



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba-MG



DÉBORA CRISTINA PEREZ MODENEZ

**AVALIAÇÃO DA ÁREA DO ELETRODO DE TRABALHO POR
MEIO DA EQUAÇÃO DE RANDLES-SEVCIK: CONSIDERAÇÕES
A PARTIR DE DIFERENTES SONDAS REDOX, DIÂMETROS E
MATERIAIS DE ELETRODOS**

ITUIUTABA

2023

DÉBORA CRISTINA PEREZ MODENEZ

**AVALIAÇÃO DA ÁREA DO ELETRODO DE TRABALHO POR
MEIO DA EQUAÇÃO DE RANDLES-SEVCIK: CONSIDERAÇÕES
A PARTIR DE DIFERENTES SONDAS REDOX, DIÂMETROS E
MATERIAIS DE ELETRODOS**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à
Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso
de Graduação em Química: Bacharelado Integral do
Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da
Universidade Federal de Uberlândia.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz dos Santos

ITUIUTABA

2023

DÉBORA CRISTINA PEREZ MODENEZ

**AVALIAÇÃO DA ÁREA DO ELETRODO DE TRABALHO POR
MEIO DA EQUAÇÃO DE RANDLES-SEVCIK: CONSIDERAÇÕES
A PARTIR DE DIFERENTES SONDAS REDOX, DIÂMETROS E
MATERIAIS DE ELETRODOS**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado Integral do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

DATA DA APROVAÇÃO

COMISSÃO AVALIADORA:

Dr. Luiz André Juvencio Silva

MSc. Allyson Leandro Rodrigues dos Santos

Prof. Dr. André Luiz dos Santos (Orientador)

DEDICATÓRIA

À minha família pelo apoio e incentivo durante toda a graduação, e aos meus amigos que tornaram essa jornada mais leve.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conduzir a encontro com pessoas que me fortaleceram durante a minha graduação, e por me dar forças para continuar e não desistir do meu sonho.

À minha mãe, Danuza, que é a minha inspiração como mulher, e que não permitiu que eu desistisse do meu sonho. Agradeço a ela por todo amor, incentivo, amizade e apoio. Obrigada por me apoiar em cada decisão, e por me ensinar tanto. Nunca se esqueça que sou muito grata por ser minha mãe, e que vou ser uma filha que vai retribuir todo o seu esforço. Te amo mãe.

A meu pai, Marcelo, que é um homem íntegro, de bom coração e batalhador. Agradeço a ele por me sustentar financeiramente durante a minha graduação. Obrigada por acreditar em mim e apoiar o meu sonho, e por me ensinar tanto. Sou grata por ser meu pai, e irei retribuir por todos os anos de apoio a este sonho. Te amo pai.

Aos meus tios, Meyre e Antonio, por me incentivarem a ir atrás de uma boa educação, e por todo amor e carinho. Obrigada por cuidarem de mim como se fosse sua filha, eu amos vocês!

À minha amiga, Dayane, que tantas vezes me acalmou durante crises de choro, por todo amor, carinho, preocupação e cuidado. Obrigada por tornar a graduação mais leve, e por sempre me fazer feliz.

À minha amiga, Leticia, que tantas vezes foi o abraço e sorriso de uma irmã em minha vida. Obrigada por todo cuidado de sempre, por me ensinar a ser uma pessoa melhor, por me incentivar, por não deixar eu desistir com as dificuldades, e por tornar essa jornada mais leve.

A meu amigo, Giovanne, que sempre apoiou as minhas loucuras e esteve comigo em momentos difíceis, por todo amor, carinho, preocupação e cuidado. Você é o irmão mais velho que eu não tive. Obrigada por tornar a minha jornada mais leve.

Aos meus orientadores, André e Regina, pela oportunidade ofertada, pela paciência e cuidado, por compartilhar seus conhecimentos, por serem um ponto-chave para meu crescimento profissional. Que Deus possa retribuí-los. Obrigada por tudo!

Aos meus amigos do CT-Infra III, por todo auxílio ofertado, no laboratório, ou na vida, por fazerem com que os dias no laboratório ficassem mais alegres.

Ao ICENP/UFU pela infraestrutura concedida para a realização deste trabalho.

À FAPEMIG (APQ-01316-22) e ao CNPq pelo financiamento às pesquisas desenvolvidas pelo GPMEL e pela bolsa de Iniciação Científica concedida durante a pesquisa.

A todos que de alguma forma fizeram e fazem parte desta trajetória deixo aqui o meu muito obrigada!

EPÍGRAFE

“A verdadeira motivação vem de realização, desenvolvimento pessoal, satisfação no trabalho e reconhecimento.”

Frederick Herzberg

RESUMO

A área do eletrodo de trabalho é um parâmetro muito importante em eletroquímica e eletroanálise, uma vez que afeta diretamente a intensidade das correntes obtidas. Geralmente, a área eletroquimicamente ativa do eletrodo de trabalho é muito maior do que a área geométrica, principalmente para eletrodos quimicamente modificados com materiais nanoestruturados ou porosos. Assim, diversos métodos têm sido propostos para a determinação da área eletroquimicamente ativa usando diferentes abordagens. Um método controverso é a utilização da técnica de voltametria cíclica em conjunto com uma sonda redox e o emprego da equação de Randles-Sevcik. Enquanto alguns pesquisadores afirmam que este método fornece uma estimativa da área eletroquimicamente ativa, outros dizem que apenas a área geométrica pode ser obtida por esta abordagem. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi utilizar este método para avaliar a área de diferentes eletrodos de trabalho visando averiguar se as áreas obtidas realmente estão mais próximas da área geométrica do eletrodo de trabalho. Para isso, foram utilizados eletrodos de platina (Pt) de diferentes diâmetros e eletrodos de diferentes materiais: carbono vítreo, ouro (Au) e impresso de carbono. Duas sondas redox sendo o ferrocianeto de potássio ($[Fe(CN)_6]^{4-}$) e Cloreto de Hexaminrutênio (III) ($[Ru(NH_3)_6]^{3+}$) foram utilizadas e diferentes concentrações de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (2,0 e 10,0 mmol L⁻¹) foram avaliadas. Estudou-se também duas concentrações da solução de KCl (0,1 e 1,0 mol L⁻¹) como eletrólito de suporte. Os resultados obtidos demonstraram que a área encontrada por este método está mais próxima da área geométrica do eletrodo de trabalho, do que da área eletroquimicamente ativa, uma vez que as razões obtidas entre a área calculada e a geométrica foram sempre menores ou iguais a 1,0. As áreas calculadas para eletrodos de Pt com diâmetros menores do que 3,0 mm foram sistematicamente menores do que a área geométrica empregando-se tanto $[Fe(CN)_6]^{4-}$ quanto $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ como sondas redox. Para o eletrodo de Pt com diâmetro de 3,0 mm, a área calculada foi estatisticamente equivalente à geométrica quando uma solução 10,0 mmol L⁻¹ de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ em 1,0 mol L⁻¹ de KCl foi utilizada. Para os eletrodos de Pt com menores diâmetros, as áreas calculadas foram sempre menores do que a geométrica independentemente da concentração da sonda redox e do eletrólito de suporte. O mesmo comportamento foi observado para os eletrodos de Au e de GCE, ambos com 3 mm de diâmetro. Assim, verifica-se que, a concentração do eletrólito de suporte, a concentração da sonda redox e o diâmetro do eletrodo de trabalho influenciam diretamente na área encontrada neste

trabalho. Contudo, para eletrodos de Pt com diâmetro acima de 3,0 mm, verifica-se que a voltametria cíclica fornece valores de área mais coerentes, utilizando-se maiores concentrações da sonda redox e do eletrólito de suporte.

ABSTRACT

The electrode area is a crucial parameter in electrochemistry and electroanalysis as it directly affects the intensity of the obtained currents. Typically, the electrochemically active area of the working electrode is much larger than its geometric area, mainly for electrodes chemically modified with nanostructured or porous materials. Thus, several methods have been proposed to determine the electrochemically active area using different approaches. A controversial method involves the use of cyclic voltammetry with a redox probe and the application of the Randles-Sevcik equation. While some researchers claim that this method provides an estimate of the electrochemically active area, others argue that only the geometric area can be obtained through this approach. In this context, the objective of this study was to employ this method to evaluate the area of different working electrodes, aiming to investigate whether the obtained areas truly reflect the geometric area of the working electrode. To accomplish this, platinum (Pt) electrodes with varying diameters and electrodes composed of varied materials, including glassy carbon, gold (Au), and carbon screen-printed electrodes, were employed. Two redox probes, Potassium Ferrocyanide ($[Fe(CN)_6]^{4-}$) and Hexaminruthenium (III) Chloride ($[Ru(NH_3)_6]^{3+}$), were used, and different concentrations of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (2.0 and 10.0 mmol L⁻¹) were evaluated. Additionally, two concentrations of KCl solution (0.1 and 1.0 mol L⁻¹) were studied as the supporting electrolyte. The obtained results demonstrated that the area determined using this method reflects the geometric area of the working electrode rather than the electrochemically active area, as the calculated-to-geometric area ratios were always less than or equal to 1.0. The calculated areas for Pt electrodes with diameters smaller than 3.0 mm were consistently smaller than the geometric area, regardless of whether $[Fe(CN)_6]^{4-}$ or $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ was used as the redox probe. For the Pt electrode with a diameter of 3.0 mm, the calculated area was statistically equivalent to the geometric area when a 10 mmol L⁻¹ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ solution in 1.0 mol L⁻¹ KCl was employed. For the Pt electrodes with smaller diameters, the calculated areas remained smaller than the geometric area, regardless of the concentration of the redox probe and supporting electrolyte. The same behavior was observed for Au and GCE electrodes, both with a diameter of 3 mm. Thus, it appears that the concentration of the support electrolyte, the concentration of the redox probe and the diameter of the working electrode directly influence the area found in this work. However, for Pt electrodes with a diameter greater

than 3.0 mm, it is verified that cyclic voltammetry provides more coherent area values, using higher concentrations of the redox probe and the supporting electrolyte.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** Aplicação do potencial para a voltametria cíclica: A) Varredura linear; B) Varredura do tipo “staircase”; C) Voltamograma obtido para um sistema reversível. .. 18
- Figura 2.** Representação esquemática da área da superfície do eletrodo, da área da seção transversal da camada de difusão e do fluxo da sonda redox..... 21
- Figura 3.** Representação esquemática do arranjo experimental utilizado nos experimentos de voltametria cíclica. A célula eletroquímica utilizada contém três eletrodos sendo o eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE) e o contra eletrodo (CE)..... 23
- Figura 4. A-C)** Voltamogramas cíclicos registrados com eletrodos de trabalho de platina em KCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de 2,0 mmol L⁻¹ FeCN₆⁴⁻ em diferentes velocidades de varredura. A) $\Phi = 0,5$ mm. B) $\Phi = 2,0$ mm e C) $\Phi = 3,0$ mm. (—) 10; (—) 20; (—) 50; (—) 100; (—) 125; (—) 150; (—) 200; (—) 250 e (—) 300 mV s⁻¹. D) Gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$. (■) $\Phi = 0,5$ mm. (●) $\Phi = 2,0$ mm. (▲) $\Phi = 3,0$ mm. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5. A-C)** Voltamogramas cíclicos registrados com eletrodos de trabalho de platina em KCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de 2,0 mmol L⁻¹ de [Ru(NH₃)₆]³⁺, em diferentes velocidades de varredura. A) $\Phi = 0,5$ mm. B) $\Phi = 2,0$ mm e C) $\Phi = 3,0$ mm. (—) 10; (—) 20; (—) 50; (—) 100; (—) 125; (—) 150; (—) 200; (—) 250 e (—) 300 mV s⁻¹. D) Gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$. (■) $\Phi = 0,5$ mm. (●) $\Phi = 2,0$ mm. (▲) $\Phi = 3,0$ mm. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6. A-C)** Voltamogramas cíclicos registrados com eletrodos de trabalho de platina em KCl 1,0 mol L⁻¹ na presença de 10 mmol L⁻¹ de FeCN₆⁴⁻, em diferentes velocidades de varredura. A) $\Phi = 0,5$ mm. B) $\Phi = 2,0$ mm e C) $\Phi = 3,0$ mm. (—) 10; (—) 20; (—) 50; (—) 100; (—) 125; (—) 150; (—) 200; (—) 250 e (—) 300 mV s⁻¹. D) Gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$. (■) $\Phi = 0,5$ mm. (●) $\Phi = 2,0$ mm. (▲) $\Phi = 3,0$ mm..... 31
- Figura 7. A)** Voltamogramas cíclicos registrados com um eletrodo impresso de carbono ($\Phi = 4,0$ mm) em KCl 1,0 mol L⁻¹ na presença de 10 mmol L⁻¹ de FeCN₆⁴⁻, em diferentes velocidades de varredura. (—) 10; (—) 20; (—) 50; (—) 100; (—) 125; (—) 150; (—) 200; (—) 250 e (—) 300 mV s⁻¹. B) Gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$ 34
- Figura 8.** Voltamogramas cíclicos registrados em KCl 1,0 mol L⁻¹ na presença de 10 mmol L⁻¹ de FeCN₆⁴⁻, em diferentes velocidades de varredura. (—) 10; (—) 20; (—) 50; (—) 100; (—) 125; (—) 150; (—) 200; (—) 250 e (—) 300 mV s⁻¹. A) Eletrodo de carbono vítreo ($\Phi = 3,0$ mm) B) Eletrodo de Au ($\Phi = 3,0$ mm). Gráficos de i_p vs. $v^{1/2}$ para os eletrodos de carbono vítreo (C) e de Au (D). 35

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Valores obtidos da separação de pico para eletrodos de Pt de diferentes diâmetros a 50 mV s^{-1} e 300 mV s^{-1} , com seus respectivos desvios padrão.....**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 2.** Parâmetros obtidos no ajuste linear dos gráficos de i_p vs $v^{1/2}$ para eletrodos de Pt de diferentes diâmetros utilizando $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $FeCN_6^{4-}$ como sonda redox e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl como eletrólito de suporte.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 3.** Áreas dos eletrodos de Pt calculadas por voltametria cíclica usando $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $FeCN_6^{4-}$ como sonda redox e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl como eletrólito de suporte. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.** Parâmetros obtidos no ajuste linear dos gráficos de i_p vs $v^{1/2}$ para eletrodos de Pt de diferentes diâmetros utilizando $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ como sonda redox e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl como eletrólito de suporte.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.** Áreas dos eletrodos de Pt calculadas por voltametria cíclica usando $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ como sonda redox e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl como eletrólito de suporte.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 6.** Valores obtidos da separação de pico para eletrodos de Pt de diferentes diâmetros a 50 mV s^{-1} e 300 mV s^{-1} , com seus respectivos desvios padrão..... 32
- Tabela 7.** Parâmetros obtidos no ajuste linear dos gráficos de i_p vs $v^{1/2}$ para eletrodos de Pt de diferentes diâmetros utilizando $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $FeCN_6^{4-}$ como sonda redox e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl como eletrólito de suporte. 32
- Tabela 8.** Áreas dos eletrodos de Pt calculadas por voltametria cíclica usando $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $FeCN_6^{4-}$ como sonda redox e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl como eletrólito de suporte..... 33
- Tabela 9.** Valores obtidos da separação de pico para eletrodos de ouro e carbono vítreo de diâmetro de $3,0 \text{ mm}$ 35
- Tabela 10.** Parâmetros obtidos no ajuste linear dos gráficos de i_p vs $v^{1/2}$ para os eletrodos de carbono vítreo e de Au utilizando $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $FeCN_6^{4-}$ como sonda redox e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl como eletrólito de suporte. 36
- Tabela 11.** Áreas de diferentes eletrodos calculadas por voltametria cíclica usando $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $Fe(CN)_6^{4-}$ como sonda redox e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl como eletrólito de suporte. 36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$[Fe(CN)_6]^{4-}$	Ferrocianeto de Potássio
$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$	Cloreto de Hexaminrutênio (III)
$A_{nominal}$	Área fornecida pelo fabricante ou medida manualmente
A_{real}	Área eletroquimicamente ativa
Au	Ouro
GCE	Eletrodo de Carbono Vítreo
Pt	Platina

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Técnicas Eletroanalíticas	16
1.1.1. Técnicas Voltamétricas	16
1.1.2. Voltametria Cíclica	17
1.2. Sondas redox para avaliação da área do eletrodo de trabalho	18
2. OBJETIVO	21
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1. Reagentes e Soluções	22
3.2. Instrumentação	22
3.3. Procedimento para a determinação das áreas dos eletrodos	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1. Eletrodos de Pt	24
4.1.1. Primeiro Estudo – Eletrodos de platina com diferentes diâmetros	24
4.1.2. Segundo Estudo – Eletrodos de platina com diferentes diâmetros	28
4.1.3. Terceiro Estudo – Eletrodos de platina com diferentes diâmetros	31
4.2. Eletrodos de carbono vítreo, Au e impresso de carbono	33
5. CONCLUSÕES	36
6. REFERÊNCIAS	37

1. INTRODUÇÃO

1.1. Técnicas Eletroanalíticas

A eletroanalítica é uma subárea da química analítica que é definida como um conjunto de métodos analíticos quantitativos com fundamentos em propriedades elétricas específicas de um analito em solução. Estas técnicas eletroanalíticas utilizam alguns parâmetros para a execução das medidas, como: potencial, corrente e carga, onde todos estão referentes a concentração do analito na solução (SKOOG et al., 2014).

Através das técnicas eletroanalíticas obtemos informações que caracterizam e descrevem eletroquimicamente o sistema, tais técnicas fornecem limites de detecção consideravelmente baixos (SKOOG et al., 2014). Dentre as informações fornecidas, temos a velocidade de transporte de massa (PACHECO et al., 2013a); a estequiometria (MOREIRA et al., 2014), constantes de equilíbrio, entre outros. Além das informações obtidas, uma das vantagens dos métodos eletroanalíticos quando comparados às outras técnicas analíticas empregadas corretamente em comparação as técnicas cromatográficas e espectrométricas. As técnicas também utilizam pequenos volumes de solução, sendo consideradas práticas “verdes” de análise, pois a quantidade gasta de reagentes é reduzida, levando a uma diminuição da quantidade de resíduos gerados (SKOOG et al., 2014).

As técnicas eletroanalíticas são baseadas nos fenômenos que ocorrem na fina camada de solução adjacente à superfície do eletrodo. As técnicas voltamétricas, são largamente utilizadas para quantificação de compostos em baixos níveis de concentração, pois apresenta elevada sensibilidade. As técnicas voltamétricas se subdividem em diferentes modalidades, dependendo da forma como a perturbação de potencial é aplicada (SKOOG et al., 2014).

1.1.1. Técnicas Voltamétricas

As técnicas voltamétricas fornecem informações quantitativas sobre um analito em solução por meio da medida de corrente em função do potencial aplicado sobre certas condições que possibilitaram a polarização do eletrodo de trabalho. Para estudos que são indispensáveis mecanismos de transferência de elétrons, processos de adsorção em superfícies variadas, e estudos que envolvem a oxidação e redução de espécies em meios variados, a voltametria é largamente aplicada. (SKOOG et al., 2014).

As técnicas voltamétricas são uma alternativa viável para muitas aplicações em química analítica, como controle de qualidade de produtos alimentícios e farmacêuticos, estudos ambientais entre outros. Suas vantagens decorrem principalmente de sua alta sensibilidade, baixo custo de equipamentos e operação, mas há resistência dos analistas para um uso mais aprofundado, devido a sua teoria básica ser considerada um pouco complicada e abrangente. (PACHECO et al., 2013).

A voltametria é uma técnica eletroquímica que por meio de uma espécie química obtemos informações qualitativas e quantitativas, a partir do gráfico de curvas corrente-potencial (ALEIXO, 2018). Na voltametria, a perturbação é imposta na forma de potencial (E) aplicado e a propriedade medida é a corrente resultante (i), ou seja, $i = f(E)$ (PACHECO et al., 2013a).

Dentre as técnicas voltamétricas, as técnicas de pulso, como a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada são as mais vantajosas, pois são capazes de discriminar eficientemente as correntes faradaicas, que estão relacionadas à concentração do analito, das correntes capacitivas. Consequentemente, a detectabilidade e sensibilidade destas técnicas são bastante elevadas. A voltametria cíclica, por sua vez, não apresenta um desempenho analítico tão elevado quanto às técnicas de pulso, porém, fornece informações importantes sobre a reação eletroquímica estudada, sendo normalmente a primeira técnica utilizada para avaliar o comportamento eletroquímico de um analito ou espécie eletroativa de interesse. (ELGRISHI et al., 2018)

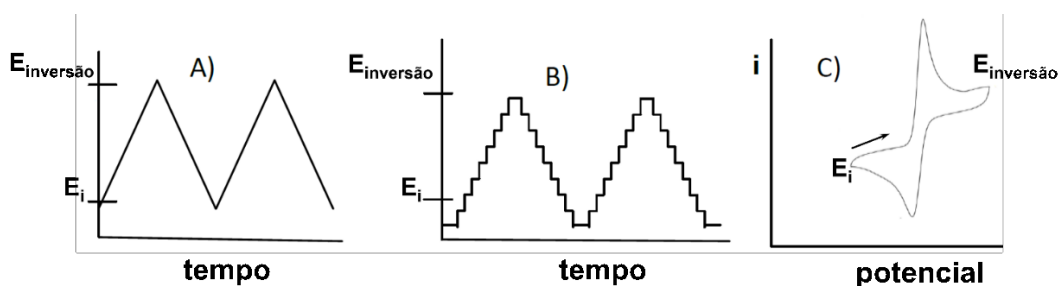
1.1.2. Voltametria Cíclica

Conforme mencionado anteriormente, a voltametria cíclica é uma técnica importante para a obtenção de informações qualitativas acerca de processos eletroquímicos envolvendo espécies eletroativas dissolvidas ou imobilizadas na superfície do eletrodo de trabalho. A voltametria cíclica é capaz de fornecer rapidamente informações sobre a termodinâmica dos processos redox, a cinética de reações heterogêneas de transporte de elétrons e reações químicas acopladas às transferências eletrônicas, além de permitir o estudo de processos de adsorção (PACHECO et al., 2013a).

Na voltametria cíclica, o potencial é variado linearmente, à uma velocidade fixa, partindo-se um valor inicial (E_i), no qual não ocorra nenhum processo redox com a espécie estudada. Ao atingir o potencial de inversão ($E_{\text{inversão}}$), o sentido da varredura é invertido e, normalmente, o potencial retorna a seu valor inicial, completando o ciclo voltamétrico. A espécie estudada deve ser eletroativa, isto é, deve ser oxidada ou reduzida

no intervalo de potenciais contido entre o potencial inicial e o de inversão. A Figura 1A, representa o programa de potencial em um instrumento analógico, o qual permite uma variação realmente linear do potencial com o tempo. Na Figura 1B, é representado o programa de potencial em um instrumento digital (os mais comuns atualmente), no qual o potencial é variado em “pequenos degraus”, o que faz que a voltametria cíclica efetuada em instrumentos digitais seja muitas vezes chamada de voltametria cíclica “staircase”. A Figura 1C mostra a resposta voltamétrica esperada para uma espécie cujos processos redox sejam reversíveis. A resposta é obtida na forma de um gráfico de corrente em função do potencial aplicado, sendo este gráfico denominado de voltamograma cíclico. Processos redox reversíveis são caracterizados pela rápida transferência eletrônica entre a espécie eletroativa e a superfície do eletrodo. Conseqüentemente, tanto a oxidação quanto a redução da espécie eletroativa são visualizadas na escala de tempo de experimento, originando dois picos voltamétricos, um anódico e outro catódico.

Figura 1. Aplicação do potencial para a voltametria cíclica: A) Varredura linear; B) Varredura do tipo “staircase”; C) Voltamograma obtido para um sistema reversível.



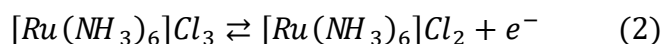
Fonte: Adaptado de PACHECO et al., 2013.

1.2. Sondas redox para avaliação da área do eletrodo de trabalho

A área do eletrodo de trabalho é um parâmetro crucial para o desempenho dos sensores voltamétricos, uma vez que influencia diretamente a intensidade da corrente obtida. Uma maior área do eletrodo de trabalho aumenta a superfície de contato entre o eletrodo e a solução aumentando a taxa das transferências eletrônicas e resultando em correntes mais intensas. Portanto, o aumento da área do eletrodo de trabalho aumenta a sensibilidade do sensor. Embora nem sempre este aumento de sensibilidade se traduza em melhora na detectabilidade, a área do eletrodo de trabalho é um parâmetro muito

importante para o desempenho final do sensor. Por esta razão, diversos métodos para a avaliação da área de eletrodos de trabalho têm sido discutidos na literatura (CHEN et al., 2011; TRASATTI; PETRII, 1991).

Um método amplamente empregado para se determinar a área de um eletrodo de trabalho é a utilização de uma sonda redox em conjunto com a voltametria cíclica. Uma sonda redox é uma espécie química solúvel no eletrólito de suporte cujas reações redox sejam reversíveis, monoeletrônicas e independentes de interações específicas com a superfície do eletrodo (COMPTON; BANKS, 2007). Entre as sondas redox mais comumente utilizadas estão os íons $[Fe(CN)_6]^{4-}$ e $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, cujas transições redox são representadas pelas semirreações 1 e 2.



Assumindo que o transporte de massa da sonda redox para a superfície do eletrodo ocorra exclusivamente por um regime de difusão planar semi-infinita, a corrente de pico é obtida pela equação de Randles-Sevcik (Equação 1).

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{1/2} AD^{1/2} Cv^{1/2} \quad (3)$$

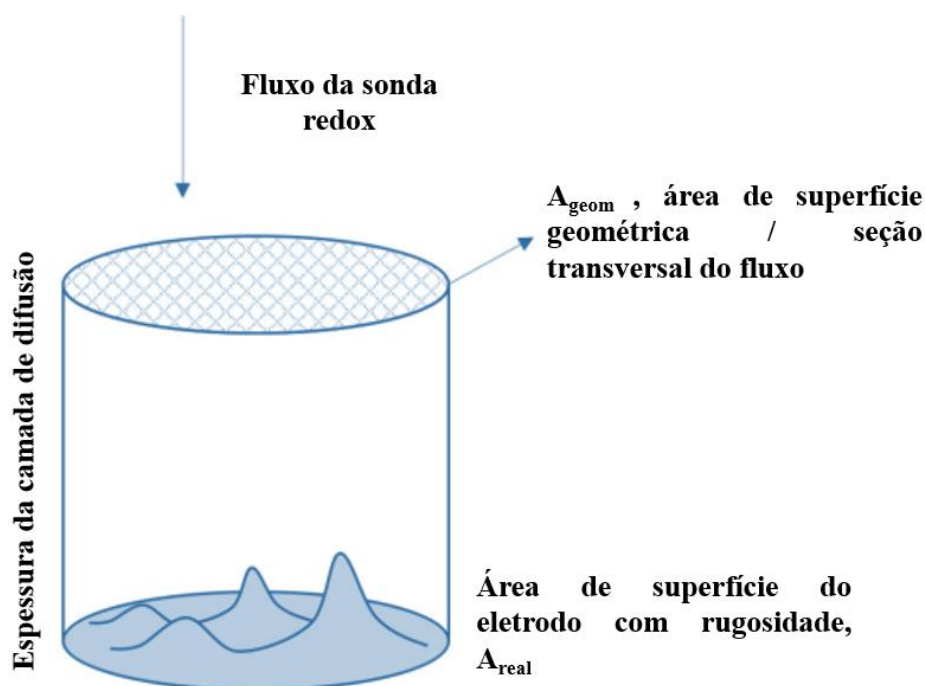
Sendo i_p a corrente de pico em Ampère (A), n o número de elétrons transferidos na reação redox, A a área do eletrodo em cm^2 , D o coeficiente de difusão da sonda redox em $cm^2 s^{-1}$, C a concentração da sonda redox em $mol cm^{-3}$ e v é a velocidade de varredura de potencial em $V s^{-1}$. (BARD; FALKNER, 2001).

Assim, a equação de Randles-Sevcik fornece um método simples para a obtenção da área do eletrodo de trabalho, que pode ser obtida pelo coeficiente angular de um gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$. No entanto, há controvérsias na literatura a respeito do significado físico da área obtida pela equação de Randles-Sevcik. Enquanto alguns autores afirmam que esta área é a área eletroquimicamente ativa e até mesmo recomendam o uso da voltametria cíclica e da equação de Randles-Sevcik para a determinação da área “real” de eletrodos impressos (FERRARI et al., 2018), outros autores afirmam categoricamente que isso é um erro e que este método não é capaz de avaliar superfícies rugosas ou

nanoestruturadas e que, portanto, é incapaz de fornecer a área eletroquimicamente ativa (COELHO; LUIZ; MACHADO, 2021).

Como discutido por alguns autores (PAIXÃO, 2020; TRASATTI; PETRII, 1991), quando a reação de transferência eletrônica está totalmente limitada pelo transporte de massa da espécie eletroativa, a corrente é dada pelo produto entre o fluxo da sonda redox em direção à superfície do eletrodo e a área da seção transversal do plano que limita a espessura da camada de difusão (Figura 2). Este plano, por sua vez, está mais próxima da área geométrica (A_{geo}) do eletrodo de trabalho e não da área eletroquimicamente ativa (A_{real}). Considerando a escala de tempo típica de um experimento de voltametria cíclica, a espessura da camada de difusão será da ordem de 100 μm (PAIXÃO, 2020; TRASATTI; PETRII, 1991), de modo que apenas rugosidades desta mesma magnitude seriam detectadas pela equação de Randles-Sevcik. A Figura 2 ilustra uma situação na qual o eletrodo de trabalho apresenta rugosidades em uma escala muito menor do que a extensão da camada de difusão. Nestas condições, esta rugosidade não seria detectada e a área determinada utilizando-se a equação de Randles-Sevcik seria muito mais próxima, ou até mesmo menor que a área geométrica do que a área eletroquimicamente ativa. Portanto, a equação de Randles-Sevcik não seria capaz de fornecer a área eletroquimicamente ativa de eletrodos de trabalho que sejam porosos ou que possuam rugosidades em escala nanométrica, (TRASATTI; PETRII, 1991), sendo muito mais apropriada para fornecer uma estimativa da área eletroquimicamente ativa de eletrodos cuja superfície seja relativamente lisa.

Figura 2. Representação esquemática da área da superfície do eletrodo, da área da seção transversal da camada de difusão e do fluxo da sonda redox.



Fonte: Adaptado de (PAIXÃO, 2020).

Dessa forma, observa-se que a determinação da área do eletrodo de trabalho por meio da voltametria cíclica e do emprego de uma sonda redox requer uma análise minuciosa dos resultados obtidos e um conhecimento aprofundado da morfologia do eletrodo. É importante ressaltar que este método não permite generalizações simplistas, como a afirmação de que sempre fornecerá a área geométrica (A_{geo}) ou a real (A_{real}), pois a área encontrada poderá refletir tanto uma quanto a outra, dependendo da morfologia, da rugosidade da superfície e do tamanho do eletrodo. Rugosidades ou porosidades em escala nanométrica não são detectadas pelo uso de uma sonda redox e da equação de Randles-Sevcik, portanto, para eletrodos nanoestruturados, este método fornecerá uma estimativa mais próxima da área geométrica. Portanto, é fundamental considerar cuidadosamente esses aspectos ao interpretar os resultados obtidos.

2. OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é utilizar a voltametria cíclica em conjunto com uma sonda redox e a equação de Randles-Sevcik para avaliar a área de eletrodos de trabalho

com superfícies planas e baixa rugosidade. Pretende-se verificar se, nessas condições, as áreas obtidas realmente estão mais próximas da área geométrica do eletrodo de trabalho. Os objetivos específicos incluem o estudo de eletrodos de diferentes materiais e com diferentes diâmetros, bem como diferentes sondas redox em diferentes concentrações. Com isso, busca-se estabelecer os limites experimentais nos quais esta metodologia fornecerá valores de área consistentes com a área geométrica do eletrodo de trabalho.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica e foram utilizados sem qualquer etapa de purificação. As soluções de eletrólitos de suporte foram preparadas com água ultrapura (ASTM tipo I, resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), obtida via um ultrapurificador da marca Megapurity®.

Soluções aquosas de cloreto de potássio (Vetec®, Rio de Janeiro, Brasil) nas concentrações 0,1 e 1,0 mol L⁻¹ foram utilizadas como eletrólito de suporte para os estudos voltamétricos. Os reagentes ferrocianeto de potássio (ECIBRA®, São Paulo, Brasil) e cloreto de hexaminrutênio (III) (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA) foram utilizados como sondas redox.

3.2. Instrumentação

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo μ Autolab tipo III, com conexão a um microcomputador e gerenciado pelo software NOVA versão 2.1.6. Para agitação das soluções, entre as medidas, foi utilizado um agitador magnético da marca Velp® Científica e uma barra magnética. O controle de velocidade de rotação foi executado mantendo-se o controlador do equipamento sempre na mesma posição. Apesar de não ser possível determinar a velocidade de rotação, o controlador do equipamento permaneceu sempre na mesma posição em todos os experimentos. Como eletrodo auxiliar, utilizou-se um fio de Pt enrolado em espiral e como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl/KCl_{saturado}.

3.3. Procedimento para a determinação das áreas dos eletrodos

Antes dos estudos voltamétricos, os eletrodos de trabalho foram polidos com movimentações em forma de infinito (∞) utilizando uma suspensão de alumina (Teclago, Vargem Grande Paulista, Brasil) com diâmetro de partícula de 0,5 μm dispersa em um tecido fixado sobre uma superfície lisa de cerâmica. Após cada polimento, o eletrodo foi lavado com água ultrapura em abundância. Os eletrodos de trabalho utilizados foram sempre na forma de discos, sendo utilizados diferentes materiais: Pt com diferentes diâmetros (0,5; 2,0 e 3,0 mm), de Au ($\Phi = 3$ mm), carbono vítreo ($\Phi = 3$ mm) e um eletrodo impresso de carbono ($\Phi = 4$ mm). Os eletrodos de Pt ($\Phi = 3$ mm), de Au e de carbono vítreo foram eletrodos comerciais da marca Metrohm (Herisau, Suíça). O eletrodo impresso de carbono também foi um modelo comercial da marca Metrohm/Dropsens (Herisau, Suíça). O eletrodo de Pt com 0,5 mm de diâmetro foi construído a partir de um fio de Pt (Heraeus Vectra, São Paulo, Brasil) fixado em uma ponteira de micropipeta amarela (até 200 μL) com resina epóxi. O eletrodo de Pt com 2,0 mm de diâmetro foi confeccionado a partir de um tarugo de Pt (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA), embutido em um corpo de PTFE.

Os íons $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ e $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ foram utilizados como sondas redox nos experimentos voltamétricos, os quais foram conduzidos em uma célula eletroquímica convencional contendo 5 mL de solução. A Figura 3 apresenta uma representação esquemática do arranjo experimental utilizado nos estudos voltamétricos.

Figura 3. Representação esquemática do arranjo experimental utilizado nos experimentos de voltametria cíclica. A célula eletroquímica utilizada contém três eletrodos sendo o eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE) e o contra eletrodo (CE).



Fonte: Autor.

A área dos eletrodos foi determinada a partir do coeficiente angular dos gráficos de i_p vs. $v^{1/2}$, os quais foram construídos a partir de voltamogramas cíclicos registrados em diferentes velocidades de varredura no intervalo de 10 a 300 mV s^{-1} . Os valores de i_p utilizados foram sempre os da varredura direta, ou seja, para os experimentos utilizando sonda redox ferrocianeto será a corrente de pico anódica e para a sonda redox cloreto de hexaminrutênio (III) será a corrente de pico catódica. Os experimentos foram sempre realizados em triplicata e a superfície do eletrodo foi polida entre a obtenção de cada gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$. Assim, os valores do coeficiente angular referem-se sempre a valores médios obtidos com superfícies recém polidas.

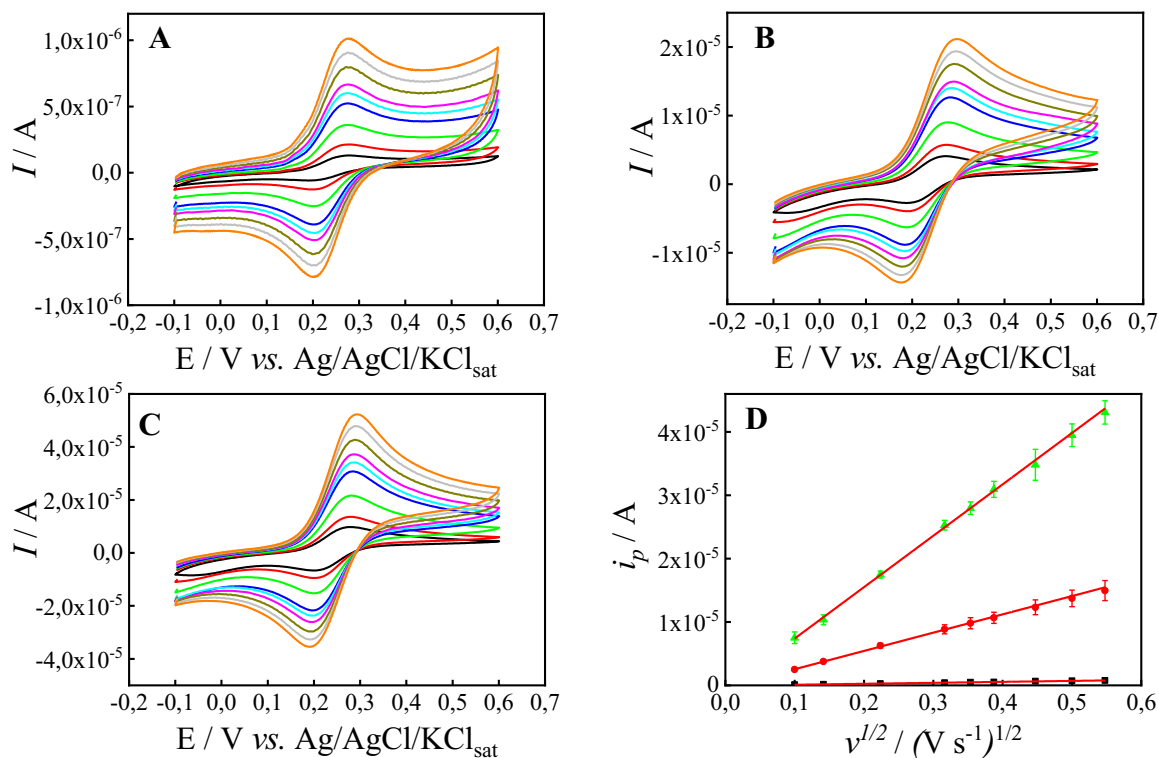
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Eletrodos de Pt

4.1.1. Primeiro Estudo – Eletrodos de platina com diferentes diâmetros

Os estudos iniciais envolveram a determinação da área de eletrodos de Pt de diferentes diâmetros usando o íon $[Fe(CN)_6]^{4-}$ como sonda redox. O coeficiente de difusão utilizado para este íon foi $6,50 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), sendo este valor obtido da literatura (ZOSKI, 2007). Inicialmente, os experimentos voltamétricos foram realizados usando $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte e $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do íon $[Fe(CN)_6]^{4-}$. A Figura 4 apresenta os voltamogramas cíclicos registrados em diferentes velocidades de varredura para cada um dos eletrodos de Pt juntamente com os respectivos gráficos de i_p vs. $v^{1/2}$.

Figura 4. A-C) Voltamogramas cíclicos registrados com eletrodos de trabalho de platina em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $2,0 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em diferentes velocidades de varredura. A) $\Phi = 0,5 \text{ mm}$. B) $\Phi = 2,0 \text{ mm}$ e C) $\Phi = 3,0 \text{ mm}$. (—) 10; (—) 20; (—) 50; (—) 100; (—) 125; (—) 150; (—) 200; (—) 250 e (—) 300 mV s^{-1} . D) Gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$. (■) $\Phi = 0,5 \text{ mm}$. (●) $\Phi = 2,0 \text{ mm}$. (▲) $\Phi = 3,0 \text{ mm}$.



Os voltamogramas cíclicos mostrados nas Figuras 4A-C apresentaram um perfil consistente com o esperado para um sistema redox reversível, condição imprescindível para a utilização da equação de Randles-Sevcik (BARD; FALKNER, 2001; FERRARI et al., 2018).

Tabela 1. Valores obtidos da separação de pico para eletrodos de Pt de diferentes diâmetros a 50 mV s^{-1} e 300 mV s^{-1} , com seus respectivos desvios padrão.

ΔE_p	$\Phi = 0,5 \text{ mm}$	$\Phi = 2,0 \text{ mm}$	$\Phi = 3,0 \text{ mm}$	RSD
50 mV s^{-1}	61 mV	80 mV	85 mV	Inferior a 5%
300 mV s^{-1}	78 mV	95 mV	92 mV	Inferior a 5%

Os valores de ΔE_p encontrados na Tabela 1 são relativamente próximos ao esperado para transferências monoelétrônicas reversíveis que é de 60 mV (BARD;

FALKNER, 2001; SKOOG et al., 2014) e são concordantes com os valores relatados na literatura para eletrodos de trabalho de Pt (COELHO; LUIZ; MACHADO, 2021; F. PAIOLA et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2020) e de grafite pirolítica (BANKS; COMPTON, 2005), os quais variam entre 66 e 98 mV. Portanto, constata-se que, nas condições experimentais adotadas, as transferências eletrônicas da sonda redox são essencialmente reversíveis, permitindo que a equação de Randles-Sevcik seja aplicada.

A Figura 4D mostra os gráficos de i_p vs $v^{1/2}$ para os três eletrodos avaliados, os pontos apresentados correspondem ao valor médio de três medidas obtidas após o polimento do eletrodo e as barras de erro são os desvio padrão. O valor máximo de RSD obtido para i_p foi de 12,6 %, indicando que foi obtida uma repetitividade satisfatória mesmo efetuando-se as medidas com superfícies obtidas após diferentes polimentos. Os parâmetros dos ajustes lineares para os três eletrodos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 2. Parâmetros obtidos no ajuste linear dos gráficos de i_p vs $v^{1/2}$ para eletrodos de Pt de diferentes diâmetros utilizando 2,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]⁴⁻ como sonda redox e 0,1 mol L⁻¹ de KCl como eletrólito de suporte.

Parâmetro	$\Phi = 0,5$ mm	$\Phi = 2,0$ mm	$\Phi = 3,0$ mm
Intercepto / A	$(-5,3 \pm 0,8) \times 10^{-8}$	$(-3,4 \pm 0,7) \times 10^{-7}$	$(-7,1 \pm 0,3) \times 10^{-7}$
Coefficiente angular / A V ⁻¹ s	$(1,52 \pm 0,02) \times 10^{-6}$	$(2,89 \pm 0,04) \times 10^{-5}$	$(8,11 \pm 0,09) \times 10^{-5}$
R ²	0,99803	0,99809	0,99897

A Tabela 1 mostra que para os três eletrodos avaliados os valores de intercepto obtidos foram baixos, em média, cerca de duas ordens de magnitude abaixo dos coeficientes angulares, indicando que são valores próximos a zero, intercepto previsto pela equação de Randles-Sevcik (Equação 1). Verifica-se que os coeficientes angulares aumentam com o aumento da área do eletrodo, conforme previsto pela equação de Randles-Sevcik. Os coeficientes angulares obtidos a partir da Figura 4D foram utilizados para calcular as áreas dos eletrodos de trabalho e os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Áreas dos eletrodos de Pt calculadas por voltametria cíclica usando 2,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]⁴⁻ como sonda redox e 0,1 mol L⁻¹ de KCl como eletrólito de suporte.

$\Phi_{\text{nominal}} / \text{mm}$	$A_{\text{nominal}} / \text{cm}^2$	$A_{\text{calculada}} / \text{cm}^2$	sd / cm^2	RSD / %	$A_{\text{calculada}} / A_{\text{nominal}}^*$
0,5	0,00196	0,001104	0,000008	0,8	0,562 ± 0,004
2,0	0,0314	0,020	0,003	13,1	0,64 ± 0,08
3,0	0,0707	0,058	0,005	8,6	0,82 ± 0,07

n = 3. *Valor médio ± desvio padrão

A Tabela 3, mostra que existe uma relação direta entre a área geométrica nominal dos eletrodos e a área calculada pela equação de Randles-Sevcik e que a precisão destes resultados foi satisfatória. Consta-se que as áreas encontradas correspondem a uma fração da área geométrica (entre 56 e 82 %). A razão entre a área calculada e a área geométrica aproxima-se de 1, conforme o diâmetro do eletrodo aumenta. Este resultado pode ser explicado considerando que a equação de Randles-Sevcik é válida quando o transporte de massa é dominado pela difusão planar e a literatura tem mostrado que esta situação é atingida para eletrodos com diâmetro de aproximadamente 4 mm (FERRARI et al., 2018; NGAMCHUEA et al., 2014). Em eletrodos com menores diâmetros, a contribuição da difusão radial poderia ser significativa, levando a uma situação na qual a equação de Randles-Sevcik não possa ser aplicada o que, por sua vez, poderia levar a valores inconsistentes de área.

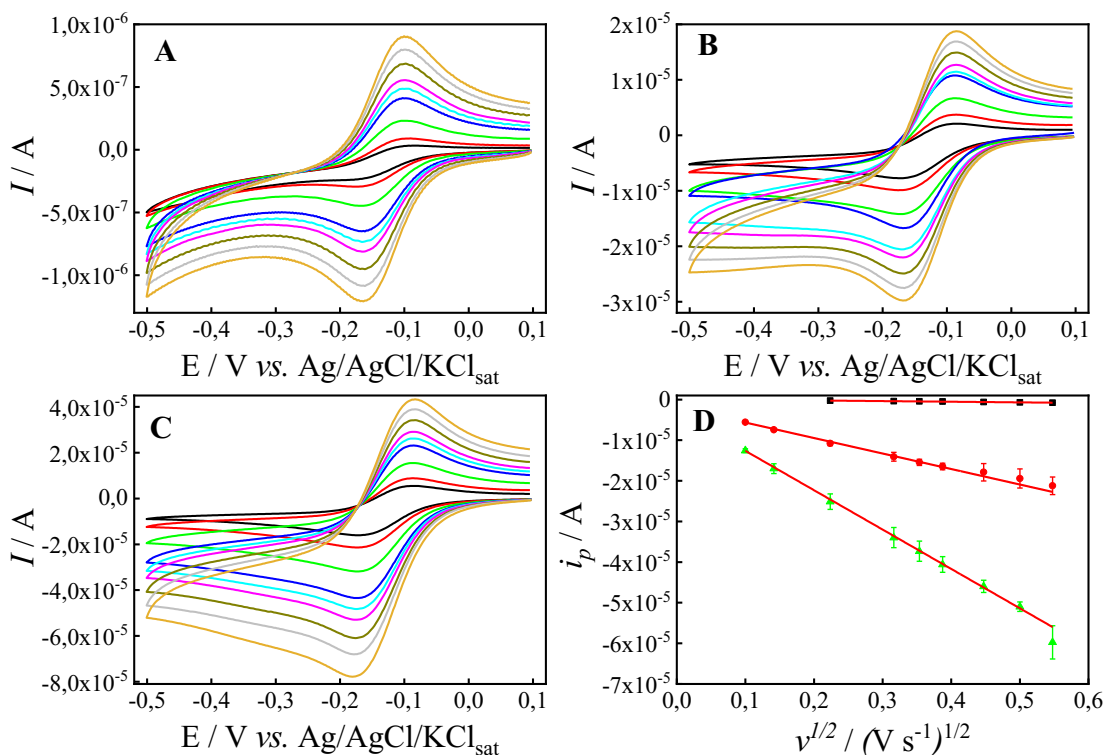
As áreas encontradas nas condições experimentais adotadas neste trabalho estão mais próximas da área geométrica e que qualquer eventual rugosidade em escala atômica não está sendo detectada. Esperava-se, porém, que as razões entre a área geométrica e a área real fossem mais próximas à unidade. Uma possível explicação para estas razões consideravelmente menores do que 1,0 pode ser a sonda redox utilizada. Segundo alguns autores, a oxidação do íon [Fe(CN)₆]⁴⁻ não é um processo redox que segue uma cinética puramente de esfera externa (XIONG et al., 2011). Transferências eletrônicas de esfera externa são aquelas que ocorrem rapidamente e sem interações diretas entre a espécie eletroativa e a superfície do eletrodo, ou seja, o elétron é transferido por efeito túnel através de uma monocamada de solvente adjacente à superfície do eletrodo sem o contato direto entre a superfície eletródica e a espécie eletroativa (FERRARI et al., 2018). Idealmente, apenas espécies eletroativas com transferências eletrônicas de esfera externa poderiam ser utilizadas como sondas redox para a avaliação da área do eletrodo de

trabalho pela equação de Randles-Sevcik. Assim, a sonda redox utilizada poderia ser a responsável pelos baixos valores de área encontrados.

4.1.2. Segundo Estudo – Eletrodos de platina com diferentes diâmetros

O segundo estudo envolve a determinação da área de eletrodos de Pt de diferentes diâmetros usando o íon $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ como sonda redox, já que o íon $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ é reconhecidamente uma espécie eletroativa cujas transições eletrônicas são de esfera externa (FERRARI et al., 2018; XIONG et al., 2011) e que, portanto, seria uma sonda redox mais efetiva do que o íon $[Fe(CN)_6]^{4-}$ para a avaliação da área do eletrodo de trabalho utilizando a equação de Randles-Sevcik. Portanto, o coeficiente de difusão utilizado para este íon foi $6,50 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), sendo estes valores obtidos da literatura (ZOSKI, 2007). Inicialmente, os experimentos voltamétricos foram realizados usando KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte e $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do íon $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$. A Figura 5 apresenta os voltamogramas cíclicos registrados em diferentes velocidades de varredura para cada um dos eletrodos de Pt juntamente com os respectivos gráficos de i_p vs. $v^{1/2}$.

Figura 5. A-C) Voltamogramas cíclicos registrados com eletrodos de trabalho de platina em KCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de 2,0 mmol L⁻¹ de [Ru(NH₃)₆]³⁺, em diferentes velocidades de varredura. A) $\Phi = 0,5$ mm. B) $\Phi = 2,0$ mm e C) $\Phi = 3,0$ mm. (—) 10; (—) 20; (—) 50; (—) 100; (—) 125; (—) 150; (—) 200; (—) 250 e (—) 300 mV s⁻¹. D) Gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$. (■) $\Phi = 0,5$ mm. (●) $\Phi = 2,0$ mm. (▲) $\Phi = 3,0$ mm.



Assim como para o íon [Fe(CN)₆]⁴⁻, um comportamento essencialmente reversível foi observado para o íon [Ru(NH₃)₆]³⁺, com um valor máximo de $\Delta E_p = 97$ mV obtido para o eletrodo de diâmetro de 3,0 mm a 300 mV s⁻¹. A precisão obtida também foi satisfatória, com valores de RSD sempre menores a 5 % para ΔE_p e a 9 % para i_p . A exceção foi o eletrodo de 0,5 mm, para o qual os valores de i_p obtidos a 10 e 20 mV s⁻¹ apresentaram elevada dispersão, sendo que o valor médio não se estava alinhado aos demais, portanto, estes pontos foram excluídos da curva apresentada na Figura 5D. Os parâmetros obtidos nos ajustes lineares das curvas apresentadas na Figura 5D são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros obtidos no ajuste linear dos gráficos de i_p vs $v^{1/2}$ para eletrodos de Pt de diferentes diâmetros utilizando 2,0 mmol L⁻¹ de $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ como sonda redox e 0,1 mol L⁻¹ de KCl como eletrólito de suporte.

Parâmetro	$\Phi = 0,5$ mm	$\Phi = 2,0$ mm	$\Phi = 3,0$ mm
Intercepto / A	$(10 \pm 1) \times 10^{-8}$	$(-1,8 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	$(-2,9 \pm 0,2) \times 10^{-6}$
Coefficiente angular / A V ⁻¹ s	$(1,57 \pm 0,03) \times 10^{-6}$	$(-3,81 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	$(-9,7 \pm 0,1) \times 10^{-5}$
R ²	0,99757	0,99454	0,99910

Conforme mostra a Tabela 4, linearidades satisfatórias e baixos interceptos foram obtidos para os três eletrodos avaliados. O módulo do coeficiente angular foi utilizado em conjunto com a equação de Randles-Sevcik para o cálculo das áreas dos eletrodos de trabalho (Tabela 5). O coeficiente de difusão utilizado para o íon $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ em KCl 0,1 mol L⁻¹ foi $8,43 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ (WANG; LIMON-PETERSEN; COMPTON, 2011).

Tabela 5. Áreas dos eletrodos de Pt calculadas por voltametria cíclica usando 2,0 mmol L⁻¹ de $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ como sonda redox e 0,1 mol L⁻¹ de KCl como eletrólito de suporte.

$\Phi_{\text{nominal}} / \text{mm}$	$A_{\text{nominal}} / \text{cm}^2$	$A_{\text{calculada}} / \text{cm}^2$	sd / cm ²	RSD / %	$A_{\text{calculada}}/A_{\text{nominal}}^*$
0,5	0,00196	0,00103	0,000105	10	$0,52 \pm 0,05$
2,0	0,0314	0,02638	0,00235	8,9	$0,84 \pm 0,07$
3,0	0,0707	0,06245	0,00122	1,9	$0,88 \pm 0,02$

n = 3. *Valor médio \pm desvio padrão

A Tabela 5 mostra que a troca da sonda redox aumentou consideravelmente a razão entre a área calculada e a nominal para o eletrodo de 2,0 mm de diâmetro. Para os eletrodos de 0,5 e 3 mm de diâmetro, as médias das razões entre as áreas calculada e nominal, são estatisticamente equivalentes, comparando com os valores da Tabela 3 considerando 95 % de grau de confiança, pois os valores de t calculados foram, respectivamente: 1,45 e 1,43. O valor crítico de t com 95 % de grau de confiança e 5 graus de liberdade é de 2,78 (SKOOG et al., 2014). Dessa forma, considerando o elevado custo desta sonda redox e a modesta melhora nos valores calculados de área, não foram encontradas vantagens que justifiquem seu uso para a determinação da área de eletrodos de Pt.

4.1.3. Terceiro Estudo – Eletrodos de platina com diferentes diâmetros

Considerando os resultados obtidos com o íon $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, optou-se por retomar o uso do íon $[Fe(CN)_6]^{4-}$ como sonda redox, aumentando sua concentração de 2,0 para 10 mmol L⁻¹. A concentração da sonda redox foi aumentada visando obter correntes de pico mais altas e, com isso, aumentar a exatidão com a qual os valores de i_p são medidos. Assim, a diminuição das incertezas associadas à determinação de i_p poderia fornecer valores de área mais confiáveis e mais próximos à área geométrica. A concentração da solução de KCl também foi aumentada de 0,1 para 1,0 mol L⁻¹, aumentando-se, portanto, a razão entre a concentração de eletrólito de suporte e da sonda redox de 50 para 100. Essa medida visa diminuir a resistência ôhmica da solução, garantindo, portanto, que as transferências eletrônicas sejam limitadas apenas por transporte de massa. O coeficiente de difusão utilizado para este íon foi $6,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (em KCl 1,0 mol L⁻¹), sendo estes valores obtidos da literatura (ZOSKI, 2007). A Figura 6 apresenta os resultados voltamétricos obtidos nesta terceira condição.

Figura 6. A-C) Voltamogramas cíclicos registrados com eletrodos de trabalho de platina em KCl 1,0 mol L⁻¹ na presença de 10 mmol L⁻¹ de $[Fe(CN)_6]^{4-}$, em diferentes velocidades de varredura. A) $\Phi = 0,5 \text{ mm}$. B) $\Phi = 2,0 \text{ mm}$ e C) $\Phi = 3,0 \text{ mm}$. (—) 10; (—) 20; (—) 50; (—) 100; (—) 125; (—) 150; (—) 200; (—) 250 e (—) 300 mV s⁻¹. D) Gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$. (■) $\Phi = 0,5 \text{ mm}$. (●) $\Phi = 2,0 \text{ mm}$. (▲) $\Phi = 3,0 \text{ mm}$.

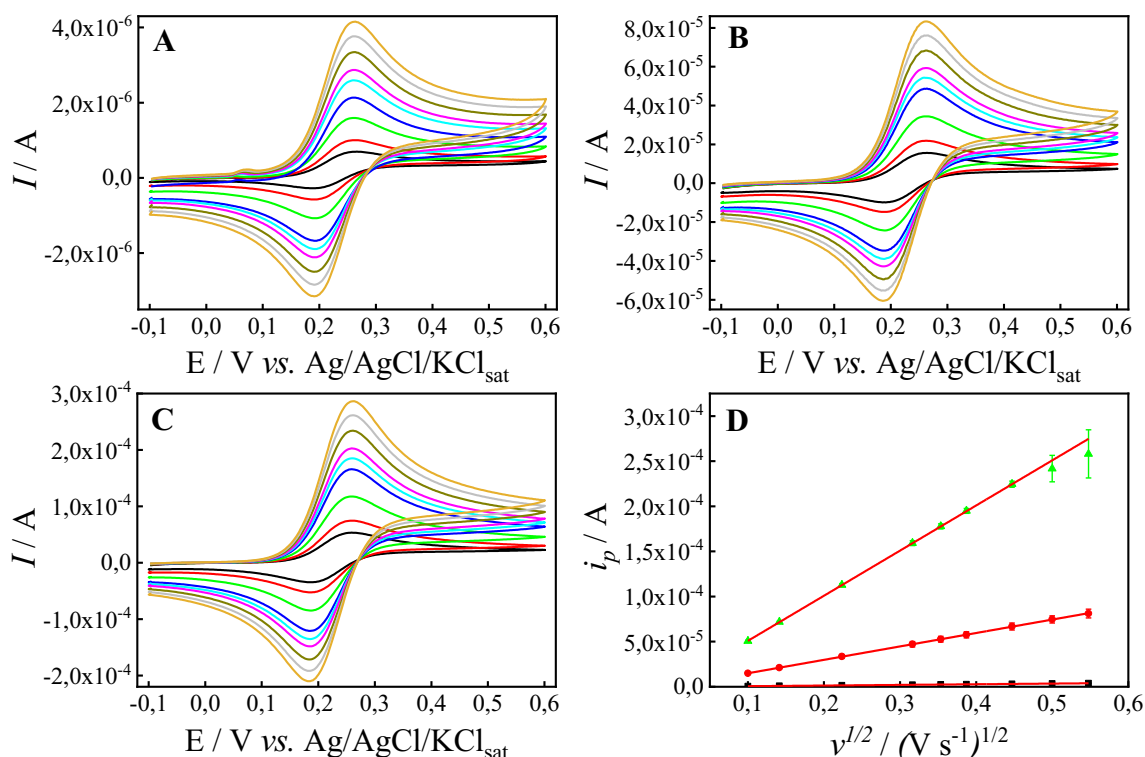


Tabela 6. Valores obtidos da separação de pico para eletrodos de Pt de diferentes diâmetros a 50 mV s^{-1} e 300 mV s^{-1} , com seus respectivos desvios padrão.

ΔE_p	$\Phi = 0,5 \text{ mm}$	$\Phi = 2,0 \text{ mm}$	$\Phi = 3,0 \text{ mm}$	RSD
50 m Vs^{-1}	58 mV	69 mV	73 mV	Inferior a 5%
300 m Vs^{-1}	68 mV	73 mV	78 mV	Inferior a 5%

Constatou-se na Tabela 6 que o aumento das concentrações de eletrólito de suporte e da sonda redox diminuiu consideravelmente os valores de ΔE_p . A diminuição de ΔE_p pode ser atribuída principalmente à maior condutividade da solução devido ao aumento da concentração de eletrólito de suporte e, em menor grau, a melhor definição dos picos voltamétricos obtidos na maior concentração da sonda redox, o que torna a determinação dos valores de i_p e E_p mais exatas. Os parâmetros do ajuste linear para os gráficos de i_p vs $v^{1/2}$ obtidos nesta nova condição são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros obtidos no ajuste linear dos gráficos de i_p vs $v^{1/2}$ para eletrodos de Pt de diferentes diâmetros utilizando 10 mmol L^{-1} de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ como sonda redox e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl como eletrólito de suporte.

Parâmetro	$\Phi = 0,5 \text{ mm}$	$\Phi = 2,0 \text{ mm}$	$\Phi = 3,0 \text{ mm}$
Intercepto / A	$(7 \pm 3) \times 10^{-8}$	$(1,0 \pm 0,6) \times 10^{-7}$	$(9 \pm 4) \times 10^{-7}$
Coefficiente angular / $\text{A V}^{-1} \text{ s}$	$(7,20 \pm 0,09) \times 10^{-6}$	$(1,487 \pm 0,003) \times 10^{-4}$	$(5,00 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
R^2	0,99863	0,99997	0,99910

A Tabela 7 mostra que para os eletrodos de 2,0 e de 3,0 mm de diâmetro os valores de R^2 foram consideravelmente melhores do que os obtidos para $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Tabela 1). Além disso, verificou-se que os interceptos obtidos para estes eletrodos foram aproximadamente três ordens de grandeza menores do que os coeficientes angulares. Assim, constata-se que nestas condições experimentais, o sistema se aproxima mais do comportamento esperado para um sistema reversível e que, portanto, a equação de Randles-Sevcik é obedecida mais rigorosamente. Os valores de área encontrados nesta nova condição experimental são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Áreas dos eletrodos de Pt calculadas por voltametria cíclica usando 10,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]⁴⁻ como sonda redox e 1,0 mol L⁻¹ de KCl como eletrólito de suporte.

$\Phi_{\text{nominal}} / \text{mm}$	$A_{\text{nominal}} / \text{cm}^2$	$A_{\text{calculada}} / \text{cm}^2$	sd / cm^2	RSD /%	$A_{\text{calculada}}/A_{\text{nominal}}^*$
0,5	0,00196	0,001072	0,00004	4,1	0,55 ± 0,02
2,0	0,0314	0,022	0,001	5,4	0,70 ± 0,04
3,0	0,0707	0,074	0,001	1,7	1,05 ± 0,03

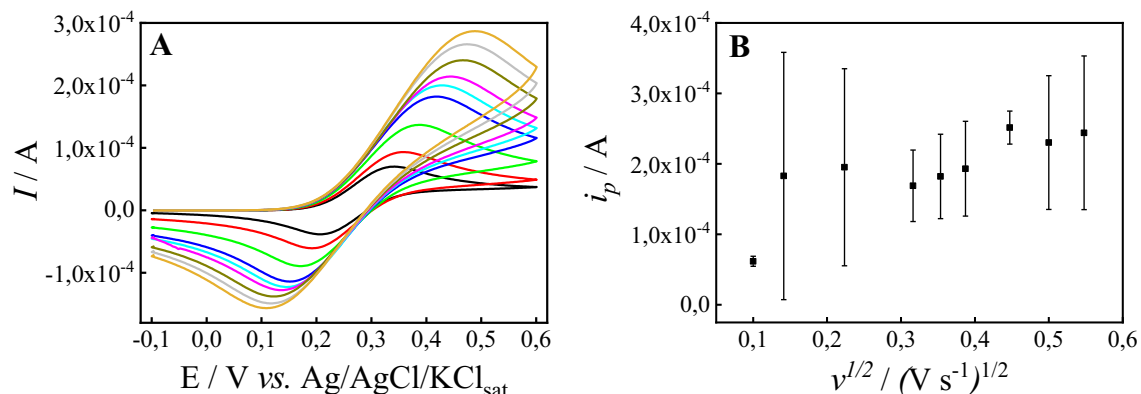
n = 3. *Valor médio ± desvio padrão

A Tabela 8 mostra que não houve qualquer melhora na razão entre a área calculada e a área geométrica para os eletrodos de diâmetro de 0,5 e 2,0 mm nestas novas condições experimentais. Assim, esses resultados sugerem que a equação de Randles-Sevcik não seja plenamente aplicável para estes eletrodos de menor diâmetro, o que é concordante com estudos da literatura que afirmam que um regime de difusão completamente planar é obtido apenas para eletrodos de diâmetro de aproximadamente 4 mm (NGAMCHUEA et al., 2014). Por outro lado, para o eletrodo de 3 mm de diâmetro, a razão entre a área calculada e a geométrica foi estatisticamente equivalente à unidade com 95 % de grau de confiança. Portanto, este resultado indica que, para eletrodos de Pt, a equação de Randles-Sevcik pode ser utilizada para calcular a área geométrica para eletrodos com diâmetro de, no mínimo, 3,0 mm e utilizando-se maiores concentrações da sonda redox e do eletrólito de suporte.

4.2. Eletrodos de carbono vítreo, Au e impresso de carbono

Visando verificar se as observações feitas para os eletrodos de Pt são válidas para outros materiais, foram realizados experimentos utilizando-se outros eletrodos de trabalho. Os eletrodos de trabalho selecionados tinham diâmetro de, no mínimo, 3,0 mm e as concentrações do [Fe(CN)₆]⁴⁻ e de KCl foram mantidas em 10 mmol L⁻¹ e 1,0 mol L⁻¹, respectivamente. Desta forma, foram mantidas as condições que forneceram os melhores resultados para o eletrodo de Pt de 3,0 mm. Os resultados obtidos com o eletrodo impresso de carbono são mostrados na Figura 7. Nestes experimentos, apenas o eletrodo de trabalho do dispositivo foi utilizado, como eletrodo de trabalho e de referência contiouse a utilizar, respectivamente, um fio de Pt enrolado em espiral e um eletrodo de Ag/AgCl/KCl_{saturado}.

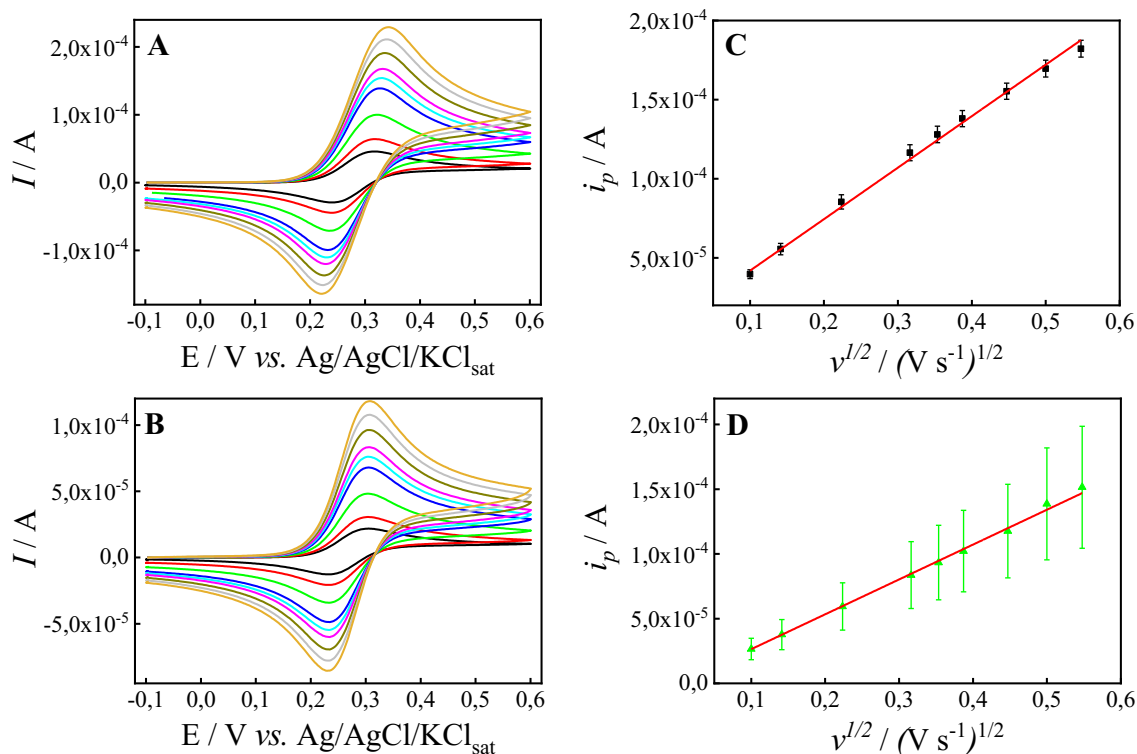
Figura 7. A) Voltamogramas cíclicos registrados com um eletrodo impresso de carbono ($\Phi = 4,0$ mm) em KCl $1,0$ mol L^{-1} na presença de 10 mmol L^{-1} de $[Fe(CN)_6]^{4-}$, em diferentes velocidades de varredura. (—) 10; (—) 20; (—) 50; (—) 100; (—) 125; (—) 150; (—) 200; (—) 250 e (—) 300 $mV s^{-1}$. B) Gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$.



Como mostrado na Figura 7A, os eletrodos impressos de carbono não forneceram um perfil voltamétrico consistente com o esperado para uma transferência eletrônica reversível totalmente controlada por transporte de massa. Foi obtido um valor de ΔE_p de 217 mV a 50 $mV s^{-1}$, valor consideravelmente maior do que o esperado para uma transferência eletrônica reversível. Segundo a literatura, maiores ΔE_p são obtidos para eletrodos impressos devido a presença do aglutinante da tinta condutora. O aglutinante é um isolante elétrico e, portanto, impõe uma limitação cinética à transferência eletrônica que se manifesta na forma de um aumento de ΔE_p (CAMARGO et al., 2021, 2022). Além de fornecer um perfil voltamétrico incompatível com o esperado para um processo redox reversível, verificou-se uma dispersão muito grande nos valores de corrente (Figura 7B). Os pontos na Figura 7B correspondem à média obtida com três eletrodos diferentes. Dessa forma, não foi possível utilizar a equação de Randles-Sevcik para determinar a área dos eletrodos impressos de carbono.

Dois outros eletrodos de trabalho foram estudados: carbono vítreo e Au, ambos com 3,0 mm de diâmetro. Os resultados obtidos com esses eletrodos são apresentados na Figura 8.

Figura 8. Voltamogramas cíclicos registrados em KCl 1,0 mol L⁻¹ na presença de 10 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]⁴⁻, em diferentes velocidades de varredura. (—) 10; (—) 20; (—) 50; (—) 100; (—) 125; (—) 150; (—) 200; (—) 250 e (—) 300 mV s⁻¹. A) Eletrodo de carbono vítreo (Φ = 3,0 mm) B) Eletrodo de Au (Φ = 3,0 mm). Gráficos de i_p vs. $v^{1/2}$ para os eletrodos de carbono vítreo (C) e de Au (D).



As Figuras 8A e 8B mostram que ambos os eletrodos apresentaram um perfil voltamétrico consistente com o esperado para uma transferência eletrônica reversível.

Tabela 9. Valores obtidos da separação de pico para eletrodos de ouro e carbono vítreo de diâmetro de 3,0mm.

ΔE_p	Au (Φ = 3,0mm)	GCE(Φ = 3,0 mm)	RSD
50 m Vs ⁻¹	88 mV	73 mV	Inferior a 5%
300 m Vs ⁻¹	122 mV	78 mV	Inferior a 5%

Os parâmetros do ajuste linear para os gráficos de i_p vs $v^{1/2}$ obtidos nesta nova condição são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros obtidos no ajuste linear dos gráficos de i_p vs $v^{1/2}$ para os eletrodos de carbono vítreo e de Au utilizando 10 mmol L^{-1} de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ como sonda redox e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl como eletrólito de suporte.

Parâmetro	Carbono vítreo	Au
Intercepto / A	$(9 \pm 2) \times 10^{-6}$	$(5 \pm 7) \times 10^{-7}$
Coefficiente angular / $\text{A V}^{-1} \text{ s}$	$(3,25 \pm 0,06) \times 10^{-6}$	$(2,69 \pm 0,003) \times 10^{-4}$
R^2	0,99696	0,99892

A Tabela 10, mostra que ambos os eletrodos avaliados apresentaram parâmetros de ajuste linear satisfatórios e que, portanto, os coeficientes angulares podem ser empregados para a determinação da área desses eletrodos utilizando-se a equação de Randles-Sevcik (Tabela 11).

Tabela 11. Áreas de diferentes eletrodos calculadas por voltametria cíclica usando 10 mmol L^{-1} de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ como sonda redox e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl como eletrólito de suporte.

Eletrodo	$A_{\text{nominal}}/\text{cm}^2$	$A_{\text{calculada}}/\text{cm}^2$	sd/cm^2	RSD/%	$A_{\text{calculada}}/A_{\text{nominal}}^*$
GCE	0,0707	0,0472	0,0013	2,8	$0,67 \pm 0,02$
Au	0,0707	0,0507	0,0048	9,5	$0,72 \pm 0,07$

$n = 3$. *Valor médio \pm desvio padrão. GCE – Eletrodo de carbono vítreo.

A Tabela 11 mostra que a razão entre a área calculada e a nominal voltou a ficar significativamente menor do que a unidade tanto para o eletrodo de GCE quanto de Au. Este resultado indica, portanto, que não apenas a concentração da sonda redox e do eletrólito de suporte afetam os valores de área obtidas pela equação de Randles-Sevcik, mas o tipo de material do eletrodo de trabalho também é importante. Essa dependência do material do eletrodo é consistente com o fato da oxidação do íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ não envolver uma transferência eletrônica puramente de esfera de externa. Assim, as melhores condições experimentais encontradas para o cálculo da área de eletrodos de Pt, não forneceram resultados satisfatórios para os eletrodos de GCE e de Au.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo mostraram que a voltametria cíclica, utilizando uma sonda redox e a equação de Randles-Sevcik, fornece valores de área do eletrodo de

trabalho que estão mais próximos da área geométrica, do que a área eletroquimicamente ativa. Isso foi evidenciado pelo fato de serem obtidas razões entre a área calculada e a geométrica sempre inferiores a 1. Este estudo mostrou ainda que as áreas calculadas são influenciadas por algumas variáveis experimentais. Foi observado que as áreas calculadas para eletrodos de Pt com diâmetros menores do que 3,0 mm foram sistematicamente menores do que a área geométrica empregando-se tanto o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ quanto $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ como sondas redox. Para o eletrodo de Pt com diâmetro de 3,0 mm, a área calculada foi estatisticamente equivalente à geométrica quando uma solução 10 mmol L^{-1} de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl foi utilizada. Portanto, para este eletrodo, maiores concentrações da sonda redox e do eletrólito de suporte fornecem valores de área mais coerentes. Para os eletrodos de Pt com menores diâmetros, o aumento da concentração da sonda redox e do eletrólito de suporte não teve qualquer efeito sobre as áreas calculadas que continuaram menores do que a geométrica. Para os eletrodos de Au e de GCE, ambos com 3 mm de diâmetro, as áreas calculadas também foram significativamente menores do que as geométricas, mesmo utilizando-se a solução 10 mmol L^{-1} de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. Assim, verifica-se que, de modo geral, melhores resultados são obtidos para eletrodos metálicos com diâmetros de no mínimo 3,0 mm, utilizando-se maiores concentrações da sonda redox e do eletrólito de suporte.

6. REFERÊNCIAS

- ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1–21, 17 set. 2018.
- BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Edge plane pyrolytic graphite electrodes in electroanalysis: An overview. **Analytical Sciences**, v. 21, n. 11, p. 1263–1268, 2005.
- BARD, A. J.; FALKNER, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York, Texas: JOHN WILEY & SONS, 2001.
- CAMARGO, J. R. et al. Development of conductive inks for electrochemical sensors and biosensors. **Microchemical Journal**, v. 164, n. January, 2021.
- CAMARGO, J. R. et al. Novel eco-friendly water-based conductive ink for the preparation of disposable screen-printed electrodes for sensing and biosensing applications. **Electrochimica Acta**, v. 409, 20 mar. 2022.

CHEN, D. et al. Determining the Active Surface Area for Various Platinum Electrodes. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 3, p. 207–219, 2011.

COELHO, D.; LUIZ, G.; MACHADO, S. Estimating the Electrochemically Active Area: Revisiting a Basic Concept in Electrochemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 00, n. 00, p. 1–6, 2021.

COMPTON, R. G.; BANKS, C. E. **Understanding Voltammetry**. 1. ed. Singapore: World Scientific, 2007.

ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.

F. PAIOLA, I. et al. Miniaturizing an Electrochemical Cell on a Cyclic Voltammetry Didactic Experiment: Saving Chemicals and Minimizing Waste Generation. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 953–973, 2017.

FERRARI, A. G. M. et al. Determination of the electrochemical area of screen-printed electrochemical sensing platforms. **Biosensors**, v. 8, n. 2, p. 1–10, 2018.

MOREIRA, B. C. S. et al. Desenvolvimento de um sistema de análise por injeção em fluxo utilizando materiais alternativos de baixo custo para fins didáticos. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1566–1572, 2014.

NGAMCHUEA, K. et al. Planar diffusion to macro disc electrodes—what electrode size is required for the Cottrell and Randles-Sevcik equations to apply quantitatively? **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 12, p. 3251–3257, 9 dez. 2014.

OLIVEIRA, A. C. M. et al. A robust and versatile micropipette tip-based miniaturized electrochemical cell for determination of carbendazim. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 327, n. July 2020, p. 128880, 2020.

PACHECO, W. F. et al. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013a.

PACHECO, W. F. ; et al. **Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos Voltammetry: A Brief Review About Concepts**Rev. Virtual Quim. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.uff.br/rvq>>.

PAIXÃO, T. R. L. C. Measuring Electrochemical Surface Area of Nanomaterials versus the Randles–Ševčík Equation. **ChemElectroChem**, v. 7, n. 16, p. 3414–3415, 17 ago. 2020.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 9. ed. Belmont: Cengage Learning, 2014.

TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 5, p. 711–734, 1 jan. 1991.

WANG, Y.; LIMON-PETERSEN, J. G.; COMPTON, R. G. Measurement of the diffusion coefficients of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ and $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ in aqueous solution using microelectrode double potential step chronoamperometry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 652, n. 1–2, p. 13–17, 1 mar. 2011.

XIONG, L. et al. Voltammetry at graphite electrodes: The oxidation of hexacyanoferrate (II) (ferrocyanide) does not exhibit pure outer-sphere electron transfer kinetics and is sensitive to pre-exposure of the electrode to organic solvents. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 661, n. 1, p. 144–149, 2011.

ZOSKI, C. G. (ED.). **Handbook of Electrochemistry**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier B.V, 2007.