

Artigo

Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos

Pacheco, W. F.;* Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.;
Aucélio, R. Q.

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (4), 516-537. Data de publicação na Web: 12 de agosto de 2013

<http://www.uff.br/rvq>

Voltammetry: A Brief Review About Concepts

Abstract: The present work presents a simple and didactic approach regarding some concepts involved in voltammetric techniques, starting from some basic principles of electrochemistry and advancing to the field of electroanalysis, passing through a discussion of mass transport phenomena, and culminating in a breakdown between different types of voltammetric techniques.

Keywords: Voltammetry; electrochemical; mass transport.

Resumo

O presente trabalho apresenta uma abordagem simples e didática sobre conceitos envolvidos nas técnicas voltamétricas, partindo de alguns princípios básicos de eletroquímica e avançando para o campo da eletroanálise, passando por uma discussão sobre os fenômenos de transporte de massa e culminando numa classificação entre os diferentes tipos de técnicas voltamétricas.

Palavras-chave: Voltametria; eletroquímica; transporte de massa.

* Universidade Federal Fluminense, Departamento de Química Analítica, Rua Outeiro São João Batista s/n, CEP 240120-141, Centro, Niterói-RJ, Brasil.

✉ wagner@vm.uff.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20130040](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130040)

Voltamétricas: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos

Wagner Felipe Pacheco,^{a,*} Felipe S. Semaan,^a Vanessa G. K. de Almeida,^a
Almir Guilherme S. L. Ritta,^a Ricardo Q. Aucélio^b

^a Universidade Federal Fluminense, Departamento de Química Analítica, Rua Outeiro São João Batista s/n, CEP 240120-141, Centro, Niterói-RJ, Brasil.

^b Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente, 225, CEP 22451-900, Gávea, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* wagner@vm.uff.br

Recebido em 21 de novembro de 2012. Aceito para publicação em 10 de janeiro de 2013

1. Introdução
2. Fundamentos
3. Voltametria de Varredura Linear
4. Voltametria Cíclica
5. Técnicas de Pulso
 - 5.1. Voltametria de Pulso Diferencial
 - 5.2. Voltametria de Onda Quadrada
6. Voltametria Adsorptiva de Redissolução (ADSV)
7. Conclusão

1. Introdução

Os estudos sobre a Eletroquímica tiveram seu início na Itália, ao final do século XVIII (1791), quando Luigi Galvani (1737 – 1798) dessecava um sapo e, acidentalmente, percebeu que ao tocar com certas lâminas metálicas as terminações nervosas, os seus músculos se contraíam; tal observação foi umas das principais evidências, e ponto de partida, para os estudos que culminaram na descoberta e definição de corrente elétrica.¹ Alguns anos mais tarde (1800) Alessandro Volta (1745 – 1827), seu conterrâneo,

anunciou em carta enviada à *Royal Society*, em Londres, que ao unir placas de zinco e prata por uma pasta e mergulhá-las em uma solução salina, era observado um fluxo de energia. Entretanto, Volta considerou que esse fluxo era resultado apenas do contato das diferentes placas de metal, negligenciando a presença da solução salina.

Devido à grande influência de Volta, a importância da solução salina não foi considerada até 1834, quando, ao estabelecer as leis estequiométricas da eletroquímica, Michael Faraday (1791 – 1867) pode demonstrar o papel do eletrólito nos processos relacionados à pilha. Também

devido a essa descoberta, foi possível abandonar a ideia do átomo indivisível postulado por John Dalton (1766 – 1844) e dar início aos estudos que permitiram a definição atual do modelo atômico. Mais tarde, já no século XX, Debye (1884 – 1966) e Hückel (1896 – 1980) descreveram a primeira teoria válida para descrever a condutividade de soluções iônicas.²⁻⁴

Assim, com base aos princípios observados e descritos, surgem, então, as primeiras aplicações consideradas analíticas, nas quais parâmetros elétricos tais como condutividade, corrente elétrica e potencial, são relacionados às propriedades ou mesmo concentrações de dados componentes nas soluções em estudo. Neste contexto, apresentam papel fundamental as técnicas condutimétricas, eletrolíticas ou potenciométricas. Especial atenção será aqui dedicada às técnicas eletrolíticas nas quais não há esgotamento do par redox envolvido.

Reportadas a Jaroslav Heyrovsky, as bases das técnicas voltamétricas foram inicialmente estudadas por meio de sistemas envolvendo eletrodos de mercúrio, aplicados ao estudo de processos envolvendo íons metálicos em soluções; nestes sistemas parâmetros qualitativos e quantitativos eram observados, permitindo suas aplicações na identificação, especiação e mesmo quantificação de diferentes componentes em diversas matrizes. Tais procedimentos, classificados em conjunto como polarografia, tiveram berço na antiga Tchecoslováquia, em 1922, tendo sua repercussão gerado, em 1959, o Prêmio Nobel em Química.

Desta forma, desde as primeiras configurações experimentais aos dias atuais, os sistemas eletroquímicos vêm recebendo substanciais contribuições dos avanços não só da Química, mas, em especial, da Eletrônica; componentes miniaturizados, robustos e versáteis, com baixo custo, transformam sistemas inicialmente complexos em equipamentos portáteis, leves, de fácil uso em qualquer situação; a Engenharia de Materiais vem, paralelamente, permitindo o desenvolvimento de eletrodos híbridos, mais versáteis, mais estáveis, de

fácil manipulação e emprego. Dentro deste âmbito, as técnicas voltamétricas se apresentam como uma boa alternativa para muitas aplicações em química analítica, seja no controle de qualidade de produtos farmacêuticos,⁴⁻¹³ controle de qualidade de produtos alimentícios,¹⁴⁻¹⁸ estudos ambientais,¹⁹⁻²¹ análise de combustíveis entre outras.²²⁻²⁷ Suas vantagens se baseiam principalmente na alta sensibilidade, baixo custo instrumental e operacional, embora encontre certa resistência a um maior uso por parte dos analistas, o que pode estar relacionado ao fato de sua teoria básica ser considerada “difícil” e abrangente.

Nesse trabalho é apresentado um material auxiliar com uma revisão sobre a técnica de voltametria, alguns exemplos de suas aplicações, um histórico da instrumentação e algumas perspectivas futuras, representando ser um material de fácil acesso e compreensão para alunos de graduação e pesquisadores da área.

2. Fundamentos

Os métodos eletroanalíticos fazem uso de propriedades elétricas mensuráveis (corrente elétrica, diferenças de potencial, acúmulo interfaciais de carga, entre outros) a partir de fenômenos nos quais uma espécie redox interage física e/ou quimicamente com demais componentes do meio, ou mesmo com interfaces. Tais interações são observadas quando se aplicam perturbações controladas ao sistema, como, por exemplo, uma diferença de potencial entre eletrodos de uma cela eletroquímica. Essas medidas (chamadas de sinais eletroanalíticos) podem, então, ser relacionadas com algum parâmetro químico intrínseco da espécie.²⁸ Uma gama variada de técnicas eletroanalíticas têm sido utilizada para várias aplicações, entre elas o monitoramento ambiental, o controle de qualidade de produtos e processos industriais e as análises biomédicas.

Os métodos eletroanalíticos oferecem

uma série de vantagens tais como (i) seletividade e especificidade das determinações - resultante da oxirredução das espécies analíticas de interesse em um potencial aplicado específico; (ii) seletividade - decorrente dos processos de oxirredução do analito em eletrodo de trabalho feito com material específico (material de eletrodo); (iii) grande sensibilidade e baixos limites de detecção - resultante tanto das técnicas de pré-concentração quanto de modos de aquisição de sinal que proporcionam baixo sinal de fundo, entre outras.²⁹

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial.³⁰ Assim, nessa técnica, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

As celas eletroquímicas utilizadas em voltametria podem ser compostas por dois, três ou mesmo quatro eletrodos: focaremos aqui nos sistemas de dois e três eletrodos, mais comuns com propósito analítico.

Nos sistemas de dois eletrodos tem-se o eletrodo de trabalho de superfície relativamente pequena e um eletrodo de referência de área relativamente grande. Em tais sistemas o potencial é aplicado no eletrodo de trabalho frente a um eletrodo de referência, de modo que apenas o eletrodo de trabalho se polarize. Tal configuração apresenta alguns inconvenientes, pois a corrente resultante da varredura percorre o eletrodo de referência; outra limitação é a resistência da célula: quando ela aumenta, como no caso de meio não aquoso,

aumentará a corrente que passará através dos eletrodos, o que provocará distorções nos voltamogramas, tornando inviável a utilização da técnica nessas condições.

Para sanar as tais limitações, sistemas com três eletrodos são mais frequentemente empregados. O terceiro eletrodo é chamado de eletrodo auxiliar ou de contra-eletrodo, podendo ser de platina, ouro, carbono vítreo, etc. Tal eletrodo foi introduzido para assegurar uma situação potencioestática, nessa configuração, os eletrodos são conectados a um amplificador operacional, que atuará quando for aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, fazendo com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do eletrodo auxiliar, diminua. Assim, a corrente passará entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, evitando que ocorram distúrbios no eletrodo de referência.

Com esse recurso, o eletrodo de referência realizará seu papel (manter o seu potencial constante durante as medidas) sem interferência. De modo geral, a célula de três eletrodos apresenta as seguintes vantagens: é mais adequada para soluções diluídas, pode ser usada para soluções de alta resistência e pode ser usada com eletrólitos de suporte mais diluídos (Figura 1).

Os eletrodos de trabalho, inicialmente representados pelo mercúrio na polarografia, evoluíram substancialmente, passando por eletrodos metálicos puros e ligas, materiais compósitos e pastas. Atualmente diferentes materiais nanoestruturados são empregados visando melhorias em sensibilidade, seletividade, estabilidade, entre outros. Conforme a aplicação pretendida, há ainda a possibilidade de modificações químicas transitórias ou permanentes por eletrodeposição, adsorção por interações iônicas, e/ou covalentes, entre outros; neste ínterim, biossensores conquistam papel de destaque nas análises bioquímicas.



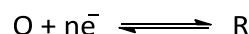
Figura 1. Configuração de um sistema envolvendo três eletrodos

Tendo em vista que o contato elétrico entre os eletrodos envolvidos se dá via solução torna-se necessário tecer alguns comentários com relação ao meio reacional.

Em geral, visando assegurar adequada condutividade elétrica ao sistema, eletrólitos-suporte são escolhidos, consistindo de soluções com concentrações relativamente elevadas de sais inertes (em geral 50-100 vezes acima das concentrações esperadas do analito ou espécies em estudo); tais sais podem, ainda, ser responsáveis não apenas por assegurar a condutividade elétrica do meio, mas também por garantir força iônica adequada e constante, controle de pH (quando os sais são combinados visando obtenção de sistemas tamponados) etc. Outras propriedades importantes afetadas pelo eletrólito suporte são a viscosidade, densidade e tensão superficial do meio reacional. Apesar de serem negligenciadas em boa parte dos planejamentos experimentais, essas propriedades devem ser mantidas por afetarem de forma direta e decisiva os fenômenos interfaciais, nos quais os fenômenos eletroquímicos se enquadram.³¹

Na voltametria o parâmetro ajustado é o potencial (E) e o parâmetro medido é a corrente resultante (i), ou seja, $i = f(E)$. O registro da corrente em função do potencial é denominado voltamograma e a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução (Equação 1), pode ser relacionada com a quantidade de analito presente na interface

do eletrodo e conseqüentemente, na cela eletroquímica. Obviamente existe a necessidade de o analito ser capaz de sofrer a reação redox na janela de potencial estudada.



Esquema 1. Reação de redução, sendo O a forma oxidada e R a forma reduzida

Um eletrodo atrai predominantemente espécies carregadas positivamente ou negativamente, que podem ou não reagir na sua superfície. Espécies neutras também interagem com o eletrodo via adsorção. Logo, a reação eletródica é composta por uma série de etapas; para se descrever qualquer processo eletródico deve ser considerado primeiro o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e segundo, a reação que ocorre no eletrodo, assim, a corrente (ou velocidade de reação eletródica) é governada por processos como: (i) transferência de massa (transferência da espécie do corpo da solução para a interface eletrodo-superfície); (ii) transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo); (iii) reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons, que podem por sua vez, ser homogêneos (protonação, dimerização, etc.) ou heterogêneos (decomposições catalíticas, adsorção, dessorção, cristalização). A Figura 2 mostra um exemplo desse conjunto de etapas.

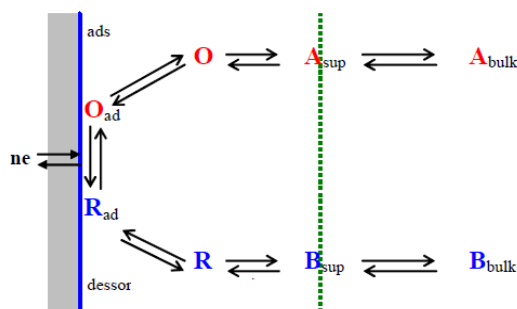


Figura 2. Esquema do conjunto de etapas que resulta na medida voltamétrica

É indispensável que o transporte de massa seja contínuo, caso contrário, a concentração da espécie eletroativa de interesse na superfície do eletrodo irá decrescer rapidamente, inviabilizando a relação com a concentração do analito no seio da solução. Existem três formas pela qual o transporte de massa pode ocorrer: a migração, a convecção e a difusão.

Em voltametria, as condições experimentais são ajustadas para que os transportes por migração (movimento de íons através da solução causada pela atração ou repulsão entre as espécies iônicas em solução e o eletrodo de trabalho) e convecção (movimentação das espécies causadas por perturbação mecânica do fluxo da solução) sejam minimizados.

No caso da migração, o uso de excesso de eletrólito não reativo na solução ou eletrólito suporte (concentração de 50 a 100 vezes maior que a concentração da espécie eletroativa de interesse) impede a formação de um campo elétrico devido ao gradiente de cargas.

Já o transporte convectivo é minimizado cessando o distúrbio mecânico da solução (agitação mecânica e/ou borbulhamento de gás) antes de se aplicar o potencial de trabalho. Assim, em voltametria, considera-se que o transporte de massa seja feito basicamente por difusão, ou seja,

movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração do analito de interesse.³⁰

Por exemplo, considerando a reação redox (Equação 1) no sentido direto, à medida que a espécie oxidada “O” começa a ser reduzida, há um decréscimo da concentração de “O” na superfície do eletrodo, e espontaneamente surgirá um fluxo de “O” do seio da solução para a interface eletrodo/solução devido a criação do gradiente de concentração.

A transferência de carga e consequentemente as reações eletródicas (processos de oxidação e redução) ocorrem na interface eletrodo-solução, gerando corrente elétrica. A corrente total é constituída de duas componentes. A corrente faradáica, relativa à reação de oxirredução da espécie em estudo no eletrodo e a corrente capacitiva, que é a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica existente na interface eletrodo/solução.

A interface eletrodo/solução é uma região bem diferente de todo o restante da solução e é onde a maior diferença de potencial ocorre podendo ser descrita pela síntese de Stern dos modelos de Helmholtz, Gouy e Chapman. A dupla camada pode ser representada esquematicamente pela Figura 3.

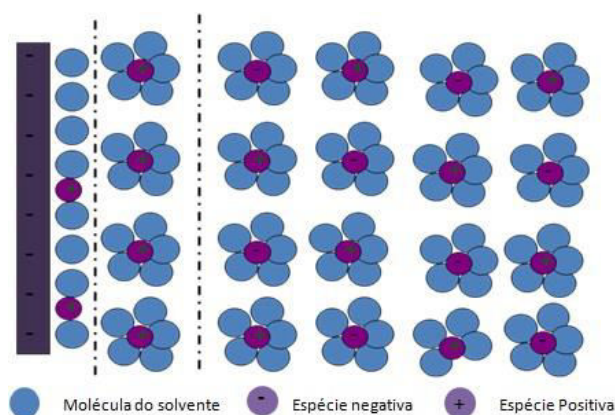


Figura 3. Representação esquemática da dupla camada segundo a síntese de Stern dos modelos de Helmholtz e Gouy-chapman

Quando a superfície do eletrodo de trabalho, imerso na solução de eletrólito suporte, se encontra carregado (positivamente ou negativamente), ela irá alterar a camada de solução imediatamente vizinha da superfície do eletrodo.³² Seguindo este raciocínio, Helmholtz postulou que tal distribuição de cargas ao longo do eletrodo iria produzir uma orientação das moléculas do solvente imediatamente vizinha ao eletrodo de forma a criar uma contra camada elétrica cuja carga total e densidade de carga seriam iguais ao eletrodo de trabalho, porém possuiria sinal oposto, de forma a manter a neutralidade elétrica do sistema.

Esta interface formada por duas lâminas de carga oposta em sinais é denominada de dupla camada elétrica, sendo bastante compacta, ou seja, as moléculas do solvente na camada adjacente não possuem mobilidade estando especificamente adsorvidas no eletrodo (*plano interno de Helmholtz ou camada interna*). Além dessa camada, uma região na qual as moléculas solvatadas da espécie eletroativa de interesse estariam presentes, porém, devido ao seu raio de hidratação, não conseguem atingir a superfície do eletrodo. Este plano se estende a partir da fronteira da camada interna até a fronteira da região denominada seio da solução. Essa região é denominada *plano externo de Helmholtz, camada externa ou camada difusa*. Nessa camada externa, que é mais larga que a camada interna, as moléculas do analito solvatados possuem

certa mobilidade, e sofrem atração do eletrodo por interações de longa distância.

A concentração de analito na camada difusa é proporcional à concentração de analito no seio da solução, o que tem a importante consequência de proporcionar um aspecto analítico quantitativo na medida de corrente gerada pela interação do analito com o eletrodo. A largura da camada externa depende da composição da solução e é limitada por convecção, variando entre 0,3 a 0,5 mm num ambiente sem agitação mecânica. Quando a solução é mantida sob agitação, a largura dessa camada decresce significativamente para valores entre 0,01 a 0,001 mm. Além desta camada externa existe o seio da solução, onde as moléculas não sofrem nenhum tipo de interação com o eletrodo.

Normalmente, a transferência de carga se dá quando analito atinge a camada externa (difusa), mas em alguns casos, onde ocorre adsorção específica, o analito pode chegar até a camada interna (compacta) substituindo moléculas do solvente e adsorvendo especificamente ao eletrodo. A corrente observada na interação do analito com o eletrodo (oxirredução) é a faradáica (denominada assim por obedecer a lei de Faraday), e é proporcional à concentração de analito ativo no seio da solução. O outro tipo de corrente, a corrente capacitiva, não é proporcional à concentração do analito e nem obedece à lei de Faraday (não

faradáica), é apenas uma corrente que é gerada devido à presença de um acúmulo de elétrons na superfície do eletrodo, aumentando a carga da dupla camada elétrica (corrente transiente causada por mudanças na superfície do eletrodo e da solução).

Muito dos ganhos instrumentais obtidos nos últimos anos tem sido em função da diminuição da contribuição da corrente não faradáica na corrente total medida.

Como já mencionado nesse texto, para que seja possível determinar um analito por voltametria, é necessário que o analito em questão seja eletroativo, ou seja, que ele oxide ou reduza em uma região de potencial aplicado na qual a transferência de elétrons seja favorável termodinamicamente ou cineticamente, criando-se um fluxo de elétrons.¹ Nesse caso, a corrente faradáica deve ser medida em um ambiente de baixo ruído, que é formado pelas correntes não faradáicas e por correntes faradáicas provenientes de processos de oxirredução de outras espécies na solução da cela de trabalho (eletrólito de suporte e solvente, componentes da amostra, gases dissolvidos).

No primeiro caso, as correntes não faradáicas podem ser minimizadas pelo uso de eletrodos de pequena área superficial e pelo uso de um modo de aquisição de sinal (corrente) mais apropriados. No caso das correntes faradáicas não específicas do analito, o uso de eletrodo polarizado garante que nenhuma transferência de carga possa ocorrer entre o eletrodo e a solução de eletrólito suporte em função do potencial aplicado.

Muito embora nenhum eletrodo seja idealmente polarizado (transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito suporte nula em todo o intervalo de potencial), eletrólitos suporte proporcionam comportamento polarizado para alguns eletrodos num intervalo limitado de potencial (janela de potencial de trabalho).³³ A seletividade do eletrodo em condições experimentais específicas também evita que

a corrente faradáica proveniente de substâncias potencialmente interferentes se manifeste.

O potencial aplicado no eletrodo de trabalho atua como a força motriz para a reação eletroquímica. É o potencial controlado que possibilita a espécie presente na solução ser oxidada ou reduzida na superfície do eletrodo. Na medida em que o potencial se torna mais negativo, o eletrodo se torna uma fonte de elétrons favorecendo a redução das espécies na interface solução-eletrodo. No caso de um potencial mais positivo a oxidação das espécies será favorecida. Por esta razão, quando se faz uma varredura de potencial no sentido negativo usa-se a denominação de varredura *catódica*, enquanto que uma varredura de potencial no sentido positivo é a varredura *anódica*.

A corrente elétrica surge quando o potencial aplicado atinge um valor tal que permite a reação de oxirredução do analito acontecer. Se essa corrente elétrica é proporcional à quantidade das espécies que reagem, pode-se fazer uso desse fenômeno do ponto de vista analítico quantitativo.

A corrente faradáica, i , proveniente da oxirredução do analito na superfície do eletrodo é dada por:

$$i = zF \, dn/dt \quad \text{Equação 1}$$

Onde: z é um número inteiro de sinal e magnitude da carga iônica da espécie eletroativa; F é a constante de Faraday (96.484,6 C); dn/dt é a taxa de variação de mols da espécie eletroativa.

Se considerarmos a taxa de variação dn/dt como o produto entre o fluxo de espécies eletroativas (J) e a área da seção reta (A), tem-se que a corrente instantânea é:

$$i = zFAJ \quad \text{Equação 2}$$

Ao contrário da polarografia clássica com eletrodo gotejante, na voltametria com eletrodo estático, onde a área do eletrodo se mantém constante, tem-se que A é independente do tempo.

Na voltametria, as espécies ativas chegam ao eletrodo primariamente por difusão, pois outras formas de transporte de massa são propositalmente limitadas. Nesse caso J é dependente do tempo e é descrito pela primeira lei de Fick, que descreve J como o produto entre o coeficiente de difusão, D , multiplicado pela variação de concentração na interface eletrodo/solução (onde a distância, x , entre a superfície do eletrodo e a solução é zero).

$$J = D \frac{dc^0}{dx} \quad \text{Equação 3}$$

Assim a corrente é limitada por difusão ou está sob o controle difusional. Sendo que as espécies envolvidas no processo são iônicas (fluxo envolvendo transferência de carga), a corrente pode ser expressa por:

$$i = zFA D \frac{dc^0}{dx} \quad \text{Equação 4}$$

Similarmente, se o fluxo de espécies para o eletrodo não envolve transferência de carga (transferência de cátions ou ânions) mas é adsorptivo, temos um processo heterogêneo cineticamente controlado. A adsorção é um processo heterogêneo e o fluxo de espécies eletroativas pode ser descrito como uma etapa cinética de primeira ordem (Equação 5). Nesse caso tem-se também uma relação onde a corrente é proporcional à concentração da espécie de interesse.

$$i = zFAk_h c^0 \quad \text{Equação 5}$$

Onde: k_h é uma constante de velocidade heterogênea

c^0 é concentração superficial de espécies na superfície do eletrodo em um dado instante.

Como na camada externa existe um gradiente de concentração aproximadamente constante (Figura 3), dc/dx é igual à diferença entre a concentração de analito na dupla camada e a concentração no seio da solução ($c - c^0$) dividido por dx , que equivale à largura da camada difusa (δ), assim:

$$\frac{dc^0}{dx} = (c - c^0) / \delta \quad \text{Equação 6}$$

Logo, substituindo (6) em (4), tem-se:

$$i = zFA D (c - c^0) / \delta \quad \text{Equação 7}$$

Quando a corrente é limitada por difusão, o material que chega à superfície do eletrodo é imediatamente reduzido ou oxidado mantendo sua concentração, c^0 , nula. Assim, a Equação 8 pode ser simplificada, no caso de um processo anódico, para:

$$i = -zFA D_{Ox} c_{Ox} / \delta \quad \text{Equação 8}$$

no caso do processo catódico:

$$i = zFA D_{Red} c_{Red} / \delta \quad \text{Equação 9}$$

Desde que δ seja limitado por convecção, pode ser considerada constante.

Para sistemas controlados pelas leis da termodinâmica, o potencial do eletrodo (E) pode ser usado para estabelecer a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo, de acordo com a equação de Nernst:

$$\Delta G = -\omega = -q\Delta E \quad \text{Equação 10}$$

$$q = nF \rightarrow \Delta G = -nF\Delta E \quad \text{Equação 11}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \quad \text{Equação 12}$$

$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^{\circ} + RT \ln Q \quad \text{Equação 13}$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{Equação 14}$$

Para soluções com força iônica adequada:

$$Y_x \gg [X] \quad \text{Equação 15}$$

Logo:

$$E = E^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad \text{Equação 16}$$

Para sistemas em equilíbrio:

$$\Delta E = 0$$

$$Q = K$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{Equação 17}$$

$$0 = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$\Delta E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K \quad \text{Equação 18}$$

Sendo:

$$E = E^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{i_{ox}}{-zFAD_{ox}} \times \frac{zFAD_{red}}{i_{red}} \right) \quad \text{Equação 19}$$

Como D_{ox} é aproximadamente igual a D_{red} , temos:

$$E = E^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{i_{ox}}{-i_{red}} \right) \quad \text{Equação 20}$$

Assim, tem-se a relação entre o potencial aplicado e a corrente de difusão ou faradáica que por sua vez pode ser relacionada com a concentração das espécies de interesse.

A forma na qual o potencial é aplicado, e por consequência a forma como o sinal

E° o potencial padrão da reação.

R a constante dos gases ($4,18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

T a temperatura absoluta.

n o número de mols elétrons transferido na reação.

c_{ox} e c_{red} são as concentrações superficiais das espécies oxidada e reduzida respectivamente.

A corrente resultante de uma reação de oxirredução é faradáica (a reação de n mols de substância envolve a transferência de $n \times 96.487$ coulombs), e esta reação não é homogênea em toda a solução, pois todo este processo acontece na interface entre a solução e o eletrodo de trabalho. A corrente irá então depender de dois fatores: (1^o) a velocidade na qual as espécies se movem do seio da solução para a superfície do eletrodo (transporte de massa) e (2^o) a velocidade na qual os elétrons são transferidos do eletrodo para a espécie em solução e vice-versa (transferência de carga).³⁴

Como vimos que a concentração das espécies ativas são proporcionais à corrente, temos aproximadamente que:

analítico (corrente) é adquirido, irá denominar o tipo de técnica voltamétrica em questão. O modo de aquisição repercute na sensibilidade do método principalmente devido à magnitude da corrente capacitiva observada para cada caso e também na

seletividade devido ao formato do voltamograma e à largura dos pulsos de resposta medidos. Além do modo de aquisição, os métodos voltamétricos variam de acordo com as etapas utilizadas antes ou durante a medida do sinal, tais como a pré-concentração de analito (proveniente da capacidade do analito em reagir ou adsorver com o material do eletrodo de trabalho) ou direção ou inversão da direção da varredura de potencial. A escolha da técnica voltamétrica a ser utilizada está relacionada com o tipo e a qualidade de informação quantitativa-qualitativa que se quer obter a respeito do analito ou do processo que envolve a interação entre o analito e o eletrodo de trabalho. Maiores detalhes sobre

os diferentes modos de aquisição são descritos a seguir.

3. Voltametria de Varredura Linear

Na voltametria de varredura linear, também chamada por alguns autores de cronoamperometria de varredura de potencial linear,³⁵ o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo (Figura 4a), esta técnica possibilita a aplicação de velocidades de varredura relativamente altas (até 1000 mV s^{-1}), no entanto não é uma técnica muito sensível.

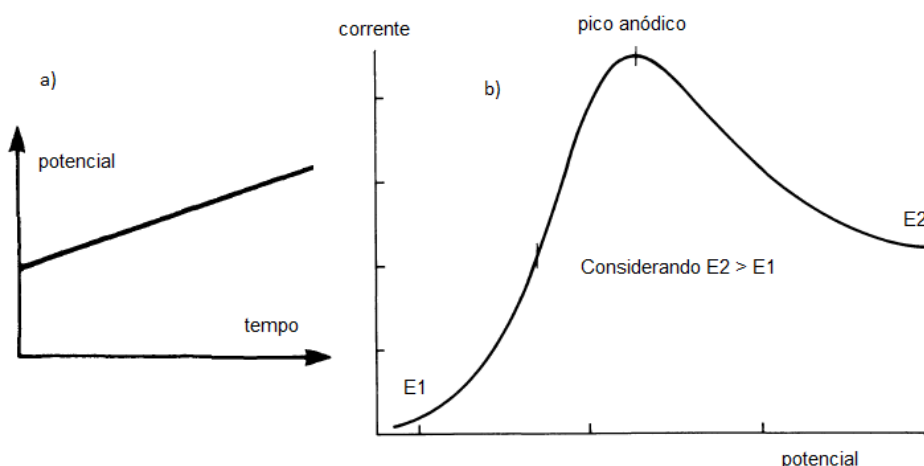


Figura 4. Representação esquemática da voltametria com varredura linear: a) Variação do potencial em função do tempo, b) variação da corrente em função do tempo

A corrente é medida de forma direta, em função do potencial aplicado, desta forma a corrente total medida possui contribuições tanto da corrente faradáica (desejável) quanto da corrente capacitiva (ruído), o que prejudica em muito a aplicação desta técnica para aplicações quantitativas. Os limites de detecção obtidos por essa técnica, nas estimativas mais otimistas, são da ordem de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

4. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua característica de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e

sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos.²⁸

Em um experimento voltamétrico, inicia-se a aplicação do potencial em um valor no qual nenhuma redução ocorre. Com a variação de potencial para regiões mais negativas (catódica) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial já tiver atingido um valor no qual nenhuma reação de redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor inicial. No caso de uma reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto (e se localizam ainda próximos à superfície do eletrodo) serão oxidados, gerando um pico

simétrico ao pico da redução. O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo, o que faz da voltametria cíclica uma ferramenta valiosa para estudos mecanísticos.

Existem dois componentes principais que determinam as reações que ocorrem no eletrodo: a transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo, e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo. Em alguns casos ainda podem ocorrer reações químicas acopladas a algum destes processos. A equação de Butler-Volmer (21), equação básica da cinética eletroquímica, expressa estas relações.

$$\frac{i}{nF} = Ca_{(0,t)} K_s \exp\left[-\frac{\alpha n_a F}{RT} (E_{pc} - E^o)\right] - Cb_{(0,t)} K_s \exp\left[\frac{(1-\alpha)n_a}{RT} (E_{pc} - E^o)\right] \quad \text{Equação 21}$$

Para uma reação reversível, ou seja, uma reação que ocorre com velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface, a equação de Butler-Volmer se reduz na equação de

Nernst, pois como a cinética da reação de transferência de carga é rápida ($K_s > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$) apenas a etapa de transferência de massa irá ditar as regras do processo. A corrente de pico (em ampéres) neste caso é dada por:

$$i_{pc} = (2,69 \times 10^5) n^{2/3} A D_0^{1/2} \nu^{1/2} C_0 \quad \text{Equação 22}$$

Sendo que n é o número de elétrons envolvidos no processo, A é a área do eletrodo (cm^2), D_0 é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C_0 é a concentração da espécie em solução (mol cm^{-3}) e ν é a velocidade de varredura (V s^{-1}).

Para uma reação reversível a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Outros critérios para reversibilidade são a razão da corrente de pico anódico e catódico igual a unidade e independente de ν , a não variação do potencial de pico com a velocidade de varredura de potencial e a razão $i_p \nu^{-1/2}$

constante e independente de ν .^{28,29,31,36}

Quando a velocidade de transferência de carga é lenta, comparada com a velocidade de varredura ($K_s < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$) as concentrações das espécies oxidadas (O) e reduzida (R) não são mais função apenas do potencial, não possuindo portanto um comportamento nernstiniano. Neste caso, os termos α (coeficiente de transferência) e K_s (velocidade de transferência de carga) devem ser considerados. Nestas circunstâncias, a equação que descreve a corrente de pico (i_{pc}) é dada por:

$$i_{pc} = (2,99 \times 10^5) n(\alpha n)^{1/2} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2}$$

Equação 23

Nestes casos, o voltamograma costuma apresentar apenas pico anódico, que irá deslocar-se como aumento da velocidade de varredura. Além disso, este pico varia também com α e K_s .

Para uma reação eletródica quase-reversível ($10^{-1} > K_s > 10^{-5}$ cm/s), a corrente é controlada tanto pela etapa de transferência de massa como pela etapa de transferência de carga. A equação de Nernst é apenas aproximadamente satisfeita.

A forma de aplicação do potencial na voltametria cíclica está representado na Figura 5, onde o potencial é varrido linearmente com o tempo no eletrodo de trabalho estacionário, em uma solução sem agitação varia-se o potencial de forma linear alternando entre crescente e decrescente frente à referência (Figura 5a). Dependendo da informação desejada, simples ou múltiplos ciclos podem ser utilizados. Durante a

varredura do potencial, o potenciostato registra a corrente que é gerada como função do potencial aplicado (Figura 5c). Em alguns casos, porém, o potencial é aplicado na forma de escada (*staircase*) como pode ser visto na Figura 5b, com degraus de potenciais pequenos (da ordem de 10 mV) e tempo de duração pequena (50 ms), onde a corrente é lida apenas no final deste intervalo. Esse método "*staircase*" substitui a contento a varredura linear.

O objetivo desta variação é conseguir uma minimização da contribuição da corrente capacitiva na corrente total. Como as etapas de potencial são pequenas, as equações para as respostas da voltametria cíclica "*staircase*" são consideradas como idênticas das provenientes da voltametria cíclica de varredura linear.

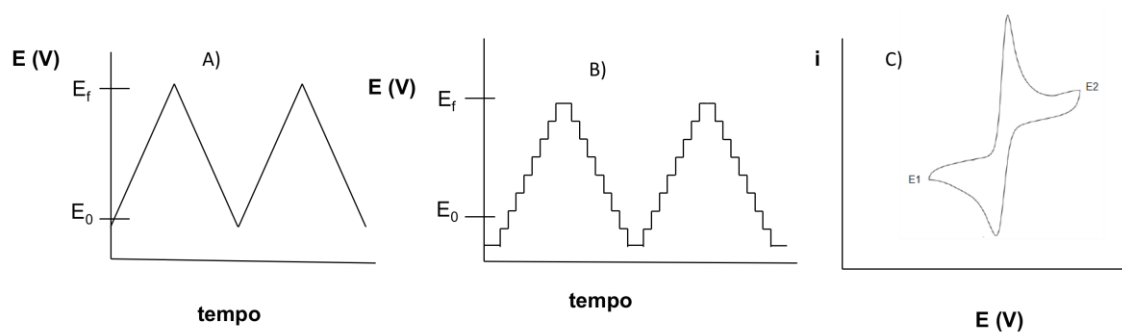


Figura 5. Aplicação do potencial para a voltametria cíclica: a) potencial com varredura linear e b) potencial do tipo escada c) voltamograma obtido para um sistema reversível

Do ponto de vista dos estudos mecanísticos, a voltametria cíclica representa uma das principais técnicas não espectrométricas empregadas inclusive por não eletroquímicos, especialmente devido a sua facilidade de aplicação e interpretação. Para uma abordagem sintética deste aspecto, consideremos, segundo (29) (28) (36) (4), um processo eletroquímico simples e reversível, representado na equação 1. Para qualquer

tipo de reação de eletrodo em solução, a expressão de Arrhenius (1889) relaciona a entalpia de ativação, ΔH^* , com a constante de velocidade k ; a maior parte das reações apresentam relação direta entre variações de suas taxas e temperatura, desta forma:

$$k = A \exp\left[-\frac{\Delta H^*}{RT}\right]$$

Equação 24

Sendo A um fator pré-exponencial, determinado experimentalmente. Quando dados experimentais são plotados na forma de $\ln k$ versus T^{-1} , teremos como resultante uma reta, da qual a inclinação reflete a energia de ativação ou o próprio ΔH^* , e, conseqüentemente, o fator pré-exponencial se torna calculável.

O valor da energia de ativação pode, ainda ser determinado pela adequada derivação de (25):

$$E_a = -\Delta H^* = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad \text{Equação 25}$$

$$k = A \exp \left[\frac{-(\Delta H^* - T\Delta S^*)}{RT} \right] = A \exp \left[\frac{-\Delta G^*}{RT} \right] \quad \text{Equação 27}$$

Pelo apresentado, nitidamente é observada uma relação entre energia livre de Gibbs e potencial de eletrodo; sendo O e R um par redox de substâncias solúveis nas condições experimentais, o par tem associado a si uma energia redox, associada ao potencial do eletrodo. Aplicando um potencial ao eletrodo influenciaremos o nível eletrônico mais elevado ocupado no eletrodo, chamado nível de Fermi.²⁹ Assim, pode-se dizer que o próprio eletrodo, polarizado, terá atividade catalisadora, ou seja, será medido na realidade, um evento eletrocatalítico, no qual a própria velocidade de varredura influenciará (não necessariamente na mesma proporção) as componentes da corrente elétrica observada nos sentidos de oxidação e redução.

Apesar desta afirmação, as constantes nos sentidos de oxidação e redução (k_a e k_c) não variam de forma indefinida, são limitadas pelo transporte de massa (espécie redox) da solução à interface com eletrodo. Quando o máximo possível das espécies atinge a interface eletrodo-solução a corrente faradáica se apresentará máxima; não

Presumindo uma reação simples de transferência de elétrons, o rearranjo da atmosfera iônica é fundamental, sendo desta forma, não só interessante mas sobretudo útil a inclusão da energia envolvida em tal processo, o ΔS^* .

Desta forma, é possível a reescrita do fator pré-exponencial como função do estado inicial:

$$A = A' \exp \left[\frac{\Delta S^*}{R} \right] \quad \text{Equação 26}$$

da qual:

havendo efeitos de migração nem convecção, pode-se, então chamar tal corrente de corrente limitada por difusão.

Considerando tal corrente, os efeitos da velocidade de varredura sobre a mesma e os parâmetros para sistemas reversíveis, pode-se concluir que o estudo mecanístico por meio de voltametria cíclica se torna vantajoso, a despeito da mais alta corrente capacitiva (quando comparada às respectivas observadas nos sistemas de pulso, a seguir).

5. Técnicas de Pulso

Inicialmente desenvolvidas como forma de sincronizar os pulsos aplicados com a formação e desprendimento das gotas em sistemas de mercúrio gotejante (polarográficos), reduzindo, desta forma, a contribuição capacitiva por ocasião da amostragem de corrente ao final do tempo de vida da gota como eletrodo, as técnicas de pulso e suas variantes são baseadas na aplicação de degraus de potencial, fixos ou

variáveis. Após a aplicação dos pulsos de potencial a corrente capacitiva se extingue mais rapidamente que a componente faradáica, sendo o sinal analítico mensurado ao final da aplicação.^{29,28,31,36}

Tal perturbação adicional, o pulso de potencial, assim como uma alteração sensível de temperatura e/ou pressão em sistemas homogêneos, representa uma alteração instantânea no sistema eletroquímico.

Degraus de potencial e/ou corrente fornecem informações adicionais, mas não decisivas sob o aspecto mecanístico, enquanto no primeiro caso as variações de potencial geram breve corrente de pico de natureza capacitiva. No segundo caso, uma parte da corrente aplicada (variável em função do tempo) é empregada para carregar a dupla camada. Aspectos como corrente e potencial de pico, altura e largura de pico, bem como largura a meia altura, podem

contribuir, mas não definir por si só, mecanismos de reação, visto serem aspectos tão vinculados aos processos de eletrodo quanto ao perfil e condições de pulso aplicadas.

Estes sistemas se apresentam, sob o enfoque analítico, como mais sensíveis, rápidos e melhores resolvidos em picos que as demais voltametrias anteriormente abordadas.^{29,28,31,36}

5.1. Voltametria de pulso diferencial

Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho. A Figura 6 mostra essa combinação.

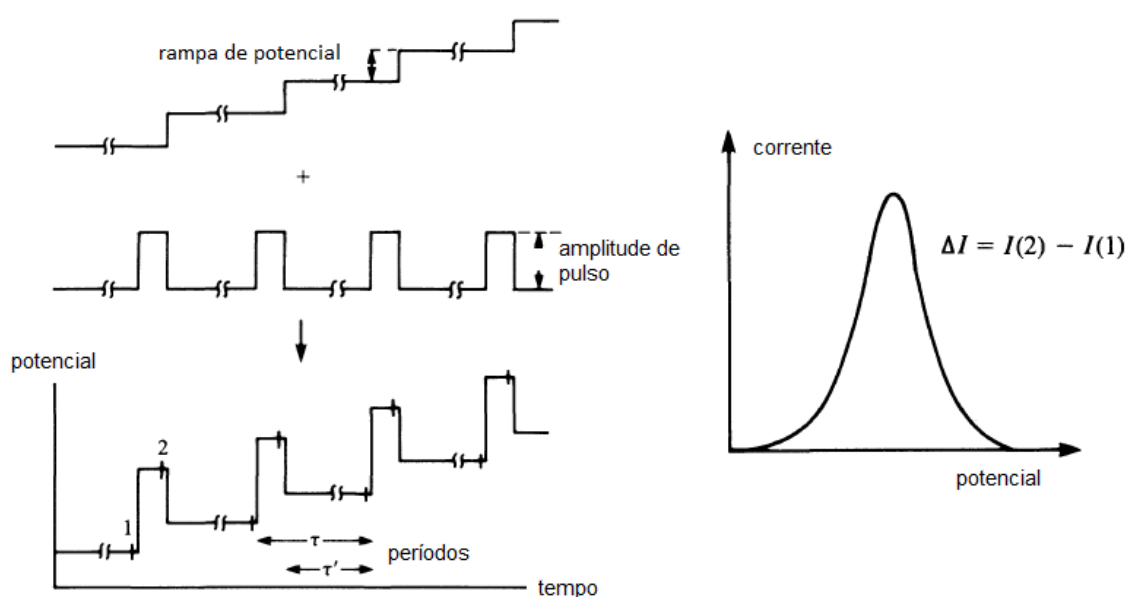


Figura 6. Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial

A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (S_1) e outra ao final do pulso (S_2). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença das correntes é plotada versus o potencial aplicado. O voltamograma resultante consiste de picos de corrente de

forma gaussiana, cuja área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito, de acordo com a seguinte equação:

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right)$$

Equação 28

Sendo:

i_p = corrente do pico (μA).

n = número de elétrons envolvido na reação redox.

F = constante de Faraday (coulombs).

A = área do eletrodo (cm^2).

t_m = tempo entre o segunda e a primeira leitura de corrente (s).

D = coeficiente de difusão (cm^2s^{-1}).

C = concentração do analito (mmol L^{-1}).

$\sigma = \exp(nF\Delta E / 2RT)$.

ΔE = amplitude do pulso.

O pico de potencial (E_p) pode também ser usado para identificar as espécies, uma vez que estes picos aparecem próximos ao potencial de meia-onda da correspondente análise polarográfica:

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E_{1/2}$$

Equação 29

O objetivo de se fazer duas medidas da corrente e trabalhar com a diferença entre elas é a correção da corrente capacitiva. À medida que se aplica o pulso, ocorre um acréscimo da contribuição da corrente capacitiva e da corrente faradáica, mas a corrente capacitiva diminui exponencialmente, enquanto que a corrente faradáica diminui linearmente, assim, escolhendo um tempo apropriado para se fazer a segunda leitura, faz-se a medida da corrente total a um valor de corrente onde a contribuição da corrente capacitiva (não faradáica) pode ser desconsiderada. Assim, desvinculando o valor da primeira leitura de corrente da segunda, obtém-se uma

minimização da contribuição da corrente de fundo.²⁸ Esta correção de correntes, possibilitada pelo modo de pulso diferencial, permite obter limites de detecção da ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

5.2. Voltametria de onda quadrada

Na voltametria de onda quadrada (do inglês, *square-wave*), uma onda quadrada simétrica de amplitude ΔE_p sobreposta a uma rampa de potencial na forma de escada (*staircase*) caracterizada pela amplitude ΔE_s , largura a e período τ é aplicada ao eletrodo de trabalho,³⁶ como representado na figura 7. A corrente é amostrada duas vezes, uma ao final do pulso direto, quando a direção do pulso é igual à direção da varredura, e outro ao final do pulso reverso (que ocorre no meio do “degrau” da onda *staircase*), onde a direção do pulso é contrária à direção da varredura. Assim como na voltametria de pulso diferencial, esta dupla amostragem da corrente garante uma minimização da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total medida.

O voltamograma resultante consiste da diferença entre estas duas correntes versus a rampa de potencial aplicado. Na figura 7 está também representado o pico de corrente resultante da voltametria de onda quadrada, onde o pico é caracterizado por um potencial $E_{1/2}$ e largura $W_{1/2}$.

A sensibilidade desta técnica é comparável com aquela proveniente da voltametria de pulso diferencial. A maior vantagem desta técnica é a velocidade de aquisição dos dados. Frequências de 1 a 100 ciclos de onda quadrada por segundo permitem o uso de velocidades de varredura de potenciais extremamente rápidas. Enquanto na voltametria de pulso diferencial a velocidade de varredura varia de 1 a 10 mV s^{-1} , na voltametria de onda quadrada esta velocidade varia de 100 a 1000 mV s^{-1} , isto diminui o tempo de análise de cerca de 3 a 5 minutos para alguns poucos segundos (3 a 10

s) sem haver perda da resolução dos picos.

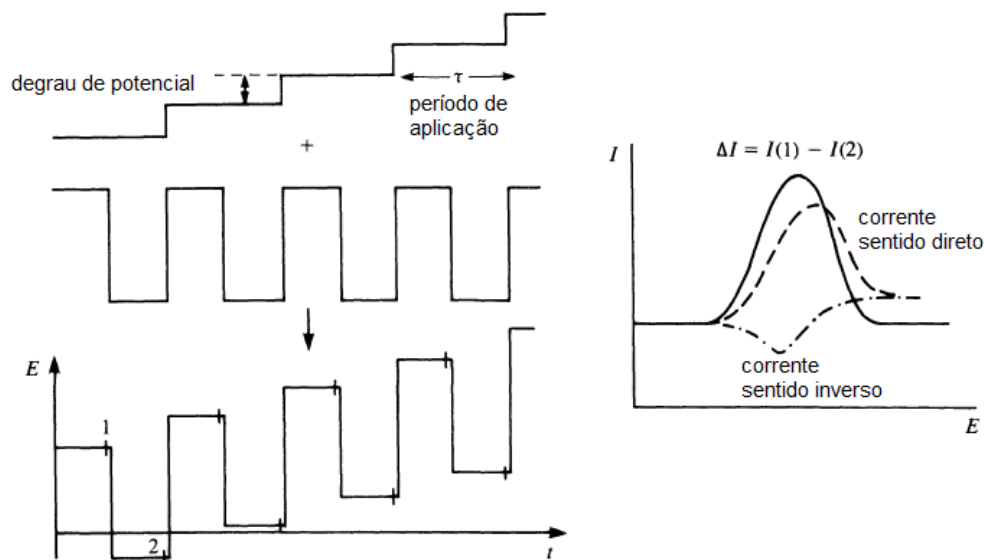


Figura 7. Representação esquemática da voltametria de onda quadrada

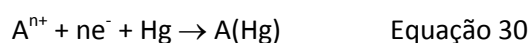
6. Voltametria de Redissolução

Na voltametria de redissolução, uma reação eletroquímica entre o analito (ou um complexo do analito) e o eletrodo de trabalho deve ocorrer antes da varredura e aquisição de sinal iniciar. Devido a essa reação, o analito pode ser pré-concentrado no eletrodo de trabalho. Como consequência, um aumento da magnitude da corrente medida é obtido, com diminuição significativa dos limites de detecção alcançados para estas espécies químicas.

Esta etapa normalmente ocorre sob aplicação de um potencial controlado durante um tempo determinado, e com condições hidrodinâmicas (transporte de massa) controlados e reprodutíveis.³⁸

Após esta etapa de pré-concentração, é feita uma varredura de potencial no qual o analito é redissolvido (do inglês, *stripping*) para a solução. A análise voltamétrica por redissolução possui duas variantes, a catódica e a anódica, a voltametria de redissolução

anódica (ASV, do inglês) é mais utilizada para a análise de íons metálicos através da deposição catódica.³⁹⁻⁴² Quando esta análise ocorre em eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM), a reação que ocorre entre o analito e o eletrodo é:



Em eletrodos sólidos, a reação que ocorre é:



Sendo A o analito.

Esse tipo de interação é mais comum para os íons metálicos, mas também ocorre no caso de algumas substâncias orgânicas (por exemplo, a adenina) que atingem o eletrodo de mercúrio por difusão e convecção (uma vez que nesta etapa ainda existe agitação da

solução). A concentração de analito no amalgama, C_{Hg} é regida pela lei de Faraday.

$$C_{Hg} = \frac{i_l t d}{n F V_{Hg}} \quad \text{Equação 32}$$

Sendo: i_l a corrente limite para a difusão de metal

$t d$ o tempo de deposição

V_{Hg} o volume do eletrodo de mercúrio

A quantidade de analito depositado representa uma pequena (porém reprodutível) fração do analito presente na solução.

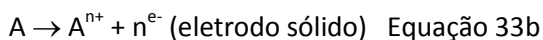
Terminada a etapa de deposição, a agitação da solução é encerrada para se terminar com o transporte de massa convectivo, e o potencial é então varrido anodicamente, de forma linear ou pulsada (pulso diferencial ou onda quadrada).

Os metais amalgamados durante esta varredura anódica são reoxidados, sendo redissolvidos do eletrodo para a solução, numa sequencia que respeita os seus potenciais padrões.

A reação que representa esta reação é:



ou



A corrente de pico depende de vários parâmetros das etapas de deposição e redissolução, assim como das características do analito e da geometria do eletrodo. Para o eletrodo de gota pendente de mercúrio, a expressão para a corrente de pico é:

$$i_d = 2,72 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_{Hg} \quad \text{Equação 34}$$

Sendo A um fator de frequência e D o coeficiente de difusão do analito no eletrólito suporte utilizado.

A voltametria de redissolução catódica (CSV) é utilizada para determinar uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos.⁴³⁻⁴⁷ Nesta voltametria, aplica-se um potencial relativamente positivo ao eletrodo de trabalho na presença do analito, e este irá reagir com o eletrodo, formando um sal insolúvel sobre o eletrodo. Esta reação pode ser representada da seguinte forma:



Sendo M o material eletródico, A o analito e MA o sal insolúvel formado na superfície do eletrodo.

A varredura se dá no sentido catódico (negativo), e o analito é redissolvido da seguinte forma:



Como esta técnica envolve a formação de um filme sob a superfície do eletrodo, é até mesmo comum que a curva de calibração perca a linearidade em concentrações altas, devido à saturação da superfície do eletrodo.

A figura 8 mostra uma representação gráfica das etapas da voltametria de redissolução (anódica e catódica) e uma comparação sobre a diferença que poderia ser observada nos voltamogramas obtidos.

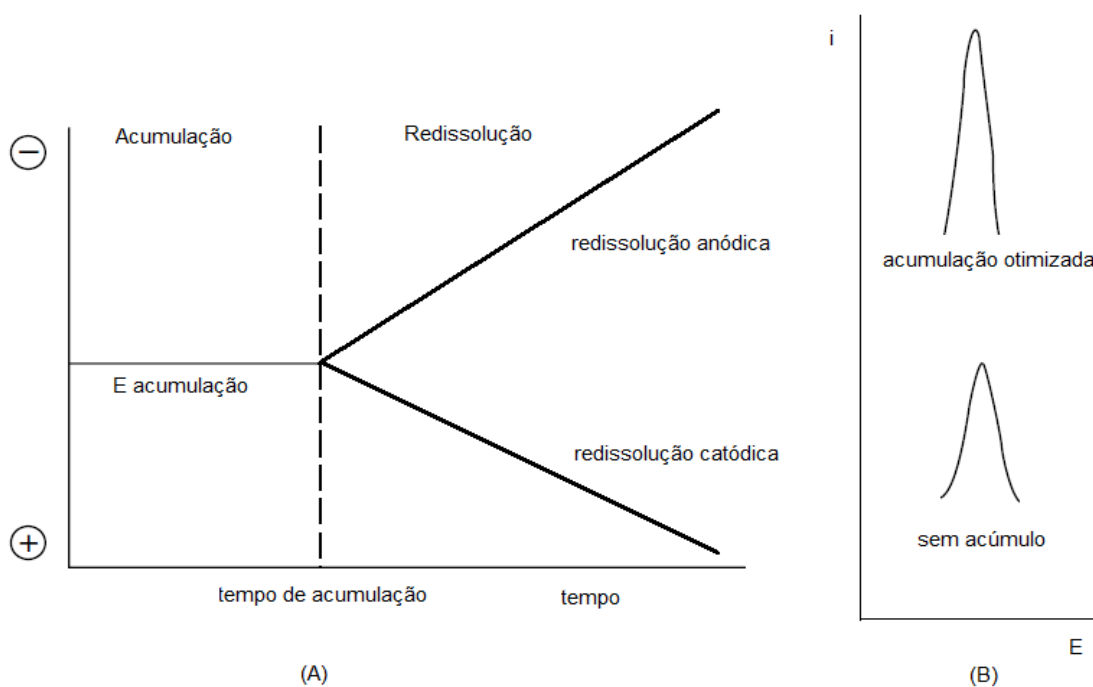


Figura 8. A) Voltametria de redissolução anódica B) Voltametria de redissolução catódica e C) voltamograma obtido

7. Voltametria Adsorviva de Redissolução (ADSV)

Uma possibilidade de se conseguir deposição do analito sobre o eletrodo de trabalho e um consequente ganho no limite de detecção da técnica, mesmo quando o analito não reage eletroliticamente com o material do eletrodo é utilizando a voltametria adsorviva de redissolução.

Esta técnica é baseada na capacidade que alguns compostos orgânicos e inorgânicos possuem de adsorverem na superfície do material eletrodico. Esta adsorção pode ocorrer espontaneamente na superfície de um eletrodo comum,⁴⁸⁻⁵⁰ ou pode-se fazer uso de um eletrodo quimicamente modificado para se conseguir tal adsorção. Essa modificação pode ser obtida não apenas por eletrodeposição, na qual filmes metálicos finos ou mesmo de óxidos são depositados, mas, sobretudo, em sistemas nos quais ligações com agentes de inter cruzamento como glutaraldeído⁵¹⁻⁵⁴ e epicloridrina⁵⁵⁻⁵⁷ são empregados a fim de fixar sobre a superfície dos eletrodos algum substrato de interesse.

Em ambos os casos, como a acumulação não é baseada em processos faradaicos, o analito se mantém ligado ao eletrodo por ligações covalentes, troca iônica e outras ligações eletrostáticas.

Como em todo processo de adsorção, a quantidade de analito acumulada na superfície do eletrodo é uma função de muitos fatores, como solvente, material do eletrodo, força iônica, pH, transporte de massa, potencial ou temperatura. O processo deve ser reprodutível e ocorrer sem passivação do eletrodo (cuidado este obviamente desnecessário quando o eletrodo de trabalho é uma gota de mercúrio).

Como este procedimento também envolve a formação de um filme sobre a superfície do mercúrio, também é comum a perda de linearidade em concentrações relativamente altas (em torno de 10^{-6} mol L⁻¹). Para remediar isto, usam-se menores tempos de acumulação, menores velocidades de agitação da solução ou mesmo diluição das soluções.

8. Conclusão

Vista pela maioria como um conjunto de técnicas complexas e de pouca aplicabilidade, a Eletroanálise, em especial no que se refere às técnicas amperométricas e voltamétricas vêm, gradativamente e, muitas vezes, de forma "anônima", conquistando espaço; desde detectores para cromatógrafos até sistemas domésticos para avaliação de índices de glicose em sangue para diabéticos, sensores e procedimentos eletroanalíticos vêm contribuindo direta e indiretamente para melhoria dos dados analíticos obtidos, e consequentemente, para diversos setores da sociedade. As inúmeras relações, diretas e indiretas, aqui apresentadas demonstram a ampla gama de informações inter-relacionáveis pelas técnicas eletroanalíticas, provendo o analista de informações físico-químicas, eletroquímicas e eletroanalíticas, desde aspectos fundamentais até respectivas aplicações; da indústria química, farmacêutica e alimentícia, passando pela cosmética e análises biomédicas e toxicológicas, várias são as áreas de penetração das técnicas e sensores eletroanalíticos, conforme apresentado nesta breve abordagem.

A despeito de tais aspectos, as técnicas voltamétricas continuam sendo negligenciadas e, frequentemente, apresentadas *en passant* aos alunos dos mais diversos cursos de Graduação em Química e áreas afins. Sendo, em geral, apresentadas nas disciplinas de Físico-química, tópicos básicos sobre eletrodinâmica acabam por se perder por ocasião de uma aplicação analítica, desta forma, no presente texto, os autores buscaram, de forma sucinta e direta, apresentar partes relevantes desta importante interface das ciências.

É interessante notar que, contrário à tal carência, o presente trabalho apresentou de forma sucinta um mercado em franco desenvolvimento, com equipamentos mais sofisticados, de eletrônica mais sensível e robusta, mais seguros e miniaturizados,

chegando a permitir análise em campo, uso de sondas para sensoriamento remoto, e, até mesmo, uso de nanossensores para aplicações *in vivo*. Neste contexto, e com tal perspectiva, o presente texto teve por objetivo corroborar para um melhor aprendizado e aproveitamento dos recursos já disponíveis, bem como possibilitar uma maior versatilidade e adequação dos sistemas já descritos a novos problemas analíticos.

Referências Bibliográficas

- ¹ Ticianelli, E. A.; Gonzales, E. R.; *Eletroquímica, Princípios e aplicações*, 2a.ed., Edusp: São Paulo, 2005.
- ² Bockris, O'M. J.; Reddy, A. K. N.; *Modern Electrochemistry*, 2a. ed., Plenum Press: New York, 1998.
- ³ de Oliveira, L. A. A.; Valle G. G.; Zanluqui, L. A. *Eclét. Quim.* **2001**, 26, 235. [CrossRef]
- ⁴ Bagotsky, V. S.; *Fundamentals of Electrochemistry*, 2a. ed., Wiley: Moscou, 2001. [CrossRef]
- ⁵ Fonseca, C. A.; Vaz, G. C. S.; Azevedo, J. P. A.; Semaan, F. S. *Microchem. J.* **2011**, 99, 186. [CrossRef]
- ⁶ Jain, R.; Gupta, V. K.; Jadon, N.; Radhapyari, K. *Anal. Biochem.* **2010**, 1, 79. [CrossRef]
- ⁷ Jain, R.; Vikas. *Colloids Surf., B* **2011**, 87, 423. [CrossRef]
- ⁸ Pacheco, W. F.; Farias, P. A. M.; Aucelio, R. Q. *Anal. Chim. Acta* **2005**, 549, 67. [CrossRef]
- ⁹ Bonifácio, V. G.; Marcolino-Jr., L. H.; Teixeira, M. F. S.; Fatibello-Filho, O. *Microchem. J.* **2004**, 78, 55. [CrossRef]
- ¹⁰ Cavalheiro, E. T. G.; Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O.; Fatibello-Filho, O. *Bioanal. Rev.* **2012**, 4, 31. [CrossRef]
- ¹¹ Perantoni, C. B.; Carbogim, L. G. S.; Semaan, F. S.; Matos, R. C.; Lowinsohn, D. *Electroanalysis* **2011**, 23, 2582. [CrossRef]

- ¹² Semaan, F. S.; Cavalheiro, E. T. G.; Brett, C. M. A. *Anal. Lett.* **2009**, *42*, 1119. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Semaan, F. S.; Pinto, E. M.; Cavalheiro, E. T. G.; Brett, C. M. A. *Electroanalysis* **2008**, *20*, 2287. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Alghamdi, A. H. *Arabian J. Chem.* **2010**, *3*, 1. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Medeiros, R. A.; Rocha-Filho, R. C.; Fatibello-Filho, O. *Food Chem.* **2010**, *123*, 886. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Pacheco, W. F.; Doyle, A.; Duarte, D. R. A.; Ferraz, C. S.; Farias, P. A. M.; Aucelio, R. Q. *Food Anal. Method.* **2010**, *3*, 205. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Silva, M. L. S.; Garcia, M. B. P.; Lima, J. L. F. C.; Barrado, E. *Talanta* **2007**, *72*, 282. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Ni, Y. N.; Rong, Y. W.; Kokot, S. *Chinese Chem. Lett.* **2008**, *19*, 1491. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Bruland, K. W.; Rue, E. L.; Donat, J. R.; Skrabal, S. A.; Moffett, J. W. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *405*, 99. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Locatelli, C. *Talanta* **2011**, *85*, 546. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Luther III, G. W.; Glazer, B. T.; Shufen, M.; Trouwborst, R. E.; Moore, T. S.; Metzger, E.; Kraiya, C.; Waite, T. J.; Druschel, G.; Sundby, B.; Taillefert, M.; Nuzzio, D. B.; Shank M., T.; Lewis, B. L.; Brendel, P. J. *Marine Chem.* **2008**, *108*, 221. [[CrossRef](#)]
- ²² Piech, R.; Baś, B.; Kubiak, W. W.; Paczosa-Bator, B. *Fuel* **2012**, *97*, 876. [[CrossRef](#)]
- ²³ Cardoso, C. E.; Pacheco, W. F.; Sarubi, R.; Ribeiro, M. L. N.; Farias, P. A. M.; Aucélio, R. Q. *Anal. Sci.* **2007**, *23*, 1065. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Trindade, M. A. G.; Ferreira, V. S.; Gonçalves, M. A.; Zanoni, M. V. B. *Dyes Pigments* **2007**, *74*, 566. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Serafim, D. M.; Stradiotto, N. R. *Fuel* **2008**, *87*, 1007. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Miguel, E. M.; da Cunha, A. L. M. C.; Pacheco, W. F.; Farias, P. A. M.; Aucélio, R. Q. *Electroanalysis* **2010**, *22*, 1505. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Trindade, J. M.; Martiniano, L. C.; Gonçalves, V. R. A.; Souza, A. G.; Marques, A. L. B.; Baugis, G. L.; Fonseca, T. C. O.; Song, C.; Zhang, J.; Marques, E. P. *Fuel* **2012**, *91*, 26. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Wang, J.; *Analytical Electrochemistry*, 2a. ed., Wiley-VCH: New Jersey, 2000.
- ²⁹ Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O.; *Electroanalysis*, 1a. ed., Oxford University Press: , 1998.
- ³⁰ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de análise instrumental*, 5a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
- ³¹ Agostinho, S. M. L.; Villamil, R. F. V.; Agostinho Neto, A.; Aranha, H. *Quim. Nova* **2004**, *27*, 813. [[CrossRef](#)]
- ³² Aleixo, L. M.; *Voltametria: Conceitos e técnicas*, Wiley: Chemkey.
- ³³ Plambeck, J. A.; *Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications*, John Wiley & Sons: New York, 1982.
- ³⁴ Bard, A. J.; *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley: John Wiley & Sons, 2001.
- ³⁵ Barek, J.; Fogg, A. G.; Muck, A.; Zima, J. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2001**, *31*, 291. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Scholz, F.; *Electroanalytical methods, Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications*, Springer-Verlag: Berlin, 2010.
- ³⁷ Vassos, B. H.; Ewing, G. W.; *Electroanalytical chemistry*, John Wiley & Sons: Las Vegas, 1983.
- ³⁸ EG&G Princeton Applied Research. *Operation and Service Manual, model 384B polarographic analyser.* [[Link](#)]
- ³⁹ Wang, J.; *Stripping Analysis*, VCH Publishers: New York, 1985.
- ⁴⁰ Wu, Y.; Bing, N. L.; Luo, H. Q. *Sensors Actuat. B-Chem.* **2008**, *133*, 677. [[CrossRef](#)]

- ⁴¹ Chen, L.; Su, Z.; He, X.; Liu, Y.; Qin, C.; Zhou, Y.; Li, Z.; Wang, L.; Xie, Q.; Yao, S. *Electrochem. Commun.* **2012**, *15*, 34. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Li, B. L.; Wu, Z. L.; Xiong, C. H.; Luo, H. Q.; Li, N. B. *Talanta* **2012**, *88*, 707. [[PubMed](#)]
- ⁴³ da Silva, J. G.; Silva, M. R. L.; de Oliveira, A. C.; SouzaDe, J. R.; Vaz, C. M .P.; de Castro, C. S. P. *J. Food Compos. Anal.* **2012**, *25*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Santos-Echeandía, J. *Talanta* **2011**, *85*, 506. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Sopha, H.; Jovanovski, V.; Hocevar, S. B.; Ogorevc, B. *Electrochem. Commun.* **2012**, *20*, 23. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Gibbon-Walsh, K.; Salaün, P.; van den Berg, C. M. G. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *662*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Ghoneim, E. M. *Talanta* **2010**, *82*, 646. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Garay, F. J. *Electroanal. Chem.* **2001**, *505*, 100. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Vire, J. C.; Kauffmann, J. M.; Patriarche, G. *J. J. Pharm. Biomed. Anal.* **1989**, *7*, 1323. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Ashournia, M.; Aliakbar, A. *J. Hazardous Mat.* **2010**, *174*, 788. [[CrossRef](#)]
- ⁵¹ Moyo, M.; Okonkwo, J. O.; Agyei, N. M. *Sensors* **2012**, *12*, 923. [[CrossRef](#)]
- ⁵² Curulli, A.; Dragulescu, S.; Cremisini, C.; Palleschi, G. *Electroanalysis* **2001**, *13*, 236. [[CrossRef](#)]
- ⁵³ Iwuoha, E. I.; Smyth, M. R.; Lyons E. G. M. *Biosens. Bioelectron.* **1997**, *12*, 53. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁴ Gooding, J. J.; Hibbert, D. B. *Trends Anal. Chem.* **1999**, *18*, 525. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁵ Paździoch, W.M.; Mllchert, E. *Przem. Chem.* **2008**, *87*, 270.
- ⁵⁶ Huang, Z.; Zou, Y.; Yuan, F.; Li, W.; Pu, X. *Adv. Mat. Res.* **2012**, *399-401*, 1363. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁷ Bai, X.; Ye, Z.-f.; Li, Y.-f.; Zhou, L.-c.; Yang, L.-q. *Proc. Biochem.* **2010**, *45*, 60. [[CrossRef](#)]