



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

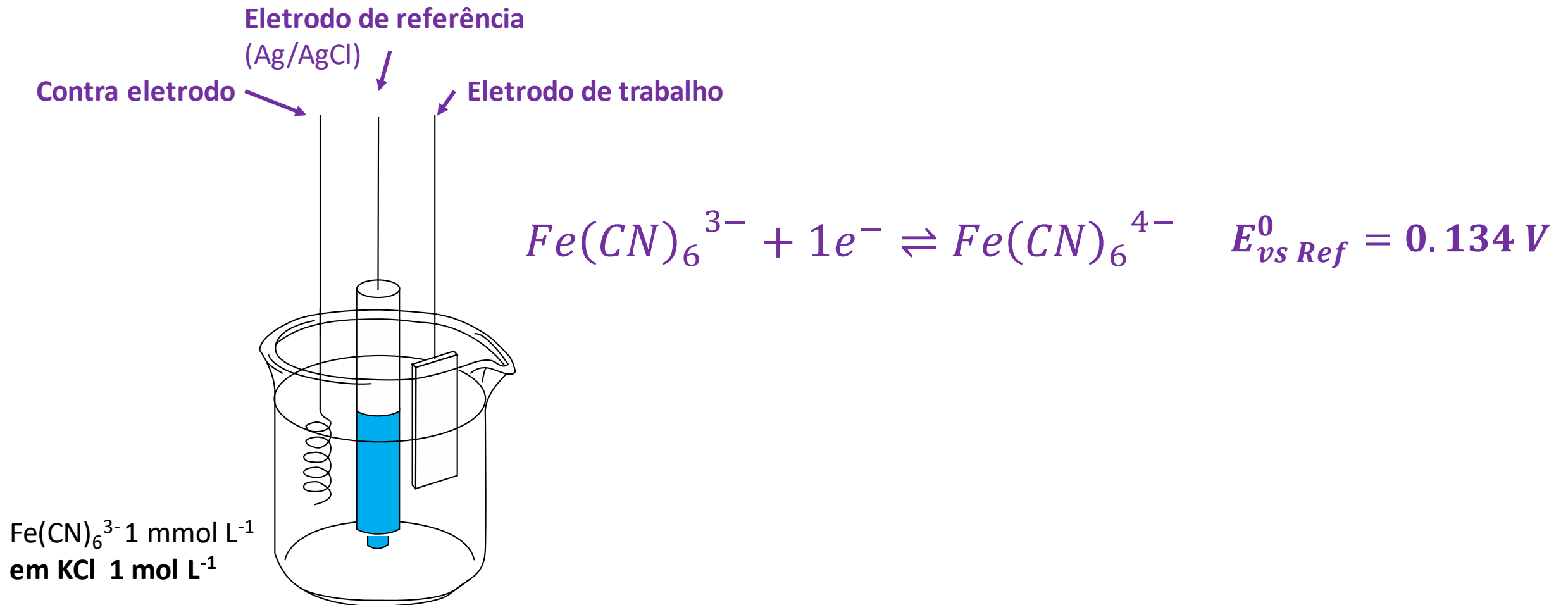
Voltametria

- Corrente elétrica em células voltamétricas
- Corrente capacitiva em uma célula voltamétrica
- Convecção em células voltamétricas
- Aplicação direta de voltametria

Prof. Gabriel N. Meloni
gabrielnmeloni@gmail.com

Voltametria - sistema de 3 eletrodos

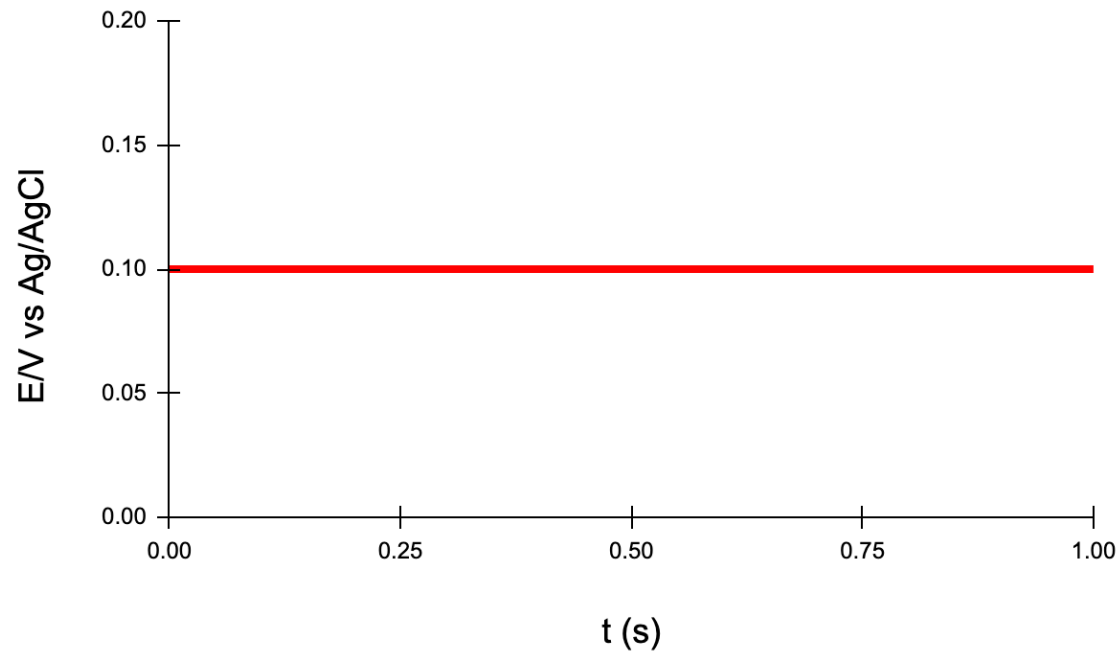
A técnica voltamétrica consiste na aplicação de uma rampa de potencial no eletrodo de trabalho (**potencial controlado**), em relação ao eletrodo de referência, e no monitoramento da corrente resultante.



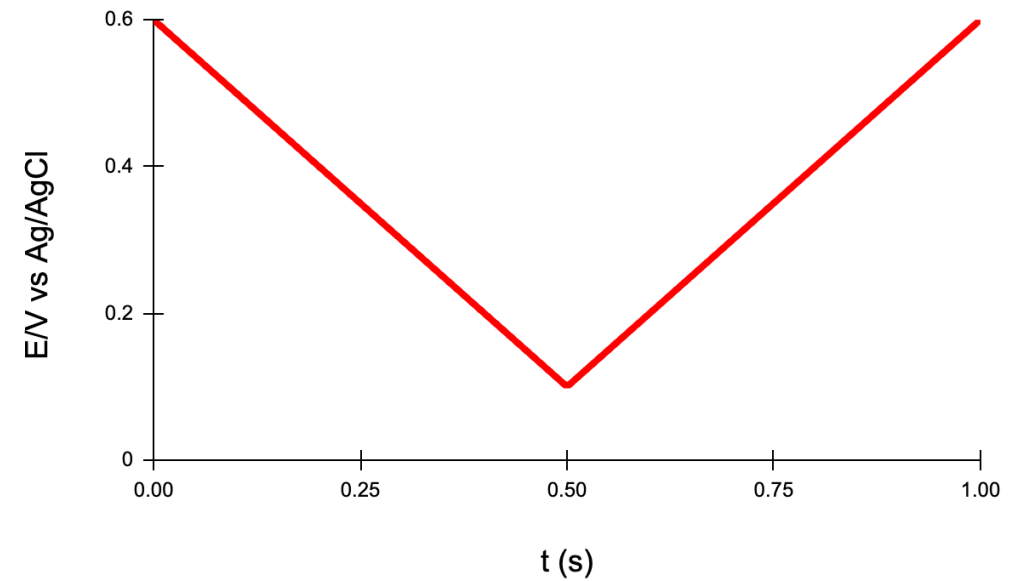
Aplicação de potencial: Voltametria vs Amperometria



Amperometria



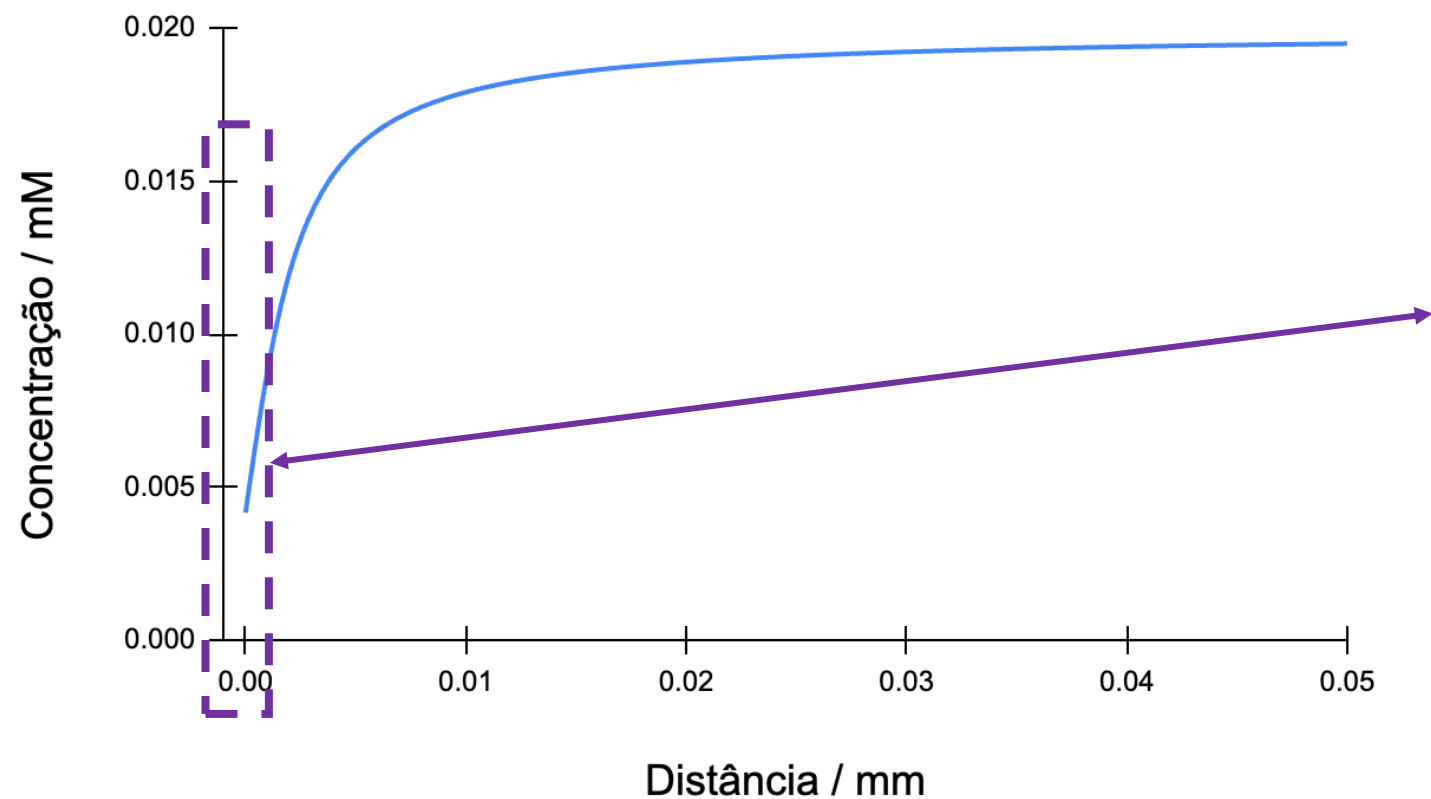
Voltametria cíclica



Concentração vs potencial: Voltametria vs Amperometria



Amperometria (E = 0.1 V) – Concentração de Ferri

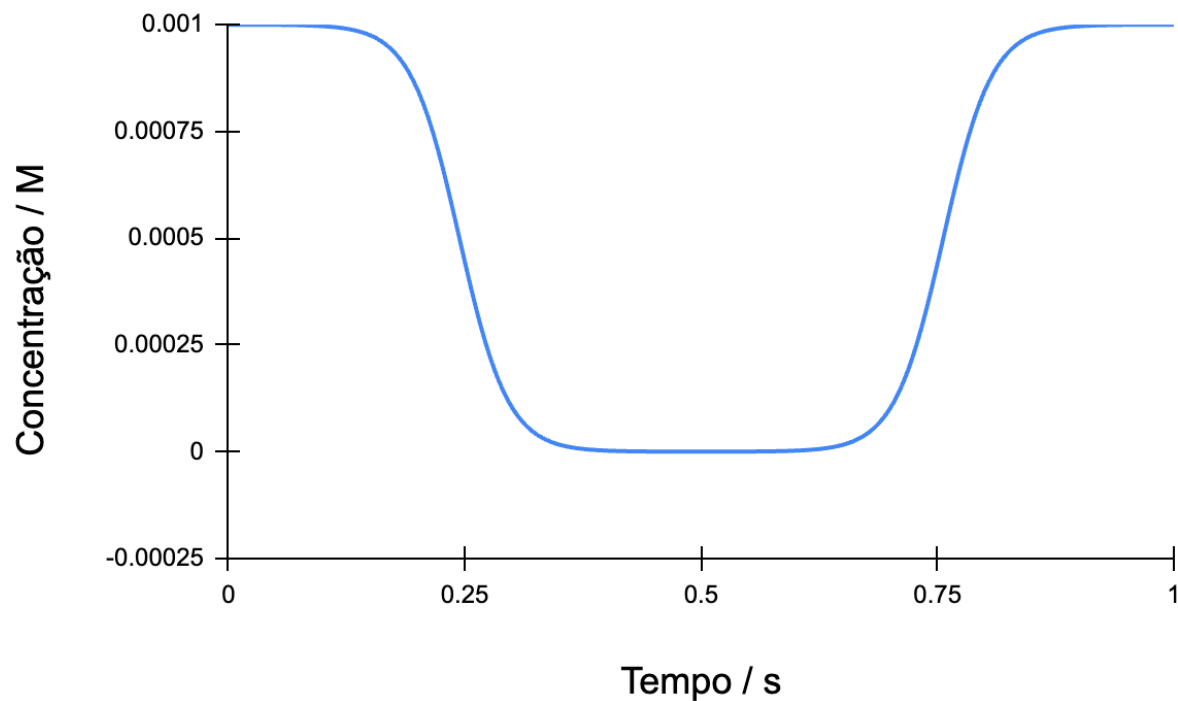


Potencial / V vs AgAgCl	$Fe(CN)_6^{3-}$ Concentração superficial / mM	$Fe(CN)_6^{4-}$ Concentração superficial / mM
0.6	0.99993	0.00007
0.3	0.10106	0.89894
0.15	0.00032	0.99968
0.1	0.00005	0.99995

Concentração vs potencial: Voltametria vs Amperometria



Voltametria – Concentração de Ferri na superfície do eletrodo



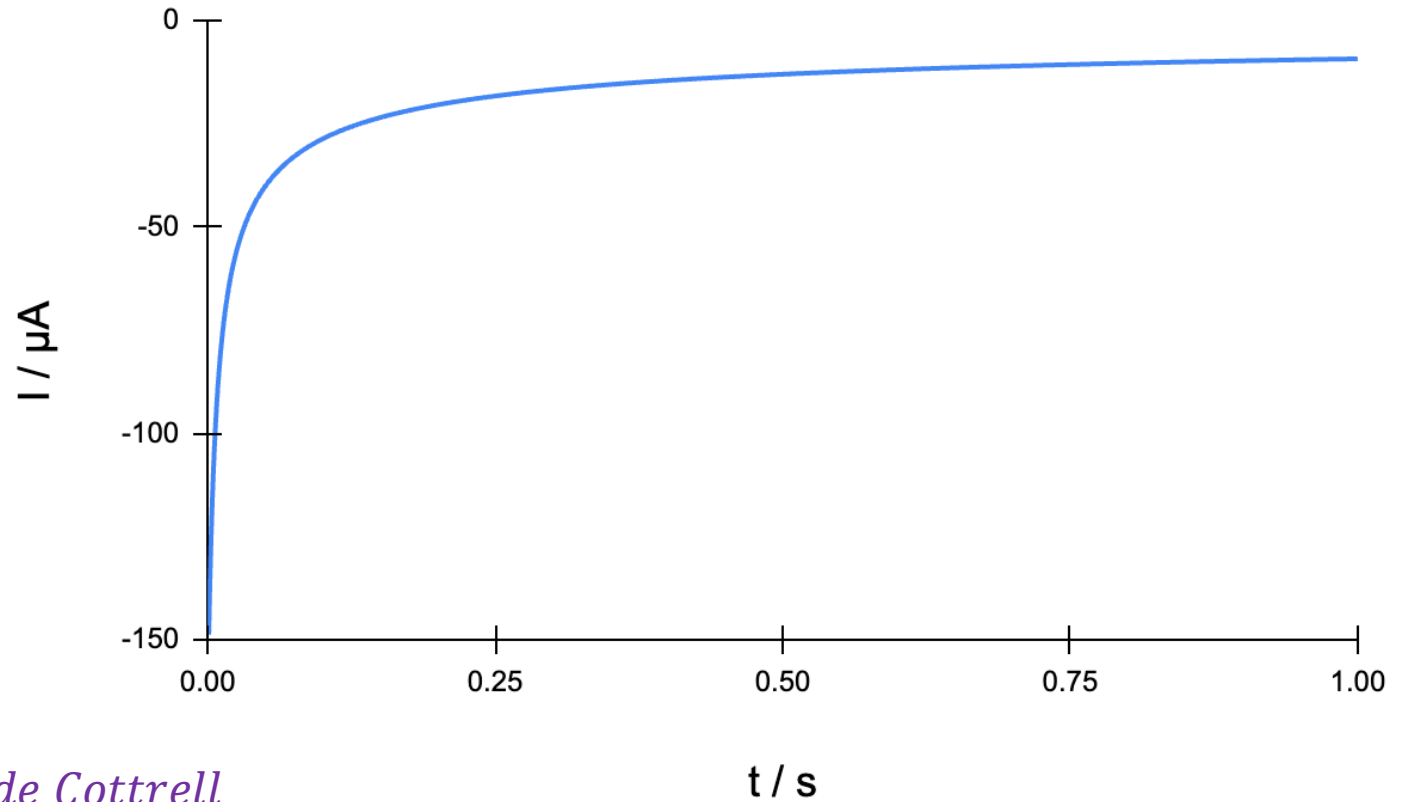
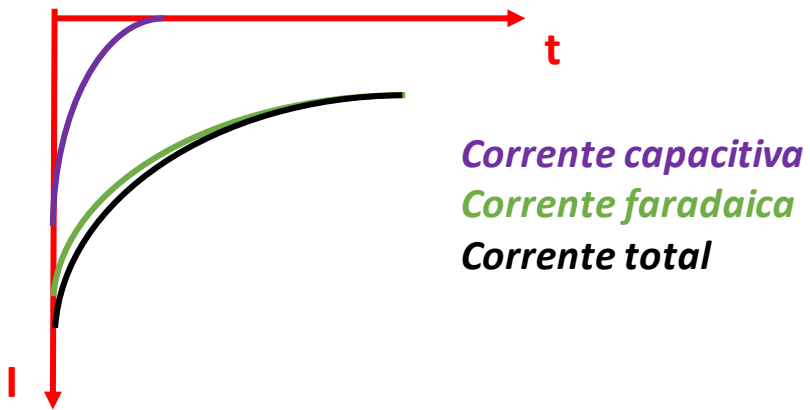
Potencial varia com tempo. A concentração na superfície do eletrodo varia com o tempo

Tempo / s	Potencial / V vs AgAgCl	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$
		Concentração superficial / mM	Concentração superficial / mM
0	0.6	0.99993	0.00007
0.3	0.3	0.10106	0.89894
0.45	0.15	0.00032	0.99968
0.5	0.1	0.00005	0.99995
0.55	0.15	0.00032	0.99968
0.7	0.3	0.10106	0.89894
1	0.6	0.99993	0.00007

Corrente vs tempo: Voltametria vs Amperometria



Amperometria (E = 0.1 V)

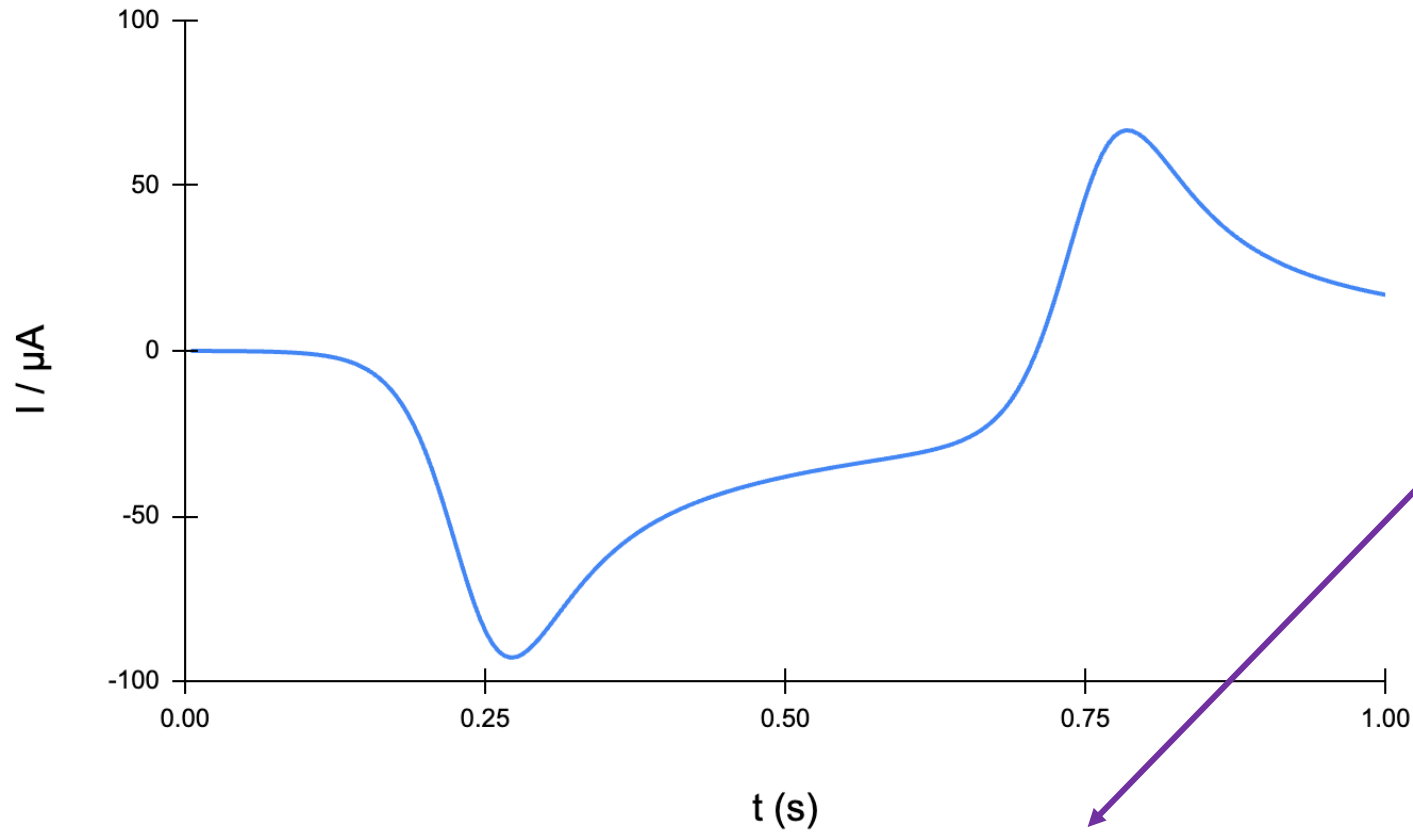


$$i = \frac{nFAD[Fe(CN)_6^{3-}]_{Bulk}}{\delta} \rightarrow \text{Equação de Cottrell}$$

Corrente vs tempo: Voltametria vs Amperometria



Voltametria



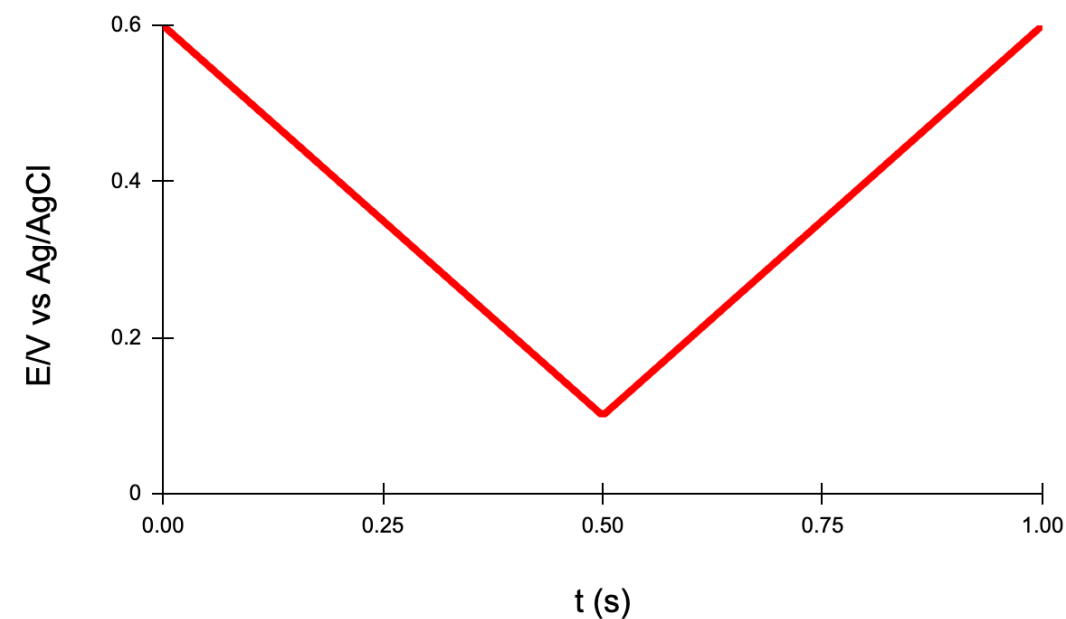
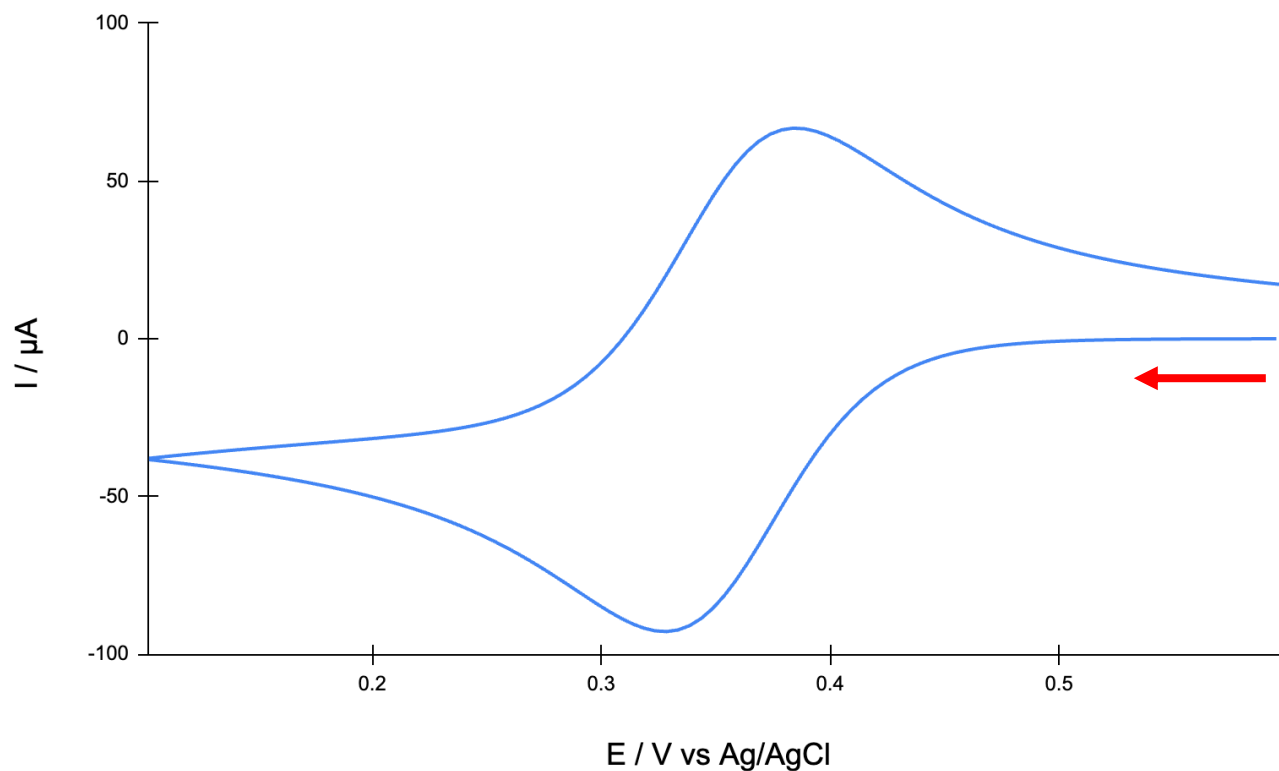
Potencial varia com tempo. A concentração na superfície do eletrodo varia com o tempo. A espessura da camada de difusão varia com o tempo.

$$i = \frac{nFAD[Fe(CN)_6^{3-}]_{Bulk} - [Fe(CN)_6^{3-}]_{Eletrodo}}{\delta}$$

Corrente vs tempo: Voltametria vs Amperometria



Voltamograma cíclico



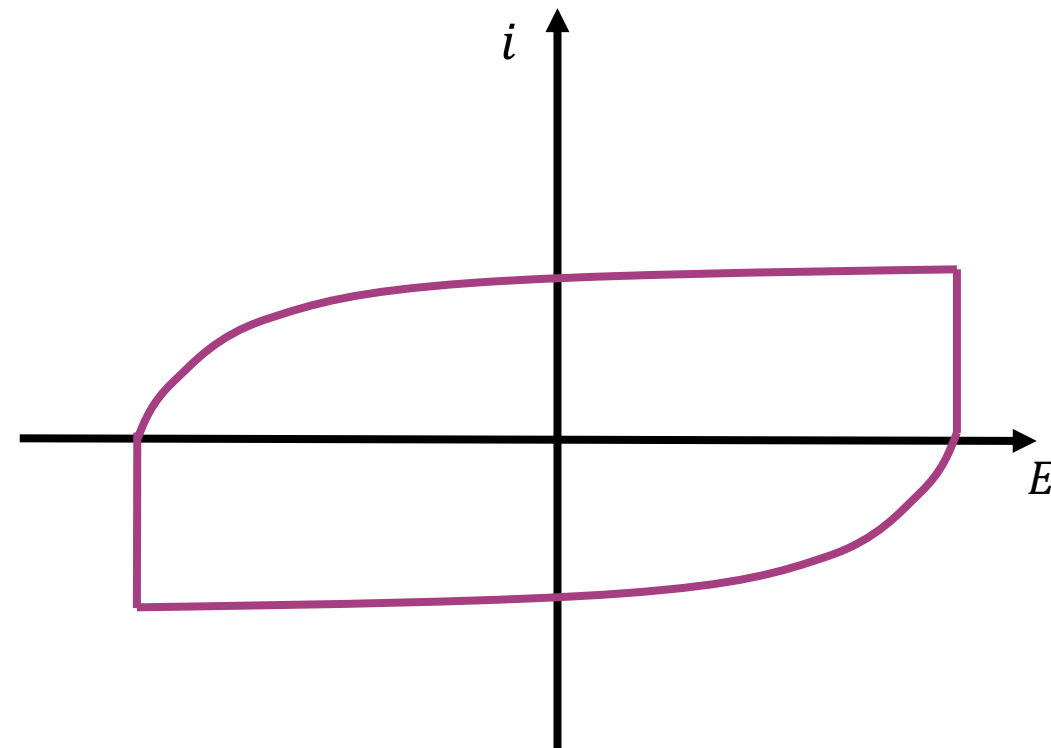
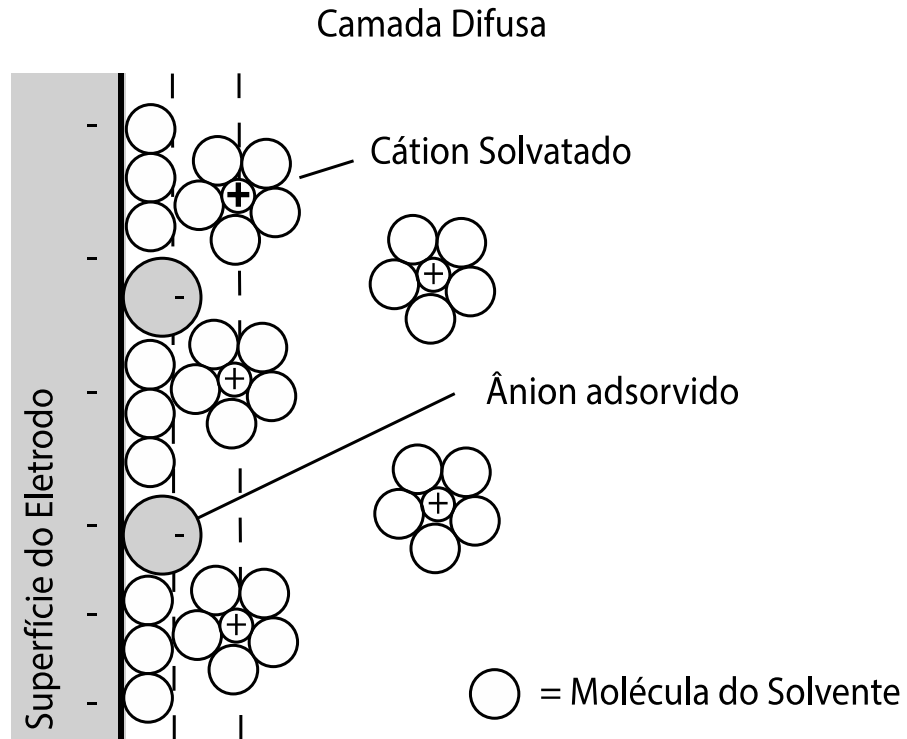
$$i = \frac{nFAD [Fe(CN)_6^{3-}]_{Bulk} - [Fe(CN)_6^{3-}]_{Eletrodo}}{\delta}$$

Em um voltamograma o eixo X também representa o tempo, se levarmos em conta que o potencial é variado com o tempo (velocidade de varredura)

Corrente em voltametria cíclica: Corrente capacitiva

A aplicação de um potencial em um eletrodo em solução leva a migração de íons e ao rearranjo da dupla camada elétrica. O movimento de íons (carga) gera uma corrente elétrica, a **corrente capacitiva**

Potencial varia com tempo, variando assim a corrente capacitiva também

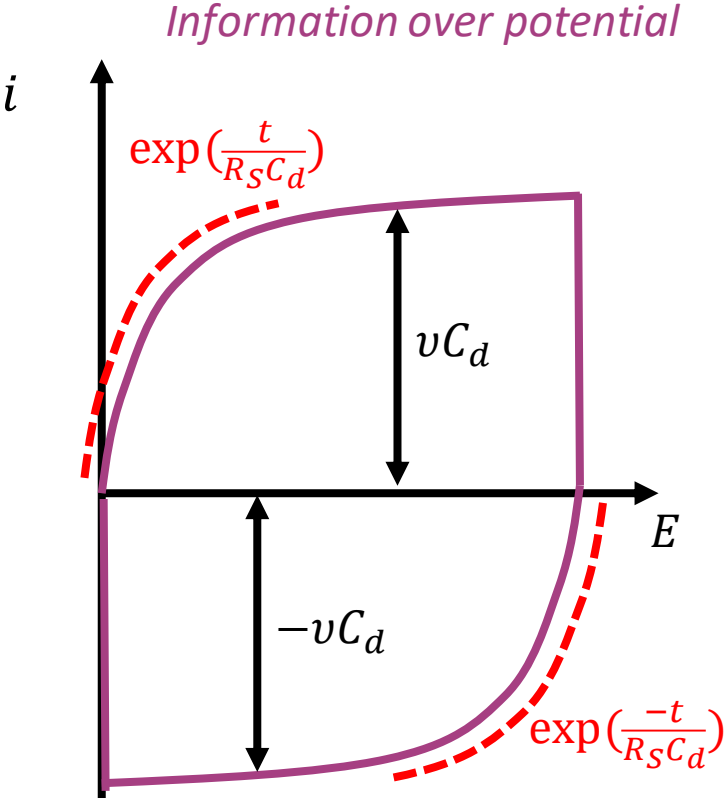
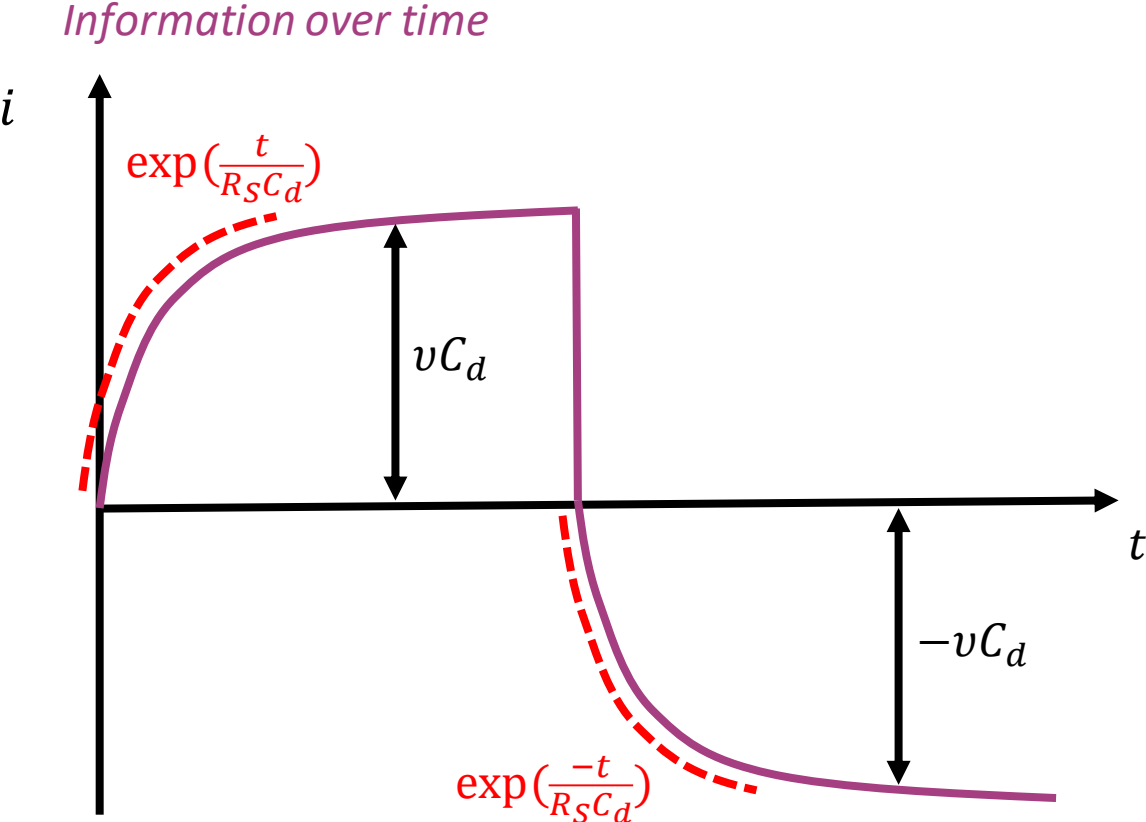


Voltamograma cíclico na presença de APENAS KCl 1M

Corrente em voltametria cíclica: Corrente capacitiva

Em eletroanalítica, a corrente capacitiva não é, comumente, um sinal analítico, considerado um sinal de fundo, da “solução branco”.

Apesar de não conter informação quanto a concentração de espécies em solução que podem sofrer oxidação ou redução, muitas outras informações quanto ao sistema podem ser retiradas de um voltamograma do branco.

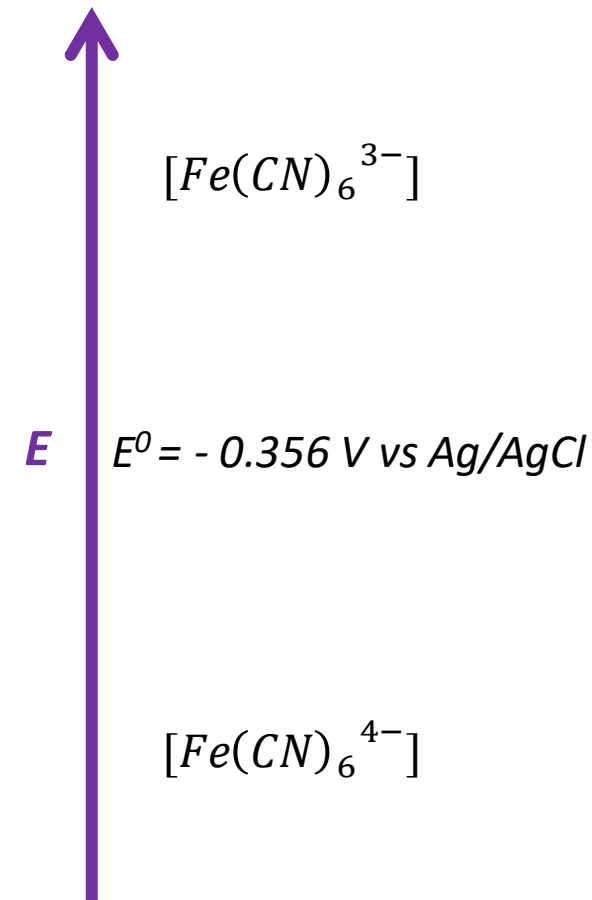
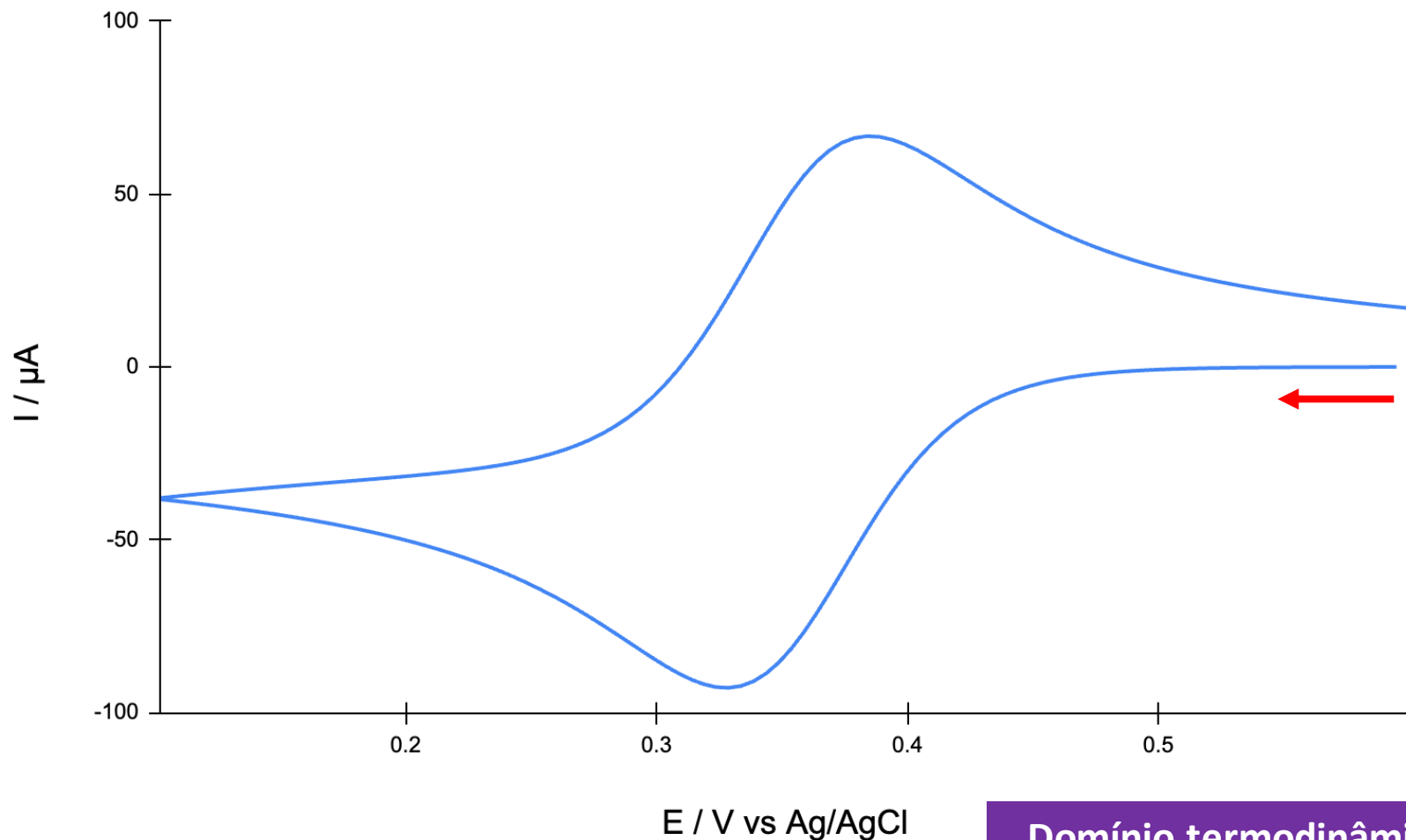


Voltamograma cíclico na presença de APENAS KCl 1M

Corrente em voltametria cíclica (Faradaica)

Lembrar que corrente é a velocidade da reação e que o potencial é a quantidade de energia que estamos dando ao sistema.

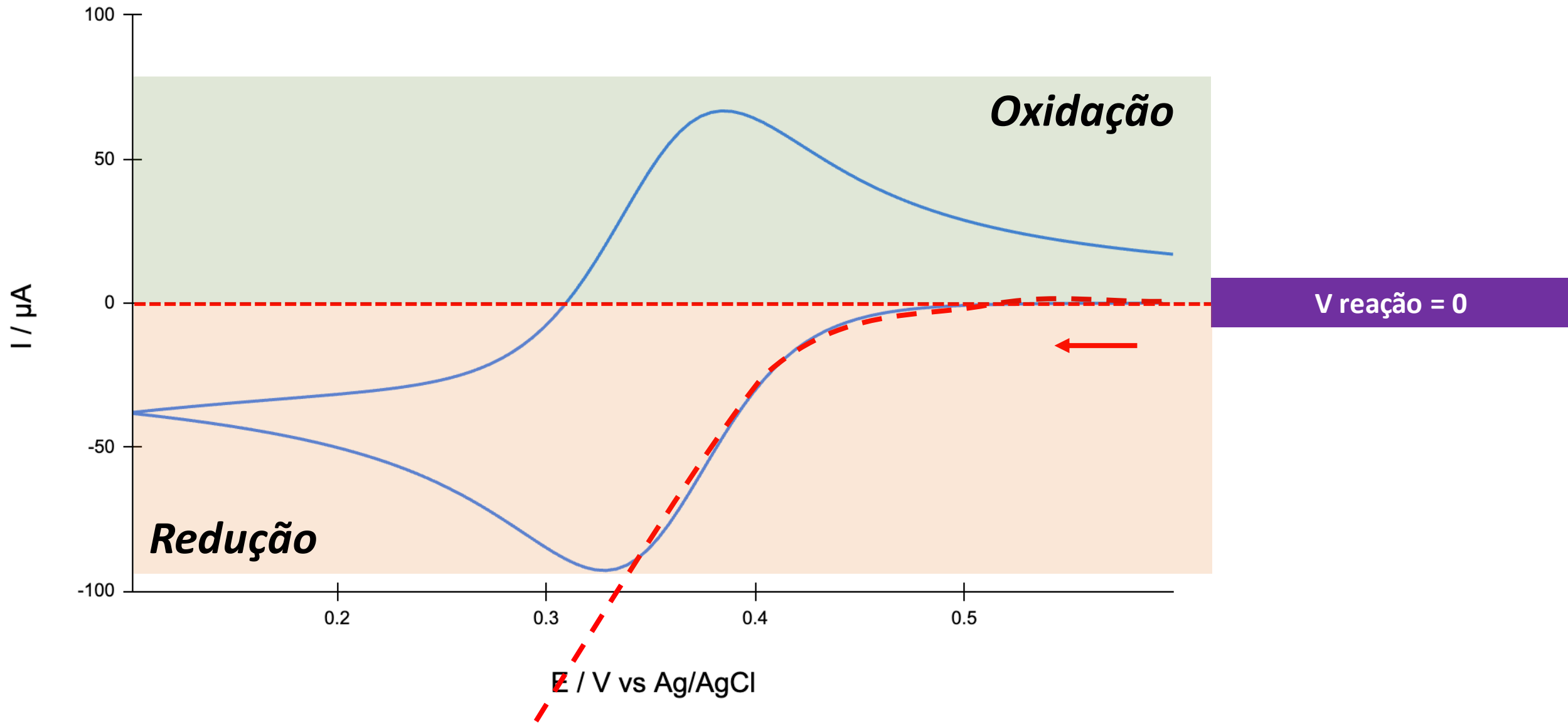
Domínio cinético



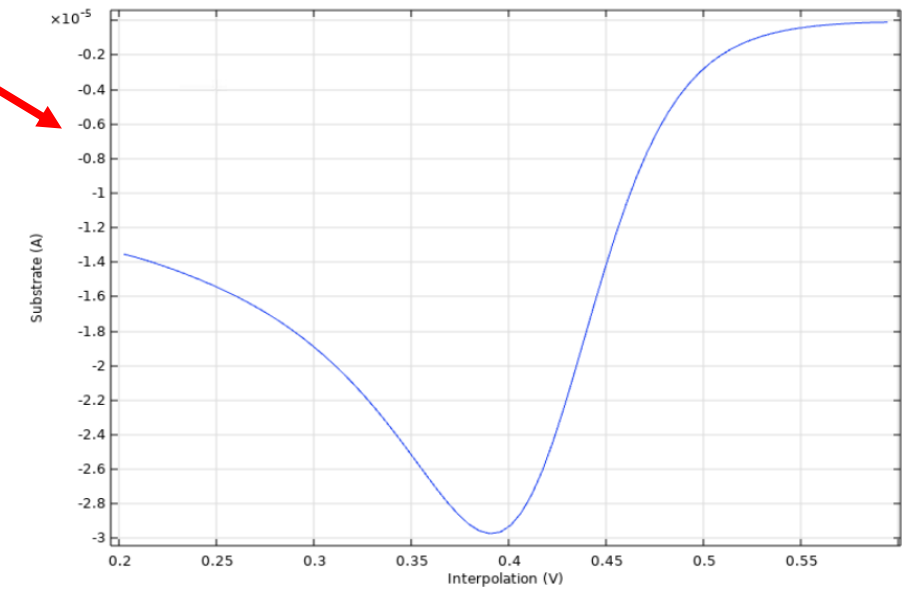
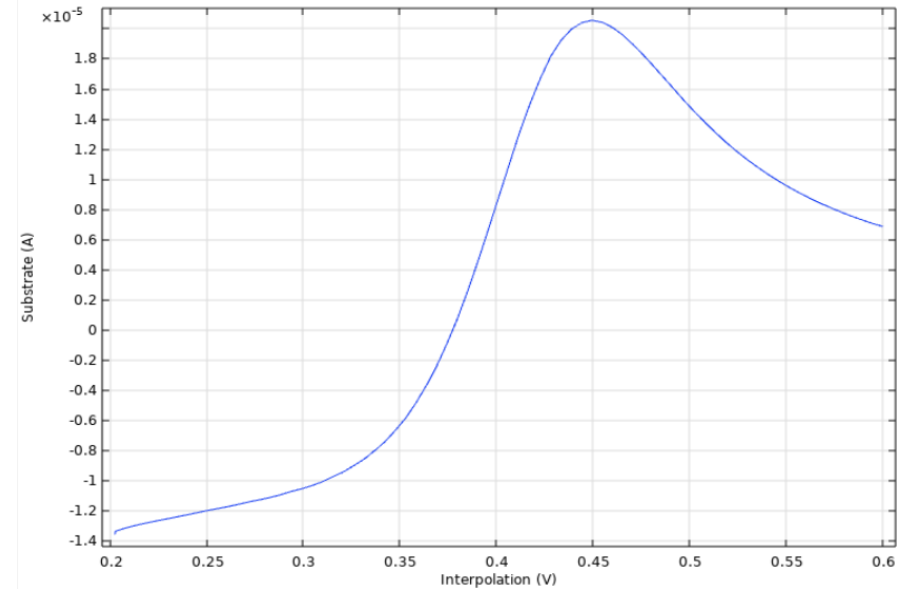
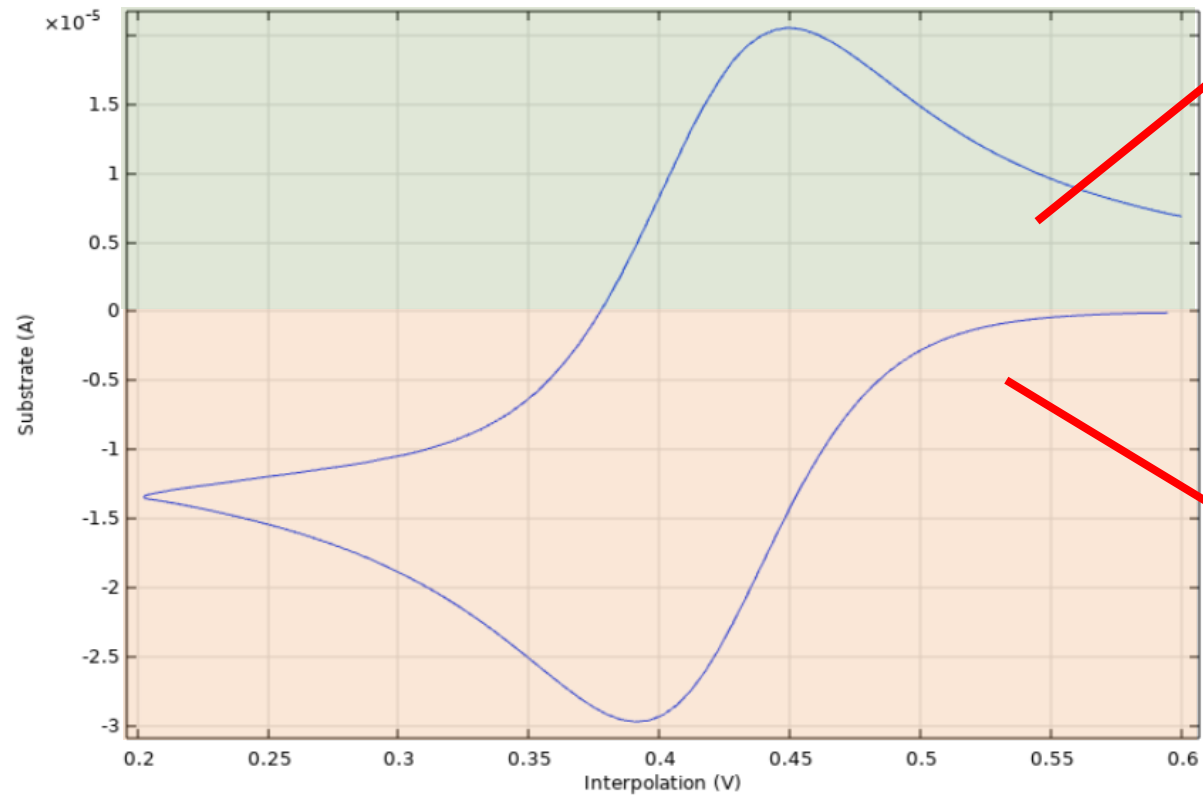
Domínio termodinâmico

Corrente em voltametria cíclica (Faradaica) – Espécie reversível

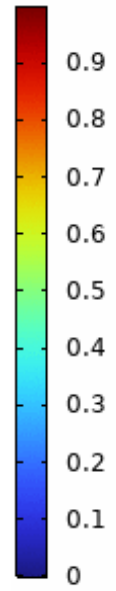
A velocidade da reação depende do gradiente de concentração na interface eletrodo solução, depende da espessura da camada de difusão e da variação de concentração na mesma.



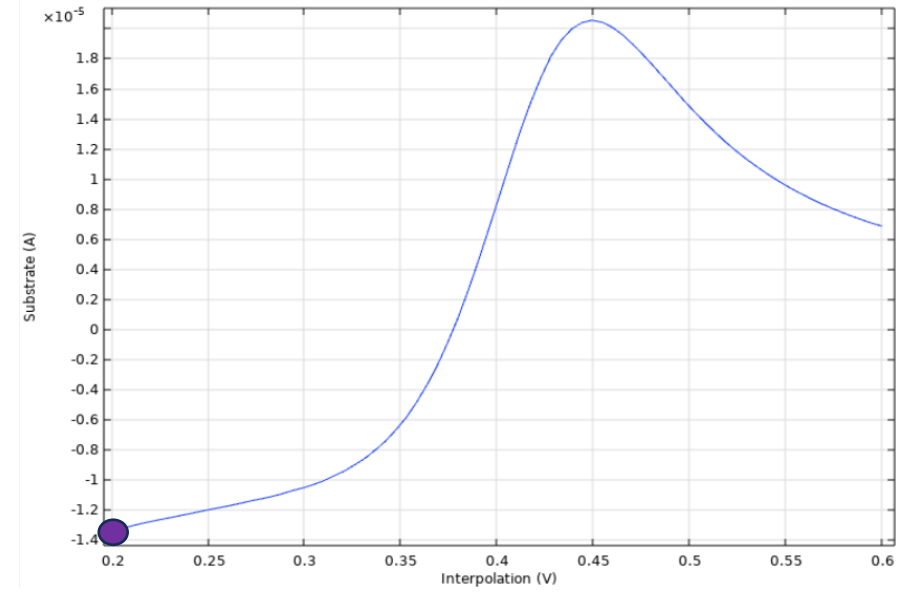
Corrente em voltametria cíclica (Faradaica) – Espécie reversível



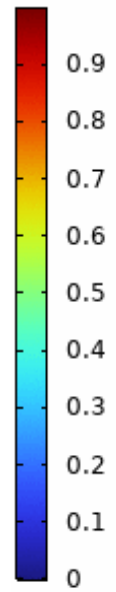
Eletrodo de trabalho



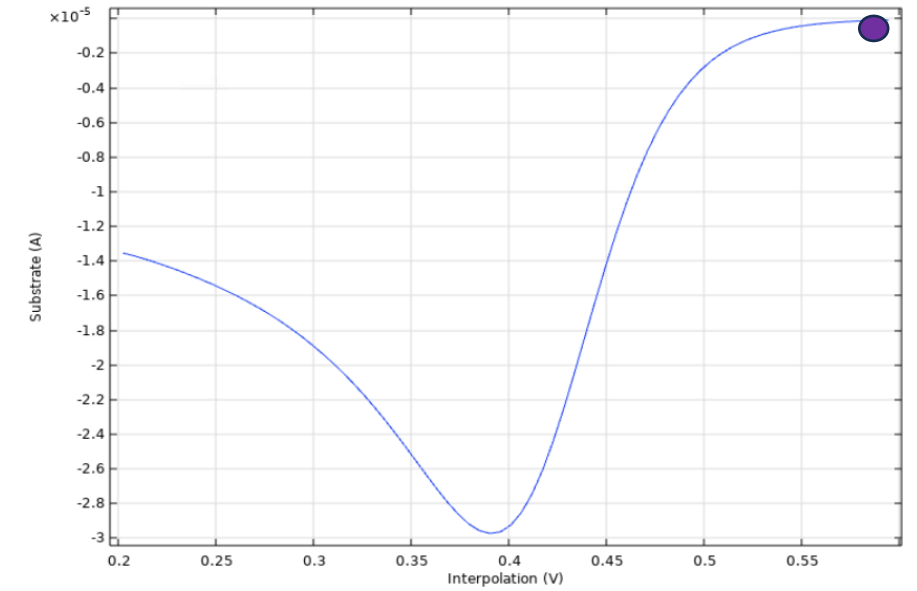
[Ferrij] / mM



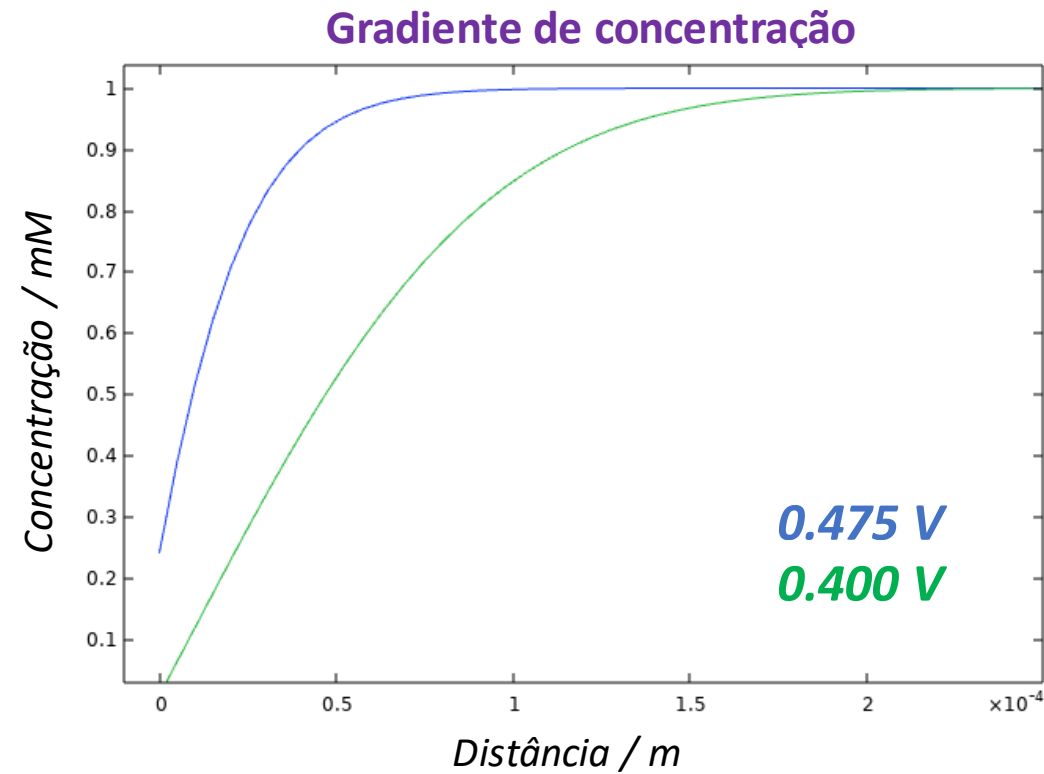
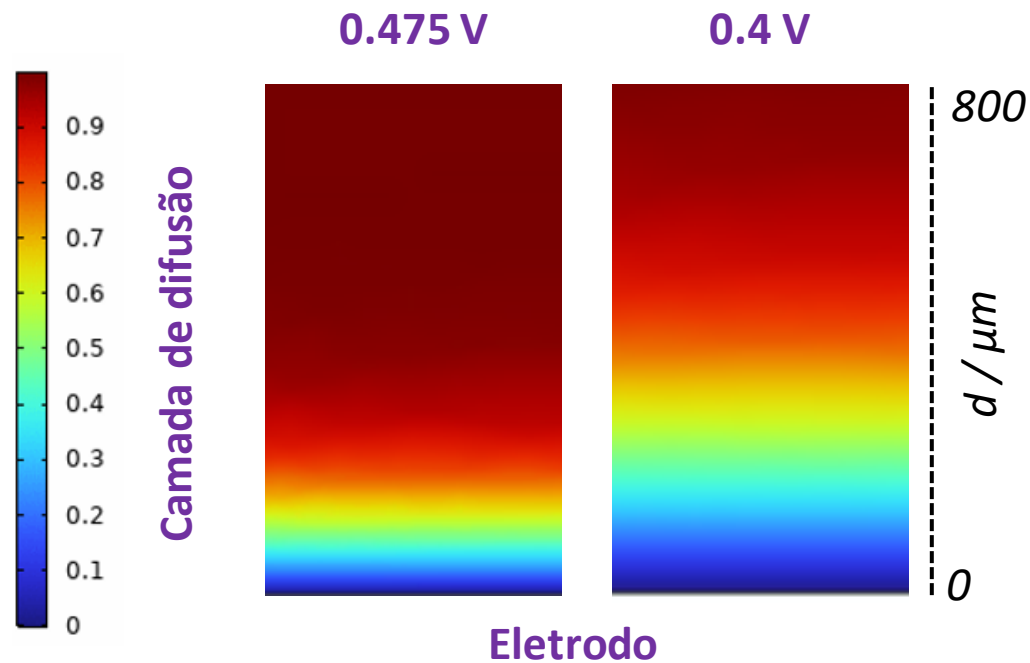
Eletrodo de trabalho



[Ferro] / mM



Corrente em voltametria cíclica (Faradaica) – Espécie reversível



$$i = \frac{nFAD [Fe(CN)_6^{3-}]_{Bulk} - [Fe(CN)_6^{3-}]_{Eletrodo}}{\delta}$$

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

$$\nabla[x] = \frac{[x]_{bulk} - [x]_{Electrode}}{\delta}$$

No pico do voltamograma temos o maior gradiente, ou seja a menor espessura de camada de difusão com a maior diferença de concentração entre a superfície do eletrodo e o seio da solução.

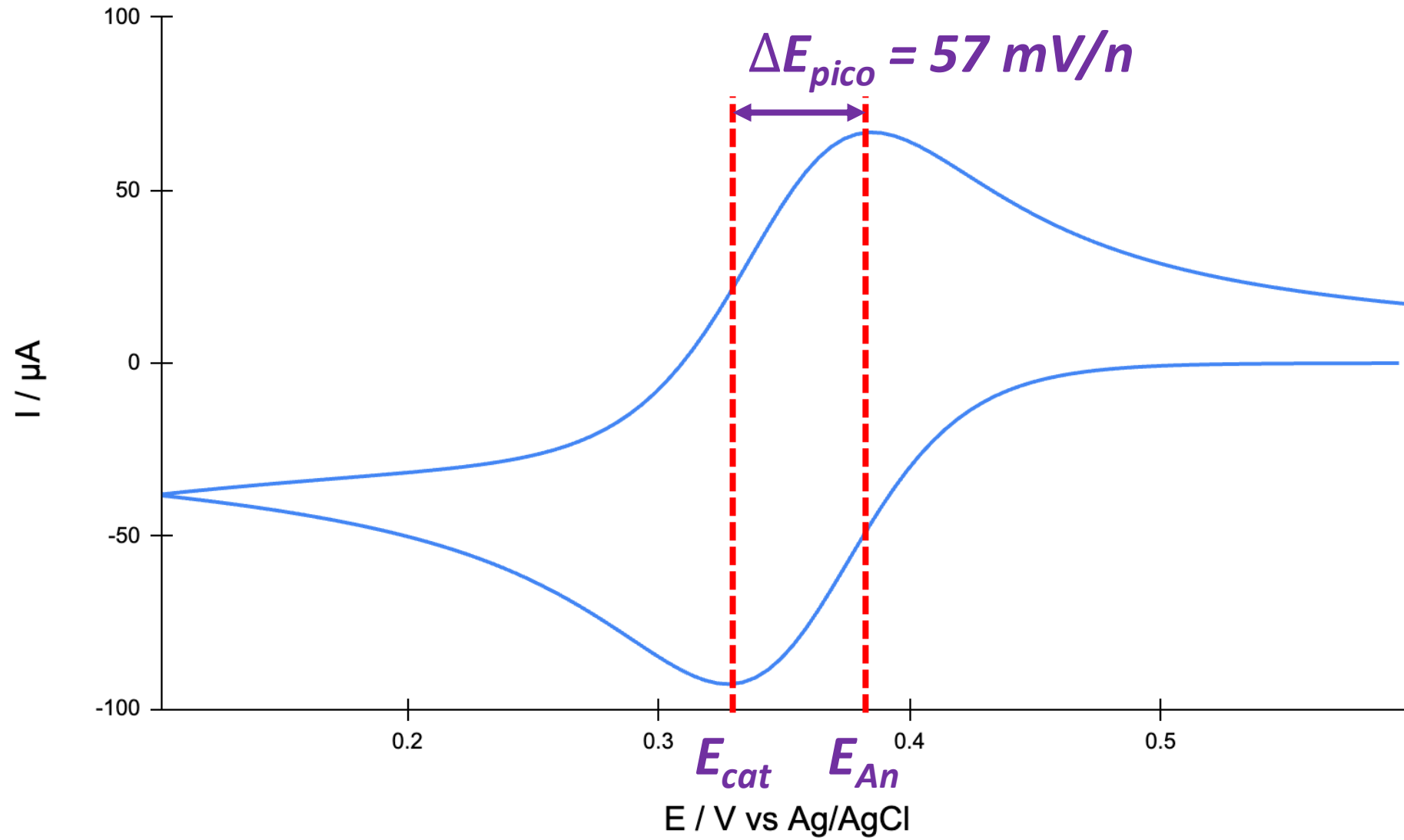
Voltamograma cíclico de uma espécie reversível

- A separação entre os potenciais de pico de redução e oxidação é sempre **57 mV/n**, onde n é o número de elétrons envolvidos no processo
- A altura do pico catódico (redução) é igual em módulo a altura do pico anódico (oxidação)
- A altura de ambos os picos depende apenas da:
 - Concentração da espécie no seio da solução
 - **Área geométrica do eletrodo**
 - Tempo do experimento, velocidade de varredura de potencial

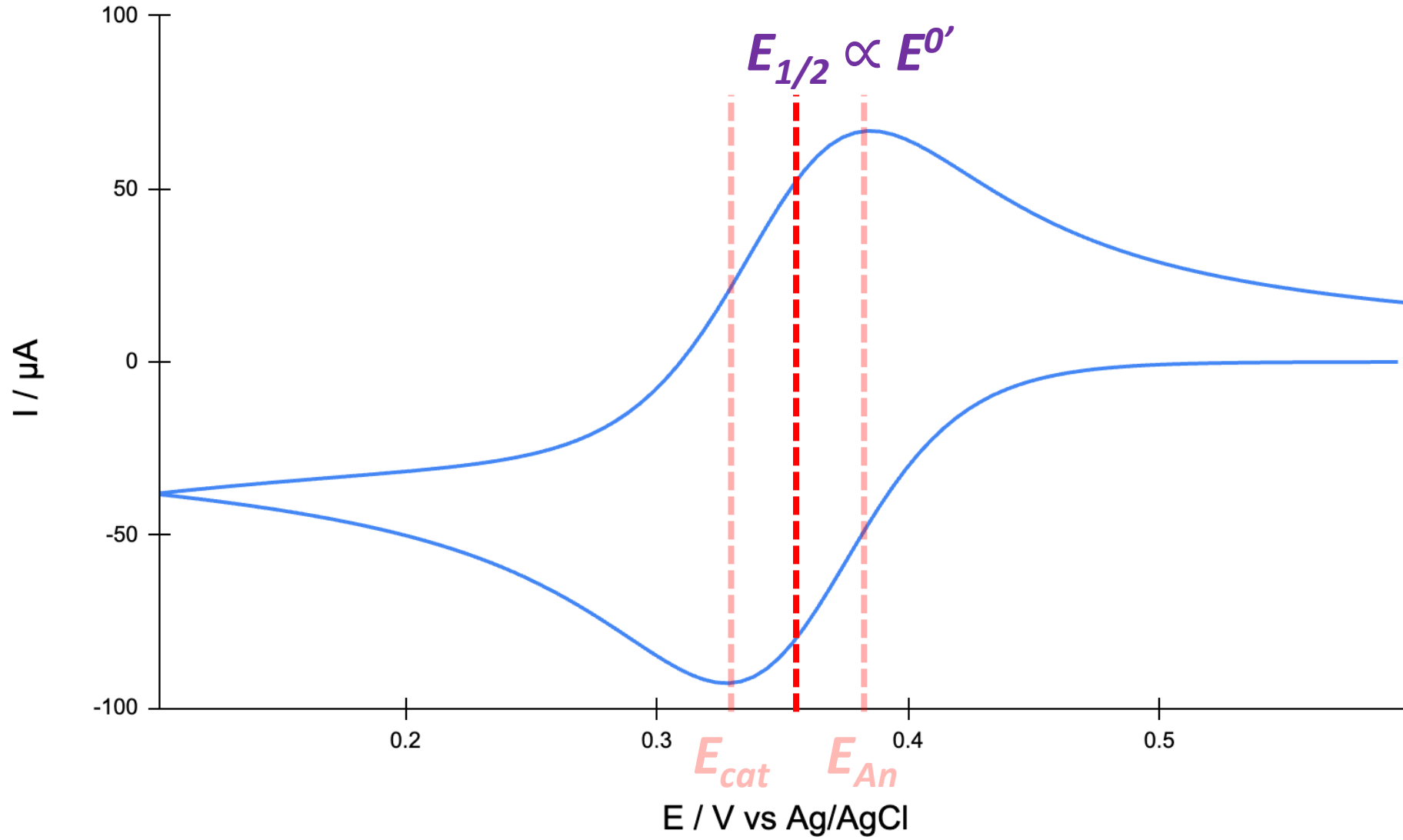
$$i_p = 0.4463nFAC \sqrt{\frac{nFvD}{RT}}$$

Equação de Randles–Sevcik

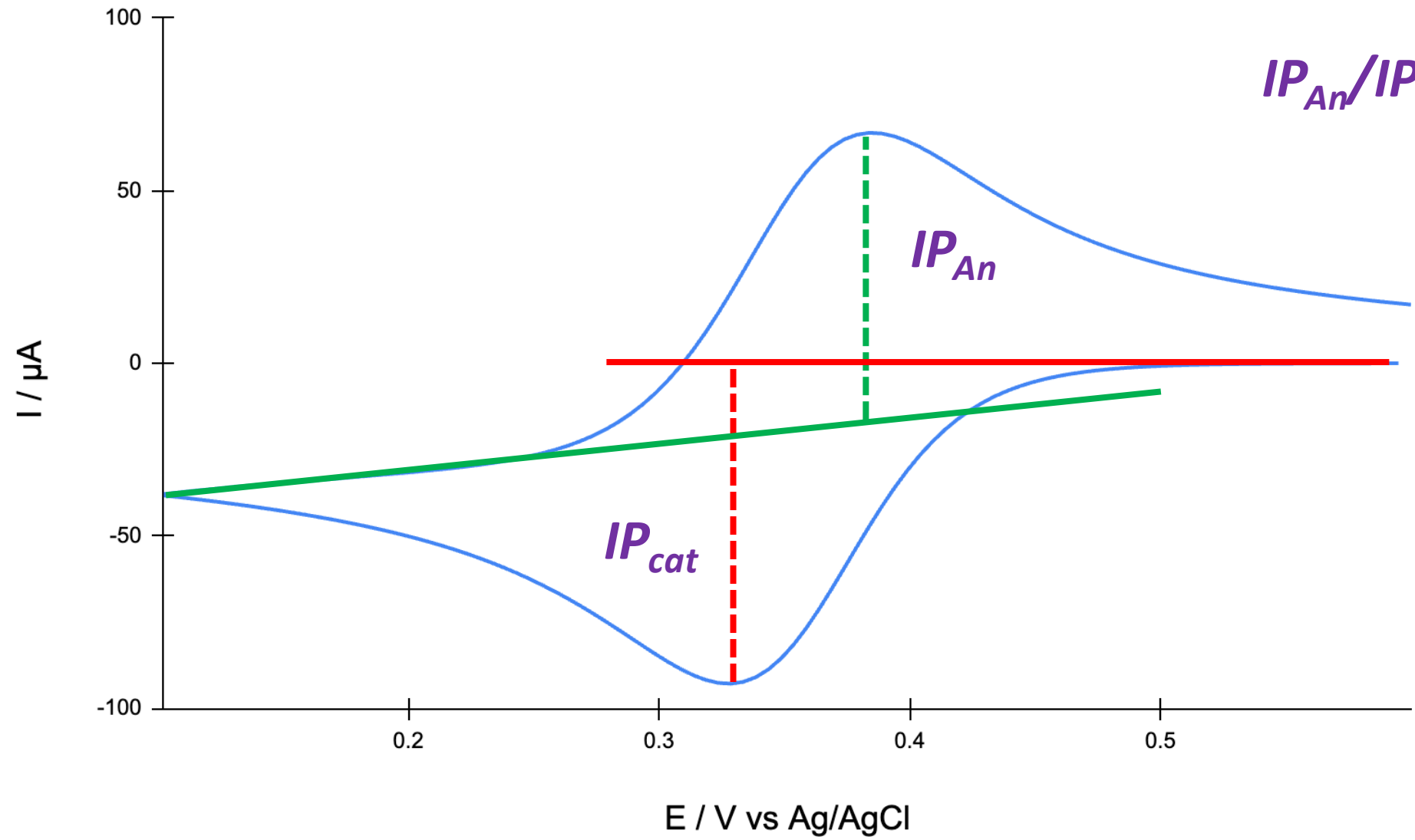
Voltamograma cíclico de uma espécie reversível



Voltamograma cíclico de uma espécie reversível



Voltamograma cíclico de uma espécie reversível

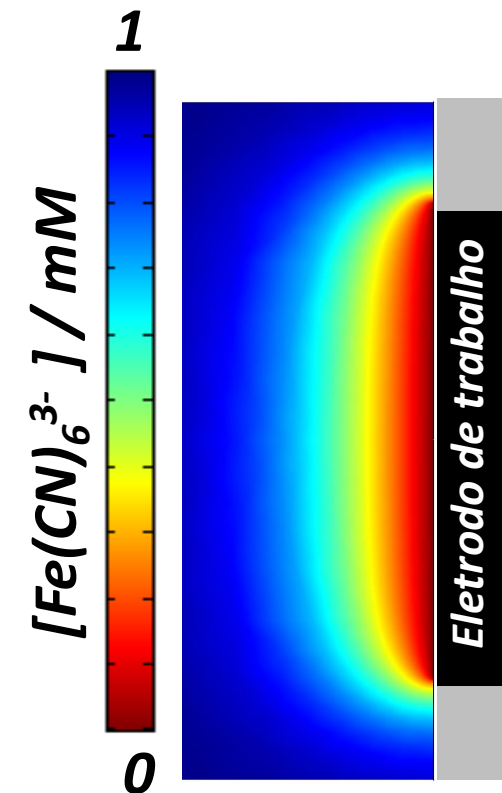
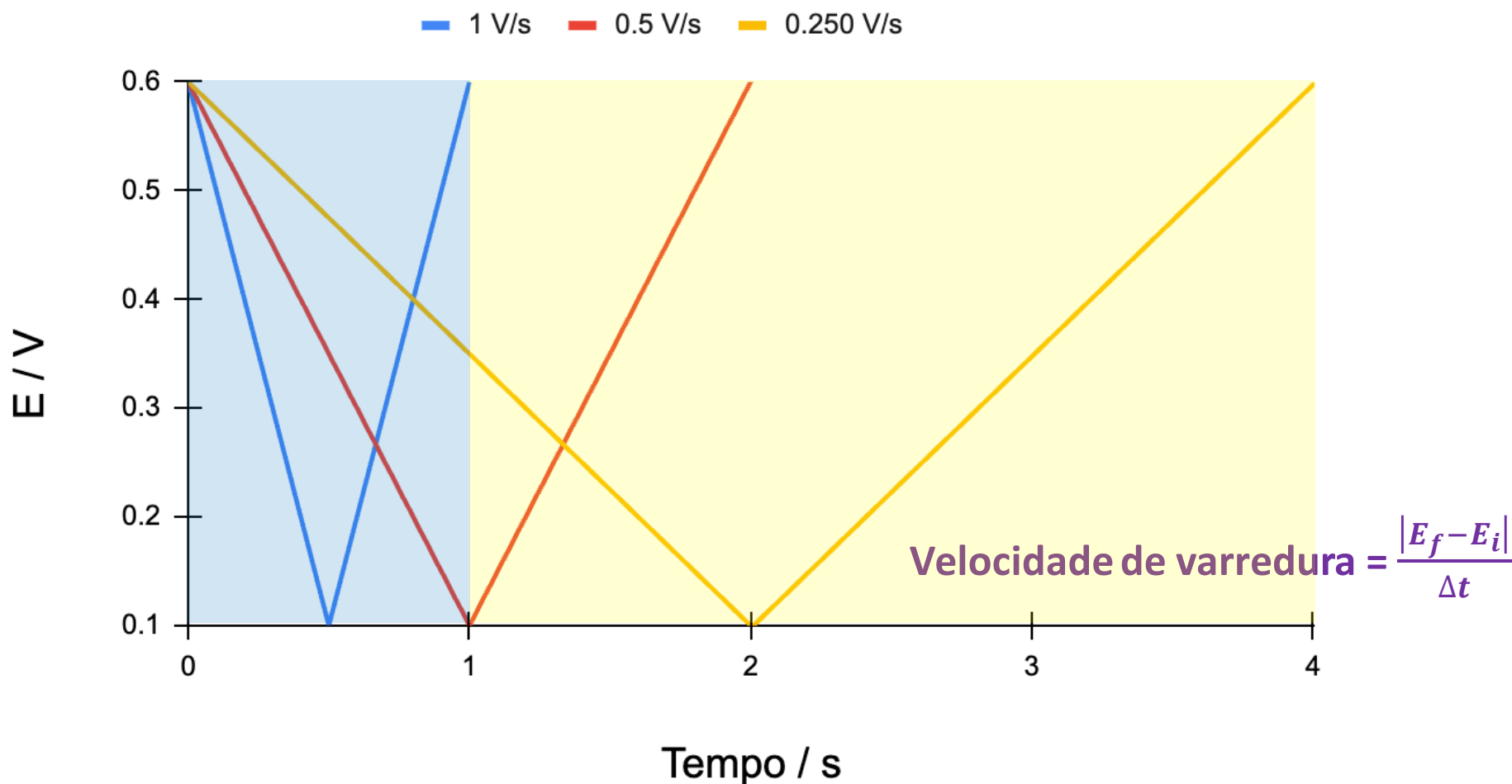


Voltamograma cíclico de uma espécie reversível – Velocidade de varredura

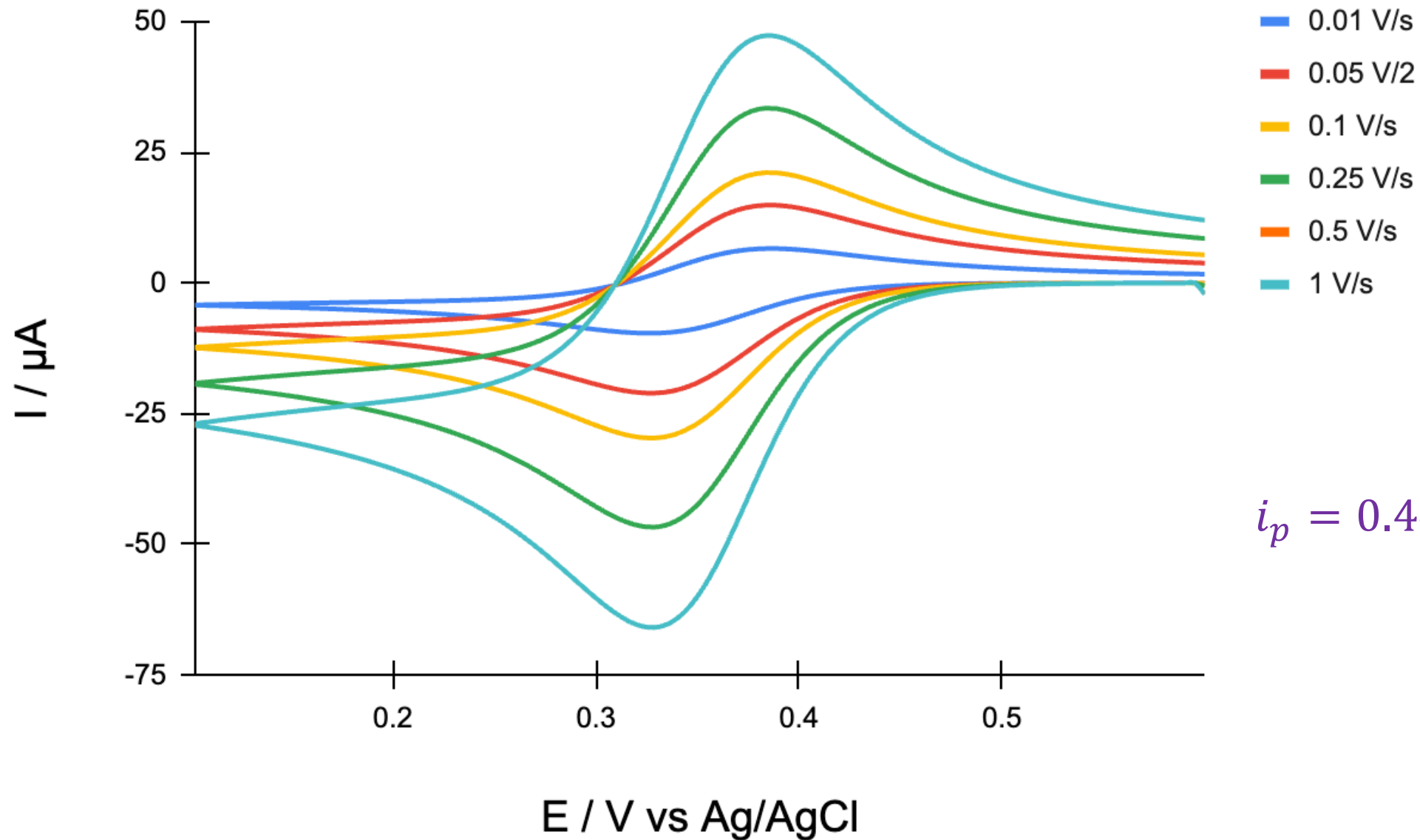
A velocidade de varredura impacta o tempo total do experimento, impactando a espessura da camada de difusão e assim o gradiente de concentração. Velocidade maiores geram menores camadas de difusão e portanto maiores gradientes.

$$i = \frac{nFAD[Fe(CN)_6^{3-}]_{Bulk} - [Fe(CN)_6^{3-}]_{Eletrodo}}{\delta}$$

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

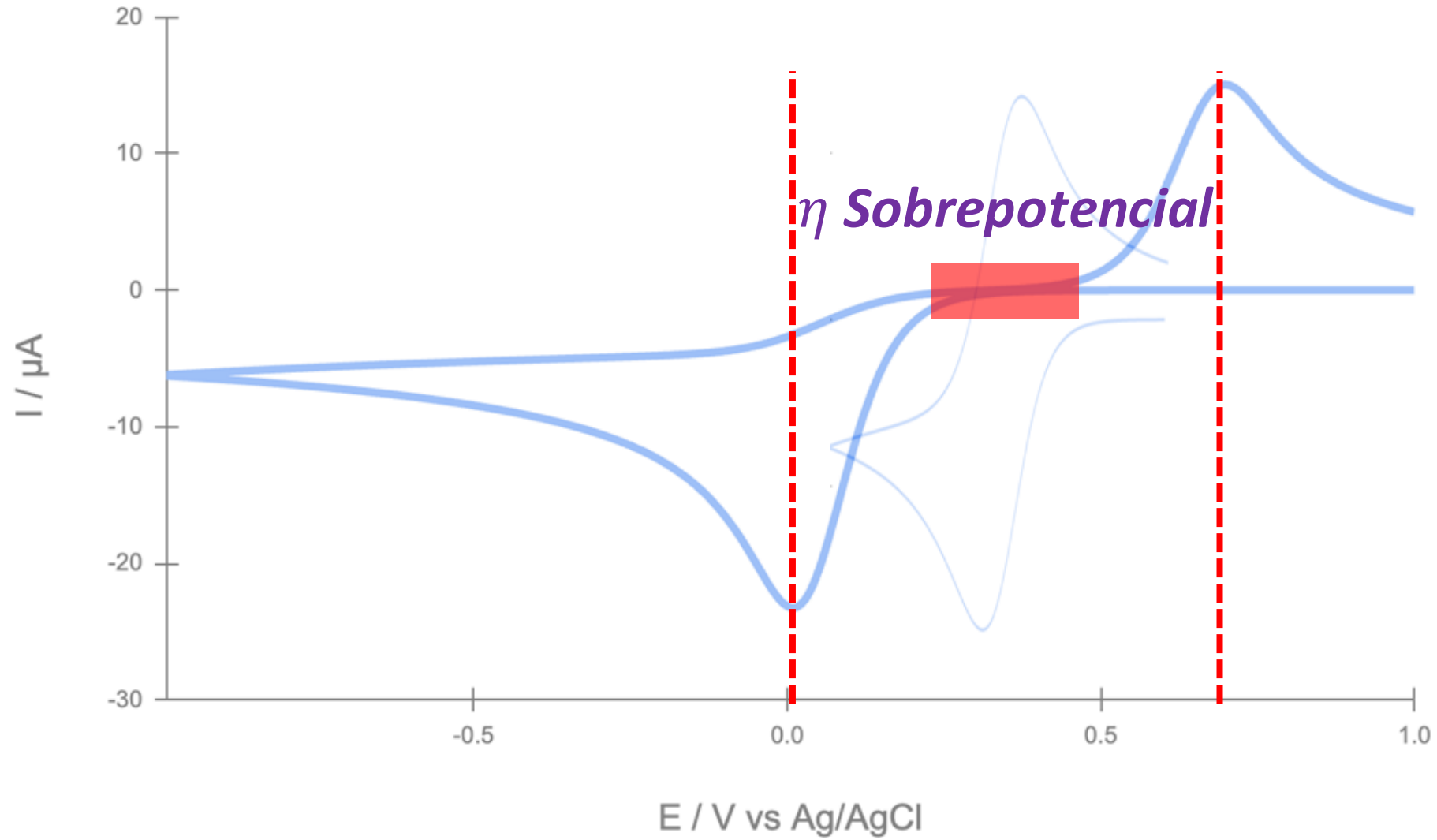


Voltamograma cíclico de uma espécie reversível – Velocidade de varredura



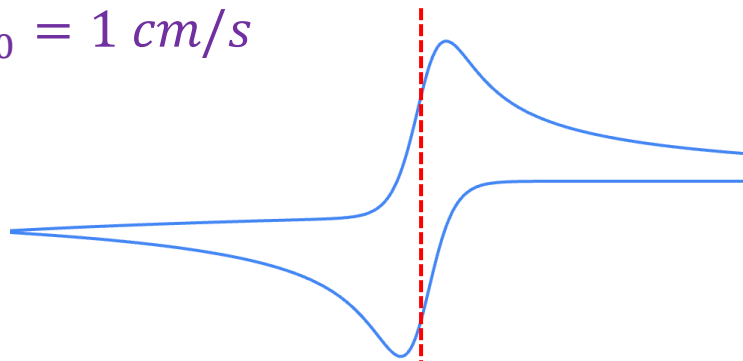
$$i_p = 0.4463nFAC \sqrt{\frac{nFvD}{RT}}$$

Corrente em voltametria cíclica (Faradaica) – Espécie irreversível

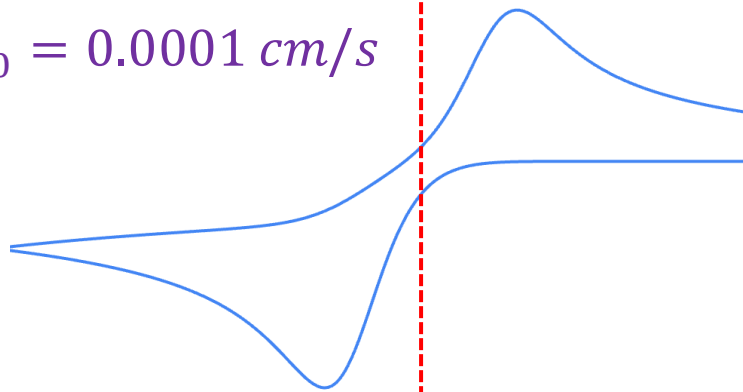


Corrente em voltametria cíclica (Faradaica) – Espécie irreversível

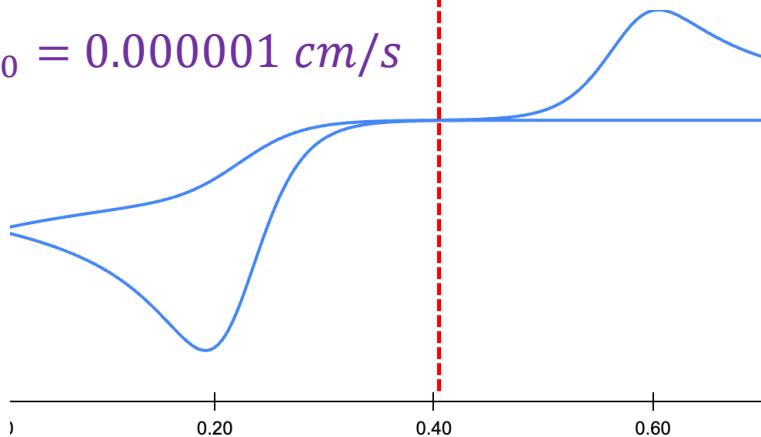
$$k_0 = 1 \text{ cm/s}$$



$$k_0 = 0.0001 \text{ cm/s}$$



$$k_0 = 0.000001 \text{ cm/s}$$



Processos irreversíveis são aqueles em que a reação de transferência de elétrons, entre a espécie e o eletrodo, limita a velocidade da reação (cinética).

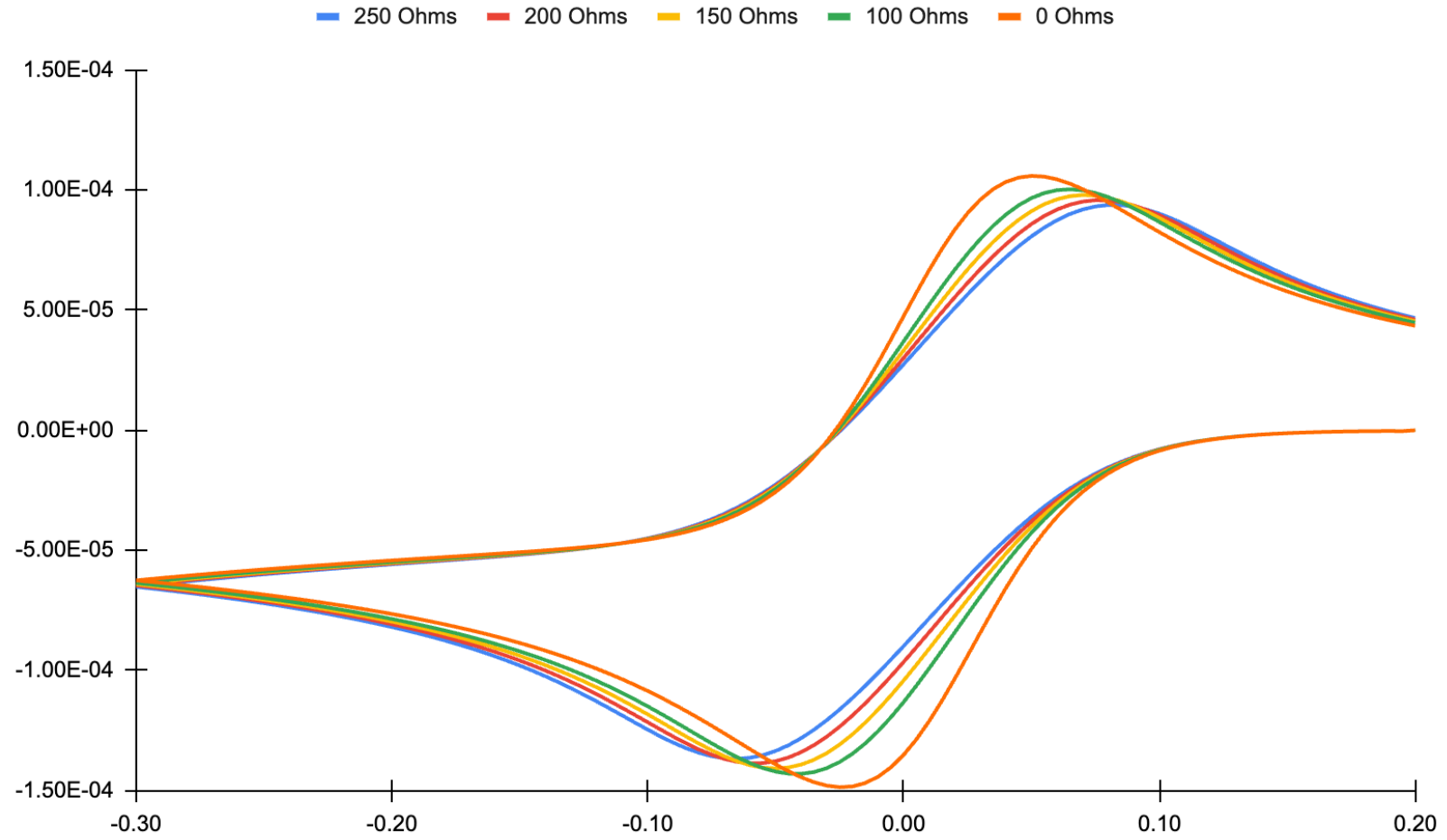
Lembrar que processos reversíveis são aqueles em que a velocidade da reação é limitada por difusão.

Muito aproximadamente: $v = k_0[X]$

O perfil voltamétrico tem informações quanto a cinética da reação de transferência eletrônica.

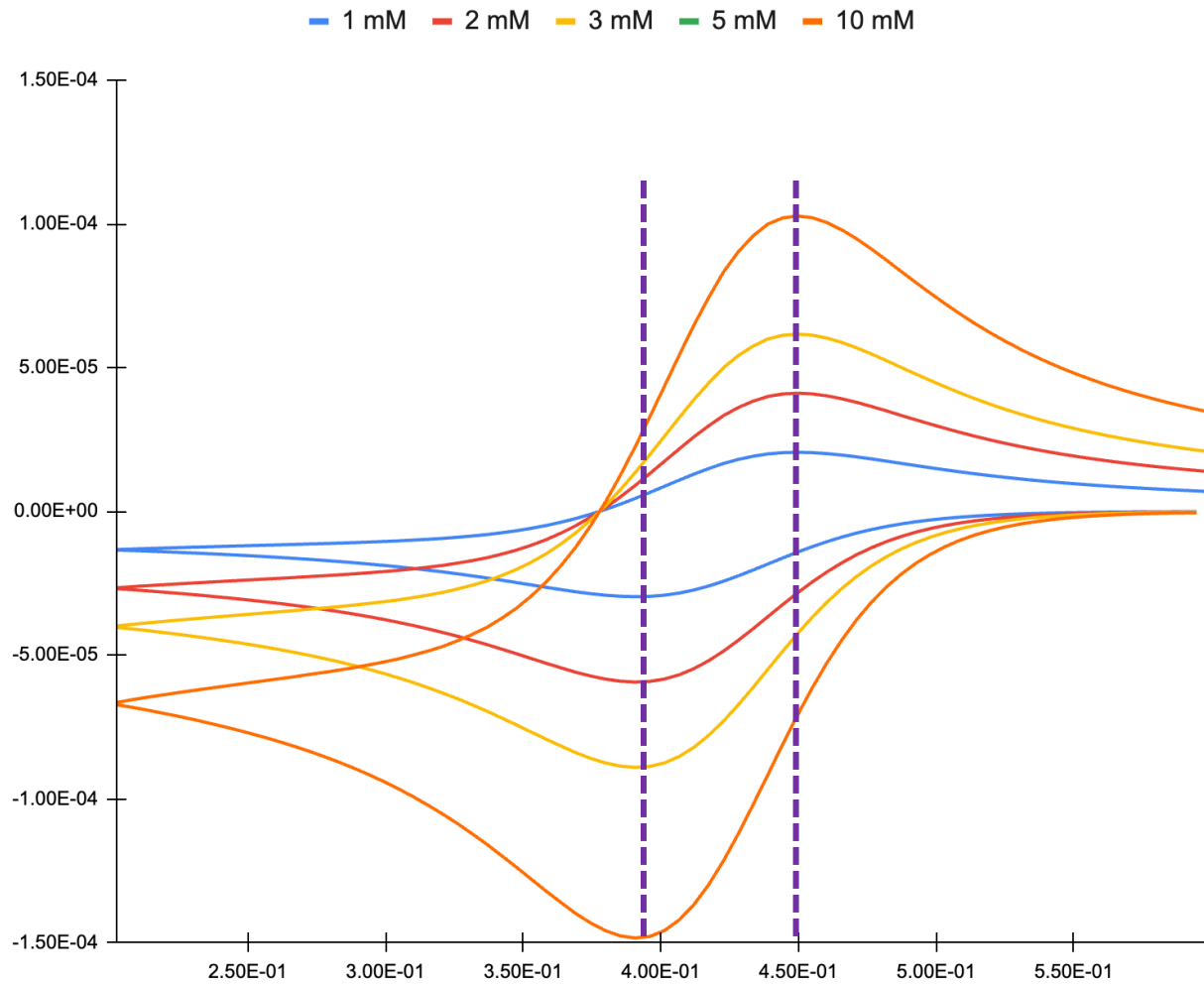
Voltamograma cíclico– polarização por queda ohmica

A queda ôhmica associada a resistência dos cabos, do contato elétrico do eletrodo também pode afetar a separação de pico de um voltamograma, um processo similar ao efeito cinético.



Voltamograma cíclico– Concentração

Voltamogramas cíclicos para diferentes concentrações de Ferricianeto de potássio. Velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}



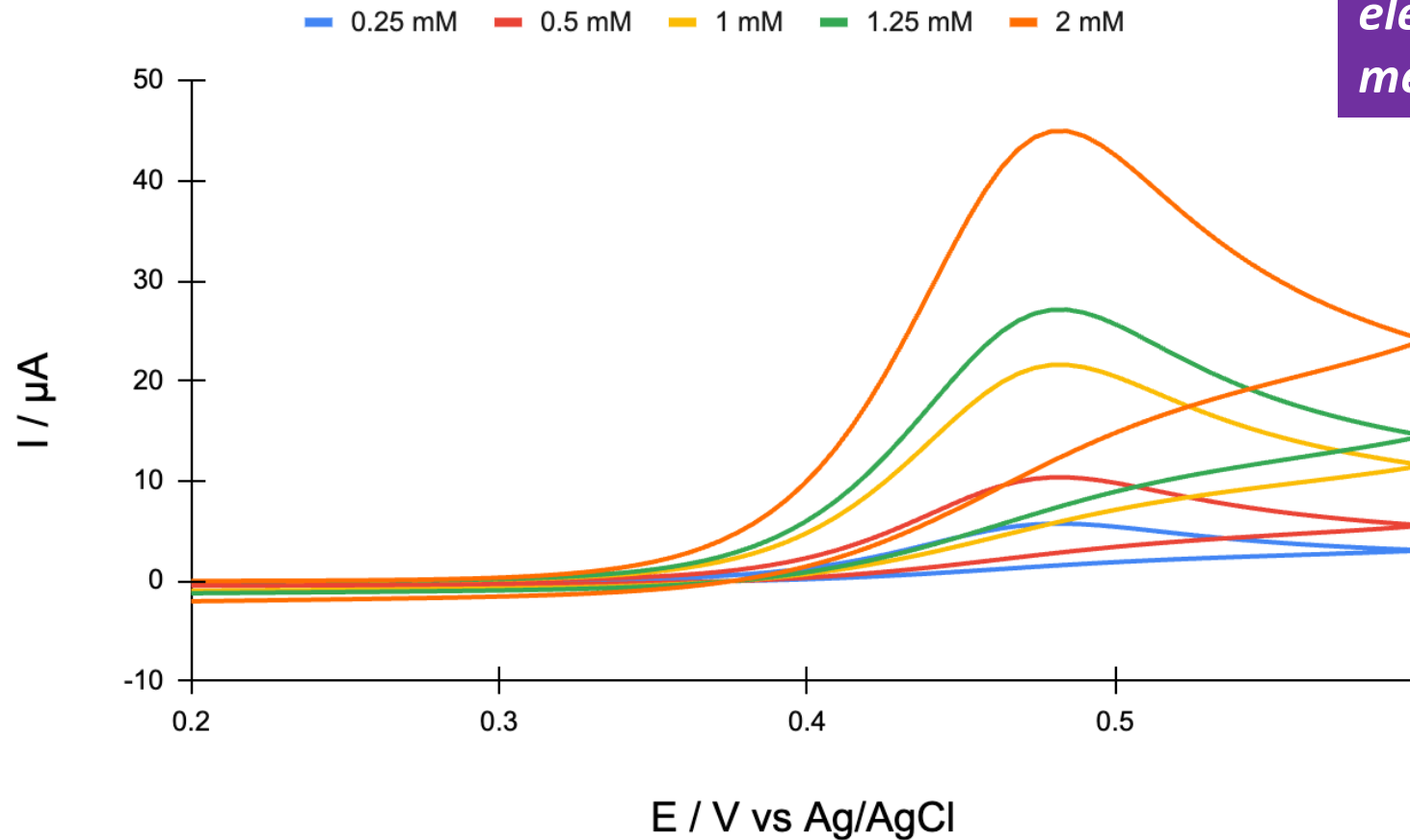
Equação de Randles–Sevcik

$$i_p = 0.4463nFAC \sqrt{\frac{nFvD}{RT}}$$

Voltamograma cíclico– Concentração

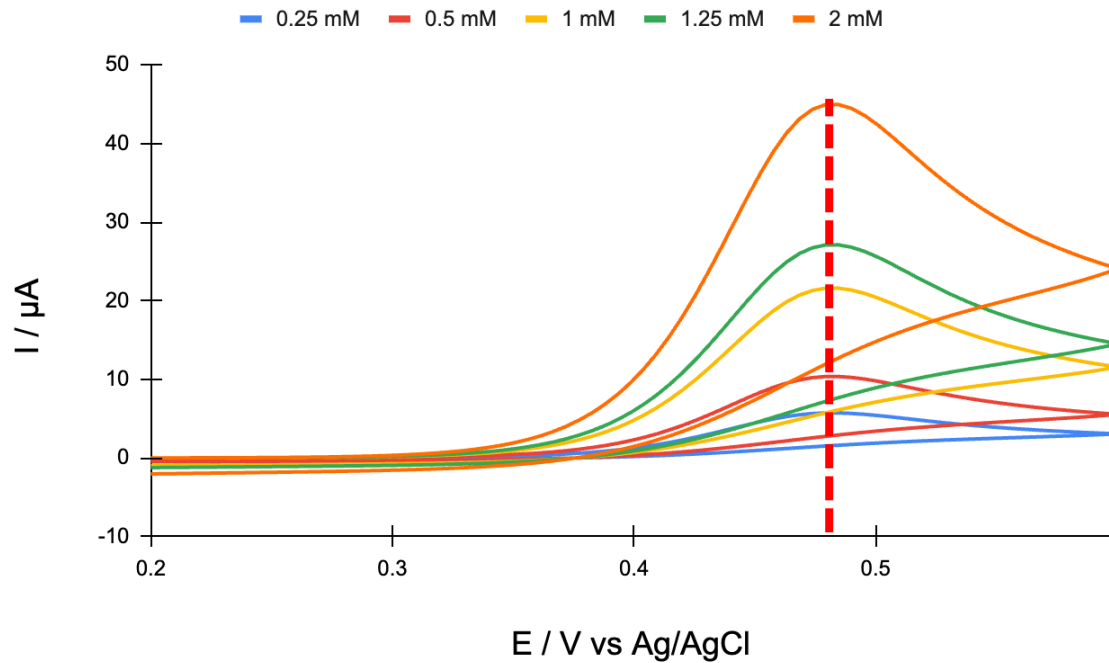
Voltamogramas cíclicos para diferentes concentrações de Paracetamol. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}

Lembrar que a corrente é proporcional a área do eletrodo! Experimentos devem ser feitos com o mesmo eletrodo para serem comparados.

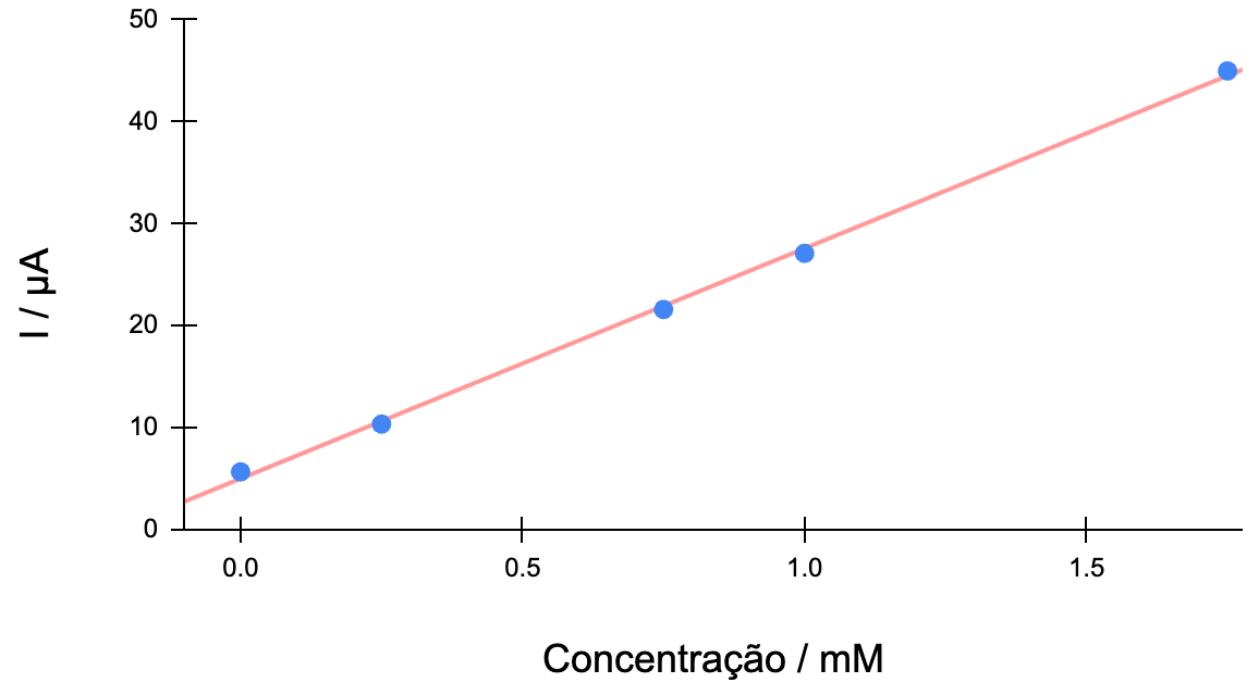


Voltametria cíclica - aplicação analítica

Devido a corrente capacitiva e polarizações por ativação e queda ôhmica (**muitos analitos não são espécies reversíveis**), a aplicação de voltametria cíclica em eletroanalítica é feita com curvas de calibração.



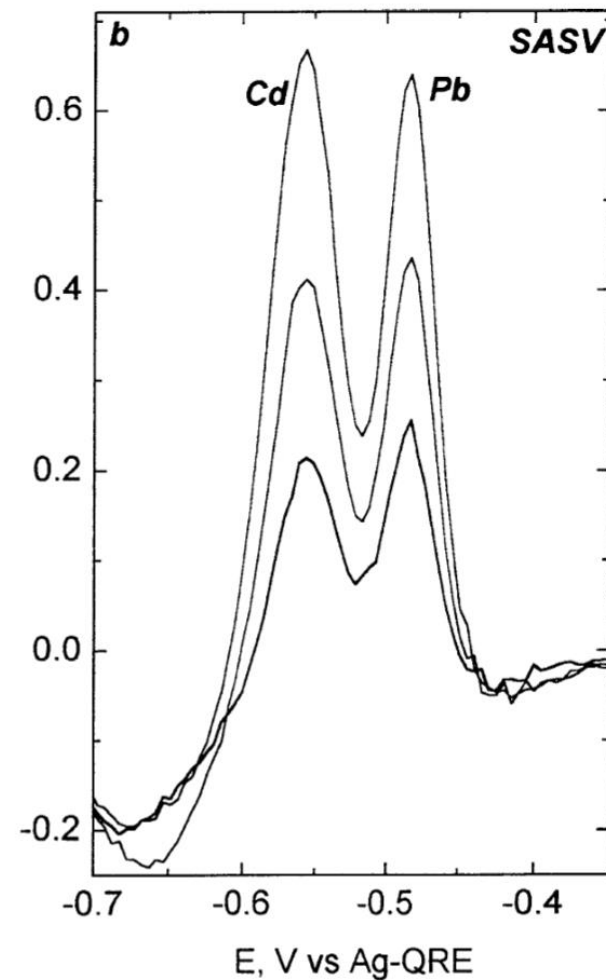
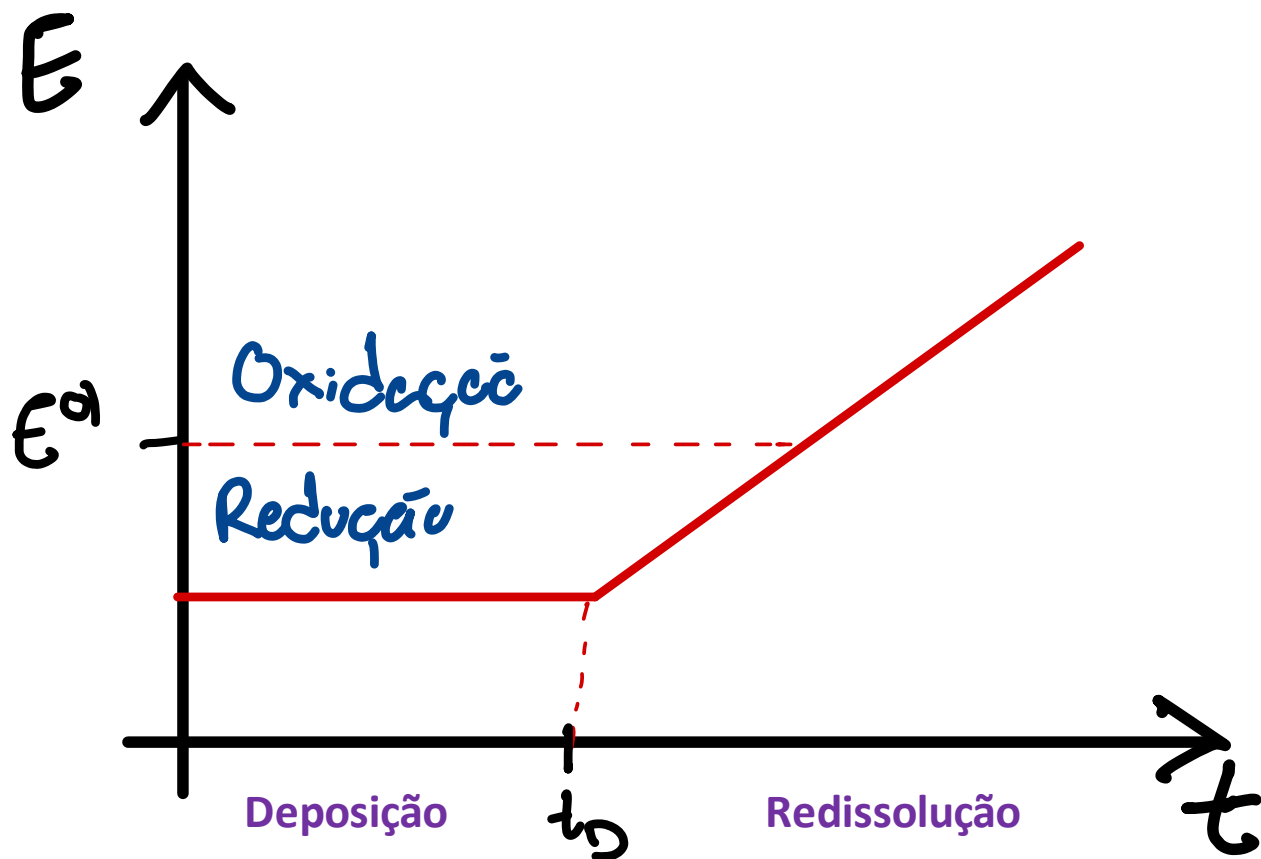
$$i = 22.6[\text{Paracetamol}] + 5.01$$



Curva de calibração do tipo adição de padrão. Qual a concentração na amostra?

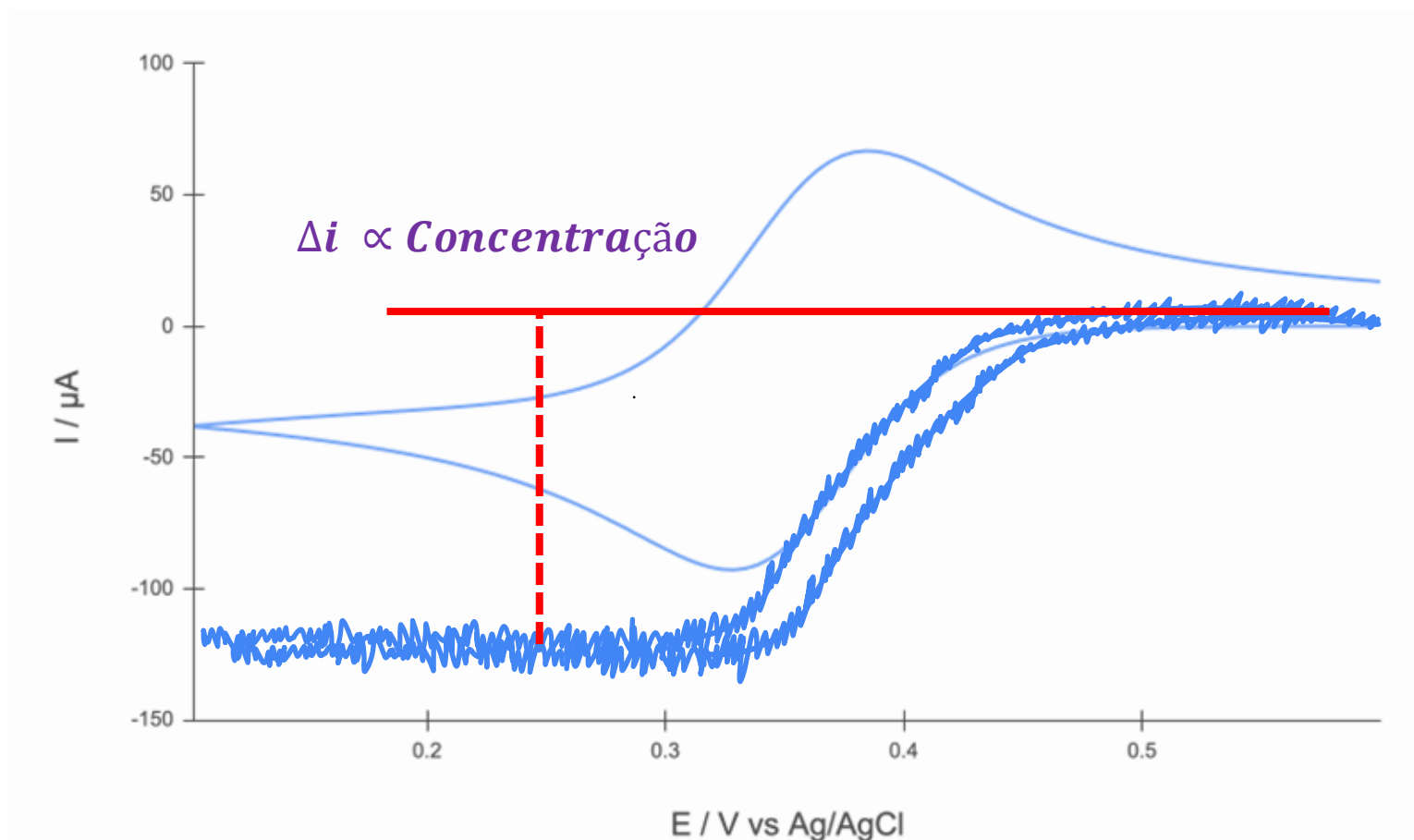
Voltametria cíclica – métodos de redissolução anódica

Limites de quantificação também podem ser aumentados através da pre-concentração de espécies na superfície do eletrodo. Isso pode ser feito com metálicas e espécies que formem precipitados (**lembrar da eletrogravimetria!**)



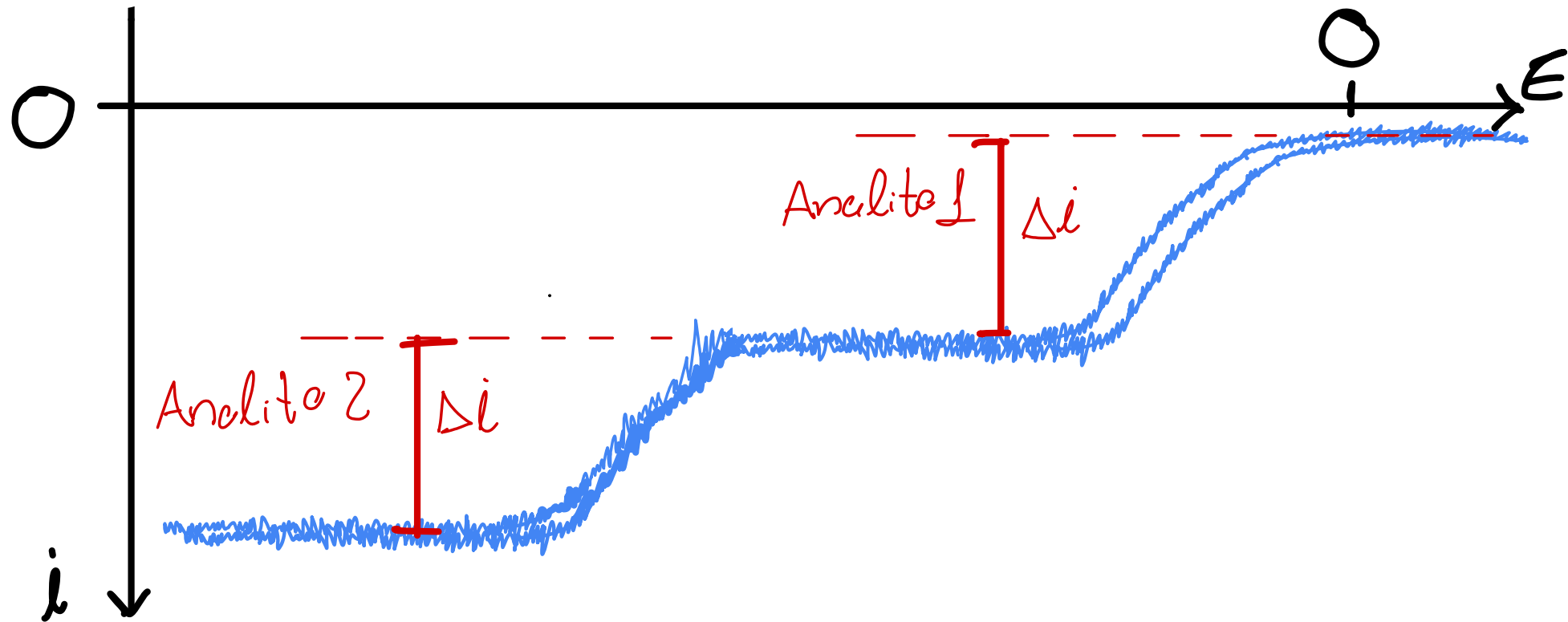
Voltametria - Convecção

A corrente de pico, e a formação do mesmo, na voltametria (cíclica, linear, pulso diferencial, onda quadrada) é limitada pela difusão das espécies do seio da solução para a cara do eletrodo. O transporte de massa pode ser aumentado pela adição de convecção ao sistema. Corrente não é mais limitada por difusão.

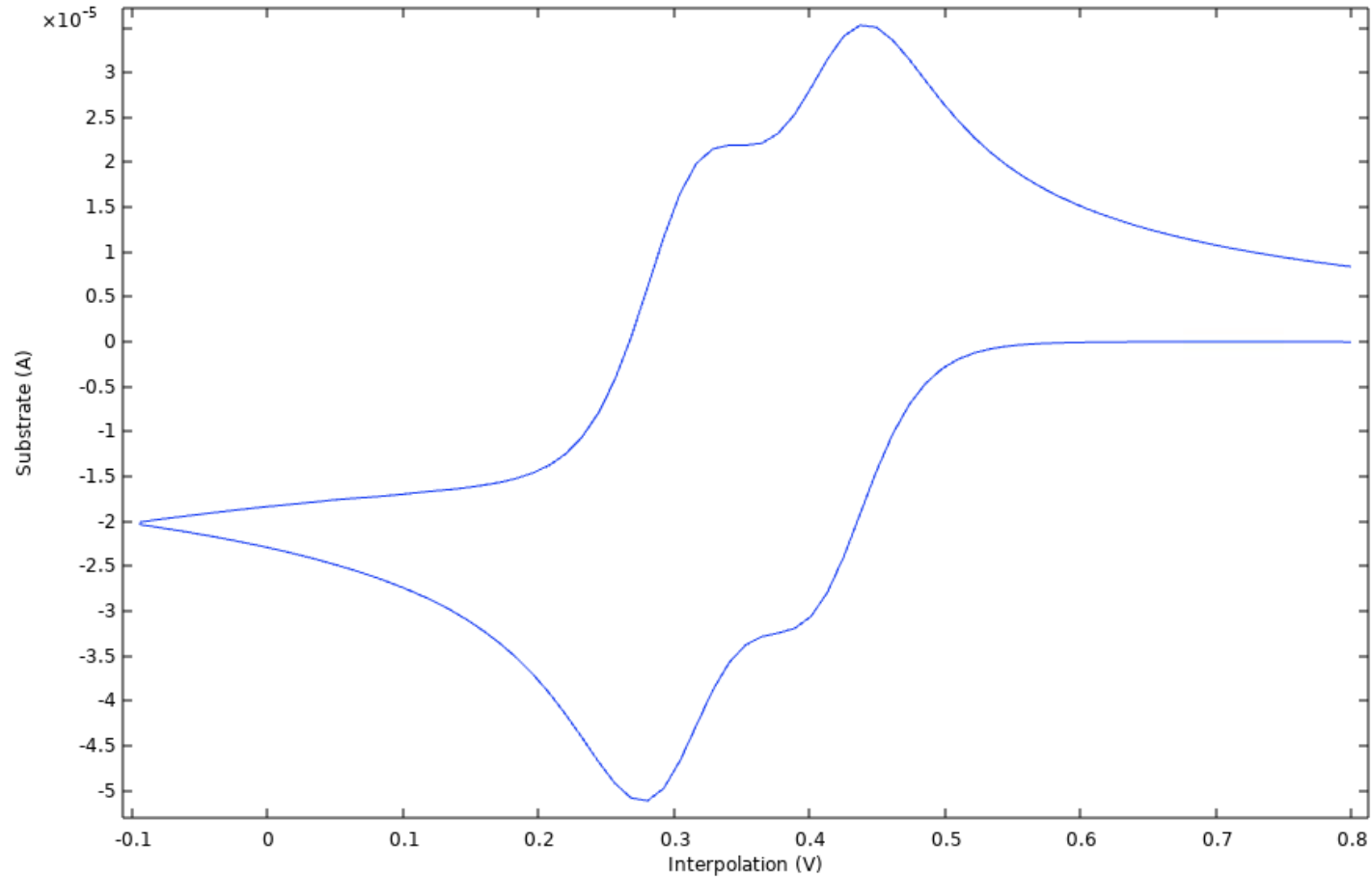


Voltametria - Convecção

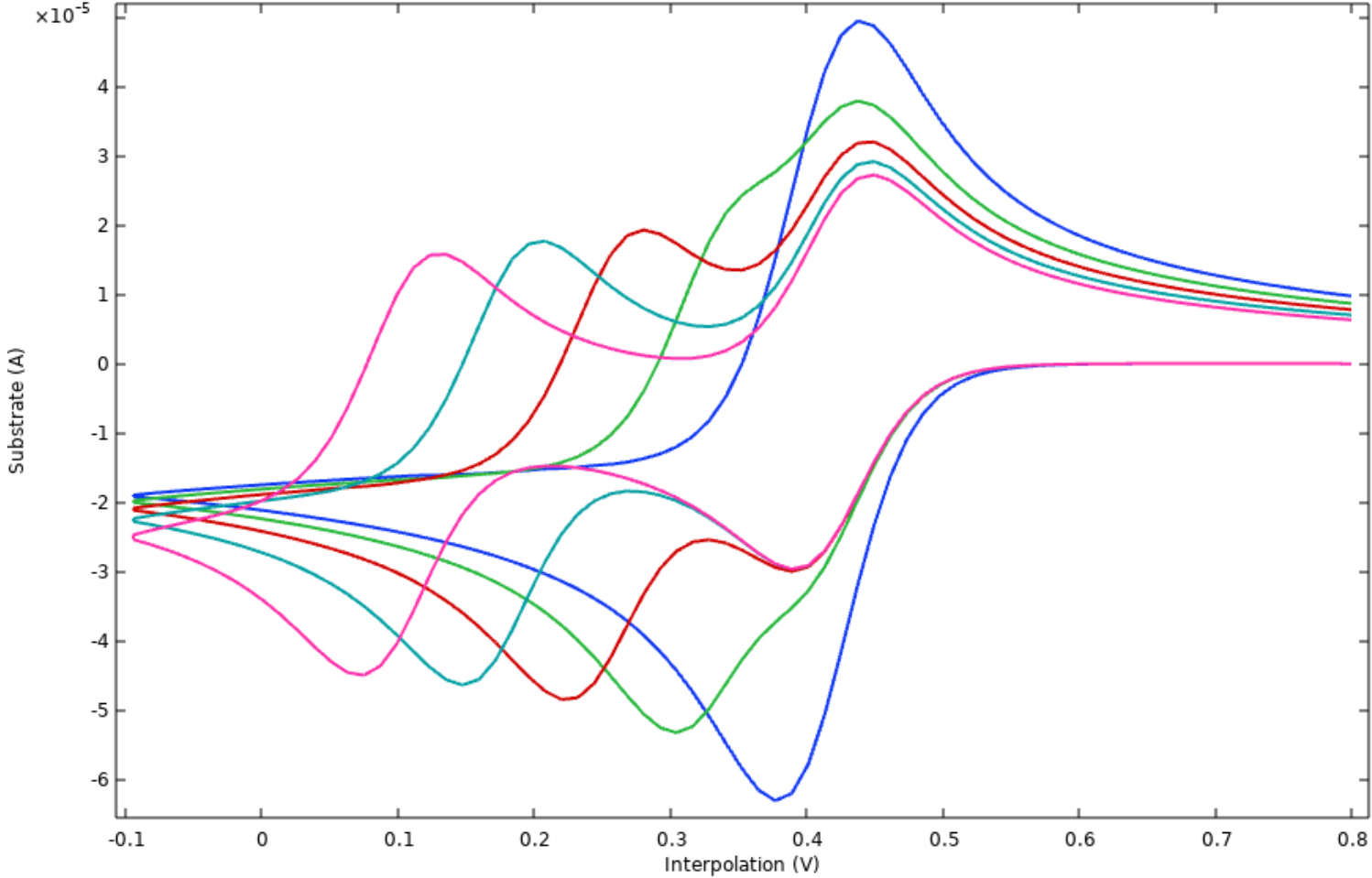
A agitação da solução facilita a identificação de diferentes processos acontecendo e, analiticamente, é interessante pois temos uma corrente que não varia com o tempo.



Sem agitação da solução, ou sem um estado estacionário, a separação das contribuições das reações de oxirredução das espécies fica mais complicada.

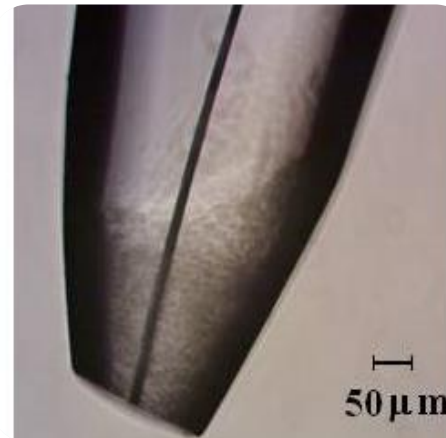
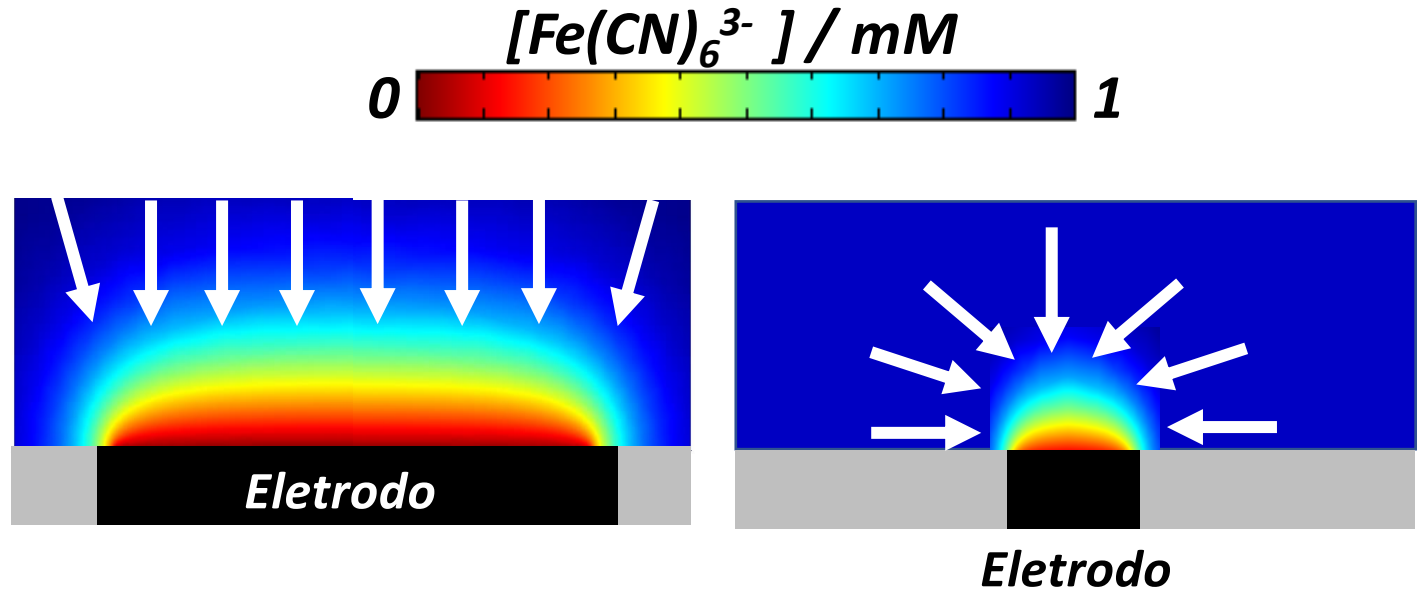
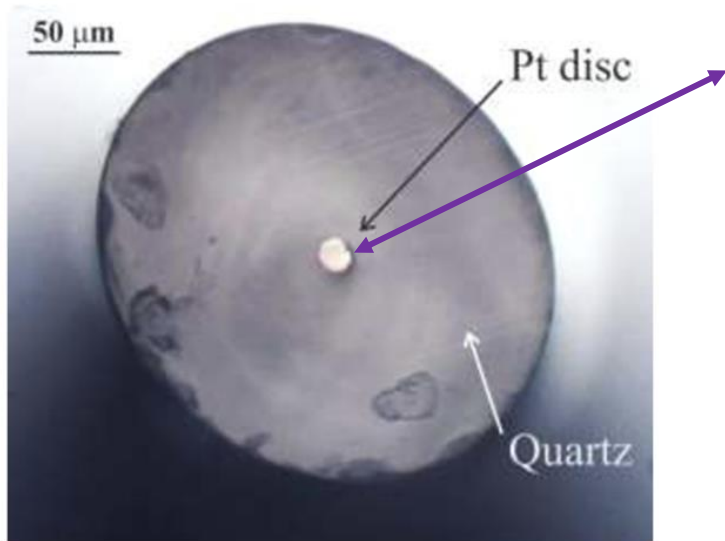


Sem agitação da solução, ou sem um estado estacionário, a separação das contribuições das reações de oxirredução das espécies fica mais complicada.



Voltametria - Microeletrodos

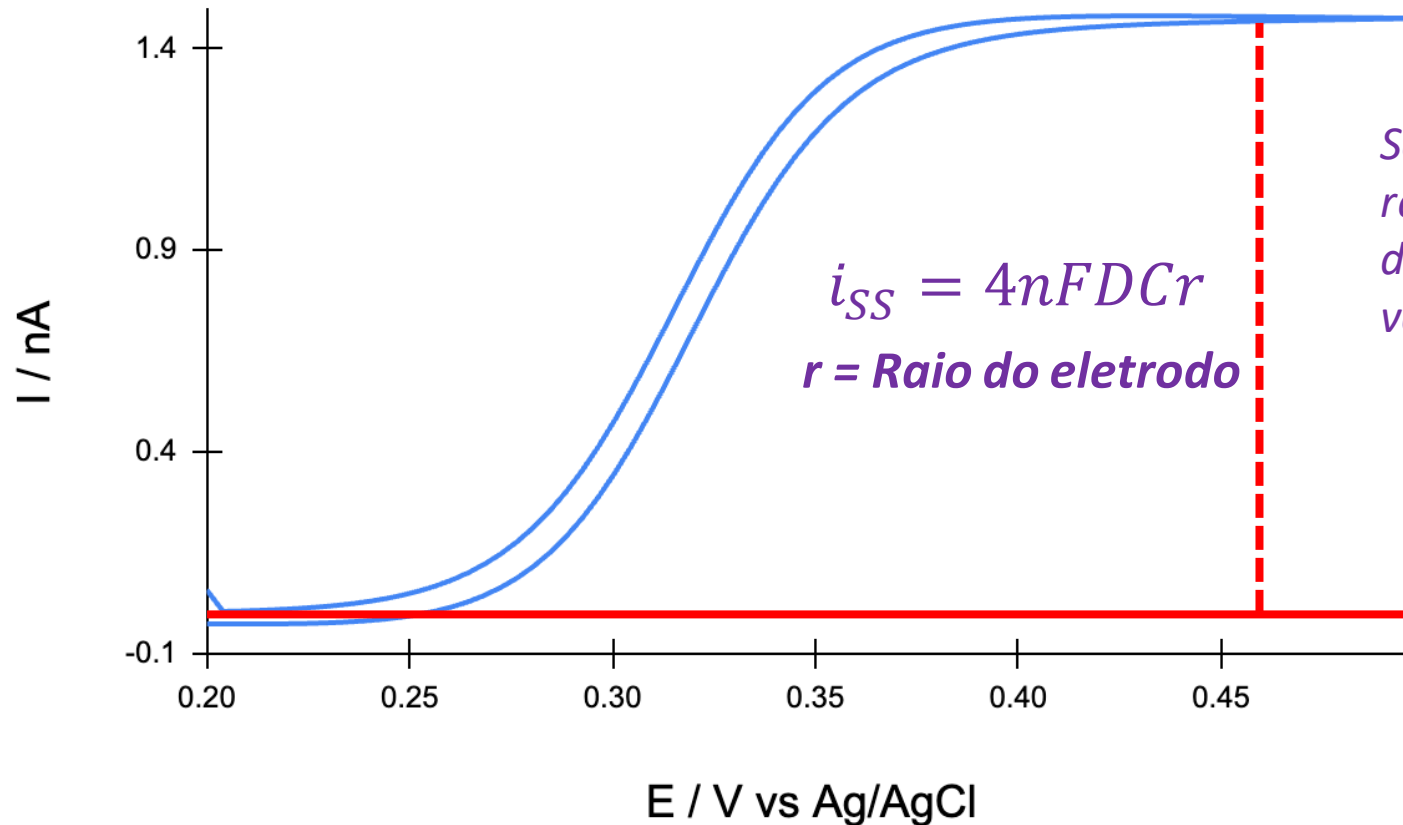
Microeletrodos são eletrodos que possuem dimensões na mesma ordem de grandeza da espessura da camada de difusão. Seu transporte de massa é muito mais eficiente do que de eletrodos convencionais.



Material pode chegar de todas as direções!

Voltametria - Microeletrodos

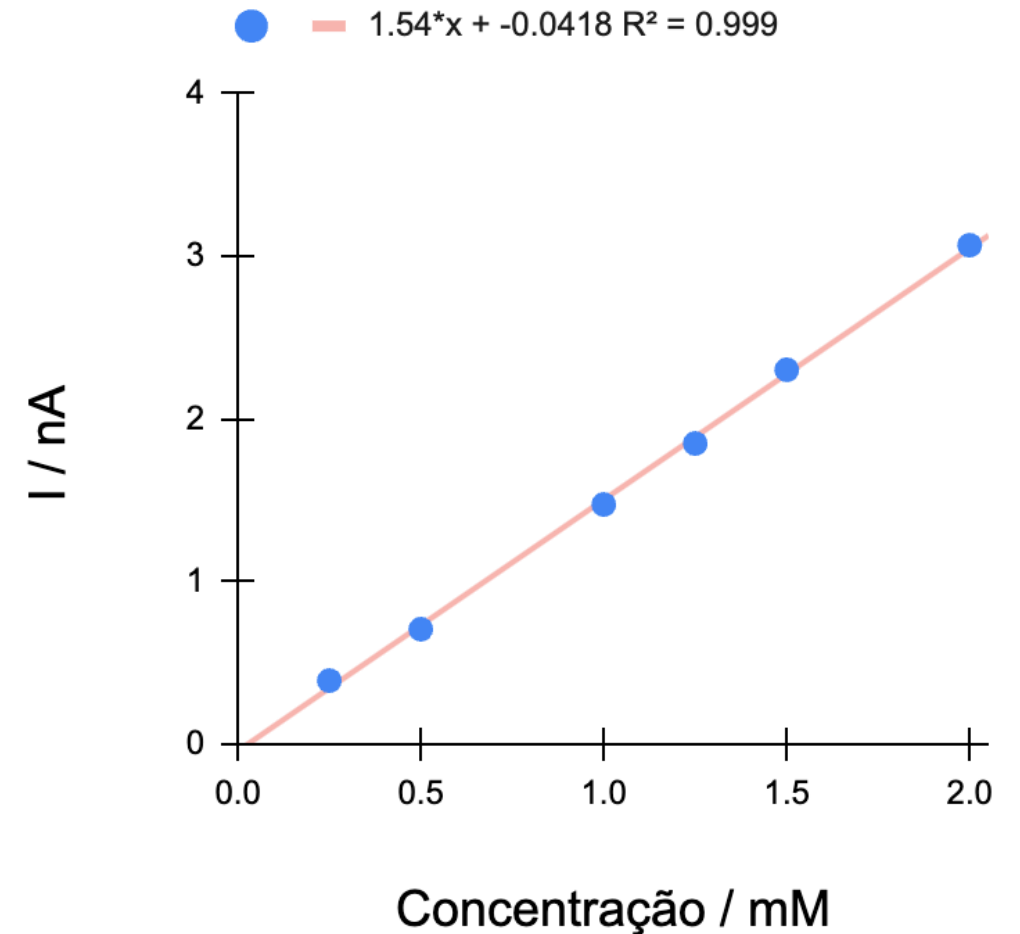
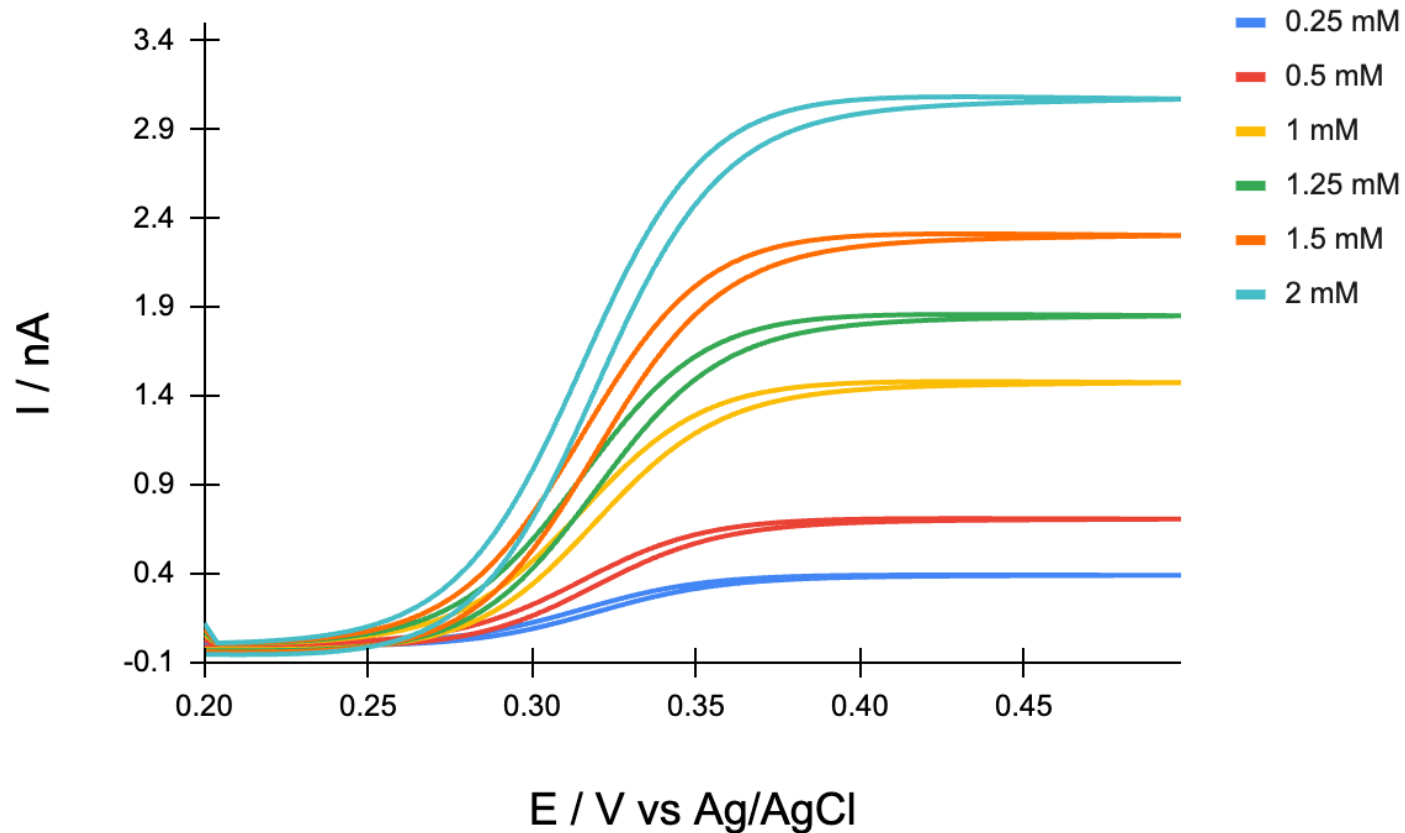
Como a corrente é proporcional a área, microelétrodos registram apenas pequenas correntes, dessa maneira podemos usar um sistema de 2 eletrodos nos experimentos, facilitando o aparato instrumental e possibilitando a investigação em sistemas muito pequenos (uma única célula!)



Se um sistema de 2 eletrodos foi utilizado (trabalho e referência) para este experimento, qual o novo potencial do eletrodo de referência (Ag/AgCl_{1M}, 100 μ L, e velocidade de varredura 50 mV s⁻¹)?

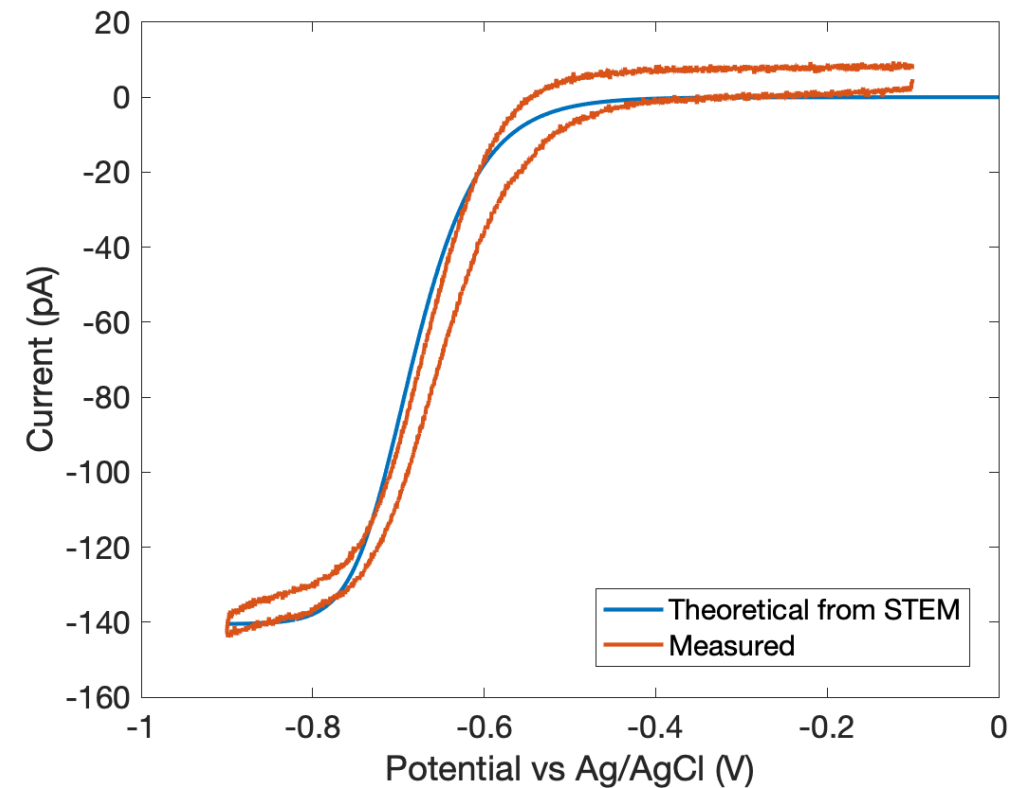
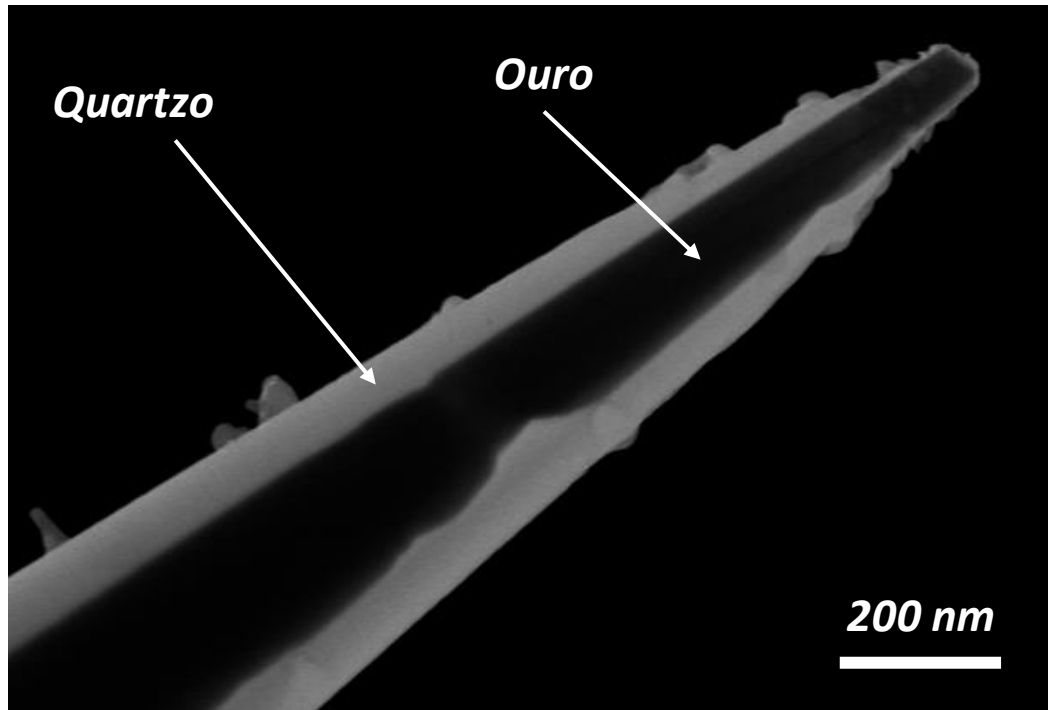
Voltametria - Microeletrodos – Aplicação analítica

A corrente de estado estacionário pode ser usada como sinal analítico para a construção de uma curva de calibração. Neste caso para a oxidação de Paracetamol.



Voltametria - Nanoeletrodos

Além da vantagem espacial de poder realizar medidas em ambientes de tamanho reduzidos, nanoeletrodos trazem como vantagem a possibilidade da realização de estudos cinéticos de reações químicas “rápidas” devido as grande taxa de transporte de massa.



Voltametry - estudos cinéticos

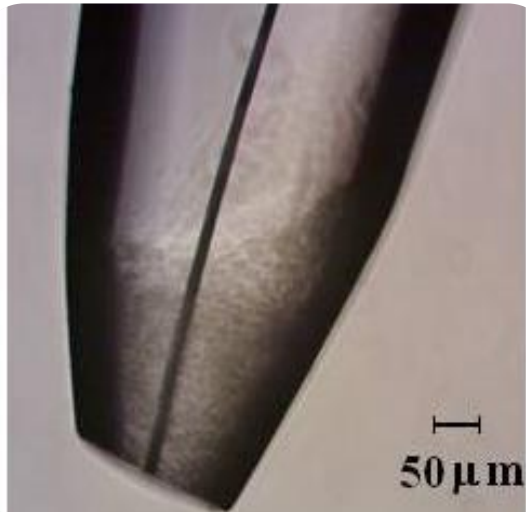
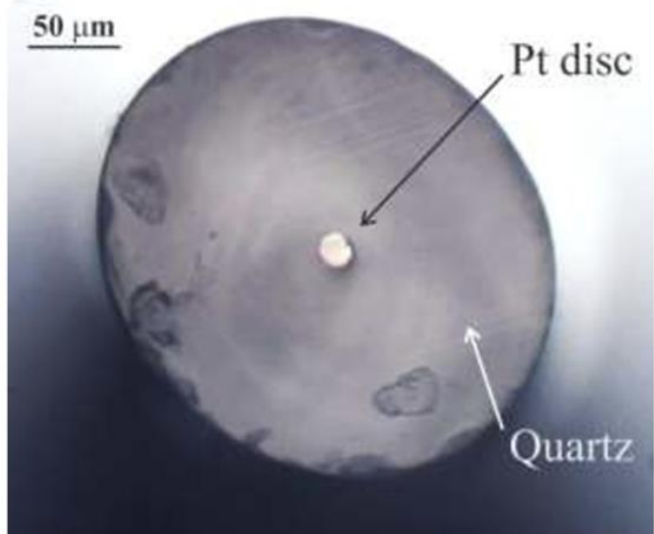
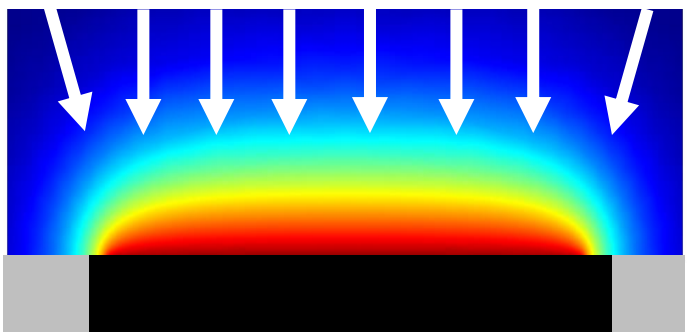
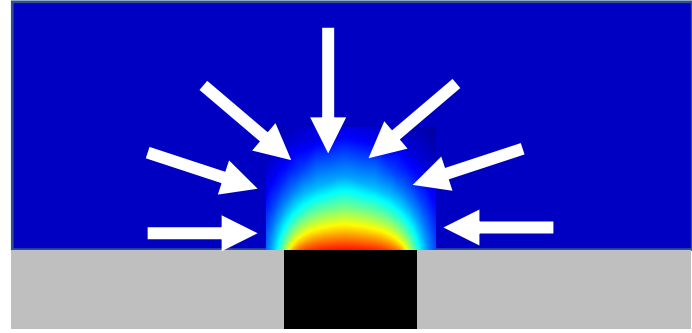
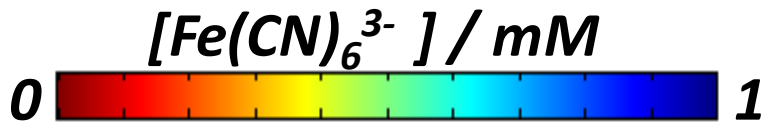
Microelectrodes develop much smaller diffusion layers than macroelectrodes.

$$k_m = D/\delta$$

For a macroelectrode: $\delta = \sqrt{D\pi t}$

For a microelectrode: $\delta \cong r$

a / μm	k_m / cm s^{-1}	v / V s^{-1}
25	0.0051	0.34
1	0.13	222
0.1	1.3	22222



Voltametria - Conclusões

As técnicas voltamétricas possibilitam o estudo de parâmetros cinéticos e termodinâmicos de reações de transferência heterogênea de carga.

Analiticamente, a voltametria pode ser uma técnica exploratória, para identificar a presença de certos compostos.

Pode também ser uma ferramenta analítica, com limites de detecção e quantificação maiores (piores) para as técnicas de voltametria cíclica e linear do que as técnicas amperométricas.

Voltametrias de pulso possuem limites de detecção e quantificação similares as técnicas amperométricas – diminuição da corrente capacitiva.

Técnicas de pré-concentração também podem diminuir sensivelmente os limites de detecção e quantificação.

A adição de fenômenos de transporte mais eficientes (convecção e difusão radial) tornam o sinal independente do tempo/potencial, em grandes sobrepotenciais.