

Lígia Ferreira Carreira

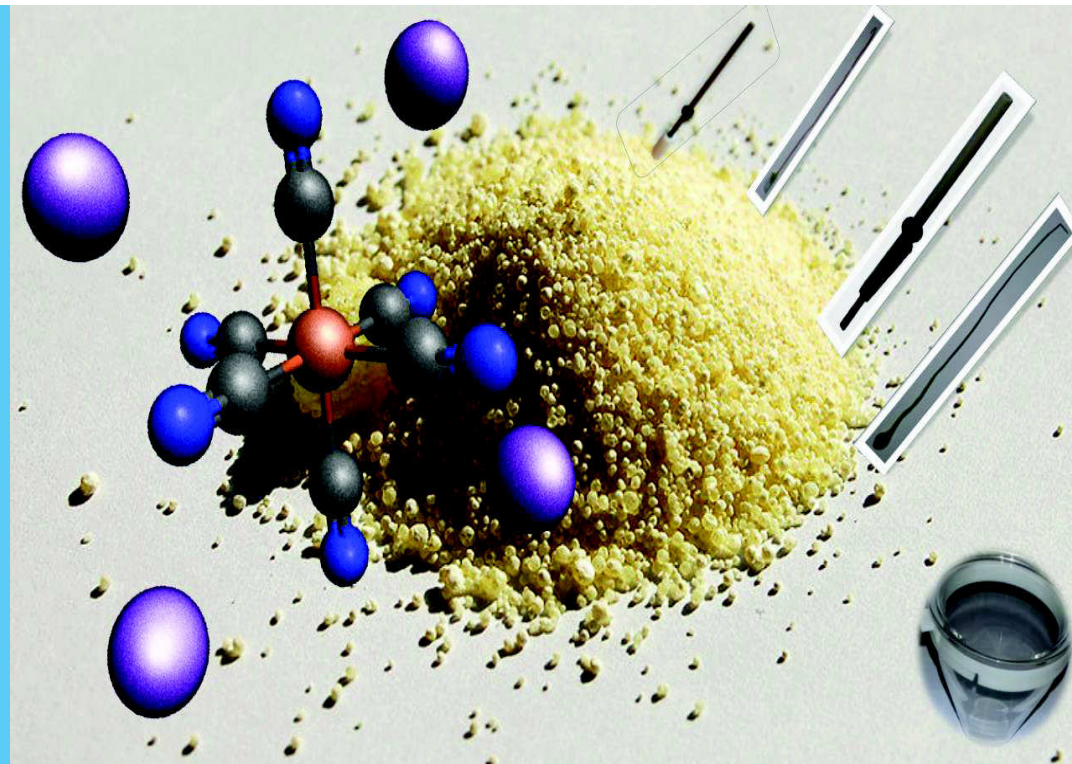
ESTUDO DOS MECANISMOS REDOX DO FERROCIANETO DE
POTÁSSIO EM DIFERENTES MATERIAIS DE ELÉTRODO

C ·



· U

2017



Lígia Ferreira Carreira

ESTUDO DOS MECANISMOS REDOX DO FERROCIANETO DE POTÁSSIO EM DIFERENTES MATERIAIS DE ELÉTRODO

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

Setembro 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Lígia Ferreira Carreira

**ESTUDO DOS MECANISMOS REDOX
DO FERROCIANETO DE POTÁSSIO EM
DIFERENTES MATERIAIS DE
ELÉTRODO**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área
de especialização em Química Avançada e Industrial**

Orientadora: Professora Doutora Ana Maria Coelho Ferreira de Oliveira
Brett

Setembro 2017

Universidade de Coimbra

*“Segue teu destino, rega tuas plantas,
Ama as tuas rosas.
O resto é sombra de árvores alheias.
Vê de longe a vida.
Nunca a interrogues.
Ela nada pode dizer-te.
A resposta, está além dos Deuses.”*

Fernando Pessoa

Agradecimentos

Este tem sido um longo percurso, mas, duma forma ou outra, muito enriquecedor. Vou usufruir desta ocasião para agradecer a todos aqueles que me fizeram tornar na pessoa que sou. Tudo o que sou devo aos meus pais e às pessoas que tenho vindo conhecer ao longo dos anos, que de uma forma ou outra deixam-nos um bocado deles, mesmo sendo de países diferentes e culturas diferentes. Mas, o mais importante, é que sou eu própria em todas as situações.

Desta forma, pretendo expressar o meu sincero agradecimento e reconhecimento a todos aqueles que contribuíram para o meu início científico e pessoal.

À Professora Doutora Ana Maria Oliveira Brett, na qualidade de orientadora, por me ter dado a oportunidade de continuar a estagiar com ela, pelo apoio e disponibilidade, e pela força e coragem que me deu para conseguir atingir os meus objetivos, bem como alguns conselhos dados.

Ao Doutor Teodor Adrian Enache, por me ter ensinado muitos conhecimentos que adquiri ao longo da minha estadia no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Instituto Pedro Nunes e por todos os conselhos que me deu no início deste trabalho, e pelo apoio e disponibilidade apresentados. Também, por me ter dado alguns conselhos, para eu poder aplicá-los num futuro próximo. Mesmo já não estando no IPN quero lhe deixar aqui o meu agradecimento sincero.

Ao Mestre Wesley Bruno da Silva Machini, por me ter ensinado alguns conhecimentos que adquiri ao longo deste trabalho, e pelo apoio e disponibilidade apresentados ao longo deste projeto. Também, por me ter dado alguns conselhos, para eu poder aplicá-los num futuro próximo. Tal como a companhia no laboratório ao longo destes meses.

Ao meu namorado, André, pelo apoio incondicional que me deu ao longo deste projeto e pela força e a coragem para conseguir concretizar os meus objetivos e os meus sonhos. Aos meus pais, pelo esforço que fazem para me dar um futuro melhor, pelo apoio que me dão e pelo fato de estarem sempre presentes mesmo estando longe do país deles.

Por último, quero agradecer a todos os colaboradores do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Instituto Pedro Nunes. A eles, o meu muito obrigado.

Em suma, este trabalho realizado é o reflexo do contacto com um conjunto de profissionais que tive a oportunidade de conhecer e me ajudaram muito na minha formação, tal como na configuração do meu futuro.

Notação: Símbolos Principais

		Unidades
A	Área	m^2
C	Concentração	$mol\ dm^{-3}$
e	Carga do elétron	C
E	Potencial do eletrodo	V
$E^{\theta'}$	Potencial formal	
E_p	Potencial de pico	
E_F	Energia de Fermi	eV
E_s	Degrau de potencial	
E_{redox}	Energia do par redox	eV
f	Frequência	Hz
I	Corrente elétrica	A
I_i ou I_b	Corrente inversa (do inglês <i>Backward current</i>)	
I_c	Corrente capacitiva	
I_f	Corrente faradaica	
I_d ou I_f	Corrente direta (do inglês <i>Forward current</i>)	
I_p	Corrente de pico	
I_t	Corrente total	
k	Constante de velocidade heterogénea	$m\ s^{-1}$
k_0	Constante de velocidade padrão	
k_a	Constante de velocidade de transferência de carga anódica	
k_c	Constante de velocidade de transferência de carga catódica	
k_d	Coefficiente de transferência de massa	
k_s	Constante de velocidade de transferência de elétrons	
n	Número de elétrons transferidos	
t ou τ	Tempo	s
T	Temperatura	K
$W_{1/2}$	Largura de meia altura do pico	mV
A	Coefficiente de transferência de carga	
Γ	Concentração superficial	$mol\ m^{-2}$

v Velocidade de varrimento

$V s^{-1}$

Constantes Físicas Fundamentais

		Valores
F	Constante de Faraday	$9,648 \times 10^4 C mol^{-1}$
R	Constante dos gases ideais	$8,314 J K^{-1} mol^{-1}$

Subscritos

a	Anódico
c	Catódico
f	Final
i	Inicial
max	Valor máximo
min	Valor mínimo
p	Pico

Abreviaturas

BDD	Diamante dopado com boro
CV	Voltametria cíclica
DPV	Voltametria de impulso diferencial
GC	Carbóno vítreo
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
Pt	Platina
SWV	Voltametria de onda quadrada
TPE	Tereftalato de polietileno

Resumo

O conhecimento e a compreensão dos processos eletroquímicos que ocorrem no eletrodo de trabalho, a escolha da técnica eletroquímica, bem como a escolha do material do eletrodo de trabalho são de extrema importância na obtenção e explicação dos dados experimentais das experiências eletroquímicas. O objetivo deste trabalho foi a caracterização de diferentes materiais de eletrodo em vários eletrólitos de suporte, utilizando o ferrocianeto de potássio. Os eletrodos investigados foram o de carbono vítreo (GC), de diamante dopado com boro (BDD), de platina (Pt) e o de índio dopado com estanho (ITO). Para uma melhor compreensão e interpretação da resposta eletroquímica e, conseqüentemente, dos resultados obtidos, é de grande importância o conhecimento do comportamento eletroquímico do analito, o ferrocianeto de potássio. Deste modo, o comportamento eletroquímico do ferrocianeto de potássio foi investigado por voltametria cíclica, de impulso diferencial e de onda quadrada, utilizando os eletrodos de GC, BDD, Pt e ITO, num amplo intervalo de pH. Para todos os materiais de eletrodo estudados, a oxidação do ferrocianeto de potássio ocorre num processo de transferência de elétron de uma etapa, reversível, controlado por difusão. O estudo do efeito da velocidade de varrimento no comportamento eletroquímico do ferrocianeto de potássio utilizando os diferentes materiais de eletrodo forneceu importantes informações sobre o seu mecanismo de oxidação, e, possibilitou uma melhor compreensão dos processos de transferência de elétrons nas diferentes superfícies dos eletrodos.

Abstract

The knowledge and understanding of the electrochemical processes that occur at the working electrode surface, and the selection of the optimum electrochemical technique and working electrode material are extremely important for obtaining and explaining the electrochemical experiments experimental data. The objective of this work was the characterization of different electrode materials in several supporting electrolytes, using potassium ferrocyanide. The electrodes investigated were the glassy carbon (GC), boron doped diamond (BDD), platinum (Pt) and tin doped indium oxide (ITO). For a better understanding and interpretation of the electrochemical data and, consequently, of the obtained results, the knowledge of the electrochemical behavior of the analyte, the potassium ferrocyanide, is of great importance. Thus, the electrochemical behavior of potassium ferrocyanide was investigated by cyclic, differential impulse and square wave voltammetry, using GC, BDD, Pt and ITO electrodes, in a wide pH range. For all the electrode materials studied, the oxidation of potassium ferrocyanide occurs in a reversible, diffusion-controlled one-step electron transfer process. The study of the effect of sweeping the velocity, on the electrochemical behavior of potassium ferrocyanide, using the different electrode materials, provided important information concerning its oxidation mechanism, and allowed a better understanding of the electron transfer processes on different electrode surfaces.

Índice

Abreviações.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Capítulo 1.....	1
Introdução.....	1
1.1 Introdução.....	3
1.2 Hexacianoferratos e Ferrocianeto de Potássio	5
1.3 ELÉTRODOS DE CARBONO.....	9
1.4 ELÉTRODO DE ÓXIDO DE ÍNDIO DOPADO COM ESTANHO	12
1.5 ELÉTRODO DE PLATINA	12
1.6 PRINCÍPIOS DA ELECTROQUÍMICA	13
1.7 MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS	16
1.7.2 Voltametria de Impulso Diferencial	19
1.7.3 Voltametria de Onda Quadrada	20
Capítulo 2.....	21
Experimental.....	21
2.1 Reagentes e Soluções.....	23
2.2 Instrumentação.....	24
2.3 Parâmetros Voltamétricos e Células Eletroquímicas.....	24
2.4 Pré-tratamento Mecânico e Eletroquímico dos elétrodos de GC e Pt	25
2.5 Pré-tratamento Eletroquímico da superfície do elétrodo de BBD.....	25
2.6 Pré-tratamento Eletroquímico da superfície de ITO	26
2.7 Aquisição e Apresentação dos Dados.....	26
Capítulo 3.....	29

Eléctrodo de Carbono Vítreo.....	29
3.1 Voltametria Cíclica.....	31
3.2 Voltametria de Impulso Diferencial	37
3.3 Voltametria de Onda Quadrada	39
Capítulo 4.....	41
Eléctrodo de Diamante Dopado com Boro	41
4.1 Voltametria Cíclica.....	43
4.2 Voltametria de Impulso Diferencial	47
4.3 Voltametria de Onda Quadrada	48
Capítulo 5.....	51
Eléctrodo de Platina	51
5.1. Voltametria Cíclica.....	53
5.2 Voltametria de Impulso Diferencial	57
5.3 Voltametria de Onda Quadrada	59
Capítulo 6.....	61
Eléctrodo de Óxido de Índio dopado com Estanho	61
6.1 Voltametria Cíclica.....	63
6.2 Voltametria de Impulso Diferencial	67
6.3 Voltametria de Onda Quadrada	69
Capítulo 7.....	71
Conclusões.....	71
Capítulo 8.....	75
Bibliografia.....	75

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução

A eletroquímica é um ramo da química, que envolve o estudo dos fenômenos químicos associados à separação de cargas. Esta separação de carga pode acontecer homogeneamente em solução (reação de oxidação-redução) ou heterogeneamente na interface entre duas fases (reação de eletrodo) [1–5].

As reações do eletrodo são heterogêneas e ocorrem na região interfacial entre o eletrodo e a solução. O processo de eletrodo é afetado pela estrutura dessa região interfacial, visto que nela a distribuição de carga é diferente do interior da solução. Para assegurar a eletroneutralidade, ocorrem duas meias reações de transferência de carga, em direções opostas. As reações de transferência de carga estão separadas no espaço, ocorrendo em eletrodos diferentes, imersos na solução no interior da célula eletroquímica.

Os métodos eletroquímicos dividem-se em:

- ❖ Conductimétricos, onde a concentração de carga elétrica é obtida através de medidas de resistência elétrica da solução;
- ❖ Potenciométricos, onde o potencial de equilíbrio de um eletrodo é medido a corrente zero (exemplo: eletrodos de pH);
- ❖ Amperométricos, onde a aplicação de um potencial fixo leva a reações redox de algumas espécies e, em consequência, a passagem de corrente elétrica (que é proporcional à concentração);
- ❖ Voltamétricos, onde a corrente é registrada em função do potencial aplicado.

A voltametria consiste na medição da corrente que flui através do eletrodo do trabalho em função do potencial aplicado. A aplicação de um potencial a um eletrodo dá origem a:

- Uma corrente faradaica, I_f , que está diretamente relacionada à transferência de carga, e
- Uma corrente capacitiva, I_c , que é necessária para organizar as moléculas e os íons presentes na dupla camada do eletrodo.

A corrente total registrada é dada por:

$$I_t = I_f + I_c \quad (1.1)$$

Uma célula eletroquímica consiste num recipiente com uma geometria variável dentro do qual os elétrodos são imersos numa solução, estando estes ligados por meios condutores, na solução através do eletrólito de suporte, e externamente através de fios ligados a um potenciostato. Os elétrodos são: o eletrodo de trabalho, que é o eletrodo onde ocorre a reação eletroquímica de interesse; o eletrodo de referência, que controla o potencial do eletrodo de trabalho com a ajuda do potenciostato, e o eletrodo auxiliar, sendo entre este e o eletrodo de trabalho que flui a corrente dentro da célula eletroquímica através da solução de eletrólito.

Numa experiência eletroquímica, a escolha do material de eletrodo de trabalho depende, principalmente, do intervalo útil de potencial do eletrodo no eletrólito de suporte usado, da qualidade e pureza do material, e das propriedades físico-químicas do material.

O objetivo deste trabalho consiste em investigar o comportamento voltamétrico do ferrocianeto de potássio em diferentes materiais de eletrodo, tais como carbono vítreo (*glassy carbon* – GC), diamante dopado com boro (*boron doped diamond* – BDD), platina (Pt) e óxido de índio dopado com estanho (*indium tin oxide* – ITO), a fim de conhecer melhor a influência das propriedades destes materiais no processo de transferência de eletrão do ferrocianeto de potássio.

No *Capítulo 1* estão descritas as propriedades físico-químicas e eletroquímicas de ferrocianeto de potássio bem como a descrição dos elétrodos utilizados. Alguns dos princípios básicos de eletroquímica, e das técnicas e métodos experimentais utilizados no decorrer do trabalho experimental estão descritos nos *Capítulos 1* e *2*. Os *Capítulos 3, 4, 5* e *6*, apresentam os resultados voltamétricos obtidos para o ferrocianeto de potássio nos diferentes materiais de eletrodo de trabalho, nomeadamente os elétrodos de GC, BDD, Pt e ITO.

1.2 Hexacianoferratos e Ferrocianeto de Potássio

A química dos hexacianoferratos tem uma história relevante, que se estende desde 1704 quando o fabricante de tintas suíço, Johann Jacob Diesbach, descobriu acidentalmente o Azul de Prússia (*Prussian Blue* – PB). Este foi um marco para o aparecimento de uma variedade de compostos, pertencentes à mesma família, muitos deles mostrando propriedades muito raras [6].

Os hexacianoferratos metálicos apresentam a fórmula $A_hM_k[Fe(CN)_6]_l \cdot mH_2O$, em que A representa o catião de um metal alcalino, M um ião de um metal de transição; e h , k , l , e m os coeficientes estequiométricos [2]. Estes compostos são preparados por misturas de soluções de hexacianoferratos de metal alcalino com um sal apropriado do metal de transição.

Os hexacianoferratos metálicos possuem uma estrutura cúbica, **Figura 1.1**, com coordenação octaédrica entre o metal e o ferro por ligações $-N\equiv C$ e $-C\equiv N$, respetivamente. Esta estrutura baseia-se em alternar o metal de transição(II) e o ferro(III) de tal modo que os iões de ferro(III) estejam rodeados por átomos de azoto e os iões bivalentes por átomos de carbono [1]. Os catiões metálicos, A^+ , essenciais para compensar a carga, estão posicionados nos locais tetraédricos desta estrutura, que igualmente pode conter moléculas de água coordenadas e por vezes até aniões.

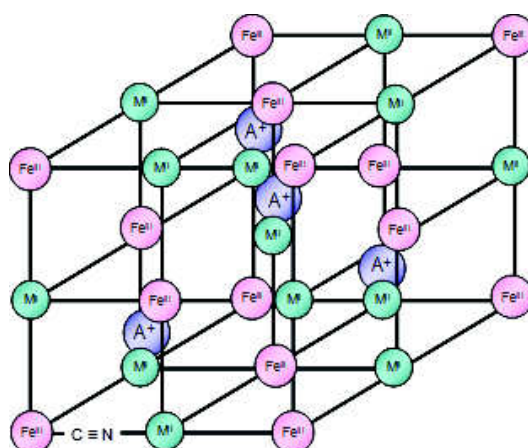


Figura 1.1 - Representação esquemática de uma célula de $AM^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$. Os catiões A^+ estão localizados nos interstícios da célula; os grupos cianeto encontram-se entre o metal e o ferro (não mostrados para oferecer mais clareza).

Os hexacianoferratos metálicos apresentam um grande interesse, uma vez que exibem, tanto propriedades de condutividade iônica, como redox. Em geral, estes compostos não são solúveis em solução depois da oxidação ou redução, o que os torna de grande utilidade com inúmeras aplicações. Os hexacianoferratos metálicos sólidos apresentam aplicações na eletrocatalise, nas baterias de estado sólido, eletroanálise, e eletrocromismo [2]. Devido ao seu carácter reversível, estes compostos têm sido utilizados no desenvolvimento de eléctrodos modificados para aplicações analíticas. Os eléctrodos modificados com filmes de hexacianoferratos, tais como $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}(\text{CN})_6$ [7–9], $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Fe}(\text{CN})_6$ [10], $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}(\text{CN})_6$ [11], $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Fe}(\text{CN})_6$ [11], $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Fe}(\text{CN})_6$ [11], e $\text{In}^{\text{III}}/\text{Fe}(\text{CN})_6$ [11], são muito utilizados para a determinação de vários compostos biológicos e do meio ambiente.

O férrico-ferrocianeto e seus análogos (substituídos com Cu, Ni, Co, Ru⁺, In, Mo, V, etc.) têm sido muito importantes para o aumento de novos estudos sobre eléctrodos modificados, isto é, sobre a modificação da superfície de diferentes materiais de eléctrodo. O interesse na modificação das superfícies dos eléctrodos tem aumentado, na medida em que se obtêm filmes com características eletroquímicas muito bem definidas, tanto ao nível dos processos de oxidação-redução e das propriedades de troca-iônica, como da interação de componentes [3]. Por outro lado, devido ao seu comportamento redox bem caracterizado, o ferrocianeto de potássio é muito utilizado nos métodos voltamétricos, e como sonda redox na espectroscopia de impedância eletroquímica.

Historicamente, o ferrocianeto de potássio foi fabricado a partir de fontes de derivados de carbono azotado, depósitos de ferro e carbonato de potássio [4]. Atualmente, este composto é produzido industrialmente a partir de cianeto de hidrogénio, cloreto ferroso e hidróxido de cálcio, da combinação dos quais se obtém $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, que, por sua vez tratado com carboneto de potássio, dá o sal tetrapotássio [5].

O ferrocianeto de potássio, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, é um composto inorgânico e um exemplo de hexacianoferrato metálico. Este composto é um sal complexo que resulta de seis ligandos de cianeto que rodeiam o ferro, formando um complexo octaédrico no qual o ferro tem uma carga formal de 2+ e a combinação do ião complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (ião ferrocianeto) com 4 catiões de potássio (K^+), **Figura 1.2**. Este composto complexo apresenta uma estrutura cristalina, de cor amarelo claro, solúvel em água. Apresentando-se na forma de sal tri-hidratado, com a massa molecular 422,41 g/mol.

O ião ferrocianeto, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, é um anião do ácido ferrocianídrico $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sendo os sais derivados deste ácido designados ferrocianetos. A sua forma oxidada é o anião ferrocianeto [12].

As soluções aquosas de ferrocianeto de potássio apresentam estabilidade apenas quando estão guardadas fora do alcance da luz, visto que sofrem decomposição passado algumas horas, apresentando desta forma uma coloração amarela [13].

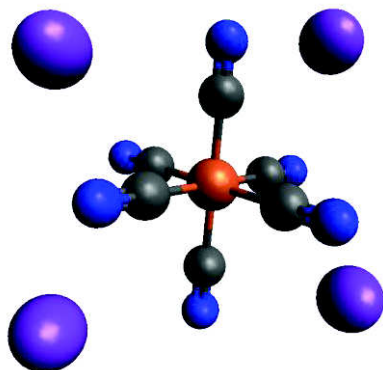


Figura 1. 2 – Representação 3D do ferrocianeto de potássio, onde (●) é o átomo de ferro, (●) átomo de potássio, (●) átomo de carbono e (●) átomo de azoto adaptado de [14].

O ferrocianeto de potássio é muito utilizado em estudos eletroquímicos, bem como na determinação de potenciais redox de vários sistemas biológicos [15], uma vez que é relativamente fácil de preparar, e o seu potencial é estável [15].

A voltametria cíclica (CV) estuda o comportamento redox de espécies químicas dentro de um amplo potencial. Os voltamogramas cíclicos do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ mostram que, quando se aplica um potencial positivo ao eletrodo de trabalho, isto é, no varrimento direto, ocorre uma oxidação [16], e a corrente anódica resultante é devida ao processo de eletrodo:



No varrimento inverso, na direção negativa [16], ocorre uma redução, e a corrente catódica resultante é devida ao processo de eletrodo:



No varrimento direto, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ é gerado eletroquimicamente a partir de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (processo anódico), e no varrimento inverso, o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ é reduzido a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (processo catódico), e o par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ atinge rapidamente um equilíbrio reversível.

O par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ é usado já há muitos anos, tendo sido obtidos, em estudos anteriores, resultados concordantes para células que usam composto na forma de sais de potássio. [12]. Observou-se que nesses estudos, quando tinham as concentrações iguais dos dois sais de potássio negativos, o potencial observado está em torno de $-0,48 \text{ V vs. SCE}$. Segundo os cálculos do valor E° de Kolthoff e Tomisck (1935), e tendo em consideração a **Equação 1.2**, observaram que o potencial formal, E° , da consequente semi-reação de redução é igual a $0,36 \text{ V}$ [17,18]. O potencial formal do sistema ferricianeto varia de meio fortemente ácido para meio fortemente alcalino. Estes potenciais são também dependentes da concentração do ácido assim como na natureza do anião [17].

O par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ é um sistema redox frequentemente utilizado para caracterizar a atividade eletroquímica de diferentes materiais de eletrodo, uma vez que o mecanismo redox deste sistema e a sua cinética eletroquímica são influenciados pelas propriedades físico-químicas dos materiais utilizados na construção dos eletrodos [19].

No eletrodo de GC, foi observado experimentalmente, que a força iônica e a composição do eletrólito de suporte têm uma influência negligenciável no coeficiente de difusão do ferrocianeto [20]. Os valores obtidos para o coeficiente de difusão foram $7,2 \times 10^{-6}$, $7,26 \times 10^{-6}$ e $7,09 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ em $0,1 \text{ M KCl}$, $1,0 \text{ M KCl}$ e $0,1 \text{ M KNO}_3$, respectivamente [20].

Vários estudos voltamétricos realizados em eletrodos de GC, BDD, Pt e ITO foram publicados [21], e alguns sistemas redox foram propostos para fornecer dados de referência para determinar a qualidade dos eletrodos, sendo a oxidação de ferrocianeto de potássio o sistema redox aquoso mais utilizado. Em função do pré-tratamento e da qualidade do eletrodo de trabalho, observa-se para o ferrocianeto de potássio, uma transferência de elétrons reversível ou quasi-reversível.

1.3 ELÉTODOS DE CARBONO

Na área da eletroquímica, o carbono é um material muito utilizado para elétrodos e está disponível numa variedade de microestruturas: carbono vítreo, fibras e nanotubos de carbono, carbono negro, várias formas de grafite e de pasta de carbono. Entre estas, alguns tipos, tais como o carbono vítreo, têm sido estudados e usados há mais de 30 anos [5].

Os materiais de carbono podem ser divididos em três grupos, consoante as suas estruturas básicas ou hibridização sp^2 , sp^3 ou combinação sp^2 - sp^3 [22].

O diamante e a grafite são estruturas cristalinas distintas do carbono. O cristal do diamante é cúbico e os átomos de carbono estão dispostos numa configuração tetraédrica com as ligações híbridas sp^3 [23]. Esta ligação covalente forte faz do diamante um material extraordinariamente duro. No caso da grafite, esta consiste numa estrutura hexagonal com os átomos de carbono dispostos numa configuração triangular com ligações híbridas sp^2 . O arranjo atómico da grafite leva à formação de camadas planas, ou folhas de grafeno, com um espaço entre planos de 3,354 Å [5]. Além da grafite, existem outros materiais de elétrodo de carbono sp^2 . Por exemplo, o carbono amorfo (carbono vítreo, etc.) caracteriza-se pela pequena dimensão do plano das folhas de grafeno e grande espaçamento entre elas [5].

1.3.1 Elétrodo de Carbono Vítreo

O elétrodo de carbono vítreo (GC) começou a ser produzido por volta de 1960, e é uma forma condutora de carbono geralmente formado por precursores de pirólise, sendo este mais amplamente utilizado na eletroanálise desde os anos 80 [24].

Este tipo de elétrodo está disponível em diferentes geometrias, incluindo cilindros, discos e placas, sendo um dos mais utilizados elétrodos em experiências eletroquímicas. Contrariamente à grafite pirolítica, o elétrodo de GC é duro e isotrópico [25]. O seu fabrico baseia-se na carbonização por aquecimento de polímeros fenol/formaldeídos ou de poliacrilonitrilo entre 1000 e 3000 °C sob pressão. O tratamento térmico é aplicado lentamente ao longo de dias e provoca a expulsão dos átomos que não são de carbono, o que produz uma microestrutura de carbonos conjugados [25]. O carbono vítreo tem algumas características amorfas, como se pode visualizar na **Figura 1.3**, não sendo sempre homogéneo [26].

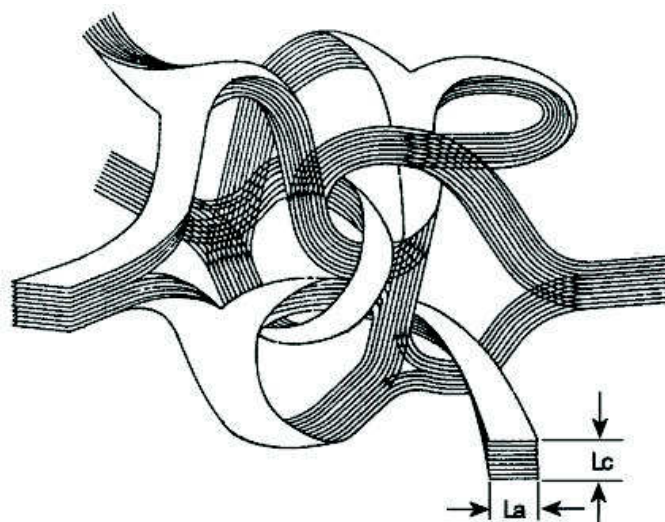


Figura 1.3 – Representação da estrutura do GC, exibindo L_a e L_c , em que L_a diz respeito ao comprimento de microcristalites no plano da rede da grafite (eixo - a) e L_c corresponde à espessura de microcristalites perpendiculares aos planos da grafite (eixo - c) [26].

O eletrodo de GC é impermeável a líquidos e gases, fácil de polir e compatível com todos os solventes comuns. Estas propriedades têm conduzido à sua utilização propagada na eletroquímica para estudar o mecanismo de reação e na análise voltamétrica de diversos compostos. A resistência do eletrodo de GC é pequena na maioria das aplicações eletroquímica [5]. Além disso, a janela de potencial que pode ser utilizado é bastante elevada, de $-1,0$ V até $+1,4$ V vs. Ag/AgCl, em eletrólitos com valor de pH fisiológico.

1.3.2 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro

O eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) tem sido empregue desde 1983 [27]. No diamante natural ou sintético, a dopagem de boro funciona como aceitador de elétrons, devido a uma deficiência de um elétron na camada de valência. Esta deficiência confere a propriedade de semicondutor do tipo p para o eletrodo de BDD [28].

Os eletrodos de BDD abrem novas oportunidades de trabalho em condições extremas, por exemplo: potenciais anódicos extremamente altos, transporte de massa rápido ou meios quimicamente agressivos.

O eletrodo de BDD tem como propriedades eletroquímicas mais importantes a sua estabilidade eletroquímica, tanto em soluções aquosas como não-aquosas, a adsorção negligenciável de moléculas orgânicas na sua superfície e baixa corrente capacitiva, o que

permite alcançar limites de detecção baixos e uma janela larga de potencial, de $-3,0$ V até $+3,0$ V [18,29,30].

As propriedades do eletrodo de BDD dependem de vários fatores, tais como a concentração do dopante, os defeitos estruturais no filme de diamante, as impurezas do carbono sp^2 , a orientação cristalográfica e a composição da superfície ($-H$, $-O$, $-OH$) [20].

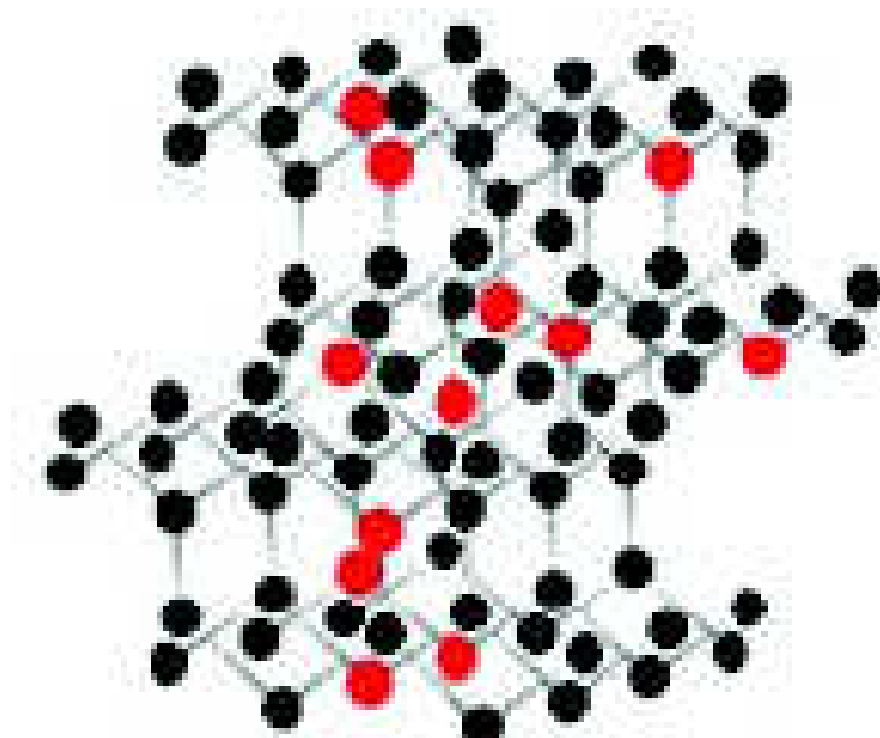


Figura 1. 4 - Representação da estrutura do diamante dopado com boro:
(●) átomos de carbono, (●) átomos de boro [31].

Uma vantagem dos eletrodos BDD sobre outros tipos de eletrodos é a estabilidade química a potenciais muito positivos combinados com uma baixa corrente de fundo e um elevado potencial, superior à reação de evolução do oxigênio. Essas características abrem novas oportunidades para protocolos electroanalíticos anódicos. Apesar do eletrodo de BDD ter um excelente desempenho na detecção eletroquímica, devido à larga janela de potencial, o seu comportamento eletroquímico está fortemente relacionado com a geração (por decomposição da água em potenciais muito positivos) de radicais hidroxilo [32].

1.4 ELÉTRODO DE ÓXIDO DE ÍNDIO DOPADO COM ESTANHO

O óxido de índio dopado com estanho (ITO) é o material condutor transparente mais utilizado na optoelectrónica, em *displays* eletrónicos, dispositivos fotovoltaicos e electrocrómicos [33,34]. O ITO pode ser depositado em vidro ou em tereftalato de polietileno (TPE), por meio de evaporação térmica, pulverização catódica por feixe de elétrons, deposição de vapor químico, e pirólise de pulverização ou de deposição de sol-gel [35]. Tem baixa resistividade elétrica e alta transparência aos raios UV e luz visível (> 90% de transmitância) superior aos filmes finos de nanotubos de carbono ou grafeno.

O ITO é considerado estável tanto em soluções ácidas como básicas, e pode suportar uma gama de potencial de $-0,5$ V até $+0,8$ V, para pH neutro, sem afetar as suas propriedades elétricas e óticas [36]. No entanto, o ITO pode perder a sua condutividade e transparência sob polarização anódica e catódica extrema, o que limita a janela potencial de ITO em aplicações como um eléctrodo condutor transparente.

1.5 ELÉTRODO DE PLATINA

A platina (Pt) é um metal nobre, sendo um material de eléctrodo muito utilizado. Para estudos electroanalíticos quantitativos utilizam-se eléctrodos de Pt de várias geometrias.

A vantagem principal da Pt nos estudos eletroquímicos é dada pela sua elevada inércia química, propriedades eletroanalíticas, excelente resistência à corrosão e facilidade de fabricação em muitas formas.

No entanto, o eléctrodo de Pt tem a desvantagem de formar uma camada de óxido de Pt para potenciais positivos superiores a $+0,7$ V vs. Ag/AgCl que se irá reduzir posteriormente por volta de $+0,5$ V [37], **Figura 1.5**. O filme de óxido de Pt pode alterar e abrandar a cinética da reação no eléctrodo de Pt, ou pode reagir com o analito [38]. A utilização do eléctrodo de Pt deve ser limitada para potenciais menos positivos, de modo a manter a superfície livre de óxido de Pt [24]. Além do seu custo elevado, o eléctrodo de Pt apresenta ainda outra desvantagem. A presença de pequenas quantidades de água ou de ácido no eletrólito, conduz à redução dos iões de hidrogénio, e a evolução do hidrogénio ocorre em potenciais menos negativos, e a estes potenciais o eléctrodo de Pt é

parcialmente coberta por uma camada de átomos de hidrogénio, ou seja, há adsorção do hidrogénio na superfície do eléctrodo de platina [24].

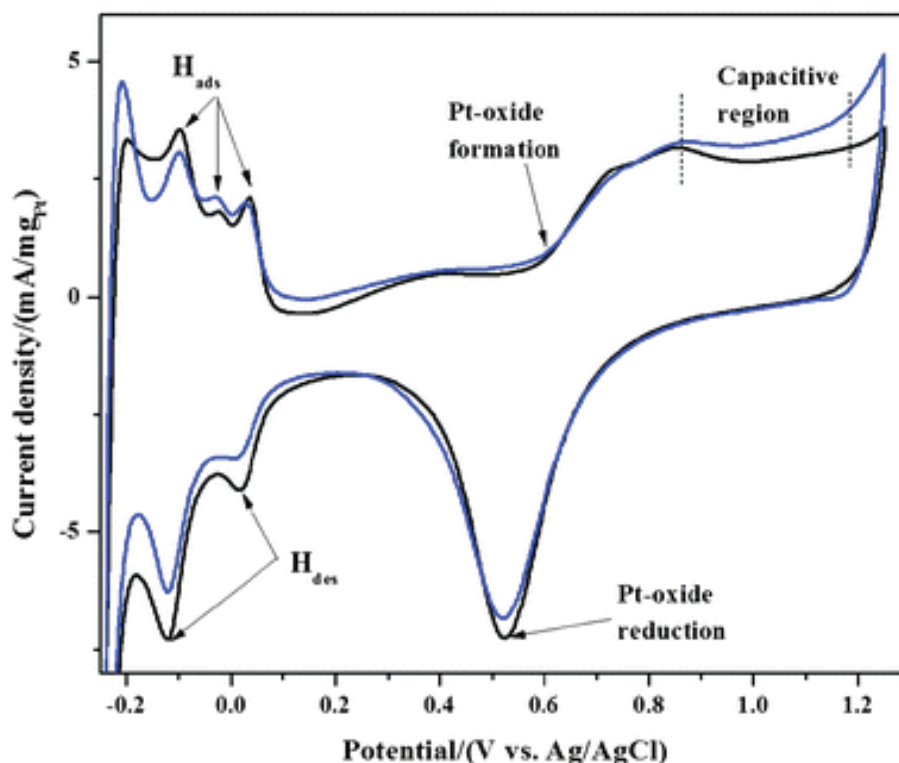


Figura 1.5 – Voltamograma cíclico de um sistema eletroquímico, no eléctrodo de Pt, que apresenta a formação de óxido de platina e a sua redução, e a adsorção e dessorção de hidrogénio [37].

A superfície do eléctrodo de Pt pode ser limpo de diferentes maneiras, sendo essencial evitar a aplicação de potenciais muito negativos.

1.6 PRINCÍPIOS DA ELECTROQUÍMICA

As reações que envolvem transferência de eletrões são denominadas por reações redox. No caso das espécies oxidadas O e reduzidas R, a reação de oxidação-redução é por:



Na reação geral, O representa a espécie oxidada que recebe n eletrões, de modo a originar R, a espécie reduzida. O par O/R tem uma energia associada, relacionada com o potencial de eléctrodo, e designada por potencial de redox, E_{redox} . A aplicação de um

potencial ao elétrodo influencia o nível eletrônico ocupado mais elevado do elétrodo, o nível de *Fermi*, E_F . E , é somente neste nível que os elétrons podem ser fornecidos ou recebidos.

Para uma reação de elétrodo, o estado de equilíbrio é caracterizado pela equação de *Nernst*, que relaciona o potencial do elétrodo com a concentração das espécies em solução. A equação de *Nernst* para o caso geral da reação redox descrita pela **Equação 1.4** é dada por:

$$E = E^{\Theta'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (1.5)$$

O C_O^* representa a concentração da espécie oxidada e C_R^* a concentração da espécie reduzida, em solução.

Quando estamos a aplicar um potencial ao elétrodo de trabalho, numa experiência eletroquímica, várias espécies eletricamente carregadas podem sofrer reações eletroquímicas e vão ser atraídas para superfície deste elétrodo, através de forças eletrostáticas. Simultaneamente, outras espécies presentes na solução também podem interagir com a superfície do elétrodo de trabalho através da adsorção. Por isso, é preciso ter em consideração o transporte das espécies para a superfície do elétrodo e a reação de transferência de elétrons daí resultante.

No que diz respeito ao movimento das espécies em solução, dentro de uma célula eletroquímica, é designado de transporte de massa e pode ocorrer por difusão, migração e convecção [5]. A concentração da espécie na interface depende da difusão da espécie do interior da solução para a superfície do elétrodo. O transporte de massa por convecção é provocado pelo movimento da solução e, conseqüentemente, das espécies devido a forças mecânicas, isto é, quando se roda/gira o elétrodo, quando se agita a solução ou quando um fluxo de solução atravessa.

Na proximidade da superfície do elétrodo (*camada de difusão*) as espécies são transportadas só através da difusão, **Figura 1.6**, [26]. Neste processo, distinguem-se alguns parâmetros de grande importância:

- a. k_d – o coeficiente de transferência de massa, o qual descreve o processo de difusão da solução, fora da camada de difusão, para a proximidade da superfície do elétrodo. Este processo é descrito pelas leis de Fick.

- b. k_a e k_c – as constantes de velocidade de transferência de carga anódica e catódica, respetivamente, as quais descrevem a cinética da reação do eléctrodo. Estas constantes de transferência de carga são expressas pelas equações de Butler-Volmer:

$$k_a = k_0 \exp\left[\frac{\alpha_a n F (E - E^{\theta'})}{RT}\right] \quad (1.6)$$

$$k_c = k_0 \exp\left[\frac{-\alpha_c n F (E - E^{\theta'})}{RT}\right] \quad (1.7)$$

O k_0 corresponde à constante de velocidade padrão da reação eletroquímica e, α_a e α_c correspondem ao coeficiente de transferência de carga anódica e catódica, respetivamente.

As constantes de velocidade de transferência de carga k_a e k_c dependem do potencial e da constante de velocidade padrão, o que conduz aos seguintes casos extremos:

- ❖ $k_d \ll k_0$ – para qualquer potencial, existe sempre equilíbrio na superfície do eléctrodo. A corrente é determinada só pelas diferenças de energia eletrónica entre o eléctrodo e as espécies na solução, e a sua velocidade para alcançar a superfície do eléctrodo. Isto é o caso de uma reação *reversível*.
- ❖ $k_d \gg k_0$ – quando são atingidos potenciais bastante elevados para que a reação ocorra, o transporte de massa não influencia a constante de transferência de carga, e então o processo é controlado pela cinética lenta da reação. Isto é o caso de uma reação *irreversível*.

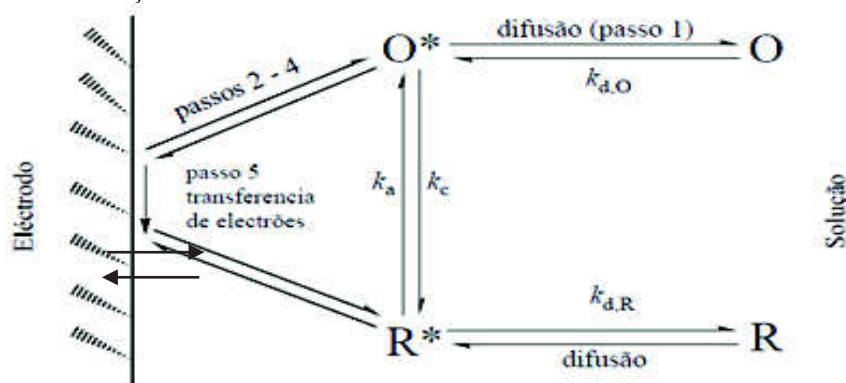


Figura 1. 6 – Representação esquemática da transferência de eletrão num eléctrodo: Passo 1: difusão; Passo 2: rearranjo de atmosfera iónica; Passo 3: reorientação dos dipolos do solvente; Passo 4: alterações nas distâncias entre o íon central e os ligandos; Passo 5: transferência do eletrão [18].

A dupla camada é a região interfacial onde ocorrem as reações eletroquímicas.

Considera-se, em todas as experiências eletroquímicas, que durante a reação de oxidação o eletrodo de trabalho funciona como recetor de eletrões transferidos e a corrente tem um valor positivo, a corrente anódica, I_a . Ao contrário, durante a reação de redução o eletrodo de trabalho funciona como doador de eletrões e a corrente registrada tem um valor negativo, a corrente catódica, I_c [26].

1.7 MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS

Em cada experiência voltamétrica o potencial aplicado, tal como a corrente medida variam com o tempo. A curva de corrente em função de potencial $I = I(E)$, que é registada no decorrer de um ensaio voltamétrico, é designada por voltamograma. A variação do potencial com o tempo é designada por velocidade de varrimento, v . De todos os métodos disponíveis para estudar os processos de eletrodo, os métodos de varrimento de potencial são provavelmente os mais usados. As técnicas de varrimento de potencial têm sido utilizadas para: diagnosticar mecanismos de reações eletroquímicas, identificação de espécies presentes em solução e para a análise semiquantitativa de velocidades de reações.

Neste trabalho, as técnicas voltamétricas utilizadas foram a voltametria cíclica (CV), a voltametria de impulso diferencial (DPV) e a voltametria de onda quadrada (SWV), sendo que estas duas últimas técnicas são técnicas de impulsos. As técnicas de impulso têm como objetivo a amostragem de corrente em degraus de potencial, antes e depois do impulso, diminuindo-se deste modo consideravelmente a contribuição da corrente capacitiva e melhorando-se a deteção da corrente faradaica.

1.7.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (do inglês *cyclic voltammetry*, CV) tornou-se uma técnica eletroquímica muito importante e amplamente usada em diversas áreas da química, sendo normalmente utilizada para se iniciar o estudo eletroquímico de uma determinada substância, visto que permite obter, de forma rápida, informação sobre potenciais a que ocorrem eventuais processos de transferência de carga e caracterizar a natureza destes. Em geral, esta técnica não é muito frequentemente usada em determinações quantitativas,

apesar de ser vastamente empregue no estudo de processos redox, nomeadamente para a compreensão de reações de intermediários e para o estudo da estabilidade de produtos de reação [24].

O princípio básico desta técnica consiste na aplicação de um potencial ao eléctrodo de trabalho, que varia de forma linear com uma velocidade de varrimento constante $v = \frac{dE}{dt}$, entre um potencial inicial, E_i , e um potencial final, E_f , previamente escolhidos, **Figura 1.7 A**. Após algum tempo do início do varrimento de potencial, quando se atinge o valor de potencial máximo, $E_{m\acute{a}x}$, o sentido do varrimento é invertido e é varrido até ao potencial mínimo, $E_{m\acute{i}n}$ e assim sucessivamente, oscilando de uma forma cíclica que dá o nome a técnica. O sentido do varrimento pode ser positivo ou negativo [26].

Como exemplo, consideremos uma reação descrita pela **Equação 1.4**, só com espécies O inicialmente presentes na solução, a direção de varrimento inicial é, portanto, negativa. Durante o varrimento negativo o potencial aplicado torna-se suficientemente negativo para que haja a redução das espécies O na superfície do eléctrodo. Esta redução é acompanhada por uma corrente catódica cujo o valor aumenta até que a concentração de O é seja praticamente zero. Neste momento, a corrente começa a diminuir com a conversão de O para R. Após a inversão da direção do varrimento para o sentido positivo a reação de redução continua até que o potencial aplicado seja suficientemente positivo, para que possa ocorrer a oxidação de R. A oxidação de R é acompanhada por uma corrente anódica cujo valor aumenta até que a concentração de R esteja próxima de zero. Isto é, no sentido direto as espécies R são geradas como é indicado pela corrente catódica e, no sentido inverso as espécies R são reoxidadas para O como é indicado pela corrente anódica.

Na **Figura 1.7 B** está representado um voltamograma cíclico típico para um sistema eletroquímico reversível. Os voltamogramas cíclicos apresentam parâmetros importantes, sendo eles os potenciais de pico anódico, E_{pa} e catódico, E_{pc} e as correntes dos picos anódico, I_{pa} e catódico, I_{pc} [24]. As correntes de pico têm uma relação de proporcionalidade com a velocidade da reação de transferência de carga e com a concentração da espécie electroactiva em solução que sofre essa reação [26]. Há várias relações entre os parâmetros definidos e a velocidade de varrimento de potencial que fornecem informações de natureza termodinâmica e cinética, que permitem caracterizar o sistema.

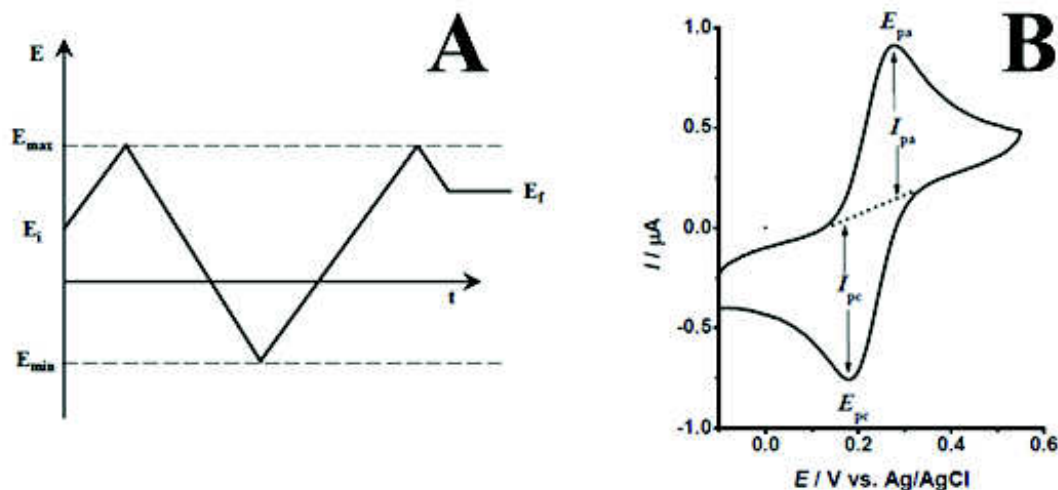


Figura 1. 7 – A: Representação esquemática da variação do potencial com o tempo em voltametria cíclica. E_i - potencial inicial, E_f - potencial final, E_{max} - potencial máximo, E_{min} - potencial mínimo. **B:** Voltamograma cíclico para uma reação reversível. E_{pa} - potencial de pico anódico, E_{pc} - potencial de pico catódico, I_{pa} - pico de corrente anódica, I_{pc} - pico de corrente catódica [18].

As condições necessárias para diagnosticar um sistema reversível através de voltametria cíclica são:

- ❖ $I_p \sim v^{\frac{1}{2}}$
- ❖ E_p independente de v
- ❖ $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = \frac{57}{n} (mV)$
- ❖ $|E_p - E_{\frac{p}{2}}| = \frac{56,6}{n} (mV)$
- ❖ $\left| \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right| = 1$

Quando estas condições não são verificadas o sistema pode ser considerado como quasi-reversível ou irreversível. A extensão da irreversibilidade de um sistema intensifica-se com o aumento da velocidade de varrimento, e o valor da razão $\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$ torna-se diferente de 1. Verifica-se ainda, em comparação com o caso reversível, uma diminuição das correntes de pico e uma separação crescente entre picos anódicos e catódicos. O voltamograma cíclico de um sistema irreversível apresenta picos de corrente que não têm associados picos inversos no varrimento na direção oposta. Os critérios para identificar um sistema irreversível são:

- ❖ $|E_p - E_{p_2}| = \frac{47,7}{(\alpha n')} (mV)$
- ❖ $\left| \frac{dE_p}{d \log v} \right| = \frac{29,6}{(\alpha n')} (mV)$
- ❖ E_p dependente de v

em que n' é o número de elétrons transferidos no passo determinante da velocidade, e α é o coeficiente de transferência de carga.

Para um sistema quasi-reversível, a cinética das reações de oxidação e de redução tem de ser considerada simultaneamente [26]. A solução matemática é, portanto, mais complexa, contudo há soluções teóricas numéricas.

1.7.2 Voltametria de Impulso Diferencial

Nesta técnica, aplicam-se ao eletrodo de trabalho pequenos impulsos de potencial sucessivos com uma amplitude de impulso, ΔE_p , em intervalos periódicos de tempo, τ , sobre uma escada de potencial com degrau, ΔE_s , **Figura 1.8 A**. Os impulsos de potencial têm uma pequena amplitude crescente (10 a 100 mV), com aumentos sempre iguais, sendo sobrepostos a uma base de potencial de alteração lenta. A corrente é medida em dois pontos por cada impulso: o primeiro ponto (1), imediatamente antes da aplicação do impulso, e o segundo (2), no fim do impulso.

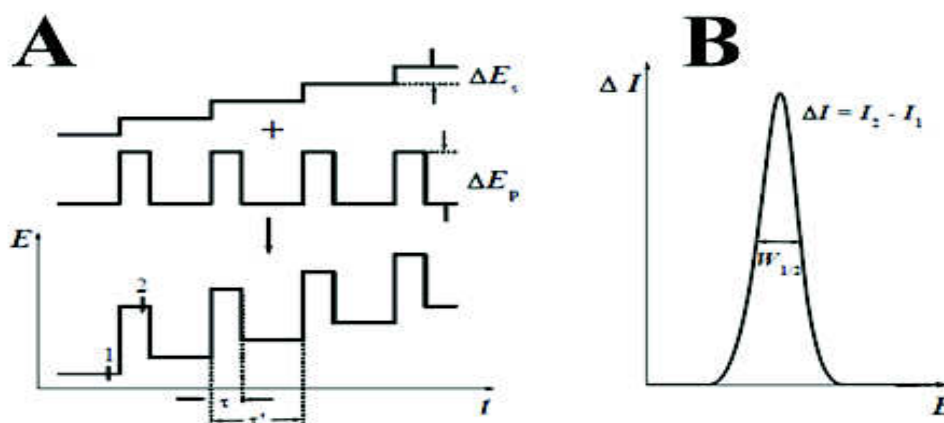


Figura 1.8 - Voltametria de Impulso Diferencial. **A:** Representação esquemática da aplicação de potenciais; **B:** Perfil geral da resposta típica [18].

A diferença entre as correntes nestes pontos é determinada e registada num voltamograma de impulso diferencial, **Figura 1.8 B** [24]. Este tipo de amostragem de corrente faz com que a técnica seja mais sensível.

É de notar que a amplitude do impulso a aplicar deve ser escolhida tendo em conta a reação em estudo e a sensibilidade requerida, visto que amplitudes elevadas originam correntes capacitivas residuais que podem comprometer a deteção da corrente faradaica. Por outro lado, para amplitudes de impulso pequenas, a largura a meia altura do pico de corrente, $W_{1/2}$, é inversamente proporcional ao número de eletrões transferidos:

$$W_{1/2} = \frac{3,52RT}{nF} = \frac{91}{n} \quad (1.8)$$

Tal possibilita caracterizar o mecanismo da reação de transferência de carga. A intensidade do pico de corrente, I_p , é proporcional à concentração do analito, porém também depende da velocidade da reação eletroquímica.

1.7.3 Voltametria de Onda Quadrada

A voltametria de onda quadrada (do inglês *square wave voltammetry*, SWV) foi descoberta por Barker em 1952, mas pouco utilizada nessa altura devido à dificuldade de controlo eletrónico existente nessa época [26].

Esta técnica baseia-se numa forma de onda que combina uma onda quadrada de impulso, ΔE_p , de larga amplitude, com uma escala de potencial com degraus de amplitude, ΔE_s , **Figura 1.9 A**. Devido à construção da onda, durante cada ciclo de frequência, é aplicado ao eléctrodo um impulso de potencial positivo durante metade do ciclo, a que se segue a aplicação de um impulso de potencial negativo na outra metade. A amostragem da corrente realiza-se antes do fim de ambos os impulsos, positivo (direto) e negativo (inverso). A corrente total (I_t ou ΔI) corresponde à diferença entre a corrente registrada no final do impulso de potencial direto – corrente direta, I_d , e a corrente registrada no final do impulso inverso – corrente inversa, I_i . Como a corrente inversa, I_i , possui sinal contrário à corrente direta, I_d , para sistemas reversíveis temos que $I_t = I_d - I_i$, é maior que I_d .

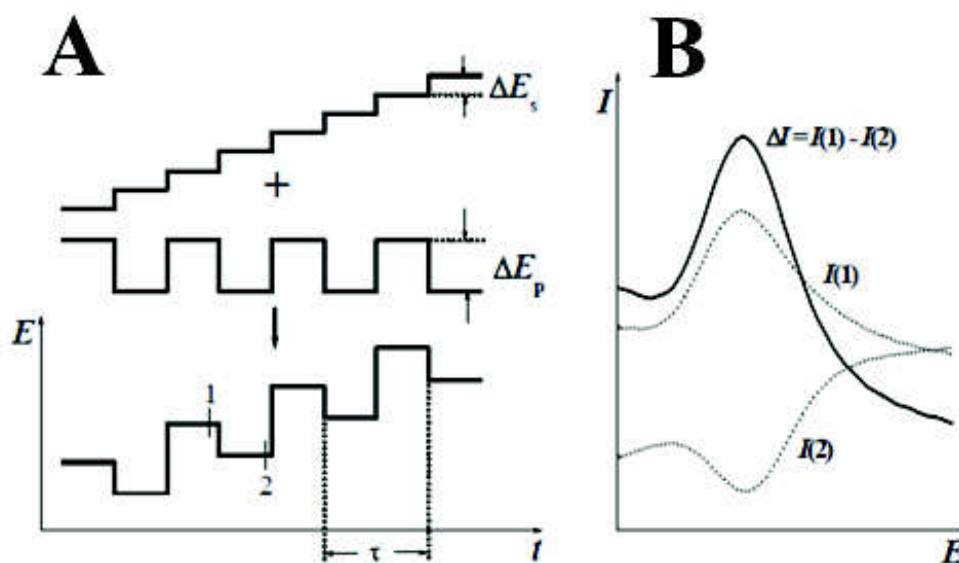


Figura 1. 9 - Voltametria de Onda Quadrada **A**: Representação esquemática da aplicação de potenciais; **B**: Perfil geral da resposta típica [18].

A altura do pico é diretamente proporcional à concentração das espécies electroactivas, e limites de deteção tão baixos quanto 10^{-8} M são possíveis [10]. Este tipo de voltametria e tratamento da corrente é responsável por uma maior sensibilidade e a redução da corrente capacitiva. A voltametria de onda quadrada tem também a vantagem da possibilidade de serem concretizadas análises a velocidades elevadas, velocidades de varrimento efetivas de ordem de 1 Vs^{-1} . E, em consequência, diminui assim o consumo de espécies electroactivas a analisar, em relação com a voltametria de impulso diferencial, reduzindo igualmente os problemas de bloqueio da superfície do eléctrodo [26]. Por último, esta técnica tem uma grande importância para o estudo da reversibilidade de uma reação, visto que completa a informação adquirida em voltametria cíclica.

Capítulo 2

Experimental

Neste capítulo são descritos os reagentes, a instrumentação, as soluções, as técnicas de investigação, as condições experimentais e o tratamento de dados usados ao longo deste trabalho para caracterização do composto em estudo, ferrocianeto de potássio, em diferentes materiais de elétrodos, por técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, de impulso diferencial e de onda quadrada.

2.1 Reagentes e Soluções

Neste trabalho experimental usou-se, para o estudo eletroquímico, o ferrocianeto de potássio ($K_4(FeCN_6).3H_2O$), adquirido à Merck. A solução de 1,0 mM e 5,0 mM de ferrocianeto de potássio, tal como, todas as soluções de eletrólito de suporte, foram preparadas em água (condutividade $< 0,1 \mu S cm^{-1}$) purificada pelo sistema *Milipore Milli-Q System S.A.*, Molsheim, França.

As soluções de eletrólito de suporte de diferentes valores de pH, com uma força iónica de 0,1 M, foram preparadas conforme a **Tabela 2.1** [31], a partir de reagentes de pureza analítica, adquiridos à Merck e VWR International.

Tabela 2. 1 - Composição das soluções de eletrólito de suporte.

Eletrólitos de suporte ($V_{Final} = 100 \text{ mL}$)	pH
0,2 M KCl (25 mL) + 0,2 M HCl (42,5 mL)	1,2
0,2 M KCl (25 mL) + 0,2 M HCl (6,5 mL)	2,0
0,2 M CH_3COONa (3,7 mL) + 0,2 M CH_3COOH (46,3 mL)	3,4
0,2 M CH_3COONa (13,2 mL) + 0,2 M CH_3COOH (36,8 mL)	4,3
0,2 M CH_3COONa (41,2 mL) + 0,2 M CH_3COOH (8,8 mL)	5,4
0,2 M Na_2HPO_4 (6,15 mL) + 0,2 M NaH_2PO_4 (43,85 mL)	6,1
0,2 M Na_2HPO_4 (30,5 mL) + 0,2 M NaH_2PO_4 (19,5 mL)	6,9
0,2 M Na_2HPO_4 (47,35 mL) + 0,2 M NaH_2PO_4 (2,65 mL)	8,0
0,025 M $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (50 mL) + 0,1 M NaOH (3 mL)	9,2
0,025 M $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (100 mL) + 0,1 M NaOH (41 mL)	10,2
0,05 M Na_2HPO_4 (100 mL) + 0,1 M NaOH (12,6 mL)	11,2
0,2 M KCl (25 mL) + 0,2 M NaOH (6 mL)	12,0

2.2 Instrumentação

As experiências voltamétricas foram realizadas com um potenciostato μ Autolab II, da Metrohm Autolab, Utrecht, Holanda, funcionando no modo potenciostático, e foi usado o software GPES (*General Purpose Electrochemical System*) versão 4.9, da Metrohm, Utrecht, Holanda, para o controlo dos parâmetros voltamétricos, a aquisição e o tratamento dos dados experimentais, **Figura 2.1**.



Figura 2. 1 - Potenciostato μ Autolab Type II.

Os microvolumes das soluções preparadas e utilizadas ao longo das experiências foram medidos com auxílio de micropipetas ajustáveis Pipetman P1000 e P200 (*Gison S.A., Villiers-le-Bel, França*) e pipetas graduadas de 5 mL e 25 mL.

As medidas dos valores de pH das soluções de eletrólito de suporte foram efetuadas utilizando o medidor de pH *Crison GLP-21, Instruments S.A., Barcelona, Espanha*, com um eletrodo de vidro combinado *Crison*. Todas as medidas experimentais deste trabalho foram realizadas à temperatura ambiente de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

2.3 Parâmetros Voltamétricos e Células Eletroquímicas

Durante todos os ensaios voltamétricos a célula eletroquímica esteve ligada ao potenciostato Autolab.

As experiências foram realizadas utilizando dois tipos de células eletroquímicas, uma com capacidade de 2 mL e outra com capacidade de 50 mL, e com um sistema de três eletrodos. Os ensaios foram efetuados utilizando eletrodos de carbono vítreo (GC), diamante dopado em boro (BDD), platina (Pt) ou óxido de índio dopado em estanho (ITO), como eletrodos de trabalho; um eletrodo de Pt em vidro e um fio de Pt, como eletrodo auxiliar e um eletrodo de Ag/AgCl (3,0 M de KCl) como eletrodo de referência.

Os filmes de BDD em substratos de silício foram preparados no Centre Suisse de Electronique et de Microtechnique SA, Neuchâtel, Suisse, pela técnica de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HF-CVD), com uma temperatura do filamento no intervalo de 2400-2560°C e uma mistura gasosa contendo metano, hidrogénio e trimetilboro. Este processo de HF-CVD permitiu obter um filme policristalino [32]. O teor final de boro obtido foi na ordem de 8000 ppm, com uma área superficial de $5,5 \times 5,5 \text{ mm}^2$ e uma espessura de $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ [33].

As condições experimentais para a voltametria de impulso diferencial (DPV) foram: amplitude de impulso de 50 mV, largura do impulso 100 ms, degrau de potencial de 2 mV e velocidade de varrimento de 5 mV s^{-1} . Para a voltametria de onda quadrada (SWV) foram: amplitude de impulso de 50 mV, frequência de 25 e 50 Hz e incremento de potencial de 2 mV, correspondendo a uma velocidade de varrimento efetiva de 50 e 100 mV s^{-1} . Em voltametria cíclica (CV) foi usado um degrau de potencial de 2 mV para diferentes velocidades de varrimento de potenciais.

2.4 Pré-tratamento Mecânico e Eletroquímico dos elétrodos de GC e Pt

Antes de cada experiência eletroquímica, as superfícies dos elétrodos de GC e Pt foram limpas mecanicamente e condicionadas eletroquimicamente. Primeiramente, ambos os elétrodos foram lavados com água Milli-Q e a superfície foi polida com *spray* de diamante (UK, Kemet, tamanho de partículas de $1 \text{ }\mu\text{m}$) num papel de filtro. Após o polimento, os elétrodos de GC e Pt foram lavados abundantemente com água Milli-Q. A seguir ao tratamento mecânico os dois elétrodos foram colocados em solução de eletrólito de suporte apropriada e sucessivos voltamogramas cíclicos foram registados entre os potenciais limites de $E_i = 0,0 \text{ V}$ e $E_f = + 1,3 \text{ V}$ até um sinal estável ser detetado (3-5 ciclos a uma velocidade de varrimento de 50 mV s^{-1}). Este procedimento foi realizado antes de cada experiência eletroquímica e assegurou resultados experimentais muito reprodutíveis.

2.5 Pré-tratamento Eletroquímico da superfície do eletrodo de BDD

Antes de cada experiência, o eletrodo de BDD foi lavado abundantemente com água Mili-Q e a sua superfície foi ativada eletroquimicamente em solução de $1,0 \text{ M HNO}_3$ usando o pré-tratamento catódico: um potencial de $- 2,0 \text{ V}$ foi aplicado por 30 segundos.

Em seguida, o elétrodo foi submetido a varrimentos cíclicos entre os potenciais limites de $E_i = 0,0 \text{ V}$ e $E_f = + 1,4 \text{ V}$, até um sinal estável ser detetado (15-20 ciclos a uma velocidade de varredura de potencial de 150 mV s^{-1}).

Após esta ativação eletroquímica, o elétrodo de BDD foi lavado abundantemente com água Mili-Q, colocado numa solução de eletrólito de suporte de $\text{pH} = 7,0$ e aplicaram-se sucessivos voltamogramas cíclicos, tendo estes sido registados entre os potenciais limites de $E_i = 0,0 \text{ V}$ e $E_f = + 1,4 \text{ V}$, até um sinal estável ser detetado (5-10 ciclos com uma velocidade de varrimento de potenciais de 50 mV s^{-1}). Este procedimento assegurou resultados experimentais muito reprodutíveis.

2.6 Pré-tratamento Eletroquímico da superfície de ITO

A limpeza do elétrodo de ITO foi realizada apenas pela lavagem do elétrodo em água Milli-Q, abundantemente. A seguir, o elétrodo de ITO foi colocado em solução de eletrólito de suporte apropriada e sucessivos voltamogramas cíclicos foram registados entre os potenciais limites de $E_i = 0,0 \text{ V}$ e $E_f = + 1,3 \text{ V}$, até um sinal estável ser detetado (3-5 ciclos a uma velocidade de varrimento de potenciais de 50 mV s^{-1}).

2.7 Aquisição e Apresentação dos Dados

Alguns voltamogramas cíclicos ou de impulso diferencial foram previamente sujeitos à subtração da linha de base, utilizando o voltamograma obtido nas mesmas condições em solução de eletrólito de suporte.

Os voltamogramas de impulso diferencial foram sujeitos à correção de linha de base através de um algoritmo matemático “*moving averge*”, usando um degrau de 5 mV , incluído no software GPES versão 4.9. Este tratamento matemático possibilitou a melhoria da visualização e identificação dos picos sobre a linha de base, sem introduzir qualquer artefacto, embora a altura do pico seja, em alguns casos, reduzida ($< 10\%$). Embora o tratamento matemático dos voltamogramas originais foi utilizado para a apresentação de todos os voltamogramas experimentais para uma melhor e mais clara identificação dos picos, os valores de pico de corrente em todos os gráficos apresentados foram determinados a partir dos voltamogramas originais não tratados após a subtração da linha de base.

Na construção dos gráficos apresentados foi utilizado o programa Origin[®] versões 8.0 e 9.0 , da Microcal Software, Inc., EUA. O algoritmo de *Savitsky-Golay* foi utilizado sempre que houve necessidade de eliminar o ruído de fundo sobreposto ao sinal voltamétrico.

Capítulo 3

Eléctrodo de Carbono Vítreo

Neste capítulo apresenta-se o estudo do ferrocianeto de potássio utilizando o eletrodo de GC, por métodos eletroquímicos, incluindo voltametria cíclica, de impulso diferencial e de onda quadrada.

3.1 Voltametria Cíclica

Inicialmente, investigou-se o comportamento eletroquímico do ferrocianeto de potássio utilizando o eletrodo de GC por voltametria cíclica, técnica que nos permite obter, de forma mais rápida, informações sobre os potenciais a que ocorrem os processos de transferência de carga e caracterizar a natureza destes. Os voltamogramas cíclicos obtidos apresentam várias relações entre os parâmetros definidos e a velocidade de varrimento de potencial que nos dão informações de natureza termodinâmica e cinética, possibilitando caracterizar o sistema.

O comportamento eletroquímico do ferrocianeto de potássio utilizando o eletrodo de GC foi inicialmente estudado por CV em soluções 1,0 mM de ferrocianeto de potássio em diferentes soluções eletrólito de suporte, entre os limites de potencial $-0,2$ V e $+1,0$ V, como se pode observar nos voltamogramas cíclicos, **Figura 3.1**.

Nos voltamogramas cíclicos obtidos numa solução de 1,0 mM de ferrocianeto de potássio em meio ácido, tampão acetato 0,2 M pH=3,4, é possível observar dois picos, um pico de oxidação e outro pico de redução, bem definidos, que formam um par redox reversível, **Figura 3.1 A**. O pico **1a**, a $E_{pa} = +0,246$ V, está associado à oxidação do ferrocianeto de potássio, enquanto que, no varrimento inverso, é possível observar o pico **1c**, a $E_{pc} = +0,161$ V, associado à redução do ferrocianeto de potássio de acordo com a **Equação 1.2**. Ainda na mesma solução de ferrocianeto de potássio, sem realizar a limpeza da superfície do eletrodo de GC, foram registados varrimentos sucessivos, nos quais se verificou a diminuição de ambos os picos **1a** e **1c**.

Em meio básico, tampão fosfato 0,05 M pH=11,2, é possível visualizar os dois picos, um pico de oxidação **1a**, a $E_{pa} = +0,260$ V, e o pico de redução **1c**, a $E_{pc} = +0,175$ V, bem definidos e reversíveis, **Figura 3.1 D**.

Utilizando a mesma solução de ferrocianeto de potássio e sem limpar a superfície do eletrodo de GC, sucessivos voltamogramas cíclicos foram registados em diferentes eletrólitos de suporte. Nestes voltamogramas verificou-se que não ocorreu a existência de novos picos, o que confirma que a oxidação do ferrocianeto de potássio não envolve a formação produtos electroactivos.

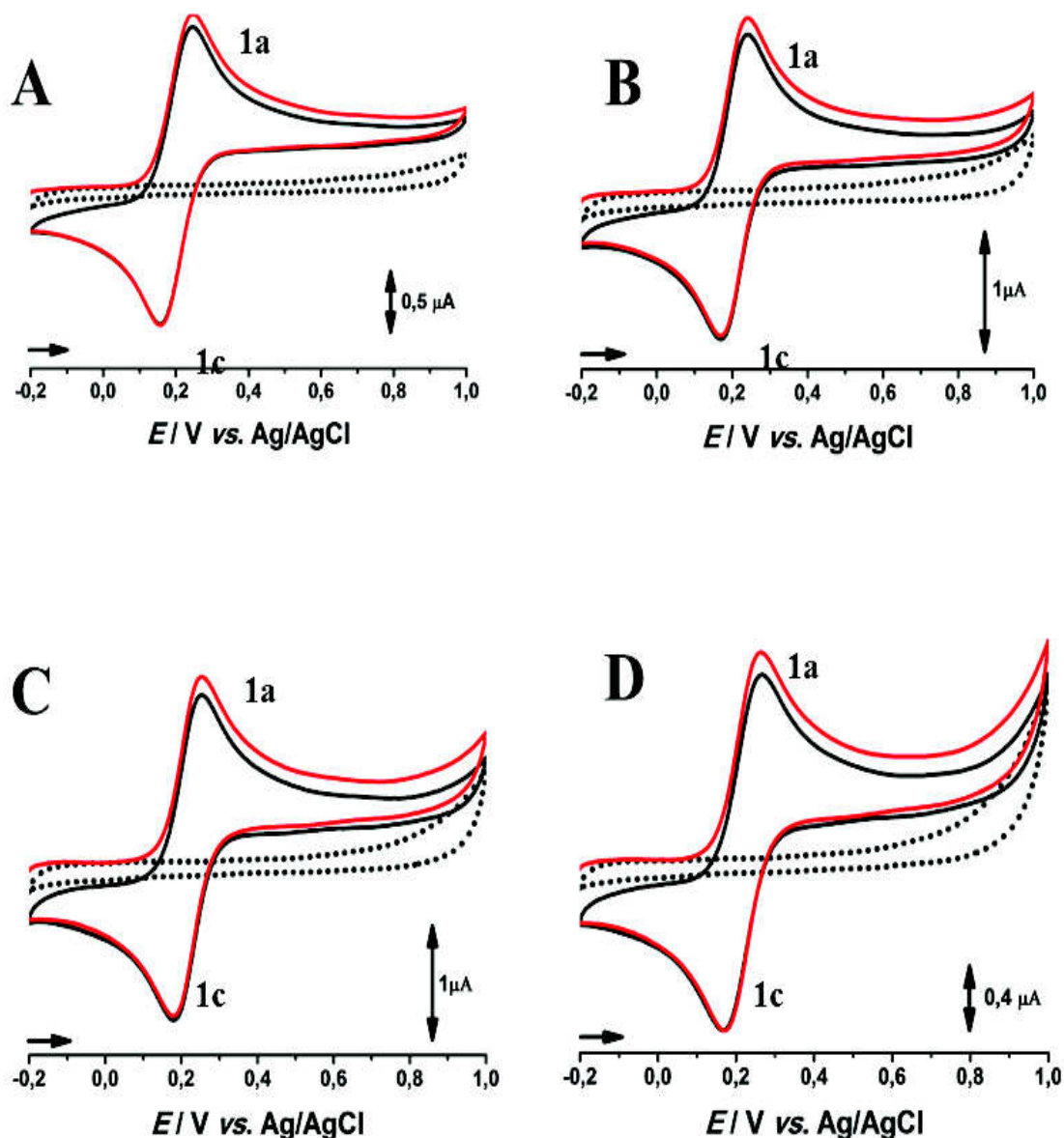


Figura 3. 1 – Voltamogramas cíclicos numa solução de 1,0 mM de $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ a diferentes valores de pH: **A:** pH = 3,4; **B:** pH = 5,4; **C:** pH = 8,05; **D:** pH = 11,2, num intervalo de potencial entre -0,2 V e 1,0 V, em que (●●●) eletrólito de suporte, (—) primeiro e (—) segundo varrimentos, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Para um processo totalmente reversível, tanto a corrente de pico anódica (I_{pa}) quanto a corrente de pico catódica (I_{pc}), obedece a equação de Randles-Sevcik, que, para um processo catódico, é apresentada pela **Equação 3.1**.

$$I_{pc} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.1)$$

onde I_{pc} é a corrente de pico catódico em A, n é o número de elétrons transferidos, A é a área do elétrodo em cm^2 , D é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$, C é a concentração em mol cm^{-3} e v é a velocidade de varrimento de potencial em V s^{-1} .

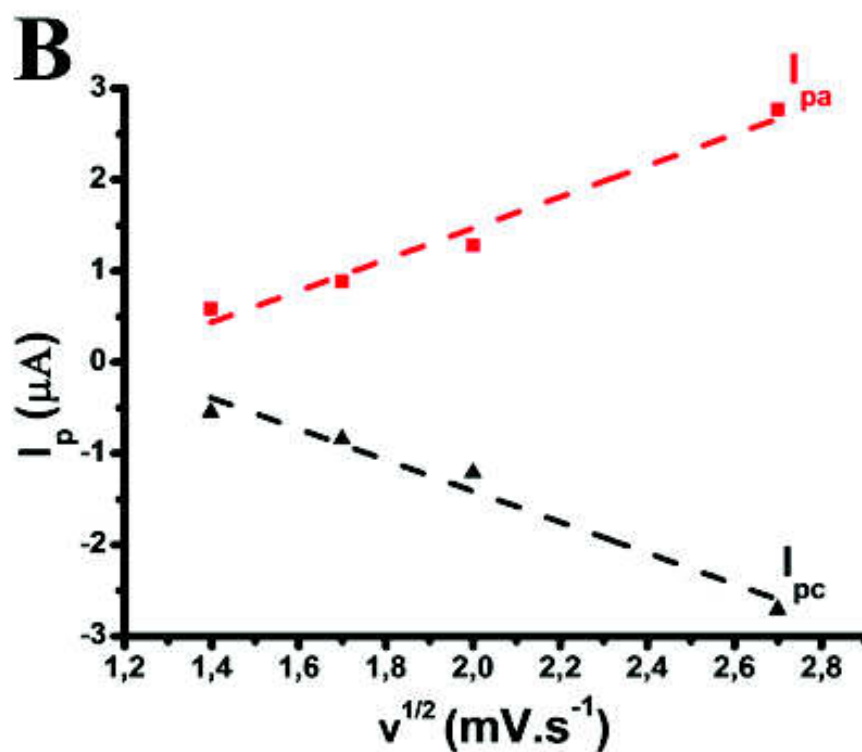
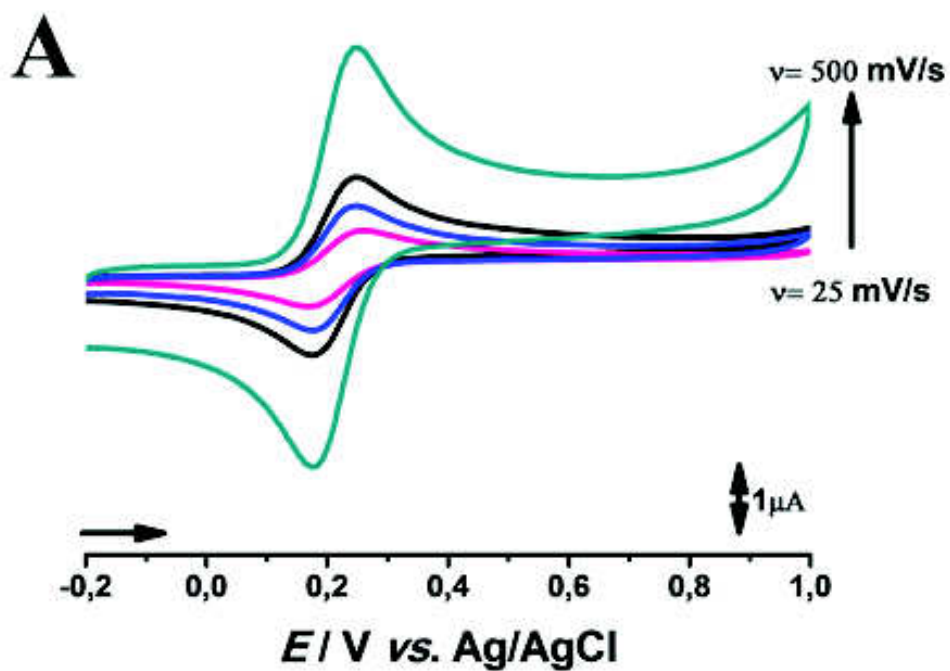


Figura 3. 2 – A: Voltamogramas cíclicos obtidos numa solução de 1,0 mM de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ em solução tampão fosfato 0,2 M pH=6,9 a diferentes velocidades de varrimento. **B:** Representação da dependência da intensidade da corrente dos picos anódicos e catódicos com a raiz quadrada da velocidade de varrimento.

O efeito da velocidade de varrimento de potencial no comportamento eletroquímico do ferrocianeto de potássio utilizando o eletrodo de GC foi investigado numa solução tampão fosfato 0,2 M pH=6,9. Os voltamogramas cíclicos obtidos para velocidades de varrimento entre 25 e 500 mV s⁻¹ são apresentados na **Figura 3.2 A**. Os gráficos de I_{pa} e I_{pc} em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial são apresentados na **Figura 3.2 B**.

Os voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 3.2 A** são voltamogramas típicos obtidos para um processo reversível controlado por difusão [42,43]. Para este tipo de processo, segundo a **Equação 3.1**, a curva de I_p em função de $v^{1/2}$ é uma reta, tanto para o varrimento catódico como para o anódico. A partir dos resultados apresentados na **Figura 3.2 B**, as seguintes equações foram obtidas para as correntes anódicas e catódicas, respectivamente:

$$I_{pa} (\mu A) = - 1,96 + 1,72 v^{1/2} (\text{mV s}^{-1})^{1/2} (R^2 = 0,987)$$

$$I_{pc} (\mu A) = + 1,98 - 1,69 v^{1/2} (\text{mV s}^{-1})^{1/2} (R^2 = 0,985)$$

Outra forma de avaliar se o processo de transfêrencia de eletrão é controlado por difusão é a construção do gráfico de $\log I_p$ vs. $\log v$, **Figura 3.3**.

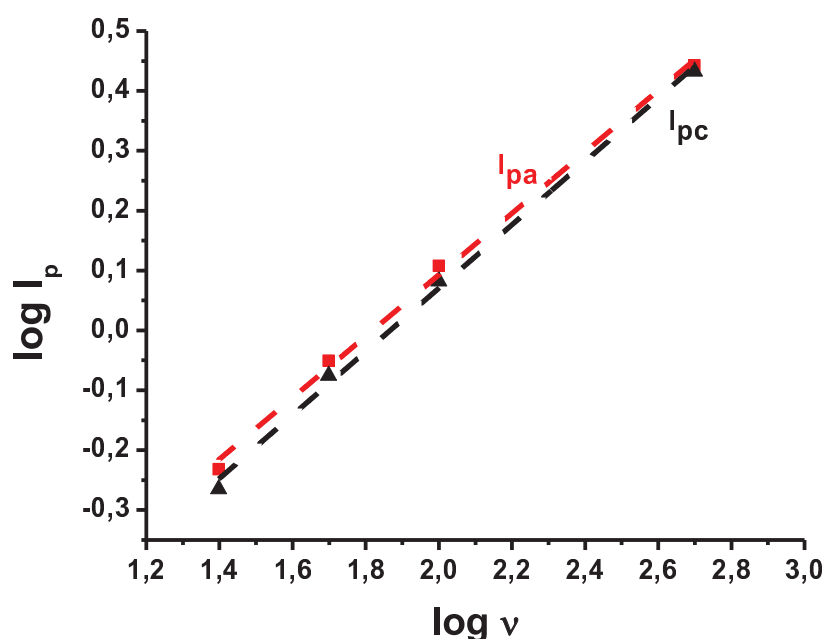


Figura 3.3 - Relação linear entre o logaritmo de corrente dos picos anódico e catódico e o logaritmo da velocidade de varrimento em que (—■—) corrente anódica e (—▲—) corrente catódica.

Neste caso, revelou-se linear e apresenta um coeficiente angular igual a 0,5, o que demonstra que o processo de transferência de elétron é controlado por difusão.

Seguindo este procedimento, foram obtidas as seguintes equações de reta:

$$\log I_{pa} (\mu A) = - 0,93 + 0,51 \log v (\text{mV s}^{-1}) (R^2 = 0,998)$$

$$\log I_{pc} (\mu A) = - 0,98 + 0,52 \log v (\text{mV s}^{-1}) (R^2 = 0,998)$$

Durante as medidas voltamétricas a superfície do eletrodo de GC foi sempre limpa antes de se iniciar uma nova medida. De acordo com os resultados obtidos, os processos redox do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ são controlados por difusão.

Como todos os outros parâmetros da equação de Randles-Sevcik são os mesmos tanto para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ quanto para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, para cada uma das velocidades de varrimento de potencial estudadas obtêm-se valores iguais de corrente anódica e catódica (em módulo), levando a uma razão 1 para os coeficientes angulares dos gráficos de I_{pa} vs. $v^{1/2}$ e I_{pc} vs. $v^{1/2}$.

A reversibilidade do processo redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ no eletrodo de GC, foi estudada pela técnica de voltametria cíclica, através da diferença entre os valores de potencial de pico anódico e catódico, ΔE_p , da diferença entre o E_{pc} e $E_{pc/2}$, e da razão I_{pa}/I_{pc} , e o valor de ΔE_p foi utilizado para estimar o número de elétrons (n) transferidos, para um processo reversível.

$$\Delta E_p = |E_{pc} - \Delta E_{pa}| = 2,3 \frac{RT}{nF} = \frac{0,0592}{n} V (a 298,15) \quad (3.2)$$

sendo, R a constante dos gases em $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, T a temperatura termodinâmica, n o número de elétrons e F a constante de Faraday em C mol^{-1} .

A partir da **Equação 3.2** [42], espera-se que ΔE_p para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ seja igual a 59,2 mV, pois este envolve a transferência reversível de um elétron. Tendo em consideração que, para um processo totalmente reversível, ou seja, aquele para o qual a velocidade de transferência eletrônica é alta, os potenciais dos picos anódico e catódico são independentes da velocidade de varrimento de potencial [44].

Outro critério adotado para o diagnóstico de reversibilidade foi a diferença entre E_{pc} e $E_{pc/2}$. Este parâmetro é especialmente útil para diagnosticar a reversibilidade de

processos eletródicos reversíveis seguidos por reações químicas que consomem a espécie eletrogerada no varrimento direto, o que faz com que o pico inverso não seja observado [42]. Para um processo totalmente reversível, a diferença entre o potencial de pico e o potencial de meia-altura do pico é dado pela **Equação 3.3**.

$$\left| E_{pc} - \Delta E_{pc/2} \right| = 2,3 \frac{RT}{nF} = \frac{56,6}{n} \text{ mV} \quad (a \ 298,15 \text{ K}) \quad (3.3)$$

Nas condições experimentais estudadas para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ espera-se que a diferença $E_{pc} - E_{pc/2}$ seja igual a 56,6 mV.

Por fim, a reversibilidade do processo eletródico foi avaliada pela razão entre as correntes dos picos anódico e catódico, a qual deve ser próxima a 1, conforme apresenta a **Equação 3.4**.

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (3.4)$$

Os critérios de reversibilidade avaliados foram calculados para as diferentes velocidades de varrimento de potencial estudadas e os resultados são apresentados na **Tabela 3.1**.

Tabela 3. 1 - Parâmetros voltamétricos obtidos para o par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em diferentes velocidades de varrimento de potencial, no eléctrodo de GC.

$v \text{ (mV s}^{-1}\text{)}$	$\Delta E_p / \text{mV}$	$E_{pc} - E_{pc/2} / \text{mV}$	I_{pa}/I_{pc}
25	81	57	1,08
50	69	56	1,06
100	69	57	1,06
500	63	54	1,02

De acordo com os resultados obtidos e apresentados na **Tabela 3.1**, pode-se observar que, a 25 °C e para todas as velocidades de varrimento estudadas, todos os valores estão próximos dos valores esperados para um processo reversível envolvendo a transferência de um electrão.

Para estimar a área eletroativa do eléctrodo de GC, foi utilizada a equação de Randles-Sevcik, **Equação 3.1**, em que n é o número de electrões transferidos durante a

oxidação do ferrocianeto de potássio. Neste caso é 1, A é a área eletroactiva do eléctrodo em cm^2 , D_o é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, $D_0 = 7,35 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $[O]_\infty$ é a concentração em mol cm^{-3} e $v^{1/2}$ é a raiz quadrada da velocidade de varrimento dada em V s^{-1} . Sendo assim, a área eletroactiva do eléctrodo de GC foi estimada em $A = 0,0054 \text{ cm}^2$.

3.2 Voltametria de Impulso Diferencial

A influência do pH na oxidação eletroquímica do ferrocianeto de potássio em eléctrodo de GC foi estudada em diferentes soluções de eletrólito de suporte numa faixa de pH utilizando DPV. Os voltamogramas de DP foram registrados em soluções de 1,0 mM de ferrocianeto de potássio.

Em todos os eletrólitos de suporte estudados, a oxidação do ferrocianeto de potássio ocorreu num único passo, correspondente a um pico de oxidação **1a**.

Para todos os pHs estudados, **Figura 3.4 A**, observou-se que o pico de oxidação **1a** ocorre de forma independente do pH e a largura a meia-altura foi próxima do valor teórico de $W_{1/2} \sim 90 \text{ mV}$, que corresponde a um mecanismo de oxidação envolvendo somente a transferência de um electrão.

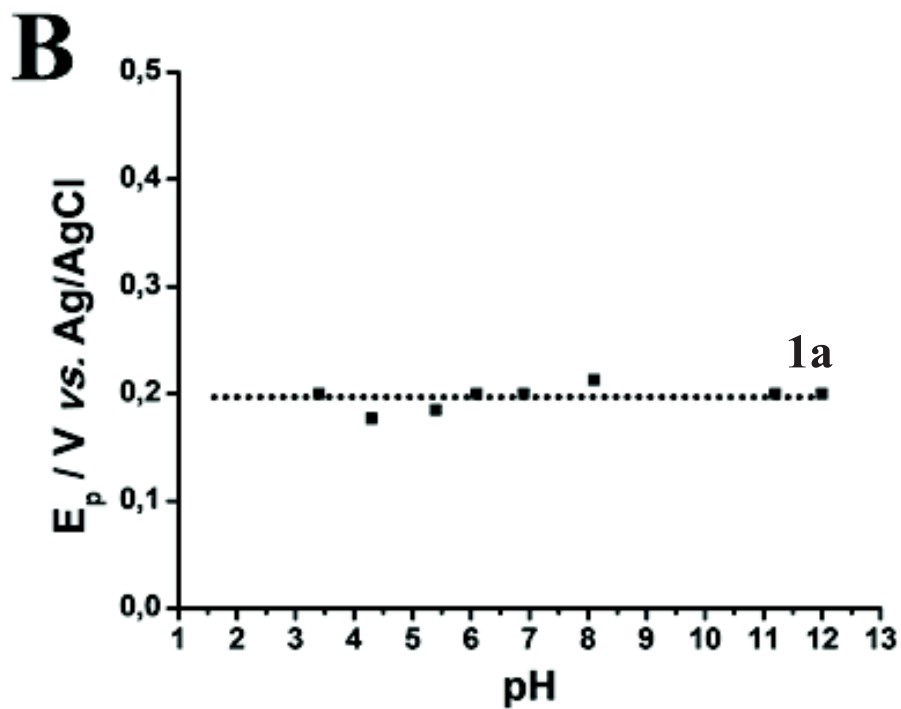
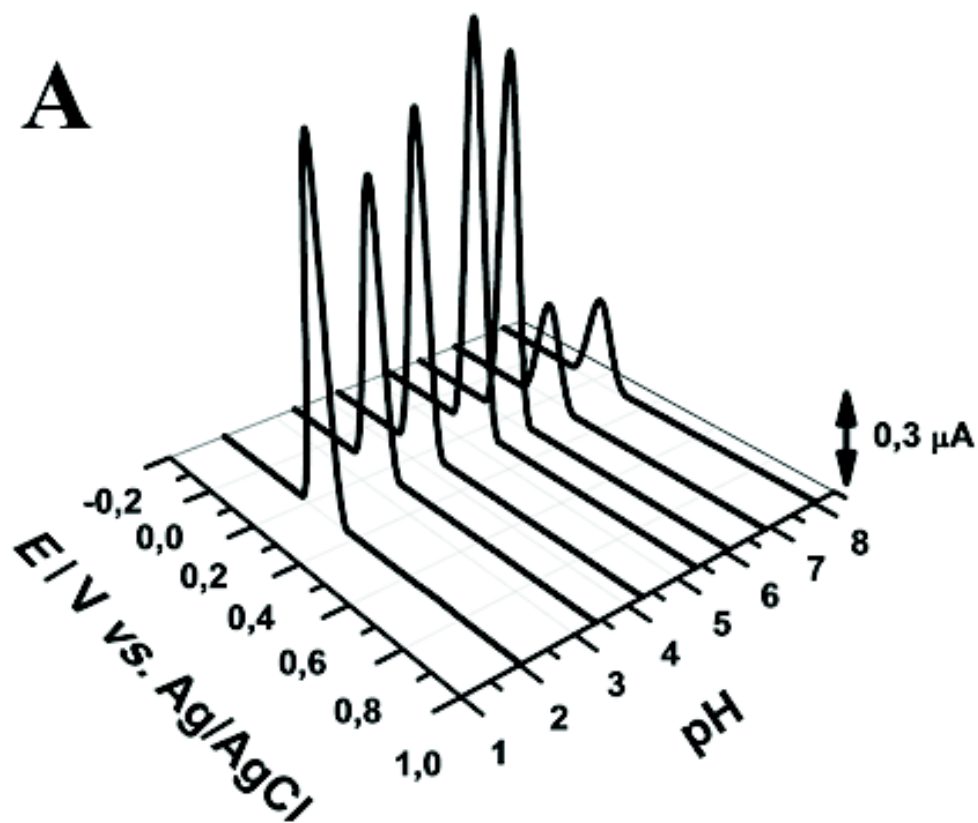


Figura 3. 4 – A: Gráfico 3D dos voltamogramas de DP obtidos em soluções de 1,0 mM de $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ em eletrólitos de suporte com diferentes pH e **B:** Variação do E_{pa} (■) em função do pH.

3.3 Voltametria de Onda Quadrada

Uma das vantagens mais importantes da SWV é a possibilidade de verificar a reversibilidade da reação de transferência de elétron durante um único varrimento. Uma vez que a corrente é medida antes do fim de ambos os impulsos, positivo e negativo, os picos correspondentes à oxidação e redução das espécies eletroativas na superfície do eletrodo podem ser obtidos no mesmo ciclo. Outras vantagens estão relacionadas com maior velocidade de análise, menor consumo das espécies eletroativas em relação à DPV e redução de problemas com a adsorção na superfície do GC [26]. Dessa forma, as experiências de SWV permitem confirmar a reversibilidade do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Os voltamogramas de SW foram obtidos numa solução de 1,0 mM de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, em diferentes eletrólitos de suporte, utilizando GC, e um processo redox reversível foi observado. A partir da corrente direta (I_d) e inversa (I_i) obtidas a partir da corrente total (I_t) do primeiro varrimento, foi confirmada a reversibilidade do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, de forma independente do pH, **Figura 3.5**.

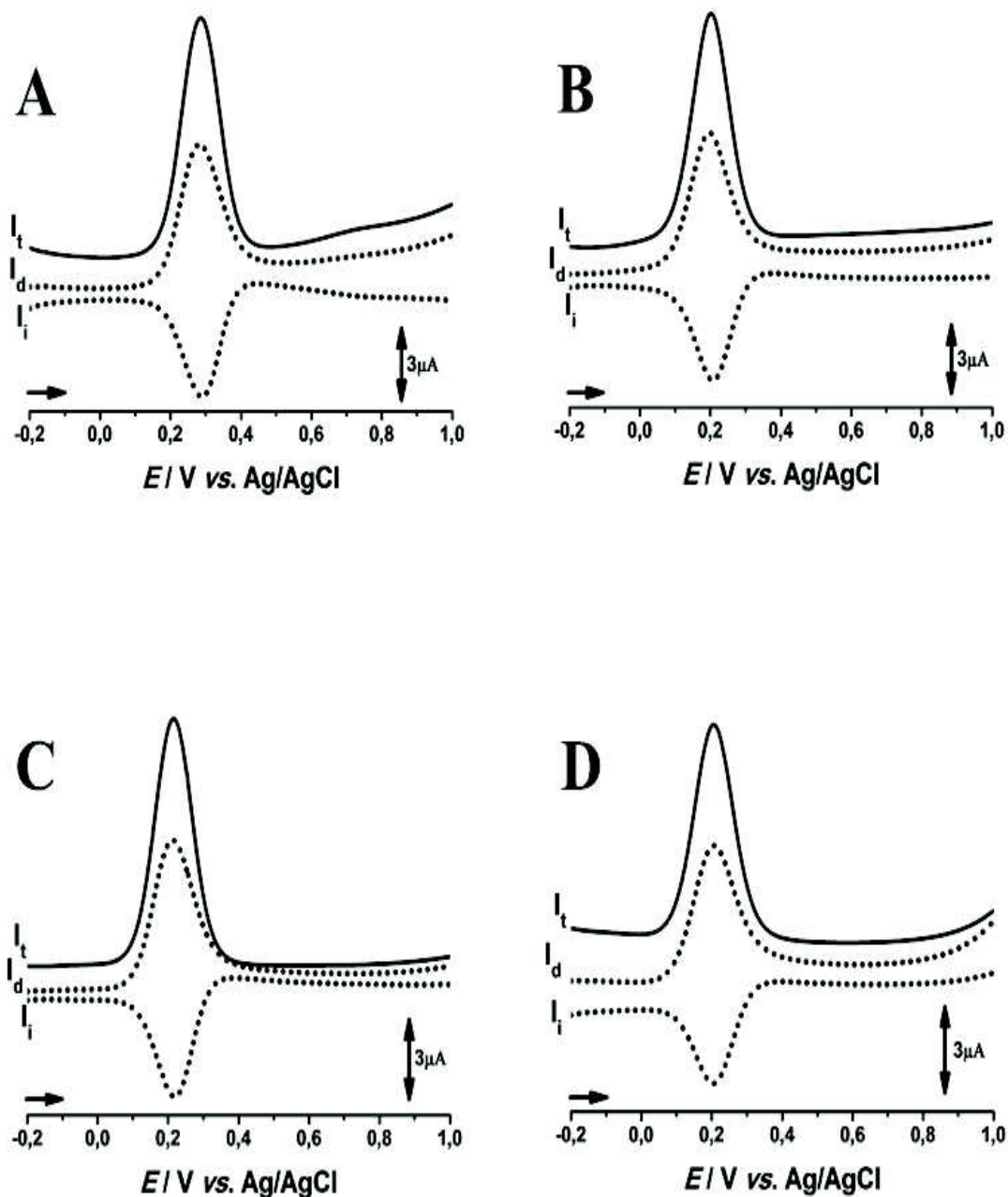
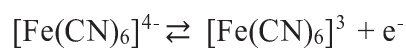


Figura 3. 5 – Voltamogramas de SW para 1,0 mM de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, em eletrodo de GC em diferentes pH: **A:** 2,02; **B:** 4,3; **C:** 6,08; **D:** 10,2; amplitude de pulso de 50 mV, $f = 13$ Hz, $\Delta E_s = 2$ mV, $v_{ef} = 25$ mV s⁻¹. I_t – corrente total, I_d – corrente direta, I_i – corrente inversa.

Em conclusão, o mecanismo de oxidação do par redox $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ é reversível, ocorre com a transferência de um elétron e é independente do pH da solução



e foi investigada por CV, DPV e SWV.

Capítulo 4

Eléctrodo de Diamante Dopado com Boro

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos para o estudo do comportamento eletroquímico do ferrocianeto de potássio num amplo intervalo de pH, utilizando elétrodo de BDD, por CV, DPV e SWV, com o objetivo de esclarecer o mecanismo de funcionamento do elétrodo de BDD. A escolha do BDD como elétrodo de trabalho foi baseada nas suas propriedades, tais como a adsorção negligenciável de moléculas orgânicas, baixa e estável corrente faradaica e baixa corrente de capacitiva, resultando num baixo limite de detecção, e larga faixa de potencial de oxidação.

4.1 Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico do ferrocianeto de potássio no elétrodo de BDD foi inicialmente estudado por CV em soluções de 1,0 mM de ferrocianeto de potássio em diferentes eletrólitos de suporte, entre os limites de potencial de $-0,2$ V e $+1,0$ V.

Nos voltamogramas cíclicos obtidos para a solução de 1,0 mM de ferrocianeto de potássio em meio ácido, tampão acetato 0,2 M pH=3,4, é possível observar dois picos, um pico de oxidação e outro pico de redução, bem definidos, que formam um par redox reversível, **Figura 4.1 A**. O pico **1a**, a $E_{pa} = +0,426$ V, está associado à oxidação do ferrocianeto de potássio, enquanto que, no varrimento inverso, é possível observar o pico **1c**, a $E_{pc} = +0,249$ V, que corresponde à redução do ferrocianeto de potássio. Ainda na mesma solução de ferrocianeto de potássio, sem realizar a limpeza da superfície do elétrodo de BDD, foram registados varrimentos sucessivos de potencial, nos quais se verificou a diminuição de ambos os picos **1a** e **1c**.

Nos voltamogramas cíclicos registados na solução de ferrocianeto de potássio em tampão fosfato 0,2 M pH=6,1, **Figura 4.1 B**, observou-se o pico **1a**, a $E_{pa} = +0,327$ V e o pico **1c**, a $E_{pc} = +0,233$ V. Quando comparado com os resultados obtidos em meio ácido, pH = 3,4, **Figura 4.1 A**, os valores de potencial para os picos **1a** e **1c** foram ligeiramente deslocados para valores de potenciais menores. Ainda, os voltamogramas cíclicos foram obtidos numa solução de ferrocianeto de potássio em tampão borato 0,025 M pH=9,25, onde é observado o pico **1a**, a $E_{pa} = +0,352$ V e o pico **1c**, a $E_{pc} = +0,220$ V. Nos voltamogramas cíclicos sucesivos, é possível observar que as corrente dos picos **1a** e **1c** diminuem para todos os pH investigados.

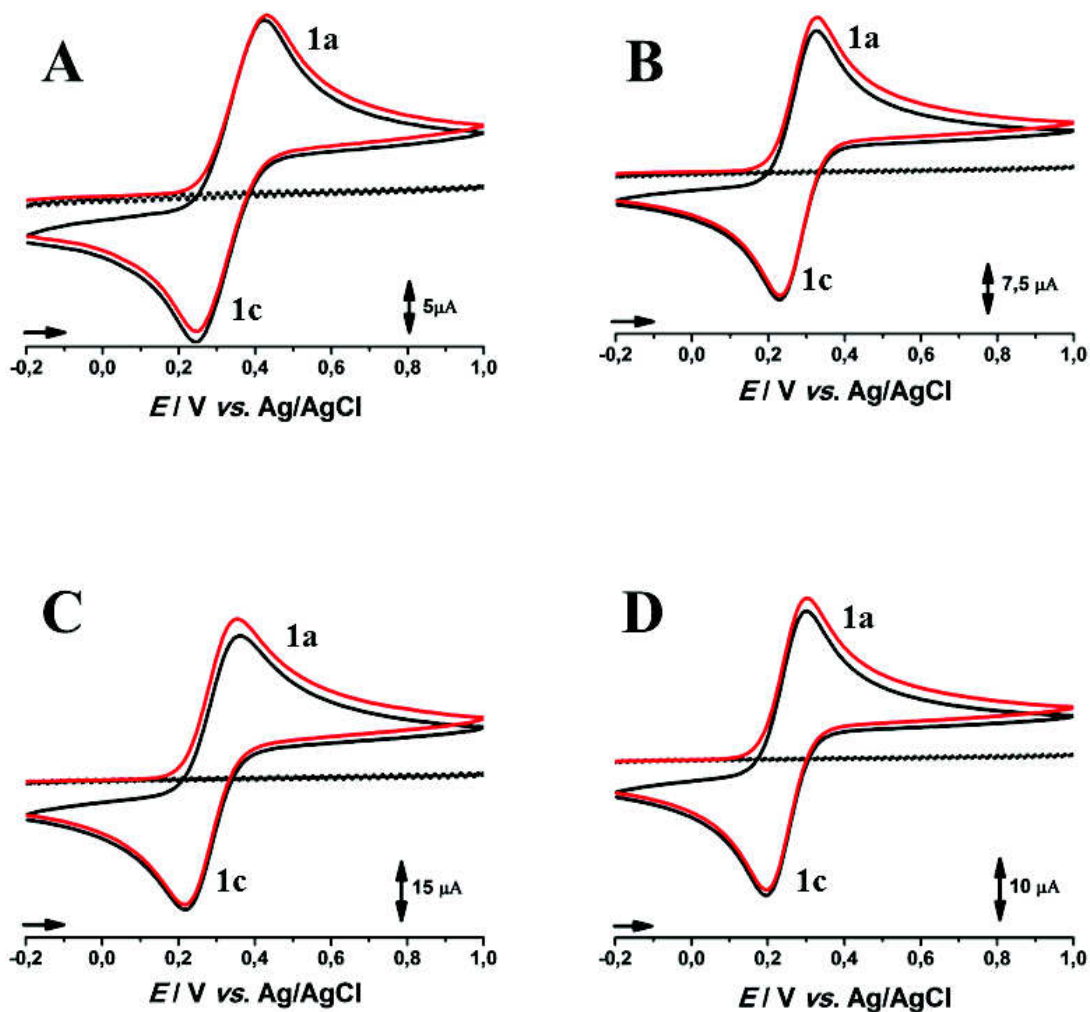


Figura 4. 1 – Voltamogramas cíclicos obtidos numa solução 1,0 mM de $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ em diferentes pH: **A**: pH = 3,4; **B**: pH = 6,1; **C**: pH = 9,25; **D**: pH = 12,0, num intervalo de potencial entre -0,2 V a 1,0 V, em que (●●●) eletrólito de suporte, (—) primeiro e (—) segundo varrimento $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

O efeito da velocidade de varrimento sobre os processos eletroquímicos do ferrocianeto de potássio no eléctrodo de BDD, foi investigado em soluções de 1,0 mM ferrocianeto de potássio em tampão fosfato 0,2 M pH=6,9. Os voltamogramas cíclicos foram registados para diferentes velocidades de varrimento entre 25 e 1000 mV s^{-1} , **Figura 4.2 A**. Os gráficos de I_{pa} e I_{pc} em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial são apresentados na **Figura 4.2 B**.

Os voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eléctrodo de BDD apresentados na **Figura 4.2 A** são típicos para um processo reversível controlado por difusão [42,43].

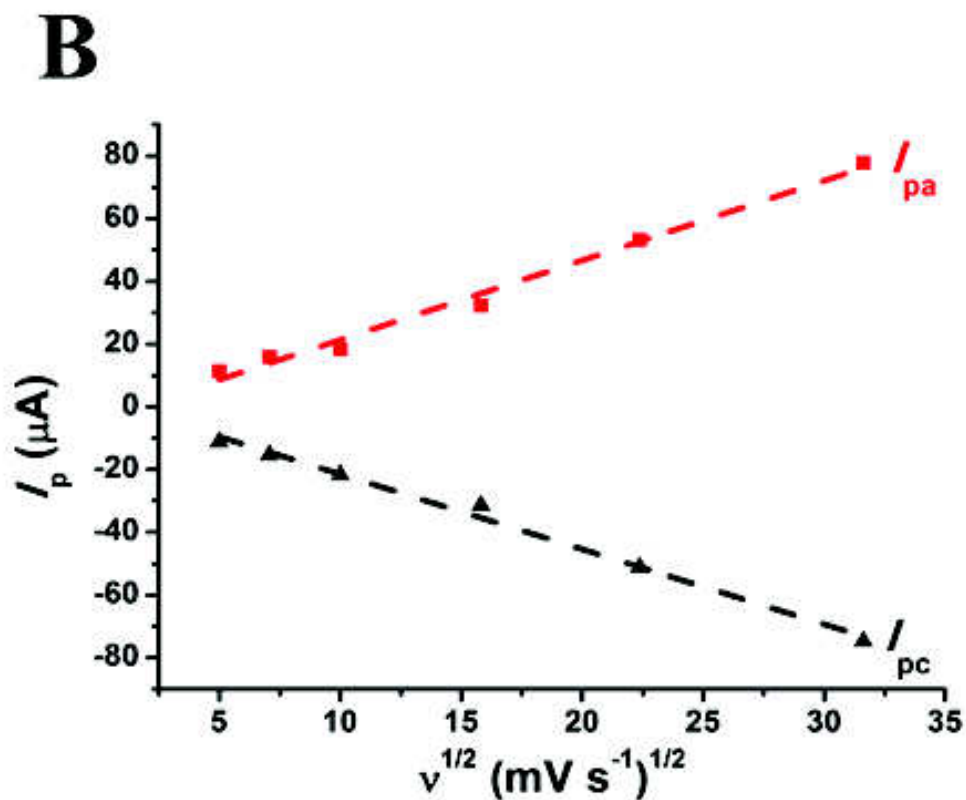
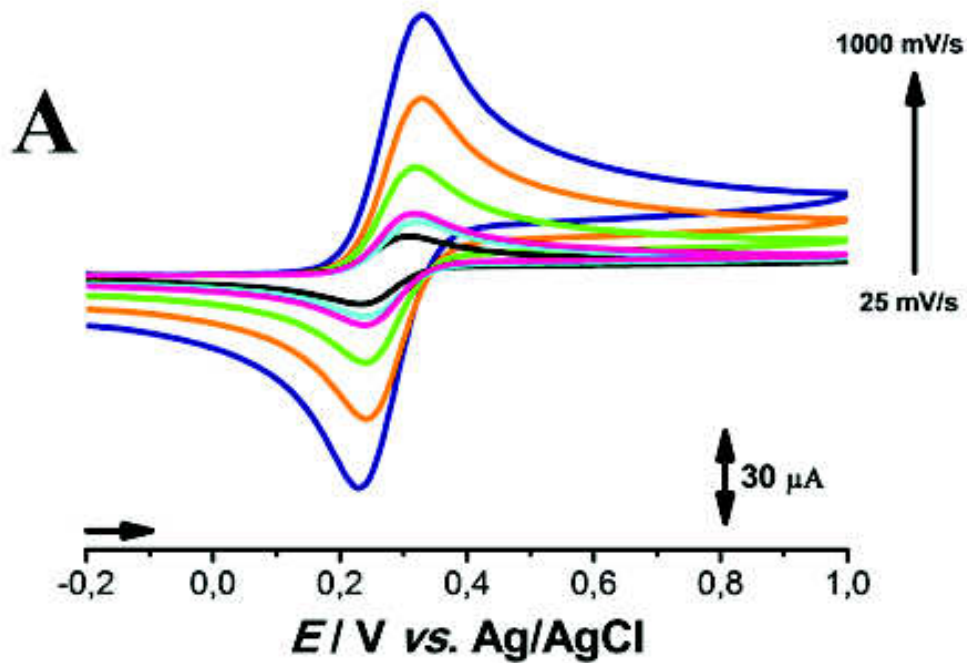


Figura 4.2 – A: Voltamogramas cíclicos obtidos numa solução de 1,0 mM de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ em solução tampão fosfato 0,2 M pH=6,9 a diferentes velocidades de varrimento. B: Representação da dependência da intensidade da corrente dos picos anódicos e catódicos com a raiz quadrada da velocidade de varrimento.

Considerando a **Equação 3.1**, a curva de I_p em função de $v^{1/2}$, **Figura 4.2 B**, foi construída e as seguintes equações foram obtidas para as correntes anódica e catódica:

$$I_{pa} (\mu A) = -3,96 + 80,20 v^{1/2} (\text{mV s}^{-1})^{1/2} (R^2 = 0,995)$$

$$I_{pc} (\mu A) = 2,40 - 75,63 v^{1/2} (\text{mV s}^{-1})^{1/2} (R^2 = 0,996)$$

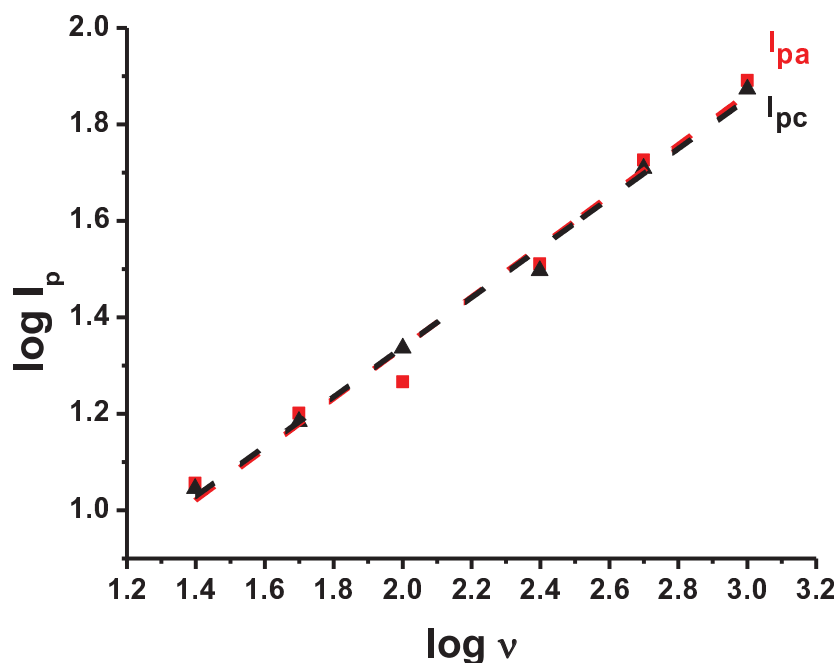


Figura 4.3 – Relação linear entre os picos anódico e catódico e o logaritmo da velocidade de varrimento, em que (— ■ —) corrente anódica e (— ▲ —) corrente catódica.

Além disso, o gráfico de $\log I_p$ vs. $\log v$ foi construído e as seguintes equações foram obtidas:

$$\log I_{pa} (\mu A) = 0,28 + 0,53 \log v (\text{mV s}^{-1}) (R^2 = 0,991)$$

$$\log I_{pc} (\mu A) = 0,31 + 0,51 \log v (\text{mV s}^{-1}) (R^2 = 0,993)$$

Os resultados obtidos demonstram que os processos redox do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ são controlados por difusão.

A reversibilidade do processo redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ no eletrodo de BDD, pela técnica de CV foi investigada, utilizando a diferença entre os valores de

potencial de pico anódico e catódico, ΔE_p , a diferença entre o E_p e $E_{p/2}$ e a razão I_{pa}/I_{pc} . Os critérios de reversibilidade avaliados foram calculados para as diferentes velocidades de varrimento de potencial estudadas e os resultados são apresentados na **Tabela 4.1**.

Tabela 4. 1 - Parâmetros voltamétricos obtidos para o par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em diferentes velocidades de varrimento de potencial utilizando o eletrodo de BDD.

v (mV s ⁻¹)	ΔE_p / mV	$E_{pc} - E_{pc/2}$ / mV	I_{pa}/I_{pc}
25	70	55	1,043
50	82	60	1,041
100	78	58	1,008
250	70	55	1,032
500	82	59	1,041
1000	94	63	1,041

De acordo com os resultados obtidos e apresentados na **Tabela 4.1** pode-se observar que, a 25 °C para todas as velocidades de varrimentos, todos os valores estão próximos dos valores esperados para um processo reversível, envolvendo a transferência de um eletrão .

Por fim, a equação de Randles-Sevcik, **Equação 3.1**, foi utilizada para estimar a área eletroativa do BDD, sendo esta equivalente a $A = 0,110 \text{ cm}^2$.

4.2 Voltametria de Impulso Diferencial

A influência do pH na oxidação do ferrocianeto de potássio no BDD foi realizada em diferentes soluções de eletrólito de suporte, numa ampla faixa de pH, usando DPV, **Figura 4.4**. Os voltamogramas de DP foram obtidos numa solução de 1,0 mM de ferrocianeto de potássio preparada em diferentes eletrólitos de suporte com uma força iônica de 0,1 M.

Em todos os eletrólitos de suporte estudados, a oxidação do ferrocianeto de potássio ocorreu, como esperado, em apenas uma etapa, com o aparecimento de um pico de oxidação, o pico **1a**, e o potencial do pico **1a** é independente do valor do pH, **Figura 4.4**.

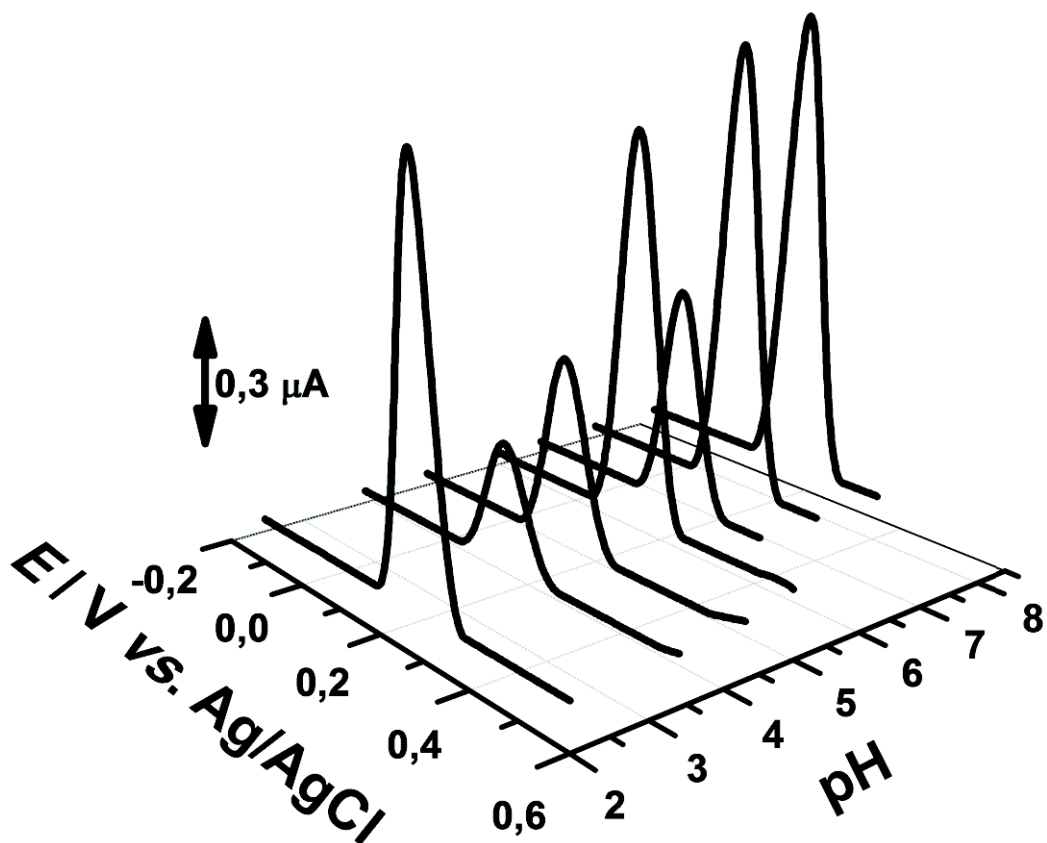


Figura 4. 4 – Gráfico 3D dos voltamogramas de DP obtidos em soluções de 1,0 mM de $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ em eletrólitos de suporte com diferentes pH.

4.3 Voltametria de Onda Quadrada

Os voltamogramas de SW foram obtidos numa solução de 1,0 mM de ferrocianeto de potássio em diferentes eletrólitos de suporte, utilizando o eletrodo de BDD. A partir da corrente direta (I_d) e inversa (I_i) obtidas a partir da corrente total (I_t) do primeiro varrimento, a reversibilidade do par redox foi confirmada, **Figura 4.5**. No primeiro voltamograma ocorre um pico de oxidação, o pico **1a** a $E_{pa} = +0,456$, reversível, como se pôde verificar através da representação gráfica das componentes direta e inversa, da corrente total obtida no primeiro varrimento, **Figura 4.5 A**. No segundo e terceiro voltamogramas de SW também se verificou um pico de oxidação **1a** reversível, **Figura 4.5 B e C**. No caso do quarto voltamograma de SW, **Figura 4.5 D**, observou-se um desvio maior de ambas as componentes, direta e inversa, relativamente a corrente total.

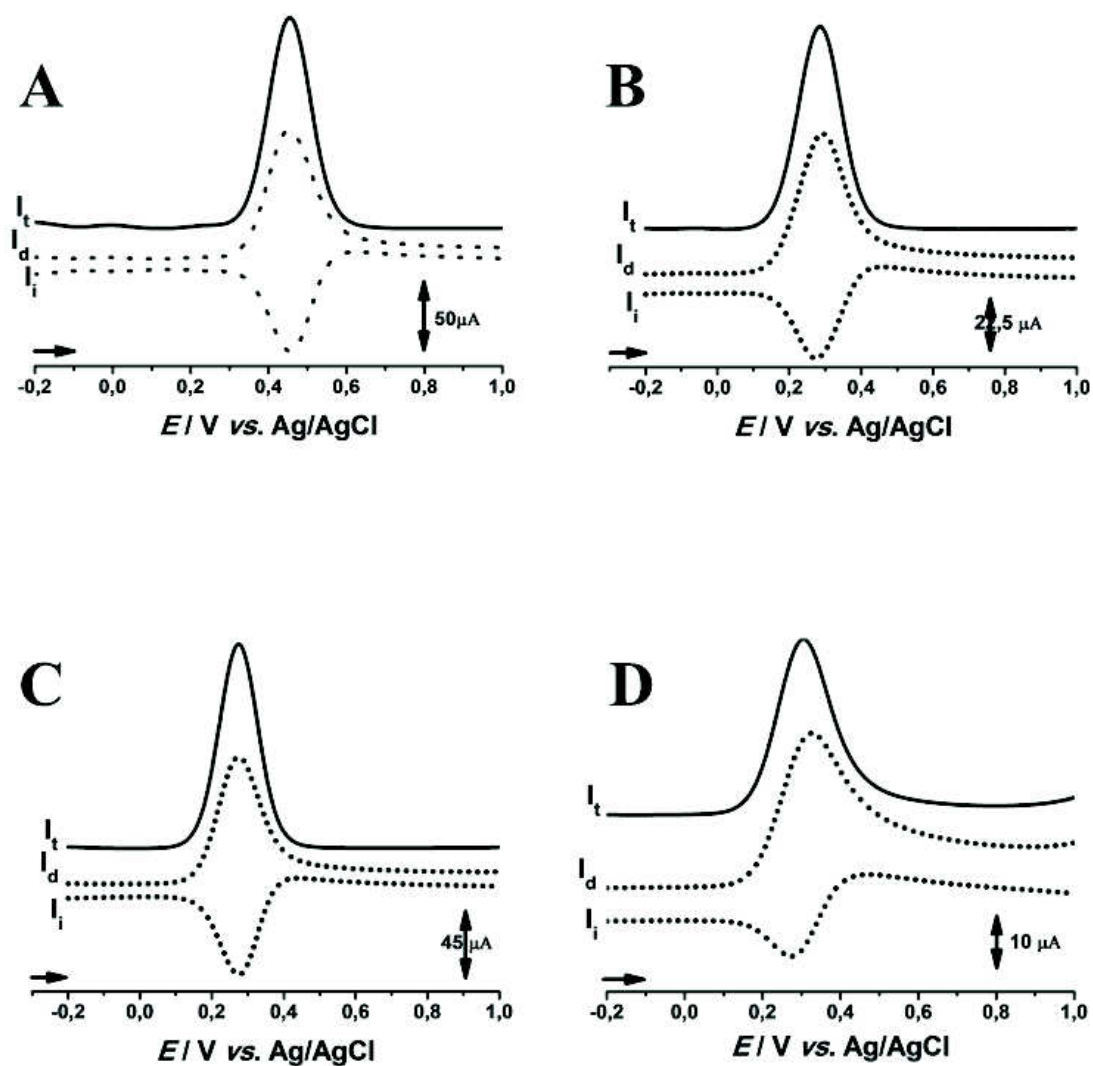


Figura 4. 5 – Voltamogramas de SW, obtidos com o elétrico de BDD em solução de 5,0 mM de $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ a diferentes pH: **A:** pH = 1,2; **B:** pH = 5,4; **C:** pH = 6,9; **D:** pH = 11,2; amplitude de pulso de 50 mV, $f = 50$ Hz, $\Delta E_s = 2$ mV, $v_{ef} = 100$ mV s⁻¹.

I_t – corrente total, I_d – corrente direta, I_i – corrente inversa.

A reversibilidade desta reação ficou evidenciada pelos picos observados tanto na corrente direta como na inversa, uma vez que as correntes de oxidação e redução são equivalentes, **Figura 4.5**.

Todos os valores obtidos por SWV confirmam os dados obtidos por CV e DPV, a reversibilidade do processo de oxidação do par redox $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ em BDD e a reação ser independente do pH.

Capítulo 5

Eléctrodo de Platina

Neste capítulo apresenta-se o estudo do ferrocianeto de potássio no elétrodo de Pt, realizada por CV, DPV e SWV num amplo intervalo de pH.

5.1. Voltametria Cíclica

O estudo do comportamento eletroquímico do ferrocianeto de potássio no elétrodo de Pt, utilizando CV em diferentes soluções de eletrólito de suporte, permitiu observar a evolução dos processos redox com a variação do pH. O trabalho experimental foi realizado com uma concentração de 5,0 mM de ferrocianeto de potássio, visto que em concentrações menores os picos não ficavam bem definidos.

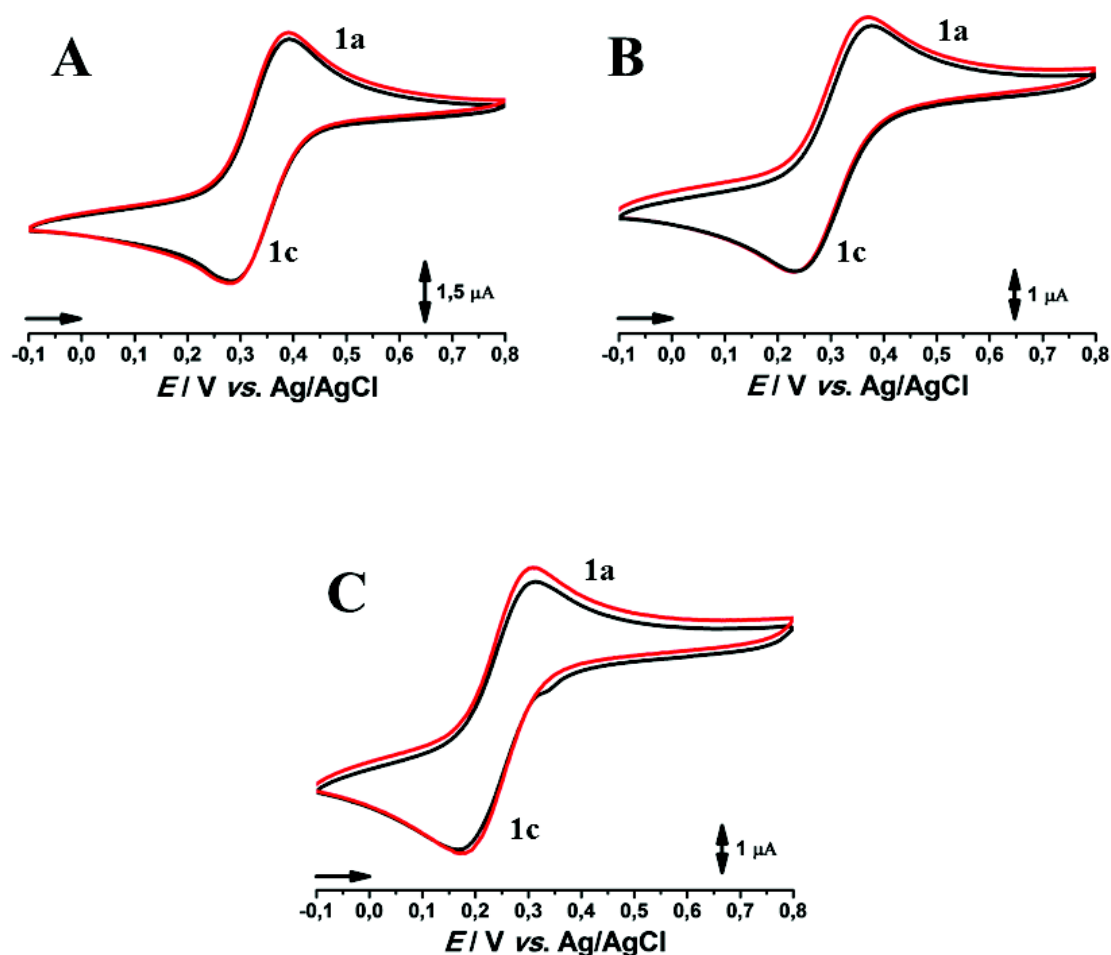


Figura 5. 1 – Voltamogramas cíclicos numa solução de 5,0 mM de $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ em diferentes pHs: **A:** pH = 2,0; **B:** pH = 4,3; **C:** pH = 6,1, num intervalo de potencial entre - 0,2 V e 1,0 V, em que (—) primeiro e (—) segundo varrimento $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

O varrimento de potencial efetuado nas experiências de CV teve início a $-0,1$ V, até ao limite positivo de $+0,8$ V. Observou-se que, independentemente do sentido inicial do varrimento (para valores positivos ou para valores negativos de potencial), os voltamogramas cíclicos apresentavam sempre dois picos, um na região anódica e outro na região catódica, **Figura 5.1 A**. O pico **1a**, a $E_{pa} = +0,384$ V, está associado à oxidação do ferrocianeto de potássio. No varrimento inverso, observou-se o pico **1c**, a $E_{pc} = +0,289$ V, que corresponde à redução do composto. Ainda na mesma solução de ferrocianeto de potássio, sem limpar a superfície do eletrodo de Pt, foram registados varrimentos sucessivos de potencial, nos quais foi verificada a diminuição da corrente de ambos os picos de oxidação e de redução.

Nos voltamogramas cíclicos sucessivos registados numa solução de ferrocianeto de potássio em tampão acetato $0,2$ M pH=4,3, **Figura 5.1 B**, observou-se o pico **1a**, a $E_{pa} = +0,362$ V e o pico **1c**, a $E_{pc} = +0,241$ V, e, quando comparado com os resultados obtidos em pH=2,0, **Figura 5.1 A**, os valores de potencial para os picos **1a** e **1c** foram semelhantes. Por outro lado, numa solução de ferrocianeto de potássio em tampão fosfato $0,2$ M pH=6,1, observou-se o pico **1a**, a $E_{pa} = +0,301$ V e o pico **1c**, a $E_{pc} = +0,192$ V, e verificou-se uma diminuição da intensidade de corrente dos picos **1a** e **1c**, **Figura 5.1 C**.

O estudo do efeito da velocidade de varrimento no comportamento eletroquímico do ferrocianeto de potássio no eletrodo de platina foi realizado por CV, num intervalo de velocidades de 20 mV s⁻¹ e 100 mV s⁻¹, numa solução de $5,0$ mM de ferrocianeto de potássio em tampão cloreto $0,2$ M pH=1,2, **Figura 5.2 A**.

Os voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 5.2 A** correspondem a um processo reversível controlado por difusão [42,43]. Para este tipo de processo, é essencial ter em consideração a **Equação 3.1**. Na curva de I_p em função de $v^{1/2}$ foi observado que as correntes dos picos **1a** e **1c** variam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varrimento, **Figura 5.2 B**. A partir dos resultados apresentados na **Figura 5.2 B**, foi possível escrever as seguintes equações anódica e catódica:

$$I_{pa} (\mu A) = -0,45 - 0,49 v^{1/2} (mV s^{-1})^{1/2} (R^2 = 0,997)$$

$$I_{pc} (\mu A) = 0,61 - 0,49 v^{1/2} (mV s^{-1})^{1/2} (R^2 = 0,997)$$

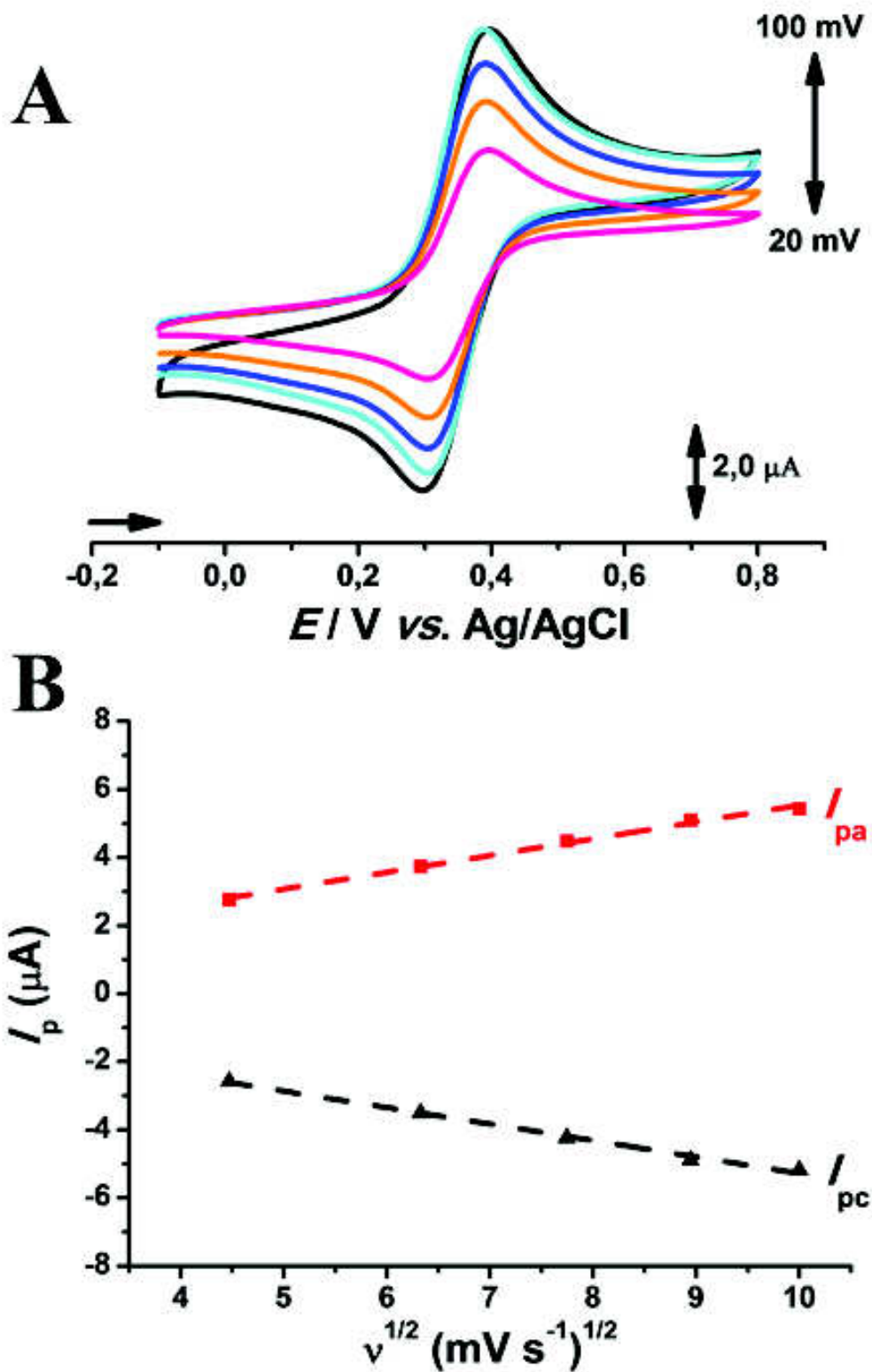


Figura 5. 2 – A: Voltamogramas cíclicos obtidos numa solução de 5,0 mM de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em tampão fosfato 0,2 M pH=1,2, a diferentes velocidades de varrimento. **B:** Representação da dependência da intensidade da corrente dos picos anódicos e catódicos com a raiz quadrada da velocidade de varrimento.

O gráfico de $\log I_p$ vs. $\log v$, **Figura 5.3**, foi também linear e foram obtidas as seguintes equações de reta:

$$\log I_{pa} (\mu A) = - 0,11217 + 0,43 \log v (\text{mV s}^{-1}) (R^2 = 0,999)$$

$$\log I_{pc} (\mu A) = - 0,16633 + 0,44 \log v (\text{mV s}^{-1}) (R^2 = 0,999)$$

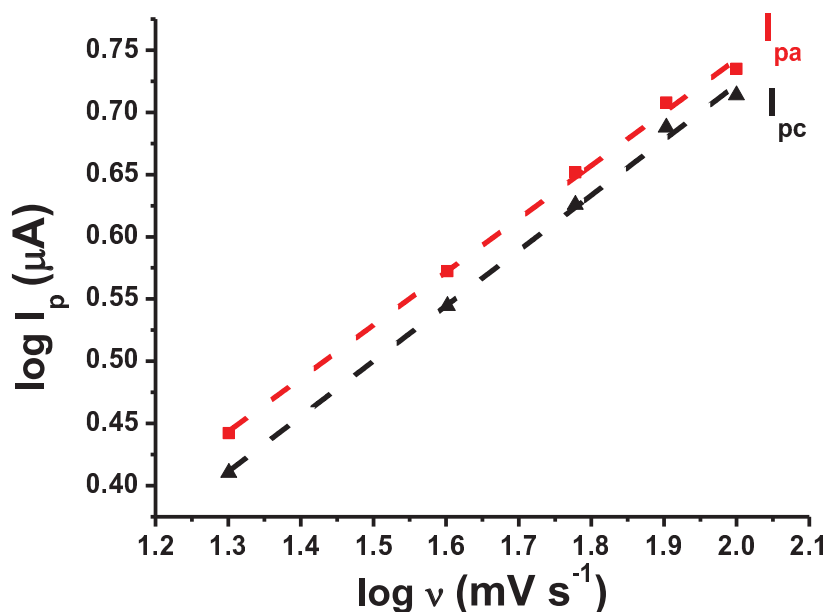


Figura 5.3 – Relação linear entre os picos anódico e catódico e o logaritmo da velocidade de varrimento, em que (—■—) corrente anódica e (—▲—) corrente catódica.

Durante todas as medidas voltamétricas realizadas neste trabalho a superfície do elétrodo de Pt foi sempre limpa antes de qualquer nova experiência.

A reversibilidade do processo redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ no elétrodo de Pt foi estudada por CV, considerando a diferença entre os valores de potencial de pico anódico e catódico, ΔE_p , a diferença entre o E_p e $E_{p/2}$ e a razão I_{pa}/I_{pc} . Os critérios de reversibilidade avaliados foram calculados para as diferentes velocidades de varrimento de potencial e os resultados são apresentados na **Tabela 5.1**.

Tabela 5. 1- Parâmetros voltamétricos obtidos para o par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em diferentes velocidades de varrimento de potencial utilizando o elétrodo de Pt.

v (mV s^{-1})	ΔE_p / mV	$E_{pc} - E_{pc/2}$ / mV	I_{pa}/I_{pc}
20	79	59	1,07
40	79	59	1,06
60	79	60	1,06
80	81	62	1,04
100	83	62	1,05

Observando-se os resultados presentes na **Tabela 5.1**, verifica-se que, a 25 °C para todas as velocidades de varrimento, os parâmetros voltamétricos correspondem a um processo reversível envolvendo a transferência de um elétron.

Para um processo reversível, tanto a corrente anódica (I_{pa}) quanto catódica (I_{pc}), obedece à equação de Randles-Sevick, que para um processo anódico. Considerando os dados obtidos e substituindo os valores da **Equação 3.1** obtemos a área electroactiva do elétrodo de Pt, de $A = 0,0092 \text{ cm}^2$.

5.2 Voltametria de Impulso Diferencial

Os voltamogramas de DP foram registados em soluções de 1,0 mM de ferrocianeto de potássio em diferentes eletrólitos de suporte com força iônica 0,1 M, usando sempre uma superfície limpa de elétrodo de Pt, **Figura 5.4**.

Em todos os eletrólitos de suporte estudados, a oxidação do ferrocianeto de potássio ocorreu somente num passo, conforme observado na **Figura 5.4 A**, e o potencial do pico **1a** é independente do pH. Os voltamogramas de DP mostraram concordância com os resultados de CV, em que a oxidação do ferrocianeto de potássio ocorre apenas numa etapa, o pico **1a**.

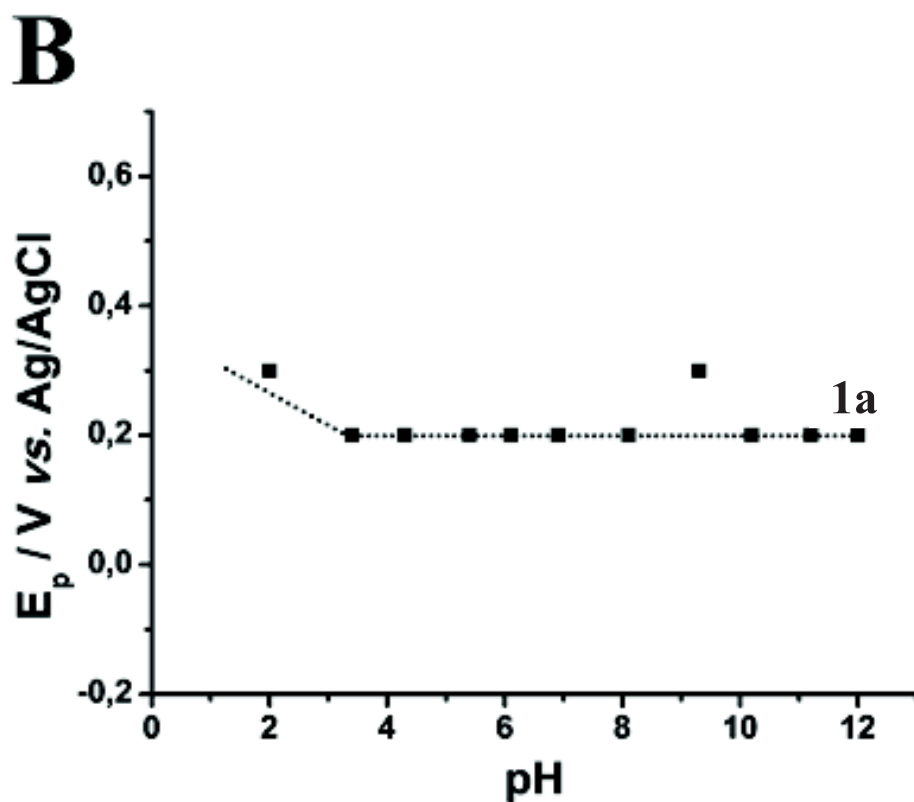
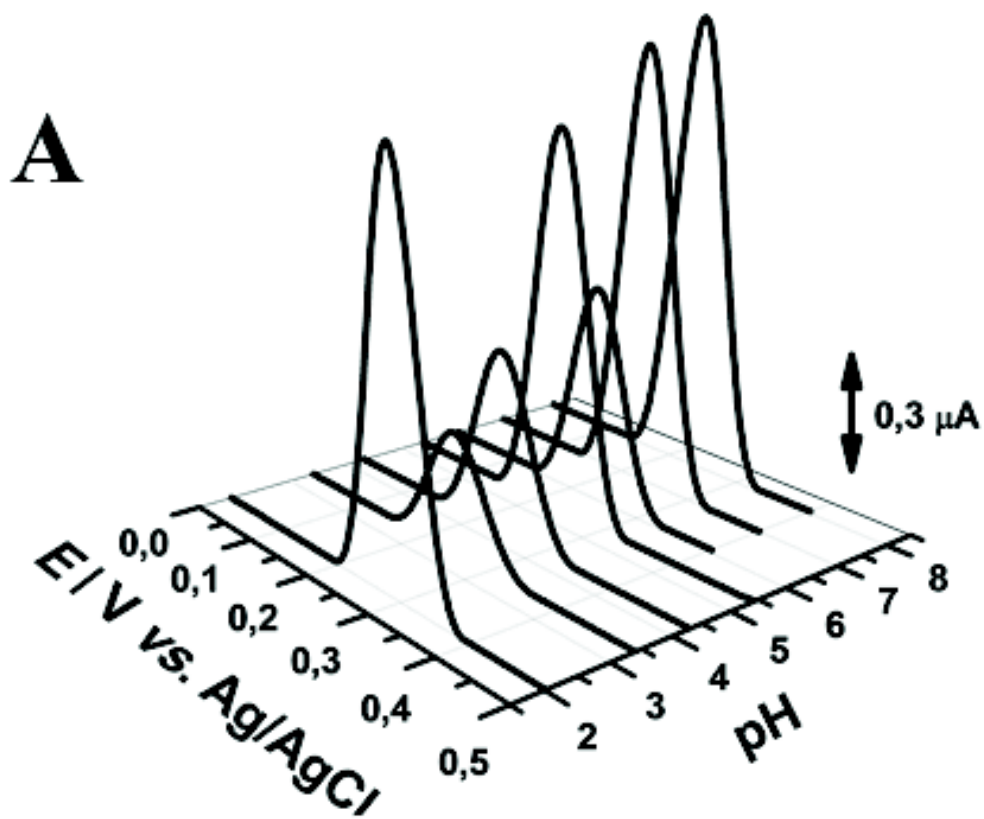


Figura 5. 4 – **A**: Gráfico 3D dos voltamogramas de DP obtidos em soluções de 1,0 mM de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ em eletrólitos de suporte com diferentes pHs e **B**: Variação do E_{pa} (■) em função do pH.

A largura a meia-altura, $W_{1/2}$, do pico sendo aproximadamente 100 mV, e tendo em consideração a **Equação 3.2**, determinou-se o número de elétrons, n , que corresponde a uma reação de oxidação com a transferência de um só elétron, como esperado.

5.3 Voltametria de Onda Quadrada

Foram feitas experiências de SWV com finalidade de melhor caracterizar o comportamento redox do ferrocianeto de potássio no eletrodo de Pt. As experiências efetuadas com esta técnica foram realizadas numa solução de ferrocianeto de potássio de 5,0 mM a diferentes pH. Os resultados obtidos por esta técnica estiveram de acordo com os resultados obtidos por CV, **Figura 5.5**.

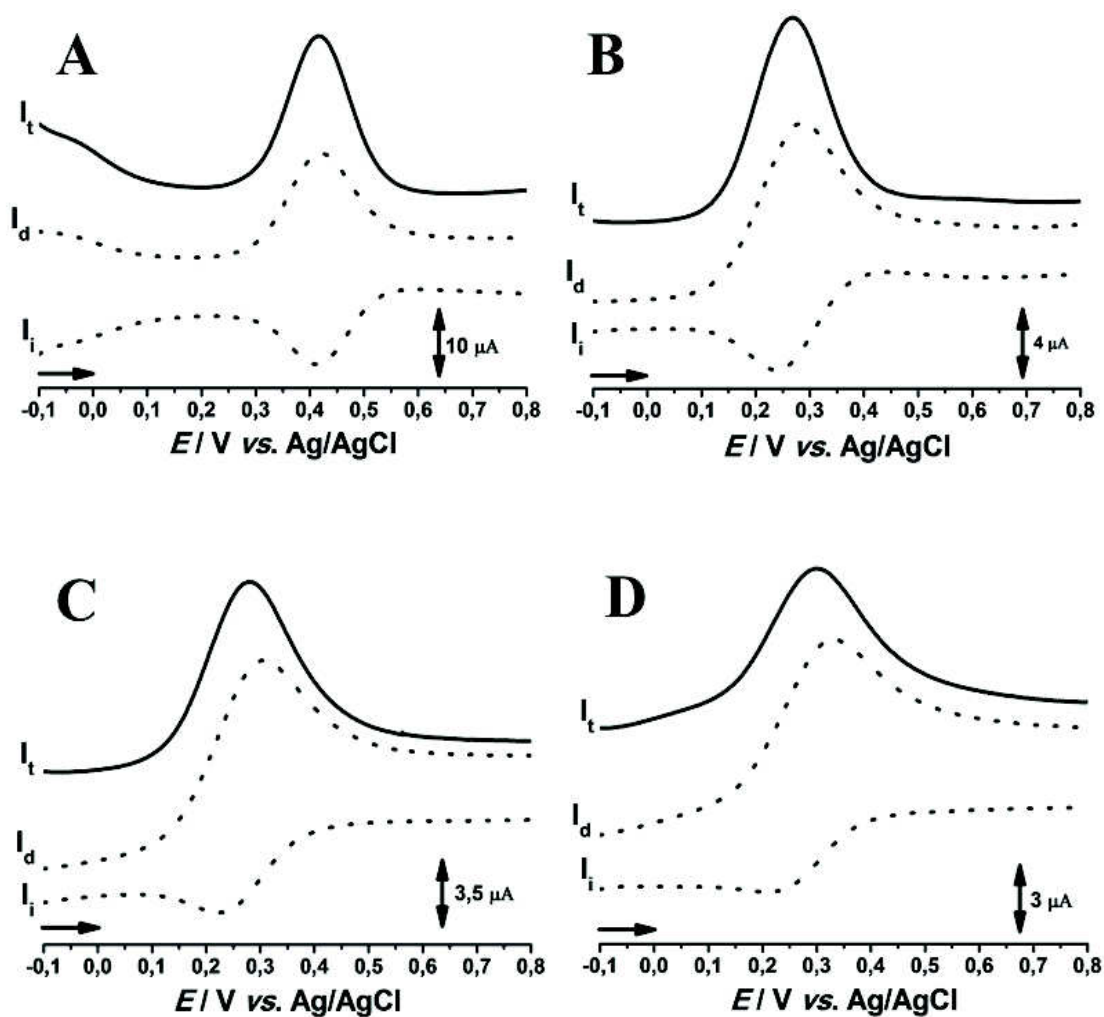


Figura 5. 5 – Voltamogramas de SW, com um eletrodo de platina numa solução de 5,0 mM de $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ a diferentes pH. **A:** pH = 1,2; **B:** pH = 5,4; **C:** pH = 8,0; **D:** pH = 10,2; amplitude de pulso de 50 mV, $f = 25$ Hz, $\Delta E_s = 2$ mV, $v_{ef} = 50$ mV s⁻¹.
 I_t – corrente total, I_d – corrente direta, I_i – corrente inversa.

No primeiro voltamograma de SW apareceu um pico de oxidação, o pico **1a**, reversível, como se pôde verificar através da representação gráfica das componentes direta e inversa, da corrente total obtida no primeiro varrimento, **Figura 5.5 A**. No segundo voltamograma verificou-se um ligeiro desvio da componente inversa, **Figura 5.5 B**. No caso do terceiro e quarto voltamogramas, **Figura 5.5 C e D**, observou-se um desvio maior de ambas as componentes, direta e inversa, relativamente a corrente total. A reversibilidade desta reação ficou evidenciada pelos picos observados tanto na corrente direta como na inversa, uma vez que as correntes de oxidação e redução são equivalentes.

Os valores obtidos por SWV estão de acordo com os obtidos por CV e DPV e correspondem ao processo de oxidação do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, independente do pH, na superfície do eletrodo de Pt.

Capítulo 6

Eléctrodo de Óxido de Índio dopado com Estanho

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados do estudo eletroquímico do ferrocianeto de potássio utilizando elétrodo de ITO num amplo intervalo de pH.

6.1 Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico do ferrocianeto de potássio utilizando o elétrodo de ITO foi inicialmente estudado por CV em solução tampão cloreto 0,2 M pH = 1,2, a uma velocidade de varrimento 100 mV s^{-1} . Os voltamogramas cíclicos foram registados numa solução de 1,0 mM de ferrocianeto de potássio, no intervalo de potencial entre $-0,1 \text{ V}$ e $+0,6 \text{ V}$.

Nos voltamogramas cíclicos obtidos na solução de 1,0 mM de ferrocianeto de potássio em meio ácido, tampão cloreto 0,2 M pH=1,2, é possível observar dois picos bem definidos, que formam um par redox reversível **Figura 6.1 A**, um pico de oxidação, o pico **1a**, a $E_{pa} = +0,403 \text{ V}$, associado à oxidação do ferrocianeto de potássio, e um pico de redução, o pico **1c**, a $E_{pc} = +0,324 \text{ V}$, associado à redução do ferrocianeto de potássio, de acordo com a **Equação 1.2**. Na mesma solução de ferrocianeto de potássio, sem realizar a limpeza da superfície do elétrodo, foram registados varrimentos sucessivos de potencial, nos quais se verificou a diminuição da corrente de ambos os picos **1a** e **1c**.

Posteriormente, foram obtidos voltamogramas cíclicos com o elétrodo de ITO, para diferentes valores de pH, a fim de avaliar as alterações no comportamento eletroquímico do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ em função do pH.

De acordo com os resultados obtidos, não se verificaram alterações significativas na reversibilidade nem no potencial dos picos **1a** e **1c**. Em meio básico, tampão KCl/NaOH 0,2 M pH=12,0, é possível observar o par de picos reversível e bem definido, o pico de oxidação e o pico de redução, **Figura 6.1 C**. O pico **1a**, a $E_{pa} = +0,306 \text{ V}$. O pico **1c**, ocorreu a $E_{pc} = +0,161 \text{ V}$.

Comparando com os resultados obtidos de os outros elétrodos anteriormente estudados, verificou-se que, os potenciais dos picos deslocaram-se para valores mais negativos. Além disso, o registo de voltamogramas sucessivos permitiu observar que as correntes dos picos **1a** e **1c** decrescem de modo semelhante para todos os pH estudados.

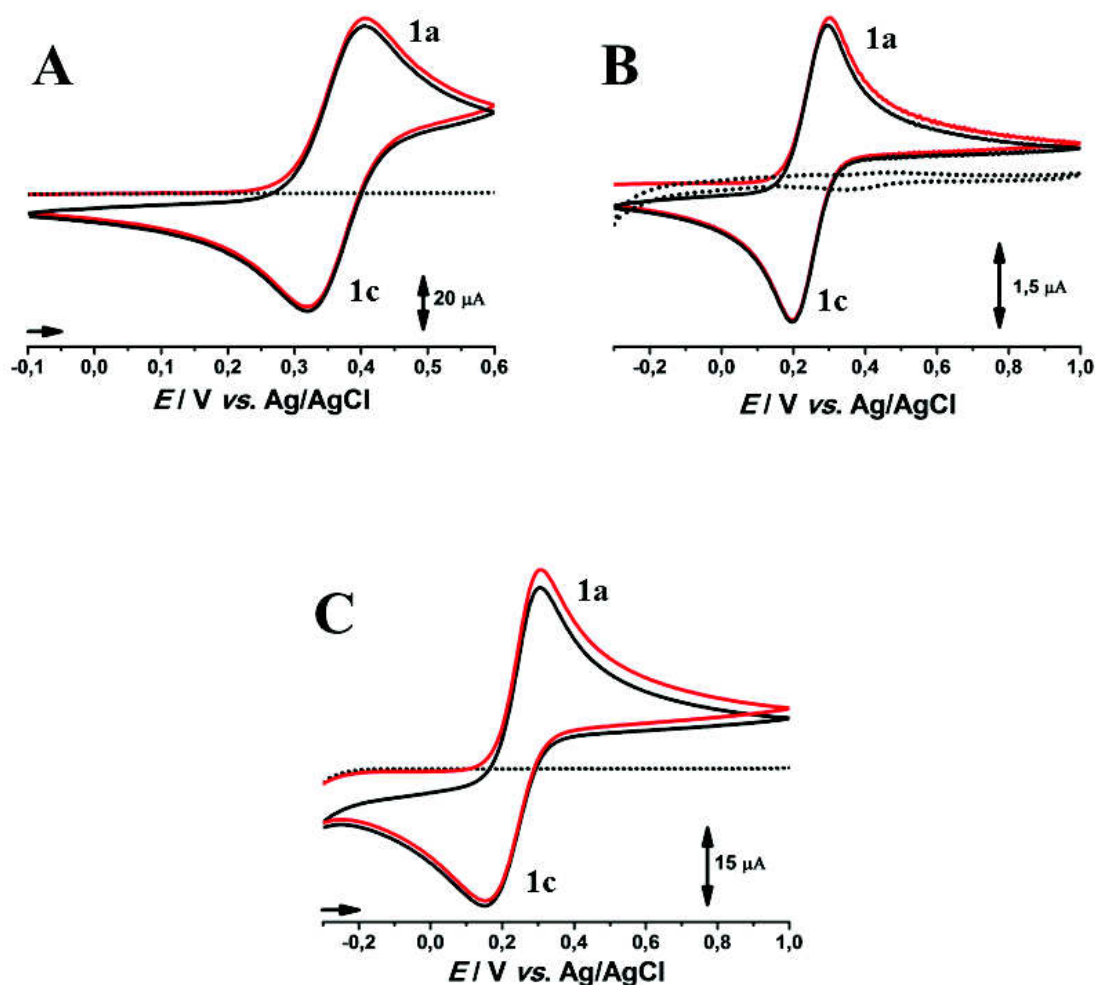


Figura 6.1 – Voltamogramas cíclicos numa solução 1,0 mM de $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ a diferentes pH. **A:** pH = 1,2; **B:** pH = 3,4; **C:** pH = 12,0, num intervalo de potencial entre -0,2 V e 1,0 V, em que (●●●) linha de base, (—) primeiro e (—) segundo varrimento $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

O efeito da velocidade de varrimento nos processos eletroquímicos do ferrocianeto de potássio foi estudado, **Figura 6.2**, utilizando uma solução com concentração de 1,0 mM preparada diretamente em tampão cloreto 0,2 M pH = 1,2. Os voltamogramas cíclicos foram registados para velocidades de varrimento entre 25 e 250 mV s^{-1} , **Figura 6.2 A**. Os gráficos de I_{pa} e I_{pc} em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial são apresentados na **Figura 6.2 B**.

Os voltamogramas cíclicos obtidos com o eléctrodo de ITO, **Figura 6.2 A**, demonstram que o processo reversível é controlado por difusão [42,43]. Tendo em consideração um processo controlado por difusão e a **Equação 3.1**, foi efetuada a representação gráfica de I_p em função de $v^{1/2}$, **Figura 6.2 B**.

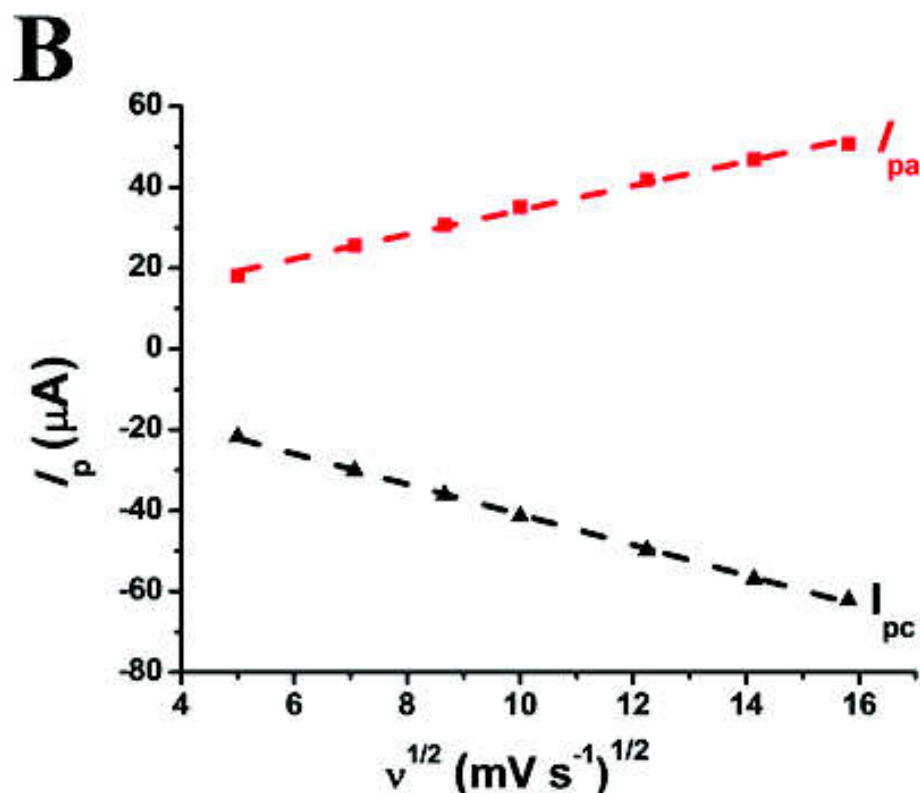
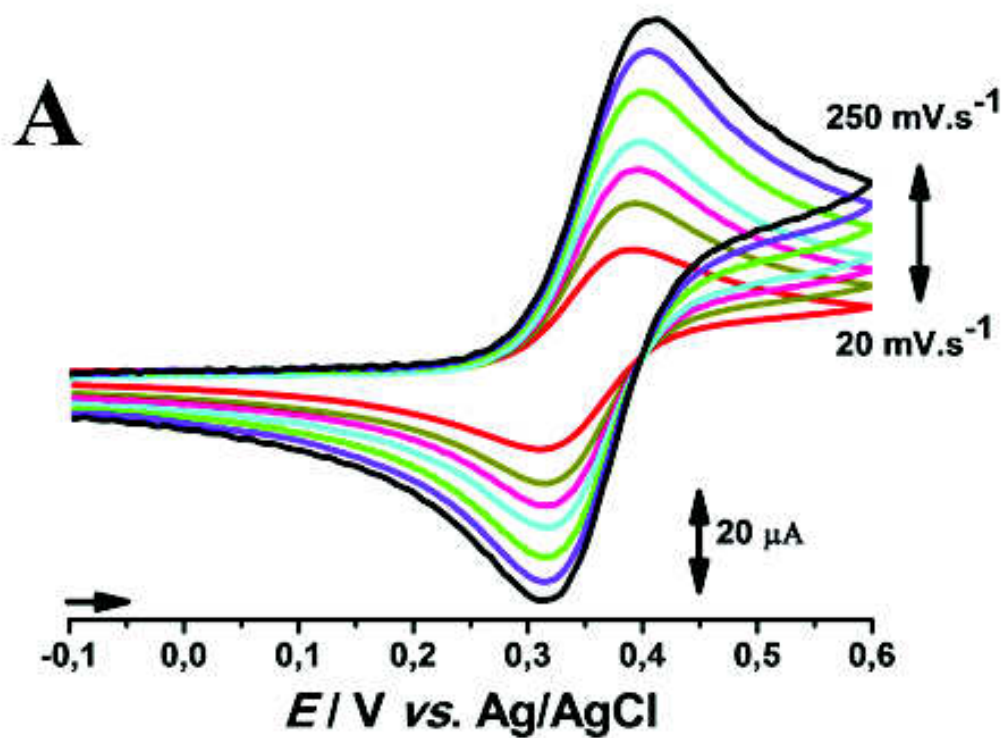


Figura 6.2 – A: Voltamogramas cíclicos obtidos numa solução de 1,0 mM de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em solução tampão cloreto 0,2 M pH = 1,2 a diferentes velocidades. **B:** Representação da dependência da intensidade da corrente dos picos anódicos e catódicos com a raiz quadrada da velocidade de varrimento.

A partir dos resultados obtidos foi possível escrever as equações para as correntes de pico anódica e catódica:

$$I_{pa} (\mu A) = 4,14 + 3,01 v^{1/2} (mV s^{-1})^{1/2} (R^2 = 0,998)$$

$$I_{pc} (\mu A) = - 3,41 - 3,75 v^{1/2} (mV s^{-1})^{1/2} (R^2 = 0,999)$$

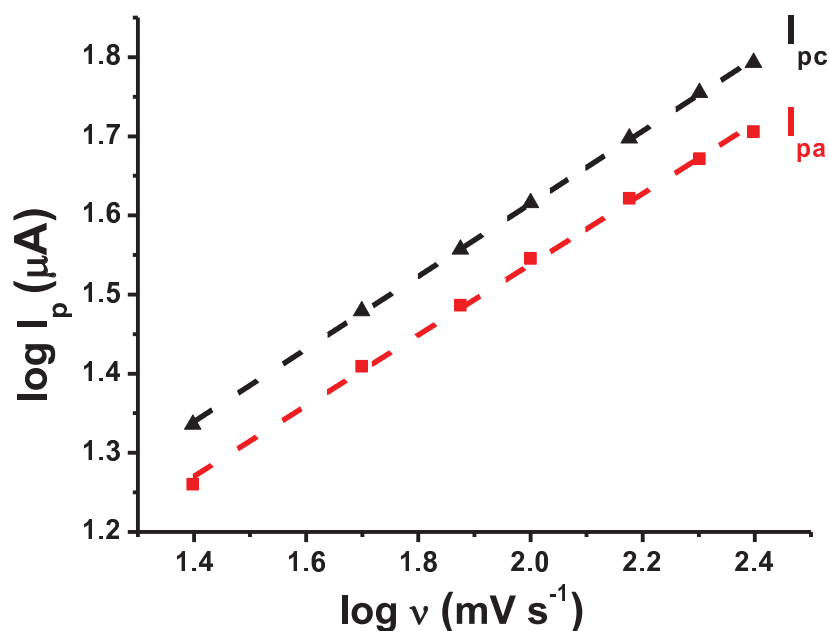


Figura 6.3 – Relação linear entre os picos anódicos e catódicos e o logaritmo da velocidade de varrimento, (—■—) corrente anódica e (—▲—) corrente catódica.

O gráfico de $\log I_p$ vs. $\log v$ foi construído, **Figura 6.3** e as seguintes equações foram obtidas:

$$\log I_{pa} (\mu A) = 0,65 + 0,65 \log v (mV s^{-1}) (R^2 = 0,999)$$

$$\log I_{pc} (\mu A) = 0,69 + 0,46 \log v (mV s^{-1}) (R^2 = 0,999)$$

Durante todas as medidas voltamétricas realizadas neste trabalho foi sempre usado um novo elétrodo de ITO. Os resultados obtidos mostram que os processos eletroquímicos do par redox do ferrocianeto de potássio são controlados por difusão.

A reversibilidade do processo redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ como o elétrodo de ITO, foi estudada por CV, e tendo em consideração a diferença entre os valores de potencial de pico anódico e catódico, ΔE_p , a diferença entre E_p e $E_{p/2}$ e a razão I_{pa}/I_{pc} , a Os critérios de reversibilidade avaliados foram calculados para as diferentes velocidades de varrimento de potencial estudadas e os resultados são apresentados na **Tabela 6.1**.

Tabela 6. 1 - Parâmetros voltamétricos obtidos para o par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, em diferentes velocidades de varrimento de potencial utilizando o elétrodo de ITO.

v (mV s ⁻¹)	ΔE_p / mV	$E_{pc} - E_{pc/2}$ / mV	I_{pa}/I_{pc}
25	70	58	0,839
50	70	60	0,851
75	70	57	0,849
100	74	58	0,850
150	79	59	0,839
200	79	59	0,825
250	79	60	0,818

Observando os resultados da **Tabela 6.1**, confirma-se que são muito próximos dos esperados para um processo reversível, que envolve a transferência de um eletrão.

Para um processo reversível, I_p , tanto as correntes anódicas (I_{pa}) como as catódicas (I_{pc}), obedecem à equação de Randles-Sevick, **Equação 3.1**, para um processo anódico. Considerando os dados obtidos para o elétrodo de ITO e substituindo os valores na **Equação 3.1** obteve-se um valor de $A = 0,191 \text{ cm}^2$ para a área electroactiva do elétrodo de ITO.

6.2 Voltametria de Impulso Diferencial

O efeito do pH na oxidação electroquímica do ferrocianeto de potássio com o elétrodo de ITO foi estudado numa ampla gama de pH usando DPV, em soluções de 1,0 mM de ferrocianeto de potássio. Em todos os eletrólitos de suporte estudados, a oxidação do ferrocianeto de potássio ocorreu, como esperado, em apenas numa etapa, com o aparecimento de um pico de oxidação, o pico **1a**, **Figura 6.4 A**.

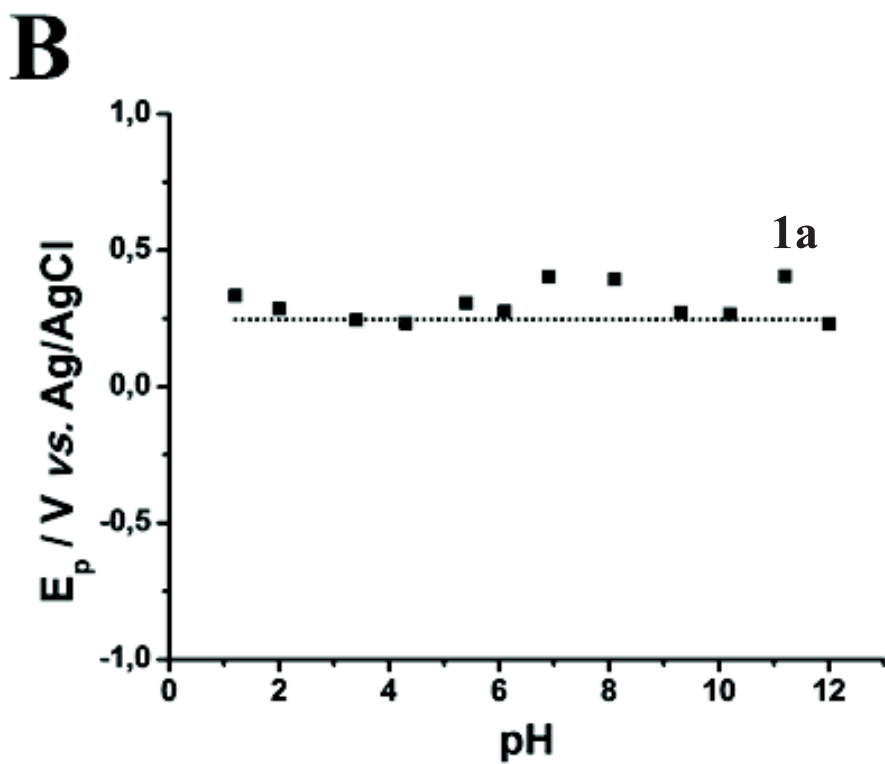
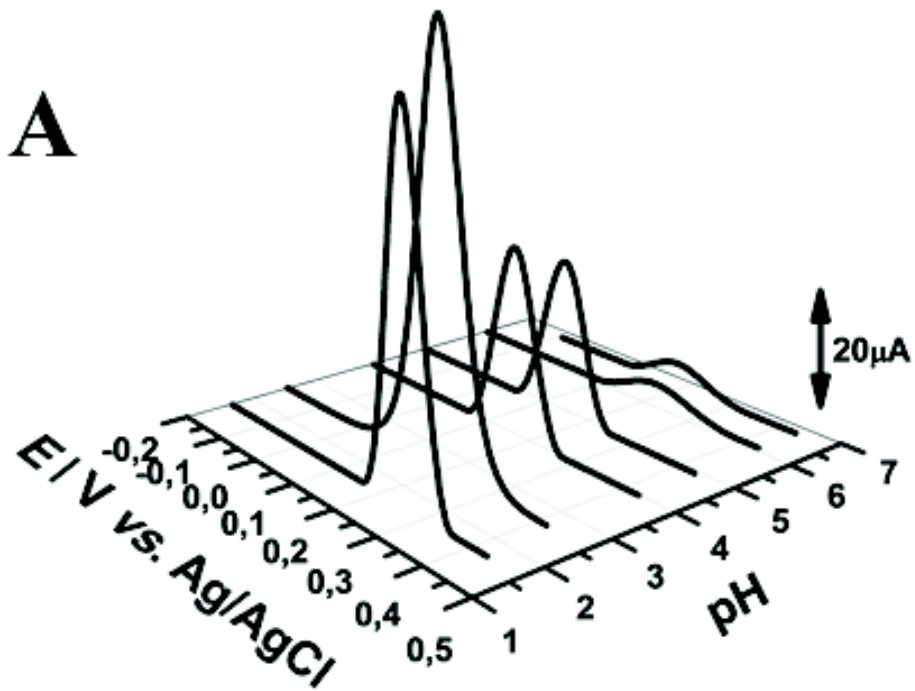


Figura 6. 4 – **A**: Gráfico 3D dos voltamogramas de DP em soluções de 1,0 mM de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ em eletrólitos de suporte com diferentes pH e **B**: Variação do E_{pa} (■) em função do pH.

No intervalo entre $1,2 < \text{pH} < 6,1$, o pico **1a** ocorre a $E_{\text{pa}} = + 0,276 \text{ V}$, e corresponde a uma reação de oxidação independente do pH, com a transferência de um elétron, **Figura 6.4 A**. Os voltamogramas de DP estão de acordo com os resultados de CV.

6.3 Voltametria de Onda Quadrada

A reversibilidade do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ no eletrodo de ITO foi investigada inicialmente por SWV, numa solução de 1,0 mM de ferrocianeto de potássio, preparada em 0,2 M tampão cloreto pH = 2,0, **Figura 6.5 A**.

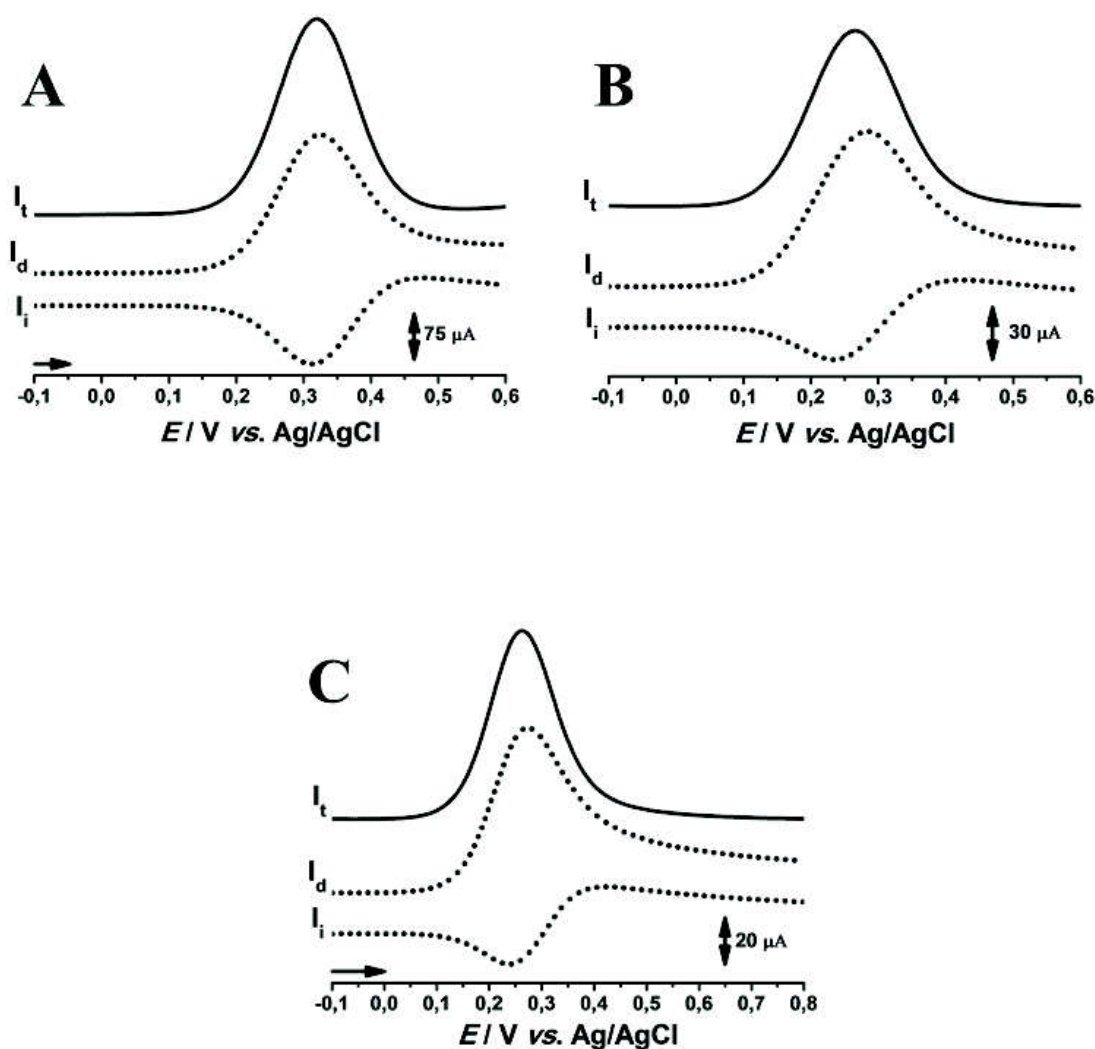


Figura 6. 5 – Voltamogramas de SW, com o eletrodo de ITO numa solução de 1,0 mM de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a diferentes pH. **A:** pH = 2,0; **B:** pH = 4,3; **C:** pH = 12,0; amplitude de pulso de 50 mV, $f = 25 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $v_{\text{ef}} = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

I_t – corrente total, I_d – corrente direta, I_i – corrente inversa.

O pico de oxidação, pico **1a**, a $E_{pa} = +0,321$ V, é reversível, o que foi confirmado através da representação gráfica das componentes direta e inversa da corrente total.

A reversibilidade do par redox foi estudada em tampão acetato 0,1 M pH = 4,3 e 12,0, onde foi observado um ligeiro alargamento do pico de oxidação, Figura **6.5 B**. A reversibilidade desta reação ficou evidenciada pelos picos observados tanto na corrente direta como na inversa, uma vez que as correntes de oxidação e redução são equivalentes, **Figura 6.5**.

O processo de oxidação do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ estudado por CV, DPV e SWV, na superfície do eletrodo de ITO, ocorre numa etapa reversível, independente do pH e envolve a transferência de um elétron.

Capítulo 7

Conclusões

O comportamento eletroquímico do ferrocianeto de potássio foi investigado, por métodos eletroquímicos, nomeadamente voltametria cíclica, de impulso diferencial e de onda quadrada, em diferentes materiais de eléctrodo, carbono vítreo, diamante dopado com boro, platina e óxido de índio dopado com estanho, possibilitando compreender as características de cada material de eléctrodo, e comparar as propriedades e as diferenças causadas no comportamento redox do ferrocianeto de potássio.

De acordo com os resultados obtidos, o comportamento eletroquímico do ferrocianeto de potássio foi muito semelhante em todos os materiais de eléctrodo utilizados, os eléctrodos de carbono vítreo e de diamante dopado com boro, constituídos por diferentes formas alotrópicas de carbono, amorfo e cristalino, respetivamente, e os eléctrodos de platina e de óxido de índio dopado com estanho, com diferentes propriedades físicas e químicas.

O comportamento eletroquímico do ferrocianeto de potássio, usando diferentes eléctrodos, carbono vítreo, diamante dopado com boro, platina e óxido de índio dopado com estanho, foi investigado no intervalo de pH de 1,2 – 12,0. O estudo sistemático dos processos de eléctrodo envolvidos na oxidação e redução do ferrocianeto de potássio permitiu esclarecer o seu mecanismo redox.

O comportamento redox do ferrocianeto de potássio nos diferentes eléctrodos investigados mostrou-se reversível, com formação de somente um pico de oxidação e um pico de redução, num processo relacionado com a transferência de um eletrão.

Ao longo deste trabalho, os métodos voltamétricos revelaram-se ferramentas essenciais para a caracterização e a avaliação da transferência de eletrão do ferrocianeto de potássio, devido à capacidade de análise, em tempo real, dos processos que ocorrem na superfície do eléctrodo, contribuindo para uma melhor compreensão dos processos na superfície dos mesmos.

Os resultados obtidos para todos os eléctrodos estão sumarizados na **Tabela 7.1**.

A área superficial dos eléctrodos varia de uma forma significativa, sendo a maior área obtida para o eléctrodo de óxido de índio dopado com estanho e a menor para o eléctrodo de carbono vítreo.

Tabela 7. 1 - Parâmetros voltamétricos obtidos para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, nos diferentes elétrodos utilizados, para pH = 2,1.

Elétrodos	E_{p_a} (V)	ΔE_p (mV)	$E_{pc} - E_{pc/2}$ (mV)	I_{pa}/I_{pc}	Área eletroativa (cm ²)
GCE	0,32	66	54	1,02	0,050 cm ²
BDDE	0,43	78	60	1	0,011 cm ²
Pt	0,38	95	70	0,939	0,009 cm ²
ITO	0,36	93	64	0,939	0,191 cm ²

A partir desta tabela conclui-se que os parâmetros estudados para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ nos diferentes elétrodos são muito semelhantes. O estudo da transferência de eletrão, nos elétrodos de carbono, de platina e de óxido de índio dopado com estanho permitiu uma investigação de novos materiais de eléctrodo e a sua aplicação em elétrodos modificados.

Capítulo 8

Bibliografía

- [1] A.A. Karyakin, Prussian blue and its analogues: Electrochemistry and analytical applications, *Electroanalysis*. 13 (2001) 813–819. doi:10.1002/1521-4109(200106)13:10<813::AID-ELAN813>3.0.CO;2-Z.
- [2] R.O. Lezna, R. Romagnoli, N.R. De Tacconi, K. Rajeshwar, Cobalt hexacyanoferrate: Compound stoichiometry, infrared spectroelectrochemistry, and photoinduced electron transfer, *J. Phys. Chem. B*. 106 (2002) 3612–3621. doi:10.1021/jp013991r.
- [3] Ivanildo Luiz de Mattos* e Lo Gorton, FILMES DE METAL-HEXACIANOFERRATO: UMA FERRAMENTA EM QUÍMICA ANALÍTICA, 24 (2001) 200–205.
- [4] R. Von Wagner, *Manual of Chemical Technology*, New York, Appleton, New York, US, 1897. <https://www.archive.org/stream/manualofchemical00wagnuoft?ref=ol#page/n7/mode/2up> (accessed September 20, 2016).
- [5] E. Gail, S. Gos, R. Kulzer, J. Lorösch, A. Rubo, M. Sauer, R. Kellens, J. Reddy, N. Steier, W. Hasenpusch, Cyano Compounds, *Inorganic, Ullmanns Encycl. Ind. Chem.* (2012) 673–710. doi:10.1002/14356007.a08.
- [6] R. Koncki, *Critical Reviews in Analytical Chemistry Chemical Sensors and Biosensors Based on Prussian Blues*, (2007) 37–41. doi:10.1080/10408340290765452.
- [7] T. Nakagawa, S. Tsujimura, K. Kano, T.I. Æ, Bilirubin Oxidase and [Fe (CN) 6] 3 Å = 4 Å Modified Electrode Allowing Diffusion-controlled Reduction of O 2 to Water at pH 7 . 0, *Chem. Lett.* 32 (2003) 54–55. doi:10.1246/cl.2003.54.
- [8] N. American Chemical Society., T. Marian S. Carson Collection (Library of Congress), M. KANEKO, K. SATO, H. MATSUDA, *Journal of the American Chemical Society.*, [American Chemical Society], 1879. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=9314641> (accessed July 11, 2017).
- [9] P. Gros, H. Durliat, M. Comtat, Use of polypyrrole film containing Fe(CN)₃³⁻ as pseudo-reference electrode: Application for amperometric biosensors, *Electrochim. Acta*. 46 (2000) 643–650. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0035155842&partnerID=40&md5=46fadcl17995e36cce5d32cfeae2c792> (accessed September 25, 2016).
- [10] C.D. Wessells, R.A. Huggins, Y. Cui, Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power, *Nat. Commun.* 2 (2011) 550. doi:10.1038/ncomms1563.
- [11] S.V.. Wessells, C. D.; Peddada, Y. Huggins, R. A.; Cui, Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticle Electrodes For Aqueous Sodium and Potassium Ion Batteries, *Nano Lett.* 11 (2011) 5421–5425.
- [12] V. Alexéev, *Química Analítica*, in: Lopes Silva Editora (Ed.), Porto, 1982.
- [13] S. Asperger, Polarographic oxidation of hexacyanoferrate (H) ion in the presence of asparagine, lysine and arginine, *J. Electroanal. Chem.*, 25. (1952) 617.

- [14] Victor Scofield - Autor, Ferrocianeto de potássio, (2013). https://pt.wikipedia.org/wiki/Ferrocianeto_de_potássio#/media/File:Ferrocianeto_de_potássio.jpg (accessed November 17, 2016).
- [15] J.E. O'Reilly, Oxidation-reduction potential of the ferro-ferricyanide system in buffer solutions, *BBA - Bioenerg.* 292 (1973) 509–515. doi:10.1016/0005-2728(73)90001-7.
- [16] Cyclic Voltammetric Study of ferrocyanide / ferricyanide Redox Couple, 4 (n.d.) 4–6.
- [17] S. P. Rao; S. R. Singh; S. R. Bandakavi, Formal redox potential of ferricyanide ferrocyanide couple in certain non aqueous water mixtures Rao et al - 1978.pdf, 44 (1978) 333–335. http://www.insa.nic.in/writereaddata/UpLoadedFiles/PINSA/Vol44A_1978_6_Art02.pdf (accessed October 2, 2016).
- [18] A.M.O. Brett, C. M. A. e Brett, *Electroanalysis*, Oxford University Press, New York, US, 1998.
- [19] D.Y. Kim, J. Wang, J. Yang, H.W. Kim, G.M. Swain, Electrolyte and temperature effects on the electron transfer kinetics of Fe(CN)₆^{3-/4} at boron-doped diamond thin film electrodes, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 10026–10032. doi:10.1021/jp1117954.
- [20] S. Petrovic, Cyclic voltammetry of hexachloroiridate (IV): An alternative to the electrochemical study of the ferricyanide ion, *Chem. Educ.* 4171 (2000) 231–235. doi:10.1007/s00897000416a.
- [21] D. Krulic, N. Fatouros, D.E. Khoshtariya, Kinetic data for the hexacyanoferrate (II)/(III) couple on platinum electrode in various chlorides of monovalent cations, *J. Chim. Phys. Physico-Chimie Biol.* 95 (1998) 497–512. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032466337&partnerID=40&md5=e59bb83a23432a873b00449432c90322> (accessed March 28, 2017).
- [22] W. Zhang, S. Zhu, R. Luque, S. Han, L. Hu, G. Xu, Recent development of carbon electrode materials and their bioanalytical and environmental applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 715–752. doi:10.1039/C5CS00297D.
- [23] P. Pavone, K. Karch, O. Schütt, D. Strauch, W. Windl, P. Giannozzi, S. Baroni, Ab initio lattice dynamics of diamond, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 3156–3163. doi:10.1103/PhysRevB.48.3156.
- [24] S.A. Ozkan, J.-M. Kauffmann, P. Zuman, *Electroanalysis in Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, in: 2015: pp. 97–99. doi:10.1007/978-3-662-47138-8 I.
- [25] W.U. Malik, M. Aslam, Polarographic oxidation of hexacyanoferrate (II) ion in the presence of asparagine, lysine and arginine, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 25 (1970) 147–150. doi:10.1016/S0022-0728(70)80050-X.
- [26] A.M.O. Brett, C. M. A. e Brett, *Eletroquímica, Princípios, Métodos e Aplicações*, New York, US, 1993.
- [27] M. Iwaki, S. Sato, K. Takahashi, H. Sakairi, Electrical conductivity of nitrogen and argon implanted diamond, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.* 209–210 (1983) 1129–1133. doi:10.1016/0167-5087(83)90930-4.

- [28] T. Kondo, H. Ito, K. Kusakabe, K. Ohkawa, K. Honda, Y. Einaga, A. Fujishima, T. Kawai, Characterization and electrochemical properties of CF₄ plasma-treated boron-doped diamond surfaces, *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 48–54. doi:10.1016/j.diamond.2007.10.009.
- [29] et al. Martin, H. B., H.B. Martin, Voltammetry Studies of Single-Crystal and Polycrystalline Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2959. doi:10.1149/1.1392035.
- [30] R.G. Compton, J.S. Foord, F. Marken, Electroanalysis at diamond-like and doped-diamond electrodes, *Electroanalysis.* 15 (2003) 1349–1363. doi:10.1002/elan.200302830.
- [31] É.T.G. Cavalheiro, C.M.A. Brett, A.M. Oliveira-Brett, O. Fatibello-Filho, Bioelectroanalysis of pharmaceutical compounds, *Bioanal. Rev.* 4 (2012) 31–53. doi:10.1007/s12566-012-0027-8.
- [32] A. Kapałka, G. Fóti, C. Comninellis, The importance of electrode material in environmental electrochemistry. Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 2018–2023. doi:10.1016/j.electacta.2008.06.045.
- [33] J. Stotter, Y. Show, S. Wang, G. Swain, Comparison of the Electrical, Optical, and Electrochemical Properties of Diamond and Indium Tin Oxide Thin-Film Electrodes, 7 (2005) 4880–4888.
- [34] H. Yoo, K. Kim, Reuse of indium tin oxide film electrode in electrochemical application, *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 64–67. doi:10.1016/j.elecom.2013.05.023.
- [35] K. Daoudi, ELABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES D' OXYDE D' INDIUM DOPE A L' ETAIN OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL Potentialité pour la réalisation d' électrodes sur silicium poreux Kais Daoudi To cite this version :, n.d.
- [36] S.C.B. Oliveira, I.B. Santarino, T.A. Enache, C. Nunes, J. Laranjinha, R.M. Barbosa, A.M. Oliveira-Brett, Human colon adenocarcinoma HT-29 cell: Electrochemistry and nicotine stimulation, *Bioelectrochemistry.* 94 (2013) 30–38. doi:10.1016/j.bioelechem.2013.05.004.
- [37] A. Tabet-Aoul, M. Mohamedi, Interrelated functionalities of hierarchically CNT/CeO₂/Pt nanostructured layers: synthesis, characterization, and electroactivity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 4463. doi:10.1039/c2cp24069f.
- [38] R.N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, in: *Electrogenerated Chemilumin.*, Marcel Dekker, New York, US, 1969.
- [39] B. Perrin, D.D. and Dempsey, *Buffers for pH and metal ion control*, Chapman&Hall, London, 1974.
- [40] S.M. Meeran, S. Katiyar, S.K. Katiyar, Berberine-induced apoptosis in human prostate cancer cells is initiated by reactive oxygen species generation, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 229 (2008) 33–43. doi:10.1016/j.taap.2007.12.027.

- [41] T.A. Enache, A.M. Chiorcea-Paquim, O. Fatibello-Filho, A.M. Oliveira-Brett, Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1342–1345. doi:10.1016/j.elecom.2009.04.017.
- [42] L.R. Bard, A. J.; Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2nd ed., New York, US, 2001.
- [43] J.M. Sawyer, D. T.; Heineman, W. R.; Beebe, *Chemistry Experiments for Instrumental Methods*, Wiley, New York, US, 1984.
- [44] J.. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2 nd, John Wiley & Sons, New York, US, 2000.