

válvula rotatória para amostragem
variância
vazão
velocidade da fase móvel
velocidade linear (u)

velocidade reduzida da fase móvel (v)
volume de retenção (V_R)
volume de retenção ajustada (V_R')
volume de retenção ajustado e corrigido (V_N)
volume de retenção corrigido (V_R^o)
volume de retenção da fase móvel (V_M)
volume intersticial
volume intrasticial
volume morto

volume total de permeação (V_t)
zona

ROTARY SAMPLING VALVE
VARIANCE
FLOW RATE
MOBILE PHASE VELOCITY
LINEAR VELOCITY
LINEAR FLOW RATE
REDUCED MOBILE PHASE VELOCITY
RETENTION VOLUME
ADJUSTED RETENTION VOLUME
NET RETENTION VOLUME
CORRECTED RETENTION VOLUME
MOBILE PHASE RETENTION VOLUME
INTERSTITIAL VOLUME
INTRASTICIAL VOLUME
VOID VOLUME
(DEAD VOLUME)
TOTAL PERMEATION VOLUME
ZONE

REFERÊNCIAS

¹ Morhy, L.; *Ciênc. Cult.* (1976) 28, 1185 e 1189.

² Cremer, E.; *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* (1979) 2, 7.

³ Collins, C.H.; Berg, R.G.; Valente, A.L.P.; Kugler, W.; Murta, A.L.M.; *Quím. Nova* (1982) 5, 115.

⁴ Basey, A.; Oliver, R.W.A.; *J. Chromatogr.* (1982) 251, 265.

REVISÃO

ASPECTOS RELEVANTES DE CRONOPOTENCIOMETRIA

M.A.G. Martins e C.A.C. Sequeira

*Laboratório de Electroquímica, Instituto Superior Técnico;
Av. Rovisco Pais; 1096 - Lisboa Codex, Portugal*

Recebido em 11/5/88

ABSTRACT

RELEVANT ASPECTS OF CHRONOPOTENTIOMETRY

Fundamentals of chronopotentiometry are discussed and potentialities of the method as an important tool in modern chemistry are examined. Relationships for common electrode processes are considered, as well as the main factors responsible for the observed inconsistency of some experimental data with the theoretical treatments.

RESUMO

Apresentam-se os fundamentos teóricos de cronopotenciometria e analisam-se suas potencialidades para a resolução de vários problemas nos domínios da Química Moder-

na. São ainda referidos os principais fatores responsáveis pelos desvios das relações teóricas e citadas, de modo sucinto, as suas mais comuns variantes.

1. INTRODUÇÃO

A cronopotenciometria é um dos poucos métodos electroquímicos susceptíveis de fornecer, com bastante precisão, resultados quantitativos acerca de reacções globais de eléctrodo complexas.

O método consiste no registo, em função do tempo, do potencial do eléctrodo em estudo, (denominado usualmente eléctrodo indicador ou de trabalho), em relação a um eléctrodo de referência, quando da sua polarização por imposição duma corrente, aplicada entre o eléctrodo de trabalho e um eléctrodo auxiliar, também designado por contra-elé-

trodo. Na Fig. 1 apresenta-se um esquema simplificado da montagem experimental utilizada em cronopotenciometria.

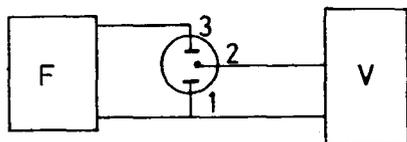


Figura 1. Esquema simplificado de uma montagem cronopotenciométrica.

F – Fonte de corrente.

V – Aparelho de medida e registro do potencial em função do tempo.

1 – Eléctrodo de trabalho.

2 – Eléctrodo de referência.

3 – Eléctrodo auxiliar ou contra-eléctrodo.

Durante o registro do potencial em função do tempo a concentração da espécie electroactiva diminui (ou aumenta) na vizinhança imediata do eléctrodo. As leis da cronopotenciometria só se verificam se essa espécie chega à interface de eléctrodo (ou dela se afasta) unicamente por difusão. Esta condição implica a ausência total de agitação e de convecção e requer a utilização dum electrólito-suporte, ou indiferente, muito mais concentrado que a espécie electroactiva.

Para o controle da corrente imposta ao eléctrodo de trabalho tem-se vindo a usar diferentes funções corrente-tempo¹⁻⁵ mas a técnica mais usual é a da cronopotenciometria a corrente constante, que é aquela que iremos abordar aqui.

A forma da curva cronopotenciométrica potencial-tempo que se obtém através desta técnica, apresenta-se na Fig. 2 e consiste nas seguintes regiões principais:

Região 1 – Esta região corresponde ao estado do eléctrodo nos momentos iniciais da sua polarização. O potencial assumido pelo eléctrodo na ausência de polarização, ou seja o potencial de abandono, E_1 , dá lugar a um potencial E_2 , ao qual precipita a reacção electroquímica, e essa variação de potencial deve-se essencialmente à carga da dupla camada.

Região 2 – Nesta região, a variação de potencial de E_2 para E_3 está relacionada com a reacção de eléctrodo propriamente dita. E_3 é o potencial ao qual se anula a concentração da espécie electroactiva junto ao eléctrodo.

Região 3 – Nesta região, a velocidade de descarga da espécie electroactiva não pode, por si só, corresponder à densidade de corrente imposta. Por consequência, a variação de potencial que se segue a E_3 provém da descarga duma outra espécie dissolvida, ou da decomposição electrolítica do solvente ou electrólito suporte.

O tempo que decorre entre E_2 e E_3 designa-se por tempo de transição (τ). Este importante parâmetro introduzido por Butler e Armstrong em 1933^{6,7}, representa o tempo ao fim do qual a concentração da espécie electroactiva é igual a zero junto à superfície do eléctrodo.

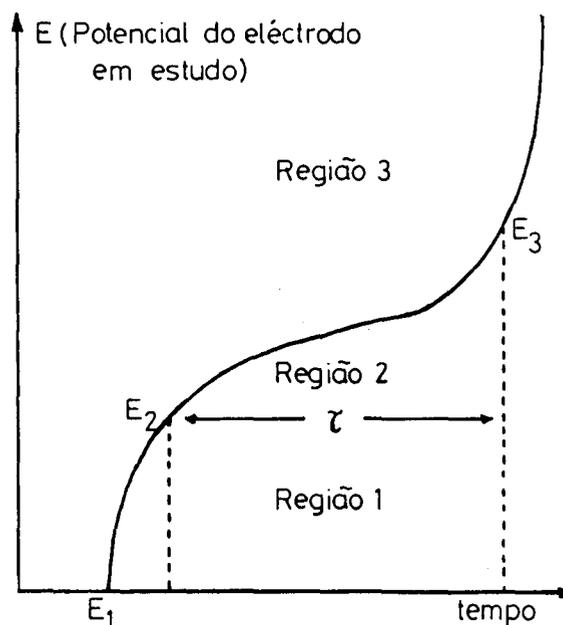


Figura 2. Curva cronopotenciométrica típica.

O largo espectro de aplicações da cronopotenciometria, abrange desde o estudo cinético dos processos de eléctrodo, associados ou não a reacções químicas e/ou fenómenos de adsorção à superfície dos eléctrodos, e a determinação de coeficientes de difusão de espécie em solução, até às diversas utilizações no domínio da Química Analítica, donde destacamos a determinação simultânea e com elevada precisão, da concentração de várias substâncias presentes na mesma solução, sem necessidade de separação prévia, mesmo para teores bastante baixos (da ordem de 10^{-6} M)⁸.

De tudo isto ressalta a grande importância desta técnica, que tem sido, ao longo do tempo, objecto de diversos estudos de índole teórica por parte de vários investigadores, dos quais podemos salientar os de: Delahay⁹, Rainmuth¹⁰, Murray e Reilley¹¹, Paunovic¹², Yeager e Kuta¹³, Jain *et al.*,⁵ e Delahay e Mamantov⁸.

Por tal fato, no presente trabalho limitar-nos-emos a apresentar e discutir apenas os aspectos teóricos relativos aos casos de mais frequente aplicação prática.

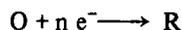
Nas seções que se seguem, consideramos que as duas condições seguintes são sistematicamente satisfeitas:

1. Existência de difusão linear semi-infinita, eléctrodo de trabalho plano e electrólito em repouso.
2. Existência de electrólito suporte em excesso, o qual permitirá o transporte da corrente, tomando os efeitos da migração iónica desprezáveis.

2. TEMPO DE TRANSIÇÃO

2.1. Definição

Considere-se que a reacção em estudo consiste apenas no seguinte processo simples de eléctrodo:



o qual é exclusivamente controlado por difusão.

Em face das condições 1. e 2. acabadas de referir, verifica-se a 1ª lei de Fick para $x = 0$, onde x é a distância da espécie eletroativa ao eléctrodo, no instante t .

Uma vez que se está a trabalhar em regime não estacionário, a concentração da espécie eletroativa - para cada valor da densidade de corrente i é função do tempo de electrólise t e da distância da espécie ao eléctrodo x .

No caso da redução da espécie oxidante O , a relação entre a concentração de O , o tempo de electrólise e a distância ao eléctrodo é dada pela 2ª lei de Fick:

$$\frac{\partial C_O(x, t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x, t)}{\partial x^2}$$

em que D_O é o coeficiente de difusão da espécie O .

A integração desta equação foi tratada por Weber¹⁴, Sand¹⁵ e Rosebrugh e Miller¹⁶, os quais impõem as seguintes condições aos limites:

a) $C_O(x, 0) = C_O^0$ no equilíbrio, a concentração de O é a mesma em qualquer ponto do electrólito.

b) $\lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x, t) = C_O^0$ a concentração de O permanece inalterável quando se está afastado da interface do eléctrodo.

c) $\frac{i}{nF} = D_O \left(\frac{\partial C_O(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0}$ a quantidade de espécie O consumida por unidade de tempo, aquando da passagem da densidade de corrente catódica i (que nesta exposição se considerará como > 0) (Lei de Faraday) deve difundir de acordo com a 1ª lei de Fick

chegaram à seguinte expressão para $C_O(x, t)$ ^{12,17}.

$$C_O(x, t) = C^0 - (2\gamma D_O^{1/2} t^{1/2} / \pi^{1/2}) \exp(-x^2/4D_O t) + \gamma x \operatorname{erfc}(x/2D_O^{1/2} t^{1/2})$$

$$\text{com } \gamma = \frac{i}{nFD_O}$$

$$\operatorname{erf}(\gamma) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\gamma \exp(-z^2) dz \quad \text{onde } z \text{ é uma variável auxiliar}$$

$$\operatorname{erf}(\gamma) = 1 - \operatorname{erf}(\gamma)$$

Fazendo $x=0$ na equação anterior obtém-se a seguinte expressão para $C(0, t)$:

$$C(0, t) = C_O^0 - \frac{2it^{1/2}}{nF(\pi D)^{1/2}}$$

através da qual é possível calcular a variação de concentração da espécie O à superfície do eléctrodo, com o tempo.

Tendo em conta a definição de tempo de transição apresentada na secção 1, ter-se-á:

$$C_{x=0} = 0 \quad \text{para } t = \tau$$

Donde, por substituição na equação anterior, se obtém a seguinte expressão para o tempo de transição τ , que não é mais que uma forma simplificada da equação de Sand:

$$\tau^{1/2} = \frac{nFC_O^0 (\pi D_O)^{1/2}}{2i}$$

onde n é o nº de electrões postos em jogo na reacção electroquímica

F é a constante de Faraday e

D_O é o coeficiente de difusão da espécie O .

Esta expressão de $\tau^{1/2}$ evidencia que se representarmos graficamente $\tau^{1/2}$ em função de $1/i$ obter-se-á uma reta que intersecta os eixos na sua origem.

Por outro lado podemos ainda dizer que $i\tau^{1/2}$ é independente da densidade de corrente i , e é um valor constante dado pela expressão:

$$i\tau^{1/2} = nFC_O^0 (\pi D_O/4)^{1/2}$$

Uma vez que a raiz quadrada do tempo de transição é proporcional à concentração da espécie O em solução, o método cronopotenciométrico a corrente constante, pode ser aplicado em Análise Química para o doseamento desta espécie.

Tendo em conta o fato de que $i\tau^{1/2}$ é um valor constante, o tempo de transição real pode ser ajustado por seleção adequada da densidade de corrente a utilizar. Por exemplo, enquanto valores muito baixos (inferiores a 1 milissegundo) do tempo de transição experimental, não são adequados, pelo fato de precisão da medida destes ser baixa, valores muito elevados são também de evitar pelo fato de virem afetados por eventuais vibrações na célula de electrólise, consequentemente, pelo fenómeno da convecção daí resultante.

2.2. Determinação experimental

Podem usar-se métodos gráficos e eletrônicos para a determinação do tempo de transição.

Em ambos os casos eles são empíricos em virtude da falta de descrições teóricas detalhadas, quer da curva de potencial que se segue ao tempo de transição, quer da curva de potencial correspondente à carga da dupla camada.

É, no entanto, muito comum usar as determinações gráficas recomendadas por Delahay e colaboradores^{8,18} e esquematizadas nas Figs. 3 e 4.

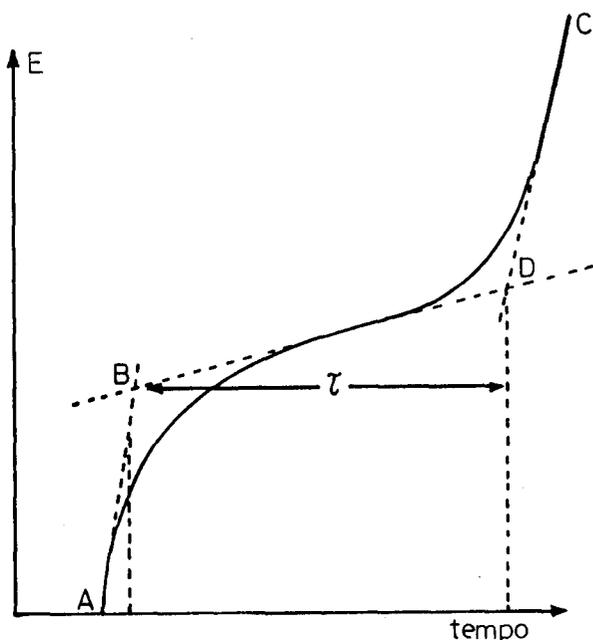


Figura 3. Determinação gráfica do tempo de transição, segundo Delahay e Berzins¹⁸.

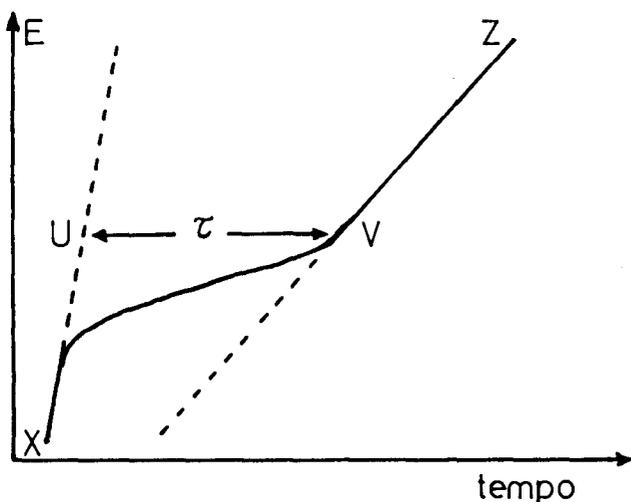


Figura 4. Determinação gráfica do tempo de transição, segundo Delahay e Mamantov⁸.

O método apresentado na Fig. 3 é aplicável quando os troços AB e CD são quase paralelos. Mas nem sempre isto acontece na prática, sucedendo muitas vezes que tais troços são significativamente divergentes; neste caso, o método exemplificado na Fig. 4 (8) é o mais adequado.

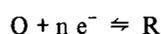
O tempo de transição é representado pelo segmento UV, em que V é o ponto em que se inicia o troço linear da curva potencial-tempo.

As dificuldades encontradas na determinação do tempo de transição pelos métodos gráficos, aumentam quando as ondas são distorcidas, ou mal definidas. Em tais casos, houve que desenvolver métodos eletrônicos, os quais envolvem a diferenciação da onda cronopotenciométrica^{19,20}.

Apresentam-se em seguida alguns estudos cronopotenciométricos teóricos, relativos aos modelos reacionais mais comuns na prática.

3. REAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA REVERSÍVEL

Trata-se duma reação electroquímica do tipo:



3.1. Caso em que o reagente e o produto são solúveis

No caso em que a reação eletroquímica consiste numa transferência de carga reversível e a velocidade de reação é controlada por difusão, a relação potencial-concentração obedece à equação de Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} \times \frac{f_O}{f_R}$$

onde E° é o potencial padrão do eléctrodo e f_O e f_R são os coeficientes de atividade das espécies O e R, respectivamente.

Tendo em conta a eq. de Sand, que relaciona a concentração de ambas as espécies à superfície do eléctrodo e o tempo, a equação anterior virá

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_O D_R^{1/2}}{f_R D_O^{1/2}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\tau^{1/2}}{t^{1/2}} - 1 \right)$$

ou

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\tau^{1/2}}{t^{1/2}} - 1 \right)$$

onde $E_{\tau/4}$ é o potencial para $t = \tau/4$ dado por:

$$E_{\tau/4} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_O D_R^{1/2}}{f_R D_O^{1/2}}$$

Esta equação mostra que $E_{\tau/4}$ é independente da concentração da espécie eletroativa e da densidade de corrente, isto é:

$$\frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln C^{\circ}} = 0 \quad \frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln i} = 0$$

Supondo que os coeficientes de difusão são iguais entre si, e que os coeficientes de atividade são iguais à unidade, tanto para a espécie oxidante, como para a espécie redutora, ter-se-á $E_{\tau/4} = E^{\circ}$, o que é verificado experimentalmente.

Finalmente, representando E em função de $(\frac{\tau^{1/2}}{t^{1/2}} - 1)$, obtém-se uma reta de coeficiente angular 4 igual a RT/nF .

3.2. Caso em que o reagente é solúvel e o produto é insolúvel

Neste caso pode supor-se que a atividade da espécie reduzida R é unitária, isto é $C_R(0, t) f_R = 1$; então a equação $E = f(t)$ pode ser recalculada, conduzindo a:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{2i}{nF(\pi D_O)^{1/2}} \right] f_O + \frac{RT}{nF} \ln (\tau^{1/2} - t^{1/2})$$

onde:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C^{\circ} f_O + \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2}} \right)$$

Substituindo t por $\tau/4$ e considerando $f_O = 1$, virá:

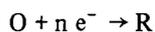
$$E_{\tau/4} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^{\circ}}{2}$$

onde:

$$\frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln i} = 0 \quad e \quad \frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln C^{\circ}} = \frac{RT}{nF}$$

4. REAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA IRREVERSÍVEL

Agora a reação eletroquímica poder-se-á representar por:



4.1. Caso em que o reagente e o produto são solúveis

A relação entre o potencial de eletrodo e a concentração superficial, no caso duma transferência de carga totalmente irreversível, é dada pela equação seguinte²¹:

$$E = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln n f K_f^{\circ} C^{\circ}(0, t) - \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln i$$

onde α é o coeficiente de transferência de carga da reação de transferência de carga irreversível, n é o nº de eletrons envolvidos na reação global, n_a é o nº de eletrons envolvidos no passo de transferência de carga determinante da velocidade e K_f° é a constante de velocidade progressiva da mesma reação.

A equação anterior foi derivada desprezando a reação regressiva, isto é, supondo que $K_f^{\circ} \gg K_b^{\circ}$.

Substituindo $C^{\circ}(0, t)$ pela expressão dada pela equação de Sand, e introduzindo a expressão do tempo de transição apresentada em 2.1, a qual é também válida para processos irreversíveis, ter-se-á:

$$E = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{2K_f^{\circ}}{(\pi D_O)^{1/2}} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln (\tau^{1/2} - t^{1/2})$$

ou

$$E = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{nFC^{\circ}F_f^{\circ}}{i} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \left(1 - \frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2}} \right)$$

O gráfico E versus $\ln(\tau^{1/2} - t^{1/2})$, é uma linha reta de coeficiente angular $RT/\alpha n_a F$, a partir do qual é possível calcular α .

O potencial no instante $t = 0$ depende de K_f° , C° , α , n_a e i pelo que o valor de K_f° pode calcular-se diretamente da equação anterior desde que os restantes parâmetros sejam conhecidos.

O potencial de quarto de onde $E_{\tau/4}$, será:

$$E_{\tau/4} = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{2K_f^{\circ}}{(\pi D)^{1/2}} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{nFC^{\circ}(\pi D)^{1/2}}{4i}$$

onde:

$$\frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln C^{\circ}} = \frac{RT}{\alpha n_a F} \quad e \quad \frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln i} = \frac{RT}{\alpha n_a F}$$

Conclui-se assim que, desde que o processo seja controlado pela reação de transferência de carga irreversível, o gráfico $E_{\tau/4}$ versus $\ln C^{\circ}$, ou $\ln i$, deve ser uma reta de coeficiente angular $RT/\alpha n_a F$.

4.2. Caso em que o reagente é solúvel e o produto é insolúvel

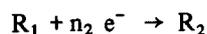
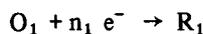
De acordo com a equação:

$$E = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln n F K_f^{\circ} C^{\circ}(0, t) - \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln i$$

estabelecida por Eyring em 1939²¹, o potencial de eletrodo não depende de $C_R(0, t)$ e por conseguinte todas as equações mencionadas em 4.1, são também aplicáveis a este caso.

5. REAÇÃO ELETROQUÍMICA EM DUAS ETAPAS SUCESSIVAS

Neste caso o modelo em estudo é:



Se O_1 e R_1 se descarregam a diferentes potenciais de eletrodo, observam-se duas ondas no cronopotenciograma.

A primeira onda provirá da redução de O_1 , ao potencial de descarga mais elevado.

A segunda resultará da redução da espécie intermediária R_1 , mas incurrirá também uma porção devida à redução direta da espécie O_1 , que ainda se encontra a difundir para o eletrodo. Devido a esta redução simultânea durante a segunda etapa, o tempo de transição τ_2 está relacionado com n_1 e n_2 , pela seguinte expressão:

$$\tau_2 = \left(\frac{\pi F^2 D_{R_1} C_{R_1}^0}{4i^2} \right) (2n_1 n_2 + n_2^2)$$

ou então:

$$\tau_2 = \tau_1 [2(n_2/n_1) + (n_2/n_1)^2]$$

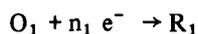
Equação esta que, por exemplo, foi verificada experimentalmente, por Berzins e Delahay²², para a redução do oxigênio e do ião uranilo, e por Sequeira²³ para a redução do titânio em meio fundido.

Para $n_1 = n_2$ virá $\tau_2 = 3\tau_1$ (caso, por exemplo, da redução do oxigênio)²²; para $n_2 = 2n_1$ virá $\tau_2 = 8\tau_1$ (caso da redução do ião uranilo)²²; para $n_2 = 3n_1$ virá $\tau_2 = 15\tau_1$ (caso da redução do titânio)²³.

No caso em que a espécie intermediária é instável, isto é, em que a 1ª etapa é lenta e a 2ª etapa é rápida, só se observa uma onda, cuja duração corresponde ao n° de elétrons global, $n = n_1 + n_2$. No entanto, isto não significa que a reação de eletrodo se dê numa só etapa.

6. DUAS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS SUCESSIVAS

No caso de duas reações eletroquímicas envolvendo substâncias diferentes, e cujas espécies oxidantes O_1 e O_2 se reduzem a potenciais diferentes:



a primeira onda que se obtém no cronopotenciograma, será resultante da redução da espécie mais nobre (O_1). A onda que se lhe segue será proveniente da redução da espécie mais ativa (O_2) e da parte da espécie O_1 que ainda esteja a difundir para o eletrodo.

O estudo cronopotenciométrico deste modelo foi desenvolvido por Berzins e Delahay²², que estabeleceram a seguinte relação:

$$(\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - \tau_1^{1/2} = \frac{n_2 F C_{O_2}^0 (\pi D_{O_2})^{1/2}}{2i}$$

Substituindo τ_1 pelo seu valor dado pela equação de Sand, verifica-se que o tempo de transição τ_2 é diferente da concentração de ambos os oxidantes O_1 e O_2 e é dado pela seguinte expressão:

$$\tau_2 = (\pi F^2 / 4i^2) [2n_1 n_2 (D_{O_1} D_{O_2})^{1/2} C_{O_1}^0 C_{O_2}^0 + n_2^2 D_{O_2} C_{O_2}^0]$$

Representando $[(\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - \tau_1^{1/2}]$ em função de $C_{O_2}^0$, obtém-se uma linha reta, que pode ser utilizada na determinação quantitativa de $C_{O_2}^0$.

No caso em que existem q reações consecutivas ($q > 2$), e portanto q espécies oxidadas $O_1, O_2 \dots O_q$ e q espécies reduzidas $R_1, R_2 \dots R_q$, Reilley²⁴ sugeriu a generalização da equação anterior, para a seguinte:

$$\begin{aligned} (\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_q)^{1/2} - (\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_{q-1})^{1/2} &= \\ &= \frac{n_q F C_q^0 \pi^{1/2} D_{O_q}}{2i} \end{aligned}$$

para o caso em que todas as espécies são reduzidas a potenciais suficientemente diferentes, de tal modo que o cronopotenciograma obtido exiba q degraus.

Neste caso, a soma dos tempos de transição de todas as espécies q , (T_q) encontra-se relacionada com a soma dos tempos de transição das $(q-1)$ espécies, através da seguinte expressão:

$$T_q^{1/2} - T_{q-1}^{1/2} = (\pi D_{O_q})^{1/2} n_q F C_{O_q}^0 / 2i$$

onde

$$T_q = \sum_{i=1}^q \tau_i$$

Neste caso a relação $E = f(t)$ é dada pela seguinte equação²⁵:

$$E = (E_q)_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln [(T_q^{1/2} - t^{1/2}) / (t^{1/2} - T_{q-1}^{1/2})]$$

onde $(E_q)_{1/2}$ é o potencial de meia onda para o passo q.

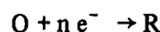
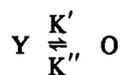
O tempo correspondente ao potencial de meia-onda $(E_q)_{1/2}$ é dado por:

$$t_q = (T_q^{1/2} - T_{q-1}^{1/2})^2 / 4$$

Representando $(T_q^{1/2} - T_{q-1}^{1/2})$ versus $C_{O_q}^0$ obter-se-á uma linha reta, que pode ser utilizada para a determinação quantitativa de $C_{O_q}^0$.

7. REAÇÃO ELETROQUÍMICA PRECEDIDA POR UMA REAÇÃO QUÍMICA

Neste caso, o modelo em estudo é do tipo:



onde K' e K'' são as constantes de velocidade dos processos progressivo e regressivo da reação química que precede a eletroquímica.

Podemos considerar dois casos extremos para o tratamento deste esquema cinético. A densidade de corrente muito elevada não há tempo para a ocorrência da transformação química e a quantidade de Y convertida em O durante o tempo τ , é desprezível.

A densidade de corrente baixa, o consumo lento do oxidante O no eletrodo, permite a produção consecutiva de O, e o sistema comporta-se como se todos os reagentes fossem espécies O.

Supondo que o coeficiente de difusão é o mesmo para ambas as espécies Y e O, o produto $i\tau^{1/2}$ será dado por²²:

$$i\tau^{1/2} = \frac{nFC^0(\pi D)^{1/2}}{2} - \frac{\pi^{1/2}i}{2K(K' + K'')^{1/2}} \operatorname{erf}(K' + K'')^{1/2} \tau^{1/2}$$

com K (constante de equilíbrio da reação química) = K'/K'' ou ainda, quando o argumento da função erro é maior que dois, por²⁶:

$$i\tau^{1/2} = \frac{nFC^0(\pi D)^{1/2}}{2} - \frac{\pi^{1/2}i}{2K(K' + K'')^{1/2}}$$

C^0 (concentração total no seio da solução) será dada por:

$$C^0 = C_O(x, 0) + C_Y(x, 0)$$

Neste caso $i\tau^{1/2}$ é uma função linear da densidade de cor-

rente, podendo o valor $(K' + K'')^{1/2}$ ser calculado através do declive desta reta.

Um decréscimo do valor de $i\tau^{1/2}$ com o aumento da densidade de corrente permite diagnosticar a ocorrência duma reação química anterior à eletroquímica.

Para tempos de transição muito curtos, pode estimar-se o valor de K. Isto consegue-se expandindo a função de erro da equação anterior, em série. Considerando que:

$$(K' + K'')^{1/2} \tau^{1/2} < 0,1$$

resulta:

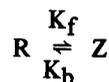
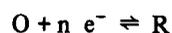
$$(i\tau^{1/2})_{i \rightarrow \infty} = \frac{nFC^0(\pi D)^{1/2}}{2(1+1/K)}$$

Neste caso, a quantidade da espécie O produzida por reação química será desprezável, pelo que será de considerar apenas a respectiva concentração de equilíbrio.

A equação anterior pode portanto ser usada para o cálculo de K.

8. REAÇÃO ELETROQUÍMICA SEGUIDA DE UMA REAÇÃO QUÍMICA

O modelo em estudo é, agora, do tipo:



Considerando que o produto Z não é reduzido nem oxidado na gama de potencial em que O é reduzido.

Os critérios de diagnóstico correspondentes às diversas variantes deste esquema cinético, resultantes da combinação das reações eletroquímicas e químicas, com diferentes velocidades relativas, foram apresentados por Reinmuth¹⁰ tendo Delahay²⁷ desenvolvido a seguinte equação para o cálculo de E em função do tempo, no caso em que a reação eletroquímica é reversível e a reação química é lenta⁵:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \left\{ \ln \left(\frac{\tau^{1/2}}{t^{1/2}} - 1 \right) - \ln \left[\frac{1}{1+K} + \frac{K\pi^{1/2} \operatorname{erf}[(K_f + K_b)^{1/2} t^{1/2}]}{2(1+K)(K_f + K_b)^{1/2} t^{1/2}} \right] \right\}$$

onde $\tau^{1/2}$ é dado pela equação de Sand.

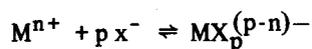
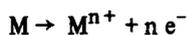
Para densidades de corrente muito baixas o argumento da função de erro é maior que 2, e portanto:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \left[\ln \left(\frac{\tau^{1/2}}{t^{1/2}} - 1 \right) - \ln \left(\frac{1}{1+K} \right) \right]$$

Por outro lado para elevados valores da densidade de corrente ter-se-á:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \left[\ln \left(\frac{\tau^{1/2}}{t^{1/2}} - 1 \right) - \ln \left(1 + \frac{1}{1+K} \right) \right]$$

9. OXIDAÇÃO ANÓDICA DE UM METAL SEGUIDA DA FORMAÇÃO DE UM COMPLEXO



Neste caso ter-se-á²⁷:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_f MX_p^{(p-n)-}}{p(C_{X^{-}}^{\circ})^{p-1} f_{X^{-}}^p} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(t/\tau)^{1/2}}{[1 - (t/\tau)^{1/2}]^p} \right]$$

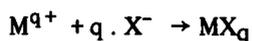
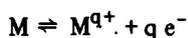
Assim, representando E em função de $\ln \left[\frac{(t/\tau)^{1/2}}{[1 - (t/\tau)^{1/2}]^p} \right]$

obtm-se uma reta de coeficiente angular RT/nF.

Por exemplo, para $p = 2$ e $t = 0,146 \tau$, o 3º termo anular-se-á e a equação anterior simplificar-se-á:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_f MX_p^{(p-n)-}}{p(C_{X^{-}}^{\circ})^{p-1} f_{X^{-}}^p}$$

10. OXIDAÇÃO ANÓDICA DE UM METAL SEGUIDA DA FORMAÇÃO DE UMA SUBSTÂNCIA INSOLÚVEL



Considerando válida a aproximação simplificativa, de que o filme da substância insolúvel, formado no eléctrodo, não constitui uma barreira de, ou para o eléctrodo, ter-se-á, de acordo com Delahay²⁷

$$E = E^{\circ} + (RT/nF) \ln [S (C_{X^{-}}^{\circ})^q] - (qRT/nF) \ln \left[\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{\tau^{1/2}} \right]$$

onde S representa o produto de solubilidade de MX_q .

Representando E em função de $\left(\ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{\tau^{1/2}} \right)$ obtém-se uma reta de coeficiente angular qRT/nF .

11. PROCESSOS EM QUE HÁ ADSORÇÃO

Quando há adsorção da espécie eletroativa à superfície do eléctrodo, a corrente através dele é composta de duas componentes:

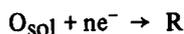
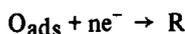
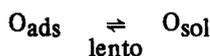
$$i = i_{ads} + i_{dif}$$

em que i_{ads} é a corrente gerada pela descarga dos iões adsorvidos no eléctrodo, e a corrente i_{dif} é determinada pela equação de Sand para um processo controlado por difusão. Nesta situação, o produto $i \tau^{1/2}$ não será constante, mas crescerá com a densidade de corrente.

Podem considerar-se dois casos limite. O primeiro pressupõe que o equilíbrio entre a espécie adsorvida e a espécie em solução se estabelece antes da electrólise, e que a velocidade de adsorção é lenta. Neste caso, o tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio considera-se maior que o tempo de transição τ . No segundo caso supõe-se que o equilíbrio de adsorção é rápido, e que se mantém ao longo da electrólise.

11.1. Processo de adsorção lento

Neste caso, o modelo em estudo é o seguinte:



A corrente i_{ads} pode relacionar-se com a concentração superficial molar das espécies adsorvidas Γ , pela lei de Faraday:

$$i_{ads} = \frac{nF \Gamma}{\tau_{ads}}$$

Considerando que as espécies adsorvidas AR (adsorbed reactants) e as espécies em solução SR (solution reactants) são espécies independentes, podemos considerar três modelos:

(a) Modelo AR.SR – De acordo com este modelo, admite-se que os iões que primeiro se descarregam na interfase de eléctrodo são os que provêm da camada adsorvida. Após o empobrecimento dessa camada, verifica-se a electrólise das espécies em solução²⁸⁻³⁰. Aplicando este modelo, pode definir-se o tempo de transição por:

$$\tau = \tau_{\text{ads}} + \tau_{\text{dif}}$$

em que τ_{ads} é dado pela relação acima e τ_{dif} é dado pela equação de Sand. A densidade de corrente aplicada será igual para ambos os processos, isto é, $i = i_{\text{ads}} = i_{\text{sol}}$. Fazendo as necessárias substituições, obtém-se a seguinte relação para o modelo AR.SR:

$$i\tau = nF\Gamma + \frac{(nFC)^2 \pi D}{4i}$$

Esta equação mostra que representando $i\tau$ em função de $1/i$, para o modelo AR.SR., se obtém uma reta de coeficiente angular proporcional a DC^2 e ordenada na origem $nF\Gamma$.

- (b) Modelo SAR – Neste modelo supõe-se que as espécies adsorvidas e em solução são eletrolisadas simultaneamente durante o tempo τ . A densidade de corrente aplicada será utilizada pelas duas descargas, e será dada por:

$$i = i_{\text{ads}} + i_{\text{sol}}$$

As concentrações das espécies adsorvida e em solução anulam-se simultaneamente no fim do tempo τ . Portanto, pode considerar-se que:

$$\tau_{\text{ads}} = \tau_{\text{sol}} = \tau$$

obtendo-se a seguinte relação para o modelo SAR:

$$i\tau = nF\Gamma + \frac{nFC(\pi D\tau)^{1/2}}{2}$$

Esta equação mostra que o gráfico $i\tau$ em função de $\tau^{1/2}$ é linear para o modelo SAR, sendo o seu coeficiente angular proporcional a $CD^{1/2}$ e a ordenada na origem igual a $nF\Gamma$.

- (c) Modelo SR.AR – neste modelo supõe-se que as espécies adsorvidas são descarregadas depois das espécies em solução. Por conseguinte, pode aplicar-se a equação de Sand à primeira etapa do processo (etapa controlada por difusão). Ultrapassado τ_{dif} estamos na presença dum processo similar ao considerado na seção 6. O tratamento matemático deste modelo deve-se a Anson³¹ e Reinmuth^{29,30}:

$$\tau_{\text{ads}} = \frac{i}{nF} (\tau_{\text{sol}} + \tau_{\text{ads}}) \arccos \left[\frac{(\tau_{\text{sol}} - \tau_{\text{ads}})}{(\tau_{\text{sol}} + \tau_{\text{ads}})} - \frac{2i}{nF} \sqrt{\tau_{\text{ads}} \tau_{\text{sol}}} \right]$$

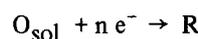
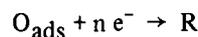
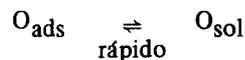
O tratamento aproximado deste modelo, usando o tempo de transição global τ , deve-se a Lorenz²⁸:

$$(i\tau)^{1/2} = (nF\Gamma)^{1/2} + \frac{nFC(\pi D)^{1/2}}{2i^{1/2}}$$

Esta equação mostra que o gráfico $(i\tau)^{1/2}$ versus $(i)^{-1/2}$, para o modelo SR.AR é linear, com uma ordenada na origem $(nF\Gamma)^{1/2}$ e um coeficiente angular proporcional a $CD^{1/2}$.

11.2. Processo de adsorção rápido

Desta vez, o modelo a estudar é o seguinte:



Considerando que as duas últimas reações ocorrem simultaneamente e que o equilíbrio se mantém durante todo o processo de redução, as características do cronopotenciograma dependerão da isotérmica:

$$\Gamma = K_a (C_O)_{x=0}$$

isto é, a concentração superficial das espécies adsorvidas será determinada a partir da concentração da espécie O em solução, na interfase de eletrodo. A expressão do tempo de transição foi derivada por Lorenz²⁸:

$$\tau^{1/2} = \frac{nFC(\pi D)^{1/2}}{2i} + \frac{\pi^{1/2} K_a}{2D^{1/2}} - \frac{\pi^{1/2} K_a \phi}{2D^{1/2}}$$

em que

$$\phi = \exp \frac{D\tau}{K_a^2} \operatorname{erfc} \frac{D^{1/2} \tau^{1/2}}{K_a}$$

Para tempos de transição muito grandes, ϕ torna-se desprezável. Neste caso, o gráfico $\tau^{1/2}$ em função de $1/i$, é linear, e a sua extrapolação para $1/i = 0$ dá um valor aproximado de K_a que pode ser usado para estimar ϕ para pequenos tempos de transição. Se então se representa a expressão

$$\tau^{1/2} + \frac{\pi^{1/2} K_a \phi}{2D^{1/2}}$$

em função de $1/i$, melhor se estima K_a e, conseqüentemente, pode obter-se ϕ . Este método deve repetir-se até obtermos um traçado linear. Um caso simplificado para uma isotérmica linear e para $C(D\tau)^{1/2} \gg \Gamma$ é o tratado por Lorenz²⁸, Tatwawadi e Bard³² que deduziram a seguinte equação:

$$C\tau^{1/2} = 1/2 \left(\frac{\pi}{D}\right)^{1/2} \Gamma + \frac{nFC^2 (\pi/D)^{1/2}}{2i}$$

Representando $C\tau^{1/2}$ em função de C^2/i obtém-se uma reta de coeficiente angular proporcional a $D^{1/2}$ e ordenada na origem igual a $(\pi/D)^{1/2} \Gamma/2$.

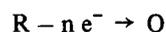
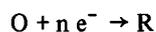
No estudo dos processos de adsorção, há que medir uma série de tempos de transição e os efeitos da adsorção são maximizados para tempos de transição curtos.

Pode dizer-se, no entanto, que a cronopotenciometria é um método de utilização restrita no estudo de fenômenos de adsorção. Técnicas tais como a cronocoulometria, devem ser usadas preferencialmente para estes estudos. Apesar disso, a cronopotenciometria indica-nos se um processo de adsorção faz, ou não, parte do processo global de eletrodo; por outro lado, também fornece um valor aproximado da concentração superficial das espécies adsorvidas e consequentemente pode usar-se para indicar que alterações no sistema, tais como a temperatura, a concentração, etc., podem atuar na adsorção.

É ainda conveniente mencionar, que os modelos de adsorção descritos, se referem apenas aos casos limite.

Entre os modelos AR.SR, SAR e SR.AR, o modelo SAR representa o caso intermédio entre os modelos AR.SR e SR.AR. Por conseguinte, será mais seguro usar aquele modelo, sempre que o processo exibir apenas uma onda cronopotenciométrica.

12. PROCESSOS EM QUE HÁ INVERSÃO DE CORRENTE



De acordo com este modelo, a redução da espécie oxidante O verifica-se antes de se ter atingido o tempo de transição τ . Ao fim deste tempo, a corrente inverte-se, e a espécie redutora R, que resultará da redução de O na primeira etapa, oxida-se, produzindo a espécie O.

O tratamento matemático deste modelo, (redução seguida de oxidação), foi desenvolvido por Berzins e Delahay²². De acordo com a lei de Fick, e resolvendo o problema das condições aos limites, em termos de $C_R(x, t^1)$ e $C_O(x, t^1)$, onde t^1 é o tempo correspondente à eletrólise inversa (oxidação), foi obtida a seguinte expressão para τ^1 , para o caso em que a espécie R é solúvel^{5,22}:

$$\tau^1 = \left[\frac{\Theta^2}{(\Theta + \lambda^1)^2 - \Theta^2} \right] \tau$$

$$\Theta = \frac{i}{nFD_R} \quad \lambda^1 = \frac{i^1}{nFD_R}$$

onde os termos τ e i se referem à etapa eletroquímica progressiva (redução), τ^1 e i^1 dizem respeito ao processo eletroquímico inverso ou regressivo (oxidação) e D_R designa o coeficiente de difusão da espécie R.

Quando i e i^1 são iguais, as funções Θ e λ^1 são também iguais, podendo escrever-se:

$$\tau^1 = \tau/3$$

Esta relação pode usar-se como um critério de diagnóstico da solubilidade da espécie R no eletrólito.

Se R é insolúvel e permanece no eletrodo, obter-se-á¹⁰:

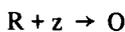
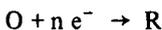
$$\tau^1 = \tau$$

Quanto às expressões que traduzem o potencial em função do tempo⁵, dependem do grau de reversibilidade do processo de eletrodo, sendo diferentes conforme este é irreversível, reversível, ou quase-reversível.

13. OUTROS ESTUDOS CRONOPOTENCIOMÉTRICOS

Para além dos tratamentos teóricos apresentados, outros esquemas reacionais foram estudados pela técnica da cronopotenciometria a corrente constante. Dentre estes e sem pretendermos ser exaustivos, podemos destacar os seguintes estudos:

— Reação eletroquímica seguida por um processo catalítico^{4,7}, o que pode ser esquematizado do seguinte modo:



- Reações de redução consecutivas, seguidas por inversão, ou cessação da corrente^{33,34}.
- Reação da oxidação seguida por reação de redução, em que a espécie reduzida é solúvel e se encontra envolvida numa subsequente reação química de 1ª ordem³⁵.
- Idem em que a espécie reduzida é insolúvel³⁶.
- Reação de oxidação seguida de redução, em que a espécie reduzida sofre decomposição imediata e irreversível, em duas ou mais espécies, as quais não são eletroquimicamente ativas ao potencial da reação direta, mas reagem após a inversão da corrente^{5,37}.

14. DESVIOS DAS RELAÇÕES TEÓRICAS

O desenvolvimento das equações cronopotenciométricas, para qualquer dos possíveis esquemas de reação, é efetuado tendo em atenção as condições postuladas para os sistemas ideais.

Experimentalmente, é necessário fazer as medições na zona em que estas condições são aplicáveis e evitar interferências nos fenômenos que interessa estudar, o que nem sempre se torna possível. É assim importante conhecer os principais fatores responsáveis pelos desvios entre os resultados experimentais e os correspondentes teóricos, pelo que os iremos analisar em seguida.

14.1. Não linearidade do campo de difusão

Deve-se usar sempre um eletrodo plano para evitar a não linearidade do campo de difusão e as condições experimentais devem ser tais, que a difusão seja uni-direcional e perpendicular à superfície do eletrodo.

Quando isso é impossível, passa a verificar-se a difusão cilíndrica, ou esférica, (caso, por exemplo, dos eletrodos de metais líquidos).

Estas condições foram estudadas por diversos investigadores^{5,38-40}, que sugeriram os seguintes parâmetros corretivos para a equação de Sand:

— Para a difusão cilíndrica

$$i\tau^{1/2} = \frac{nFC^0(\pi D_0)^{1/2}}{2} \left[\frac{1}{1 - \frac{(\pi D_0 \tau)^{1/2}}{4r}} \right]$$

— Para a difusão esférica

$$i\tau^{1/2} = \frac{nFC^0(\pi D_0)^{1/2}}{2} \left[\frac{1}{1 - \frac{(\pi D_0 \tau)^{1/2}}{2r}} \right]$$

Nestas relações r é o raio do cilindro ou da esfera.

Se as condições usadas são tais, que o termo $\frac{(\pi D \tau)^{1/2}}{2r}$ é muito pequeno relativamente à unidade, ou, por outras palavras, se as dimensões do eletrodo (r) são grandes comparadas com a espessura da camada de difusão, dada por $(D \tau)^{1/2}$, então a equação de Sand é diretamente aplicável sem qualquer correção.

14.2. Migração

Na ausência de um eletrólito suporte, o tempo de transição pode ser incrementado pelos efeitos da migração, o que foi primeiramente observado por Sand¹⁵, em 1901.

Nessas condições a densidade de corrente de descarga virá multiplicada por um termo corretivo $(1 - t^+)$, onde t^+ representa o n^o de transporte catiônico. Neste caso a equação de Sand virá:

$$i\tau^{1/2} = \frac{nFC^0(\pi D_0)^{1/2}}{2(1 - t^+)}$$

Na prática esta equação não é inteiramente válida, pelo que estudos posteriores⁴¹ conduziram ao estabelecimento de expressões mais rigorosas, e sua verificação experimental.

14.3. Convecção

A convecção consiste num movimento da solução em relação ao eletrodo, que pode ter diferentes origens, como por exemplo a transmissão acidental de vibrações à célula de medida, ou a existência dum gradiente de densidade provocado por uma eventual diferença de densidades entre as substâncias que se produzem e as que se consomem no eletrodo.

Este fenómeno é particularmente significativo no caso dos eletrodos colocados em posição vertical⁴². Orientando os eletrodos horizontalmente, de modo que as espécies menos densas permaneçam sobre as mais densas, obtém-se uma minimização de tal fenómeno.

Podem ainda diminuir-se os efeitos da convecção pela utilização de eletrodos munidos de uma proteção¹⁷.

Esta proteção apresenta a vantagem de orientar os gradientes de concentração segundo uma direção normal à superfície do eletrodo, contribuindo deste modo para a aproximação das condições ideais de difusão linear.

Utilizando eletrodos protegidos e com uma orientação adequada, pode-se manter as condições de difusão linear, durante cerca de 5 min.

Os efeitos de convecção são mais evidentes para tempos de transição grandes e resultarão num incremento do produto $i\tau^{1/2}$, pelo que convirá usar tempos de transição curtos para assegurar a insignificância de tais efeitos^{43,44}.

14.4. Efeito da dupla camada

Quando se aplica a um eletrodo um impulso de corrente constante, uma fração dessa corrente é usada para carregar o condensador constituído pela dupla camada eletroquímica ao potencial da reação de eletrodo e só a restante é utilizada para o desenrolar de tal reação, isto é:

$$i = i_c + i_f$$

onde i_c é a corrente capacitiva e i_f a corrente farádica.

O efeito da carga da dupla camada traduz-se na prática na distorção da parte inicial da curva potencial-tempo. A avaliação de tal efeito foi efetuada por Gierst e Juliard⁴⁵ e Bard⁴², supondo que a carga da dupla camada é constante durante o tempo τ . Ter-se-á então:

$$Q_c = C_c \Delta E$$

onde C_c é a capacidade da dupla camada, donde:

$$i_c = C_c \frac{\Delta E}{\tau}$$

Então:

$$i = \frac{nFC^0(\pi D)^{1/2}}{2\tau^{1/2}} + C_c \frac{\Delta E}{\tau}$$

$$i\tau^{1/2} = \frac{nFC^0(\pi D)^{1/2}}{2} + C_c \frac{\Delta E}{\tau^{1/2}}$$

Esta equação mostra que para uma dada concentração, a influência da carga da dupla camada será mais pronunciada para tempos de transição curtos, em que o termo " $C_c \Delta E / \tau^{1/2}$ " será maior, que para tempos de transição grandes.

Para tempos de transição muito grandes pode mesmo dizer-se que a carga da dupla camada não provoca qualquer desvio.

Considerando que toda a corrente aplicada, i , está envolvida na etapa eletroquímica, ter-se-á:

$$Q_e = i \tau$$

e

$$\frac{Q_c}{Q_e} = \frac{C_c \Delta E}{i \tau}$$

ou:

$$\frac{Q_c}{Q_e} = \frac{4iC_c \Delta E}{n^2 F^2 (C^0)^2 \pi D}$$

onde Q_c é a quantidade de electricidade usada para carregar a dupla camada e Q_e a quantidade de electricidade utilizada na reacção de eléctrodo.

Esta última equação mostra que a minimização da razão Q_c/Q_e , isto é, a redução dos efeitos da dupla camada, implica o uso de concentrações (C^0) elevadas e baixas densidades de corrente (i).

14.5. Rugosidade superficial do eléctrodo

No caso de eléctrodos rugosos, a difusão não é estritamente linear e a equação de Sand não pode ser aplicada nessas condições.

Considerando as irregularidades superficiais do eléctrodo como um acidente de perfil sinusoidal, haverá uma contribuição esférica para a difusão.

Supondo que o eléctrodo funciona em regime estacionário, Wagner⁴⁶ mostrou que, para uma espessura da dupla grande relativamente à amplitude da rugosidade, a área de difusão é idêntica à área geométrica do eléctrodo.

À medida que a espessura da dupla camada decresce, a rugosidade do eléctrodo torna-se mais significativa, e a área de difusão aproxima-se da área superficial real do eléctrodo. São então de esperar desvios positivos do produto $i \tau^{1/2}$, à medida que a densidade de corrente aumenta, em virtude da rugosidade do eléctrodo.

O efeito de rugosidade superficial do eléctrodo, foi ainda discutido por vários outros investigadores, dos quais salientamos Gerischer e Delahay⁴⁷, Muller e Hackerman⁴⁸, Reinmuth²⁹, e Bard⁴². Este último sugeriu mesmo, em 1963⁴⁹, um método para corrigir os efeitos da rugosidade do eléctrodo assim como os da adsorção à superfície deste, oxidação e carga da dupla camada, nas determinações do tempo de transição.

14.6. Adsorção de substâncias não eletroativas à superfície do eléctrodo

Em geral, a adsorção de impurezas causa um bloqueamento parcial da superfície do eléctrodo resultando num aumento da densidade de corrente e, conseqüentemente, num decréscimo do tempo de transição τ .

Gierst e Juliard⁴⁵ observaram um decréscimo linear do produto $i \tau^{1/2}$ com a densidade de corrente ao adicionarem gelatina a uma solução contendo cadmiões.

Outros efeitos, tais como uma alteração dos parâmetros cinéticos, (por exemplo, decréscimo na constante de velocidade e no coeficiente de transferência) e a introdução de uma nova etapa lenta no processo eletroquímico (transferência de reagentes através da camada adsorvida à superfície do eléctrodo), foram também mencionados por Paunovic¹².

14.7. Películas de óxido na superfície do eléctrodo

O efeito nas curvas cronopotenciométricas, da formação ou redução de um filme de óxido, é semelhante ao efeito da adsorção de espécies eletroativas à superfície do eléctrodo: — aumento de $i \tau^{1/2}$ com o aumento da densidade de corrente.

A formação de tais películas pode preceder, seguir, ou ocorrer simultaneamente, com a reacção do eléctrodo.

Anson e Lingane⁵⁰ e Bard^{42,51}, estabeleceram um fator corretivo a ser aplicado neste caso na equação de Sand, fator esse que contém a quantidade de electricidade envolvida no processo (Q). Após esta correção, a equação de Sand apresentará o seguinte aspecto:

$$i \tau^{1/2} - \frac{Q}{\tau^{1/2}} = \frac{nFC(\pi D)^{1/2}}{2}$$

15. APLICAÇÕES DA CRONOPOTENCIOMETRIA

Os principais domínios de aplicação desta técnica são os seguintes:

15.1. Estudo do mecanismo de reacções eletroquímicas e cinética dos processos de eléctrodo

Reinmuth, em 1960¹⁰, propôs 4 critérios de diagnóstico, designadamente:

1. O primeiro baseia-se no traçado duma representação linear de uma função logarítmica do tempo t e do tempo de transição τ , $\ln G(t, \tau)$ versus o potencial E

$$E = f[\ln G(t, \tau)]$$

e no cálculo do declive desta reta, representado matematicamente por:

$$\frac{\partial f[\ln G(t, \tau)]}{\partial E}$$

$\tau^{1/2} - t^{1/2}$; $\tau^{1/2} - t^{1/2}/\tau^{1/2}$; $(\tau^2 - t^{1/2})/\tau^{1/2}$ são exemplos da função $G(t, \tau)$.

2. O segundo baseia-se na razão dos tempos de transição da reação direta e inversa, determinados pelo método cronopotenciométrico com inversão de corrente:

$$\tau/\tau'$$

3. O terceiro baseia-se na variação de $E_{\tau/4}$ com o logaritmo da densidade de corrente imposta:

$$\frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln i}$$

4. O último baseia-se na variação de $E_{\tau/4}$ com o logaritmo da concentração no seio da solução, da espécie que reage à superfície do eletrodo, C° :

$$\frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln C^\circ}$$

Aplicando simultaneamente estes 4 critérios, é possível determinar pelo menos nalguns casos, qual o verdadeiro mecanismo da reação em estudo, o que iremos a seguir exemplificar:

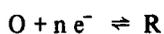
Assim, se considerarmos $G(t, \tau) = \tau^{1/2} - t^{1/2}/\tau^{1/2}$, representarmos o potencial E em função do $\ln G(t, \tau)$ e obtivermos uma reta de coeficiente angular igual a RT/nF e ainda:

$$\partial E_{\tau/4} / \partial \ln C^\circ = 0$$

$$\partial E_{\tau/4} / \partial \ln i = 0$$

$$\tau/\tau' = 1/3$$

então podemos concluir que se trata duma reação eletroquímica reversível, que pode ser representada esquematicamente por:



onde O e R designam respectivamente as espécies oxidada e reduzida as quais neste caso são ambas solúveis.

Contudo, para além destes, outros critérios de diagnóstico se podem extrair do exposto anteriormente, para a determinação adequada dos diversos esquemas cinéticos. De entre vários trabalhos publicados sobre este assunto^{50,52,53} podemos destacar um de Reinmuth publicado em 1960¹⁰.

15.2. Determinação de coeficientes de difusão

Tendo em conta a expressão simplificada da lei de Sand, que permite calcular $\tau^{1/2}$, designadamente:

$$\tau^{1/2} = \frac{nFC_O^\circ (\pi D_O)^{1/2}}{2i}$$

e representando $i \tau^{1/2}$ em função de i , obter-se-á uma reta paralela ao eixo das abcissas, uma vez que $i \tau^{1/2}$ é independente de i , e que intersecta o eixo das coordenadas num

ponto dado por $\frac{nFC_O^\circ (\pi D_O)^{1/2}}{2}$, donde é possível

calcular D_O , tendo em conta que nFC_O e π são valores constantes e conhecidos.

Um segundo processo susceptível de ser utilizado para o cálculo do coeficiente de difusão D_O , é através do coeficiente angular da reta de $i \tau^{1/2}$ em função de C , o qual é igual a

$$nF(\pi D_O)^{1/2}$$

Senderoff e Mellors^{52,54} fizeram ainda determinações do coeficiente de difusão D_O , a diferentes temperaturas, e através da representação desses valores em função de i/T , calcularam a energia de ativação para a difusão das espécies reagentes.

15.3. Estudo de iões complexos

O estudo do mecanismo de redução de iões complexos e a cinética de formação e dissociação desses iões complexos pode ser, por exemplo, efetuada através dos conceitos teóricos desenvolvidos nas Seções 5 e 10.

Tais estudos têm vindo a ser efetuados por vários investigadores, de que se destacam Delahay¹⁸, Inman e Bockris⁵⁵.

15.4. Estudos de adsorção

Laitinen e outros⁵⁶ estudaram a aplicação do método cronopotenciométrico ao estudo quantitativo da adsorção de espécies à superfície do eletrodo e concluíram que a presença do fenómeno de adsorção na gama de valores de potencial correspondente aos tempos de transição medidos, provoca uma dilatação dos tempos de transição, assim como um coeficiente de difusão dependente da concentração e de valor mais elevado que na ausência deste fenómeno. Verifica-se ainda que a adsorção de espécies eletroativas à superfície do eletrodo provoca um aumento de $i \tau^{1/2}$ em relação ao valor teórico e o acréscimo deste valor com o aumento da densidade de corrente.

O cálculo quantitativo da concentração à superfície do eletrodo, da espécie adsorvida Γ , requer o conhecimento prévio do mecanismo da reação de eletrodo, uma vez que

a equação $i = f(\tau)$ através da qual é possível calcular Γ , varia com o mecanismo da reação.

15.5. Doseamento de espécies em solução (Análise Química)

Representando $i \tau^{1/2}$ em função da concentração da espécie eletroativa e desde que o respectivo coeficiente de difusão não varie, obtém-se uma linha reta que pode ser usada como reta de calibração, para a determinação do valor de tal concentração em solução. A precisão da determinação da concentração por este método, depende da ausência de variação de corrente e da constância de temperatura durante o ensaio, assim como da precisão da medida do tempo de transição. Uma vez que a linearidade do traçado de $i \tau^{1/2}$, em função da concentração, exige a constância do coeficiente de difusão, a flutuação de temperatura que pode ser tolerada durante os ensaios é determinada pela taxa de variação do coeficiente de difusão com a temperatura.

16. OUTRAS TÉCNICAS CRONOPOTENCIOMÉTRICAS

Para além da técnica aqui analisada, que é a clássica cronopotenciometria a corrente constante, existem outros métodos cronopotenciométricos dos quais podemos salientar os seguintes:

- Cronopotenciometria com corrente programada, em que a corrente imposta ao eléctrodo varia em função do tempo, linearmente, exponencialmente, com uma potência, raiz quadrada, ou raiz de ordem n , ou ainda, como uma função sinusoidal do tempo.
- Cronopotenciometria de corrente alternada (em que a corrente contínua de electrólise se sobrepõe uma corrente alternada, normalmente de pequena e constante amplitude).
- Cronopotenciometria derivada (baseada na medida da velocidade de variação do potencial E com o tempo, representada pela 1ª derivada dE/dt , em função do tempo).

Embora seja uma técnica elaborada, a cronopotenciometria com corrente programada é particularmente vantajosa para o estudo de sistemas de vários componentes e reações plurielétricas¹⁷.

Quanto à cronopotenciometria derivada, tal como a cronopotenciometria de corrente alternada, permite uma medida do tempo de transição com bastante maior precisão, que a cronopotenciometria a corrente constante⁵.

Contudo, apesar das suas vantagens incontestáveis, a cronopotenciometria derivada apresenta alguns inconvenientes. Por exemplo, para a aplicação deste método, é necessário possuir informação prévia sobre a reversibilidade da reação eletroquímica do processo em estudo e no caso de tal reação ser irreversível, conhecer o valor do coeficiente α .

Finalmente, podemos ainda citar a cronopotenciometria cíclica, como uma variante da já referida cronopotenciome-

tria com inversão do sentido da corrente, e na qual a corrente aplicada é sucessivamente invertida, após cada tempo de transição.

AGRADECIMENTOS

O presente estudo insere-se no âmbito de um projeto de investigação financiado pela Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica, Portugal (contrato nº 87289).

REFERÊNCIAS

- ¹ Gaur, H.C.; Jindal, H.L.; *J. Electroanal. Chem.* (1967) 14, 297.
- ² Herman, H.B.; Bard A.J.; *Anal. Chem.* (1963) 35, 1121.
- ³ Murray, R.W.; Reilley, C.N.; *J. Electroanal. Chem.* (1962) 3, 182.
- ⁴ Takemovi, Y.; Kambara, T.; Senda, M.; Tachi, I.; *J. Phys. Chem.* (1957) 61, 968.
- ⁵ Rakesh, K.J.; Harish, C.G.; Barry, J.W.; *J. Electroanal. Chem.* (1977) 79, 211.
- ⁶ Butler, J.A.V.; Armstrong, G.; *Proc. Royal Soc. A.* (1933) 139A, 406.
- ⁷ Butler, J.A.V.; Armstrong, G.; *Trans. Far. Soc.* (1934) 30, 1173.
- ⁸ Delahay, P.; Mamantov, G.; *Anal. Chem.* (1955) 27, nº 4, *Anal. Chem.* 478.
- ⁹ Delahay, P.; "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience, N. York (1954).
- ¹⁰ Reinmuth, W.H.; *Anal. Chem.* (1960) 32, 1514.
- ¹¹ Murray, R.W.; Reilley, C.N.; "Electroanalytical Principles", Interscience, N. York (1963).
- ¹² Paunovic, M.; *J. Electroanal. Chem.* (1967) 14, 447.
- ¹³ Yeager, E.; Kuta J.; "Physical-Chemistry - An Advanced Treatise", Cap. IV, vol. IX, A.H. Eyring, (ed.) Academic Press, N. York (1970).
- ¹⁴ Weber, H.F.; *Wied Ann. Physik* (1879) 7, 536.
- ¹⁵ Sand, H.J.S.; *Phil. Mag.* (1901) 1, 45.
- ¹⁶ Rosebrugh, T.R.; Miller, W.L.; *J. Phys. Chem.*, (1910), 14, 6816.
- ¹⁷ Bard, A.J., Faulkner, L.R.; "Electrochimie - Principles, Methodes et Applications", Masson, Paris (1983).
- ¹⁸ Delahay, P.; Berzins, T.; *J. Am. Chem. Soc.* (1953) 75, 2486.
- ¹⁹ Iwamoto, R.T.; *Anal. Chem.*, (1959), 31, 1062.
- ²⁰ Peters, D.G.; Burden, S.L.; *Anal. Chem.* (1966) 38, 530.
- ²¹ Eyring, H.; Glasstone, S.; Laidler, K.J.; *J. Phys. Chem.* (1939) 7, 1053.
- ²² Berzins, T.; Delahay, P.; *J. Am. Chem. Soc.* (1953) 75, 4205.
- ²³ Sequeira, C.A.C.; *J. Electroanal. Chem.* (1988) 239, 203.
- ²⁴ Reilley, C.N.; Everett, G.W.; Johns, R.H.; *Anal. Chem.*, (1955), 27, 483.
- ²⁵ Kambara, T.; Tachi I.; *J. Phys. Chem.* (1957) 61, 1405.
- ²⁶ Pierce, B.O.; "A Short Table of Integrals", (3th ed.) (1929), 116-120.

- ²⁷ Delahay, P.; Mattax, C.C.; Berzins, T.; *J. Amer. Chem. Soc.* (1954) 76, 5319.
- ²⁸ Lorenz, W.; *Z. Electrochem.* (1955) 59, 730.
- ²⁹ Reinmuth, W.H.; *Anal. Chem.* (1961) 33, 485.
- ³⁰ Reinmuth, W.H.; *Anal. Chem.* (1961) 33, 322.
- ³¹ Anson, F.C.; *Anal. Chem.* (1961) 33, 1123.
- ³² Tatwawadi, S.V.; Bard J.; *Anal. Chem.* (1964) 36, 2.
- ³³ Palke, W.E.; Russell, C.D.; Anson, F.C.; *Anal. Chem.* (1962) 34, 1171.
- ³⁴ Testa, A.C.; Reinmuth, W.H.; *Anal. Chem.* (1961) 33, 1324.
- ³⁵ Furlani, C.; Merpurgo, G.; *J. Electroanal. Chem.* (1959/60) 1, 351.
- ³⁶ Hanck, K.W.; Deanhardt, M.L.; *Anal. Chem.* (1973) 45, 179.
- ³⁷ King, R.M.; Reilley, C.N.; *J. Electroanal. Chem.* (1960) 1, 434.
- ³⁸ Hurwitz, H.; *J. Electroanal. Chem.* (1964) 7, 368.
- ³⁹ Mamantov, G.; Delahay, P.; *J. Am. Chem. Soc.* (1954) 76, 5323.
- ⁴⁰ Peters, D.G.; Lingane, J.J.; *J. Electroanal. Chem.* (1961) 2, 1.
- ⁴¹ Morris, M.D.; Lingane, J.J.; *J. Electroanal. Chem.* (1963) 6, 300.
- ⁴² Bard, A.J.; *Anal. Chem.* (1961) 33, 11.
- ⁴³ Dealahay, P.; Mattax, C.C.; *J. Am. Chem. Soc.* (1954) 76, 874.
- ⁴⁴ Laitinen, H.A.; Kolthoff, I.M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1939) 61, 3344.
- ⁴⁵ Gierst, L.; Juliard, A.L.; *J. Phys. Chem.* (1953) 57, 701.
- ⁴⁶ Wagner, C.; *J. Electrochem. Soc.* (1954) 101, 225.
- ⁴⁷ Gerischer, H.; Dalahay, P.; *Anal. Chim. Acta* (1958) 18, 12.
- ⁴⁸ McMuller, J.J.; Hackerman, N.; *J. Electrochem. Soc.* (1959) 106, 341.
- ⁴⁹ Bard, A.J.; *Anal. Chem.* (1963) 35, 340.
- ⁵⁰ Anson, F.C.; Lingane, J.J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1957) 79, 1015.
- ⁵¹ Bard, A.J.; *Anal. Chem.* (1963) 35, 340.
- ⁵² Senderoff, S.; Mellors, G.W., Reinhart, W.J.; *J. Electrochem. Soc.* (1965) 112, 840.
- ⁵³ Roberts, Jr. J.H.; Sawvey, D.T.; *Electrochimica Acta* (1965) 10, 989.
- ⁵⁴ Senderoff, S.; Mellors, G.W.; *J. Electrochem. Soc.* (1966) 113, 66.
- ⁵⁵ Bockris, J.O.M.; Inman, D.; Reddy, A.K.N.; Srinivasan, S.; *J. Electroanal. Chem.* (1963) 5, 476.
- ⁵⁶ Laitinen, H.A.; Chambers, L.M.; *Anal. Chem.* (1964) 36, 5.

ASSUNTOS GERAIS

QUÍMICA: CIÊNCIA, TECNOLOGIA & SOCIEDADE

Maria Aparecida Hugo Cagnin

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq);
C. Postal 6186; 70740 – Brasília (DF).

Recebido em 11/5/88

ABSTRACT

The object of this study is to focus on the relation between Science and Production in Chemistry when a new scientific and technological revolution is going on. The outcome of this high-tech revolution is ruled by intensive knowledge, whose leadership will be determined more through the market penetration than through investment production facilities.

Forms of interaction between industry and university are proposed, considering particularly the academic social process and the researcher's view.

The human capacitation development is discussed, taking into account the high-tech factors and government rules.

REFLEXÕES ACERCA DAS ESTRATÉGIAS DE FOMENTO A QUÍMICA NO PAÍS*

As atividades de pesquisa acadêmica da Química no Brasil, de maneira geral, têm sido fundamentalmente dirigidas à formação de recursos humanos especializados e à criação de conhecimentos científicos, de forma não arti-

* As reflexões aqui colocadas derivam do item "Proposta de Investimento", constante do documento "Química – Planejamento para o triênio 1987/1989 – Anteprojeto".