

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.22 São Paulo 1997

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46701997000100014>

Microeletrodos: II. Caracterização eletroquímica

Fernando Luis FERTONANI*

Assis Vicente BENEDETTI**

RESUMO: Estudou-se o comportamento eletroquímico de microeletrodos de Pt e de suas ligas (Pt-Rh (10%, m/m; Pt-Ir(20%, m/m)), com geometria em forma de disco, explorando diferentes dimensões para os microeletrodos: $r_e = 30$ a 150 mm. Os estudos foram realizados em solução aquosa de KCl 1 mol L^{-1} contendo $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $6,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Foram aplicadas diferentes equações descritas na literatura para a condição de estado estacionário e quase-estacionário. A condição de estado estacionário não foi obtida para nenhum dos eletrodos estudados. A curva média, comumente empregada como representativa da corrente de estado estacionário, somente representou tal condição até a meia-altura das curvas I/E, e ainda para valores de $r_e \leq 70$ mm. O aumento do r_e evidenciou uma transição de comportamento de micro para semi-micro eletrodo. Apesar disso, as equações que permitem avaliar a contribuição da corrente difusional e radial para a corrente total do voltamograma aplicaram-se perfeitamente em todo o intervalo de raios utilizado neste trabalho.

UNITERMOS: Microeletrodos; condição de estado quase-estacionário; voltametria cíclica.

Introdução

Os microeletrodos de maneira geral e os microeletrodos de mercúrio em particular apresentam um grande número de aplicações dentro da eletroquímica e eletroanalítica. Microeletrodos de mercúrio têm sido empregados em química analítica para a determinação de quantidades traços e sub-traços de metais pesados em matrizes reais;¹⁻⁶ na determinação direta de metais pesados sem o emprego de soluções padrões, em amostras de açúcares;⁷ na determinação de constantes de estabilidade, como por exemplo, do sistema Cd-glicina⁸ etc. Outras aplicações, do ponto de vista eletroquímico, têm envolvido o preparo de novos sensores, cujos filmes finos de mercúrio são eletrodepositados

sobre a superfície de diamantes sintéticos dopados com boro;⁹ nos estudos de eletrocristalização de Hg sobre microeletrodos de platina;¹⁰ na determinação de coeficientes de difusão em sistemas submetidos a altas pressões (8 kbar),¹¹ em estudos cinéticos¹² etc.

Entretanto, recentemente uma série de questionamentos têm sido colocados quanto aos limites dimensionais para um microeletrodo, inferiores (raio efetivo 100 nm) e superiores (raio efetivo 100 μm), e quanto ao fato de se estar ou não de posse de um microeletrodo.¹³⁻¹⁵

A utilização de ultramicroeletrodos com dimensões inferiores à mencionada anteriormente trás problemas como o da fuga da eletroneutralidade que, por sua vez, origina um novo campo de desenvolvimento teórico como a proposição de equações que contemplem tal situação.¹⁵ Por outro lado, o limite superior permanece nebuloso. De acordo com Bond,¹³ os limites inferior e superior estariam relacionados à limitações instrumentais (ruídos gerados pelos próprios componentes eletrônicos do potenciostato) e à perda das propriedades de microeletrodo, respectivamente. Entretanto, quando se considera a fuga da condição de eletroneutralidade,¹⁵ também se estão perdendo as características de microeletrodos; porém, este fato está ocorrendo para uma escala de corrente superior àquela, onde as limitações instrumentais não se fazem presentes.

Em muitos casos quando se trabalha em baixas velocidades de varredura de potencial, o eletrodo apresenta comportamento característico de microeletrodo, podendo, porém, não estar efetivamente na condição de estado estacionário.¹⁶ Desta forma, parâmetros tais como: raio do microeletrodo, concentração de espécie eletroativa, reversibilidade do processo de eletrodo, seguramente estão influenciados por erros provenientes do fato de se tratar o sistema como se estivesse na condição de estado estacionário quando ainda não está.¹⁶

Neste trabalho discute-se detalhadamente a caracterização eletroquímica de microeletrodos de platina e de ligas de platina, Pt-Ir (20%, m/m) e Pt-Rh (10%, m/m), empregando equações matemáticas descritas na literatura para as condições de estado estacionário e de estado quase estacionário, para microeletrodos com raios compreendidos entre 30 e 150 μm .

Experimental

Os microeletrodos de Pt pura e de suas ligas foram preparados conforme descrito na literatura.^{17,18} Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução aquosa de ferrocianeto de potássio 6,00 mol L⁻¹, em meio de KCl 1,00 mol L⁻¹ a (25 \pm 1)°C. Os voltamogramas dos brancos foram obtidos em solução aquosa de KCl 1,00 mol L⁻¹.

Todos os sais utilizados foram purificados por recristalização empregando água tridestilada recente. Para o preparo das soluções foi empregada água de qualidade Milli-Q.

Para as medidas eletroquímicas foi empregada uma célula de quatro eletrodos, com volume de 5 ml com troca de matriz. Como eletrodos de referência, auxiliar, e quarto eletrodo^{19,20} foram utilizados, respectivamente: eletrodo de calomelano saturado em KCl (ECS); eletrodo de Pt de 2 cm² e eletrodo de Pt-Ir (20% m/m) disposto em espiral com comprimento total de 4 cm acoplado ao

eletrodo de referência através de um capacitor não eletrolítico de 10mF/40V de tolerância. Todo o sistema foi mantido dentro de uma Gaiola de Faraday (25 x 20 x 20 cm; sistema de terra: R = 2 ohm).

Resultados e discussões

As [Figuras 1a](#) e [b](#) mostram os voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema ferrocianeto de potássio ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em solução de KCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$) e servirá para a caracterização eletroquímica dos microeletrodos ($36 \text{ r } 150 \text{ mm}$). Observa-se, para pequenos valores de v , um patamar de corrente, sendo pequena a histerese entre as varreduras direta e inversa ([Figura 1a](#)).

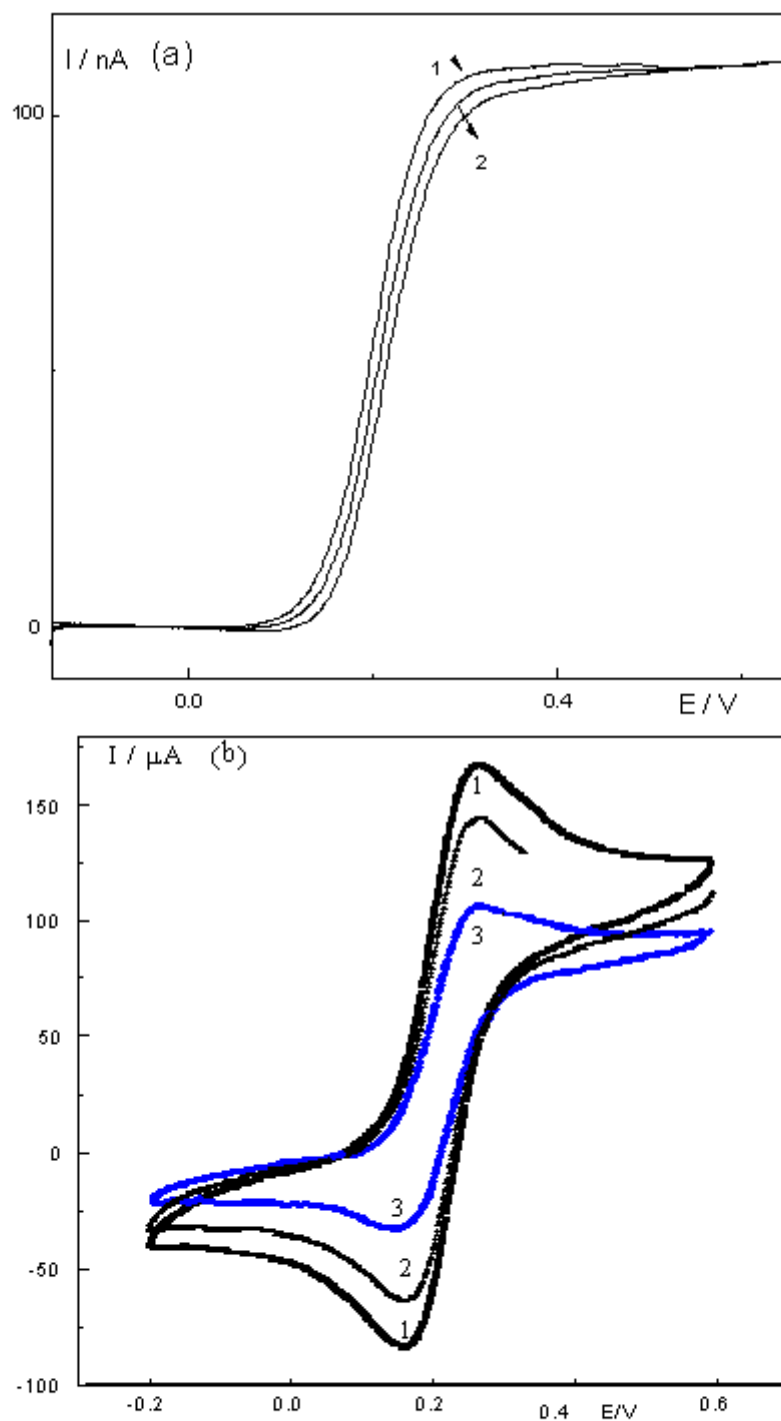


FIGURA 1 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt, r_e (36 ± 3) μm , em solução de KCl $1,00 \text{ molL}^{-1}$ contendo ferrocianeto de potássio $6,00 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, para diferentes v/Vs^{-1} : a) $v = 0,003 \text{ Vs}^{-1}$: 1. curva experimental, 2. curva média; b) 1) $0,100$; 2) $0,300$; 3) $0,500 \text{ Vs}^{-1}$. $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Para $0,050 \leq v \leq 0,500 \text{ Vs}^{-1}$ os voltamogramas cíclicos mostram picos bem definidos nas varreduras direta e reversa, similar ao comportamento esperado para o mesmo sistema empregando eletrodos de dimensões convencionais (Figura 1b).^{21,22}

Para o ferrocianeto, sobre os diferentes microeletrodos utilizados neste trabalho, a relação I_{p_c}/I_{p_a} é

praticamente igual a unidade, o que demonstra a ausência de qualquer reação química acoplada.^{21,22} A separação de potenciais de pico, em velocidades mais altas, varia de eletrodo para eletrodo, encontrando-se em torno de (100 ± 12) mV, o que sugere um afastamento do comportamento esperado para um processo reversível.²²

Para caracterizar o comportamento de microeletrodo, para todo o intervalo de raios, 36 μ m e 150 μ m, foram correlacionadas as correntes de máximos adimensionais obtidas experimentalmente e as correntes calculadas a partir da equação (1) para o processo de difusão linear, em função do parâmetro p ([Figura 2a e b](#); [Tabela 1](#)):

$$I_m/4nFDCa = 0,351p \quad (1),$$

$$\text{com: } p = (nFva^2/RTD)^{1/2} \quad (2);$$

onde I_m é a corrente de pico para a difusão linear semi-infinita em A, D o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, C a concentração da espécie eletroativa mol cm^{-3} e a o raio do microeletrodo em cm.

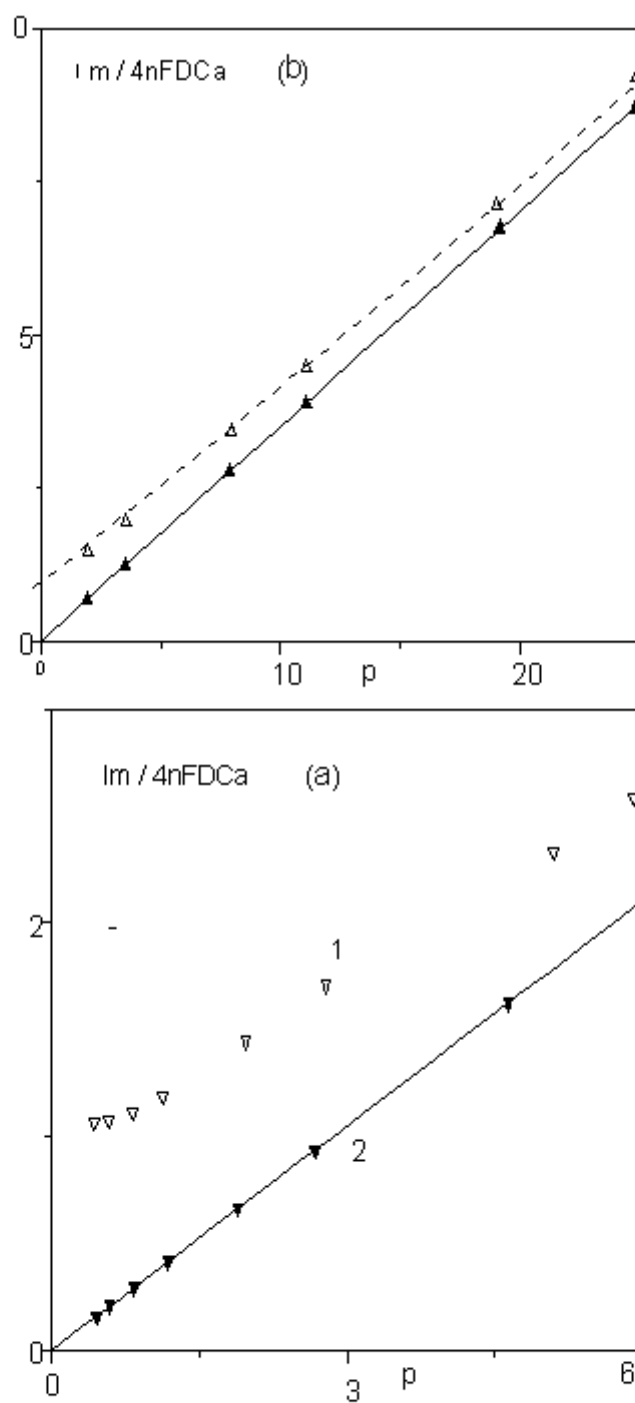


FIGURA 2 - Correlação entre as correntes de máximo adimensionais experimentais e os respectivos valores de p (1) e as correntes para o processo de difusão linear, equações 1 e 2. (2): a) eletrodo de Pt, $r_e = (36 \pm 3) \mu\text{m}$; b) eletrodo de Pt-Ir, $r_e = (149 \pm 1) \mu\text{m}$. $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Tabela 1 - Resultados experimentais ($I_{m(exp.)}$ e $p_{(exp.)}$) obtido para os microeletrodos Pt, Pt-Rh e Pt-Ir calculados a partir das equações 1 e 2 para o processo de difusão linear. Temperatura: $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Raio do eletrodo/ μm	v/Vs^{-1}	$p_{(exp.)}$	$I_{m(exp.)}/\mu\text{A}$	$I_{m(exp.)ad.}$	$P_{(calc.)}$	$I_{m(calc.)}/\mu\text{A}$
Pt (53 \pm 5)	0,003	0,770	0,101	1,345	0,6435	0,2259
	0,005	0,990	0,111	1,354	0,8307	0,2916
	0,010	1,35	0,112	1,368	1,175	0,4124
	0,020	1,76	0,118	1,447	1,661	0,5832
	0,050	2,73	0,140	1,715	2,627	0,9221
	0,300	6,29	0,225	2,753	6,435	2,259
	0,500	7,95	0,264	3,228	8,307	2,916
Pt (36 \pm 3)	0,003	0,440	0,0587	0,999	0,4633	0,1626
	0,005	0,590	0,0633	1,076	0,5981	0,2099
	0,010	0,830	0,0655	1,114	0,8459	0,2969
	0,300	5,04	0,138	2,351	4,633	1,626
	0,500	6,85	0,153	2,608	5,981	2,099
Pt-Rh (71,8 \pm 0,7)	0,003	0,940	0,138	1,179	0,9240	0,3243
	0,010	1,70	0,160	1,365	1,687	0,5922
	0,050	3,78	0,232	1,982	3,772	1,324
	0,100	5,33	0,292	2,487	5,335	1,873
	0,300	9,19	0,443	3,776	9,240	3,243
	0,500	12,8	0,632	5,394	11,93	4,187
Pt-Ir (149 \pm 1)	0,003	1,95	0,351	1,441	1,918	0,6731
	0,010	3,55	0,471	1,937	3,501	1,229
	0,050	7,94	0,832	3,419	7,828	2,748
	0,100	11,1	1,086	4,465	11,07	3,886
	0,300	19,0	1,732	7,120	19,18	6,731
	0,500	24,8	2,238	9,201	24,76	8,689

O gráfico da função corrente com o parâmetro p demonstra claramente o aumento esperado na corrente de máximo para os eletrodos de 36 e 150 mm de raio. Uma análise das correlações demonstra uma significativa contribuição da corrente graças à difusão não-linear para a corrente total. Para o eletrodo de Pt com $r_e = 36$ mm, $p = 6$ e $v = 0,5 \text{ V s}^{-1}$ constata-se uma contribuição de 24% da corrente de difusão não-linear para a corrente total. Esta diferença na corrente é atribuída à difusão radial, que tem lugar nas vizinhanças do eixo do eletrodo com pequena curvatura (efeito de bordas), sendo a corrente de máximo expressa pela soma das correntes devidas à difusão linear e radial.²³

Desta forma, verifica-se que a variação da velocidade de varredura de potencial tem efeito significativo sobre a contribuição da corrente devida à difusão radial; efetivamente, um aumento em

γ causa uma diminuição da contribuição da difusão radial, o que faz diminuir o aumento da corrente total. Isto pode ser verificado observando-se os valores de $I_{p_a} v^{-1/2} c^{-1}$ ([Tabela 2](#)), que são constantes para eletrodos convencionais e, para os microeletrodos, isto se verifica apenas para altos valores de velocidade de varredura de potencial.

Tabela 2 - Dados para os microeletrodos Pt-Ir, Pt-Rh e Pt, obtidos em solução aquosa de KCl 1,00 mol L⁻¹ contendo ferrocianeto de potássio 6,00 x 10⁻³ mol L⁻¹. E/mV versus ECS. Temperatura: (25 ± 1)°C.

Raio do eletrodo/ μm	ω/Vs^{-1}	E_p^a/mV	$I_p^a/\mu\text{A}$	I_p^a/I_p^c	$I_p^a \nu^{1/2} \text{ C}^{-1}/(\text{As}^{1/2} \text{ V}^{-1/2} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3)$
Pt-Ir (150±1)	0,003	-	0,353	0,995	1,070
	0,010	320	0,747	0,960	0,790
	0,050	307	0,853	0,951	0,653
	0,100	307	1,090	0,969	0,577
	0,300	308	1,800	0,985	0,547
	0,500	310	2,931	0,990	0,521
Pt-Ir (149±1)	0,003	-	0,351	0,981	1,070
	0,010	312	0,471	0,952	0,785
	0,050	305	0,832	0,971	0,620
	0,100	307	1,090	0,991	0,572
	0,300	306	1,730	1,000	0,527
	0,500	312	2,240	0,943	0,528
Pt-Rh (71,8±0,7)	0,003	-	0,138	0,890	0,421
	0,010	-	0,160	0,926	0,267
	0,050	330	0,232	0,910	0,173
	0,100	329	0,292	0,980	0,154
	0,300	330	0,443	0,910	0,135
	0,500	330	0,632	0,910	0,149
Pt (53±5)	0,003	-	0,110	-	0,334
	0,005	-	0,111	-	0,261
	0,010	288	0,112	0,952	0,186
	0,020	284	0,118	0,930	0,139
	0,050	276	0,140	0,910	0,104
	0,300	262	0,225	0,943	0,068
	0,500	257	0,264	0,950	0,062
Pt (36±3)	0,003	-	0,0581	-	0,177
	0,005	-	0,0633	-	0,149
	0,010	270	0,0655	1,000	0,109
	0,020	273	0,0672	1,000	0,0790
	0,050	273	0,866	0,980	0,0645
	0,100	270	0,101	0,979	0,0532
Pt (36±3)	0,300	262	0,138	0,961	0,0420
	0,500	271	0,153	0,981	0,0361

Com o intuito de analisar as correntes de máximo, foi empregada a equação (3), com os valores dos parâmetros: (D) (literatura); $I_{m(\text{exp.})}$; $v_{(\text{exp.})}$; $T = 295 \text{ K}$; $c_{(\text{exp.})}$; $n = 1$.

$$I_m/4nFDc_a = 0,34 \exp(-0,66p) + 0,66 - 0,13p \exp(-11/p) + 0,35p \quad (3)$$

Os valores desses parâmetros foram introduzidos num programa de computador e a equação resolvida em função de p , pelo método de Newton.²⁴ Os valores de $p_{(\text{exp.})}$ e $a_{(\text{exp.})}$, calculados a partir da equação (3), encontram-se na [Tabela 3](#). A correlação entre os valores de $p_{(\text{exp.})}$ e $v^{1/2}$, para cada r_e em particular, e para o produto, $a.v^{1/2}$, estão representados nas [Figuras 3](#) e [4](#). A proporcionalidade observada, entre $p_{(\text{exp.})}$ e $v^{1/2}$, para os diferentes valores de a confirma o que prediz a equação (2) que define p . Por outro lado, a correlação linear obtida para $p_{(\text{exp.})}$ em função do produto $a.v^{1/2}$, considerando-se os diferentes valores de a (36 a 150 mm) e de v (0,003 a 0,5 Vs^{-1}), demonstra que os sistemas estudados apresentam o comportamento esperado para microeletrodos.²³ A curva $p_{(\text{exp.})}$ - $a.v^{1/2}$ apresenta um coeficiente de correlação igual a 0,9999, com coeficiente angular unitário, o que permite a determinação do valor do coeficiente de difusão (D) da espécie eletroativa a partir da intersecção da curva com o eixo das ordenadas, que fornece:

$$\log p_0 = 3.371 \pm 0,02 \quad (4)$$

Aplicando logarítmo na equação 4, tem-se:

$$\log p = \frac{1}{2} \log [a^2 v(nF/RTD)] \quad (5)$$

Portanto, considerando-se o fato de que nesta situação o produto $a.v^{1/2}$ é unitário, tem-se que:

$$\log (nF / RTD)^{1/2} = 3,371 \pm 0,02 \quad (6)$$

e portanto, $D = (7,1 \pm 0,7) 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Tabela 3 - Tabela 3 - Valores de α e p calculados pela equação (3) a partir dos dados experimentais obtidos para o sistema ferrocianeto de potássio $6,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa de KCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$; empregando os eletrodos Pt-Ir, Pt-Rh, Pt. Temperatura: $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

α médio/ cm	v / Vs^{-1}	$v^{1/2}$ / $v^{1/2}\text{s}^{-1/2}$	I_m / μA	$P(\text{exp.})$	$\alpha(\text{exp.})$ / cm	$\log p(\text{exp.})$	$1/2\log(a^2v)$ / $\text{cm}^2\text{Vs}^{-1}$
Pt-Ir (0,0150 $\pm 0,0001$)	0,003	0,055	0,353	1,950	0,0149	0,2900	-3,080
	0,010	0,100	0,474	3,560	0,0147	0,5511	-2,820
	0,050	0,224	0,853	8,050	0,0149	0,9060	-2,470
	0,100	0,316	1,090	11,20	0,0150	1,049	-2,320
	0,300	0,548	1,800	19,40	0,0150	1,288	-2,080
	0,500	0,707	2,930	28,50	0,0151	1,455	-1,970
Pt-Ir (0,0149 $\pm 0,0001$)	0,003	0,055	0,351	1,951	0,0150	0,2901	-3,088
	0,010	0,100	0,471	3,552	0,0151	0,5501	-2,827
	0,050	0,224	0,832	7,940	0,0151	0,8990	-2,477
	0,100	0,316	1,092	11,10	0,0149	1,045	-2,327
	0,300	0,548	1,730	19,00	0,0147	1,280	-2,088
	0,500	0,707	2,240	24,80	0,0149	1,395	-1,997
Pt-Rh (0,00718 $\pm 0,00007$)	0,003	0,055	0,138	0,940	0,00278	0,02687	-3,405
	0,010	0,100	0,160	1,701	0,00722	0,2305	-3,144
	0,050	0,224	0,232	3,780	0,00716	0,5775	-2,794
	0,100	0,316	0,292	5,330	0,00714	0,7267	-2,644
	0,300	0,548	0,443	9,190	0,00712	0,9633	-2,405
	0,500	0,707	0,632	12,08	0,00767	1,107	-2,294
Pt (0,0053 $\pm 0,0005$)	0,003	0,055	0,109	0,7710	0,00590	0,1140	-3,537
	0,005	0,071	0,111	0,9650	0,00580	0,01321	-3,426
	0,010	0,100	0,112	1,350	0,00570	0,1310	-3,276
	0,020	0,141	0,118	1,760	0,00530	0,2460	-3,125
	0,050	0,224	0,140	2,730	0,00520	0,4360	-2,926
	0,300	0,548	0,225	6,290	0,00490	0,7990	-2,537
	0,500	0,707	0,264	7,947	0,00480	0,9010	-2,426
Pt (0,0036 $\pm 0,0001$)	0,003	0,0550	0,0587	0,4430	0,00339	-0,3570	-3,705
	0,005	0,0707	0,0633	0,5930	0,00355	-0,2290	-3,594
	0,010	0,100	0,0655	0,8310	0,00352	-0,08091	-3,444
	0,020	0,141	0,0672	1,141	0,00341	0,05310	-3,293
	0,050	0,224	0,0866	1,961	0,00371	0,2921	-3,094
	0,100	0,316	0,101	2,771	0,00370	0,4420	-2,944
	0,300	0,548	0,138	5,040	0,00366	0,7021	-2,705
	0,500	0,707	0,153	5,880	0,00351	0,7670	-2,594

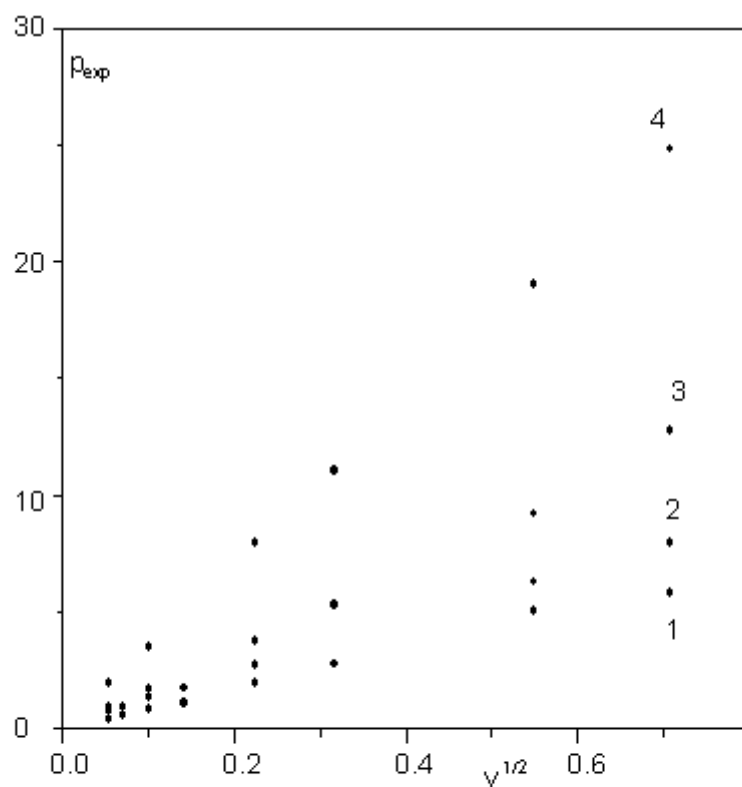


FIGURA 3 - Dependência dos valores de p experimental em função de $v^{1/2}$, para os eletrodos de: 1) Pt, $r_e = 36 \mu\text{m}$; 2) Pt, $r_e = 53 \mu\text{m}$; 3) Pt-Rh, $r_e = 71,8 \mu\text{m}$; 4) Pt-Ir, $r_e = 149 \mu\text{m}$. Solução aquosa de ferrocianeto de potássio $6,00 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, KCl $1,00 \text{ molL}^{-1}$. $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

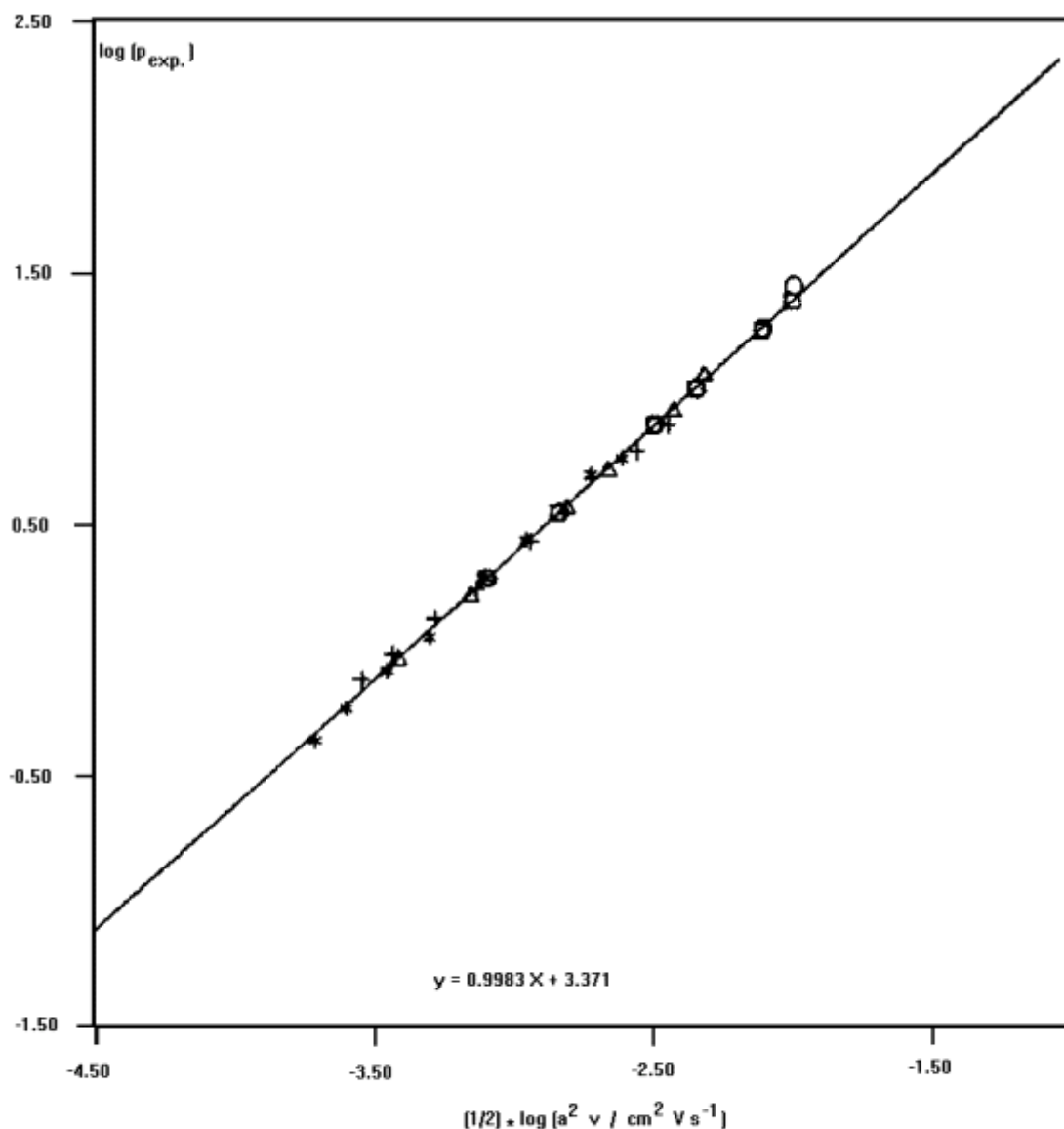


FIGURA 4 - Correlação entre o $\log(p_{(exp.)})$ calculado a partir das correntes de máximo em função do $\log(av^{1/2})$. As correntes de máximo se referem aos eletrodos:
 (*) Pt $r_e = (36 \pm 3) \mu\text{m}$; (+) Pt, $r_e = (53 \pm 5) \mu\text{m}$; (\blacktriangle) Pt-Rh, $r_e = (71,8 \pm 0,7) \mu\text{m}$;
 (\blacksquare) Pt-Ir, $r_e = (149 \pm 1) \mu\text{m}$.

O valor do coeficiente de difusão obtido é concordante com os valores apresentados na literatura, $(7,3 \pm 0,2) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $(7,30 \pm 0,04) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, para microeletrodo em forma de disco e de tamanho convencional ($r_e = 1 \text{ mm}$),²³ respectivamente. Entretanto, o valor determinado é discrepante quando comparado ao valor de D, $6,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, obtido por Stackelberg.²⁵

De acordo com a literatura²³ os valores de D obtidos para os micro e macroeletrodos são concordantes entre si e, portanto, as diferenças não podem ser atribuídas às diferenças na geometria ou na área dos eletrodos.

Tais discrepâncias devem, possivelmente, estar associadas à problemas de convecção da solução, uma vez que os raios dos microeletrodos empregados, em ambas as situações, estão sujeitos à ação

da convecção natural.²⁶

Um aspecto importante observado para todos os microeletrodos, foi a presença da separação entre os ramos anódico e catódico (histerese) dos voltamogramas obtidos para pequenos valores de v . As Figuras 5-7 apresentam os voltamogramas experimentais, a respectiva curva média e o voltamograma simulado (condição de corrente estacionária) para os eletrodos de Pt ($r_e = 36$ μm), Pt-Rh ($r_e = 71,8$ μm) e Pt-Ir ($r_e = 149$ μm). Comumente, a curva média é empregada como representativa da condição estacionária quando da ocorrência do fenômeno de histerese. Fica evidente a partir das figuras que a curva média não é representativa dessa condição, pelo menos quando se ultrapassa o potencial de meia-altura da onda.¹⁶ O fenômeno da histerese, pelo menos do ponto de vista teórico,²³ não deveria ser observado para as condições de trabalho empregadas, entretanto, se faz presente mesmo para baixos valores de v e tem sido atribuído à corrente de carga da dupla camada elétrica.²³

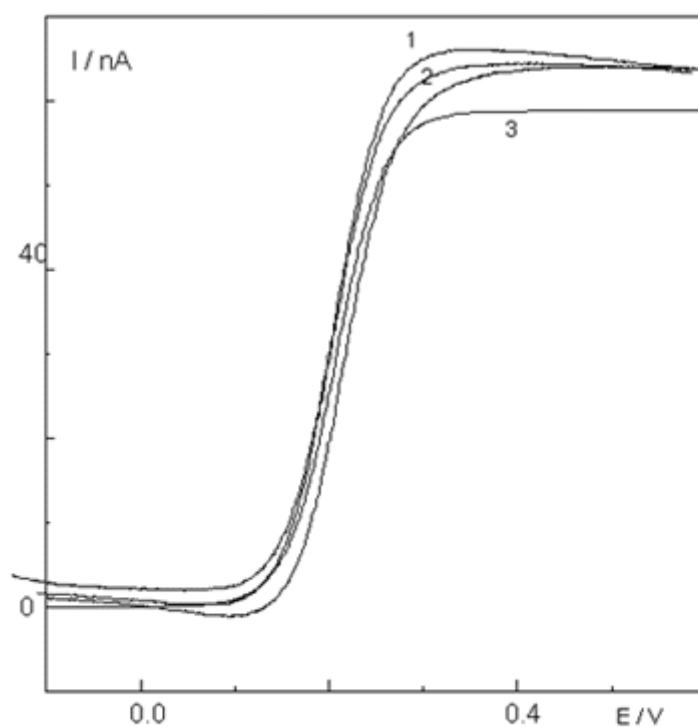


FIGURA 5 - Voltamograma cíclico obtido com o microeletrodo de Pt, $r_e = (36 \pm 3)$ μm . 1) curva experimental; 2) curva média; 3) curva simulada. Solução de KCl $1,00 \text{ molL}^{-1}$ contendo ferrocianeto de potássio $6,00 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. $v = 0,003 \text{ Vs}^{-1}$. $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

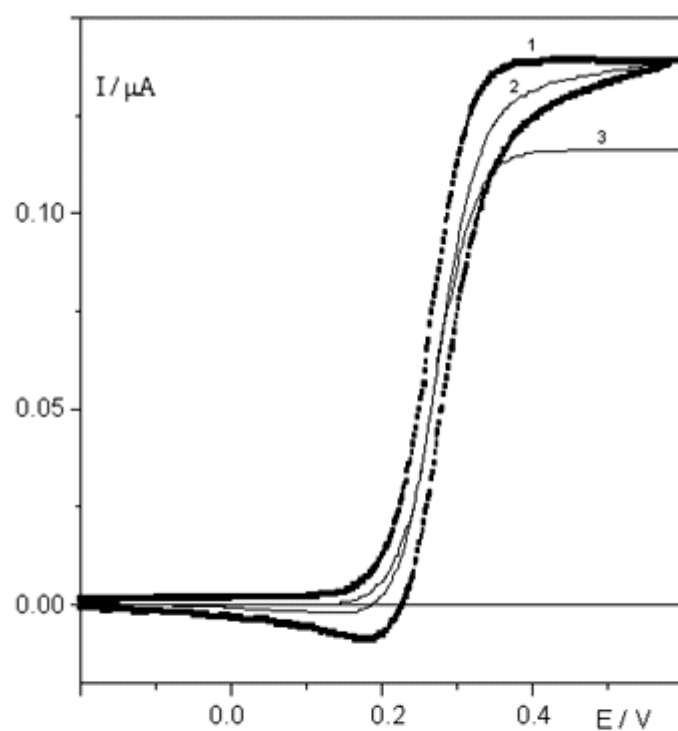


FIGURA 6 - Voltamograma cíclico obtido com o microeletrodo de Pt-Rh, $r_e = (71,8 \pm 0,7) \mu\text{m}$: 1) curva experimental; 2) curva média; 3) curva simulada. Solução de KCl $1,00 \text{ molL}^{-1}$ contendo ferrocianeto de potássio $6,00 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. $v = 0,003 \text{ Vs}^{-1}$. $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

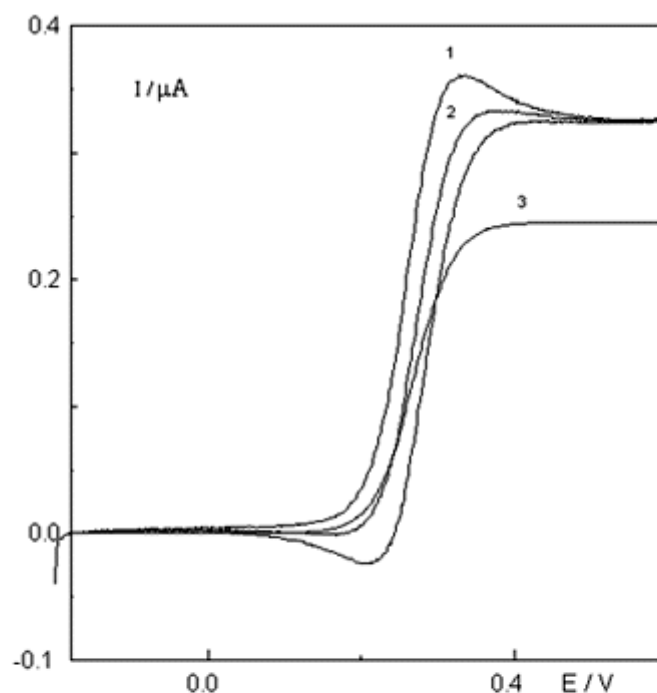


FIGURA 7 - Voltamograma cíclico obtido com o microeletrodo de Pt-Ir, $r_e = (149 \pm 1) \mu\text{m}$: 1) curva experimental; 2) curva média; 3) curva simulada. Solução de KCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, contendo ferrocianeto de potássio $0,006 \text{ mol L}^{-1}$. $V = 0,003 \text{ Vs}^{-1}$. $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Observa-se também que os voltamogramas cíclicos apresentam uma discrepância crescente nas percentagens de separação entre as correntes da curva média e simulada conforme aumenta o raio do microeletrodo. Esta discrepância foi atribuída ao fato da curva média depender da magnitude do parâmetro p . Um aumento neste parâmetro contribui para uma maior separação das curvas. Este fato está efetivamente evidenciado, uma vez que os voltamogramas experimentais foram obtidos a uma mesma velocidade ($0,003 \text{ V s}^{-1}$) para eletrodos com diferentes raios, o que provoca um aumento no fator p (Tabela 5).

Tabela 4 - Velocidade de varredura de potencial máxima, calculada a partir da equação 7, para a obtenção da condição de superposição virtual dos ramos anódico e catódico, e o tempo da varredura de potenciais (assumindo-se um erro de 2% na superposição dos ramos)¹⁶. $E = 1600 \text{ mV}$

Raio do eletrodo/ μm	$V_{(\text{máx.})}/\text{mVs}^{-1}$	tempo/ 10^5s
Pt-Ir (150 ± 1)	0,00049	30
Pt-Rh ($71,8 \pm 0,7$)	0,0020	8,0
Pt (50 ± 3)	0,0050	3,0
Pt (36 ± 1)	0,010	2,0

Tabela 5 - Valores referentes a velocidade de varredura máxima, calculada a partir da equação 8, admitindo-se um erro de 7,5% no valor da corrente difusional (I_d), empregando a curva média como representativa da corrente do estado estacionário (I_{ee}) e a percentagem de separação das correntes I_d e I_{ee} (simulada empregando as equações 29-31 da referência¹⁶)

Raio do eletrodo/ μm	$v^{(\text{máx.})}/$ V/s^{-1}	tempo/ s	$v^{(\text{exp.})}/$ V/s^{-1}	% separação	$p^{(\text{exp.})}$
Pt-Ir (150±1)	0,0002	8000	0,003	28,6	1,95
Pt-Rh (71,8±0,7)	0,001	1600	0,003	23,0	0,939
Pt (53±3)	0,002	800	0,003	17,0	0,654
Pt (36±3)	0,003	530	0,003	6,00	0,471

As condições para a obtenção de voltamogramas virtualmente superpostos (2% de separação entre os ramos anódico e catódico) estão demonstradas na [Tabela 4](#), tendo sido calculadas a partir da equação 7:¹⁶

$$v d^2 \pm 0,0025 \text{ RTD} / nF; \text{ onde } d^2 = 2 a = 2 r_e. \quad (7)$$

Entretanto, como pode ser observado, tais condições são impraticáveis do ponto de vista experimental.

Na [Tabela 5](#) estão apresentadas as condições experimentais para a obtenção de voltamogramas na condição de estado quase-estacionário (7,5% de separação entre a corrente limite do voltamograma experimental e a corrente simulada para o estado estacionário),¹⁶ condição próxima às comumente empregadas em laboratório, calculados a partir da equação 8:

$$v d^2 = \text{RTD}/nF \quad (8)$$

Nesta tabela estão também representadas as velocidades experimentais empregadas para a obtenção dos voltamogramas, a percentagem de separação entre as correntes da curva média e do voltamograma simulado e os valores de $p_{(\text{exp.})}$. Observando-se os dados da [Tabela 5](#), por exemplo, para o eletrodo de Pt, $r_e = 36 \text{ mm}$, verifica-se que, com relação à separação das correntes das curvas média e simulada, os resultados experimentais obtidos com $v = 0,003 \text{ Vs}^{-1}$, estão em concordância com o esperado teoricamente (separação teórica: 7,5%; experimental: 6,0%), demonstrando que não

se está efetivamente trabalhando na condição de estado estacionário.

Por outro lado, para o eletrodo de raio intermediário ($r_e = 53$ mm) verifica-se uma fuga de 17% (% de separação I_d / I_{ce}), enquanto que pelo perfil do respectivo voltamograma cíclico observa-se um comportamento característico de microeletrodo.

A [Tabela 6](#) apresenta os valores de raio determinados por diferentes caminhos: geométrico,¹⁷ a partir da equação 3 e a partir da corrente difusional da curva média. Seguramente os valores dos raios estarão acometidos de erro quando obtidos a partir das correntes limites dos voltamogramas. Verifica-se que os valores dos raios calculados a partir da corrente difusional são superiores aos valores de (r_3), obtidos aplicando a equação 3 e que há uma diferença de 8,3% entre os valores de r_2 e r_4 para o eletrodo de Pt ($r_e = 36 \pm 3$) mm. Desta forma, deve-se efetivamente corrigir os efeitos do desvio da condição estacionária ao se empregar a curva média para a obtenção de parâmetros eletroquímicos, como o coeficiente de difusão, concentração da espécie eletroativa, diâmetro do eletrodo e reversibilidade da reação de eletrodo.¹⁶

Tabela 6 - Raio dos microeletrodos determinados a partir de medidas geométricas (r_g),^{17,18} a partir da corrente de pico para reações eletroquímicas sob controle difusional utilizando ferrocianeto de potássio $6,00 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ (r_3) e a partir da corrente difusional da curva média (i_d)^{17,18}

Eletrodo	$r_g / \mu\text{m}$	$r_3 / \mu\text{m}$	$r_d / \mu\text{m}$
Pt-Ir	151±4	151±1	199
Pt-Ir	150±5	149±1	197
Pt-Rh	73±2	71,8±0,7	93
Pt-Rh	78±3	-	80
Pt	50±2	53±5	70
Pt	38±1	36±3	39

Conclusões

Para os microeletrodos estudados, verificou-se que as condições para alcançar a condição de estado estacionário em função da dimensão desses eletrodos (diâmetro: 60-300 mm), exigem a utilização de velocidades extremamente baixas, as vezes impraticáveis do ponto de vista experimental.

Em nenhum caso do presente trabalho foi possível obter a condição estacionária, apenas a condição quase-estacionária. Há uma discrepância importante entre a curva média dos voltamogramas e a condição de estado estacionário. Esse desvio aumenta com o aumento do raio do microeletrodo, sugerindo um raio de 70 mm como limite para a transição de micro para semi-microeletrodo.

A transição de microeletrodo para semi-microeletrodo reflete uma menor contribuição da difusão radial para a corrente total. Entretanto, é interessante observar que os tratamentos teóricos existentes na literatura, para a geometria de microdisco, se aplica perfeitamente em todo o intervalo de

diâmetro dos eletrodos utilizados neste trabalho.

Muitos resultados apresentados na literatura, obtidos considerando a curva média como representativa da condição estacionária, necessitam ser revistos pois, a fuga desta condição resulta em erros consideráveis nos valores do coeficiente de difusão, raio do eletrodo e nas condições de reversibilidade dos processos eletroquímicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp, FUNDUNESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

FERTONANI, F. L., BENEDETTI, A. V. Microelectrodes: II. Electrochemical characterization. *Ecl. Quím. (São Paulo)*. v.22, p.171-190, 1997.

ABSTRACT: The electrochemical behavior for pure platinum microelectrode and its alloys (Pt-Ir (20%, m/m); Pt-Rh (10%, m/m)) microelectrodes were studied in aqueous solution containing $6.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 1 mol L^{-1} KCl. The electrodes were prepared as flat microdisc with $r_e = 30$ to 150 mm . The true steady state condition was not obtained for any of the microelectrodes used. The near-steady state equations were used in all experiments and the average curve represents the steady state current up to the first half part of the I/E curve for microelectrodes with $r_e = 70 \text{ mm}$, which represents a kind of transition dimension from microelectrode to semi-microelectrode. In spite of these observations, the mathematical equations normally used to evaluate the linear and radial diffusion contribution to the total current of a cyclic voltammogram showed a good agreement with experimental results for all microelectrodes used in this work.

KEY-WORDS: Microelectrodes; cyclic voltammetry; near-steady state condition.

Referências bibliográficas

- 1 WOJCIECHOWSKI, M., BALCERZAK, J. *Anal. Chim. Acta*, v.249, p.433, 1991. [[Links](#)]
- 2 GUNASINGHAM, H., DALANGIN, R. R. *Anal. Chim. Acta*, v.246, p.309, 1991. [[Links](#)]
- 3 PING, J. X., JIN, W. R. *Anal. Chim. Acta*, v.264, p.213, 1992. [[Links](#)]
- 4 DANIELE, S., MAZZOCCHIN, G. A. *Anal. Chim. Acta* v.273, p.3, 1993. [[Links](#)]
- 5 DELPOZO, J. A., COSTAGARCIA, A., TUNONBLANCO, P. *Anal. Chim. Acta*, v.289, p.169, 1994. [[Links](#)]
- 6 BALDO, M. A., DANIELE, S., CORBETTA, M., MAZZOCCHIN, G. A. *Electroanal.*, v.7, p.980, 1995. [[Links](#)]
- 7 BUSTIN, D., MESAROS, S., RIEVAJ, M., TOMCIK, P. *Electroanal.*, v.7, p.329,

1995. [[Links](#)]
- 8 DOS SANTOS, M. M. C., GONÇALVES, M. L. S. *Electrochim. Acta*, v.37, p.1413, 1992. [[Links](#)]
- 9 AWADA, M., STROJEKAUD, J., SWAIN, G. M. *J. Electrochem. Soc.*, v.142, L42, 1995. [[Links](#)]
- 10 CORREIA, A. N., MACHADO, S. A. S., AVACA, L. A. *J. Braz. Chem.Soc.*, v.5, p.173, 1994. [[Links](#)]
- 11 GOLAS, J., DRICKAMER, H. G., FAULKNER, L. R. *Acta Chimica Hungarica*, v.129, p.497, 1992. [[Links](#)]
- 12 MONTENEGRO, M. I. Applications of Microelectrodes in Kinetics. In: COMPTON, R. G., HANCOCK, G. (Ed.), *Research in Chemical Kinetics*. Elsevier: The Netherlands, 1994. v.2. [[Links](#)]
- 13 BOND, A. M. *Analyst*, v.119, R1, 1994. [[Links](#)]
- 14 AOKI, K. *Electroanalysis*, v.5, p.627, 1993. [[Links](#)]
- 15 SMITH, C. P., WHITE, H. S. *Anal. Chem.*, v.65, p.3343, 1993. [[Links](#)]
- 16 ZISKI, C. G., COLYER, C. L., MYLAND, J. C., BOND, A. M., OLDHAN, K. B. *Electroanal. Chem.*, v.263, p.1, 1989. [[Links](#)]
- 17 FERTONANI, F. L. *Preparo e caracterização de eletrodos de filme de mercúrio com substratos de platina, platina-rádio e platina-irídio*. Araraquara, 1996. 256p. Tese (Doutoramento) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista. [[Links](#)]
- 18 FERTONANI, F. L., BENEDETTI, A. V. *Eclética Química*, 1997. (Submetido para publicação). [[Links](#)]
- 19 HHERMANN, C. C., PERRAULT, G. G., PILA, A. A. *Anal. Chem.*, v.40, p.1173, 1986. [[Links](#)]
- 20 GARREAU, D., SAVEANT, J. M., BINH, S. K. *J. Electroanal. Chem.*, v.89, p.427, 1987. [[Links](#)]
- 21 KISSINGER, P. T. , HEINEMAN W. R. *J. Chem. Educ.* v.60, p.702, 1983. [[Links](#)]
- 22 KISSINGER, P.T., HEINEMAN, W. R. *Laboratory Technigues in Electroanalytical Chemistry*, New York: Marcel Dekker, 1984. [[Links](#)]
- 23 AOKI, K., AKIMOTO, A., TOKUDA, K., MATSUDA, H., OSTERYOUNG, J. *J. Electroanal. Chem.*, v.171, p.19, 1984. [[Links](#)]
- 24 RUGGIERO, M. A. G., LOPES, V. L. R. *Cálculo Numérico: Aspecto Teóricos e Computacionais*, McGraw-Hill , 1988. [[Links](#)]
- 25 STACKELBERG, C. Z. *Elektrochem.*, v.57, p.342, 1953. [[Links](#)]
- 26 GAO, X. *Anal. Chem.*, v.67, p.1541, 1995. [[Links](#)]

Recebido em 12.3.1997.

Aceito em 2.4.1997.

* Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil.

** Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil.