

Voltametria Cíclica: Fundamentos Básicos e Aplicações

Prof. Alzir Azevedo Batista
Universidade Federal de São Carlos - Brasil

Introdução

- A técnica de voltametria cíclica é mais própria para fins qualitativos (para fins quantitativos outras técnicas, p.e. Voltametria de Pulso Diferencial, são mais eficazes)
- Exemplo de aplicações:
- Avaliação de potenciais redox de espécies em solução
- Detecção de intermediários
- Detecção da existência de reações acopladas a processos eletroquímicos

A voltametria cíclica compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações sobre a concentração do analito são derivadas a partir das medidas de corrente em função do potencial aplicado sob condições de completa polarização do eletrodo de trabalho, através do uso de microeletrodos.

Instrumentação necessária:

- potenciostato com gerador de programa de potencial;
- computador para registrar os gráficos de corrente em função do potencial
- célula convencional de três eletrodos e uma solução contendo o analito e eletrólito suporte.

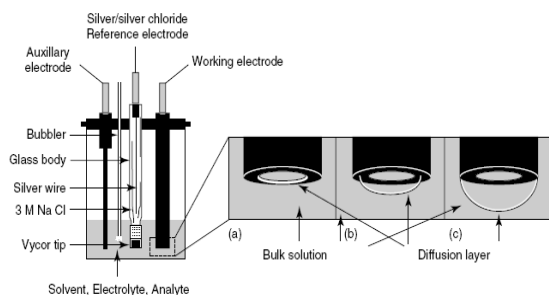
A voltametria cíclica é uma modificação da técnica de varredura rápida em que se inverte a direção de varredura, segundo a redução de interesse. Para conseguir isso se aplica uma voltagem chamada onda triangular a célula eletrolítica.

EQUIPAMENTO: POTENCIOSTATO; • PROGRAMADOR DE ONDAS



Célula Eletroquímica

Uma célula eletroquímica é tipicamente composta por um eletrodo de trabalho, por um de referência e por um auxiliar



Célula Eletroquímica



As reações eletroquímicas ocorrem nos orbitais HOMO e HUMO

- O orbital de maior energia ocupado (HOMO) é particularmente importante quando uma oxidação está envolvida
- O orbital de maior energia desocupado (LUMO) é particularmente importante quando uma redução está envolvida

ELETRODO DE TRABALHO

O eletrodo de trabalho é o eletrodo em cuja superfície ocorre as reações envolvendo o analito

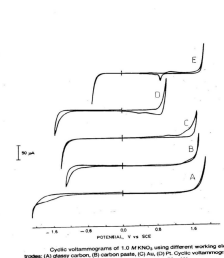
Esses eletrodos são tipicamente compostos por um material inerte a reação redox

*carbono, platina, ouro, mercúrio
Interface polarizável

Elevada condução elétrica

Elevado grau de pureza

Reprodutibilidade da superfície



Eletrodo de referência

- Um eletrodo de referência é utilizado para sustentar um potencial constante na célula eletroquímica
- Os principais tipos de materiais utilizados como eletrodo de referência são
 - Hidrogênio
(Pt)/H₂, H⁺
 - Calomelano
Hg/Hg₂Cl₂, KCl (1M)
 - Prata/Cloreto de prata
Ag/AgCl, KCl (0,1M)

Eletrodos de referências mais comuns, suas reações redox correspondentes e seus potenciais de reação relativo ao eletrodo normal de hidrogênio

Electrode	Reaction	Potential (vs. NHE) ^(a)	References
NHE	(Pt)/H ₂ , H ⁺	0	
SCE ^(b)	Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (sat.)	0.2412	1
NCE ^(c)	Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (1 M)	0.2801	1
SSCE ^(d)	Hg/Hg ₂ Cl ₂ , NaCl (sat.)	0.2360	1
Silver/silver chloride	Ag/AgCl, KCl (0.1 M)	0.2881	23
	Ag/AgCl, KCl (sat.)	0.197	1
	Ag/AgCl, NaCl (3 M)	0.286	24
Silver/silver nitrate	Ag/AgCl, NaCl (sat.)	0.194	23
	Ag/AgNO ₃ (0.01 M in CH ₃ CN)	0.54	23
Mercury/mercury oxide	Hg/HgO, NaOH (0.1 M)	0.165	23
	Hg/HgO, NaOH (1 M)	0.14	23
Mercury/mercury sulfate	Hg/Hg ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ (0.5 M)	0.68	1
	Hg/Hg ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ (sat.)	0.64	1

^(a)NHE, Normal hydrogen electrode.

^(b)SCE, Saturated calomel electrode.

^(c)NCE, Normal calomel electrode.

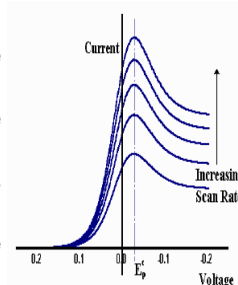
^(d)SSCE, Sodium saturated calomel electrode.

Eletrodo auxiliar

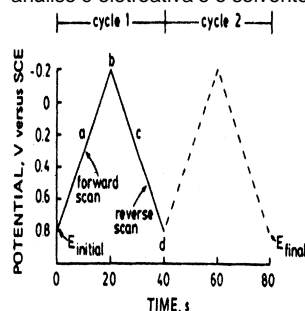
- O eletrodo auxiliar é utilizado para completar o circuito eletroquímico, que permite o fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o de referência, dessa forma é possível uma medida mais exata do potencial entre esses eletrodos
- Enquanto a reação redox do analito ocorre no eletrodo de trabalho, a contra reação, tipicamente a reação redox do solvente, ocorre no eletrodo auxiliar

VOLTAMETRIA LINEAR

- As características de um voltamograma linear dependem de vários fatores:
- Velocidade da reação de transferência eletrônica.
- Reatividade química das espécies em solução.
- Velocidade de varredura de potencial



A figura mostra o padrão típico da excitação do sinal para a técnica de voltametria cíclica. A faixa de variação do potencial aplicado deve ser aquela onde a espécie em análise é eletroativa e o solvente é estável.

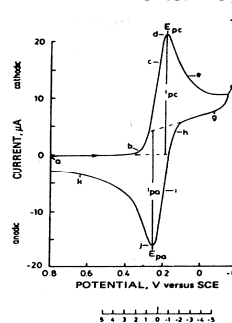


Dependendo do analito pode-se fazer apenas um ciclo ou múltiplos ciclos. Um voltamograma cíclico é obtido pela medida de corrente sobre o eletrodo de trabalho (E.T.) durante a variação de potencial (gráfico de corrente em função do potencial). A corrente pode ser considerada responsável pelo sinal de excitação do potencial

FORMAS DE VARIAÇÃO DE POTENCIAIS

- Variação linear do potencial no tempo, com inversões periódicas
- Um ou mais ciclos possíveis de serem efetuados
- Velocidades de varredura variáveis

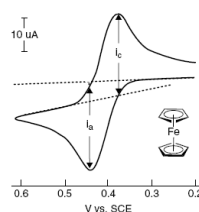
Parâmetros importantes extraídos do voltamograma cíclico:



potencial de pico catódico (E_{pc}); potencial de pico anódico (E_{pa}); corrente de pico catódico (i_{pc}); corrente de pico anódico (i_{pa}). A corrente de pico para sistemas reversíveis é descrita pela equação de Randles-Sevcik:

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

Voltamograma cíclico para o ferroceno [$Fe(Cp)_2$] medido em CH_3CN com $0,1 M Bu_4NPF_6$ versus SCE



Corrente do pico anódico (i_{pa})
Corrente do pico catódico (i_{pc})

Equação de Randles-Svecik

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

- i_p = corrente de pico;
- A = área do eletrodo, cm^2 ;
- D = coeficiente de difusão, cm^2/s ;
- C = concentração, $mol.cm^{-3}$;
- v = velocidade de variação, V/s ;
- n = número de elétrons adicionados ou removidos por íon ou por molécula.

Reações reversíveis

- $i_p \propto v^{1/2}$
- E_{pa} e E_{pc} não dependem da velocidade de varredura
- $i_{pa}/i_{pc} = 1$

Equação de Randles-Svecik

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

25 °C

i_p - corrente pico (A)

n - nº de eletrons trocados no processo

A - área do eletrodo (cm²)

D - coeficiente de difusão (cm²/s)

C - concentração (mol/cm³)

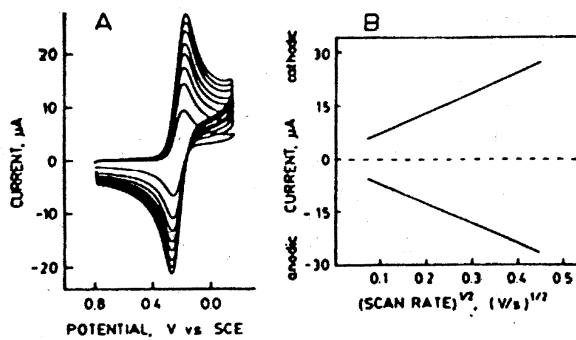
v - velocidade de varredura (V/s)

Processos reversíveis

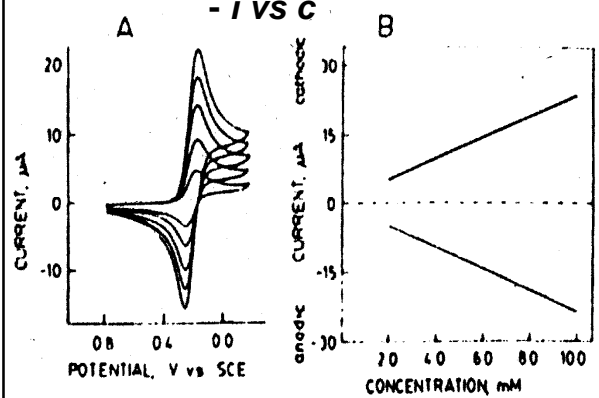
- Se ΔE aumentar com o aumento da velocidade de varredura a reação é **quasi-reversível**
- Quando ΔE é muito elevado (constante de transferência eletrônica padrão igual ou inferior a $2 \times 10^{-5} v^{1/2}$) as reações dizem-se **irreversíveis**
- **irreversíveis**

Coeficiente de difusão

- i vs v



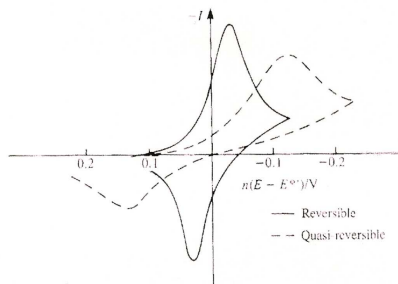
- i vs C



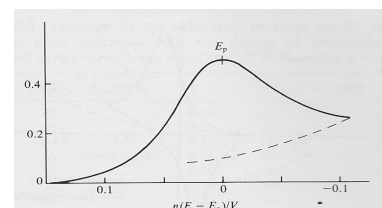
PROCESSOS REVERSÍVEIS E QUASE-REVERSÍVEIS

*Linha cheia: voltamograma reversível

*Linha pontilhada: voltamograma quasi-reversível



Voltamograma cíclico irreversível



Cálculo de $E_{1/2}$ e n

- O potencial de meia-onda está aproximadamente relacionado com o potencial padrão para a semi-reação

$$E^{\circ'} = (E_{pa} + E_{pc})/2$$

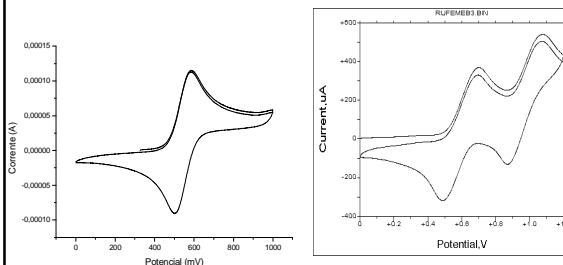
- Para uma reação reversível:
- $E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa})/2$ (ou 85,17% da corrente de pico)
- $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc}) \approx (0,059)/n$ V

onde n é o número de elétrons envolvido na semi-reação

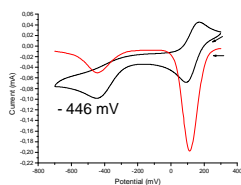
- Para uma reação quasi-reversível

$$\Delta E_p > |E_{pa} - E_{pc}| > 0,059/n$$

VC: $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Mebipy})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dppf})(\text{Mebipy})]$ em CH_2Cl_2 , PTBA 0,1 mol L⁻¹ e velocidade de varredura de 500 mV s⁻¹.

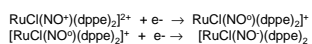


Processo Sucessivo, Reversível e Quasi-reversível no $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)_2$



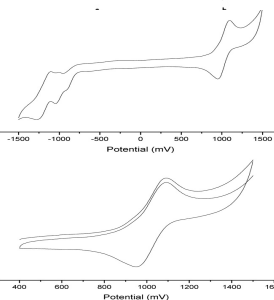
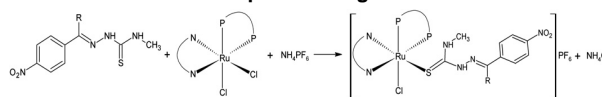
- O VC do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)_2$ apresenta um processo catódico em 94 mV e um processo anódico em 160 mV. $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2 = 127$ mV vs Ag/AgCl.

VC do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)_2$, 1.0 x 10⁻³M em CH₃CN (0,1 M TBAP, eletrodo de trabalho Pt vs Ag/AgCl).



- $\Delta E = 66$ mV ($\Delta E = E_{pc} - E_{pa} = 60-75$ mV para processos reversíveis em solventes orgânicos)

Eletroquímica como sonda na atividade biológica de complexos inorgânicos

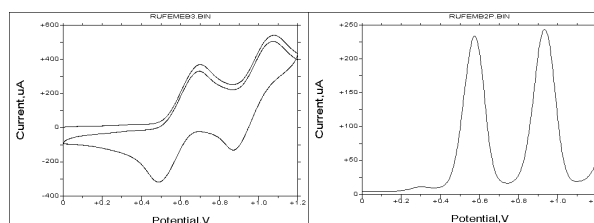


In the present work the quasi-reversible process between -0.93 and -1.02 V has been attributed to the formation of the Ar-NO₂• radical. Interestingly, complexes (1-6) have adequate NO₂-reduction potential to act against *T. cruzi* via a redox cycling process. European Journal of Medicinal Chemistry 45 (2010) 2847e2853

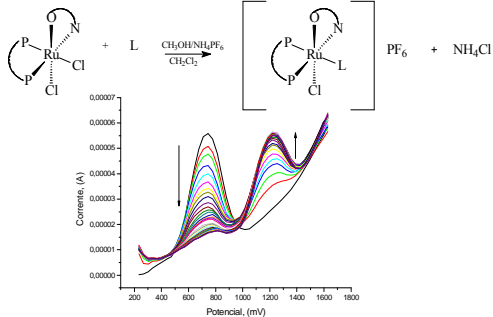
VOLTAMETRIA DE PULSOS

- Esta técnica foi desenvolvida com o objetivo de aumentar a sensibilidade tendo em vista aplicações analíticas.
- A corrente é medida no fim do pulso porque a corrente capacitiva extingue-se mais rapidamente do que a corrente faradaica.

Voltamograma Cíclico e Voltamograma de Pulso Diferencial do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{Mebipy})(\text{dppf})]$ em CH_2Cl_2 , PTBA 0,1 mol L⁻¹

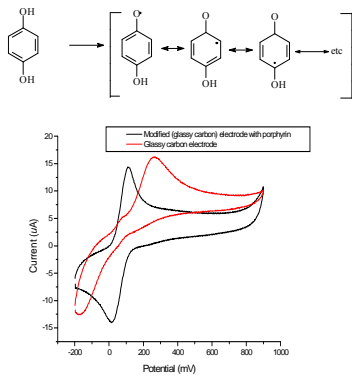


Voltametria de pulso diferencial para a reação de substituição do cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(Cl-bipy)] pelo ligante 4-picolina, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração 1/10 complexo/ligante.

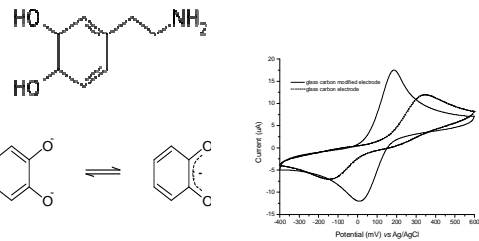


Eletrodos Modificados

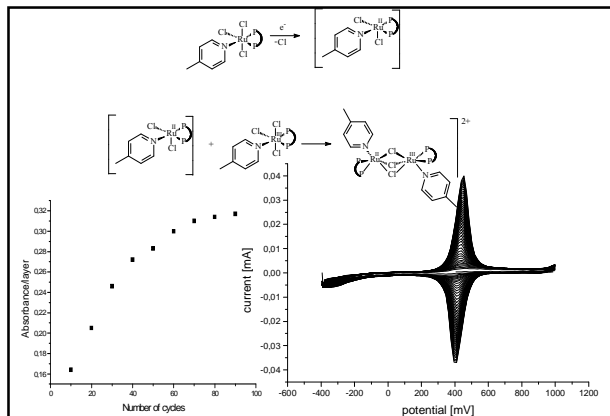
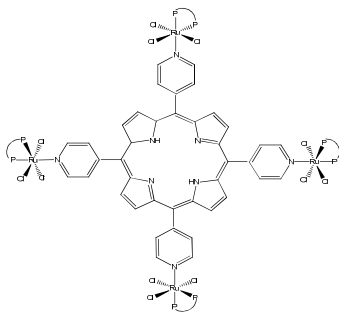
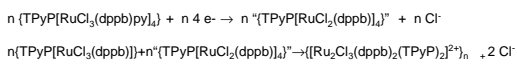
Eletrodo modificado, para detecção de hidroquinona

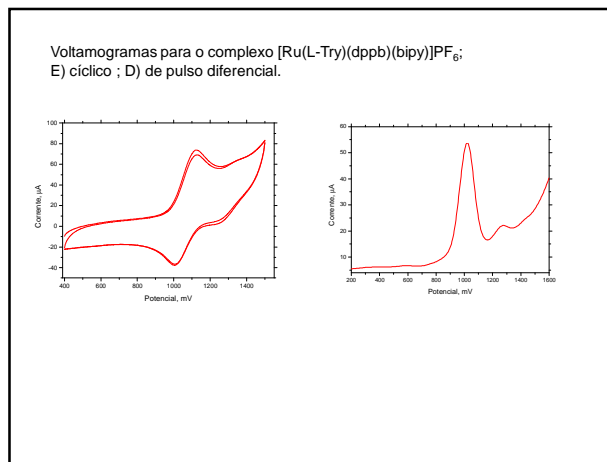
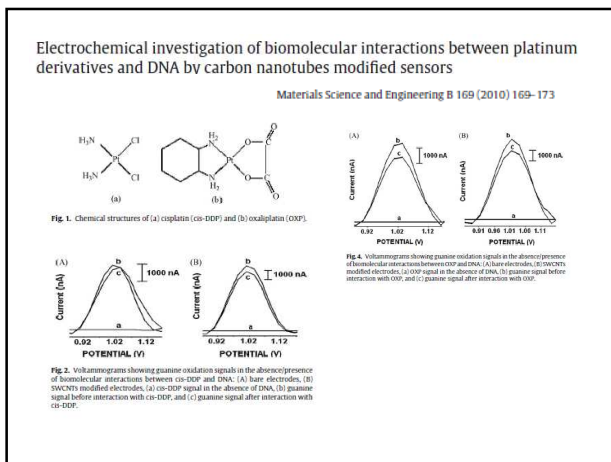
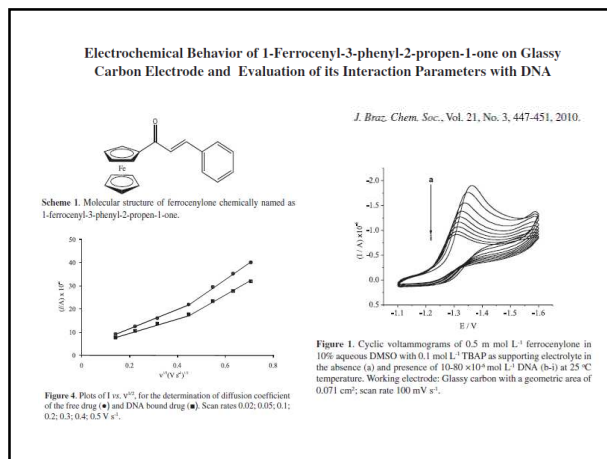
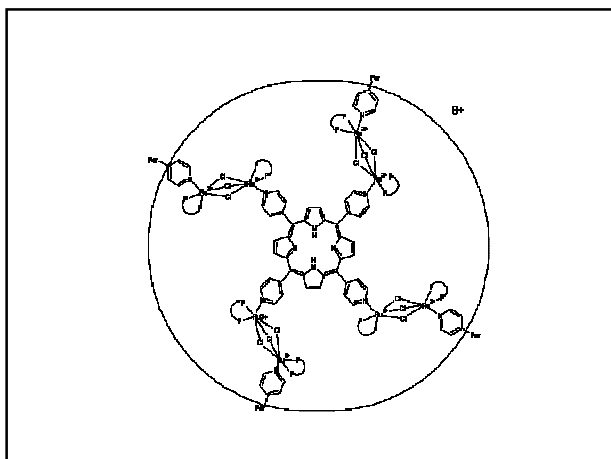


Voltamograma Cíclico do {CoTPyP[RuCl₃(dppb)]₄} em eletrodo de pasta de carbono, usando a dopamina como substrato (NaTFA 0.1 mol.L⁻¹ pH = 4,5. Scan: 50 mV/s



Formação do Filme na Superfície do Eletrodo





Considerações práticas

- Pureza dos solventes
Água é um impureza comum em muitos solventes, pois ela pode sofrer redução ou oxidação dentro da janela de potencial desejada

$$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad E^\circ = 1,23V$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + OH^-_{(aq)} \quad E^\circ = -0,83V$$

Uma possível alternativa para esse problema é a remoção do oxigênio da solução

SOLVENTES

- Acetonitrila e diclorometano são bons solvente para aumentar a janela de potencial para a região anódica
- N,N-dimetilformamida (DMF) e dimetil sulfoxo (DMSO) são bons para aumentar a janela de potencial para a região catódica

Tabela 2: Janela de potencial e eletrólito suporte para alguns dos solventes mais utilizados

Solvent	Supporting electrolyte ^a	Potential window ^{b/c}
Acetone	[NEt ₄][ClO ₄], [NBu ₄][PF ₆], NaClO ₄	-2.1 to +1.4 ^b
Acetonitrile	[NEt ₄][ClO ₄], [NBu ₄][PF ₆], LiClO ₄	-2.0 to +2.0 ^b
Dichloromethane	[NBu ₄][PF ₆], [NBu ₄][ClO ₄], [NBu ₄][halide]	-2.0 to +1.7 ^b
Dimethylformamide	[NEt ₄][ClO ₄], [NBu ₄][PF ₆], LiCl, NaClO ₄	-2.8 to +1.5 ^b
Dimethylsulfoxide	[NEt ₄][ClO ₄], [NBu ₄][PF ₆]	-2.3 to +1.0 ^b
Tetrahydrofuran	[NBu ₄][PF ₆], LiClO ₄ , NaClO ₄	-2.4 to +1.3 ^b
Water	NaClO ₄ , KNO ₃	~-0.8 to +1.2 ^b

^aPotential for platinum working electrode with [NBu₄][PF₆] as supporting electrolyte.
^bpH dependent.²¹

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- Brett, Christopher M. A.; Brett, Ana Maria O., *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford, 1993.