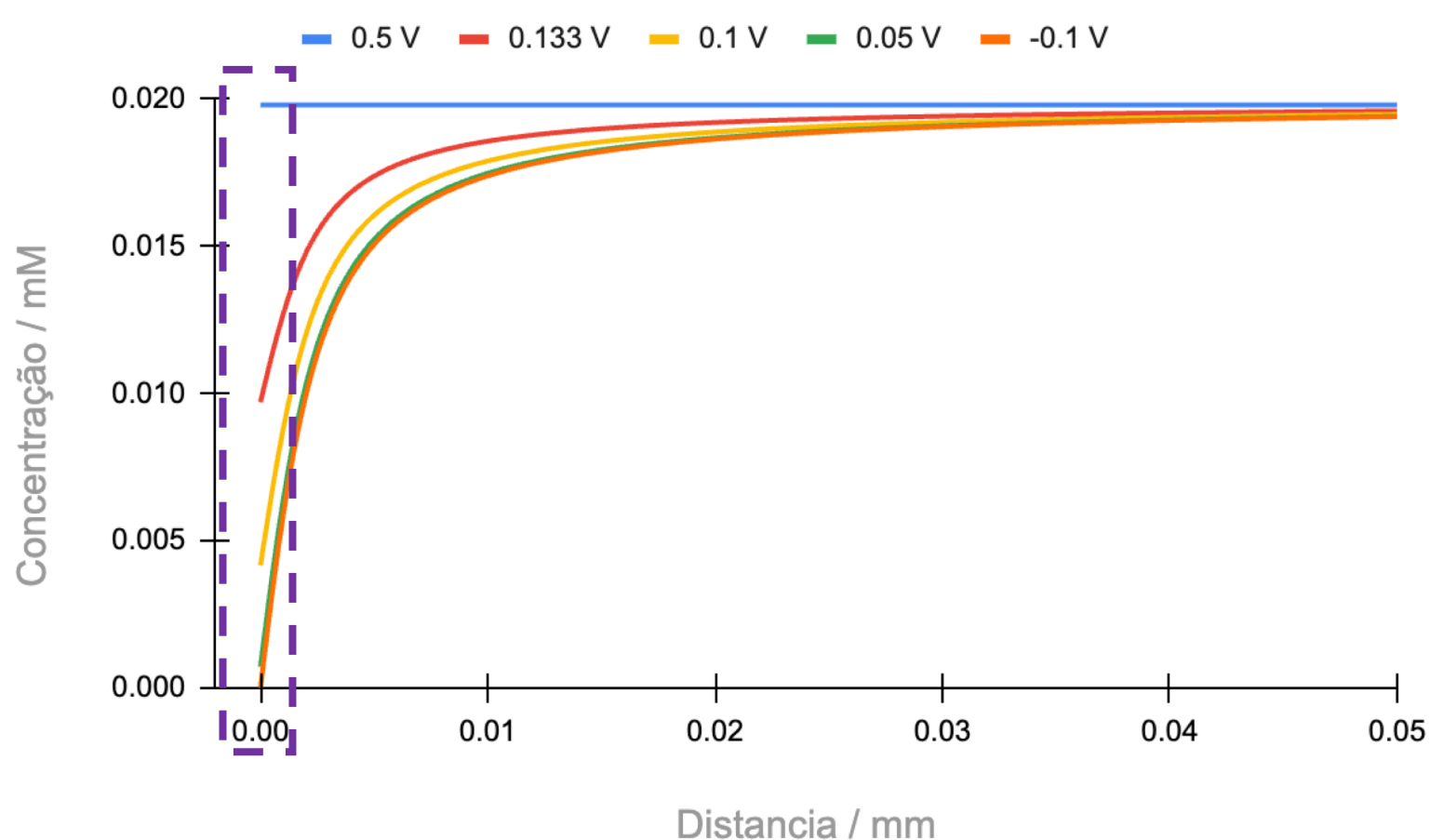
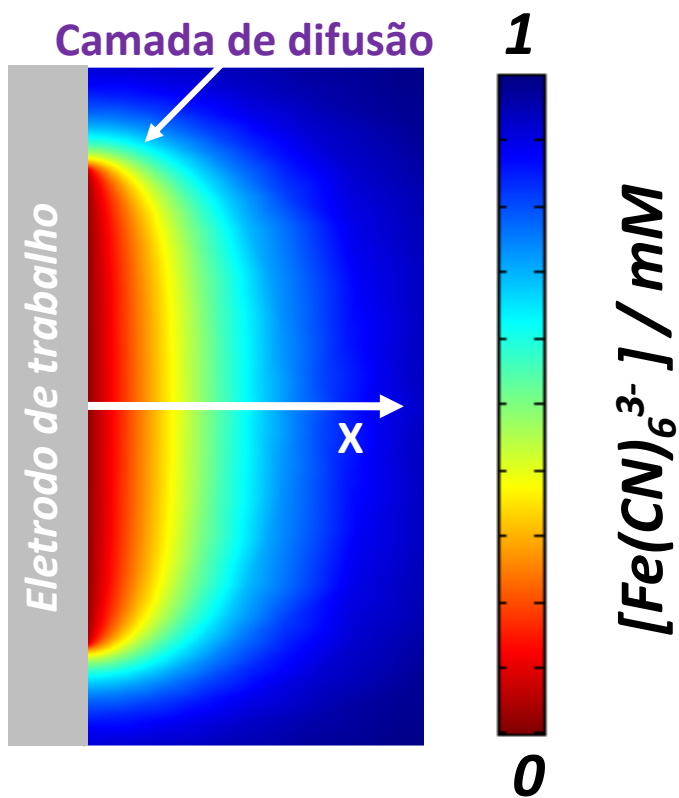
$Fe(CN)_6^{3-}$ 1 mmol L⁻¹
em KCl 1 mol L⁻¹



Potencial / V vs AgAgCl	$Fe(CN)_6^{3-}$ Concentração superficial / mM	$Fe(CN)_6^{4-}$ Concentração superficial / mM
-0.161	0.00001	0.99999
-0.102	0.0001	0.9999
-0.043	0.001	0.999
0.016	0.01	0.99
0.078	0.1	0.9

Amperometria – Concentração vs Potencial – Sem agitação

Quando o potencial aplicado não é grande o suficiente, a concentração da espécie sendo consumida no eletrodo não é zero. Em um certo potencial, a concentração superficial passa a ser zero!



$$\text{Gradiente de concentração} = \frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{dx}$$

Amperometria – Concentração e corrente difusional (Faradaica)

A corrente elétrica (i) medida durante o experimento é a velocidade da reação. Medida do fluxo de espécies chegando (ou saindo) da interface eletrodo/solução.

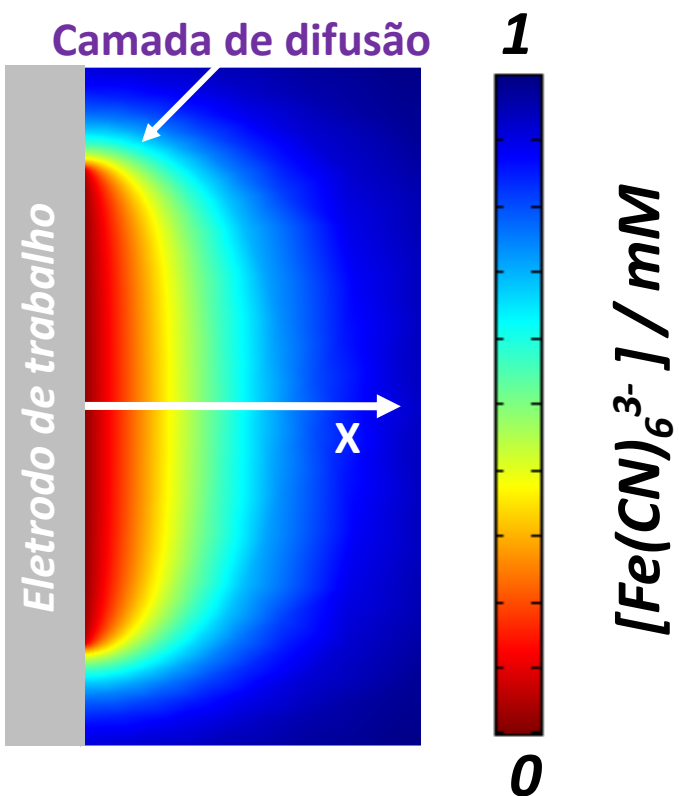


Corrente elétrica = $\frac{\text{Carga}}{\text{unidade de tempo}}$

$$v = - \frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{dt} = - \frac{1}{nF} * \frac{dQ_{e^-}}{dt} = \frac{i}{nF}$$

Como conectamos essas duas grandezas?

A velocidade da reação é igual ao fluxo de espécies chegando ou saindo da interface eletrodo/solução



$$\text{Gradiente de concentração} = \frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{dX}$$

Amperometria – Concentração e corrente difusional (Faradaica)

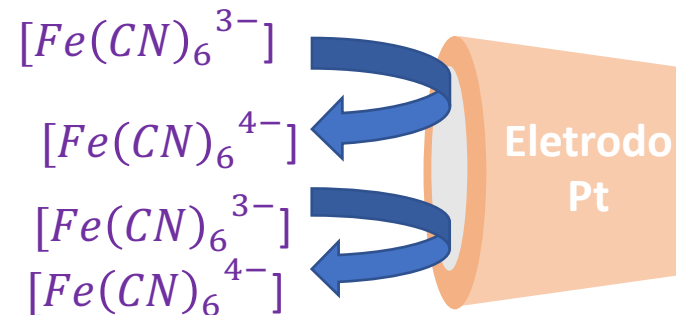
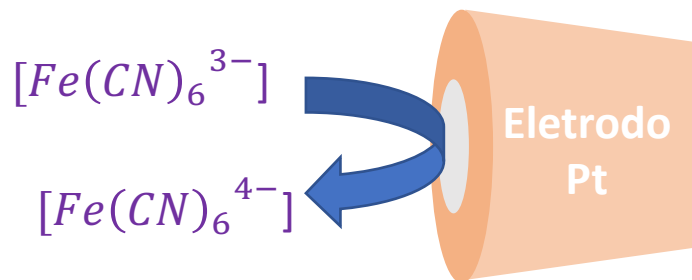
A velocidade da reação é o fluxo (**J**) de moléculas chegando e saindo da interface eletrodo/solução, definido como o gradiente de concentração vezes o coeficiente de difusão da espécie (**D**).

$$J = D \frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{dX} \quad \text{1 Lei de Fick}$$

O gradiente de concentração se desenvolve na extensão total (espessura) da camada de difusão (**δ**).

$$\delta = \sqrt{D\pi t}$$

Como a velocidade é fluxo, a área do eletrodo (**A**) afeta a velocidade da reação, ou seja, a corrente elétrica.



$$v = \frac{i}{nFA}$$

Amperometria – Concentração e corrente difusional (Faradaica)

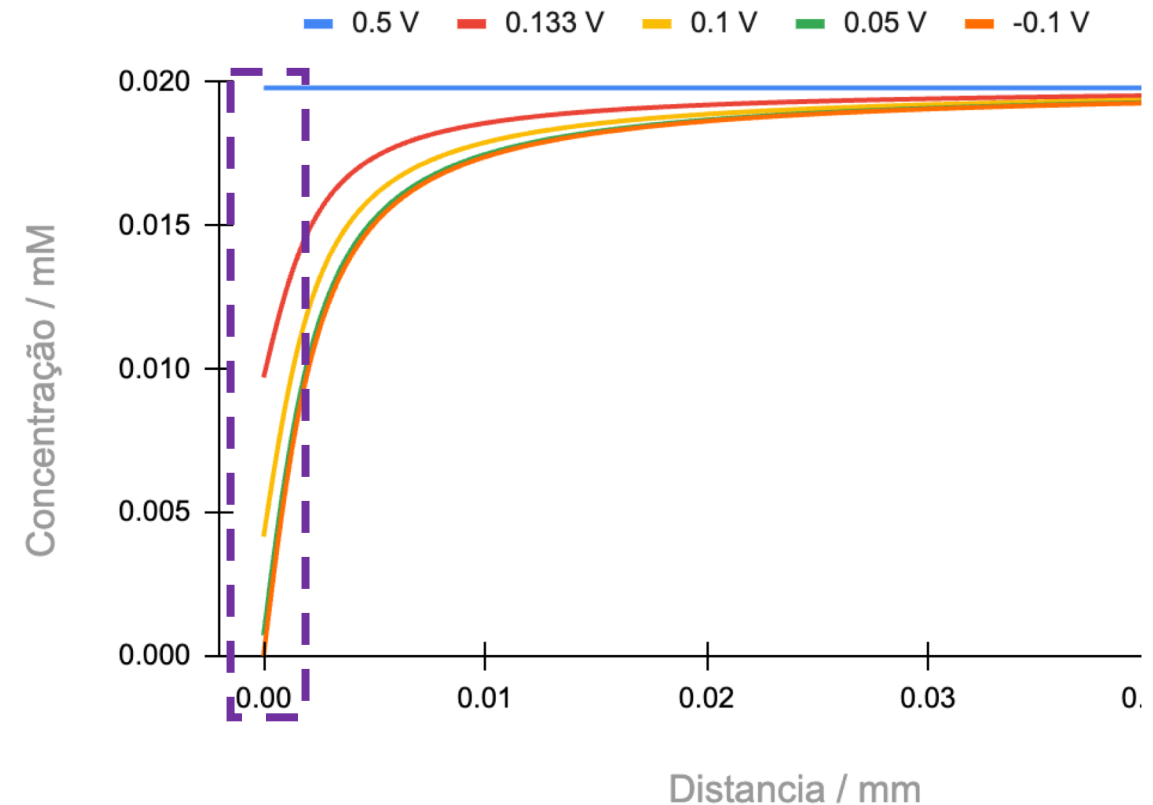
Como a velocidade é o fluxo de espécies, e corrente é a velocidade da reação:

$$J = D \frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{dX} = D \frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{d\delta} = D \frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{\sqrt{D\pi t}}$$

$$v = \frac{i}{nFA} = J = D \frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{\sqrt{D\pi t}} \Rightarrow i = \frac{nFAD^{1/2}d[Fe(CN)_6^{3-}]}{\sqrt{\pi t}}$$

$$i = \frac{nFAD^{1/2}([Fe(CN)_6^{3-}]_{Bulk} - [Fe(CN)_6^{3-}]_{Eletrodo})}{\sqrt{\pi t}}$$

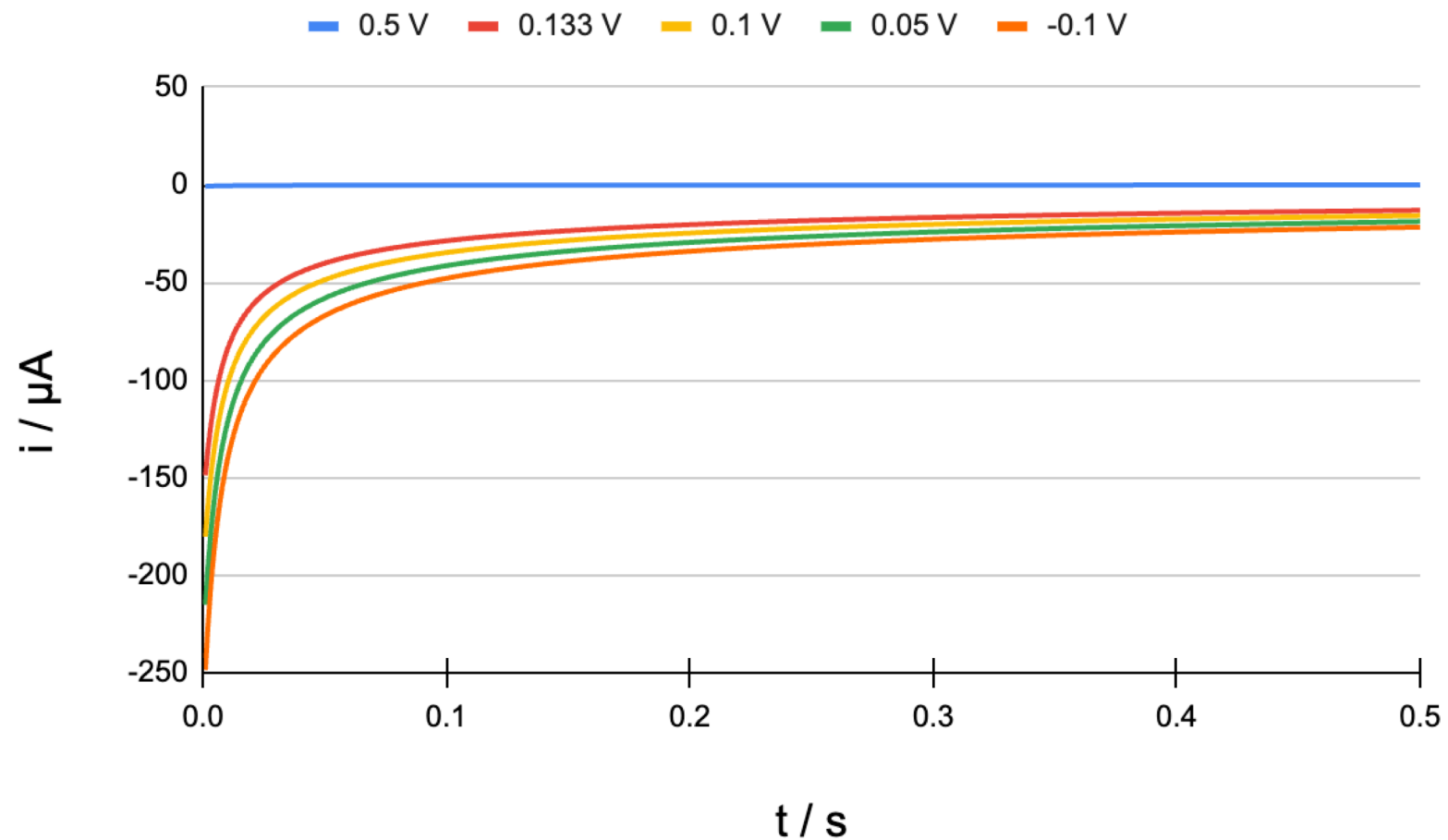
A corrente depende da concentração na superfície do eletrodo. Diferentes potenciais acarretam em diferentes concentrações, diferentes correntes!



Amperometria – Potencial e corrente difusional (Faradaica)

O potencial aplicado afeta então a corrente medida. Qual a corrente máxima que pode ser medida sem agitação?

$$i = \frac{nFAD^{1/2}[Fe(CN)_6^{3-}]_{Bulk} - [Fe(CN)_6^{3-}]_{Eletrodo}}{\sqrt{\pi t}}$$



Potencial / V vs AgAgCl	Concentração superficial / mM
0.5	1.000
0.133	0.490
0.1	0.210
0.05	0.036
-0.1	0.000

Amperometria – Potencial e corrente difusional (Faradaica)

Quando a concentração superficial é 0, tem-se o maior gradiente de concentração e a maior corrente **difusional** no sistema. Neste caso, a corrente é dita “limitada por difusão” e a taxa de transporte de moléculas para a superfície do eletrodo, para que sofram reação, é máxima.

$$i = \frac{nFAD^{1/2} [Fe(CN)_6^{3-}]_{Bulk} - [Fe(CN)_6^{3-}]_{Eletrodo}}{\sqrt{\pi t}}$$

$$i = \frac{nFAD^{1/2} [Fe(CN)_6^{3-}]_{Bulk}}{\sqrt{\pi t}}$$

Equação de Cottrell

$$i = \frac{nFAD^{1/2} C^*}{\sqrt{\pi t}}$$

Maiores taxas de transporte de moléculas podem ocorrer com diferentes mecanismos de transporte de massa, como por exemplo a convecção.

Se corrente é o sinal analítico, maiores correntes são sempre desejáveis!

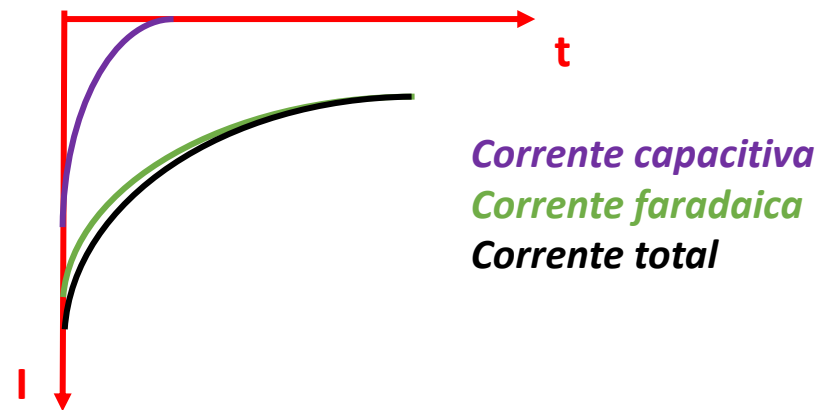
Amperometria – Concentração e corrente difusional (Faradaica)

A corrente depende da concentração da espécie no seio da solução!
$$i = \frac{nFAD^{1/2}[Fe(CN)_6^{3-}]_{Bulk}}{\sqrt{\pi t}}$$

A corrente pode ser um sinal analítico para a concentração de uma espécie que se oxida ou se reduz na superfície do eletrodo.

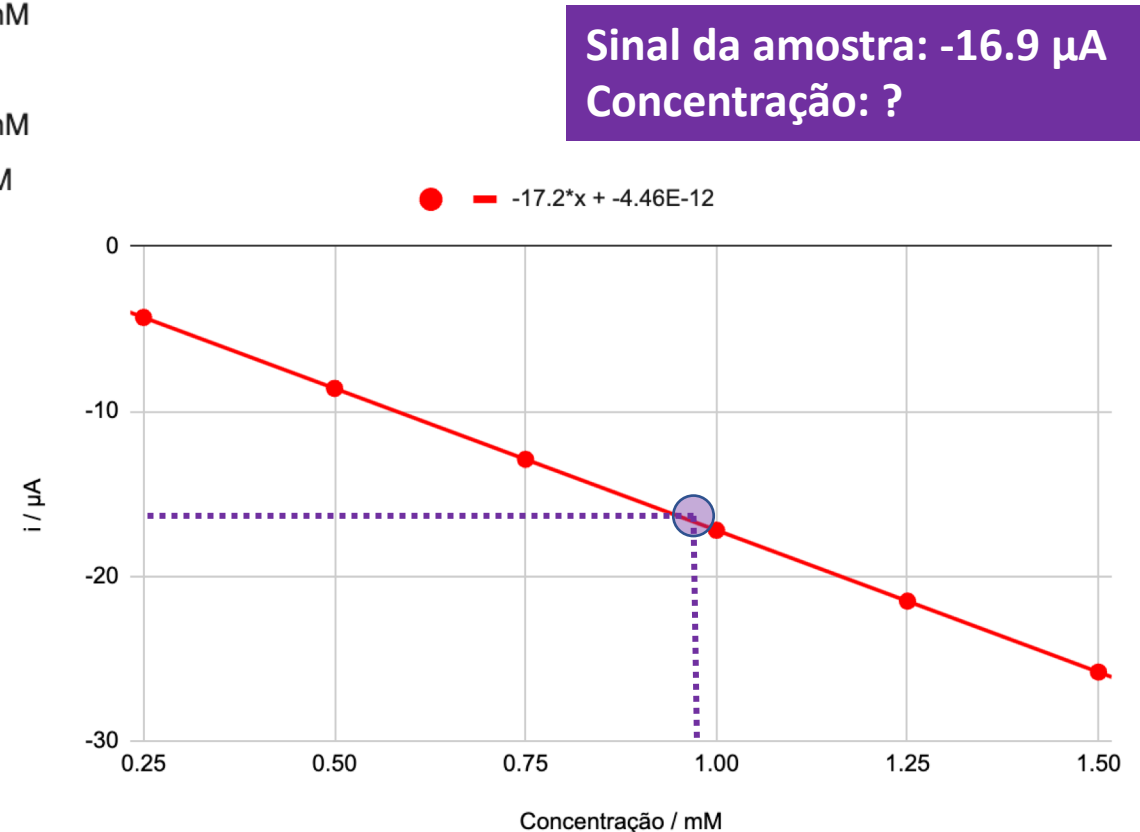
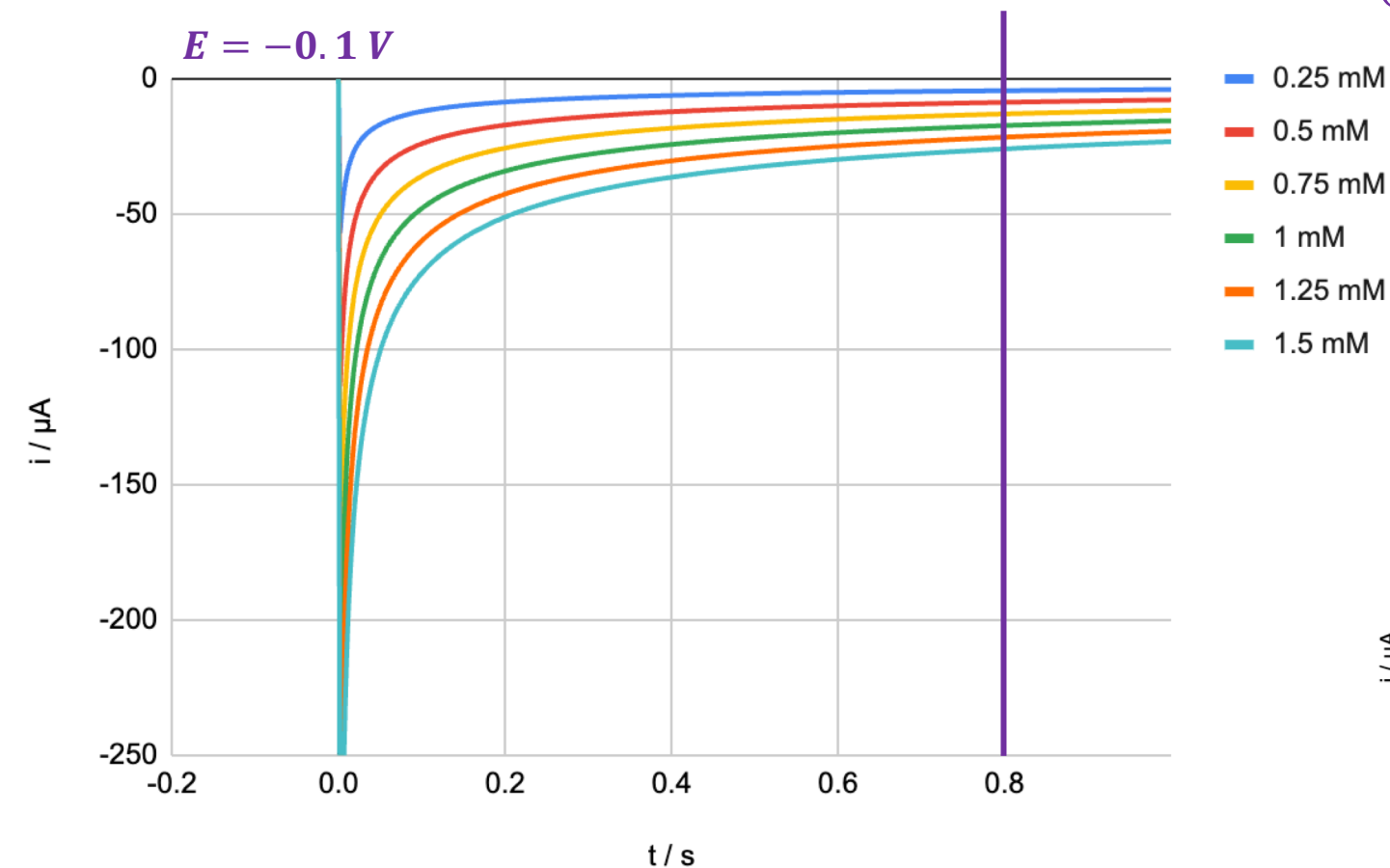
Pode-se quantificar espécies por amperometria utilizando a corrente resultante.

Como isso seria feito? A corrente é apenas Faradaica no sistema? A corrente muda com o tempo?



Amperometria – Método direto

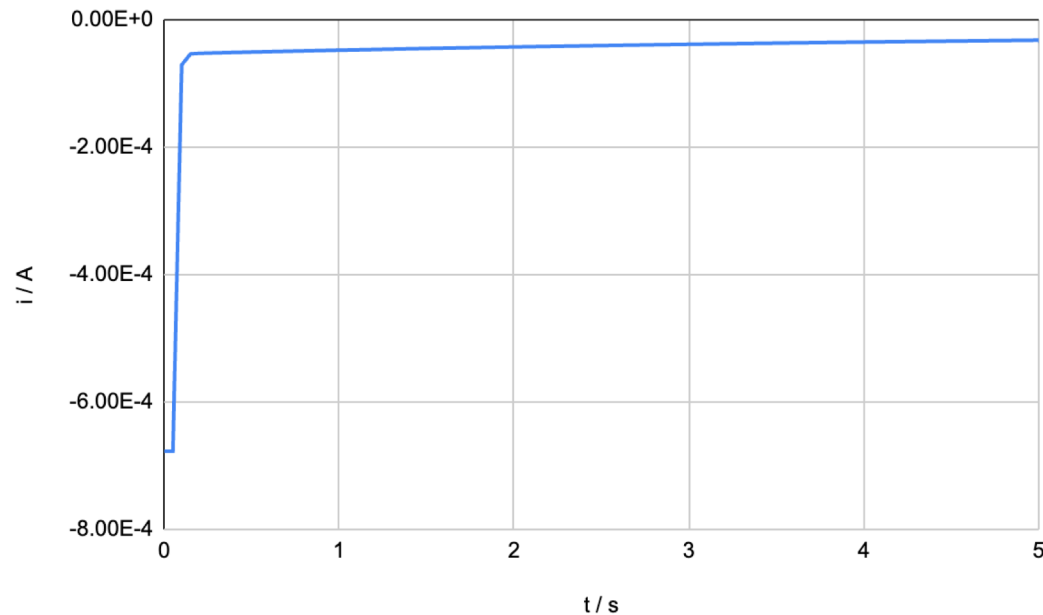
Pode-se utilizar uma curva de calibração, feita em um dado tempo, para quantificar amostras por amperometria. Porque não se pode usar apenas a equação de Cottrell?



Amperometria – Método direto com agitação

A adição de transporte de massa convectivo no sistema (agitação) aumenta o transporte de massa efetivo para a superfície do eletrodo, aumentando a corrente, ou seja, o sinal analítico.

A corrente em função do tempo passa a ser constante, não respeitando mais a equação de Cottrell. O sistema passa então a obrigatoriamente depender de curvas de calibração para aplicações analíticas.



Sob agitação

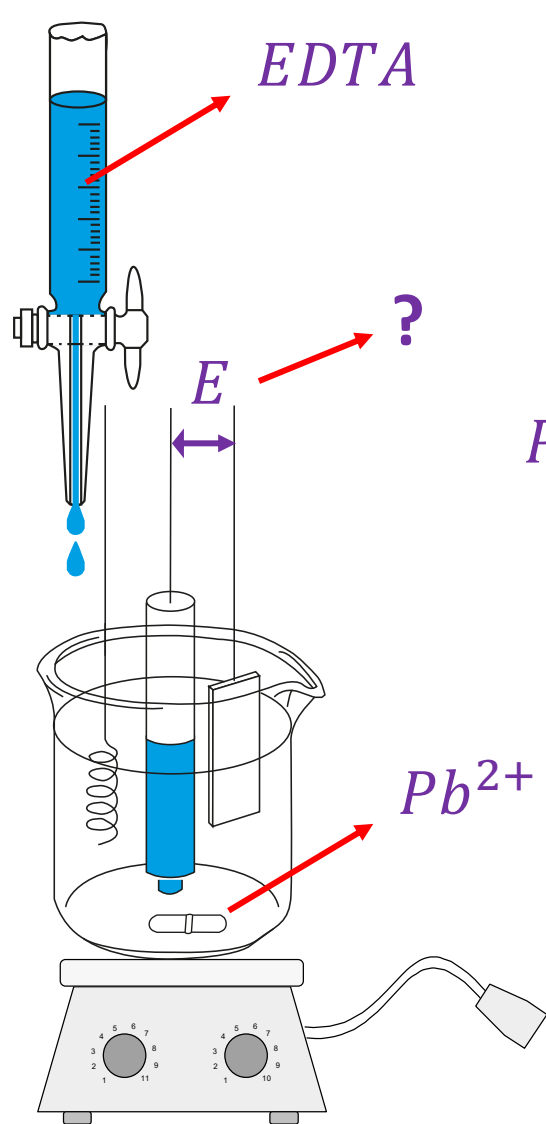
Titulações amperométricas

Consiste no monitoramento da corrente fluindo entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, imersos na solução sendo titulada quando um potencial adequado é aplicado ao eletrodo para que uma mudança perceptível de corrente ocorra próximo ao ponto de equivalência, permitindo a detecção do ponto final.

O perfil da curva de titulação amperométrica depende da natureza das espécies envolvidas em solução e se as mesmas são capazes de oxidar ou reduzir na superfície do eletrodo de trabalho no potencial aplicado.

Titulações amperométricas

Solução contém inicialmente apenas 0.1 M Pb^{2+} , proveniente de uma amostra de $PbCl_2$.



E $E^0 = -0.348 \text{ V vs Ag/AgCl}$

$[Pb^{2+}]$

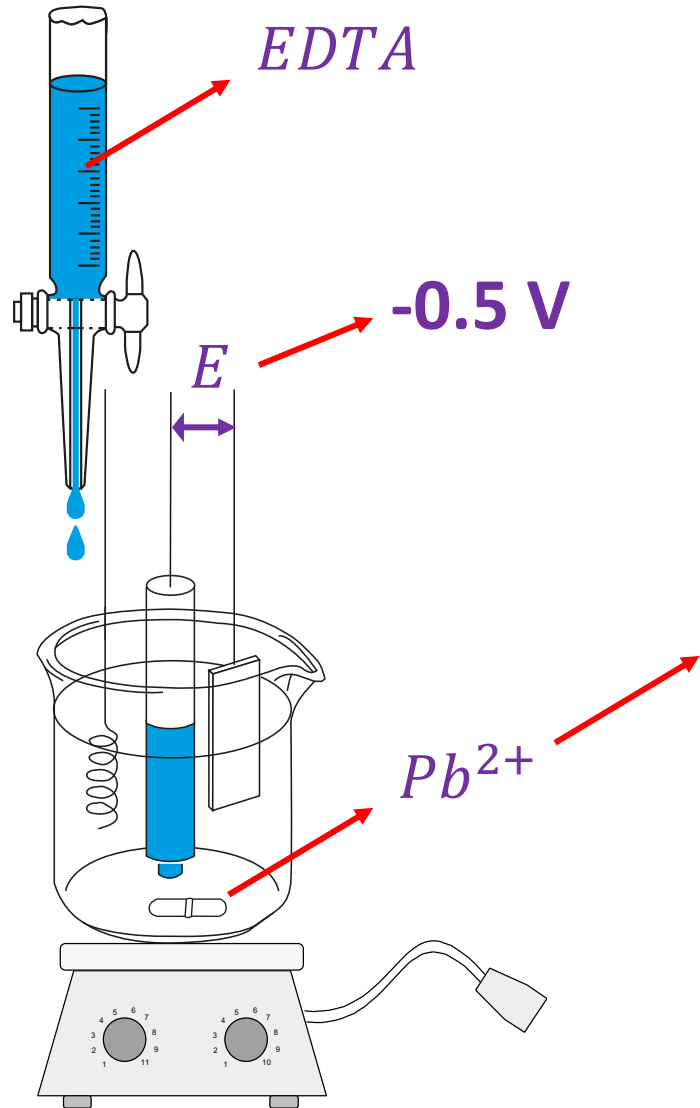
$[Pb^0]$

Reação de chumbo com EDTA

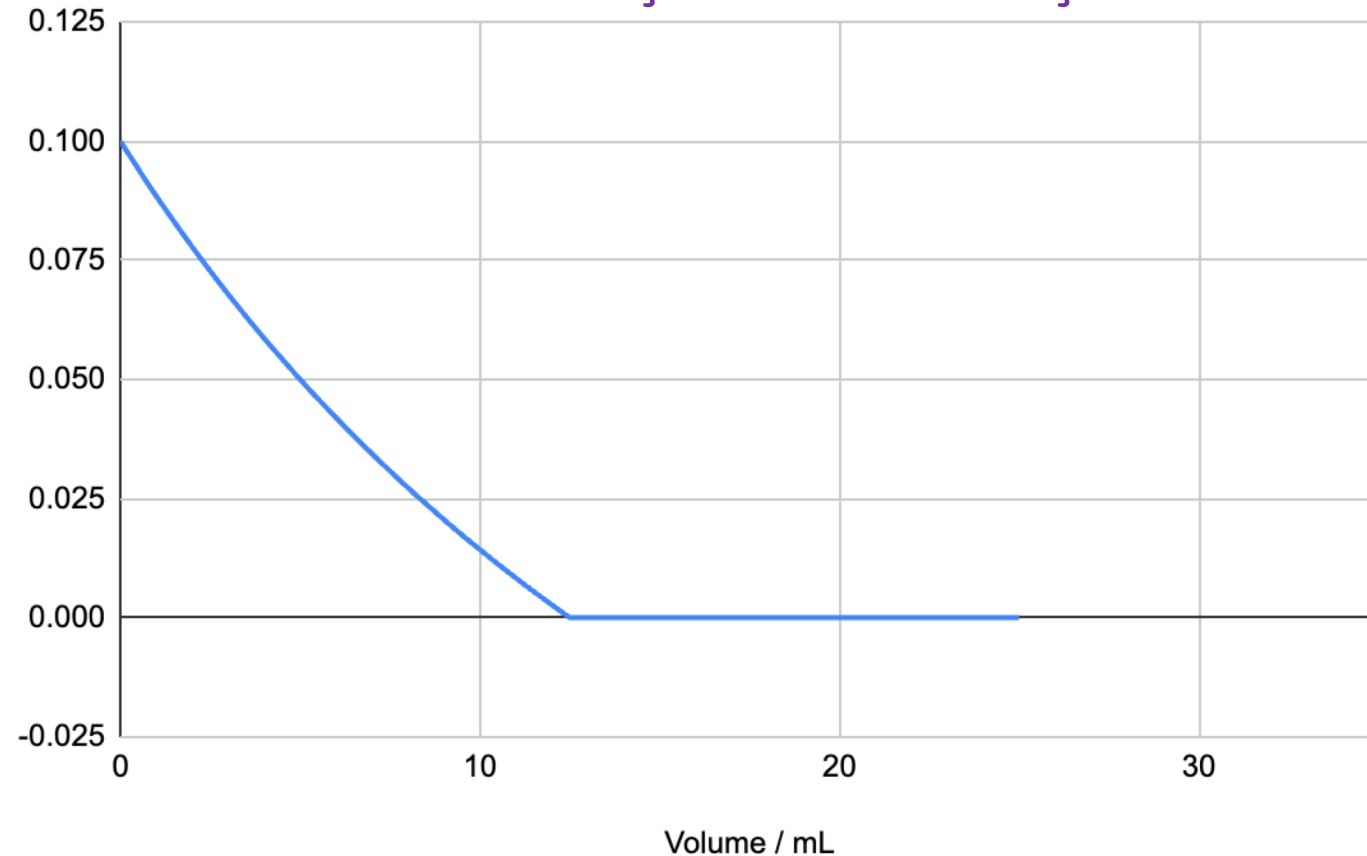


Titulações amperométricas – Curva de titulação

Nessas condições a corrente resulta da redução de chumbo.

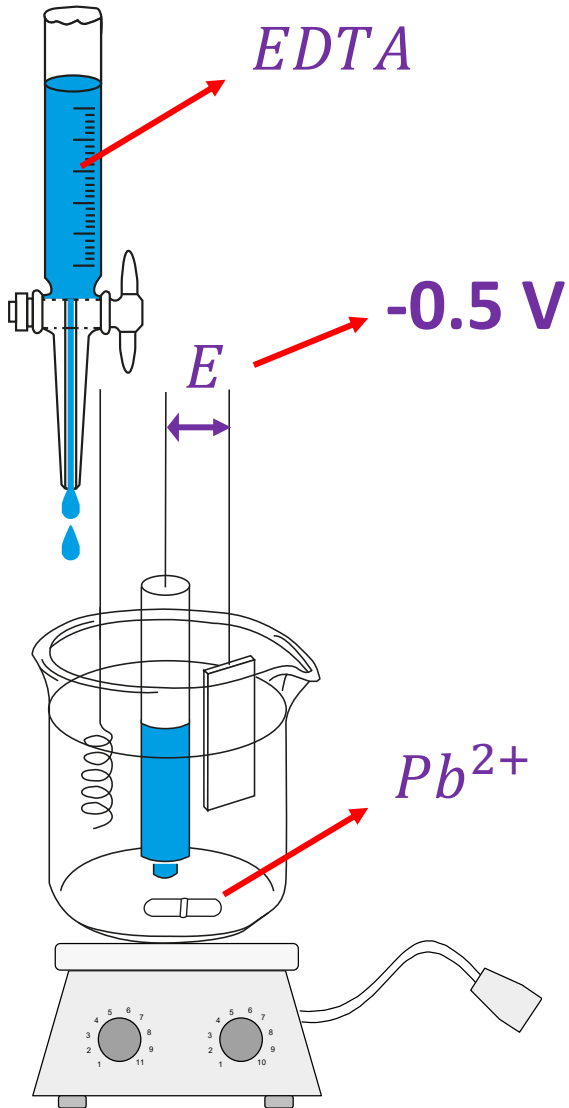


Perfil de concentração Pb^{2+} na solução

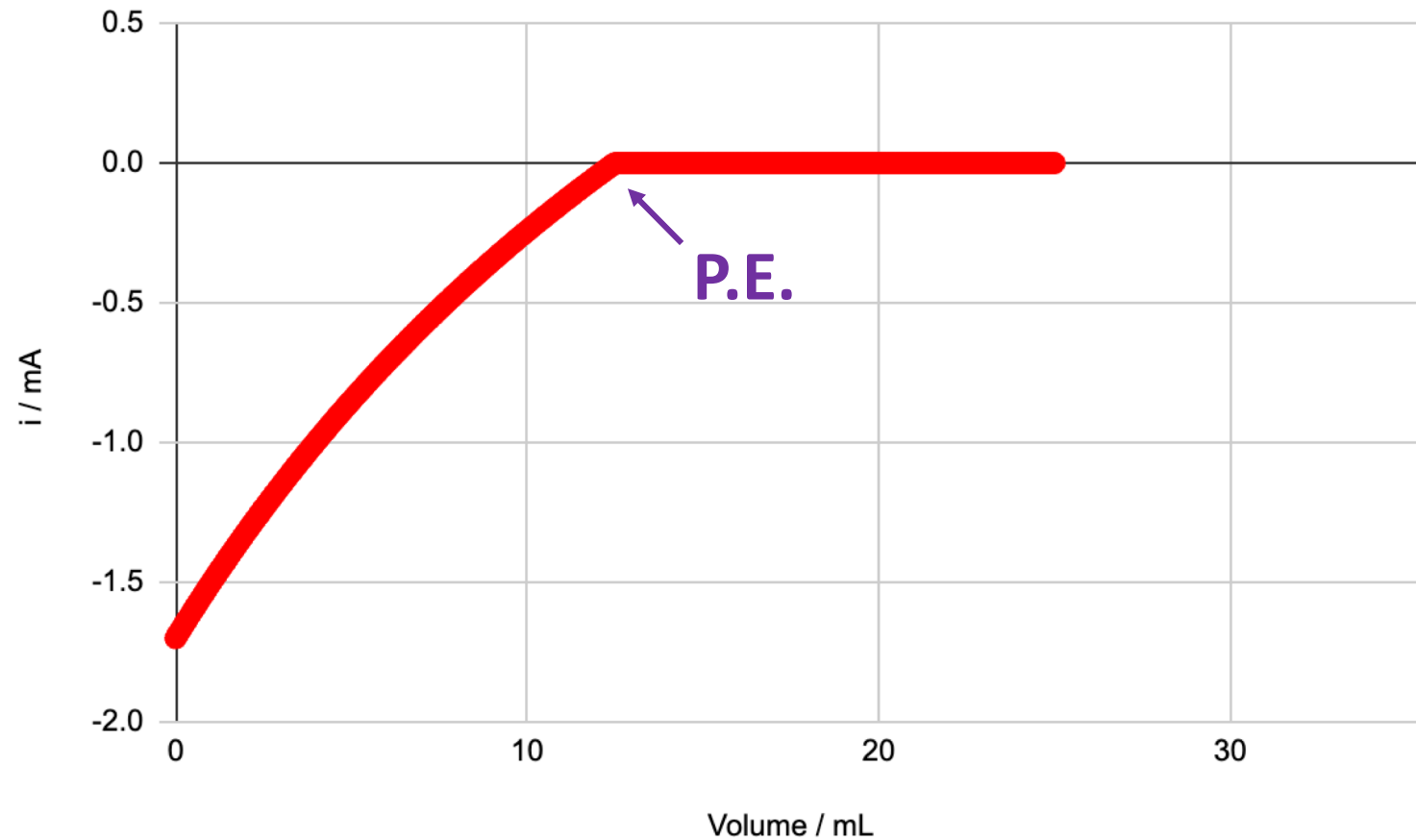


Titulações amperométricas – Curva de titulação

Nessas condições a corrente resulta da redução de chumbo.

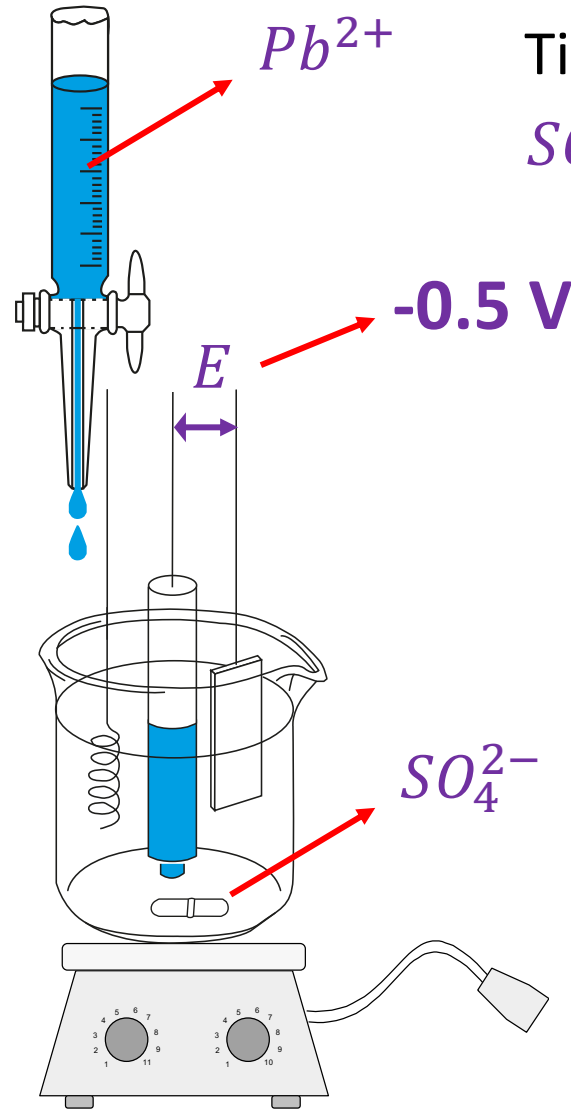


Curva de titulação amperométrica de Pb^{2+}

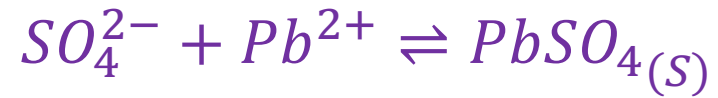


Titulações amperométricas

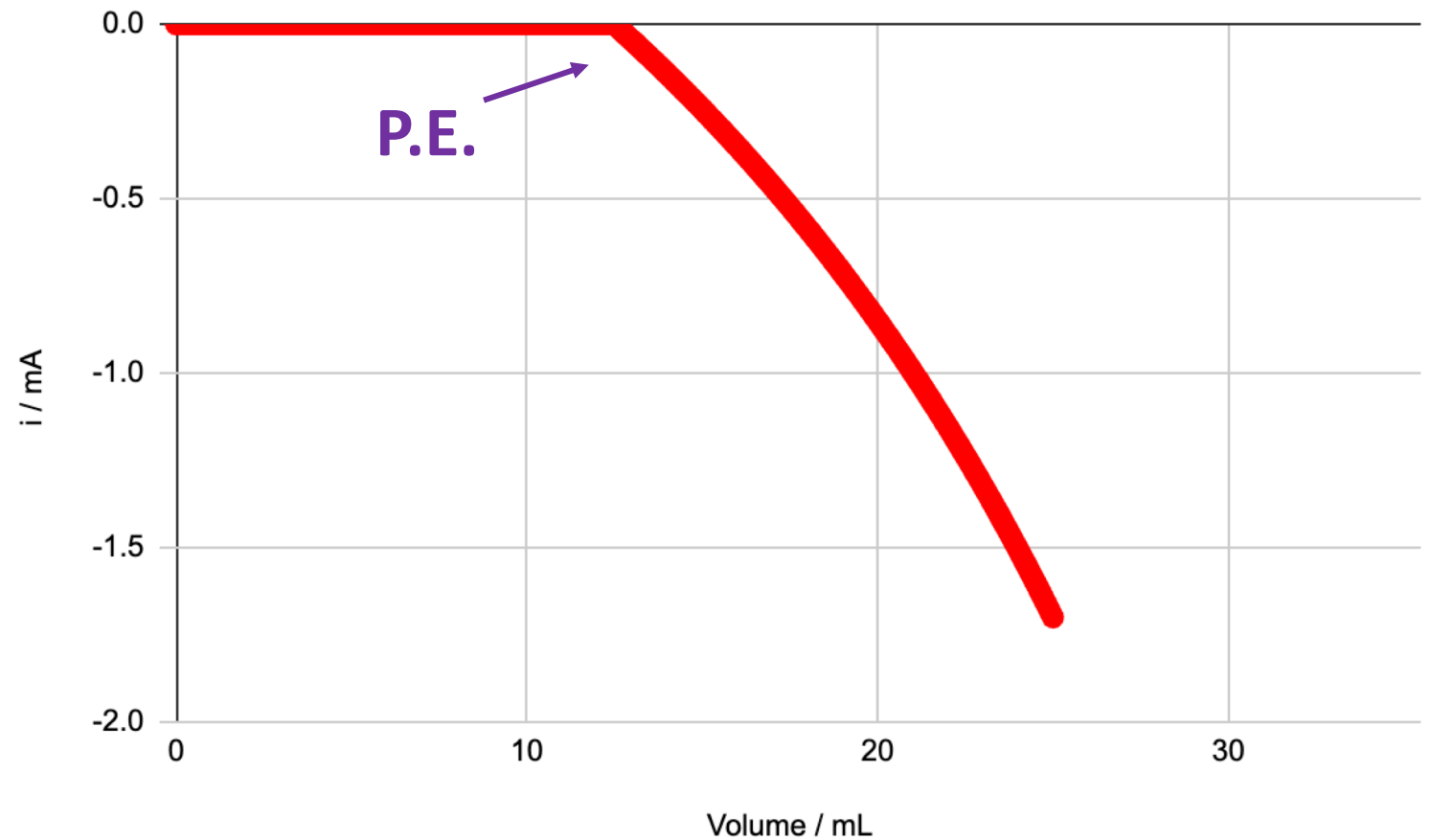
Determinação de SO_4^{2-} com chumbo. Corrente monitorada referente a redução de Pb^{2+} .



Titulação:

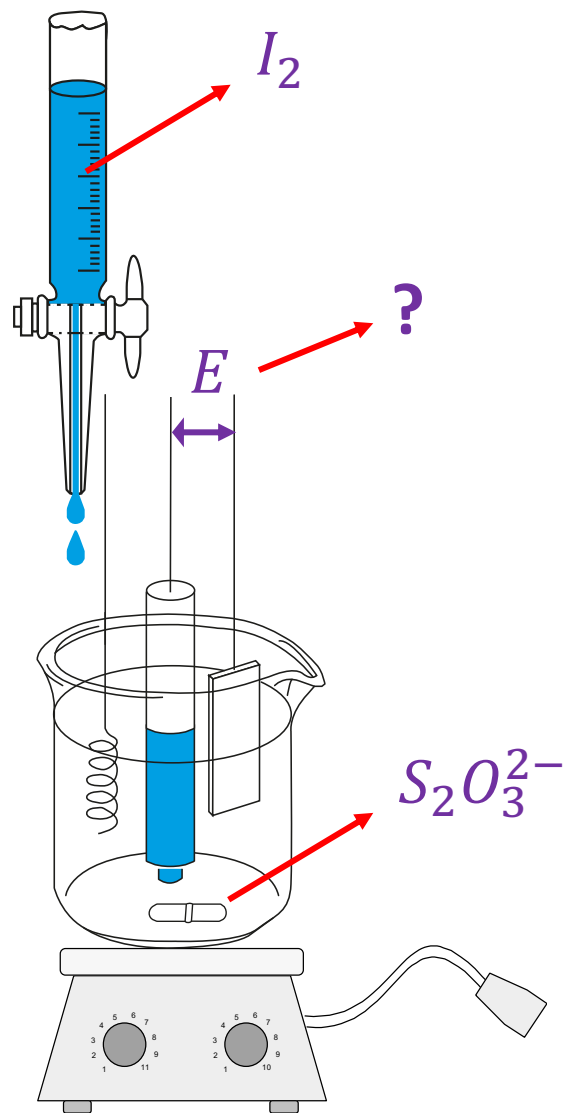


Curva de titulação amperométrica de SO_4^{2-}



Titulações amperométricas

Determinação de tiosulfato com iodo. Qual potencial aplicar? Qual espécie é monitorada pela corrente?



Titulação:



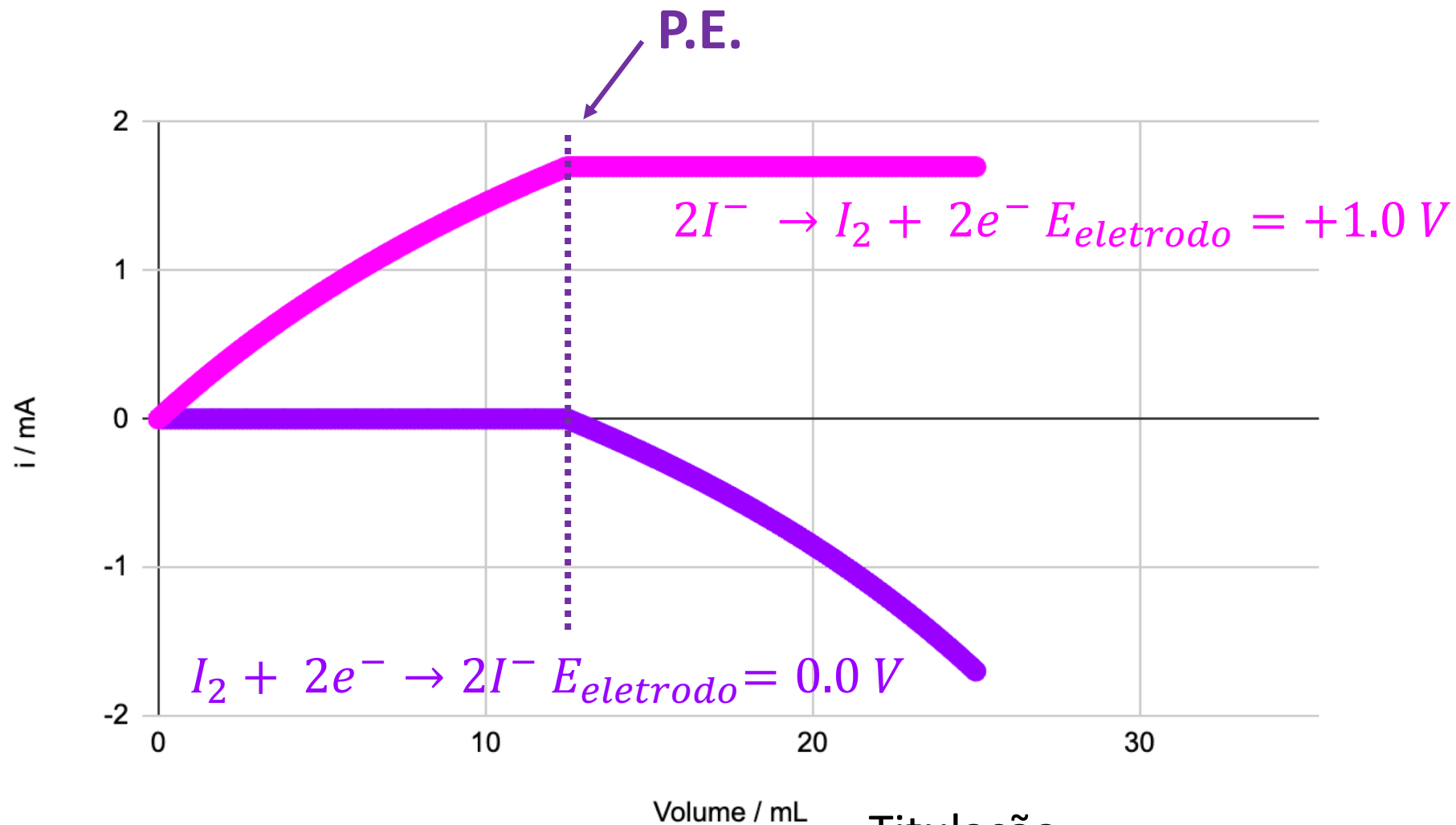
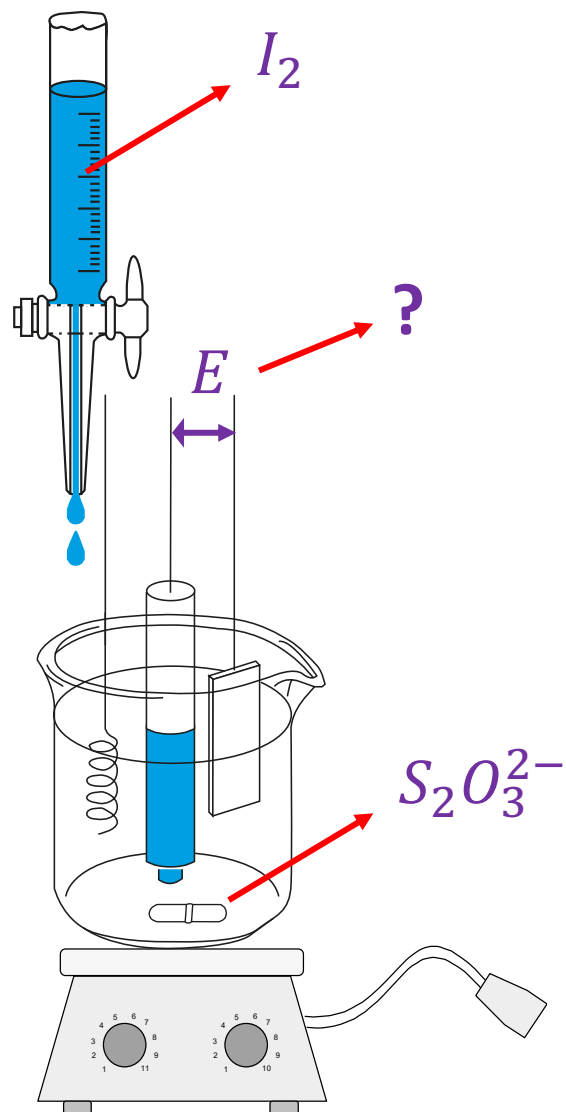
Reações redox:



Como seria o diagrama de escada para essas reações?

Titulações amperométricas

Podemos acompanhar essa titulação em dois potenciais, monitorando a Redução do iodo ou a oxidação do iodeto.

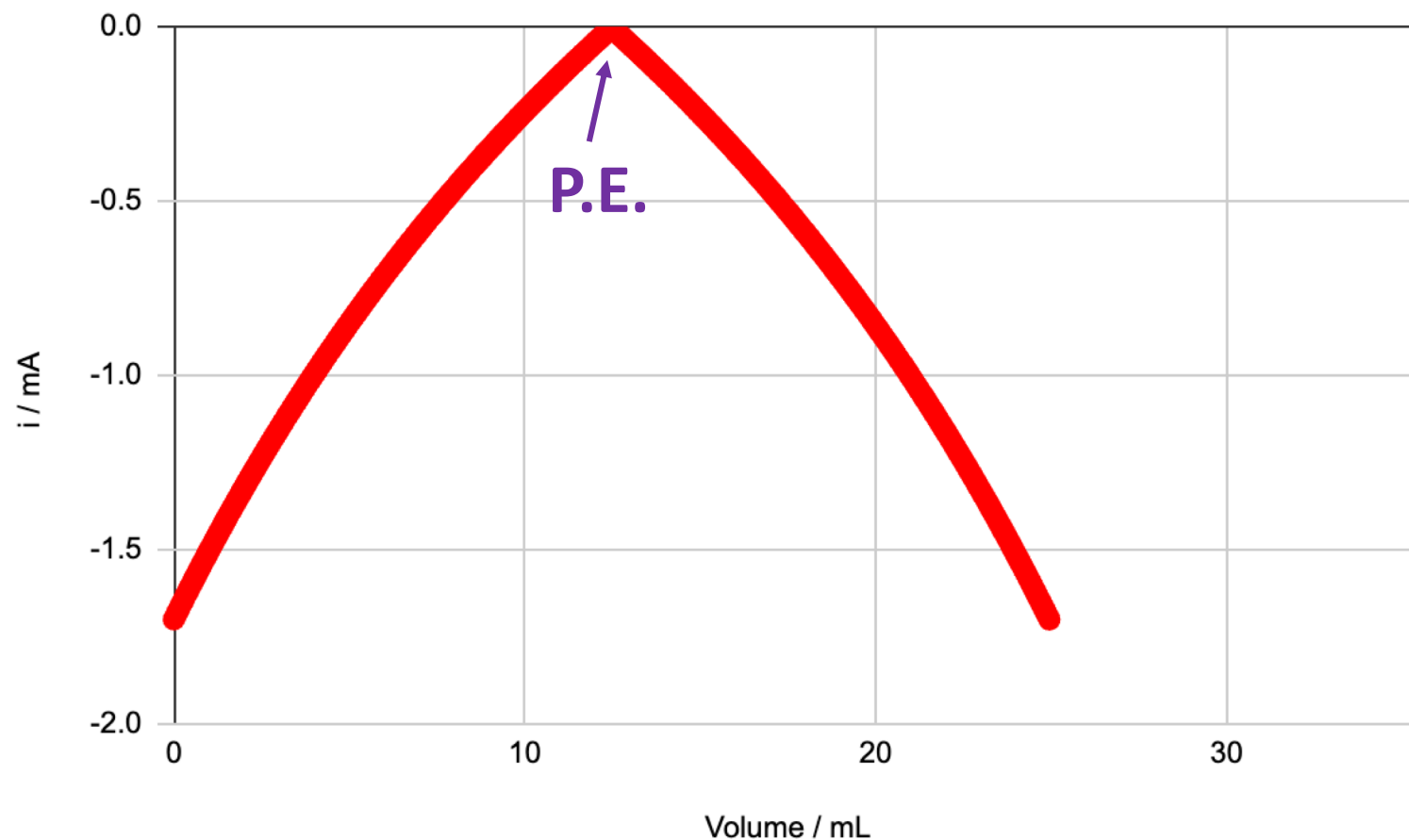
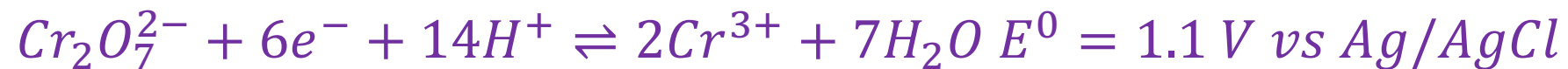
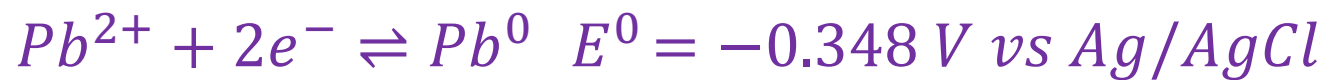
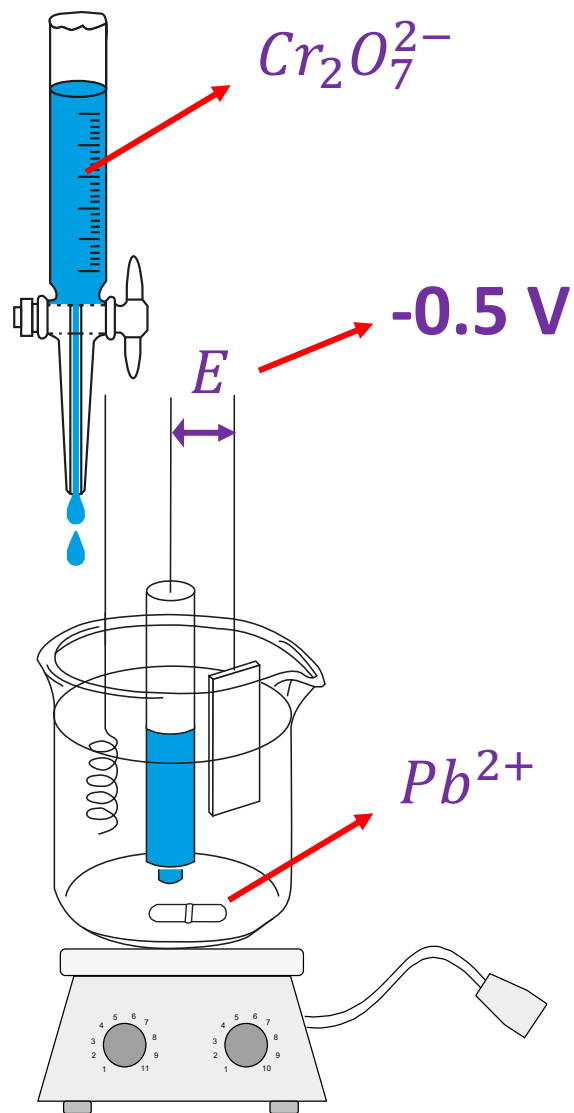


Titulação:



Titulações amperométricas

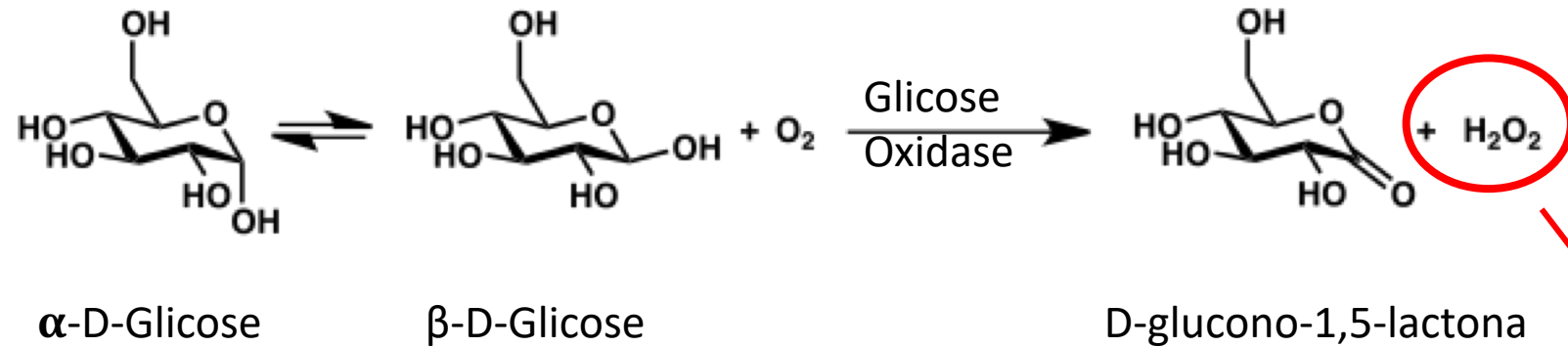
Determinação de Pb^{2+} via precipitação com dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$)



Titulações amperométricas - Vantagens

- 1) A titulação pode ser feita com rapidez, pois o ponto final é encontrado graficamente; algumas medidas da corrente, a uma voltagem aplicada constante, antes e depois do ponto final, são suficientes;
- 2) As titulações podem ser feitas em sistemas de cinética lenta, onde as propriedades da solução próximas ao ponto estequiométrico não são definidas instantaneamente. As leituras são feitas em regiões onde há excesso de titulante, ou reagente. O ponto de intersecção das retas que passam pelos pontos de medida dá o ponto de equivalência;
- 3) Podem ser feitas muitas titulações amperométricas em diluições nas quais as titulações com indicador visual, ou as titulações potenciométricas, não proporcionam resultados exatos.
- 4) Podem estar presentes, muitas vezes, sais estranhos sem haver interferência. Na realidade, é usual adicionar estes sais, como eletrólito suporte, a fim de eliminar a corrente de migração.

Amperometria – Método direto - Glicosímetro



A quantificação de glicose se dá pela medida amperométrica de peróxido de hidrogênio resultante da reação enzimática.

O sensor eletroquímico de glicose foi idealizado por Clark em 1962, e comercializado em 1975. É o sensor eletroquímico, juntamente com o eletrodo de vidro, mais comercializado. É o caso do eletrodo vestível de maior sucesso.