

Novas Dimensões em Electroquímica

M.F. BENTO, M.D. GERALDO, M.J. MEDEIROS, E M.I. MONTENEGRO*

1. INTRODUÇÃO

A Electroquímica constitui uma parte vital da ciência e tecnologia modernas. De facto, encontram-se na literatura numerosos exemplos de interacções mútuas envolvendo métodos electroquímicos, química orgânica, bioquímica e biologia.

É hoje largamente reconhecido que quando as dimensões dum eléctrodo, em experiências electroquímicas, diminuem da escala milimétrica para a escala micrométrica, ocorrem grandes alterações no seu comportamento voltamétrico que determinam as propriedades vantajosas de eléctrodos muito pequenos. Contudo, até finais da década de 70 não teve lugar uma investigação apreciável nesta área. Embora o termo "microeléctrodo" tenha vindo a ser aplicado desde há muito tempo para designar eléctrodos com dimensões milimétricas ou superiores, mais recentemente esse termo tem sido apenas destinado a eléctrodos muito pequenos que serão abordados no presente artigo.

Assim, um microeléctrodo (também chamado ultramicroeléctrodo) é um eléctrodo com pelo menos uma dimensão micro ou submicrométrica. Isto não significa necessariamente que um microeléctrodo tenha uma área muito reduzida. Por exemplo, um fio muito fino e longo pode funcionar como um microeléctrodo e, apesar disso, ter uma área de um milímetro quadrado. Este artigo, contudo, tratará apenas de eléctrodos com todas as suas dimensões reduzidas e que, portanto, têm áreas na região dos micrómetros quadrados. Deve salientar-se que o progresso na Electroquímica tem beneficiado consideravelmente da aplicação de microeléctrodos, visto que eles oferecem melhorias dramáticas na qualidade dos métodos electroquímicos.

Desde o trabalho pioneiro de Fleischmann e colaboradores [1], surgiram dois livros [2,3] e vários artigos de revisão [4-13] descrevendo as propriedades e aplicações destes pequenos eléctrodos. A existência de numerosos exemplos na literatura sobre a sua teoria e aplicações de-

monstra que os microeléctrodos se tornaram instrumentos cruciais em Electroquímica.

Os primeiros eléctrodos com diâmetros de 25 μm foram usados em investigação biológica para determinar a concentração de oxigénio e de neurotransmissores em tecidos vivos [14]. O seu uso foi então justificado devido às suas dimensões reduzidas, não sendo na altura ainda conhecidas as propriedades únicas que eles apresentavam. Os electroquímicos, por outro lado, interessaram-se por eles, por permitirem a abertura de novos horizontes no estudo das reacções de eléctrodo.

A geometria mais comum de microeléctrodos é o disco mas outras geometrias são usadas nomeadamente cilindros, bandas, linhas, esferas, anéis e conjuntos de microeléctrodos, dependendo da aplicação específica. Os materiais utilizados incluem Hg, C, Pt, Au, Ir, Cu, Ni e materiais cerâmicos supercondutores.

As propriedades dos microeléctrodos que os tornam particularmente atractivos são a queda óhmica reduzida, elevada densidade de corrente (apesar das baixas intensidades de corrente) e discriminação em relação a correntes capacitivas. A queda óhmica diminuta é o elemento chave na aplicação com sucesso de microeléctrodos em meios muito resistivos tais como soluções de baixas concentrações de electrólito, solventes não polares, vidros, gases, e electrólitos poliméricos. A sua capacidade para responder rapidamente a variações no potencial aplicado permite-lhes monitorizar reacções electroquímicas em escalas de tempo de sub-microsegundos para investigar transferências electrónicas e reacções químicas acopladas rápidas. Outros domínios que podem ser explorados com microeléctrodos incluem estudos electroquímicos em soluções muito concentradas e também determinações analíticas com melhoria da sensibilidade e dos limites de detecção.

O Grupo de Electroquímica da Universidade do Minho tem desenvolvido trabalhos com microeléctrodos desde inícios da década de 80 e

os principais resultados obtidos serão descritos nas secções seguintes. Estas investigações tiveram como objectivo explorar o comportamento de sistemas electroquímicos em condições em que a resistência óhmica em eléctrodos milimétricos põe completamente de parte a possibilidade de realização de estudos electroquímicos. Esta situação surge em meios em que, ou a resistência da solução ou a intensidade da corrente da célula têm valores elevados. O primeiro caso ocorre quando o electrólito suporte está presente em baixas concentrações ou quando o solvente tem uma constante dielétrica muito baixa. O segundo ocorre quando a concentração da espécie electroactiva é muito elevada ou quando as medições da corrente são realizadas em escalas de tempo muito curtas.

Assim, as próximas secções apresentarão estudos de reacções de eléctrodo rápidas, de cinética e mecanismos de reacções em soluções concentradas da espécie electroactiva, em meios de baixa concentração de electrólito e aplicações analíticas em meios resistivos. Serão, contudo, primeiramente apresentadas numa forma breve as propriedades mais importantes dos microeléctrodos.

2. PROPRIEDADES DOS MICROELÉCTRODOS

2.1. Transporte de massa

As experiências com microeléctrodos são realizadas dum modo semelhante às realizadas com eléctrodos de maior área. O microeléctrodo é imerso na solução da célula e aplica-se-lhe um perfil de potencial de acordo com a técnica a ser usada. Como resultado ocorre uma reacção de oxidação ou de redução à sua superfície e a concentração superficial da espécie electroactiva vai variando, estabelecendo-se um transporte de massa difusivo do e para o eléctrodo.

Para uma reacção de eléctrodo simples, por exemplo,



podem considerar-se três casos limites de difusão dependendo da dimensão do eléctrodo e do volume da solução. O caso mais simples consiste num eléctrodo inserido numa célula de camada fina onde a razão entre a área do eléctrodo e o volume da solução é muito elevada. Neste caso não se desenvolve um gradiente de concentrações. À medida que esta razão diminui ocorre a conhecida situação duma experiência voltamétrica com difusão planar semi-infinita e para eléctrodos extremamente pequenos desenvolve-se um campo de difusão convergente que depende das dimensões e geometria do eléctrodo.

A descrição do transporte de massa para um microdisco é complexa visto que o fluxo da espécie electroactiva não é uniforme à superfície, pois a sua concentração aumenta do centro para a periferia. Como resultado a matemática torna-se complicada visto que a segunda lei de Fick apresenta-se na sua forma bidimensional,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{D}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (2)$$

onde r é a distância ao centro do disco, z é a distância perpendicular à superfície do eléctrodo, t é o tempo, D o coeficiente de difusão e c a concentração.

A solução desta equação diferencial fornece a intensidade de corrente de difusão em estado estacionário, I_d , dada por [15],

$$I_d = 4nFDca \quad (3)$$

onde a é o raio do microdisco, n o número de electrões envolvidos por molécula e F a constante de Faraday.

A resposta dum microeléctrodo a um varrimento linear de potencial lento é uma curva corrente-potencial análoga a um polarograma obtido com o eléctrodo gotejante de mercúrio. Este comportamento é observado quando domina a difusão convergente, ou seja, para valores elevados do parâmetro Dt/a^2 ; para valores baixos deste parâmetro, domina a di-

fusão planar, resultando um voltamograma idêntico ao obtido com eléctrodos de maior área. Assim, o mesmo microeléctrodo pode originar um voltamograma de forma sigmoide ou um voltamograma em forma de pico dependendo da velocidade de varrimento, ou seja, da escala de tempo da experiência. A diferença em comportamento é ilustrada na figura 1 [16].

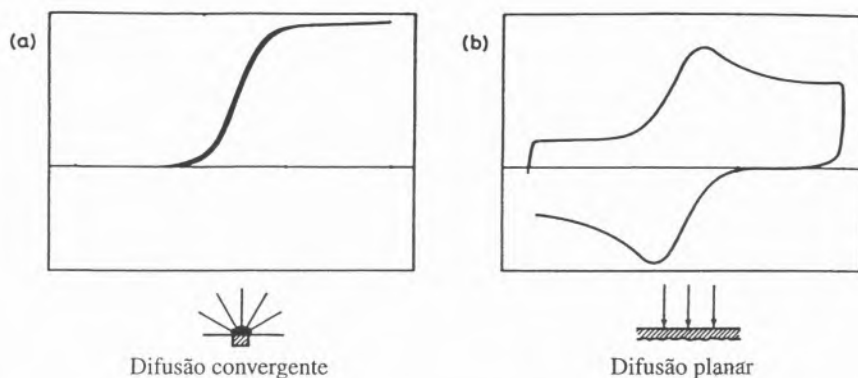


Fig. 1 - Voltamogramas cíclicos obtidos num microeléctrodo. a) valor elevado de Dt/a^2 (difusão convergente); b) valor baixo de Dt/a^2 (difusão planar).

Deve também salientar-se que a intensidade de corrente de difusão em estado estacionário dada pela equação (3) pode ser atingida quer através dum varrimento linear de potencial ou duma experiência cronamperométrica. A capacidade dos microeléctrodos para aumentar o transporte de massa da espécie electroactiva e alcançar o estado estacionário rapidamente, constitui uma das suas propriedades mais relevantes.

2.2. Características eléctricas

2.2.1. Queda óhmica

A queda óhmica resulta do facto de qualquer corrente que flui numa célula utilizar uma fracção IR do potencial aplicado, em que I é a intensidade total de corrente e R a resistência da célula. Como resultado as respostas experimentais são normalmente distorcidas e torna-se assim importante usar condições em que o factor IR seja inferior a 1 mV. Isto significa que experiências realizadas

em escalas de tempo muito curtas ou que empregam concentrações elevadas de espécie electroactiva (que conduzem a intensidades de corrente elevadas) ou ainda que utilizam meios resistivos (valores de R elevados) originam necessariamente respostas distorcidas, não permitindo uma análise correcta dos resultados.

Quando são usados microeléctrodos, contudo, as distorções óhmicas

são consideravelmente diminuídas porque as correntes que os atravessam são várias ordens de grandeza inferiores às dos eléctrodos convencionais. Assim, mesmo em meios muito resistivos, o produto IR ainda é suficientemente baixo para permitir respostas bem definidas.

Com microeléctrodos é comum usar uma célula de dois eléctrodos. Se considerarmos um eléctrodo de disco de raio a , a resistência da célula é dada por [17],

$$R = \frac{1}{4\kappa} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{d} \right) \quad (4)$$

onde κ é a condutividade específica da solução e d a distância ao eléctrodo auxiliar. Como a maior parte da queda óhmica ocorre a distâncias ao microeléctrodo da ordem de grandeza da sua dimensão, a distância entre o microeléctrodo e o eléctrodo auxiliar não influencia a resistência da célula.

Em condições de estado não estacionário a intensidade de corrente varia com o quadrado do raio; como a resistência é inversamente proporcional ao raio do eléctrodo o produto IR diminui com a . Por outro lado, em condições de estado estacionário, a intensidade de corrente é directamente proporcional ao raio e , portanto, o produto IR é independente de a . No entanto, experimentalmente verifica-se que a queda óhmica é também mais baixa quando os eléctrodos apresentam menores dimensões.

2.2.2. Capacidade da dupla camada

A interface metal-solução comporta-se como um condensador e, portanto, uma variação no potencial do eléctrodo produz uma corrente de carga ou capacitiva. Esta corrente pode constituir uma importante interferência, visto que a sua intensidade pode exceder o valor da intensidade de corrente faradaiça para tempos muito curtos ou para pequenas concentrações da espécie electroactiva. Contudo, a capacidade da dupla camada é proporcional à área do eléctrodo e, portanto, é muito reduzida em microeléctrodos.

Quando a experiência é realizada em condições de estado estacionário a intensidade da corrente de difusão é proporcional ao raio do eléctrodo (equação (3)) enquanto que a intensidade de corrente capacitiva é proporcional à área. Portanto, a razão I_t/I_c é proporcional a $1/a$, e, assim, ela aumenta à medida que o raio decresce.

Em condições de estado não estacionário, o uso de microeléctrodos também é vantajoso. A intensidade de corrente necessária para carregar a dupla camada eléctrica de capacidade C , I_c , numa experiência de salto de potencial de amplitude ΔE diminui exponencialmente com o tempo e é dada por [18],

$$I_c = \frac{\Delta E}{R} \exp(-t/RC) \quad (5)$$

onde R é a resistência da célula. Como C é proporcional à área do eléctrodo e R inversamente proporcional ao raio, então para um eléctrodo esférico o produto RC é proporcional ao raio. O resultado é que quanto mais pequeno for o eléctrodo mais rápida é a resposta da célula.

3. CINÉTICA DE REACÇÕES RÁPIDAS

A determinação de constantes de velocidade de reacções de transferência electrónica superiores a 10^{-2} cm/s constitui uma dificuldade encontrada pelos electroquímicos visto que a utilização de diferentes técnicas usadas pelos diversos laboratórios, conduz em geral, a valores que diferem por vezes mais de uma ordem de grandeza. A causa mais frequente destes desvios é de natureza experimental e prende-se com problemas de queda óhmica e efeitos capacitivos que distorcem as respostas electroquímicas e, portanto, é fundamental a procura de soluções para este problema.

Wightman e colaboradores [19] mostraram a vantagem de usar microeléctrodos em voltametria cíclica de varrimento rápido (superiores a 10^2 V/s). A diminuição dos efeitos óhmicos e capacitivos permite o registo de voltamogramas bem definidos mesmo a velocidades de varrimento que podem atingir 10^6 V/s [20]. Para tempos muito curtos a difusão planar é dominante, sendo, portanto, possível usar sem modificação as equações e traçados adimensionais de Nicholson e Shain [21,22] para a obtenção de parâmetros cinéticos a partir de dados experimentais.

A figura 2 apresenta um voltamograma cíclico para a oxidação do ferroceno em acetonitrilo num microeléctrodo de platina registado à velocidade de 10^3 V/s [23].

A qualidade da resposta assemelha-se à que se obtém para velocidades de varrimento baixas, observando-se claramente que a contribuição da corrente capacitiva é diminuta. A

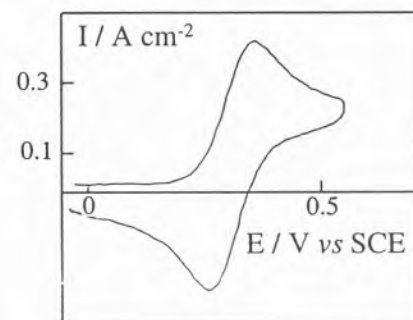


Fig. 2 - Voltamograma cíclico registado num microeléctrodo de platina ($a = 5\ \mu m$) para o ferroceno $10\ mmol\ dm^{-3}$ em acetonitrilo contendo $0.5\ mol\ dm^{-3}\ Bu_4NClO_4$ à velocidade de varrimento de $1000\ V/s$ [23].

queda óhmica é também desprezável, o que se confirmou realizando experiências para diferentes concentrações de ferroceno e verificando que os valores de ΔE_p (diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico) eram independentes da concentração, ou seja, da intensidade de corrente que atravessa a célula. A tabela 1 apresenta valores de constantes de velocidade padrão de transferência electrónica para vários pares electroquímicos em acetonitrilo e num microeléctrodo de platina [23].

Encontra-se na literatura um número considerável de exemplos do uso de microeléctrodos para investigar reacções de eléctrodo, em condições de estado não estacionário [12]. A voltametria cíclica a velocidades de varrimento elevadas continua a ser a técnica mais popular, embora técnicas de degrau de potencial duplo sejam preferíveis por fornecerem dados mais precisos.

4. ESTUDOS MECANÍSTICOS E CINÉTICOS EM SOLUÇÕES CONCENTRADAS

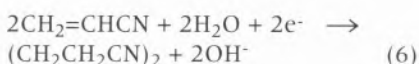
Dum modo geral o estudo do comportamento electroquímico duma dada espécie electroactiva é realizado com baixas concentrações do substrato (tipicamente entre 0.1 e 10 mM) e na presença dum excesso de electrólito suporte. A baixa con-

Tabela 1 - Constantes de velocidade para os pares A / A⁻ em acetonitrilo. Microeléctrodo de platina [23].

A	K ^o / cm s ⁻¹
Benzoquinona	0.14
Antraquinona	1.45
Antraceno	2.6
Ferroceno	1.1
p-NO ₂ -C ₆ H ₄ CH ₂ OCONHC ₆ H ₅	0.21
p-NO ₂ -C ₆ H ₄ CH ₂ OCON 	0.26

centração de material electroactivo assegura que as intensidades de corrente que atravessam a célula sejam suficientemente pequenas para não causarem efeitos óhmicos significativos. Contudo, nos sistemas reais, isto é, nos reactores electroquímicos as concentrações são elevadas, tornando-se, assim, difícil fazer extrapolações mecanísticas para os processos industriais a partir do que se passa ao nível de células laboratoriais. Sendo assim, seria desejável realizar estudos em condições tão próximas quanto possível das utilizadas na indústria, em termos de concentração de espécie electroactiva. Embora, estas experiências não possam ser realizadas com eléctrodos de dimensões convencionais, o advento dos microeléctrodos permitiu estudos com concentrações elevadas de substrato e existem alguns exemplos de sucesso na literatura em que as respostas voltamétricas não são afectadas pela queda óhmica [24].

Um processo industrial bem conhecido é a produção de adiponitrilo a partir da hidrodimerização catódica do acrilonitrilo [25],



a qual envolve 1 electrão por molécula do substrato.

Esta reacção é realizada em meio aquoso com concentrações elevadas de acrilonitrilo, cerca de 1 mol dm⁻³. De facto, se forem usadas concentrações baixas, o produto obtido é o propionitrilo e a reacção envolve 2 electrões por molécula.

A figura 3 apresenta um voltamograma de varrimento linear de potencial numa solução concentrada de acrilonitrilo num microeléctrodo de mercúrio, obtido por electrodeposição de iões mercúrio num substrato de ouro [26].

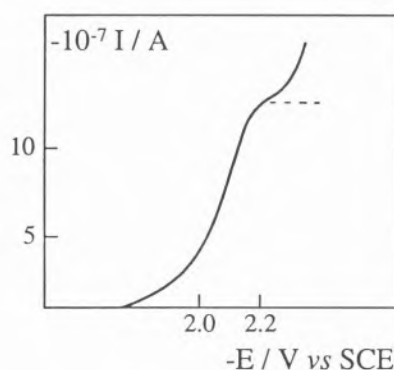


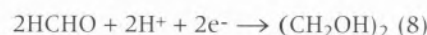
Fig. 3 - Curva I-E num microdisco de mercúrio (área = 8x10⁻⁷ cm²) para a redução de acrilonitrilo (1.5 mol dm⁻³) em solução aquosa de Na₂HPO₄ (15%) + Bu₄NHSO₄ (0.4%), pH 7. Velocidade de varrimento: 50 mV/s [26].

Apesar da elevada concentração de espécie electroactiva, o voltamograma apresenta uma forma sigmoide bem definida, permitindo uma análise cuidada da intensidade de corrente limite, apesar da proximidade do potencial de redução do meio. Contudo, as intensidades de corrente limite não são proporcionais à concentração de acrilonitrilo, c, e a variação de I_d/c com c não é constante como se mostra na figura 4.

A variação observada traduz a transição dum processo de dois electrões, para concentrações baixas de acrilonitrilo, para um processo de um electrão para concentrações elevadas.

Este exemplo demonstra que a análise das intensidades de corrente limite pode constituir um método simples para seleccionar as condições de operação de reactores electroquímicos.

Outro processo que foi desenvolvido pela Electrosynthesis Co. consiste na redução do formaldeído para produzir etilenoglicol [27],



Este é um exemplo dum mecanismo CE, isto é, uma reacção química precede a reacção de transferência electrónica, sendo o passo determinante do processo. De facto, em soluções aquosas o formaldeído está em equilíbrio com a sua forma hidratada, formalina, CH₂(OH)₂, e a reacção de desidratação, equação 7, determina a velocidade da redução. Por esta razão, a reacção é conduzida a uma temperatura elevada (363 K), à qual a intensidade de corrente limite se aproxima da intensidade de corrente de difusão.

Uma das condições experimentais para a redução é o uso numa concentração elevada de formaldeído, pois a concentrações baixas é privilegiada a formação de metanol, num processo que envolve dois electrões por molécula. Experiências com microeléctrodos demonstraram

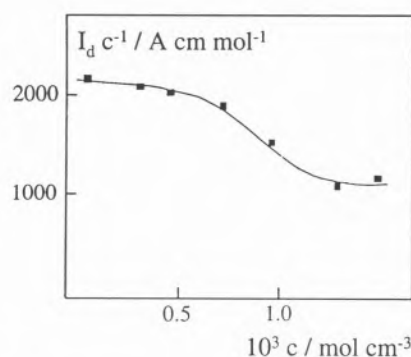


Fig. 4 - I_d/c vs c para a redução do acrilonitrilo em solução aquosa de Na₂HPO₄ (15%) + Bu₄NHSO₄ (0.4%), pH 7. Voltamogramas registados a 50 mV/s. Microeléctrodo de mercúrio, área 8x10⁻⁷ cm² [26].

a necessidade das condições experimentais referidas, nomeadamente a vantagem em usar-se uma temperatura elevada [28]. A figura 5 mostra o efeito da temperatura na densidade da corrente limite. Os resultados obtidos a 363 K originaram um traçado de I_d/c vs c que demonstra claramente a mudança de $n = 2$ para $n = 1$, à medida que a concentração em formaldeído aumenta.

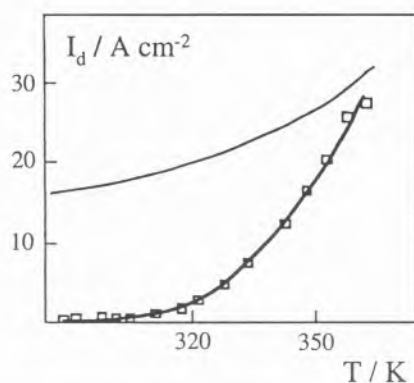


Fig. 5 - Variação da densidade de corrente limite para a redução do formaldeído a 40% com a temperatura, numa solução contendo formato de sódio 1 mol dm^{-3} , pH 7. Microdisco de mercúrio, raio 10 μm . A linha mais fina indica a intensidade de corrente limite de difusão calculada [28].

Outro exemplo de um processo aplicado à escala industrial consiste na metoxilação do furano por oxidação electroquímica indirecta com bromo em metanol [29]. A reacção dá-se com uma concentração de brometo superior a 0.1 mol dm^{-3} e pode ser esquematizada por,



onde Z, neste caso o furano, está presente num excesso suficiente de modo que a reacção traduzida pela equação 10 pode ser considerada de pseudo-primeira ordem.

Fleischmann e colaboradores [30] mostraram que nestas condições a análise das intensidades de corrente limite em função do raio dos microelectrodos de disco permite determinar a cinética de reacções de electrodo mediadas, de acordo com a

equação,

$$\frac{I_e}{I_d} = 1 + \left(\frac{k'}{D}\right)^{1/2} \frac{\pi a}{4} \quad (11)$$

onde I_d e I_e são respectivamente as intensidades de corrente limite da reacção (9) na ausência e na presença de Z e k' é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

Se, contudo, a reacção for levada a cabo em condições de segunda ordem, como acontece na metoxilação do furano nas condições usadas na indústria, a equação a ser usada é [31]:

$$\frac{I_e}{I_d} = 1 - \frac{\pi^2 k a^2 c_R}{32D} + \left[\frac{\pi^4 k^2 a^2 (c_R)^2}{1024D^2} + \frac{\pi^2 k a^2 c_Z}{8D} \right]^{1/2} \quad (12)$$

em que c_R e c_Z são as concentrações de brometo e de furano, respectivamente.

A cinética da reacção do Br_2 /furano foi estudada em condições de pseudo-primeira ordem e em condições de segunda ordem através de gráficos de I_e/I_d vs a [32]. Em qualquer dos casos o valor obtido para k foi de 68 $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$. Estas experiências com microelectrodos, confirmaram que a metoxilação do furano ocorre, de facto, de acordo com o mecanismo descrito em (9) e (10) e que a velocidade da reacção Br_2 /furano é, bastante lenta.

Os exemplos acima descritos, perspectivam as enormes potencialidades dos estudos com microelectrodos em procedimentos sintéticos.

5. ELECTROQUÍMICA EM MEIOS RESISTIVOS

A pequena sensibilidade que os microelectrodos apresentam aos efeitos da resistência do meio levou um grande número de investigadores a desenvolver estudos em condições consideradas pouco convencionais em Electroquímica. A utilização de solventes de baixa constante dielétrica e a não adição de um electrolito constituem alterações marcantes em termos experimentais que, por sua vez, têm consequências profundas ao

nível dos fundamentos e análise dos sinais electroquímicos. Os voltamogramas obtidos nestas “novas” condições experimentais não podem ser analisados com base nas teorias existentes, desenvolvidas assumindo a difusão como único meio de transporte de massa (no caso de técnicas estacionárias). Por outro lado, as distorções óhmicas, ainda que sejam menores com microelectrodos, quando comparadas com as observadas em electrodos de maiores dimensões em condições idênticas, impossibilitam a extracção de informação cinética ou termodinâmica das curvas I-E.

O trabalho desenvolvido pelo nosso grupo nesta área teve como principal objectivo a análise das respostas dos microelectrodos, em estado estacionário, e a avaliação das alterações destes sinais, associadas à diminuição da concentração de electrolito [33-37] e utilização de solventes de baixa constante dielétrica [38-40], de modo a possibilitar a sua aplicação com fins analíticos.

5.1 Meios de força iónica reduzida

Nos estudos electroquímicos convencionais, a adição de um electrolito suporte com uma concentração elevada tem como principal função o aumento da condutividade do meio e a eliminação de gradientes de potencial na solução junto ao electrodos, associados ao processo de electrolise. Quando se reduz a concentração de electrolito as respostas electroquímicas são diferentemente afectadas, de acordo com a natureza das espécies (carga) e dos processos electroquímicos (número de electrões transferidos e mecanismo da reacção), conforme está ilustrado na figura 6.

Os dois conjuntos de voltamogramas apresentados referem-se à redução de uma espécie neutra, diciano(fluoreno-9-ilideno)metano, DCN, e do dicatão metilviologénio, MV^{2+} , envolvendo dois processos monoelectrónicos reversíveis e foram obtidos na presença de diferentes concentrações relativas de electrolito ($\gamma = [\text{electrolito}] / [\text{substrato}]$).

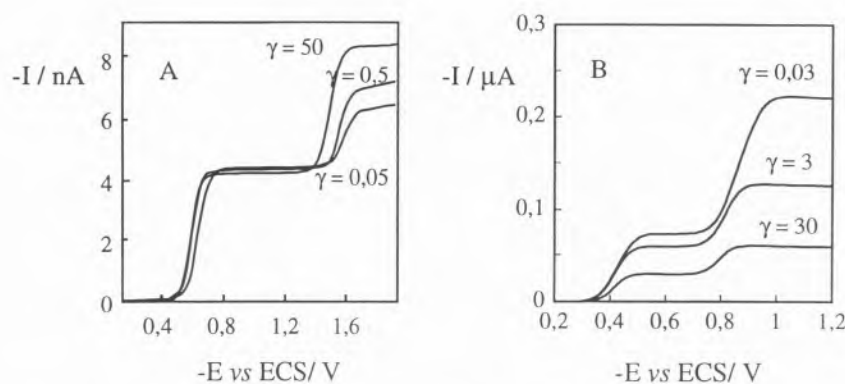


Fig. 6 - Redução electroquímica em DMF de: A) DCN, [DCN] = 2.0 mM, microdisco de ouro, $a = 14.5 \mu\text{m}$, concentrações variáveis de electrólito: $[\text{Bu}_4\text{NBF}_6] = [\text{DCN}] / \gamma$; B) MV^{2+} , $[\text{MV}^{2+}] = 20.0 \text{ mM}$, concentrações variáveis de electrólito: $[\text{Bu}_4\text{NBF}_6] = [\text{MV}^{2+}] / \gamma$, microdisco de platina, $a = 13.4 \mu\text{m}$ [34].

5.1.1 Variação das intensidades de corrente

Na presença de um excesso de electrólito ($\gamma \geq 10^2$), o transporte de carga através da solução é assegurado, praticamente na sua totalidade, pelos seus iões. Nestas condições, o transporte das espécies electroactivas em solução é efectuado predominantemente por difusão. Esta situação deixa de se verificar quando a concentração de electrólito é da mesma ordem de grandeza, ou inferior, à da espécie electroactiva ($\gamma \leq 10$). Nestas circunstâncias, o transporte de carga em solução é efectuado tanto pelos iões do electrólito como pelas espécies electroactivas. Assim, as intensidades de corrente dependem da concentração relativa de electrólito presente, sendo determinadas não só pela difusão como também pela migração, segundo a equação de Nernst-Planck:

$$J_i = -D_i \nabla c_i - z_i \frac{F}{RT} D_i c_i \nabla \phi \quad (13)$$

onde D_i , c_i e z_i são respectivamente o coeficiente de difusão, a concentração e a carga da espécie electroactiva i ; ϕ é o potencial eléctrico e os restantes termos têm o seu significado usual.

As reacções electroquímicas envolvendo transferências electrónicas simples em condições de força iónica reduzida foram o primeiro tipo de

processos a ser tratado teoricamente [41-46]. As previsões apresentadas por estas teorias foram testadas em sistemas distintos, demonstrando estar em conformidade com os resultados experimentais [47-52].

Para além das transferências electrónicas simples, o tratamento teórico e validação experimental do transporte por difusão e migração foi efectuado em mecanismos EE, ou seja, para processos de transferência electrónica consecutivos [34,49,53].

Paralelamente à alteração das intensidades de corrente associada à migração, verifica-se também a variação dos coeficientes de difusão [34,40]. Observou-se que os coeficientes de difusão aumentavam à medida que se reduzia a concentração de electrólito. Esta variação foi relacionada com a diminuição da viscosidade das soluções [38,40].

5.1.2 Distorções óhmicas

Como foi acima descrito, a resistência da célula varia inversamente com a condutividade do meio e com o raio do microelectrodo de acordo com a equação 4.

Quando a concentração de electrólito é muito superior à da espécie electroactiva a concentração de espécies iónicas na vizinhança do microelectrodo não é significativamente alterada pela formação / eliminação de carga durante a electrólise, e a condutividade da solução é independen-

te da distância ao microelectrodo. Por outro lado, quando a concentração de electrólito é reduzida relativamente à do substrato, a criação ou eliminação de cargas associada à electrólise conduz à variação da condutividade local da solução, relativamente ao seu valor a uma distância infinita do microelectrodo. Assim, os valores da resistência calculados a partir da equação 4 não são válidos.

O modelo existente para a previsão da queda óhmica em células com microelectrodos em soluções de força iónica reduzida, considera a reestruturação iónica junto ao electrodo, calculando a condutividade local a partir da integração dos perfis de concentração de todas as espécies iónicas em solução, de modo a que se verifique a condição de electroneutralidade [43,45]. Ainda que estes perfis se estendam por distâncias muito superiores ao raio do microelectrodo [13], este modelo não considera a sua perturbação pela convecção natural. Assim, os fenómenos de enriquecimento / depleção iónica são considerados para distâncias ao microelectrodo às quais a convecção natural conduz à sua homogeneização. Os resultados obtidos, quer por métodos voltamétricos [35,36], quer por medidas de impedância [37], demonstraram que os valores experimentais da resistência podem afastar-se significativamente destas previsões, dependendo do conteúdo iónico da solução, e das dimensões do microelectrodo.

Nos estudos realizados variando a concentração de electrólito verificou-se que a variação dos potenciais de junção líquida do electrodo de referência era significativa, provocando a deslocação das ondas voltamétricas paralelamente ao efeito da queda óhmica [35].

5.2 Meios de baixa constante dielétrica

É possível realizar estudos electroquímicos em solventes de baixa constante dielétrica, na presença de uma concentração elevada de um electrólito, com microelectrodos.

Ainda que a concentração de electrólito dissociado seja bastante elevada, prevenindo a ocorrência de migração, a condutividade destas soluções é substancialmente inferior à das usualmente utilizadas em electroquímica com electrodos milimétricos. As distorções óhmicas são visíveis, tanto ao nível da posição como da forma das curvas voltamétricas.

Nos estudos efectuados em que a constante dieléctrica foi variada gradualmente, através da percentagem relativa de dois solventes diferentes (DMF e tolueno), as alterações dos voltamogramas foram relacionadas com as propriedades físicas do meio [38-40].

O aumento das intensidades de corrente foi correlacionado com a diminuição da viscosidade das soluções, que têm como consequência o aumento dos coeficientes de difusão das espécies electroactivas [40]. As distorções das ondas voltamétricas observadas em diferentes sistemas reversíveis, foram idênticas às previstas com base na resistência da célula, calculada a partir da equação 4. A alteração da posição das curvas I-E foi, no entanto, superior à prevista para a queda óhmica, verificando-se uma variação significativa dos potenciais formais de redução, devida a diferenças na capacidade de solvatação dos diferentes meios [54].

6. APLICAÇÕES ANALÍTICAS

As características dos microelectrodos permitiram alargar as aplicações electroanalíticas, com a obtenção de resultados mais precisos, isto é, menos afectados por correntes capacitivas e distorções óhmicas, e a análise de sistemas mais complexos. A sua imunidade relativamente à queda óhmica permite a realização de determinações em sistemas reais de elevada resistividade a qual pode ter origem numa baixa concentração de iões livres devido à utilização de um solvente de baixa constante dieléctrica. Os solventes de baixa constante dieléctrica não têm sido muito explorados para determinações ana-

líticas devido à dificuldade na dissolução dos electrólitos.

Foi desenvolvido um método electroquímico, utilizando microelectrodos, para a quantificação do estireno residual em polímeros utilizados na embalagem de produtos alimentares [55]. Foram analisadas diversas amostras de poliestireno em tolueno e em N,N-dimetilformamida (DMF). A escolha de tolueno ($\epsilon = 2.379$) como solvente foi condicionada pela grande solubilidade que o poliestireno apresenta em hidrocarbonetos aromáticos. No entanto, devido à baixa polaridade do tolueno foi necessário adicionar pequenas quantidades de DMF ($\epsilon = 36.7$) de forma a ser possível solubilizar uma quantidade adequada de electrólito. A necessidade de utilizar microelectrodos para a realização destas determinações analíticas resultou da baixa condutividade e elevada viscosidade das soluções dos polímeros. Foi deste modo possível realizar medições directas em amostras de poliestireno em alternativa ao método mais usual que recorre a técnicas cromatográficas, o qual requer um pré-tratamento da amostra envolvendo a precipitação prévia do polímero. Verificou-se que numa mistura de 90 % tolueno e 10% DMF, as curvas voltamétricas para a redução do estireno, obtidas num varrimento linear de potencial em estado estacionário, apresentavam-se com uma qualidade elevada (patamar bem definido) e que o potencial de redução do meio ocorria a valores mais catódicos do que em 100% DMF. Por outro lado, verificou-se que as intensidades de corrente são mais elevadas nesta mistura de solventes do que em DMF [38]. Este facto está associado à diminuição da viscosidade das soluções de tolueno relativamente às de DMF com o consequente aumento dos coeficientes de difusão naquela mistura.

Na análise foi utilizado o método da adição de padrão, uma vez que a amostra apresentava uma matriz muito diferente da das soluções padrão. As determinações foram realizadas por voltametria de onda quadrada e os resultados obtidos foram

comparados com os fornecidos por dois laboratórios comerciais, que executaram os ensaios relativos à determinação do estireno nos poliestirenos segundo a Norma NP 3993 [56]. A figura 7 ilustra os voltamogramas de onda quadrada obtidos numa amostra de poliestireno, com o método da adição de padrão e na tabela 2 estão apresentados os resultados referentes à determinação do estireno em diversas amostras de poliestireno (três amostras em grânulos: BP, BASF, HCC e amostras de copos de iogurte cedidos pela AGROS: COPO) pelos métodos cromatográfico e electroquímico.

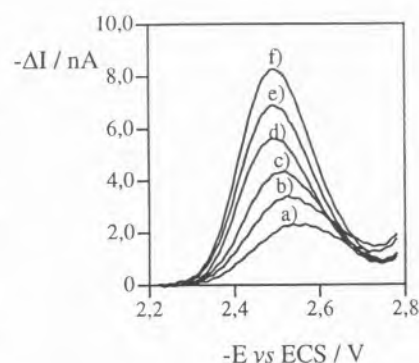


Fig. 7 - Voltamogramas de onda quadrada da redução do estireno em poliestireno BP (2.02078 g em 25 cm³ em 90 % TOL / 10 % DMF, contendo 0.10 mol dm⁻³ Bu₄NBF₄). Quantidade de estireno adicionada a 5 cm³ de solução de poliestireno: a) 0, b) 0.9; c) 1.8; d) 2.7; e) 3.6; f) 4.5 μmol. ΔEs = 2 mV, E_{sw} = 60 mV, f = 100 Hz [55].

Como se pode observar, os valores são concordantes e os limites de detecção, da ordem dos 10⁻⁵M, são aceitáveis face à quantidade de estireno residual nestes polímeros.

Com o objectivo de aplicar o método electroquímico a outro tipo de polímeros, determinou-se o estireno residual em copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), tendo sido analisadas três tipos de amostras: CYCOLAC, BRNCO e RS [57]. Na análise destes copolímeros efectuaram-se algumas alterações ao método analítico nomeadamente no solvente utilizado.

Tabela 2 - Resultados da percentagem de estireno obtidos pelo método cromatográfico por dois laboratórios (Lab A e Lab B) e pelo método electroquímico [55].

Amostra	GLC		SWV*
	Lab A	% Estireno Lab B	
BP	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01
BASF	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01
HCC	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01
COPO	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01

* Voltametria de onda quadrada.

Tabela 3 - Comparação dos resultados obtidos pelos laboratórios comerciais (Lab A e Lab B), segundo a norma NP 3993 modificada, das determinações da percentagem de estireno nas diversas amostras de ABS [57].

Amostra	% Estireno		SWV*
	GLC (Lab A)	GLC (Lab B)	
CYCOLAC	0.55±0.01	0.64±0.01	0.39±0.06
RS	0.14±0.01	0.05±0.01	0.05±0.01
BRNCO	—	0.26±0.01	0.28±0.03

* Voltametria de onda quadrada.

Neste caso usou-se a DMF como solvente devido à melhor solubilização deste tipo de amostras. Os resultados obtidos pelos métodos electroquímico e cromatográfico estão apresentados na tabela 3. Os valores determinados pelos dois laboratórios não são concordantes entre si. Quando se analisam os cromatogramas, verifica-se que o pico referente ao estireno aparece na cauda do solvente e com uma intensidade muito reduzida para as concentrações mais baixas. As diferenças encontradas nas determinações de estireno pelos métodos cromatográfico e electroquímico podem ser muito provavelmente atribuídas às dificuldades inerentes à adaptação da Norma a estes polímeros, nomeadamente na temperatura da coluna e na massa da amostra.

Foi assim possível, utilizando microelectrodos, desenvolver um método electroquímico em que o polímero é simplesmente dissolvido num solvente ou mistura apropriada de solventes sendo registado directamente um voltamograma sem necessidade de pré-tratamento da amostra. Esta constitui uma vantagem apreciável relativamente ao método cromatográfico.

7. CONCLUSÕES

Os resultados acima descritos resumem muito do trabalho realizado ao longo de vários anos no Grupo de Electroquímica da Universidade do Minho e ilustram claramente a aplicabilidade dos microelectrodos nas mais diversas vertentes da Química, desde a Cinética à Análise e à Síntese Química. Contudo, deve salientar-se que a sua utilização alarga-se a outros domínios científicos, nomeadamente à Medicina, Saúde, Agricultura, Biologia e Biotecnologia entre muitos outros. É hoje em dia reconhecida a vantagem oferecida por estes pequenos electrodos em muitos laboratórios e o seu uso rotineiro está implementado em vários grupos de investigação. O número de publicações neste domínio tem aumentado consideravelmente provando o aparecimento de novas aplicações. Por outro lado, os aspectos teóricos continuam a estimular o interesse de muitos investigadores por forma a tornar mais sólidos os aspectos fundamentais do seu comportamento.

O Grupo de Electroquímica da Universidade do Minho, para além do trabalho já realizado tem em fase

de arranque vários outros projectos de aplicação de microelectrodos. Assim, já foram realizados os primeiros estudos para o desenvolvimento dum método de análise de pesticidas em águas, solos e sedimentos com vista ao desenvolvimento dum sensor para determinações *in situ* [58]. Por outro lado, já foram feitas investigações preliminares para o desenvolvimento dum detector de formação de biofilmes em permutadores de calor e outras canalizações. Embora os primeiros ensaios tenham sido realizados com electrodos convencionais [59], a utilização de microelectrodos será indispensável quando a água das tubagens contiver um baixo conteúdo iónico. Foi ainda iniciado outro projecto no domínio da avaliação do crescimento microbiano em culturas de células que ilustra a aplicação dos microelectrodos em meios biológicos. Os estudos efectuados permitiram seguir o crescimento de uma cultura de *Candida utilis* com base na redução electroquímica de metabolitos destas leveduras num meio de cultura de glucose [60]. Pretende-se alargar o procedimento desenvolvido a diversos meios de cultura e a outros microorganismos.

* Centro de Química - IBQF, Universidade do Minho, Largo do Paço, 4700-320 Braga, Portugal

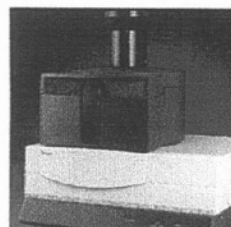
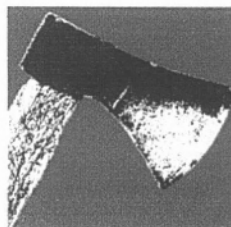
REFERÊNCIAS

1. P.N. Swan, PhD. Dissertation, University of Southampton, 1980.
2. M. Fleischmann, S. Pons, D.R. Rolison, P. Schmidt (Editores), *Ultramicroelectrodes*, Datatech Science, Morganton, North Carolina, 1987.
3. M.I. Montenegro, M.A. Queirós, J.L. Daschbach (Editores), *Microelectrodes: Theory and Applications*, NATO ASI Series, Series E, Vol. 197, Kluwer, Dordrecht, 1991.
4. R.M. Wightman, *Anal. Chem.*, **48** (1981) 1125A.
5. S. Pons, M. Fleischmann, *Anal. Chem.*, **59** (1987) 1391A.

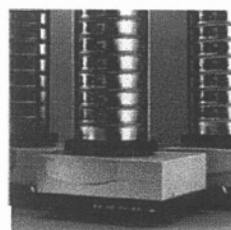
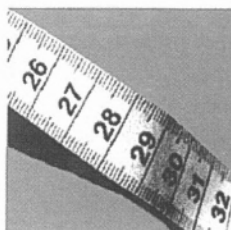
6. J.O. Howell, *Current Separations*, **8** (1987) 2.
7. M.I. Montenegro, *Portugaliae Electrochimica Acta*, **3** (1985) 165.
8. R.M. Wightman, D.O. Wipf, in *Electroanalytical Chemistry, "Voltammetry at Ultramicroelectrodes"*, A.J. Bard (Editor), Vol. 15, Marcel Dekker, New York, 1989.
9. J. Robinson, in *Comprehensive Chemical Kinetics, "New Techniques for the Study of Electrodes and their Reactions"*, R.G. Compton, A. Hamnett (Editores), Vol. 29, Elsevier, Amsterdam, 1989.
10. B.R. Scharifker, in *Modern Aspects of Electrochemistry, "Microelectrode Techniques in Electrochemistry"*, J. O'M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White (Editores), No. 22, Plenum Press, New York, 1992.
11. J. Heinze, *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 1268.
12. M.I. Montenegro, in *Research in Chemical Kinetics, "Applications of Microelectrodes in Kinetics"*, R.G. Compton, G. Hancock (Editores), Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1994.
13. C. Amatore, in *Physical Electrochemistry, Principles, Methods and Applications*, Israel Rubinstein (Editor), Marcel Dekker, New York, Cap. 4, 1995.
14. R.N. Adams, *Anal. Chem.*, **48** (1976) 1126A.
15. A.M. Bond, K.B. Oldham, C.G. Zoski, *J. Electroanal. Chem.*, **245** (1988) 71.
16. J.O. Howell, R.M. Wightman, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 3915.
17. K. Oldham, in Ref. 3.
18. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1980.
19. J.O. Howell, R.M. Wightman, *Anal. Chem.*, **56** (1981) 524.
20. C. Amatore, A. Jutand, F. Pfluger, *J. Electroanal. Chem.*, **218** (1987) 361.
21. R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **36** (1964) 706.
22. R.S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **37** (1965) 1351.
23. M.I. Montenegro, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **200** (1986) 371.
24. R.A. Malmstan, C.P. Smith, H.S. White, *J. Electroanal. Chem.*, **215** (1986) 223.
25. D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, London, 1982.
26. M.I. Montenegro, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **248** (1988) 229.
27. N.L. Weinberg, M. Lipsztanjin, D.J. Mazur, M. Reichler, H.R. Weinberg, E. Weinberg, in *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*, S. Torii (Editor), Elsevier, 1987.
28. M.I. Montenegro, D. Pletcher, E.A. Liolios, D.J. Mazur, C. Zawodzinski, *J. Appl. Electrochem.*, **20** (1990) 54.
29. M. Taniguchi in *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*, S. Torii (Editor), Elsevier, 1987.
30. M. Fleischmann, F. Lasserre, J. Robinson, D. Swan, *J. Electroanal. Chem.*, **117** (1984) 97.
31. M. Fleischmann, D. Pletcher, G. Denuault, J. Daschbach, S. Pons, *J. Electroanal. Chem.*, **263** (1989) 225.
32. M.J. Medeiros, M.I. Montenegro, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **290** (1990) 155.
33. M.F. Bento, M.J. Medeiros, M.I. Montenegro, C. Berriot, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **345** (1993) 273.
34. C. Amatore, M.F. Bento, M.I. Montenegro, *Anal. Chem.*, **67** (1995) 2800.
35. M.F. Bento, L. Thouin, C. Amatore, M.I. Montenegro, *J. Electroanal. Chem.*, **443** (1998) 137.
36. M.F. Bento, L. Thouin, C. Amatore, *J. Electroanal. Chem.*, **446** (1998) 91.
37. C. Amatore, L. Thouin, M.F. Bento, *J. Electroanal. Chem.*, **463** (1999) 5.
38. M.D. Geraldo, M.I. Montenegro, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **418**, 41, 1996.
39. D.H. Evans, M.D. Geraldo, M.I. Montenegro, D. Pletcher, L. Slevin, *J. Electroanal. Chem.*, **439** (1997) 115.
40. M.F. Bento, M.D. Geraldo, M.I. Montenegro, *Anal. Chem. Acta*, **385** (1999) 365.
41. C.A. Amatore, M.R. Deakin, R.M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.*, **225** (1987) 49.
42. C. Amatore, B. Fosset, J. Bartelt, M.R. Deakin, R.M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.*, **256** (1988) 255.
43. K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, **250** (1988) 1.
44. J.B. Cooper, A.M. Bond, K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, **331** (1992) 877.
45. K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, **337** (1992) 91.
46. J.C. Myland, K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, **347** (1993) 49.
47. C. Amatore, B. Fosset, J. Bartelt, M.R. Deakin, R.M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.*, **256** (1988) 255.
48. J.B. Cooper, A.M. Bond, *J. Electroanal. Chem.*, **315** (1991) 143.
49. J.D. Norton, W.E. Benson, H.S. White, B.D. Pendley, H.D. Abruña, *Anal. Chem.*, **63** (1991) 1909.
50. C. Lee, F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **323** (1992) 381.
51. M. Ciszowska, Z. Stojek, S.E. Morris, J.G. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **64** (1992) 2372.
52. S. Daniele, M. A. Baldo, M. Corbetta, G. A. Mazocchin, *J. Electroanal. Chem.*, **379** (1994) 261.
53. C. Amatore, S.C. Paulson, H.S. White, *J. Electroanal. Chem.*, **439** (1997) 173.
54. M.D. Geraldo, tese de doutoramento, Universidade do Minho, 1996.
55. M.D. Geraldo, M.I. Montenegro, D. Pletcher, *Talanta*, **42** (1995) 1725.
56. *Norma Portuguesa Definitiva. NP 3993 - Materiais plásticos para contacto com géneros alimentícios. Determinação do teor do estireno, monómero residual nos materiais poliméricos à base de estireno. Método por cromatografia em fase gasosa.*
57. M.D. Geraldo, M.I. Montenegro, *Electroanalysis*, **9** (1997) 877.
58. P.C. Martins, M.J. Medeiros, M.I. Montenegro, *Electrochemical Behaviour of Hexachlorocyclohexane, Portugaliae Electrochimica Acta*, **17** (1999) 319.
59. M.I. Montenegro, I.A. Pinho, M.J. Vieira, *Electrochemical Detection of Biofilms, Portugaliae Electrochimica Acta*, **17** (1999) 209.
60. A. Rodrigues, M.D. Geraldo, M.F. Bento, F. Cássio, *Avaliação do Crescimento Microbiano através de Métodos Electroquímicos*, SPQ – Analítica 99, Coimbra, 1999.



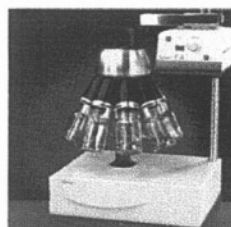
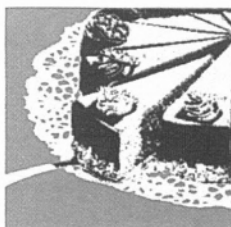
Moinhos



Agitadores de peneiros/peneiros



Divisores de amostras



Análise granulométrica automática CAMSIZER / CRYSTALSIZER



Peça-nos o contacto do agente mais próximo, através dos telefones:

01-352 72 93

02-948 68 68

O Importador Exclusivo

LISBOA

PORTO

Campo Mártires da Pátria, 109

Rua de Real, 1210 - A/B - Moreira

<http://www.en-equipamentos.pt>