

## ARTIGO

### MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DE PROCESSOS ELETRÓDICOS

Ernesto Rafael Gonzalez

*Instituto de Física e Química de São Carlos  
Universidade de São Paulo  
13560 – São Carlos – SP.*

Nelson Ramos Stradiotto

*Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Universidade de São Paulo  
14100 – Ribeirão Preto – SP.  
(Recebido em 27/7/81)*

## INTRODUÇÃO

Os parâmetros cinéticos de uma reação eletroquímica heterogênea envolvendo a oxidação ou a redução de uma espécie química em um eletrodo (o coeficiente de transferência  $\alpha$  e a constante de velocidade padrão  $k_s$ ) podem ser determinados utilizando-se diferentes técnicas, tais como, impedância faradaica, cronopotenciometria e polarografia. Cada uma destas técnicas tem seu próprio intervalo ideal para a medida da constante de velocidade. Para reações eletroquímicas lentas, a técnica polarográfica é preferencialmente utilizada em relação a outras técnicas de medida de constante de velocidade devido a sua reprodutibilidade e sua simplicidade operacional.

Os fundamentos teóricos da técnica polarográfica, bem como, os aspectos analíticos são encontrados em um grande número de livros textos (1-6). Todavia, as aplicações cinéticas da polarografia, mais especificamente a determinação de parâmetros cinéticos, em decorrência do grande número de métodos existentes, encontram-se dispersas na literatura, apesar da relevante importância no estudo de cinética de processos eletroquímicos. Em razão disso, o objetivo do presente trabalho é o de apresentar uma revisão sucinta dos diversos métodos de determinação de parâmetros cinéticos de uma reação eletroquímica utilizando a técnica polarográfica.

## PROCESSOS ELETRÓDICOS

Em cinética eletroquímica, um processo eletroquímico é chamado reversível quando a reação de transferência de carga é tão rápida que o eletrodo se encontra sempre em equilíbrio eletroquímico. Neste processo, o transporte de matéria (em geral a difusão) é então a etapa determinante da

cinética do processo global. Um processo eletroquímico é considerado irreversível quando uma ou mais reações de transferência de carga determinam a velocidade do processo. Existem, entre esses dois extremos, os processos ditos quasereversíveis, nos quais o transporte de matéria e a reação de transferência de carga apresentam velocidades comparáveis.

Os processos eletroquímicos em geral são classificados em função da magnitude da constante de velocidade. Em polarografia, o processo eletroquímico é considerado reversível quando a constante de velocidade padrão é maior que  $2 \times 10^{-2}$  cm/s; totalmente irreversível quando a constante é menor que  $5 \times 10^{-5}$  cm/s e quase reversível quando a constante está compreendida entre  $2 \times 10^{-2}$  e  $5 \times 10^{-5}$  cm/s (7). O método polarográfico permite a determinação de constantes de velocidade de transferência eletrônica menores que  $2 \times 10^{-2}$  cm/s, logo nenhuma informação sobre a cinética eletroquímica dos processos reversíveis pode ser obtida de dados polarográficos.

## PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

A determinação dos parâmetros cinéticos de processos totalmente irreversíveis está baseada na teoria desenvolvida por diversos autores para a interpretação da onda polarográfica irreversível. Dentre estes, Delahay(8) e Strassner(9) idealizaram um procedimento gráfico que fornece valores aproximados dos parâmetros cinéticos. Contudo, o tratamento admitido como o mais rigoroso é aquele proposto por Koutecky(10-12).

Neste método, assumindo que o processo de redução é controlado por somente uma etapa determinante de velocidade e que a reação inversa é desprezível, a constante de

velocidade heterogênea para a reação direta pode ser calculada a partir da relação:

$$k_f = (7 D_{ox}/12 t)^{1/2} \chi \quad (1)$$

onde  $\chi$  é uma função de  $i/i_d$ . Uma tabela de  $\chi$  para diferentes valores de  $i/i_d$  é encontrada nos trabalhos de Koutecky.

Desde que, a constante de velocidade está relacionada com o potencial do eletrodo, pela equação:

$$\log k_f = \log k_f^0 - \alpha n F E / 2,3 RT \quad (2)$$

o gráfico do  $\log k_f$  versus  $E$  dará uma reta tendo uma inclinação de  $-\alpha n F / 2,3 RT$ , a partir da qual o valor de  $\alpha n$  pode ser calculado e a interseção em  $E = 0$  fornecerá o valor de  $\log k_f^0$ .

Kern (13) deduziu do tratamento de Koutecky que o gráfico de  $E$  versus  $\log i/(i_d - i)$ , empregando correntes médias no termo logaritmo, seria linear e teria a 25°C uma inclinação de  $-0,059/\alpha n$  volts. Este resultado foi aceito por alguns autores (14,15), mas outros estudos (16,17) chegaram à conclusão de que esta dependência não seria linear e que as inclinações das assíntotas da curva em potenciais correspondentes ao início e fim da onda polarográfica diferir-se-iam por um fator de dois. A confirmação experimental desta variação de inclinação foi obtida por Kivalo, Oldham e Laitinen (17). Posteriormente, Meites e Israel (18) mostraram que esta confirmação era puramente acidental, uma vez que fora causada pela presença de alta concentração do supressor de máximo utilizado naquele experimento.

Meites e Israel (18) tomando por base os resultados de Koutecky derivaram uma equação para a inclinação do gráfico de  $E$  versus  $\log i/(i_d - i)$ , empregando correntes máximas no termo logaritmo. Esta equação é em geral mais conveniente e melhor adaptada para o caso particular em que o tempo de gotejamento varia apreciavelmente durante a parte ascendente da onda que a relação baseada nas correntes médias deduzida por Kern (13). A equação pode ser simplesmente formulada da seguinte maneira:

$$E = E_{1/2} - 0,054/\alpha n \log i/(i_d - i) \quad (3)$$

onde,

$$E_{1/2} = 0,059/\alpha n \log (1,349 k_f^0 t^{1/2} / D_{ox}^{1/2}) \quad (4)$$

Assim, o gráfico de  $E$  versus  $\log i/(i_d - i)$  seria linear durante aproximadamente a parte ascendente inteira da onda, sob a condição de que  $t$  seja constante. Logo, a determinação dos parâmetros cinéticos é simples, uma vez que usando a equação (3) é possível calcular o valor de  $\alpha n$  a partir da inclinação do gráfico de  $E$  versus  $\log i/(i_d - i)$  e o potencial de meia onda pode ser determinado quando  $\log i/(i_d - i) = 0$ . Introduzindo o valor de  $\alpha n$ , previamente encontrado, na equação (4) é possível determinar o valor de  $k_f^0$ . Os autores mostram ainda que os parâmetros cinéticos podem ser determinados com maior precisão a partir da inclinação e interseção de um gráfico de  $E$  versus  $\log i/(i_d - i) - 0,546 \log t$  o qual minimiza os erros provenientes das variações de  $t$  com  $E$ .

Oldham e Parry (19) também fundamentados nos resultados de Koutecky apresentam um método alternativo ao tradicional log plot, o qual apresenta linearidade em todo intervalo de potencial e a partir do qual os parâmetros cinéticos podem ser calculados. A relação encontrada pelos autores é:

$$0,059/\alpha n \log \chi (5,5-\chi)/5(1-\chi) = E_{1/2} - E \quad (5)$$

onde  $\chi = i/i_d$  e o potencial de meia onda será:

$$E_{1/2} = E^0 + 0,059/\alpha n \log |0,89 k_s (t/D_{ox})^{1/2}| \quad (6)$$

Quando correntes máximas são consideradas, o termo  $\log \chi(5,5-\chi)/5(1-\chi)$  da equação (5) é substituído por  $\log 2\chi(3-\chi)/5(1-\chi)$  e o termo  $\log 0,89 k_s (t/D_{ox})^{1/2}$  da equação (6) passará a ser  $\log 1,35 k_s (t/D_{ox})^{1/2}$ . Neste método, o coeficiente de transferência é determinado pela inclinação da reta obtida no gráfico de  $\log \chi(5,5-\chi)/5(1-\chi)$  versus  $(-E)$ . A inclinação desta com o eixo das ordenadas é  $E_{1/2}$ , e a partir deste valor conhecendo-se o potencial padrão, a constante de velocidade padrão pode ser determinada pela aplicação da equação (6).

## PROCESSOS QUASE REVERSÍVEIS

A determinação dos parâmetros cinéticos de processos quase reversíveis tem sido estudada por vários autores. Dentre estes, Stromberg (20) deduziu uma equação aproximada, de forma simples, a qual permite a obtenção dos parâmetros cinéticos. Contudo, o método de Randles (21,22) é considerado como sendo um dos mais rigorosos processos anódico-catódico quase reversíveis.

Neste método, a relação  $i/i_d$  é calculada a partir de duas curvas numa série de valores de  $n\eta$  correspondentes a valores selecionados de  $(n\eta + \ln r)$ . A fração  $i/i_d$  é igual a  $F(\chi)$ , logo os valores correspondentes de  $\log(\chi/2)$  são obtidos a partir de um gráfico de  $F(\chi)$  versus  $\log(\chi/2)$ . Partindo da equação:

$$\log \chi/2 - \log |1 + \exp(n\eta + \ln r)| = \log (3t/7D_{ox})^{1/2} k_f \quad (7)$$

O membro direito desta é calculado com o auxílio de uma tabela previamente preparada de valores de  $\log |1 + \exp(n\eta + \ln r)|$  para os valores selecionados de  $(n\eta + \ln r)$ , e é graficado versus  $(n\eta + \ln r)$ .

Desde que a quantidade graficada como abscissa  $(n\eta + \ln r)$  depende do potencial do eletrodo relativo à solução, mas independente do valor particular de  $r$  ( $r = i_c/i_d$ ), de acordo com a equação:

$$(n\eta + \ln r) = nF(E - E_f^0) + \frac{1}{2} \ln D_{ox} / D_{red} \quad (8)$$

Logo, a inclinação da reta fornece o coeficiente de transferência para a reação catódica, uma vez que  $\alpha = -2,3 \log k_f / d(n\eta)$  e a interseção com o eixo  $(n\eta + \ln r) = \frac{1}{2} \ln D_{ox} / D_{red}$  fornece o valor de  $k_s$ .

A equação rigorosa de Randles para curvas corrente-potencial bem como, a equação aproximada de Stromberg são aplicáveis somente para ondas polarográficas completas (on-

das catódica-anódica) e na forma dada são inaplicáveis para ondas simples (catódica ou anódica). Entretanto, o último caso é mais comum na prática; uma vez que é mais fácil preparar uma solução contendo somente uma única forma e registrar a onda correspondente.

Em razão disso, Hale e Parsons (23,24) propuseram um método de determinação de parâmetros cinéticos para ondas catódicas (ou anódicas) quase reversíveis. O método é baseado na suposição de que para reações que não são muito rápidas ( $k_s \leq 5 \times 10^{-4}$  cm/s), a parte superior da onda polarográfica corresponde realmente a um processo totalmente irreversível. Nesta região próxima ao plateau da onda, na qual  $\exp |nf\eta| \ll 1$ , o coeficiente de transferência e a constante de velocidade poderão ser obtidos de acordo com a equação (1).

A constante de velocidade padrão é entretanto inacessível porque o potencial formal em geral não é conhecido. Este potencial pode ser determinado introduzindo-se uma nova variável:

$$\chi_s = 2\chi \quad (9)$$

resultando,

$$i_s/i_d = F(\chi_s)/2 \quad (10)$$

Se  $\chi_s$  é calculado usando-se a equação (9) e  $F(\chi_s)/2$  usando-se as tabelas de Koutecky (10), este último valor será igual à relação experimental  $i/i_d$  quando  $\eta = 0$  ou  $E = E_f^0$ . Este ponto pode ser convenientemente encontrado colocando-se no mesmo gráfico  $\log F(\chi_s)/2$  versus  $\log \chi_s$  e  $\log i/i_d$  versus  $\log \chi$ . O ponto de interseção das duas curvas corresponde ao potencial formal e conseqüentemente à constante de velocidade padrão do sistema.

O problema da análise de uma onda catódica (ou anódica) foi também discutido por Sathyanarayana (25). Neste método, uma vez conhecido o potencial formal, ou calculado a partir do próprio polarograma (23), a equação abaixo é aplicada para calcular  $F(\chi)$  e portanto  $\chi$  a partir da curva corrente-potencial.

$$i/i_d = |1 - \exp(nf\eta)| F(\chi)/1 + (D_{ox}/D_{red})^{1/2} \exp |nf(E - E_f^0)| \quad (11)$$

A constante de velocidade  $k_f$  é a seguir determinada a partir de  $\chi$ , usando a seguinte equação:

$$\chi = (12 t/7)^{1/2} k_f \{1 + (D_{ox}/D_{red})^{1/2} \exp |nf(E - E_f^0)|\} \quad (12)$$

Então um gráfico de  $\log k_f$  versus  $E$  é traçado, a partir do qual  $k_s$  e  $\alpha$  podem ser determinados mesmo que a forma reduzida não esteja presente na solução.

Dentre os procedimentos utilizados na obtenção de informações cinéticas de um processo eletródico quase reversível de um íon metálico na presença de um agente complexante, destaca-se o trabalho de Matsuda e Ayabe (26-28). Os autores descrevem a onda polarográfica de um processo

quase reversível pela equação geral:

$$\log |i/(\bar{i}_d - i)| = \log \{ \exp(nF/RT) (E - E_{1/2}^f) + (1,13/\Lambda t^{1/2}) \exp(\alpha nF/RT) (E - E_{1/2}^f) \} \quad (13)$$

onde,

$$\bar{i}_d = (24/7) (7\pi/3)^{1/2} (3/4\pi d)^{2/3} nFD_j^{1/2} C_j m^{2/3} t^{1/6} \quad (14)$$

para a redução de íons simples  $j = ox$  e para a redução de íons complexos  $j = p, e$

$$\Lambda = k_s (f_{ox}/D_{ox}^{1/2})^{1-\alpha} (f_{red}/D_{red}^{1/2})^\alpha \quad (15)$$

para a redução de íons simples, ou

$$\Lambda = (k_s)_B (f_p/D_p^{1/2})^\beta (f_{red}/D_{red}^{1/2}) (f_x C_x)^{-\beta p + i} \quad (16)$$

para a redução de íons complexos.

Em potenciais suficientemente negativos, a inclinação da reta obtida do gráfico de  $\log i/(\bar{i}_d - i)$  versus  $E$  permite determinar diretamente o coeficiente de transferência, segundo a relação:

$$\alpha = 2,3 (RT/nF) \{ \Delta \log |i/(\bar{i}_d - i)| / \Delta(-E) \}_{E \rightarrow -\infty} \quad (17)$$

O potencial de meia onda reversível  $E_{1/2}^f$  e o parâmetro cinético  $\Lambda$  podem ser obtidos pela aplicação de valor  $\alpha$  e dos valores dos potenciais  $E_{1/2}^f$  e  $E_{1/(v+1)}$  nas seguintes equações:

$$E_{1/2}^f = E_{1/(v+1)} - 2,3(RT/nF) \{ \log |v - \exp(\alpha nF/RT) (E_{1/(v+1)} - E_{1/2}^f) - \log(\bar{i}_q/\bar{i}_d) \} \quad (18)$$

e

$$\log \Lambda = \alpha nF/2,3RT (E_{1/2}^f - E_{1/2}^f) + \log(\bar{i}_q/\bar{i}_d) - 1/2 \log t + 0,053 \quad (19)$$

onde  $v$  é qualquer valor da relação  $\bar{i}/(\bar{i}_d - i)$  no pé da onda polarográfica e  $E_{1/(v+1)}$  é o potencial correspondente. O potencial  $E_{1/2}^f$  pode ser determinado pela extrapolação da secção linear da relação logarítmica quando  $\log \bar{i}/(\bar{i}_d - i) = 0$ . No caso da redução de um íon metálico simples,  $\bar{i}_d = \bar{i}_q$  e  $\log(\bar{i}_q/\bar{i}_d) = 0$ .

Deste modo, conhecendo-se o valor do parâmetro cinético  $\Lambda$ , a constante de velocidade padrão pode ser determinada utilizando-se as equações (15) ou (16) dependendo tratar-se da redução de íons complexos ou simples. Particularmente, no caso de redução de íons complexos, a determinação do número de ligantes dos complexos eletroinativos ( $p$ ) e eletroativos ( $i$ ) pode ser feita utilizando-se respectivamente as relações entre  $E_{1/2}^f$  e a concentração de ligante e  $\log \Lambda$  e a concentração do agente complexante.

A equação (13) deduzida por Matsuda e Ayabe para processos quase reversíveis de um íon metálico na presença de agentes complexantes é perfeitamente geral, porém sua aplicação é relativamente complexa. Em razão disso, Verdier e colaboradores (29) partindo da dedução de Matsuda e Ayabe obtiveram uma equação de forma ligeiramente diferente, porém mais facilmente aplicável e igualmente geral, que é a seguinte:

$$\frac{(\bar{i}_d - \bar{i})}{\bar{i}} = \left\{ \sum_{\nu=0}^N \beta_{\nu}^{\nu} (C_x)^{\nu} / \sum_{p=0}^N \beta_p^p (C_x)^p \exp \left[ -\alpha_p nF(E - E_p)/RT \right] \right\} + \exp \left[ nF(E - E_{1/2}^r)/RT \right] \quad (20)$$

onde,

$$\exp(\alpha_p nFE_p/RT) = 0,885(k_s)_B (t/D_{Ox})^{1/2} \quad (21)$$

logo,

$$\frac{(\bar{i}_d - \bar{i})}{\bar{i}} = \exp \left[ \alpha nF(E - E_{1/2}^{irr})/RT \right] + \exp \left[ nF(E - E_{1/2}^r)/RT \right] \quad (22)$$

Nesta relação estão nitidamente separados os termos correspondentes às partes reversíveis e irreversíveis da corrente. Logo, os valores de  $\alpha$  e  $E_{1/2}^{irr}$  podem ser obtidos pela inclinação e interseção da parte irreversível da curva de  $\log \bar{i}/(\bar{i}_d - \bar{i})$  versus  $E$ . Desde que:

$$\epsilon_x = E_p - (RT/\alpha_p nF) \ln Z_p \quad (23)$$

onde,

$$Z_p = \exp \left[ -\alpha_p nF(\epsilon_x - E_p)/RT \right] \quad (24)$$

os valores de  $\alpha_p$  e  $E_p$  podem ser calculados pela inclinação e interseção da reta obtida no gráfico dos valores do potencial  $\epsilon$  versus  $\log Z_p$ . Logo, uma vez conhecidos os valores de  $\alpha_p$  e  $E_p$ , a determinação da constante de velocidade padrão pode ser feita pela aplicação direta da equação (21).

Um método bastante simples de cálculo da constante de velocidade de um processo quase reversível baseado em uma modificação do método de Matsuda e Ayabe foi proposto por Koryta (30). A equação da corrente polarográfica de processos quase reversíveis pode ser expressa em forma aproximada, como:

$$\bar{i}/(\bar{i}_d - \bar{i}) = 0,886 (k_f D_{Ox}^{-1/2} + k_b D_{red}^{-1/2}) t^{1/2} \quad (25)$$

Se a expressão  $k_s t^{1/2}/(D_{Ox}^{-1/2} + D_{red}^{-1/2})$  é comparável à unidade e somente a forma oxidada está presente inicialmente em solução, a onda resultante não é simétrica, apresentando uma relação de  $\log \bar{i}/(\bar{i}_d - \bar{i})$  versus  $E$  não linear. Em potenciais suficientemente positivos,  $\bar{i}$  é praticamente igual a  $\bar{i}_{rev}$  e conseqüentemente, a assíntota para  $E \rightarrow +\infty$  intercepta o eixo das abscissas no potencial de meia onda reversível  $E_{1/2}^r$ . O valor de  $\alpha$  é determinado a partir da assíntota, em potenciais suficientemente negativos, onde  $k_f \gg k_s$  e  $\bar{i}_{rev} \cong \bar{i}_d$ . A corrente em  $E = E_{1/2}^r$ , a qual é denominada por  $i'$ , está relacionada com a constante de velocidade da reação eletrô-

dica no potencial padrão,  $k_s$ , pela equação:

$$k_s = i' / (\bar{i}_d - 2i') (D_{red} D_{Ox}^{1-\alpha})^{1/2} / (0,886 t^{1/2}) \quad (26)$$

Entretanto, para se determinar precisamente o potencial de meia onda reversível neste método a seguinte condição deve ser preenchida:  $k_b \gg k_s$  e para uma determinação exata do coeficiente de transferência  $\alpha$  as condições:  $k_f \gg k_s$  e  $\bar{i}_{rev} \cong \bar{i}_d$  devem ser preenchidas. Desde que ambas as condições não podem ser preenchidas ao mesmo tempo não é possível determinar com suficiente precisão o coeficiente de transferência  $\alpha$  e o potencial de meia onda reversível  $E_{1/2}^r$  a partir de um único polarograma.

Em razão disso, Ruzic e colaboradores (31) propuseram um método gráfico para a determinação do potencial de meia onda reversível e do coeficiente de transferência do processo quase reversível. Este método é baseado no uso da curva polarográfica inteira e não somente a partir de um ponto ( $E_{1/2}^r$  ou  $E_{1/(v+1)}$ ) desta curva.

A equação geral (13) do método de Matsuda e Ayabe é constituída da soma antilogarítmica de duas exponenciais:

$$\exp(nF/RT) (E - E_{1/2}^r) \quad (27)$$

e

$$(1,13/\Lambda t^{1/2}) \exp(\alpha nF/RT) (E - E_{1/2}^r) = \exp(\alpha nF/RT) (E - E_{1/2}^r) \quad (28)$$

as quais em um gráfico semi-logarítmico tornam-se duas linhas retas. Logo, uma onda polarográfica inteira pode ser analisada, com suficiente precisão, dentro do intervalo  $-2 < \log \bar{i}/(\bar{i}_d - \bar{i}) < +2$ .

Deste modo, a determinação do potencial de meia onda reversível e do coeficiente de transferência é feita utilizando a interseção e a inclinação das secções retas das curvas semi-logarítmicas. Uma vez obtidos os parâmetros  $E_{1/2}^r$  e  $\alpha$ , a determinação da constante de velocidade padrão é feita utilizando a equação (19) do método de Matsuda e Ayabe ou a equação (26) do método de Koryta.

Finalmente, cumpre salientar que a análise gráfica de ondas polarográficas quase reversíveis é limitada, uma vez que a presença de duas secções retilíneas nas curvas somente podem ser detectadas quando elas são graficadas sobre um amplo intervalo de correntes ( $\log |i/(i_d - i)| > 1,5$ ). Logo, o potencial de meia onda reversível e o potencial auxiliar  $E_{1/2}^r$  requeridos para o cálculo da constante de velocidade tornam-se difíceis de serem determinados. Ravdel e Tikhonov (32) mostram que mesmo a partir de curvas teóricas, o potencial auxiliar  $E_{1/2}^r$  somente pode ser obtido para  $k_s = (1-0,5 \times 10^{-3} \text{ cm/s})$ ; quando  $k_s = 3,162 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$  o gráfico parece ser praticamente semelhante ao de um processo irreversível e quando  $k_s = 3,162 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$  é impossível uma extrapolação segura.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A diversidade dos métodos de determinação de parâmetros cinéticos de processos eletródicos utilizando a técnica

polarográfica apresentados, permite que a escolha de um método seja adequada às necessidades específicas de cada determinação. Assim, para processos totalmente irreversíveis, ao lado da exatidão do método de Koutecky, o método de Meites e Israel destaca-se pela utilização do tradicional log plot na determinação de parâmetros cinéticos. Para processos quase reversíveis, a necessidade de utilização da onda polarográfica completa no preciso método de Randles se contrapõe ao uso de onda polarográfica simples no método de Hale e Parsons, no qual adicionalmente à determinação dos parâmetros cinéticos estabelece o potencial padrão do sistema. Para processos eletroquímicos de íon metálico na presença de agentes complexantes, o método de Matsuda e Ayabe destaca-se por permitir em processos quase reversíveis além da determinação dos parâmetros cinéticos, a obtenção do número de ligantes dos complexos eletroinativos e suas respectivas constantes de estabilidade e do número de ligantes dos complexos eletroativos.

## GLOSSÁRIO

$C_j$	— concentração da forma oxidada
$C_x$	— concentração do ligante
$D_{ox}$	— coeficiente de difusão da forma oxidada
$D_{red}$	— coeficiente de difusão da forma reduzida
$d$	— densidade do mercúrio
$E$	— potencial do eletrodo de trabalho
$E^0$	— potencial padrão
$E_f^0$	— potencial formal
$E_{1/2}$	— potencial de meia onda
$E_{1/2}^{irr}$	— potencial de meia onda irreversível
$E_{1/2}^r$	— potencial de meia onda reversível
$f$	— relação entre $F$ e $RT$ ( $F/RT$ )
$f_{ox}$	— coeficiente de atividade da forma oxidada
$f_{red}$	— coeficiente de atividade da forma reduzida
$f_x$	— coeficiente de atividade do ligante
$F$	— constante de Faraday
$i$	— corrente máxima
$\bar{i}$	— corrente média
$i_d$	— corrente máxima difusional
$\bar{i}_d$	— corrente média difusional
$i_l$	— corrente máxima limite
$\bar{i}_l$	— corrente média limite
$\bar{i}_{rev}$	— corrente média difusional hipotética
$k_b$	— constante de velocidade para o processo inverso
$k_f$	— constante de velocidade para o processo direto
$k_f^0$	— constante de velocidade para o processo direto quando $E = 0$

$k_s$	— constante de velocidade padrão
$(K_s)_B$	— constante de velocidade padrão da reação global
$m$	— velocidade média do fluxo de mercúrio
$n$	— número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica
$p$	— número de ligante do complexo eletroinativo
$i$	— número de ligantes do complexo eletroativo
$R$	— constante dos gases perfeitos
$T$	— temperatura absoluta
$t$	— tempo de gotejamento
$\alpha$	— coeficiente de transferência catódico
$\beta$	— coeficiente de transferência anódico
$\alpha_p$	— coeficiente de transferência do complexo
$\eta$	— sobretensão
$\beta_p^*$	— constante aparente de formação do complexo
$\Lambda$	— parâmetro cinético
$\nu$	— 0,1,2,...,N

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- I. M. Kolthoff e J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience Publishers, New York, 1,2 (1952).
- G.W.C. Milner, *The Principles and Applications of Polarography and Other Electroanalytical Process*, Longmans, Green and Co., London, (1957).
- L. Meites, *Polarographic Techniques*, Interscience Publishers, New York, (1967).
- D. R. Crow e J. V. Westwood, *Polarography*, Methuen and Co., London, (1968).
- J. Heyrovsky e J. Kuta, *Principles of Polarography*, Academic Press, New York, (1966).
- A. J. Arvia e J. A. Bolzan, *Polarografia*, Secretaría General de la Organization de los Estados Americanos, Washington, D.C., 13 (1974).
- P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1430.
- P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4944.
- P. Delahay e J. E. Strassner, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5219.
- J. Koutecky, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 18 (1953) 597.
- J. Koutecky e J. Weber, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 20 (1955) 980.
- J. Koutecky e J. Cizek, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 21 (1956) 836.
- D. M. H. Kern, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4234.
- P. Delahay, *Record of Chemical Progress*, 19 (1958) 83.
- W. H. Reinmuth e L. B. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 802.
- M. G. Evans e N. S. Hush, *J. Chim. Phys.*, 49 (1952) C 159.
- P. Kivalo, K. B. Oldham e H. A. Laitinen, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4148.
- L. Meites e Y. Israel, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4903.
- K. B. Oldham e E. P. Parry, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 65.
- H. Matsuda e Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 1164.
- J. E. B. Randles, *Can. J. Chem.*, 37 (1959) 238.
- J. E. B. Randles, *Progress in Polarography*, Interscience Publishers, New York, 1 (1962) 123.
- J. M. Hale e R. Parsons, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 27 (1962) 2444.
- J. M. Hale e R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 8 (1964) 247.
- S. Sathyanarayana, *J. Electroanal. Chem.*, 7 (1964) 403.
- H. Matsuda e Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 1164.
- H. Matsuda e Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.*, 66 (1962) 469.
- H. Matsuda, *Rept. Govt. Chem. Ind. Res. Inst.*, Tokyo, 61 (1966) 315.
- E. Verdier, R. Bennes e B. Balette, *J. Electroanal. Chem.*, 31 (1971) 463.
- J. Koryta, *Electrochim. Acta.*, 6 (1962) 67.
- I. Ruzic, A. Barić e M. Branica, *J. Electroanal. Chem.*, 29 (1971) 411.
- B. A. Ravdel e K. I. Tikhonov, *Elektrokhimiya*, 16 (1980) 598.