

USO DA SECM NA DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTES DE DIFUSÃO EM SOLUÇÕES GLICEROL/ÁGUA

Aurea M. A. Migotto^{a*} (IC), Alex. S. Lima^a (PG), Tiago L. Ferreira^b (PQ) e Mauro Bertotti^a (PQ)

^aInstituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil;

^bUniversidade Federal de São Paulo, Campus Diadema, SP, Brasil.

e-mail: aurea.migotto@usp.br

Palavras Chave: SECM, Viscosidade, Coeficiente de difusão.

Introdução

Uma alternativa para a determinação de coeficientes de difusão em soluções com diferentes viscosidades consiste na utilização de célula eletroquímica de camada delgada dotada de dois eletrodos de trabalho^[1], onde uma espécie pode ser gerada eletroquimicamente em um dos eletrodos (EG, eletrodo gerador) e coletada no outro (EC, eletrodo coletor). A mesma abordagem pode ser empregada com a microscopia eletroquímica de varredura² (SECM), a qual possibilita o monitoramento de corrente com um microeletrodo (EC) posicionado próximo à superfície de um substrato (EG) imerso em uma solução contendo uma espécie eletroativa. Neste contexto, no presente trabalho são apresentados resultados sobre o uso da SECM no estudo da dependência do coeficiente de difusão com a viscosidade para o sistema glicerol/água.

Resultados e Discussão

Os experimentos foram realizados utilizando eletrodo de carbono vítreo ($r = 1,5$ mm) como EG e um microeletrodo de platina ($r = 10$ μm) como EC, o qual foi posicionado a uma altura de 100 μm do EG utilizando um microscópio eletroquímico de varredura (Sensolytics GmbH Bochum, Alemanha). As medidas amperométricas foram realizadas utilizando um bipotenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 (Ecochemie, Holanda) acoplado ao SECM. A determinação do coeficiente de difusão foi realizada em soluções contendo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e KCl 0,10 mol L⁻¹ e diferentes proporções de glicerol (0% a 60% m/v). Para cada solução o seguinte procedimento foi realizado: Inicialmente o eletrodo gerador foi polarizado em 0,6 V até o instante $t = 5$ s e em seguida foi aplicado um pulso de potencial de -0,1 V. Durante esse programa de potencial o eletrodo coletor permaneceu polarizado em 0,6 V. A Fig. 1A apresenta os cronoamperogramas obtidos utilizando a configuração gerador/coletor para soluções glicerol/água em diferentes proporções. Nota-se que ocorre um aumento no tempo necessário para a espécie gerada atingir o EC com o aumento da viscosidade. Utilizando o tempo que a espécie gerada leva para difundir até EC e a

distância entre os eletrodos foi possível calcular os coeficientes de difusão da espécie gerada para cada solução com base na relação de Einstein-Smoluchowsky^[2] (Eq. 1).

$$d = K \cdot \sqrt{D \cdot t_D} \quad (\text{Eq. 1})$$

Nessa equação, d é a separação entre os eletrodos, K é uma constante que depende da geometria do sistema, D é a constante de difusão e t_D é o tempo de difusão.

Na Fig. 1B apresenta-se a curva de correlação entre o coeficiente de difusão e o inverso da viscosidade de cada solução. O fato de se obter uma reta ($R^2=0,9988$) demonstra que o sistema investigado se comporta de acordo com o previsto pela equação de Stokes-Einstein^[2] (Eq. 2) para sistemas ideais.

$$D = \frac{1}{\eta} \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot R_H^0} \quad (\text{Eq. 2})$$

Nessa equação D é a constante de difusão, η é a viscosidade, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin e R_H^0 é o raio hidrodinâmico.

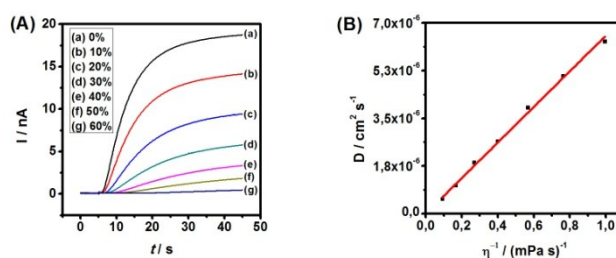


Fig. 1. (A) Curvas cronoamperométricas para soluções glicerol/água de 0 a 60% e (B) curva de correlação entre viscosidade e coeficiente de difusão.

Conclusões

Os resultados mostraram que a SECM na configuração gerador/coletor é uma poderosa ferramenta para a determinação do coeficiente de difusão em misturas binárias.

Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPESP.

[1] Bard, A. J.; *et al.* Anal. Chem. **1989**, 61, 132.

[2] Tiago L. Ferreira; *et al.* J. Phys. Chem. **2007**, 111, 12478.