



Voltametria: Conceitos e Técnicas

Luiz Manoel Aleixo (*in memoriam*)

dandrade@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações do Artigo

Histórico do Artigo
Criado em Março de 2003

Palavras-Chaves

Polarografia
Voltametria
Redissolução anódica
Redissolução catódica
Voltametria adsortiva
Efeitos da matriz
Validação de métodos

Resumo

Nesse texto serão introduzidos os principais métodos voltamétricos de análise, abordando-se desde seus aspectos básicos até aplicações em análise de traços. Serão apresentadas as técnicas voltamétricas (polarográficas) de corrente contínua (DC, do inglês direct current), corrente contínua amostrada (DC sampled), pulso normal (NP, do inglês normal pulse), pulso diferencial (differential pulse) e onda quadrada. Na utilização da voltametria em análise de traços serão discutidos os métodos de voltametria de redissolução anódica/catódica e de voltametria adsortiva por redissolução. Também serão tratados aspectos relacionados ao efeito da matriz e validação de métodos.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

Introdução

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles um microeletrodo (o eletrodo de trabalho) e o outro um eletrodo de superfície relativamente grande (usualmente um eletrodo de referência). O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma.

Como a área dos dois eletrodos é diferente, o microeletrodo se polarizará, isto é, assumirá o potencial aplicado a ele. O eletrodo de referência, por possuir uma área grande,

não se polarizará, mantendo o seu potencial constante. O microeletrodo é comumente feito de um material inerte, como ouro, platina, carbono, mercúrio. Quando o microeletrodo é constituído de um eletrodo gotejante de mercúrio, a técnica é chamada de polarografia.

Os primeiros estudos voltamétricos foram feitos por Heyrovsky e Kuceras em 1922 usando um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado. Portanto, a primeira técnica voltamétrica desenvolvida foi a polarografia. A curva corrente vs. voltagem obtida nesse caso é chamada de polarograma. A figura a seguir mostra um polarograma típico obtido para uma solução de Cd(II) em HCl 1 mol L⁻¹.

Para um melhor entendimento, o polarograma mostrado na Figura 1 pode ser dividido em cinco partes:

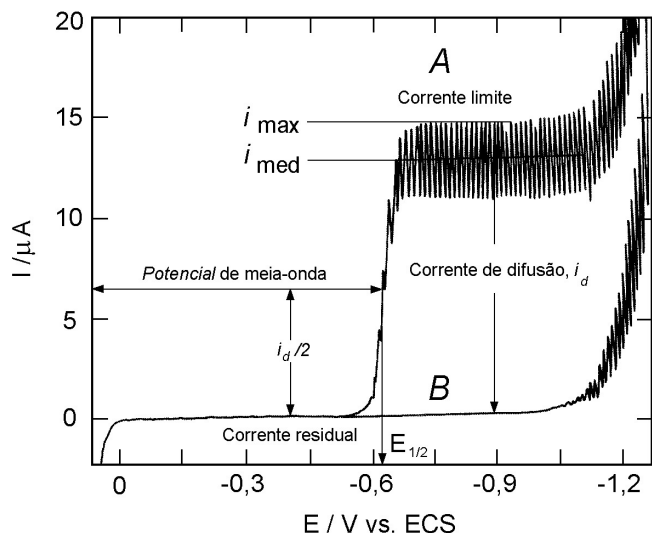


Figura 1. Polarogramas de corrente contínua (DC - do inglês, direct current) típicos: (A) Polarograma de uma solução $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} em $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. (B) Polarograma de uma solução de $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

1. Região onde o potencial é positivo ($E > 0$): surge uma corrente anódica devido a oxidação do mercúrio do próprio eletrodo de trabalho:



portanto, nessa região a polarografia não pode ser usada.

2. Região entre 0 V e -0,5 V ($0 \text{ V} < E < -0,5\text{V}$): nessa parte do polarograma observa-se apenas a chamada corrente residual, que é decorrente de redução/oxidação de impurezas presentes no eletrólito de suporte ($\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$).

3. Parte do polarograma onde $E = -0,6 \text{ V}$: Neste potencial ocorre um aumento brusco da corrente em função da redução do cádmio junto à superfície do eletrodo gotejante de mercúrio



4. Região de $-0,7 \text{ V} < E < -1\text{V}$: Nessa parte do polarograma a corrente atinge um valor limite e por isso é chamada de corrente limite e é independente do potencial aplicado. Nesse intervalo de potencial o Cd^{2+} é reduzido tão rapidamente quanto chega na superfície do eletrodo, através de um processo de transporte por difusão de seus íons do interior da solução até à superfície do eletrodo. Como a solução é mantida sem agitação, o transporte de massa da espécie eletroativa (Cd^{2+}) não envolverá convecção. Como a solução também possui um eletrólito de suporte ($\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$), o transporte de massa da espécie eletroativa não envolverá migração, o que produziria uma

corrente de migração devido à movimentação de espécies carregadas sob efeito de um campo elétrico. Tendo $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, a corrente de migração será praticamente devido ao HCl . Assim, este transporte do Cd^{2+} do seio da solução junto à superfície do eletrodo será governado apenas por um processo difusional. Nessa condição, a corrente resultante é chamada de corrente de difusão. Como pode ser visto na Figura 1, essa corrente é obtida pela diferença entre a corrente residual e a corrente limite, e é representada por i_d .

A relação entre a corrente de difusão (que é uma corrente do tipo faradaica, isto é, uma corrente produzida por uma reação eletrodica) e a concentração da espécie eletroativa em solução é dada pela

$$i_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad (1)$$

equação de Ilkovic:

onde:

i_d = corrente de difusão (μA)

n = quantidade de matéria (antigamente conhecido como “número de moles”) de elétrons por mol de substância

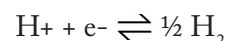
m = velocidade da vazão de mercúrio através do capilar de vidro (mg/s)

t = tempo de gota (s)

C = concentração em mmol L^{-1}

Além da difusão, como comentado acima, mais dois processos de transferência de massa entre a solução e a superfície do eletrodo podem ocorrer. Um desses processos é a migração de partículas carregadas em um campo elétrico. O outro é a convecção, um processo mecânico, que ocorre devido à movimentação da solução (usando-se um agitador magnético e uma barra magnética, por exemplo). O processo de migração em um campo elétrico é minimizado pela adição de um eletrólito inerte (eletrólito de suporte) à solução em uma concentração pelo menos 100 vezes maior do que a substância eletroativa ($\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, neste caso). O processo de convecção é eliminado mantendo-se a solução em repouso, sem agitação. Assim, apenas o processo de difusão será responsável pelo transporte de massa, e a corrente medida, i_d , pode ser efetivamente expressa como corrente de difusão.

5. Região do polarograma onde $E < -1,0 \text{ V}$: A corrente aumenta em função do potencial devido à redução de H_3O^+ (simplicadamente, H^+) do eletrólito de suporte:



Nessa região a polarografia também não pode ser usada,

pois a corrente devido ao eletrólito de suporte (íons H^+ , neste exemplo) sobrepor-se-á à corrente de difusão produzida pela espécie eletroativa de interesse (analito).

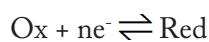
O potencial no polarograma correspondente à meia altura da onda polarográfica (no ponto onde $i = i_d/2$), cujo valor está ao redor de $-0,6 V$ conforme pode ser visto no exemplo da Figura 1, é chamado de potencial de meia-onda, representado por $E_{1/2}$. O potencial de meia onda é característico da substância eletroativa e reflete a facilidade de redução ou oxidação da substância em um dado eletrólito. O valor de $E_{1/2}$, desse modo, serve para identificar a espécie eletroativa, ou seja, para fazer a análise qualitativa de espécies presentes em uma dada amostra.

Do ponto de vista de análise quantitativa a informação importante do polarograma é o fornecimento do valor da corrente de difusão, i_d . A corrente de difusão é relacionada à concentração da substância eletroativa pela equação de Ilkovic, conforme discutido acima no item 4, equação 1. A equação 1 pode ser simplificada para:

$$i_d = kC \quad (2)$$

onde k envolve os termos $(607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/2})$ da equação 1, uma vez que eles permanecem constantes em um dado eletrólito de suporte, para um mesmo capilar, uma mesma temperatura, e uma mesma pressão de Hg sobre o capilar. A equação 2 é chamada de equação simplificada de Ilkovic que, por ser mais conveniente do que a equação 1, é preferencialmente usada para fins analíticos.

Quanto ao potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, trata-se de um parâmetro oriundo da equação de Nernst aplicada à polarografia. Esta equação considera que a reação eletroquímica junto à superfície do eletrodo gotejante de mercúrio é reversível. De um modo geral, a reação é representada por:



A equação de Nernst para esta reação no sentido da redução (onda polarográfica catódica), a 25°C, adquire a forma

$$E = E^0 + (0,0592n)\log\left(\frac{[Ox]_i}{[Red]_i}\right) \quad (3)$$

onde :

E = potencial devido à relação de concentrações na interface eletrodo/solução das formas oxidada e reduzida da espécie eletroativa ($[Ox]_i/[Red]_i$),
 E^0 = potencial padrão do sistema de óxido redução

constituído pelas formas oxidada e reduzida da espécie eletroativa,

$[Ox]_i$ = concentração da forma oxidada da espécie eletroativa junto à interface eletrodo-solução e

$[Red]_i$ = concentração da forma reduzida da espécie eletroativa junto à interface eletrodo-solução.

A partir desta consideração inicial, e das considerações sobre a relação entre as correntes e concentrações das formas oxidada e reduzida da espécie eletroativa, expressas pela equação de Ilkovic (equação 2) tem-se:

$$i = K([Ox] - [Ox]_i) \quad (4)$$

onde:

i = corrente em qualquer ponto da onda polarográfica,

$[Ox]$ = concentração da forma oxidada da espécie eletroativa no seio da solução e

K = constante da equação de Ilkovic para a forma oxidada da espécie eletroativa.

No platô da onda polarográfica, $[Ox]_i$, a concentração da forma oxidada da espécie eletroativa na interface do eletrodo, torna-se praticamente zero, pois toda partícula da espécie eletroativa que chegar junto à superfície do eletrodo (governada por difusão, como é o caso da polarografia/voltametria) será reduzida, e a corrente será igual à corrente de difusão. A equação (4) se torna:

$$i = K[Ox] = i_d \quad (5)$$

onde i_d é a corrente de difusão. Combinando-se as equações (4) e (5) chega-se a:

$$[Ox]_i = (i_d - i)/K \quad (6)$$

Se a forma reduzida $[Red]$ da espécie eletroativa for solúvel em água e esta forma não estiver presente originalmente junto com a forma oxidada, ela se difundirá da superfície do eletrodo para o corpo da solução, ou, no caso de metais, ela poderá se difundir da superfície do eletrodo para o interior da gota de mercúrio, formando amálgama. Assim, para qualquer valor de i :

$$i = k [Red]_i \quad (7)$$

onde k é a constante da equação de Ilkovic para a forma reduzida da espécie eletroativa. Aqui a corrente i dependerá apenas da concentração da forma reduzida junto à superfície do eletrodo, uma vez que a concentração da forma reduzida originalmente presente é igual a zero. Substituindo-se na equação (3), chega-se a:

$$E = E^0 + (0,0592/n)\log(k/K) + (0,0592/n)\log[(i_d - i)/i] \quad (8)$$

ou

$$E = E^0 + (0,0592/n)\log[(i_d - i)/i] \quad (9)$$

onde

$$E^0 = E^0 + (0,0592/n)\log(K/k) \quad (10)$$

Quando a corrente i for igual à metade da corrente de difusão ($i = i_d/2$), o potencial será igual ao potencial de meia onda, $E_{1/2}$, (Figura 1) e a equação (9) se reduz à:

$$E = E_{1/2} = E^0 + (0,0592/n)\log[(i_d/2)/(i_d/2)] = E^0 \quad (11)$$

Desta equação pode-se ver que o potencial de meia onda, $E_{1/2}$, é constante e característico para uma dada substância eletroativa que constitua um sistema de óxido-redução reversível e que seu valor é independente da concentração da forma oxidada, [Ox], no corpo da solução. Assim, combinando-se as equações (9) e (11), chega-se à:

$$E = E_{1/2} + (0,0592/n)\log[(i_d - i)/i] \quad (12)$$

Esta equação é chamada de equação da onda polarográfica e representa o potencial como uma função da corrente em qualquer ponto da onda polarográfica.

O potencial de meia onda é característico da substância eletroativa, não dependendo nem mesmo das características do eletrodo. Por isso ele é útil na análise qualitativa de amostras desconhecidas, podendo ser usado na identificação de substâncias presentes nessas amostras.

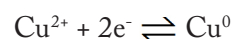
Procedendo-se maneira anódica para um processo anódico, teremos a seguinte equação para uma onda anódica:

$$E = E_{1/2} + (0,0592/n)\log[i/(i_d - i)] \quad (13)$$

As células voltamétricas

As células eletroquímicas utilizadas em voltametria/polarografia são, evidentemente, do tipo eletrolítica e podem ter dois ou três eletrodos. Heyrovsky utilizou uma célula de dois eletrodos e durante muito tempo usou-se apenas esse tipo de célula. Na célula de dois eletrodos (Figura 2), conforme já foi exposto na introdução, tem-se

um eletrodo de trabalho, de superfície pequena, ou seja, um microeletrodo. No caso da polarografia o eletrodo de trabalho é um microeletrodo gotejante de mercúrio. O potencial é aplicado no eletrodo de trabalho frente a um eletrodo de referência, usualmente um eletrodo de calomelano saturado, de área superficial grande, para que apenas o eletrodo de trabalho polarize. Essa célula apresenta alguns inconvenientes, pois a corrente resultante da varredura de potencial passa através do eletrodo de referência. Isto obriga a usar-se um eletrodo de calomelano de reservatório grande de KCl, devido à reação que ocorrerá no mesmo. Por exemplo: na determinação polarográfica de cobre, haverá redução de Cu(II) no eletrodo de mercúrio (eletrodo de trabalho), e, conseqüentemente oxidação de Hg na outra meia célula (calomelano saturado). Assim, na meia célula do eletrodo de trabalho:



Na meia célula do calomelano:

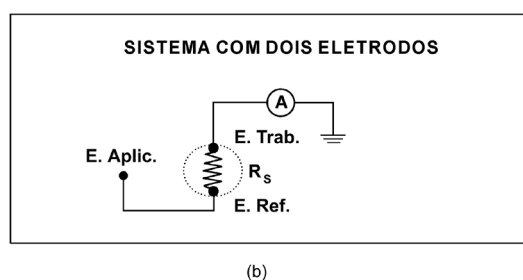
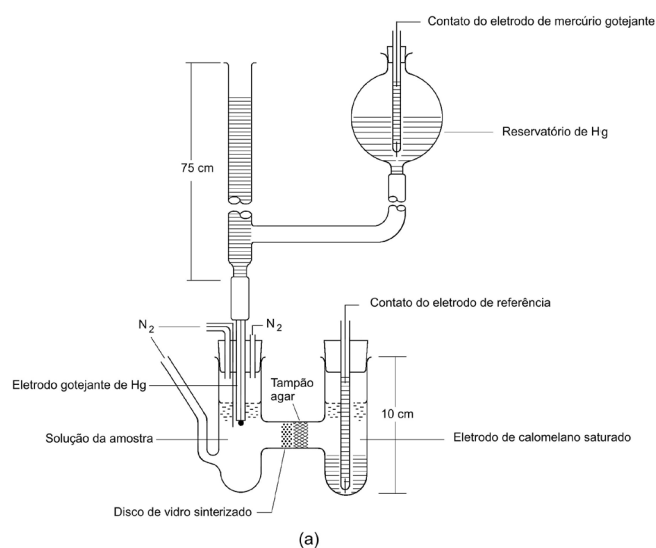
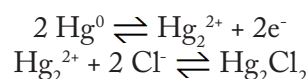


Figura 2. Célula polarográfica de dois eletrodos. (a) Figura mostrando coluna de mercúrio, eletrodo gotejante de mercúrio e eletrodo de calomelano saturado em célula em forma de H. (b) Esquema de célula de dois eletrodos ligada ao polarógrafo.

Ou seja, haverá consumo de Hg^0 e Cl^- , necessitando usar-se eletrodos de referência grandes, para que eles mantenham o potencial constante durante a aplicação de potencial.

Devido à passagem de corrente através do eletrodo de referência e reações que ocorrem no mesmo, isto afetará as medidas em concentrações da ordem de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pois essa corrente se aproximará do valor da corrente de difusão. 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 polarogramas, tornando inviável a utilização da técnica nessas condições.

Células de Três Eletrodos

Para resolver essas limitações das células de dois eletrodos, foi desenvolvida a célula de três eletrodos (Figura 3a). O terceiro eletrodo é chamado de eletrodo auxiliar, podendo ser de platina, ouro, carbono vítreo, etc. Ele foi introduzido na célula voltamétrica para assegurar o sistema potencioestático.

Nesta célula, os eletrodos são conectados a um amplificador operacional, pertencente ao circuito eletrônico do polarógrafo. O amplificador operacional 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 (Figura 3b). Assim a corrente passará entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, evitando que ocorram distúrbios (como eletrólise, por exemplo) no eletrodo de referência. Com este recurso o eletrodo de referência realizará o seu papel sem interferências, que é o de manter o seu potencial constante durante as medidas. Por isto pode-se usar além do eletrodo de trabalho e do auxiliar, um eletrodo de referência de dimensões pequenas, o que facilita o uso de recipientes polarográficos/voltamétricos de tamanho reduzido. De um modo geral, a célula de três eletrodos apresenta as vantagens:

1. é mais adequada para soluções diluídas,
2. pode ser usada para soluções de alta resistência (solventes orgânicos, mistura água mais solvente orgânico) e
3. pode ser usada com eletrólitos de suporte mais diluídos.

Eletrodo Gotejante de Mercúrio

Quanto ao eletrodo gotejante de mercúrio, pelo fato de ser um eletrodo líquido, ele é constituído por um reservatório de mercúrio conectado a um tubo capilar de vidro com comprimento variando entre 5 cm e 20 cm. O mercúrio, forçado pela gravidade, passa através desse tubo com cerca de 0,02 mm a 0,05 mm de diâmetro interno, formando um fluxo constante de gotas idênticas, cujos diâmetros podem variar de 0,2 mm a 1 mm.

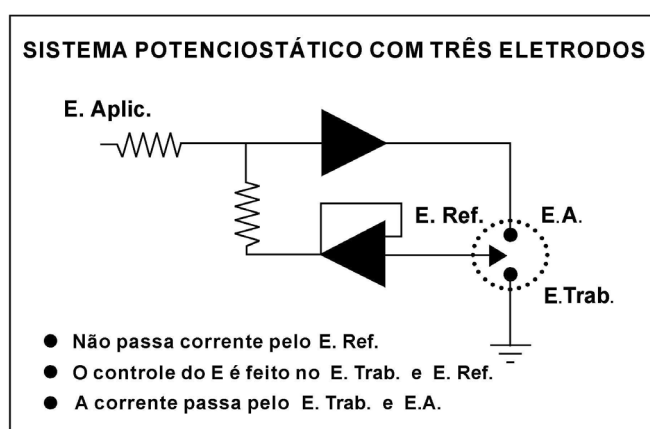
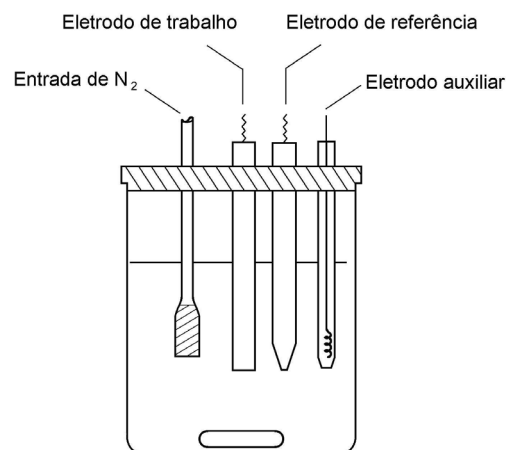


Figura 3. Célula polarográfica/voltamétrica de três eletrodos. (a) Representação esquemática mostrando os eletrodos no recipiente polarográfico (b) Esquema mostrando a célula conectada a um sistema potencioestático.

As gotas se formam em intervalos de tempo definidos, entre 1 e 5 segundos, devido à pressão constante exercida pelo mercúrio (Figura 2a). O capilar de vidro é ligado ao reservatório por um tubo plástico flexível. O conjunto capilar mais tubo plástico mais reservatório é chamado de coluna de mercúrio. O tempo de duração da gota é controlado pela gravidade variando-se a altura dessa coluna, o que é facilmente conseguido porque o tubo plástico é flexível. Este tipo de meia-célula de mercúrio nasceu com a polarografia e é principalmente utilizado

nos instrumentos de células com dois eletrodos (Figura 2a).

Nos polarógrafos modernos não se usa a gravidade (variação da altura da coluna de mercúrio) para controlar o gotejamento do mercúrio. O capilar é quase que conectado diretamente ao reservatório de mercúrio. Aqui, o que poderia ser entendido como coluna de mercúrio é algo de altura pequena e fixa, ou seja, não há possibilidade de variar essa altura, como no caso acima, e se fosse possível, não seria eferente para controlar o tempo de gotejamento. O gotejamento do mercúrio passa a ser controlado por dispositivos eletromecânicos, devido aos recursos instrumentais incorporados nos aparelhos modernos. Uma válvula solenóide abre e fecha o duto do mercúrio, sincronizada a um dispositivo (chamado de martelo) que golpeia o capilar, derrubando a gota. Isto permite ao usuário controlar o tempo de duração e o tamanho da gota selecionando-os no painel do instrumento em uso. Escolhe-se então um tamanho e um tempo pré-determinado para a duração da gota de mercúrio, a válvula solenóide abre e fecha rapidamente após a gota atingir o tamanho escolhido, o martelo é acionado a seguir no tempo pré-determinado golpeando o capilar e derrubando a gota. Logo em seguida uma nova gota é formada, repetindo-se o ciclo sucessivamente até ao final da varredura de potencial. Todo o conjunto de operações, envolvendo formação da gota, tempo de duração da gota, varredura de potencial, medida da corrente e registro do polarograma/voltamograma é feito de maneira sincronizada e automática, em razão dos recursos eletrônicos presentes nos polarógrafos. Este tipo de meia-célula de mercúrio praticamente é o preferido para ser usado em sistemas de células de três eletrodos. Outros aspectos envolvendo eletrodos de mercúrio serão discutidos em tópicos próximos.

O Máximo Polarográfico

O máximo polarográfico é um fenômeno que ocorre durante o registro do polarograma devido a turbulências envolvendo a gota de mercúrio e a camada de difusão adjacente a ela. No início do platô da onda polarográfica a corrente de difusão fica maior do que deveria, voltando após mais alguns milivolts de varredura ao nível normal, governada pelo processo de difusão. Esse máximo interfere na análise polarográfica pela distorção da forma da onda, o que dificulta a determinação de sua altura (corrente de difusão, i_d). Na maior parte das vezes ele tem uma forma aguda, como mostrado na Figura 4, e é chamado de máximo de primeira ordem.

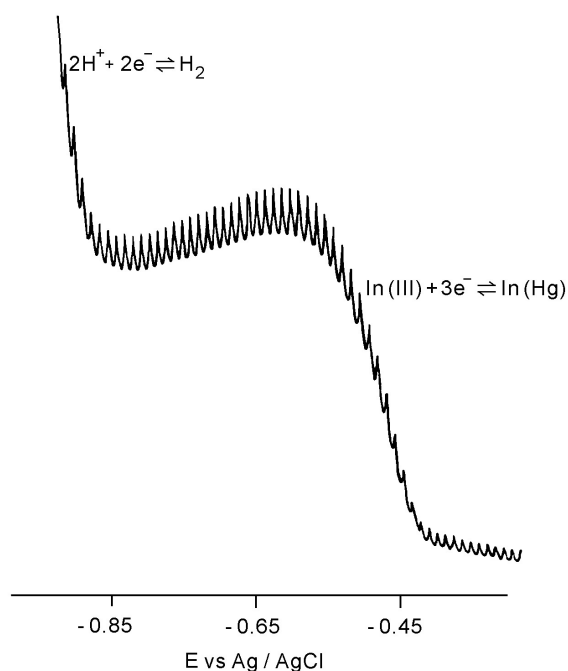


Figura 4. Polarograma DC de uma solução de In(III) mostrando um máximo polarográfico de primeira ordem.

Geralmente esse máximo é explicado em termos de uma não uniformidade do campo elétrico devido à geometria da gota de mercúrio, ou seja, a densidade de corrente seria desigualmente distribuída na gota. Ela seria maior na parte da gota que está presa ao capilar do que no fundo da gota. Isto faria com que a camada deslizesse na superfície da gota de mercúrio aumentando momentaneamente a quantidade de partículas que reagiriam no eletrodo e conseqüentemente a corrente medida nessa parte do polarograma. Após essa quantidade de partículas extras reagirem, ela se reduziria à quantidade governada pela difusão e a corrente se normalizaria.

A maneira de evitar a formação de máximos na prática é utilizar os chamados supressores de máximo, que são substâncias tenso-ativas. As moléculas dessas substâncias são adsorvidas junto à superfície da gota de mercúrio formando um filme protetor, o que impediria o deslizamento da camada de difusão. O supressor mais comum é a gelatina, que é utilizada a uma concentração de 10^{-3} a 10^{-4} % (m/V). Outros supressores comuns são o vermelho de metila e o triton X-100, sempre usados em baixas concentrações para não isolarem a superfície do eletrodo devido à espessura do filme de adsorção.

Em alguns casos o máximo polarográfico tem a forma arredondada e ocorre em soluções de eletrólitos concentradas (a partir de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Esse tipo de máximo é chamado de máximo de segunda ordem e também é evitado usando-se supressores de máximo como no caso anterior. A causa para esse máximo é atribuída

a processos convectivos ocorrendo dentro da gota de mercúrio (movimentação do mercúrio dentro da própria gota) mais que na solução.

Fenômenos de adsorção também podem produzir máximos polarográficos. Nesse caso o máximo é chamado máximo de terceira ordem. Ele ocorre em razão da adsorção de substâncias que apresentam propriedades superfíce-ativas. Na região do polarograma em cujo potencial a adsorção ocorrer haverá um aumento da corrente de modo semelhante aos casos anteriores.

Eletrodos de Trabalho

O eletrodo de trabalho mais importante usado em voltametria ainda é o eletrodo de mercúrio. Ele pode ser usado tanto no modo gotejante quanto no modo estático. Nesse modo, a gota de mercúrio, depois de formada, permanece imóvel na ponta do capilar e o voltamograma é registrado nessa única gota. O eletrodo de mercúrio também pode ser usado na forma de filme de mercúrio. Neste caso, o filme é depositado eletroquimicamente em superfícies sólidas, como de platina e carbono vítreo. A sua atuação (do eletrodo de mercúrio) é marcadamente na região catódica, em potenciais que podem variar de +0,3 V a -2,3 V vs. o eletrodo de calomelano saturado (ECS), dependendo do meio utilizado. Esta região de potencial é onde ocorrem as reações eletródicas da maioria dos íons metálicos e de grande número de espécies orgânicas, daí a sua importância. No modo gotejante ele é um eletrodo de superfície renovável, evitando problemas, entre outros, devido aos chamados envenenamentos superficiais.

Entre os eletrodos sólidos o de platina é um dos mais importantes. Ele atua na região de potencial de cerca de +1,1V a -0,5 V vs. ECS, dependendo do eletrólito de suporte utilizado. É útil na região anódica, onde o eletrodo de mercúrio não atua. Outro eletrodo sólido útil na região anódica é o de ouro, que pode ser utilizado em intervalos de potencial de +1,5 a -0,8 V vs. ECS.

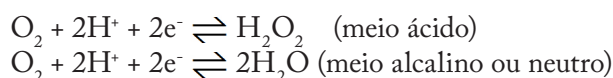
Muito usados na região anódica são os eletrodos de carbono, principalmente o de carbono vítreo, que atua no intervalo de +1,5 V a -1,1 V vs. ECS, dependendo do meio utilizado.

Embora diversos eletrodos sólidos possam ser usados em parte da região catódica, todos têm desempenho inferior ao eletrodo de mercúrio, devido principalmente as suas propriedades envolvendo a renovação superficial e formação de amálgamas com vários metais.

Mais recentemente tem tido sido desenvolvidos novos tipos de eletrodos de trabalho para serem usados em voltametria, tais como os eletrodos quimicamente modificados e os ultra-microeletrodos. Embora em boa parte ainda estejam em estágio de pesquisa, apresentam um grande potencial para ampliar o campo de utilização da técnica voltamétrica.

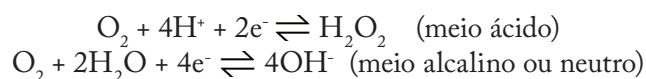
Remoção do Oxigênio Dissolvido

Quando se trabalha na região catódica, como é o caso da polarografia, há a necessidade da remoção do oxigênio atmosférico dissolvido nas soluções. Isto porque o O_2 é eletroativo e produz duas ondas polarográficas nessa região, uma com potencial de meia onda, $E_{1/2}$, ao redor de -0,05 V vs. o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e a outra com $E_{1/2}$ ao redor de -1,0 V vs. ECS. A primeira onda catódica é devido às reações:



Tanto a formação de água oxigenada na redução do oxigênio em meio ácido como a formação de água em meio alcalino ou neutro ocorrerão no mesmo potencial ($E_{1/2} \approx -0,05$ V vs. ECS).

A segunda onda catódica ($E_{1/2} \approx -1,0$ V vs. ECS) é devido às reações:



Como consequência, na região catódica quando se faz uma medida polarográfica ou voltamétrica na presença de O_2 a corrente de fundo será alta, e vai mascarar a corrente produzida pela espécie eletroativa. Por isso é necessário remover o O_2 dissolvido na solução antes das medidas serem feitas. Isto é feito desaerando-se a solução pela passagem de um gás inerte isento de O_2 . O gás é borbulhado na solução durante alguns minutos, remove o O_2 , e fica dissolvido em seu lugar. Mas como é eletroquimicamente inerte nesse intervalo de potencial (região catódica considerada acima) não produzirá nenhuma corrente polarográfica ou voltamétrica. Os gases mais usados para esse fim são: N_2 , Ar, Ne e He. O Nitrogênio é o mais usado por ser mais barato e poder ser facilmente obtido com pureza alta em relação à presença do oxigênio. Quando isto não ocorre, podem ser usados frascos lavadores de gás intercalados entre o cilindro de N_2 e o recipiente polarográfico, contendo redutores que

removerão o O_2 , purificando assim o nitrogênio que será borbulhado na solução a ser polarografada.

A Voltametria (Polarografia) Clássica

Os princípios discutidos até aqui constituem a atualmente chamada voltametria/polarografia clássica ou de corrente contínua. Do ponto de vista analítico esta técnica é muito limitada para os dias atuais, pois não consegue determinar espécies com concentrações abaixo de 10^{-4} a 10^{-5} mol L^{-1} . A atual análise de traços exige determinação de concentrações da ordem de até 10^{-12} mol L^{-1} , ou mesmo menor.

Uma das principais limitações da polarografia/voltametria clássica em relação à sensibilidade é a chamada corrente capacitiva, que é uma das principais componentes da corrente de fundo, que constitui a corrente residual mostrada nos polarogramas da Figura 1 e da Figura 5.

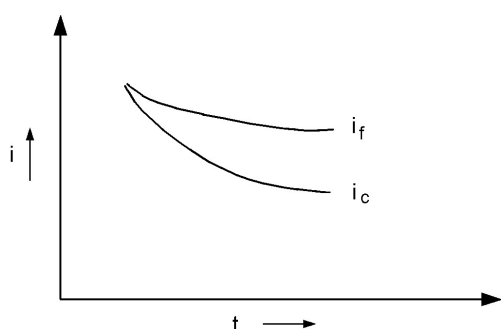


Figura 5. Variação da corrente em função do tempo em voltametria/polarografia. O valor da corrente faradaica (I_f) diminui mais lentamente que o da corrente capacitiva (I_c), permitindo uma medida discriminatória entre elas.

Essa corrente surge devido a fenômenos relacionados à dupla camada elétrica. Quando um potencial é aplicado a um microeletrodo ele adquire uma carga tipo condensador, devido ao carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica. Como em voltametria usa-se varredura de potencial, a cada etapa de potencial aplicado o eletrodo apresentará esse carregamento e descarregamento da dupla camada, desenvolvendo uma corrente, que, por esta razão, é chamada de corrente capacitiva ou de condensador. A outra componente da corrente de fundo ou residual é uma corrente do tipo faradaica, que ocorre devido a impurezas presentes no eletrólito de suporte, em outros reagentes utilizados e ao oxigênio dissolvido. Essa corrente pode ser reduzida ou mesmo eliminada usando-se reagentes mais puros e removendo-se o oxigênio pela passagem de um

gás inerte.

Assim, ficou claro que a principal componente da corrente de fundo que limita a sensibilidade é a corrente capacitiva. Então a pesquisa científica direcionou-se na busca de procurar reduzir essa corrente para que a sensibilidade da técnica pudesse ser melhorada. Portanto, a razão para o baixo limite de detecção da polarografia clássica é porque a corrente faradaica, isto é, a corrente devido à reação no eletrodo da substância a ser determinada, fica da mesma ordem ou menor do que a corrente capacitiva quando a sua concentração atinge valores da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} mol L^{-1} , não sendo mais possível distingui-la da corrente de fundo. Desse modo, conseguindo-se discriminar essas correntes, a sensibilidade da técnica pode ser melhorada.

Um primeiro resultado positivo foi obtido na própria polarografia/voltametria de corrente contínua, ou, como também é chamada, polarografia/voltametria DC (do inglês *Direct Current*), ou ainda, polarografia/voltametria clássica. Este resultado foi obtido fazendo-se a medida da corrente perto do final do tempo de vida da gota de mercúrio. Como foi verificado que a corrente capacitiva cai mais rapidamente do que a faradaica em função do tempo, fazendo-se a medida nos últimos milissegundos da duração da gota, a corrente faradaica será discriminada da capacitiva (Figura 5). Esta forma de medir a corrente constitui a polarografia DC (do inglês, *Direct Current*) de corrente amostrada, ou, como é chamada na Europa, polarografia DC Tast (de *tasten*, do alemão, que quer dizer toque).

Para medir-se a corrente, conforme foi dito anteriormente no tópico sobre o eletrodo gotejante de mercúrio, é necessário sincronizar-se a os dispositivos envolvidos na célula com os envolvidos no potenciostato. Assim, escolhe-se um tempo pré-determinado para a duração da gota de mercúrio, digamos, 1 segundo. A válvula solenóide, comandada a partir do circuito eletrônico do polarógrafo, se abrirá e a gota se formará rapidamente no capilar, atingindo um tamanho também pré-estabelecido, fechando-se então a válvula. A gota permanecerá estática durante 1 segundo e nos últimos 15 a 20 milissegundos de duração a corrente será amostrada, e ao final do tempo escolhido o “martelo” golpeará o capilar derrubando a gota, formando-se em seguida da mesma maneira uma nova gota de mercúrio, repetindo-se o ciclo de medida e sucessivamente até ao final da varredura de potencial escolhida.

A corrente amostrada será registrada em função do potencial aplicado e produzirá um polarograma como o

mostrado na Figura 6b. Conforme pode ser visto, não há aqui os “dentes de serra” apresentados nos polarogramas da Figura 1 e da Figura 6a, mas uma linha registrada em “saltos” ou “degraus”. Entretanto, a forma desse novo polarograma é a mesma dos polarogramas das figura 1 e 6a, ou seja, em forma de onda. Os saltos ou degraus verificados para o registro da corrente (em um registrador analógico) se deve à conveniência de utilizar-se a rampa de potencial aplicado em etapas, ou seja, sincronizando-se a velocidade de varredura com o tempo de duração da gota. Por exemplo, usando-se uma velocidade de varredura de 10 mV/s e um tempo de gota de 1 segundo, avança-se o potencial de 10 mV a cada segundo, realizando-se as medidas a cada etapa e não de uma maneira contínua como no caso da DC clássica.

Entretanto, as melhorias obtidas não trouxeram de fato benefícios significativos à técnica voltamétrica em termos de sensibilidade. Rigorosamente falando, consegue-se apenas trabalhar-se com conforto em concentrações da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} mol L $^{-1}$ e melhorar um pouco a resolução, ou seja, a diferença de potenciais de meia onda entre duas substâncias adjacentes pode ser um pouco menor que na polarografia DC clássica para que possam ser determinadas simultaneamente, uma vez que os polarogramas ficam melhor definidos sem “os dentes de serra” da DC clássica.

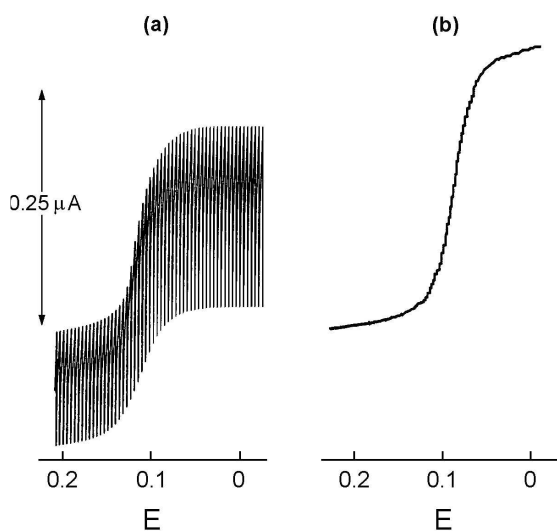


Figura 6. Comparação de um polarograma obtido com a técnica de polarografia DC clássica (a) e polarografia DC amostrada (b).

A Voltametria (Polarografia) de Pulso Diferencial

Uma melhoria instrumental considerável na

discriminação da corrente faradaica da capacitiva viria a ser conquistada com o desenvolvimento das técnicas de pulso, principalmente a de pulso diferencial. Neste caso a instrumentação foi desenvolvida de tal modo que as medidas de corrente e aplicações de potencial e pulsos de potencial sejam realizados em intervalos de tempo muito pequenos.

Na polarografia de pulso diferencial a programação de potencial é feita aplicando-se um pulso de potencial superposto em uma rampa de potencial linearmente crescente em instrumentos analógicos (uma rampa DC) e cada etapa de aplicação do pulso é definida pela varredura de potencial e tempo de gota utilizados. O pulso aplicado é de pequena amplitude (10 a 100 mV) e é imposto durante 50 a 60 ms perto do final da vida da gota, quando o crescimento da gota de mercúrio já cessou Figura 7a. A corrente é amostrada em dois intervalos de tempo de cerca de 15 ms cada um; o primeiro imediatamente antes da aplicação do pulso (S_1) e o segundo próximo do final do tempo de vida da gota (S_2). O valor final da corrente é a diferença entre esses dois valores medidos.

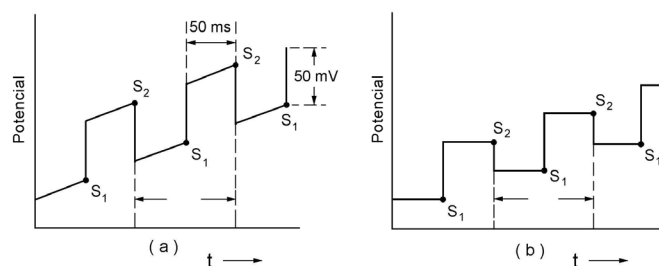


Figura 7. Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo em polarografia de pulso diferencial. (a), Em instrumentos analógicos; (b), Em instrumentos digitais. A corrente é amostrada em S_1 e S_2 e a diferença entre elas é que é registrada: $I = I_{S_2} - I_{S_1}$.

Dessa maneira, a corrente capacitiva é compensada, pois os seus valores nos dois pontos onde a corrente é amostrada são muito próximos. Os valores das duas correntes estão separados de dois valores de potenciais por cerca de 50 a 100 mV (que na verdade é o valor da amplitude do pulso superposto). Na Figura 7b mostra-se a programação de potencial referente a uma instrumentação digital, onde os pulsos de potencial são superpostos em uma rampa de potencial em forma de degraus diferentemente de uma rampa de potencial linearmente crescente, como no caso de instrumentação analógica, mas a amostragem de corrente segue o mesmo esquema da instrumentação analógica. A diferença de correntes amostradas em (S_1) e em (S_2) será maior ao redor do potencial de meia onda, onde uma pequena variação de potencial produzirá uma grande variação de corrente. A diferença dessas correntes aumentará até atingir um valor máximo próximo do

valor de potencial correspondente ao potencial de meia onda ($E_{1/2}$) da polarografia clássica. Após este ponto a diferença dos valores de corrente diminuirá, voltando ao valor da corrente de fundo e o polarograma terá uma forma de pico conforme pode ser visto na Figura 8.

Na Figura 8a, os picos de pulso diferencial registrados são oriundos de aparelhagem analógica e o pico da Figura 8b é de aparelhagem digital. Conforme está mostrado na Figura 8b, o potencial correspondente ao ponto máximo do pico é chamado de potencial de pico, E_p , e serve para identificar a espécie eletroativa, como no caso do $E_{1/2}$ da polarografia DC. O valor da corrente correspondente ao E_p é chamado de corrente de pico, I_p , que como no caso da corrente de difusão, I_d , da polarografia clássica, é proporcional à concentração da espécie eletroativa, permitindo a sua determinação quantitativa. Para medir a altura do pico e determinar I_p traça-se uma reta tangenciando a base do pico (Figura 8b).

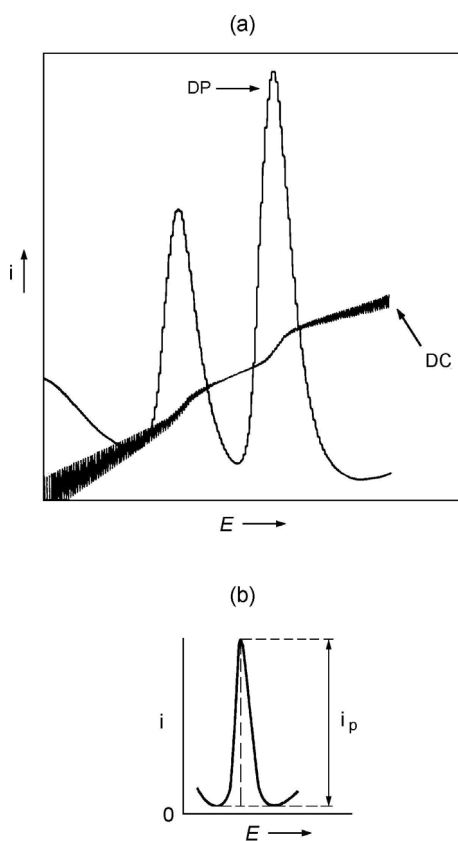


Figura 8. Polarogramas de pulso diferencial. (a): Comparação entre polarogramas DC e de pulso diferencial para espécies a uma mesma concentração. As concentrações usadas estão próximas ao limite de detecção para a polarografia DC. (b): Polarograma de pulso diferencial registrado em aparelhagem digital.

A seguir mede-se a altura a partir do ponto máximo do pico até a reta tangente à base, perpendicularmente ao eixo x e paralelamente ao eixo y. Essa altura, medida em unidades de corrente é I_p , conforme está mostrado na

figura 8b.

Em razão da corrente capacitiva ser compensada ao registrar-se as diferenças de corrente, a sensibilidade da técnica de pulso diferencial (DP) ultrapassa significativamente à da polarografia clássica ou DC, atingindo-se limites de detecção da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol L^{-1} . No polarograma da Figura 8a, as duas técnicas podem ser visualizadas em termos da sensibilidade. As duas espécies eletroativas apresentam polarogramas DC a concentrações próximas ao limite de detecção e a técnica de pulso diferencial mostra os polarogramas nessas mesmas condições. Pode ser claramente visto na figura as vantagens da polarografia de pulso diferencial frente à DC, quanto à sensibilidade.

A resolução da técnica também é melhorada. Na polarografia DC para determinar-se duas substâncias eletroativas simultaneamente elas precisam apresentar uma diferença de potenciais de meia onda de pelo menos 200 mV. Já na polarografia de pulso diferencial uma diferença entre os potenciais de pico (E_p) de apenas 50 a 100 mV poderá ser suficiente para a determinação simultânea.

A escolha de parâmetros na polarografia de pulso diferencial

Antes de realizar-se uma análise a escolha de determinados parâmetros precisa ser feita. Um deles, na técnica de pulso diferencial, é o valor da amplitude do pulso a ser usado. Geralmente escolhe-se um valor entre 10 e 100 mV. Valores típicos são de 25 mV para sistemas com um elétron e 50 mV para sistemas com dois elétrons. A amplitude de pulso afeta a corrente de pico, conforme pode ser visto na equação desenvolvida por Parry e Osteryoung, para um processo termodinamicamente totalmente reversível e controlado por difusão:

$$I_p = [(n^2 F^2 A C) / 4RT] \times D / (\pi t)^{1/2} \Delta E \quad (14)$$

onde I_p é a corrente de pico, ΔE é a amplitude de pulso, A é a área do eletrodo, C é a concentração da espécie eletroativa, F o faraday, D o coeficiente de difusão, n o número de elétrons, π é o número pi, 3,1416..., t , o tempo de duração do pulso, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Desta equação pode ser claramente visto que I_p é proporcional à concentração da espécie eletroativa e também à amplitude do pulso. Aumentando-se a

amplitude do pulso aumenta-se o valor da corrente, sendo então maior a sensibilidade. Entretanto, um aumento da amplitude provoca um aumento na largura do pico, reduzindo a resolução. Dois picos adjacentes não podem ser resolvidos ao menos que a amplitude do pulso seja bem menor do que a separação entre os dois potenciais de pico. A escolha da amplitude deve ser um compromisso entre o aumento da sensibilidade e a perda de resolução. Daí usar-se, de um modo geral os valores típicos mencionados de 25 mV para sistemas com um elétron e 50 mV para sistemas com dois elétrons, como já mencionado anteriormente. Para cada valor de amplitude de pulso será registrado um polarograma. O que apresentar um pico melhor definido e com maior valor de I_p , indicará a amplitude a ser escolhida. Quando a determinação de mais de uma espécie estiver envolvida, será considerada a amplitude que fornecer um compromisso entre a maior corrente de pico obtida (que permite maior sensibilidade) e a melhor separação entre eles (o que permite uma resolução maior).

Outro parâmetro importante a ser escolhido é a velocidade de varredura. No caso do pulso diferencial o valor máximo que pode ser usado é de 10 mV s⁻¹. O valor típico é de 5 mV s⁻¹. Se forem usadas velocidades de varreduras maiores que 10 mV s⁻¹ as etapas de potencial serão muito longas e elas até mesmo poderão “pular” o pico, dependendo dessa velocidade. Nesses casos, haveria, portanto uma perda de resolução, de modo que ou não haverá registros de corrente em pontos importantes dos picos voltamétricos/polarográficos (o que afetará as suas formas e definições) ou, até mesmo, esses picos poderão não ser registrados.

Os picos polarográficos nesta técnica fornecem uma informação qualitativa, que é o valor do potencial de pico, E_p , e uma informação quantitativa, que é a corrente de pico, I_p . Para construir-se uma curva de calibração normalmente colocam-se os valores das correntes de pico contra as concentrações da espécie eletroativa correspondentes a eles. Mas pode-se também usar a área sob o pico versus a concentração. Este caso dá melhores resultados quando ocorrem fenômenos de adsorção, por exemplo, alterando a forma do pico de uma medida para outra. A altura muda, mas a área permanece constante. Não há uma regra definida para a escolha, de modo que ambas podem ser testadas para verificar-se qual delas é a mais adequada, embora no caso de picos com certa sobreposição a medida da corrente de pico (I_p) dê melhores resultados (Figura 9).

A relação entre a corrente de pico (altura ou área) e a concentração da espécie eletroativa é obtida pelo uso da equação de Parry e Osteryoung (equação 14) simplificada de maneira análoga à equação de Ilkovic. Mantendo-se

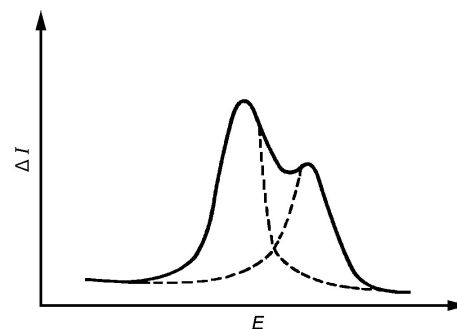


Figura 9. Polarogramas de pulso diferencial com sobreposição. As linhas tracejadas indicam a maneira correta de “completar” o polarograma para ler as correntes de pico em termos de altura máxima.

todos os parâmetros constantes da equação (14), ela se torna:

$$I_p = KC \quad (15)$$

onde:

I_p = corrente de pico.

K = constante englobando todos os termos da equação (14) mantidos constante durante as medidas (exceto C , naturalmente).

C = concentração da espécie eletroativa.

Voltametria de Onda Quadrada

A polarografia/voltametria de pulso diferencial ainda é a técnica mais usada atualmente para fins analíticos, devido às vantagens apresentadas em relação à detectabilidade e à resolução frente às técnicas de corrente contínua. Mas, ao lado dela, uma técnica muito conveniente do ponto de vista analítico que tem sido incorporada em diversos instrumentos comerciais é a voltametria de onda quadrada de varredura rápida. Ainda que a voltametria de onda quadrada tenha surgido em 1957 devido aos estudos de Baker, a utilização da técnica era limitada pela tecnologia eletrônica. Com os progressos da tecnologia analógica e digital, ela passou a ser incorporada nos polarógrafos a partir dos anos 80, principalmente, na sua forma de varredura rápida. Nessa forma ela é também chamada de voltametria de onda quadrada de Osteryoung, atribuída ao nome do pesquisador americano que a desenvolveu.

Esta técnica pode ser usada para realizar-se experimentos de um modo bem mais rápido do que usando-se a técnica de pulso diferencial, com sensibilidade semelhante ou um pouco melhor, pois aqui também ocorrem compensações

da corrente capacitiva. Um experimento típico que requer cerca de três minutos para ser feito pela polarografia de pulso diferencial pode ser feito em segundos pela voltametria de onda quadrada.

A programação de potencial usada na voltametria de onda quadrada pode ser vista na Figura 10. Uma onda quadrada simétrica (Figura 10b) é superposta sobre uma rampa de potencial em forma de degraus (Figura 10a) de tal forma que o pulso direto da onda quadrada coincida com o início do degrau da rampa (Figura 10c). O pulso reverso da onda quadrada por sua vez coincide com a metade da etapa da rampa em degraus. Os parâmetros tempo e potencial aplicado são mostrados na Figura 11, onde τ é o tempo de um ciclo de onda quadrada e também de um ciclo da rampa em degraus. A frequência da onda quadrada em Hz é $1/\tau$. E_{sw} é a amplitude do pulso de onda quadrada em mV, onde $2xE_{sw}$ é a amplitude pico a pico (amplitude do pico direto ao reverso).

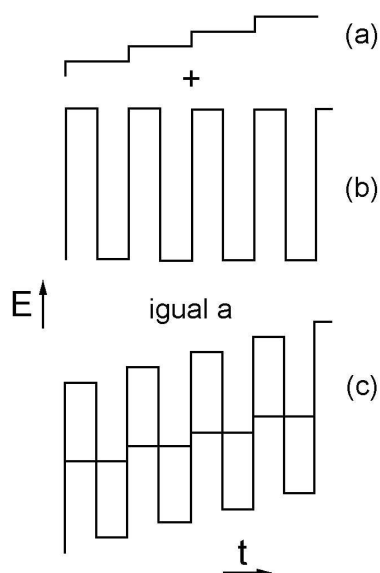


Figura 10. Sequência potencial vs. tempo (E vs. t) usada em voltametria de onda quadrada.

E_{etapa} é o potencial da etapa da rampa de potencial em degraus. A velocidade de varredura v para um experimento de voltametria de onda quadrada pode ser calculada pela equação:

$$v = \text{mV/s} = (E_{step} / \text{mV}) / (\tau / \text{s}) \quad (16)$$

Por exemplo, se for usado um potencial de etapa (E_{etapa}) de 2 mV e τ de 0,01 s (correspondente à frequência de 100 Hz) a velocidade de varredura será de 200 mV/s, que é consideravelmente maior que a de 1 até 10 mV/s da técnica de pulso diferencial.

A medida de corrente na voltametria de onda quadrada

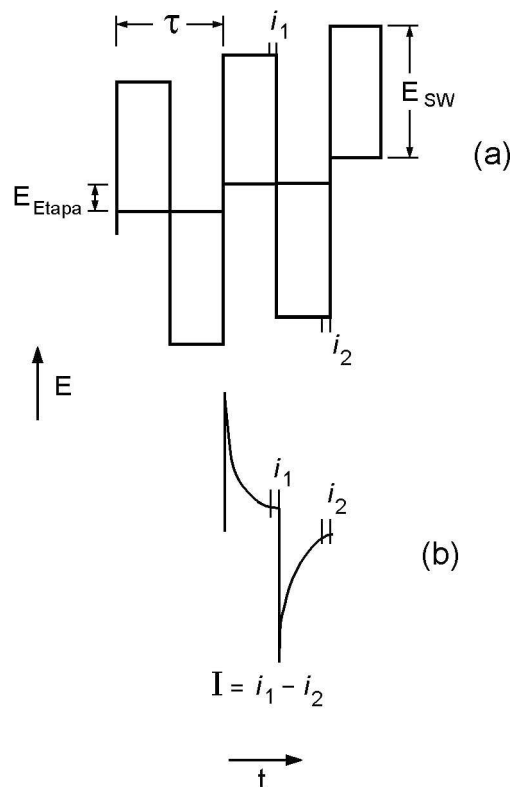


Figura 11 – Parâmetros tempo e potencial aplicado em voltametria de onda quadrada, onde: τ = tempo de um ciclo de onda quadrada; $1/\tau$ = frequência da onda quadrada em Hz; E_{sw} = amplitude de pulso de onda quadrada em mV; E_{etapa} = potencial em mV da etapa de rampa de potencial em degraus e $2E_{sw}$ é a amplitude de pico a pico da onda quadrada em mV.

é feita amostrando-se a mesma duas vezes durante cada ciclo da onda quadrada, uma vez no final do pulso direto e a outra no final do pulso reverso. A técnica discrimina a corrente capacitiva em razão de sua diminuição mais rápida do que a corrente faradaica, e fazendo-se a amostragem da corrente perto do final da duração do pulso, como no caso da técnica de pulso diferencial. A diferença da corrente entre as duas amostragens é registrada em função do potencial da rampa em degraus. De modo semelhante à técnica de pulso diferencial, a voltametria de onda quadrada produz picos para processos faradaicos, cuja altura é proporcional à concentração da espécie eletroativa.

Devido às rápidas velocidades de varredura usadas na onda quadrada, um voltamograma inteiro é registrado em uma única gota de mercúrio. Os primeiros experimentos em onda quadrada eram limitados pelo eletrodo gotejante de mercúrio (EGM). Neste eletrodo o mercúrio flui constantemente mudando a sua área superficial na medida em que a gota é formada. A mudança da área superficial produz inclinações na linha de base da rampa de potencial e torna a interpretação dos dados experimentais mais complexa. Na voltametria de onda quadrada moderna

usa-se o eletrodo de mercúrio no modo estático (EMGE, eletrodo de mercúrio de gota estática ou, do inglês, *static mercury dropping electrode*, SMDE). Neste eletrodo a gota é formada rapidamente de tal modo que ela permanece de tamanho constante durante todo o tempo despendido para a medida experimental, não apresentando os problemas de área superficial que ocorrem com o eletrodo gotejante de mercúrio.

Quanto às frequências usadas em voltametria de onda quadrada, elas encontram-se tipicamente na região de 1 a 120 Hz. Dentro desta faixa de frequências, as medidas podem ser feitas com velocidades cem vezes maiores ou mais que nas técnicas de pulso.

Voltametria de Redissolução

O desenvolvimento das técnicas polarográficas/voltamétricas de pulso diferencial e onda quadrada permitiram chegar a determinações analíticas da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹. Entretanto, na moderna análise de traços é necessário chegar-se a limites abaixo de 10^{-8} mol L⁻¹, o que não se consegue apenas utilizando-se medidas polarográficas/voltamétricas usuais. Essas medidas, também chamadas de medidas voltamétricas/polarográficas diretas, são afetadas pela chamada corrente de fundo, que é a corrente residual já discutida quando tratou-se da polarografia DC. Essa corrente, também comentada anteriormente ao tratar-se do desenvolvimento das técnicas de pulso e de onda quadrada, apresenta os dois componentes, o faradaico e o capacitivo. O faradaico, devido a impurezas e oxigênio dissolvido pode ser minimizado pelo uso de reagentes puros e desaerando-se a solução. O capacitivo é minimizado pela forma de amostragem da corrente. A questão aqui é que essa amostragem de fato não zera a corrente capacitiva, apenas a minimiza. Assim, quando a concentração atinge valores da ordem de 10^{-8} mol L⁻¹ cai-se em um problema semelhante aquele que havia na polarografia clássica: a corrente faradaica torna-se muito baixa e fica encoberta pela corrente de fundo, chegando-se ao limite da técnica.

Uma possibilidade para resolver esse problema é a utilização de processos de pré-concentração da substância a ser determinada, de maneira que a corrente faradaica possa aumentar, suplantando a de fundo, e chegar-se a limites de detecção inferiores a 10^{-7} - 10^{-8} mol L⁻¹. Na análise voltamétrica a pré-concentração apresenta a vantagem de poder ser feita no próprio eletrodo de trabalho, sendo, sob este aspecto, bastante fácil e conveniente a sua utilização.

Voltametria de Redissolução Anódica

Uma das técnicas que se utiliza de processos de pré-concentração é a voltametria de redissolução anódica (VRA) (do inglês, *Anodic Stripping Voltammetry*, ASV), muito utilizada na determinação de metais pesados, uma vez que vários deles podem ser depositados no eletrodo de mercúrio através de eletrólise de soluções de seus íons.

Nesta técnica a etapa de pré-concentração consiste de uma eletrodeposição a potencial constante e controlado da espécie eletroativa sobre um eletrodo estacionário. Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso e uma de determinação, sendo que esta última consiste na redissolução de volta à solução da espécie anteriormente eletrodepositada.

Como exemplo pode ser citado a determinação de íons cobre. Inicialmente ajusta-se o potencial do eletrodo a um valor suficientemente negativo para reduzir os íons cobre a cobre metálico, o qual é eletrodepositado sobre o eletrodo. A eletrólise é feita por um tempo suficiente e sob agitação constante para concentrar o cobre na superfície do eletrodo a partir de um volume relativamente grande da solução sobre um volume muito menor do eletrodo, devido à pequena superfície necessária ao eletrodo de trabalho (que é na verdade um microeletrodo). A seguir, deixa-se a solução em repouso por alguns segundos para o sistema entrar em equilíbrio. Na etapa seguinte procede-se à varredura de potencial para valores mais positivos (anódicos), e o cobre é redissolvido retornando à solução, devido à sua reoxidação. Ao ocorrer a reoxidação do cobre a corrente variará, e como no caso da redução, haverá a formação de um pico com o valor de E_p anódico praticamente igual ao do E_p catódico para um sistema reversível. A corrente de pico obtida (I_p) é proporcional à concentração do cobre, sendo um sinal analítico correspondente a uma concentração que estaria abaixo do limite de detecção na medida voltamétrica/polarográfica direta. A pré-concentração faz com que a concentração, na gota de mercúrio, devido ao seu volume minúsculo, seja muito maior que na solução, obtendo-se assim um sinal analítico bem maior relativamente à concentração presente na solução, explicando-se o aumento da sensibilidade da técnica. As três etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica serão discutidas a seguir e estão esquematicamente representadas na Figura 12.

Etapa de Deposição

Esta etapa principia por escolher o eletrodo de trabalho

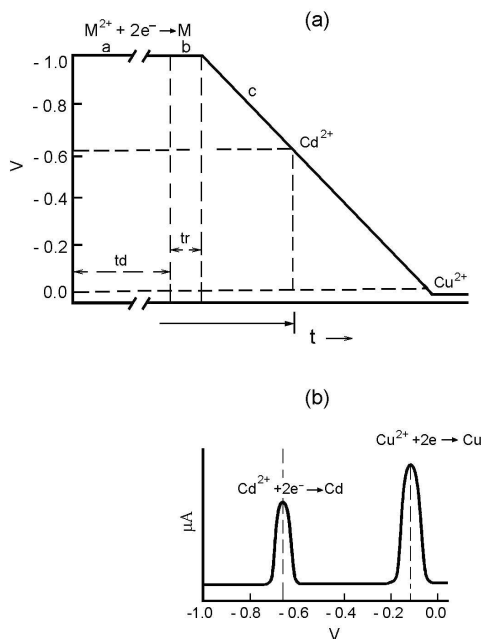


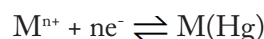
Figura 12 - Na Figura 12a: Etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica. (a) programação E vs t mostrando os tempos de deposição (Td); e potenciais de deposição Ed, para Cd²⁺ e Cu²⁺. (b) Tempo de repouso (Tr). (c) Etapa de redissolução. Na Figura 12b: Voltamogramas hipotéticos obtidos na etapa da redissolução para Cd²⁺ e Cu²⁺.

mais adequado. Os mais usados são os eletrodos de mercúrio de gota pendente, de mercúrio de gota estática, de filme de mercúrio e de carbono vítreo. Praticamente não há diferença entre os eletrodos de mercúrio de gota pendente e de gota estática, apenas na maneira de amostrar a corrente, nas células modernas. Os eletrodos de mercúrio são mais vantajosos na determinação de metais pesados pois muito deles formam amálgamas, produzindo sinais mais reprodutíveis do que os depósitos metálicos formados na superfície de eletrodos sólidos. Os eletrodos estacionários de gota de mercúrio são usados para concentrações acima de 1 ng mL⁻¹ e os de filme de mercúrio para concentrações abaixo de 1 ng mL⁻¹ (“ppb”). O eletrodo de filme de mercúrio é mais sensível que o de gota, pois ele tem um volume bem menor. Mas para concentrações acima de 1 ng mL⁻¹ ele pode formar compostos intermetálicos, o que produz interferências nas determinações.

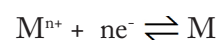
Uma vez escolhido o eletrodo, a deposição é feita eletroliticamente aplicando-se o potencial de deposição (E_d) (Figura 12a) durante um determinado tempo e com agitação da solução. O tempo de deposição (t_d) é escolhido em função da espécie eletroativa, ficando geralmente entre 30s e 3 min. Tempos muito longos devem ser evitados, pois podem produzir sinais fora da região de proporcionalidade entre a corrente e a concentração. A

agitação faz com que o transporte de massa por convecção mantenha a concentração da espécie eletroativa junto à superfície do eletrodo igual à do resto da solução, permitindo um depósito maior do metal em um dado tempo de deposição do que se o processo de transporte de massa fosse difusional. Essa agitação deve ser feita à velocidade constante e controlada com precisão.

Nesta etapa, ocorrerá então a redução do metal e conseqüentemente a sua deposição sobre a superfície do eletrodo. Para o caso de eletrodos de mercúrio:



para o caso de eletrodos sólidos:



Etapa de repouso ou tempo de equilíbrio

Após completar-se a deposição do metal, a agitação cessa e durante alguns segundos deixa-se a solução em repouso, para que a concentração do metal depositado homogeneíze-se, entrando em equilíbrio na superfície do eletrodo. No eletrodo de gota de mercúrio esse equilíbrio é atingido após a concentração do metal uniformizar-se pela sua difusão na gota. Isto requer cerca de 15 a 20 segundos. Para o eletrodo de filme de mercúrio este tempo é de cerca de 5 segundos, devido ao volume bem menor do filme em relação à gota. O tempo correspondente a esta etapa é chamado de tempo de repouso (t_r) (Figura 12 a).

Etapa de Redissolução

Nesta etapa faz-se a varredura de potencial na direção anódica onde o voltamograma será registrado, obtendo-se o sinal analítico de acordo com a técnica voltamétrica escolhida (pulso diferencial ou onda quadrada, por exemplo). O metal ou metais depositados se redissolverão quando os seus potenciais de pico forem atingidos (Figura 12b):



As técnicas voltamétricas mais comuns escolhidas nesta etapa são a de corrente contínua (DC), chamada aqui de voltametria de varredura linear (LSV, do inglês, “Linear Stripping Voltammetry”), a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada. A

voltametria de varredura linear é mais rápida do que a de pulso diferencial (pode-se usar varreduras de até 1 V S^{-1}), mas não discrimina a corrente capacitiva, não sendo adequada para concentrações abaixo de $20 - 30 \text{ ng mL}^{-1}$. Abaixo de 20 ng mL^{-1} pode-se usar o pulso diferencial, que é uma técnica mais sensível por discriminar a corrente capacitiva. Se a voltametria de onda quadrada de varredura rápida for disponível, ela pode ser usada pois reúne as vantagens do pulso diferencial e da LSV, resultando em varreduras rápidas com alta sensibilidade.

A ASV apesar de ser uma técnica muito sensível e conveniente para a análise de traços, ela é praticamente restrita a metais que apresentam solubilidade no mercúrio, sendo aplicável à cerca de 30 elementos. Ela pode também ser aplicada a alguns compostos iônicos e a algumas substâncias orgânicas, que formam compostos pouco solúveis com o mercúrio e ficam depositados junto à superfície do eletrodo. Nestes últimos dois casos a voltametria de redissolução é normalmente usada com varreduras catódicas, ou seja, no modo de voltametria de redissolução catódica (CSV, do inglês, “*Cathodic Stripping Voltammetry*”), uma vez que as espécies acumuladas no eletrodo sofrerão redução.

Quanto aos metais, somente alguns poucos podem ser determinados pela voltametria de redissolução catódica, tais como Mn e Pb. Eles são determinados na forma de seus óxidos depositados na superfície de eletrodos sólidos, como de carbono ou platina.

Voltametria Adsorptiva por Redissolução

As limitações apresentadas pela ASV e CSV podem ser removidas através da técnica voltamétrica chamada de voltametria adsorptiva por redissolução. Esta técnica foi desenvolvida mais recentemente, tendo-se em vista justamente superar os limites impostos pela ASV e CSV e ampliar o uso da voltametria em análise de traços.

Na voltametria adsorptiva, a pré-concentração é feita pela adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo. No caso de metais isto é feito através de seus íons complexos. Adiciona-se então à solução contendo o íon metálico um complexante adequado e o complexo formado (metal-ligante) é que será acumulado junto à superfície do eletrodo. Dessa maneira a pré-concentração não depende da solubilidade do metal no mercúrio, como no caso da

voltametria de redissolução convencional, e metais pouco solúveis (no mercúrio) poderão ser determinados.

Devido a essas características, a técnica também é aplicável a um número ilimitado de substâncias orgânicas, bastando que elas apenas tenham propriedades superfície-ativa, para poderem ser adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho, e que sejam, evidentemente, eletroativas.

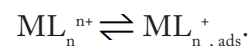
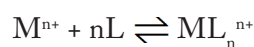
Quanto a detectabilidade, o limite de detecção pode chegar a valores ao redor de 100 vezes menor dos que os observados na voltametria de redissolução anódica. Podem ser usados eletrodos de mercúrio, onde obtém-se limites de detecção de até $10^{-11} - 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$, ou eletrodos sólidos, principalmente na região anódica, com limites de detecção da ordem de 10^{-8} a $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$.

As propriedades adsorptivas podem ser verificadas por voltametria cíclica, de pulso diferencial, cronocoulometria, etc. As espécies a serem adsorvidas necessitam possuir um coeficiente de adsorção maior que 10^{-4} cm .

O esquema de pré-concentração utilizado na voltametria adsorptiva por redissolução (AdSV, do inglês, “*Adsorptive Stripping Voltammetry*”) é análogo ao da voltametria de redissolução convencional (ASV).

Etapa de pré-concentração

Os parâmetros usados nesta etapa são basicamente os mesmos já discutidos para a ASV, sendo apenas diferentes os processos de acumulação e de redissolução. Na Figura 13 está representado esquematicamente o procedimento usado na voltametria adsorptiva por redissolução, para a determinação de um metal M na presença do ligante L, formando o complexo a ser adsorvido ML_n . Pode-se usar um potencial análogo ao potencial de deposição da ASV, o potencial de acumulação (E_{ac}), para obter-se uma pré-concentração mais seletiva, embora isso não seja necessário em muitos casos. Aqui também existirá um tempo de acumulação (t_{ac}), análogo ao t_d da ASV, que também é cronometrado, durante o qual a espécie de interesse será adsorvida sobre a superfície do eletrodo. As reações envolvidas nesta etapa são:



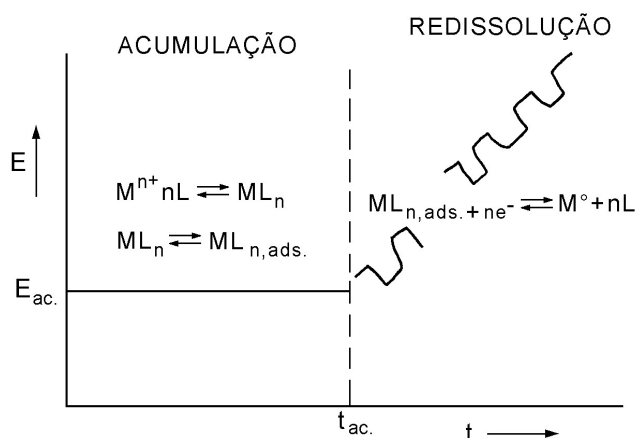
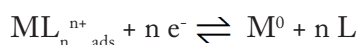


Figura 13. Representação esquemática do procedimento usado na voltametria adsorptiva por redissolução mostrando as etapas para a acumulação e redissolução na determinação de um metal M^{n+} em presença de um ligante L .

Etapa de redissolução

Como nesta técnica o processo envolvido na interface eletrodo-solução é a adsorção, não há a necessidade de um tempo de repouso ou de equilíbrio, como no caso da ASV, onde ocorre eletrodeposição de metais, e difusão dos mesmos no mercúrio. Assim, após terminar a pré-concentração, pode-se proceder a redissolução, fazendo-se a varredura usualmente na direção catódica, usando-se a técnica voltamétrica adequada. Aqui também obter-se-á um pico, como no caso da ASV, e a reação eletródica pode ser representada por:



ou seja, como o metal foi adsorvido, ele será reduzido a partir do ponto onde o potencial atingir o valor do potencial de decomposição, e o valor de potencial de pico E_p também é correspondente ao $E_{1/2}$ da onda polarográfica. Assim, a varredura de potencial aqui será catódica, e não anódica como no caso da ASV, onde o metal pré-concentrado será reoxidado.

Na voltametria adsorptiva por redissolução também há a possibilidade do ligante sofrer redução ou oxidação no processo de redissolução do complexo adsorvido, se o ligante usado for uma espécie eletroativa. Assim, o seu sinal também poderá ser usado para a determinação do metal. Para o caso de substâncias orgânicas o processo é análogo.

Experimentos para verificar propriedades adsorptivas

Para que uma substância possa ser determinada pela

voltametria adsorptiva por redissolução (AdSV) ela precisa apresentar propriedades de adsorção (superfície ativa) junto à superfície do eletrodo de trabalho, além de ser, evidentemente, eletroativa em uma dada região de potencial. Isto pode ser feito usando-se as próprias técnicas de voltametria de pulso diferencial e de onda quadrada.

Por exemplo, no caso de um metal, adiciona-se um complexante na solução e o complexo formado poderá adsorver-se ou não sobre a superfície do eletrodo. Se for feita a varredura no sentido catódico em vários tempos de “espera”, ou seja, de acumulação, e o pico do voltamograma de pulso diferencial ou onda quadrada aumentar a cada vez, de modo análogo a esse tipo de estudo com a ASV, é indicação de que o complexo estará sendo adsorvido. Aumentando-se o tempo de acumulação, aumenta-se a adsorção e a concentração do complexo na superfície do eletrodo, aumentando-se então a corrente de pico a cada etapa, enquanto não houver saturação da superfície. Se não houver alteração da altura do pico voltamétrico antes de uma eventual saturação, o íon complexo formado não estará sendo adsorvido e não apresentará coeficiente de adsorção apropriado ao uso desta técnica.

Outra técnica voltamétrica muito empregada para este fim é a voltametria cíclica repetitiva (Figura 14).

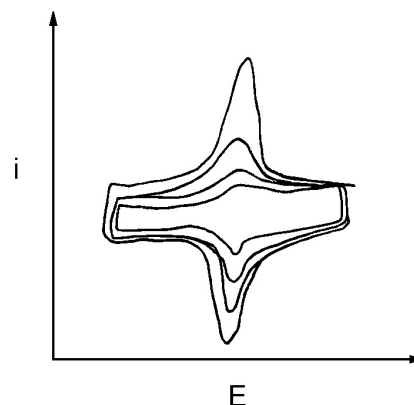


Figura 14. Voltametria cíclica repetitiva mostrando voltamogramas de espécie com propriedades superfície-ativa.

Nesta técnica realiza-se a varredura de potencial direta e inversa em vários ciclos sucessivos observando-se os picos catódicos e anódicos da espécie eletroativa. Considerando-se o exemplo anterior, um metal na forma de um íon complexo produzirá picos catódicos e anódicos que crescerão a cada varredura se houver adsorção. O aumento do pico ocorrerá até evidentemente saturar-se a superfície do eletrodo. O crescimento dos picos ocorrerão aproximadamente no mesmo potencial se o sistema for reversível. O pico catódico aumentará a cada ciclo pelo

mesmo motivo que o pico aumenta usando-se as técnicas de pulso diferencial e onda quadrada para diferentes tempos de acumulação. A cada ciclo, aumenta-se a concentração do complexo junto à superfície do metal, aumentando a corrente do pico, na varredura direta. O metal se deposita então na superfície do eletrodo, dando o pico anódico na varredura reversa e aumentando a cada ciclo devido ao aumento da concentração do metal reduzido na superfície do eletrodo.

O tratamento de dados em Polarografia e Voltametria

O tratamento de dados usual em polarografia e voltametria para fins de análise quantitativa consiste em medir-se a corrente de difusão (no caso da polarografia DC) ou as correntes de pico no caso de outras técnicas polarográficas/voltamétricas como pulso diferencial e onda quadrada. As correntes obtidas são então relacionadas às concentrações de soluções padrões da espécie eletroativa e à concentração dessa espécie na amostra de interesse. As três maneiras mais comuns de se fazer isso serão discutidas a seguir.

Método da Curva Padrão

Nesse método, também chamado de curva de calibração ou ainda curva analítica, mede-se a corrente polarográfica/voltamétrica de soluções padrão de várias concentrações da substância em estudo (analito), colocando-se os valores de corrente (corrente de pico, I_p , ou corrente de difusão, I_d) versus os valores de concentração em um gráfico de coordenadas cartesianas. A curva obtida apresenta um comportamento linear na região de concentração de interesse, passando pela origem no caso das técnicas clássicas. No caso de técnicas mais sensíveis, devido as correntes de fundo, ela pode não passar pela origem, o que não afeta o uso do método. A concentração é calculada pela interpolação da corrente medida da amostra na curva padrão. Isto pode ser ilustrado na Figura 15.

Geralmente a corrente usada na curva, I_p , é a corrente correspondente à altura máxima de pico, mas pode-se também usar a área de pico, quando isto for conveniente. Esse método é o mais comum em química analítica. Entretanto, quando trabalha-se com matrizes complexas frequentemente ocorre o chamado efeito de matriz, ou seja, a determinação da concentração por interpolação

da corrente da amostra lida na curva padrão leva a resultados errados. Isto porque a curva padrão é feita usando-se soluções padrões em condições de pureza e conhecimento das substâncias presentes, diferente das condições da matriz, onde desconhece-se a presença de diversas espécies, sendo que várias delas podem causar interferências. No caso de acontecer interferências, pode-se usar o método da adição de padrão.

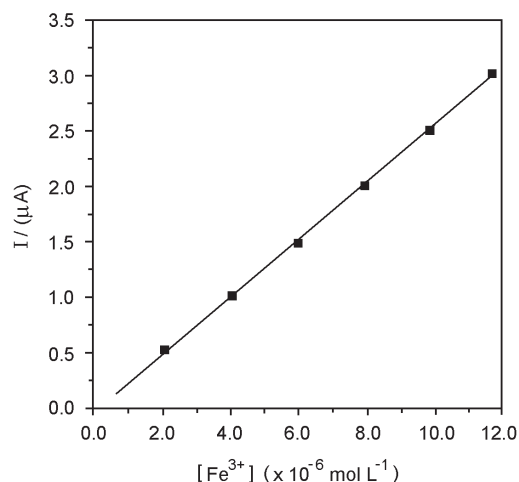


Figura 15. Curva padrão usada em polarografia/voltametria. Neste exemplo, o gráfico representa a corrente de pico vs. concentração de Fe(III) usando-se a técnica da polarografia de pulso diferencial em um eletrólito de suporte à base de citrato em pH 5,00.

Método da Adição de Padrão

O método da adição de padrão é usado com o objetivo de minimizar-se o problema de efeito de matriz. Como uma matriz complexa geralmente tem espécies presentes que afetam as propriedades da substância a ser determinada (por exemplo, amostras contendo substâncias que alteraram a força iônica do meio ou que complexam-se com metais, mudando as características polarográficas/voltamétricas desses metais), a idéia é realizar as medidas experimentais nas mesmas condições ou mais próximas possíveis das condições da matriz.

Nesse procedimento, a amostra é adicionada à célula polarográfica/voltamétrica juntamente com o eletrólito de suporte e a corrente referente à espécie de interesse (analito) é registrada. A seguir, adiciona-se sobre a solução da amostra uma alíquota de alguns microlitros da solução padrão do analito, de tal modo que a variação do volume total seja desprezível. Por exemplo, se a solução da amostra tiver um volume de 5 mL, adiciona-se uma alíquota do padrão de 5 μL. Após a adição do padrão, lê-se a corrente referente à soma da concentração do analito

mais a concentração adicional da solução padrão do analito adicionada. Usualmente adicionam-se pelo menos três alíquotas da solução padrão, registrando-se a corrente após cada adição. O volume adicionado é escolhido de tal forma a não ocorrer diluição apreciável da amostra, o que alteraria as suas condições originais, que aqui só são alteradas praticamente pela variação da concentração do analito. Como as medidas com os padrões são feitas em condições muito próximas das condições da amostra, o efeito de matriz é significativamente minimizado, ou seja, as interferências que afetam as medidas da corrente referente ao analito presente na amostra, afetarão da mesma maneira as medidas das correntes referentes ao analito mais as alíquotas da solução padrão sucessivamente adicionadas sobre a amostra.

Com os valores obtidos das correntes da amostra e dos padrões, constrói-se uma curva corrente vs. concentração como está mostrado na Figura 16. A corrente da amostra (I_p ou I_d , dependendo da técnica usada), é colocada no eixo “y” para o valor 0 (zero) do eixo “x”. Os próximos valores da corrente total de amostra mais padrões, para cada adição de padrão, são colocados no eixo “y” e as respectivas concentrações no eixo “x”. O gráfico resultante deve dar uma reta. Essa reta é extrapolada até cortar o eixo da concentração (eixo “x”) no lado negativo das coordenadas.

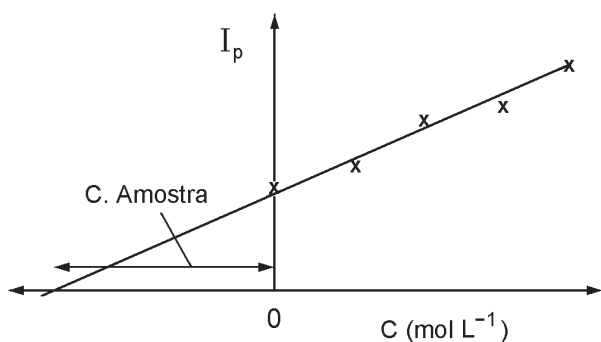


Figura 16 – Curva de adição de padrão utilizada em polarografia/voltametria

O módulo do valor negativo obtido é o valor da concentração do analito da amostra na solução da célula polarográfica/voltamétrica. Sabendo-se o volume total da solução na célula polarográfica e o volume da amostra original adicionado a ela, calcula-se então a concentração do analito na solução da amostra original.

Embora o método da adição de padrão seja muito vantajoso no caso de matrizes que contenham espécies não identificadas que possam afetar o sinal medido, tais como substâncias que são adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho, presença de sais que alteraram a

força iônica do meio, presença de ligantes que formam complexos com íons metálicos, o método da curva padrão é considerado mais exato. Assim, se as características da matriz for reprodutível e conhecida, então o método da curva padrão é melhor e deve ser preferido.

Método do Padrão Interno ou Íon Piloto

Em voltametria/polarografia pode-se também usar o método do padrão interno para minimizar o efeito de matriz. Nesse método usa-se uma substância padrão diferente da substância a ser determinada (analito) que é adicionada à amostra. Essa substância (piloto) deve ter um potencial de meia onda ou de pico diferente do analito, mas não muito distante, para que não se use uma varredura de potencial muito longa. A corrente devido à onda ou ao pico polarográfico é registrada para ambos em um mesmo voltamograma. Assim, assume-se que tudo o que afetar o pico (ou onda) do analito afetará também do mesmo modo o pico (ou onda) do piloto. É claro que o método pode ser aplicado tanto para espécies iônicas quanto moleculares. O nome íon piloto é devido ao método ter sido desenvolvido originalmente para metais. Na Figura 17 pode-se ver esquematicamente um polarograma/voltamograma de uma solução contendo picos do analito e do piloto. A concentração do analito é determinada pela razão entre a corrente de pico do analito e do íon piloto.

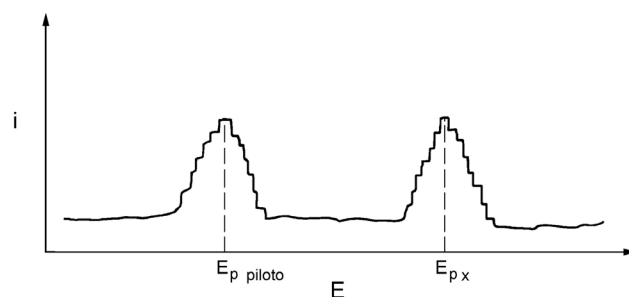


Figura 17 – Método do padrão interno ou íon piloto usado em polarografia/voltametria mostrando voltamograma de pulso diferencial com picos do íon piloto e da espécie a ser determinada

A equação polarográfica/voltamétrica que relaciona a corrente de pico e concentração do padrão é dada pela equação 17, no caso de medir-se corrente de pico:

$$(i_p)_p = I_p C_p \quad (17)$$

onde $(i_p)_p$ é a corrente de pico do padrão interno ou íon piloto, I_p é uma constante (análoga à constante k da equação de Ilkovic) e C_p é a concentração do padrão

interno ou íon piloto. Da mesma maneira, a equação para o analito torna-se:

$$(i_p)_x = I_x C_x \quad (18)$$

onde $(i_p)_x$ é a corrente de pico da substância desconhecida (analito), I_x é uma constante análoga à da equação anterior e C_x é a concentração do analito, a ser determinada. A razão entre a corrente de pico do íon piloto e do analito fica:

$$(i_p)_p / (i_p)_x = I_p C_p / I_x C_x \quad (19)$$

daqui chega-se à concentração do analito C_x através da equação:

$$C_x = (I_p / I_x) [(i_p)_x / (i_p)_p] C_p \quad (20)$$

I_p/I_x é chamado de relação do padrão interno, R_x . Finalmente a equação (20) se torna:

$$C_x = R_x [(i_p)_x / (i_p)_p] C_p \quad (21)$$

R_x é uma constante válida para um dado meio e um dado capilar, no caso de usar-se eletrodos de mercúrio no modo gotejante ou estático. Qualquer alteração de algum parâmetro dessas condições um novo valor de R deve ser determinado.

O método do padrão interno ou íon piloto é considerado muito bom para minimizar efeitos de matrizes, mas é difícil encontrar substâncias que apresentem o perfil adequado para serem usadas como tal. Uma espécie para servir como padrão interno necessita ter o seu potencial de meia onda (ou de pico) relativamente próximo ao do analito e não ter a possibilidade de ser encontrada como um componente da matriz ou como um contaminante dos reagentes utilizados.

Considerações gerais sobre métodos voltamétricos em análise de traços

O uso de métodos voltamétricos em análise de traços envolve cuidados experimentais do mesmo modo que outros métodos analíticos utilizados nessas análises. Assim, é importante realizar a limpeza do material utilizado escrupulosamente, evitar contaminações, perda do analito durante os processos de tratamento da amostra, etc. Um problema adicional no caso específico de métodos voltamétricos, é que pode ocorrer a formação

de compostos intermetálicos quando se usam eletrodos de mercúrio na determinação de metais por ASV. Todos esses fatores mencionados afetam a exatidão e a confiabilidade da análise e devem ser minimizados.

Minimização da contaminação

Na análise de traços e ultra-traços de metais, o problema de contaminação da amostra é permanente. A confiabilidade e a validade dos dados analíticos depende do grau em que a contaminação pode ser evitada ou reduzida. Isso remete à chamada “boa prática de laboratório”, isto é, trabalhar sempre atento aos mínimos detalhes referentes aos cuidados experimentais nas diversas operações realizadas, como pesagens, limpeza de material, uso adequado de reagentes (manuseio), estocagem de reagentes, estocagem de amostras, etc.

A vidraria deve ser deixada em ácido nítrico 6 mol L⁻¹ durante várias horas para descontaminação, uma vez que o vidro adsorve íons em sua estrutura devido ao efeito da troca iônica. Em seguida, antes de serem usadas, as peças devem ser lavadas várias vezes com porções de água destilada e água desionizada (pelo menos 6 vezes em cada caso).

Os reagentes usados para a preparação de eletrólitos de suporte e padrões devem ser da mais alta pureza possível. Alguns desses reagentes são fornecidos comercialmente, outros necessitam de purificação adicional feita no próprio laboratório de análise. A água a ser utilizada na preparação de soluções de padrões e amostras deve ser de alta pureza. Assim, deve-se usar água destilada de destiladores de vidro tipo pyrex, destiladores de quartzo, etc, conforme a necessidade de aplicação. Em geral recomenda-se usar água desionizada de alta pureza usando-se o sistema de purificação Millipore Milli-Q.

A contaminação devido a impurezas de reagentes, particulados do ar, e traço de metais de recipientes e paredes de células são os componentes primários do branco. Devido a isso, o pré-tratamento da amostra deve ser simplificado. Quanto menor o número de etapas no processo de abertura e preparação da amostra, menor será a contaminação. Sobre as contaminações oriundas de paredes de recipientes feitos de vidro, às vezes é preferível utilizar-se frascos de teflon ou polietileno, que tem coeficientes de adsorção bem menores que o vidro em relação a espécies iônicas. Soluções padrões de concentração abaixo de 10⁻³ mol L⁻¹ jamais devem ser estocadas. Padrões diluídos devem ser preparados diariamente.

Quanto ao problema da formação de compostos intermetálicos, isto acontece quando se usam os eletrodos de mercúrio para a análise de traços de metais por ASV. Ao formar-se um desses compostos, os picos voltamétricos podem sofrer severas alterações, diminuindo a altura ou sofrendo deslocamentos. A causa da formação desses compostos é a alta de concentração no mercúrio de metais que são depositados junto com o analito. Vários compostos intermetálicos são conhecidos, incluindo, por exemplo as combinações: Ag-Cd, Ag-Cu, Cu-Cd, Cu-Ni, Ag-Zn, Cu-Zn, Co-Zn, Cu-Sb, Cu-Sn, Ni-Sb, etc. Uma interferência muito comum desse tipo é entre zinco e cobre. Quando eles são depositados simultaneamente pode ocorrer a formação de três compostos, CuZn , CuZn_2 e CuZn_3 . Esses compostos produzem picos próximos ao potencial de pico do cobre, resultando em um aumento da corrente de pico do cobre e uma diminuição da corrente de pico do zinco.

A maneira prática utilizada para minimizar as interferências devido a formação de compostos intermetálicos em análise de traços por voltametria de redissolução anódica (ASV), envolve o uso de técnicas mais sensíveis como pulso diferencial ou onda quadrada, em lugar de varredura linear, pois elas exigem um tempo de deposição menor, diminuindo a concentração dos metais no eletrodo e reduzindo a formação desses compostos. Outro recurso utilizado é usar-se o eletrodo de mercúrio de gota pendente para concentrações mais elevadas e o de filme de mercúrio apenas para concentrações mais baixas. Assim, de um modo geral, para concentrações de metais acima de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ pode-se usar o eletrodo de gota de mercúrio, e o de filme de mercúrio para concentrações menores que $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Validação de métodos voltamétricos

A utilização de um método analítico exige confiabilidade, ou seja, que o resultado apresentado pelo mesmo seja exato, o que cientificamente significa que o valor obtido para a concentração do analito deve ser verdadeiro dentro do erro experimental. Para isso, quando o método é utilizado em uma dada matriz, há a necessidade de se ter certeza a respeito do resultado da análise. Isto é feito verificando-se a validez ou validade do método. O procedimento para essa verificação é chamado de validação.

A validação é feita envolvendo os parâmetros analíticos usuais (erro, desvio, desvio padrão, etc) e a obtenção do

resultado da análise por mais de uma via analítica e a comparação entre si dos diferentes valores obtidos. De um modo geral, há três maneiras comuns para realizar-se a validação: o método (teste) de recuperação, a análise de amostra certificada e a determinação analítica por um segundo método.

Teste de recuperação

Este procedimento é feito enriquecendo-se a amostra com uma quantidade conhecida do padrão utilizado. A amostra mais o padrão passam por todo o procedimento de análise que a amostra sozinha passou previamente no procedimento usual de análise. O resultado obtido para a concentração do analito com a amostra enriquecida é subtraído do resultado obtido da amostra sozinha, sem o enriquecimento. A diferença deve dar o valor da concentração do padrão adicionado para o enriquecimento da amostra dentro do erro experimental. O resultado é expresso em termos de porcentagem de recuperação do padrão adicionado. O resultado ideal é de uma recuperação de 100%, mas evidentemente o valor obtido aceitável estará ao redor de 100% dentro do erro experimental do método.

Amostra certificada

A amostra certificada é uma amostra referente a uma dada matriz onde vários de seus constituintes foram analisados por diversos laboratórios e diversos métodos, coordenados por uma instituição. A instituição fornece um certificado sobre o resultado das análises ao comercializar a amostra. Há amostras certificadas para várias matrizes, como ligas metálicas, plantas, material biológico, solos, etc. A validade do método é verificada aqui determinando-se o analito para qual o método foi desenvolvido, na matriz certificada, e comparando-se o resultado obtido com o valor certificado. Esse resultado, para ser aceito, deve concordar com o valor certificado dentro do erro apresentado por este valor (o valor certificado). Evidentemente, a matriz referente à amostra certificada deve ser do mesmo tipo da matriz estudada.

Determinação por um segundo método

Essa via de validação é feita usando-se um método diferente do método em estudo. O ideal é que sejam os

mais diferentes possíveis. Por exemplo, no caso de um método voltamétrico, que é um método eletroanalítico, tratando-se de um metal, pode-se usar para a validação um método com técnica espectroanalítica, tal como absorção atômica. Os resultados obtidos por ambas as técnicas devem concordar dentro do erro experimental.

Considerações gerais sobre a validação

Como já foi dito, é necessário validar o método o desenvolvido, quando aplicado a uma matriz, para que o mesmo tenha confiabilidade. Embora possam existir aspectos diversos e mesmos polêmicos sobre essa questão, em geral é recomendável que um dos procedimentos seja o teste de recuperação. Mesmo que nesse procedimento o pesquisador use os seus próprios padrões, é justamente esse aspecto, a certeza que ele pode ter da exatidão de seus padrões, que é um dos motivos para que ele use essa via. Uma outra razão para usar-se o método de recuperação é que um grande número de matrizes com que se trabalha não tem amostras com certificado disponíveis comercialmente, e quando tem podem ser muito caras. Finalmente há o fato de que nem sempre há a possibilidade de usar-se um segundo método, pela falta de equipamento. Já o teste de recuperação é uma via sempre disponível.

Mas, uma só via de validação pode não ser completamente satisfatória. Assim, é recomendável usar-se pelo menos duas vias, podendo uma delas ser o método de recuperação, e a outra um segundo método com técnica diferente da do método desenvolvido, ou a análise de uma amostra certificada, quando esta estiver disponível.

Naturalmente, há outros pontos que sempre devem ser considerados em análises químicas, tais como a amostragem e a abertura e tratamento da amostra, que são aspectos básicos da química analítica e que envolvem todas as técnicas de análise.

Referências

1. **Christian, Gary D.**, "Analytical Chemistry", 4th ed., John Wiley & Sons, 1986, New York.
2. **Kolthoff, I.M.; Lingane, J.J.**, "Polarography", Vol. I and Vol. II, 2nd ed., Interscience Publishers, 1965,

New York.

3. **Aleixo, L.M., Sitton, M.; Ribeiro, F.A.L.**, "Estudo polarográfico sobre a determinação de Fe(III) utilizando-se a técnica da polarografia de pulso diferencial", *Quím. Nova*, 2001, 24.
4. **Skoog, D. A.; Leary, J.J.**, "Principles of Instrumental Analysis", 4th ed., Saunders College Publishing, 1992, Philadelphia.
5. **Skoog, D.A., West, D.M.; Holler, J.F.**, "Fundamentals of Analytical Chemistry", 6th ed., Saunders College Publishing, 1992, Philadelphia.
6. **Vogel**, "Análise Inorgânica Quantitativa", 4a ed., Editora Guanabara Dois S.A., 1981, Rio de Janeiro.
7. **Bond, A.M.**, "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", Marcell Dekker, Inc., 1980, New York.
8. **Bond, A. M.**, "200 years of practical electroanalytical chemistry: past, present and future directions illustrated by reference to the on-line, on stream and off-line determination of trace metals in zinc plant electrolyte by voltammetric and potentiometric techniques", *Anal. Chim. Acta* 1999 , 400, 333-379.
9. **Riley, T.; Watson, A.**, "Polarographic and other Voltammetric Methods", John Willey & Sons, 1987, London.
10. **Wang, J.**, "Stripping Analysis - Principles, Instrumentation and Applications", VCH Publishers, 1985, Deerfield Beach, 1985.
11. **Ivaska, A., Lewenstam, A.; Sara, R.**, "Contemporary Electroanalytical Chemistry", Plenum Press, 1988, New York.
12. **Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Fletcher, D.; Robinson, J.**, "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ellis Horwood Limited, 1985, Chichester.
13. **Plambeck, James A.**, "Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications", John Willey & Sons, 1982, New York.