
INTRODUÇÃO HISTÓRICA E TEÓRICA DOS MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

1.1 INTRODUÇÃO

Embora os fenômenos elétricos estáticos tenham sido observados desde os tempos antigos e, muito mais tarde, a corrente elétrica pudesse ser gerada por máquinas de fricção dinâmicas e armazenada nos jarros de Leyden, estas observações não tiveram importância prática considerável.

O início da Eletroquímica é atribuído ao anatomista bolonhês Luigi Galvani em meados da década de 1780.¹ Em diversos estudos, Galvani relata contrações musculares de pernas de rãs mortas sob a ação de estímulos elétricos produzidos por sistemas conversores de energia, como a máquina de fricção elétrica de Francis Hauksbee, desenvolvida em 1704, ou os jarros de Leyden (*Leyden Jar*, construídos em 1746 por Pieter van Musschenbroek na cidade de Leyden, Holanda, que é uma espécie de capacitor capaz de armazenar energia elétrica); ou ainda energia oriunda de fontes naturais, por exemplo, por meio de raios.

Galvani interpretou este fenômeno de contração muscular como o resultado de uma “eletricidade animal” que perdurava depois da morte. Esta observação conduziu Galvani a estudar a relação entre a eletricidade e a animação (vida), sendo atribuídos a ele a descoberta da bioeletricidade e o começo da eletrofisiologia. A partir destes experimentos, Galvani elaborou a teoria na qual a eletricidade animal vinha dos músculos dos animais e os metais eram responsáveis por conduzir esta eletricidade. Sabe-se hoje que o acúmulo de íons nas células dos tecidos animais pode gerar diferenças de potencial que induzem as correntes elétricas, *i.e.*, a eletricidade em sistemas biológicos tem as mesmas bases químicas de alguns fenômenos verificados nas células eletroquímicas. Uma teoria mais rebuscada foi proposta onze anos mais tarde, em 1791, no livro *Sobre a força da eletricidade nos movimentos musculares*. Esse fenômeno foi en-

¹ Lubert e Kalcher (2010), Scholz, Inzelt e Stojek (2010).

tão chamado de galvanismo, sugestão dada por Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta, colega de Galvani, mas, em alguns momentos, adversário intelectual. Mais tarde, Volta descobriu que os fenômenos de contração muscular aconteciam quando os tecidos das rãs eram tocados por dois metais diferentes, construindo assim a primeira bateria elétrica ou pilha voltaica (gerador estático de energia elétrica) em 1800. Em homenagem aos trabalhos pioneiros de Luigi Galvani, o nome dele é atribuído a fenômenos e equipamentos eletroquímicos, como a célula galvânica (sistema eletroquímico que converte espontaneamente energia química em elétrica), o galvanômetro (instrumento para medidas precisas de corrente), o potencial Galvani (ver capítulo 7) e o processo chamado de galvanização ou galvanoplastia (deposição de espécies metálicas em materiais, usualmente de caráter protetivo).

Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta² construiu diversos tipos de pilhas, sendo que a que apresentou melhor desempenho consistia em discos dos metais prata (P) e zinco (Z) e discos de papelão ou de couro umedecidos com solução de um sal neutro ou sal alcalino (e.g. NH_4NO_3) (E) na seguinte ordem: P(EZP)_n EZ, sendo n superior a 30. Com a pilha de Volta, a eletricidade podia ser facilmente “gerada”, isto é, a energia liberada da reação Redox espontânea entre os metais era convertida em energia elétrica, sendo a tensão do dispositivo ajustada, alterando-se o número de células (n). Em pouco tempo, muitos pesquisadores da época construíram essas pilhas e as usaram em experimentos. Algumas destas pilhas continham mais de mil discos. O próprio Napoleão autorizou a construção de uma grande pilha com a qual Humphry Davy foi presenteado. O imperador também fundou um prêmio com o nome de Volta, que era análogo, na época, ao prêmio Nobel. O primeiro pesquisador a ganhá-lo, depois de Volta, foi Davy, o famoso pesquisador britânico. A eletroquímica homenageou Volta com a unidade padrão para o potencial, o Volt, que corresponde a 1 Joule por Coulomb (J C^{-1}) ou $\text{kg m}^2 \text{A}^{-1} \text{s}^{-3}$.

Os estudos de Volta, relatando a construção da pilha, foram enviados para publicação na *Philosophical Transactions* em 20 de março de 1800 e publicado em junho daquele mesmo ano.³ No segundo semestre, William Nicholson e Anthony Carlisle⁴ construíram uma pilha usando coroas de prata e discos de cobre e mostraram que a decomposição eletrolítica da água produz hidrogênio e oxigênio gasosos. Em julho deste mesmo ano, William Cruikshank conduziu diversos experimentos envolvendo a eletrólise de soluções de acetato de chumbo, sulfato de cobre e nitrato de prata, empregando dois fios de prata conectados aos dois polos da pilha de Nicholson e Carlisle, sendo observados depósitos de chumbo, cobre e prata puros em um dos fios de prata, respectivamente.

2 Volta (1800), Fatibello-Filho *et al.* (2019).

3 Lubert e Kalcher (2010).

4 Id. *ibid.*

Desta maneira, ele observou que o emprego de soluções salinas em vez de água pura, no mesmo fio (polo) que havia o desprendimento de hidrogênio gasoso (H_2) havia a deposição das espécies puras no estado metálico, sugerindo assim que a corrente poderia ser empregada na análise de metais.

Humphry Davy empregou inicialmente algumas pilhas apresentadas por Napoleão e Volta e, nos anos seguintes, com uma bateria contendo 800 pilhas, localizada no subsolo da Real Instituição da Grã-Bretanha, promoveu a eletrólise de sais fundidos de sódio e potássio em 1807 e magnésio, cálcio, estrôncio e bário em 1808.

O assistente de Davy, Michael Faraday, tornou-se professor da Real Instituição em 1833 e foi um dos cientistas mais influentes de sua época. Faraday estudou as relações entre eletricidade e magnetismo, que serviram de base para várias pesquisas subsequentes, como o Tratado sobre Eletricidade e Magnetismo, publicado em 1873 por James Clerk Maxwell. Entre os anos de 1833 e 1834, Faraday publicou as duas leis fundamentais da eletrólise:⁵

1) A massa do material depositado ($m(p)$) ou envolvido em um eletrodo durante a eletrólise é diretamente proporcional à corrente (I) e ao tempo (t), *i.e.*, a quantidade de eletricidade ($Q = It$) que passa pela solução. Assim, a $m(p)$ é dada por:

$$m(p) = K_1 Q \quad \text{Equação 1.1}$$

sendo K_1 uma constante de proporcionalidade e Q , a carga em C, corresponde a carga de um mol de elétrons. Hoje esse valor é conhecido como a constante de Faraday (F) e seu valor é de $96.485 \text{ C mol}^{-1}$.

2) As massas de diferentes eletrólitos depositadas no eletrodo pela passagem da mesma quantidade de eletricidade (Q) são proporcionais ao equivalente-grama (eqg) do eletrólito (substância):

$$m(p) = K_2 eqg \quad \text{Equação 1.2}$$

sendo K_2 uma constante de proporcionalidade e eqg o equivalente-grama da substância.

O equivalente-grama de uma substância é definido como a massa molar (M) dessa substância dividida pelo número de elétrons envolvidos no processo de redução ou de oxidação. Assim, para deposição de um mol de Cu^{2+} na sua forma metálica são necessários dois mols de elétrons (dois Faradays).

5 Ehl e Ihde (1954).

Faraday construiu diversos equipamentos para determinar a quantidade de eletricidade envolvida na eletrólise de diversos compostos medindo-se o desprendimento de gases e, em homenagem a Volta, o chamou de *voltammeter*. Na Figura 1.1 é mostrado o *Michael Faraday's voltammeter* empregado por Faraday nestas e em outras determinações. Diversos equipamentos foram empregados por Faraday em processos eletrolíticos e podem ser vistos no *Faraday Museum*, localizado em Londres.

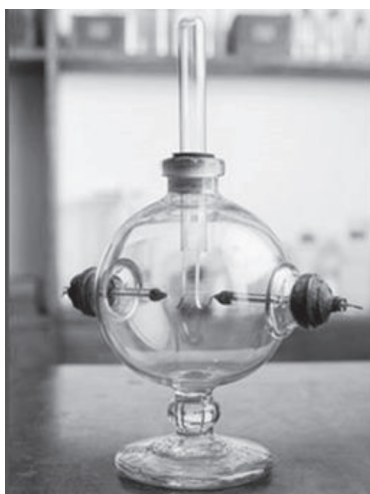


Figura 1.1 “Michael Faraday’s voltammeter”.

Fonte: The Royal Institution; Faraday Museum (<https://www.rigb.org/our-history/iconic-objects/iconic-objects-list/faraday-voltammeter>).

As leis de Faraday, em linguagem atual,⁶ podem ser expressas como: (1) A quantidade de matéria do produto formado ($n(p)$) é estequiometricamente equivalente ao número de mols de elétrons envolvidos no processo; (2) A quantidade de produto formado depende da corrente aplicada, do tempo que ela é fornecida e do número de elétrons envolvidos na semirreação. Assim, para uma semirreação de redução de um cátion metálico (Equação 1.3):



tem-se que a massa, $m(p)$ do produto formado é igual a (Equação 1.4):

⁶ Fatibello-Filho (2019).

$$m(p) = \frac{QM(p)}{n(e^-)F} \quad \text{Equação 1.4}$$

sendo $m(p)$ a massa da substância (g), $Q = It$, a quantidade de eletricidade passando pela célula eletrolítica (C), $M(p)$ a massa molar do produto (g mol^{-1}), I a corrente elétrica (A), t o tempo da eletrólise (s), $n(e^-)$ o número de elétrons por

mol do analito, F a constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$) e $\frac{M}{n} = \text{eqg}$, o equivalente-grama da substância.

Faraday também introduziu a nomenclatura usada até os dias atuais, como íon, cátion, ânion, eletrólito, eletrodo, célula galvânica e célula eletrolítica. Em sua homenagem, além da já citada constante de Faraday (carga correspondente a 1 mol de elétrons), a unidade de capacitância padrão é chamada de Farad (F), e corresponde a 1 Coulomb por Volt (C V^{-1}) ou A s V^{-1} . Dispositivos como a gaiola de Faraday e o copo de Faraday também foram batizados em homenagem aos trabalhos de Michael Faraday.

Alguns anos antes, entre 1826 e 1827, o físico alemão Georg Simon Ohm havia publicado estudos sobre a passagem da corrente elétrica em materiais metálicos submetidos a um campo elétrico gerado por uma diferença de potencial. Tais estudos, que culminaram nas chamadas leis de Ohm, indicam que, à temperatura constante, a razão entre a tensão entre dois pontos em um condutor e a corrente que flui por essa região é uma constante, sendo esta designada como resistência elétrica (Equação 1.5).

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Equação 1.5}$$

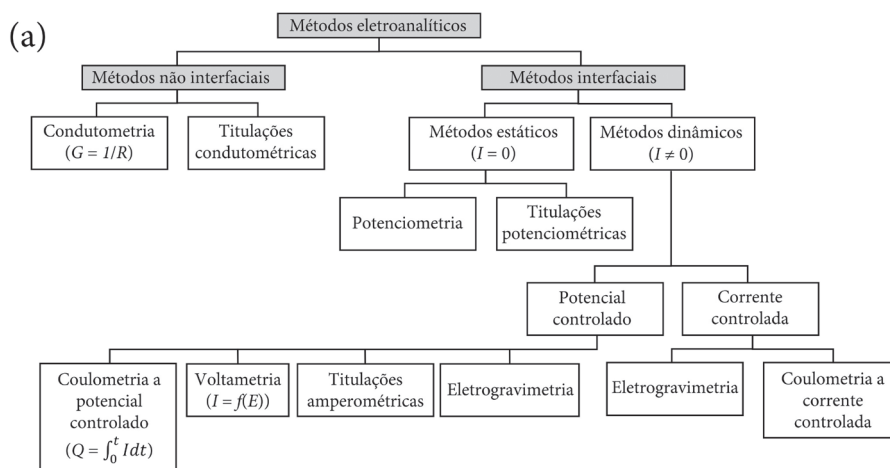
sendo R a resistência elétrica (Ω), V a tensão ou diferença de potencial elétrico (V) e I a intensidade de corrente elétrica.

Wolcott Gibbs, em 1864, publicou a primeira análise eletrogravimétrica⁷, que consistiu na precipitação de cobre por eletrólise em vez da adição de zinco metálico, geralmente aplicada pelos químicos da época. O procedimento foi aplicado na análise de cobre em uma solução de sulfato de cobre e na determinação de cobre em moedas de níquel-cobre, sendo obtida uma precisão e/ou acurácia notável(is). No entanto, dependendo da concentração de cobre na amostra, o tempo de análise variava entre 1 e 3 horas, sendo assim um método não adequado para o emprego em laboratórios de controle de qualidade.

7 Lubert e Kalcher (2010).

Desta forma, o início da eletroquímica na segunda metade do século XIX promoveu as bases para o desenvolvimento dos métodos eletroanalíticos. A eletroanálise pode ser considerada a junção entre a eletroquímica e a química analítica. Ela também é conhecida como química eletroanalítica ou simplesmente eletroanalítica. Os métodos eletroanalíticos envolvem a medida de alguma propriedade elétrica, como potencial, corrente, resistência ou carga elétrica de um analito ou de um processo envolvendo o analito. As propriedades elétricas podem ser relacionadas de forma qualitativa ou quantitativa com o analito.

Na Figura 1.2 é mostrado um diagrama classificando os distintos métodos empregados atualmente em eletroanálise. Estes métodos eletroanalíticos foram divididos em não interfaciais, baseados na condutometria, e interfaciais. Ao contrário dos métodos não interfaciais, os métodos interfaciais apresentam uma grande quantidade de subgrupos, que podem ser divididos em métodos dinâmicos e estáticos com base na passagem de corrente pelo sistema. Métodos cuja passagem de corrente é praticamente nula entre o eletrodo indicador e o eletrodo de referência (métodos potenciométricos) são chamados de métodos estáticos. Quando há passagem de corrente através da interface (com potencial ou corrente controlados), o método é chamado de interfacial dinâmico. Nos métodos interfaciais dinâmicos com potencial controlado ainda há um destaque especial, a técnica de voltametria, amplamente utilizada em eletroanálise, que pode ser dividida em vários subgrupos, como também mostrado na Figura 1.2.



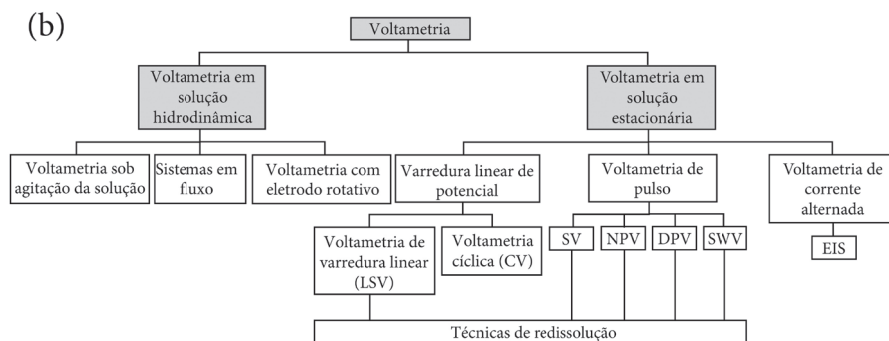


Figura 1.2 Classificação dos métodos eletroanalíticos (a) e (b): SV (*staircase voltammetry*) = voltametria de escada; NPV (*normal pulse voltammetry*) = voltametria de pulso normal; DPV (*differential pulse voltammetry*) = voltametria de pulso diferencial; SWV (*square wave voltammetry*) = voltametria de onda quadrada; EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*) = espectroscopia de impedância eletroquímica.

Como pode ser observado na Figura 1.2, há um número considerável de métodos eletroanalíticos que podem ser empregados na obtenção de informações do sistema em estudo. Algumas vantagens da maioria dos métodos eletroanalíticos são: a) determinações do analito sem a necessidade de separação ou pré-tratamento da amostra; b) amostras coloridas e com material em suspensão geralmente não interferem nas determinações do analito; c) determinações rápidas que podem ser realizadas simultaneamente ou sequencialmente com outro(s) analito(s) em uma amostra; d) especiação química, isto é, diferentes espécies do mesmo elemento (*e.g.* Fe^{2+} e Fe^{3+} , Cr^{3+} e CrO_4^{2-} , Sb^{3+} e Sb^{5+} , Sn^{2+} e Sn^{4+} entre outros) pode ser realizada não trazendo muitas complicações ao analista; e) os métodos são na maioria das vezes sensíveis e de custo relativo baixo; e f) muitos métodos podem ser miniaturizados e/ou empregados *in situ* onde há necessidade de análise (*e.g.* *point of care testing* (POC), análise de amostras ambientais etc.).

Na maioria destas determinações, a medida/controle do potencial na interface de interesse não pode ser realizada por meio da diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo em um sistema em que há corrente líquida fluindo. Em 1942, A. Hickling desenvolveu o sistema eletrônico para controle de potencial de forma independente do controle da corrente que flui entre o cátodo e o ânodo de uma célula eletroquímica. Nestes casos, trabalha-se com as chamadas células de três eletrodos, formadas por:

- **Eletrodo de trabalho** (WE, *working electrode*), que é a interface em que ocorre o processo de interesse no estudo, que pode ser anódico

- (de oxidação) ou catódico (de redução). No caso da potenciometria, o eletrodo de trabalho é usualmente chamado de eletrodo indicador;
- **Eletrodo auxiliar ou contraeletrodo** (CE, *counter electrode*), que é a interface em que ocorre um processo oposto ao do eletrodo de trabalho, ou seja, atuará como um cátodo quando o WE for um ânodo e como um ânodo quando o WE for um cátodo. Este eletrodo é indispensável para manter a eletroneutralidade da solução e não limitar o processo de interesse;
 - **Eletrodo de referência** (RE, *reference electrode*), que é a referência para a aplicação ou a medida do potencial do WE. O RE é, geralmente, formado por duas interfaces em equilíbrio, de forma que o potencial não seja modificado por pequenas perturbações da quantidade de íons da solução. Não há passagem de corrente líquida pelas interfaces do RE durante um experimento eletroquímico. Em medidas de potencial com corrente nula (métodos interfaciais estáticos) ou com valores muito baixos de corrente (*ca* 10^{-9} A) (métodos interfaciais dinâmicos com eletrodos de área reduzida), o RE pode ser também utilizado como CE (dupla função).

Os eletrodos de referência mais empregados em eletroanálise são o eletrodo de prata-cloreto de prata: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ ($x \text{ mol L}^{-1}$) e o de calomelano: $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}$ ($x \text{ mol L}^{-1}$), sendo x igual a 1,0; 3,0 ou saturado. O eletrodo de hidrogênio padrão (EHP) é pouco empregado como eletrodo de referência devido às dificuldades práticas, como será discutido no capítulo 3. A passagem de corrente pelo eletrodo de referência pode mudar o seu potencial, como será discutido nesta obra, entretanto a alta concentração do sal da solução interna, juntamente com a camada esפה do sal insolúvel de prata (AgCl) sobre o material metálico (Ag) fazem com que as atividades das espécies envolvidas no sistema de referência se mantenham constantes evitando variações do potencial deste eletrodo.

Na potenciometria, a informação da concentração do analito em uma amostra pode ser obtida diretamente com a medida do potencial do eletrodo indicador ou indiretamente em uma titulação potenciométrica (medidas relativas de potencial). No caso dos métodos dinâmicos, o número de técnicas eletroanalíticas é amplo, sendo a informação da concentração do analito obtida pela determinação de uma corrente anódica (oxidação do analito no eletrodo de trabalho) ou catódica (redução do analito no eletrodo de trabalho), pela carga envolvida no processo, entre outras. No entanto, mesmo na maioria dos métodos dinâmicos envolvendo eletrólise, o consumo do analito é desprezível, não alterando assim a sua concentração no meio eletrolítico (solução da amostra).

A fundamentação teórica e as respectivas aplicações de cada um dos métodos eletroanalíticos mostrados na Figura 1.2 serão discutidas separadamente nos capítulos 2 a 11, não seguindo a ordem cronológica de seu aparecimento na literatura, mas sim a similaridade/afinidade entre os métodos. Na sequência deste capítulo, serão apresentados alguns aspectos históricos e características comuns a cada grupo de técnicas.

1.2 MÉTODOS NÃO INTERFACIAIS

1.2.1 CONDUTOMETRIA

As medidas de condutividade de soluções foram reportadas pela primeira vez por Henry Cavendish em 1776.⁸ Este pesquisador tentou imitar a eletricidade de uma enguia elétrica (*Electrophorus electricus*). Ele empregou 6 tubos de vidro medindo cada um 30,48 cm de comprimento (um pé, na escala padrão vigente na época) e dois eletrodos metálicos nas extremidades de cada tubo, sendo que um deles era móvel de maneira que ele podia ajustar a distância entre eles. A descarga elétrica era fornecida por 6 jarros de Leyden com a mesma carga armazenada em cada um destes dispositivos. Uma das extremidades era ligada ao botão da garrafa. Ele fazia parte do circuito elétrico como detector de choque no lugar de um galvanômetro, que foi desenvolvido 40 anos mais tarde. Ao fechar o circuito, ele levava ou não um choque (descarga elétrica). Assim, os tubos de testes eram preenchidos com soluções salinas, água do mar ou de chuva, sendo as distâncias entre os eletrodos alteradas até que a sensação de choque fosse a mesma. A distância destes eletrodos para cada uma das soluções era a resistência da solução e quanto menor esta distância ou resistência, maior era a condutância elétrica. Antes de cada um destes experimentos, ele fazia uma “calibração” dos choques na palma de sua mão ou no pulso. Com o seu instrumento, ele comparou a condutância da água da chuva com a água do mar e com uma solução salina de NaCl (1:30 *m/m*) e observou que estas soluções conduziam respectivamente 720 e 100 vezes mais eletricidade.⁹ Outros pesquisadores como Georg Quincke (1861) e Emil Warburg (1884) estudaram a solubilidade de diversos vidros em água por condutometria,¹⁰ mas usando um galvanômetro para as medidas e não o corpo do experimentador. No entanto, o emprego de corrente direta causa a polarização dos eletrodos, que em muitos casos leva à obtenção de resultados insatisfatórios devido à eletrólise das espécies nos eletrodos de platina ou outro metal nobre ou liga metálica empregados como eletrodos na célula condutométrica.

8 Cavendish (1776).

9 Maxwell (1921), McCormach (2014).

10 Lubert e Kalcher (2010).

O emprego de corrente alternada entre os dois eletrodos de platina em frequências adequadas foi reportado pela primeira vez por Friedrich Kohlrausch e August Nippoldt¹¹ e a ausência de polarização dos eletrodos levaram a resultados mais satisfatórios e confiáveis.

Atualmente, os condutivímetros comerciais possuem uma frequência entre 40 e 2000 Hz, *i.e.*, a polaridade entre os eletrodos se alterna entre 40 e 2000 vezes por segundo, evitando-se assim o acúmulo de espécies durante as medidas de condutância elétrica ou da resistência elétrica das soluções. Mais detalhes dos métodos condutimétricos serão vistos no capítulo 2.

1.3 MÉTODOS INTERFACIAIS

1.3.1 MÉTODOS ESTÁTICOS

1.3.1.1 POTENCIOMETRIA E TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS

A potenciometria aplicada à determinação de analitos tem como base a equação de Nernst. Walther Nernst¹² proveu importantes contribuições à termodinâmica química, principalmente em relação à terceira lei da termodinâmica, e, por estes trabalhos, foi laureado com o prêmio Nobel de química em 1920. Entretanto, em 1887, Nernst uniu-se ao grupo de Wilhelm Ostwald, na Universidade de Leipzig, Alemanha, onde desenvolveu os famosos estudos sobre o efeito eletromotriz dos íons (*Über die elektromotorische wirksamkeit der jonen*) publicados em 1889 e que contêm as bases da equação que anos mais tarde levaria o seu nome e que relaciona o potencial do eletrodo com a atividade dos íons em solução. Tais estudos foram inspirados nos trabalhos de Adolf Fick, Svante August Arrhenius e Jacobus Henricus Van 't Hoff. Fick, em 1855, deduziu duas leis que previam a difusão de espécies em solução a partir de gradientes de concentração. Arrhenius, em 1887, relacionou as distintas condutâncias eletrolíticas apresentadas por soluções de eletrólitos fortes e fracos com base na dissociação espontânea das espécies, que poderia ocorrer de forma total ou parcial, o que não era aceito por parte da comunidade científica da época, os chamados anti-ionistas. Por fim, Van 't Hoff havia desenvolvido o conceito de pressão osmótica entre duas soluções separadas por uma membrana semipermeável, que permite, por exemplo, apenas a passagem do solvente da solução menos concentrada para a mais concentrada. Nernst considerou o gradiente de potencial como a força motriz para o deslocamento dos íons em solução, sendo tal força proporcional à pressão osmótica, o que lhe permitiu descrever

11 Kohlrausch e Nippoldt (1869).

12 Nernst (1889).

a concentração das espécies em um sistema em equilíbrio químico a partir da diferença de potencial. Para mais detalhes históricos da dedução da equação de Nernst sugere-se consultar o artigo original de Nernst,¹³ o livro de Bartel e Huebener¹⁴ e/ou o artigo de Feiner e McEvoy.¹⁵

O desenvolvimento da termodinâmica química de soluções permitiu compreender os conceitos envolvidos na equação de Nernst por meio da igualdade entre os potenciais eletroquímicos de duas fases em equilíbrio, a dedução detalhada da equação com base nesses conceitos é mostrada no capítulo 7. Na equação de Nernst, a diferença de potencial elétrico entre um eletrodo metálico, ϕ_M , e o potencial elétrico da solução contendo os íons que podem ser oxidados ou reduzidos, ϕ_{sol} , está relacionada com o logaritmo da razão entre as atividades das espécies no estado oxidado e reduzido, como mostrado na Equação 1.6. $\phi_M - \phi_{sol}$ é chamado de potencial de eletrodo, E , e, para soluções diluídas, as atividades das espécies podem ser substituídas pelas suas concentrações, como mostrado na Equação 1.7.

$$\phi_M - \phi_{sol} = \Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \quad \text{Equação 1.6}$$

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right) \quad \text{Equação 1.7}$$

sendo E o potencial de eletrodo (a diferença entre o potencial elétrico do eletrodo metálico e o potencial elétrico da solução dos íons), E^0 o potencial-padrão (medido nas condições padrão: atividade dos íons ou fugacidade dos gases iguais a 1,0), T a temperatura termodinâmica, R a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), F a constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$) e n o número de elétrons envolvidos na reação entre a espécie química oxidada (Ox) e reduzida (Red). A equação de Nernst, quando aplicada para um eletrodo metálico e seus íons em solução, considera-se que a atividade das espécies na forma reduzida é unitária ($a_{Red} = 1$), uma vez que este estado corresponde ao metal.

Além do tipo de metal utilizado, o potencial do eletrodo depende da concentração e de todos os íons em solução, representados pela força iônica (ou intensidade iônica), incluindo a concentração hidrogeniônica (pH da solução), uma vez que estes parâmetros influenciam a atividade dos íons de interesse bem como a estabilidade do eletrodo frente a processos de corrosão ou de formação

13 Nernst (1889).

14 Bartel e Huebener (2007).

15 Feiner e McEvoy (1994).

de filmes de passivação em sua superfície. A escala de pH de uma solução só seria definida em 1909 por Sørensen¹⁶ e a força iônica por Lewis e Randall em 1921, como discutido por Fatibello-Filho.¹⁷

No caso da Equação 1.7, a grandeza $0,0592$ é igual a $2,303 \frac{RT}{F}$, sendo calculada para uma temperatura de $298,15$ K e para os valores de R e F supramencionados. O fator $2,303$, que corresponde a $\left(\frac{1}{\log e} \right)$, aparece devido à conversão das funções \ln para \log na passagem da Equação 1.6 para a Equação 1.7.

Em 1893, no mesmo laboratório que Nernst desenvolveu seus estudos, Robert Behrend¹⁸ realizou a primeira titulação potenciométrica de íons cloreto, brometo e iodeto empregando-se como titulante o nitrato mercurioso, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Nesta titulação foram empregados um eletrodo indicador de mercúrio e, como pseudoeletrodo de referência, um eletrodo de mercúrio – nitrato mercurioso, $\text{Hg}|\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Behrend construiu em um gráfico a tensão da célula (f.e.m. – força eletromotriz) em função do volume do titulante, determinando assim o volume de equivalência por meio do ponto de inflexão das sigmóides obtidas. Cabe aqui registrar que este pesquisador empregou inicialmente um eletrodo gotejante de mercúrio, seguido de um eletrodo de amálgama de prata, $\text{Ag}(\text{Hg})$, proposto por seu colega de laboratório, Max Le Blanc,¹⁹ em 1890. Há também registros do emprego de uma placa de prata metálica como eletrodo indicador nestas titulações potenciométricas. Após a primeira aplicação da potenciometria em uma titulação, as determinações da solubilidade de diversos sais de baixa solubilidade foram feitas por Zengelis²⁰ e Goodwin.²¹

A concentração do íon hidrônio foi determinada com um eletrodo indicador de hidrogênio por Neumann²² em 1894 e Wilhelm Böttger,²³ outro membro do grupo de Ostwald, titulou potenciometricamente ácidos e bases fortes e fracos empregando um eletrodo de hidrogênio gasoso como eletrodo indicador. O eletrodo de hidrogênio foi fabricado com uma placa de ouro recoberta com paládio, sendo o eletrodo de referência outro eletrodo de hidrogênio imerso em uma solução ácida com concentração conhecida e constante. Ambos os eletrodos foram colocados em contato com hidrogênio gasoso na mesma pressão. Além de determinar os teores de ácidos ou de bases nas soluções

16 Fatibello-Filho *et al.* (2019).

17 Fatibello-Filho (2019).

18 Behrend (1893).

19 Le Blanc (1890).

20 Zengelis (1893).

21 Goodwin (1894).

22 Neumann (1894).

23 Böttger (1897).

tituladas, foram determinadas as constantes de dissociação de alguns ácidos e bases fracos.

Crotogino,²⁴ também no laboratório do Ostwald, foi um dos primeiros a utilizar métodos potenciométricos em titulações de oxidação-redução (titulações Redox). Este pesquisador titulou os íons halogenetos Cl^- , Br^- e I^- com solução de permanganato de potássio, KMnO_4 , empregando uma placa de platina como eletrodo indicador e um eletrodo de calomelano ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$) como eletrodo de referência. Como será discutido no capítulo 3, há duas modalidades de potenciometria: (a) direta, com o emprego de uma curva analítica e (b) indireta, nas titulações potenciométricas.

1.3.2 MÉTODOS DINÂMICOS

1.3.2.1 MÉTODOS COM CORRENTE CONTROLADA

1.3.2.1.1 Métodos coulométricos com corrente controlada

As medidas de cargas elétricas são muito antigas, sendo que os experimentos de Faraday para a determinação dos equivalentes grama,²⁵ que culminaram nas leis da eletrólise podem ser considerados métodos coulométricos. Nos equipamentos utilizados por Faraday, a carga era estimada com base na eletrólise da água, medindo-se a quantidade de gás que desprendia das reações quando a eletricidade passava na solução. Jöns Jacob Berzelius dedicou 10 anos de sua vida determinando quimicamente o equivalente-grama (*eqg*) de diversos elementos empregando uma balança analítica, equipamentos, vidrarias e reagentes diversos. A maioria dos valores de equivalente-grama encontrados por ele são concordantes com os valores usados atualmente. Quando Faraday publicou os primeiros trabalhos, Berzelius, inicialmente, não deu muito crédito às estas determinações. No entanto, à medida que Faraday mostra os valores de equivalente gramas para outros elementos, Berzelius se deu conta da importância do trabalho do britânico. Os valores de equivalente-grama encontrados por Faraday, com maior simplicidade e menor tempo de laboratório, mas concordantes com os encontrados por Berzelius, eram incontestáveis e de tremenda importância. Uma observação, Berzelius tinha muitos trabalhos empregando a pilha de Volta e admitiu que teria sido muito gratificante se ele tivesse desenvolvido o trabalho realizado por Faraday.

Carlo Matteucci²⁶ chegou de forma independente às leis da eletrólise em outubro de 1834, sendo os resultados publicados nos anais franceses em janeiro

²⁴ Crotogino (1900).

²⁵ Ehl e Ihde (1954).

²⁶ Matteucci (1835).

de 1835 e, as leis da eletrólise de Faraday foram publicadas entre 1833 e 1834. Ao contrário de Faraday, Matteucci empregou um coulômetro de prata para medir a “quantidade de corrente” ($Q = It$). Tal instrumento ou procedimento mede a quantidade de corrente gerada pela deposição de uma quantidade conhecida de metal em uma pilha galvânica (reação espontânea). Faraday usou a corrente de uma pilha de Volta, ou a bateria da *The Royal Institution*, para obter a deposição do metal em um eletrodo (reação não espontânea). Detalhes do coulômetro empregado por Matteucci podem ser encontrados no glossário de química da Croácia.²⁷

As medidas do equivalente-grama realizadas por Matteucci e Faraday se baseiam na medida de carga produzida por um processo ou necessária para o processo ocorrer, respectivamente. A comparação da carga com a massa depositada de material permite o estudo de propriedades dos íons em solução, constituindo os primeiros estudos sistemáticos baseados em método coulométricos. Para mais detalhes dos coulômetros antigos e a sua evolução histórica em química analítica, o leitor pode consultar os artigos de Lubert e Kalcher²⁸ e de Ehl e Ihde²⁹ ou o livro de Milner e Phillips.³⁰

Os métodos coulométricos baseiam-se na oxidação ou redução completa do analito alvo sobre a superfície do eletrodo de trabalho, com o concomitante registro da corrente elétrica desenvolvida durante a etapa de eletrólise exaustiva. Existem duas formas de realização das medidas coulométricas: a corrente controlada e a potencial controlado. No primeiro caso, a corrente aplicada permanece constante durante o período de eletrólise e o potencial assume os valores necessários para manter a taxa de reação constante. A potencial constante, a corrente pode variar no decorrer do experimento. Em ambos os casos, a integração da área sob as curvas de corrente *versus* tempo de eletrólise fornece a carga envolvida na conversão do analito. Aplicando-se as leis de Faraday, é possível determinar a quantidade de matéria (número de mols) ou a massa do analito na amostra. Mais detalhes teóricos e práticos dos métodos coulométricos a corrente ou potencial constante serão apresentados no capítulo 4.

1.3.2.2 MÉTODOS DINÂMICOS COM POTENCIAL CONTROLADO

Como pode ser observado na Figura 1.2, há um número elevado de métodos dinâmicos com o potencial controlado, com destaque para os métodos empregados nas técnicas voltamétricas. Nesta obra, algumas das técnicas volta-

27 Disponível no site: <https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=silver+coulometer>.

28 Lubert e Kalcher (2010).

29 Ehl e Ihde (1954).

30 Milner e Phillips (1967).

metrias são discutidas em conjunto devido as similaridades em seus fundamentos e, é dado maior ênfase às técnicas com maior abrangência em eletroanálise.

1.3.2.2.1 Métodos coulométricos com potencial controlado

Os métodos dinâmicos com potencial controlado foram introduzidos em 1.3.2.1.1. Ademais, a eletrogravimetria com potencial controlado será discutida separadamente no capítulo 4.

1.3.2.2.2 Eletrogravimetria com potencial controlado

A eletrodeposição de um metal seletivamente em um eletrodo, seguida de pesagem está entre os métodos eletroanalíticos mais antigos (Gibbs em 1864)³¹ como foi apresentado inicialmente. Nesta técnica de potencial controlado, o potencial do eletrodo sólido é ajustado para um valor de potencial que reduz o cátion metálico de M^{n+} a M^0 , a diferença na massa do eletrodo antes e após a eletrólise é uma medida direta da quantidade de M^{n+} na amostra. Neste método, nenhuma reação paralela que produz a deposição de outro metal juntamente com o analito (M^0) deve ocorrer, e a eficiência eletroquímica deve ser próxima a 100%. Na maioria dos casos, a exatidão do método eletrogravimétrico é limitada pela dificuldade de se obter massas consideradas do eletrodepósito puro e seco para a pesagem.

O método coulométrico com potencial controlado empregando um eletrodo de tela de platina para a eletrodeposição de um cátion metálico na forma de um metal puro tem sido empregado na determinação de vários cátions metálicos,³² como será discutido no capítulo 4. Empregando-se a lei de Faraday, determina-se a concentração do cátion metálico na solução de amostra. Se o eletrodo de tela de Pt é pesado antes e depois da eletrodeposição, o método é conhecido como eletrogravimetria.

A coulometria ou a eletrogravimetria podem também ser empregadas para purificar reagentes contendo traços de cátions metálicos ou de ânions. Nestes tratamentos, um eletrodo de platina ou de grafite de área grande é empregado, sendo aplicado um potencial ao eletrodo de trabalho que garanta a eletrólise completa das impurezas da solução, sem consumir o reagente que está sendo purificado. Destacam-se aqui os reagentes empregados na preparação de solução de eletrólitos suportes, levando a uma diminuição da corrente faradaica devida às impurezas. Mais informações sobre os conceitos teóricos e

31 Lubert e Kalcher (2010).

32 Bard e Faulkner (2001).

práticos das técnicas de coulometria e eletrogravimetria podem ser encontradas no capítulo 4.

1.3.2.2.3 Amperometria, biamperometria e titulações

Amperometria é definida com a medida da corrente, cuja unidade padrão é o Ampere, enquanto o potencial do sistema é controlado. A titulação biamperométrica foi introduzida pioneiramente por Ernest Salomon,³³ entre os anos de 1896 e 1898, denominando-a de “titulação galvanométrica ou teoria da corrente residual observada com eletrodos polarizados (do alemão: *Theorie des reststromes, den man bei polarisierten elektroden beobachtet*).³⁴ No seu trabalho de doutorado, Salomon titulou uma solução de cloreto de potássio (titulado) com uma solução de nitrato de prata (titulante) empregando-se dois eletrodos de prata com uma diferença de potencial constante de 100 mV. No ponto final da titulação, ele observou que ocorria um aumento brusco da corrente. Esta técnica biamperométrica foi empregada por Nernst e Merriam,³⁵ em 1905, em titulações ácido-base.

Foulk e Bawden³⁶ estenderam esta técnica nos estudos medindo as correntes obtidas entre dois eletrodos idênticos de Pt com a aplicação constante de potencial entre 10 e 15 mV. Na Figura 1.3 é mostrado o arranjo do aparelho empregado nestas determinações. Neste arranjo, C é um copo de béquer usado como célula eletrolítica contendo uma solução de I_2 (titulado), G é o galvanômetro, B é a bateria, R é um resistor de 50 Ω , e o resistor menor entre os eletrodos de Pt (E), é um resistor de resistência ajustável para garantir a aplicação de potencial constante entre os eletrodos de Pt no intervalo de potencial supra-mencionado. A bureta contendo o tiosulfato de potássio como titulante e o agitador posicionado abaixo da célula eletrolítica não são mostrados na figura.

33 Salomon (1896, 1898).

34 Há uma controvérsia na literatura em relação aos trabalhos de Ernest Salomon e as datas da publicação de seus artigos. Neste site da Bibliografia de Walter Nernst (<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.692.6566&rep=rep1&type=pdf>) é possível obter as publicações de todos os coautores e/ou orientandos de Nernst.

35 Nernst e Merriam (1905).

36 Foulk e Bawden (1926).

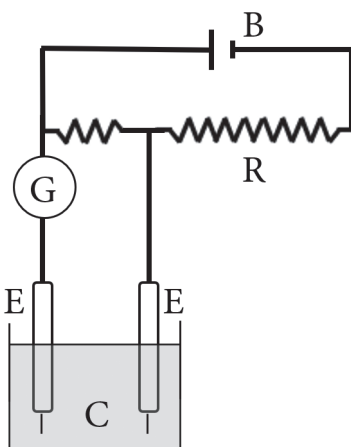


Figura 1.3 Instrumento empregado em titulações biamperométricas. C = célula eletrolítica contendo solução de iodo (I_2). B = bateria de 1,5 V, G = galvanômetro. R = resistor de 50 Ω . E = eletrodos de platina. O resistor entre os eletrodos é ajustável. A bureta contendo solução de tiossulfato ($S_2O_3^{2-}$) e o agitador não são mostrados na figura.

Fonte: adaptada de *Journal of the American Chemical Society*.³⁷

Na titulação de iodo com tiossulfato ocorre queda abrupta de corrente próxima ao ponto final, e, após este ponto, a corrente permanece nula ($0\mu A$), mesmo com a adição de excesso do titulante ($S_2O_3^{2-}$). Diante deste comportamento, estes pesquisadores nomearam o ponto final desta titulação como “*dead-stop end-point*”, i.e., ponto final com parada súbita (ou abrupta), como discutido.

O primeiro método amperométrico empregando um único eletrodo polarizado foi proposto por Heyrovský e Berezicky em 1929. Este método foi chamado pelos autores de titulação polarométrica (de polarografia desenvolvida por Heyrovský em 1922) sendo empregado um eletrodo gotejante de mercúrio (DME: *dropping mercury electrode*) em potencial de $-1,0$ V vs SCE, solução de sulfato de potássio como titulante e solução de chumbo (II) em nitrato de potássio $0,1$ mol L^{-1} em 50% de etanol para diminuir a solubilidade do $PbSO_{4(s)}$ formado da titulação.

Em 1941, Laitinen e Kolthoff³⁸ introduziram a palavra voltametria para designar a parte da eletroquímica que lida com a determinação e interpretação das curvas corrente-tensão (I vs E). Já havia estudos anteriores destas curvas I vs E , mas as interpretações das regiões de obtenção das correntes de difusão não eram bem definidas. Neste trabalho, eles empregaram um microeletrodo de fio de platina como um eletrodo indicador (note que com o tempo, nos métodos

³⁷ Foulk e Bawden (1926).

³⁸ Laitinen e Kolthoff (1941).

voltamétricos, este eletrodo passou a ser chamado de eletrodo de trabalho, sendo que o termo eletrodo indicador é usado em potenciometria). Empregando esta técnica, batizada por eles de voltametria, foram determinadas as concentrações de oxigênio, Ti^+ e outros cátions metálicos.

Mais detalhes do desenvolvimento histórico das técnicas polarográficas e voltamétricas serão vistos na seção 1.3.2.2.4, seguinte.

1.3.2.2.4 Polarografia DC, técnicas polarográficas e voltamétricas

1.3.2.2.4.1 Polarografia DC (*direct current*)

No estudo da tensão superficial do mercúrio em função do potencial em soluções eletrolíticas, Lippmann³⁹ utilizou um menisco de mercúrio em um capilar como o eletrodo polarizável, sendo que um poço de mercúrio na célula de medidas foi empregado como eletrodo de referência e como ânodo (dupla função do eletrodo). Nestas medidas, a força gravitacional e a tensão da superfície de mercúrio eram contrabalançadas. Kučera⁴⁰ em 1903, modificou esse dispositivo elevando o reservatório de mercúrio para que a pressão proporcionasse a saída do mercúrio do capilar com formação de gotículas de Hg (eletrodo gotejante de mercúrio: DME, do inglês *dropping mercury electrode*). Enquanto a força gravitacional depende da altura do reservatório de mercúrio em relação à ponta do capilar, a tensão superficial depende do potencial aplicado ao sistema. Quando a gota de mercúrio está em equilíbrio na ponta do capilar, a tensão superficial é igual a força gravitacional, permitindo a medida da tensão superficial da gota. Ademais, após a medida de tensão, ele a relacionava com a massa da gota após pesagem. Quando gráficos das massas das gotículas de mercúrio (ordenada) em função da tensão de polarização (abscissa) eram obtidos, Kučera obtinha curvas eletrocapilares que apresentavam alguns máximos eletrocapilar secundários (ou potenciais de carga zero) que não haviam sido até então observados nas curvas eletrocapilares obtidas por Lippmann. Kučera observou algumas “anomalias”, mas não soube explicar a origem delas. Ele propõe então a Jaroslav Heyrovský estudar estas “anomalias” em um projeto de pós-doutorado.

Em 10 de fevereiro de 1922, Heyrovský⁴¹ construiu a primeira célula eletrolítica (precursora da polarografia) empregada para o estudo da redução de diversos cátions metálicos. O sistema eletroquímico, mostrado na Figura 1.4, era constituído de uma bateria (A), um divisor de potencial empregando arranjos de resistores (R), um galvanômetro (G) para medir a corrente, um Erlenmeyer de vidro como célula eletroquímica contendo entrada e saída de gases

39 Lippmann (1873).

40 Kučera (1903).

41 Zuman (1989), Heyrovský (1922).

(B), um capilar de vidro conectado a um tanque de Hg e ao polo negativo da bateria (cátodo da célula) e no fundo da célula, um poço de mercúrio conectado ao polo positivo da célula (ânodo). Neste arranjo, o ânodo possui uma área de contato com a solução muito maior que a do cátodo, podendo ser utilizado como pseudoreferência de potencial.

Heyrovský observou que ao aplicar um potencial entre os eletrodos, a corrente oscilava ritmicamente devido ao aumento da área da gota de mercúrio na ponta do capilar seguido de sua queda e consequente crescimento de uma nova gota de reposição. À medida que ele aumentava a diferença de potencial entre os dois eletrodos, a corrente aumentava progressivamente. Graças à sua formação em eletroquímica, Heyrovský reconheceu claramente que estava no caminho de uma importante descoberta científica. Durante um período de 7 semanas, o seu caderno de laboratório continha 200 páginas com notas dos experimentos realizados. Foi só após este período que ele constatou que era o oxigênio dissolvido no eletrólito o responsável por duas ondas de redução, uma ao redor de -100 mV e a outra entre -800 e -900 mV que dependia da acidez da solução. O potencial de redução do O_2 envolve transferência de prótons, e, portanto, depende do pH do eletrólito suporte. Heyrovský empregou um aparelho de Kipp para gerar H_2 e, por meio do arraste, remover o O_2 da solução. Nestas condições, foi possível estudar o comportamento Redox de diversos cátions metálicos (cátions alcalinos e alcalino-terrosos), ponto a ponto em diversos potenciais. Estes estudos de Heyrovský foram publicados em 1922 no *Chemické Listy*, um jornal da antiga Tchecoslováquia (hoje República Tcheca),⁴² e, em inglês, no *Journal of Philosophical Magazine*,⁴³ em 1923, para aumentar a divulgação de sua descoberta. As investigações das curvas de I vs E para diversas espécies eletroativas levaram ao desenvolvimento da polarografia DC (*direct current*).

O uso de eletrodo gotejante de mercúrio (DME) provou ser uma excelente opção para o estudo de processos de redução, uma vez que: há renovação da superfície do eletrodo a cada 3-7 s (tempo de gotejamento), diminuindo a influência de contaminantes do meio; no mercúrio o início da reação de desprendimento de hidrogênio ocorre em altos sobrepotenciais; o consumo da espécie eletroativa sob investigação é desprezível no tempo do experimento, uma vez que a área do eletrodo é pequena, o que permite considerar a concentração da espécie igual a concentração inicial.

42 Heyrovský (1922).

43 Id. (1923).

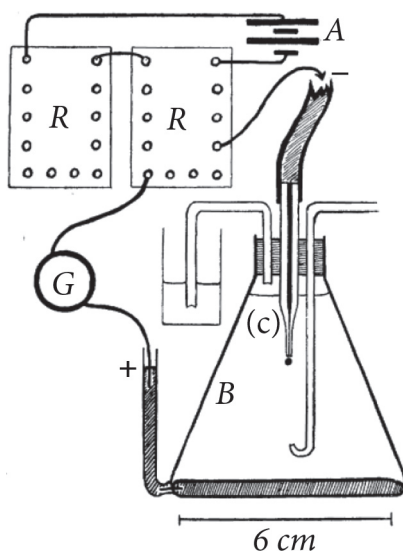


Figura 1.4 Célula eletrolítica de Heyrovský. A = bateria; R = resistores empregados como divisor de potencial; G = galvanômetro; B = Erlenmeyer empregado como célula eletrolítica com entrada e saída de gases; (c) capilar de Hg como cátodo e no fundo da célula o poço de mercúrio, que atua como ânodo e eletrodo pseudorreferência.⁴⁴

Uma profícua colaboração entre Heyrovský e Masuzo Shikata, em 1925, levou à construção de um instrumento para registrar as curvas de corrente-tensão automaticamente.⁴⁵ O novo instrumento registrava fotograficamente estas curvas em alguns minutos, enquanto o instrumento manual levava uma hora ou mais para obter o mesmo registro ponto a ponto.

O diagrama do polarógrafo completo é mostrado na Figura 1.5. O instrumento possui um cilindro confeccionado de material não condutor (madeira) contendo de 19 a 20 espirais (voltas) de fio de níquel com resistência de $16\ \Omega$ ligado nos pontos A e B do potenciômetro. O tambor é acionado por um motor elétrico que gira lentamente, e um contato deslizante C varre todo o fio de níquel durante o tempo do registro de um polarograma.

Os terminais do potenciômetro são conectados a uma bateria de 2 ou 4 V. Assim, em um ciclo completo do fio do potenciômetro ocorre a variação do potencial aplicado entre o eletrodo DME (K) que está conectado ao contato deslizante (C) e o eletrodo não polarizável, do valor mínimo de potencial (máxima resistência) ao valor máximo (mínima resistência). O resistor de derivação R (resistor *shunt*) permite controlar valores limites de potencial. O circuito também contém o galvanômetro com espelho sensível (G), que direciona o feixe

⁴⁴ Id. (1922, 1923).

⁴⁵ Heyrovský e Shikata (1925).

de luz, oriundo da lâmpada (L), para uma fenda estreita (S) de uma caixa (F) contendo um cilindro de papel fotográfico, registrando o valor da corrente. Um sistema de engrenagens conecta o cilindro que contém um papel fotográfico que se encontra no compartimento F com o potenciômetro, e assim se calibra a sincronização entre o movimento do tambor e do cilindro contendo o papel fotográfico para que uma volta completa do cilindro do papel fotográfico (360°) corresponda à passagem do contato do ponto A ao B do fio (resistência). Desta forma, o polarograma (I vs E) é coletado de forma automática em velocidades de varredura de potencial (v) de 100 ou 200 mV min^{-1} .

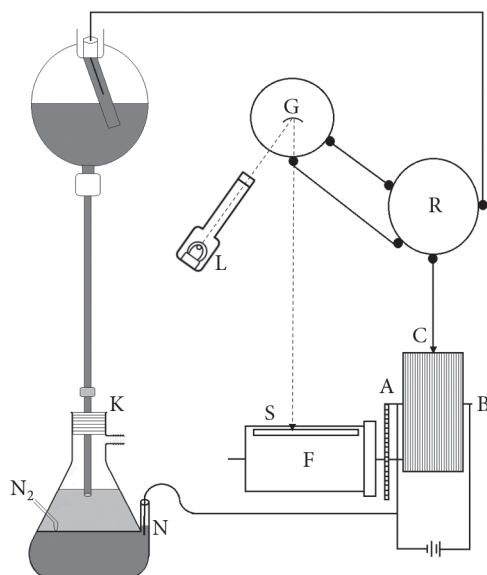


Figura 1.5 Polarógrafo de Heyrovský e Shikata com registro fotográfico. A e B = fio de níquel do potenciômetro; C = contato elétrico deslizante; F = caixa contendo o rolo de papel fotográfico; K = eletrodo gotejante de mercúrio (DME); L = lâmpada; N = eletrodo de referência e contraeletrodo; R = resistor de derivação (resistor shunt); S = fenda da caixa contendo o rolo de papel fotográfico. No Apêndice B é mostrado o esquema original do polarógrafo publicado no artigo de Heyrovský e Shikata.⁴⁶

A automatização da obtenção das curvas I vs E teve um papel importante no desenvolvimento e disseminação de métodos eletrolíticos empregando o DME. Este instrumento foi chamado de polarógrafo e o registro das curvas de corrente vs potencial de polarograma, uma vez que estes registros eram obtidos empregando-se um eletrodo polarizável. A invenção da polarografia rendeu a

⁴⁶ Id. *ibid.*

Heyrovský o prêmio Nobel de química em 1959. A polarografia permite o estudo simultâneo de diversos cátions metálicos em uma única varredura de potencial. Heyrovský, em sua aula Nobel, mostrou um polarograma para 7 cátions, em que o classificou como espectro polarográfico.

Com o desenvolvimento das técnicas eletroquímicas, o potencial do eletrodo de trabalho (DME, no caso da polarografia), passou a ser aferido com base em um sistema não polarizável que não participa da reação, os chamados eletrodos de referência, citado no início do capítulo. Enquanto o mercúrio na ponta do capilar pode ser polarizado (ter o potencial variado), o mercúrio no fundo da célula necessitará de correntes muito maiores para ter o seu potencial perturbado. Entretanto, a inserção de um terceiro eletrodo que não participa da reação, ou seja, onde não há passagem de corrente por sua interface com a solução, garante um potencial de referência para se comparar com o potencial do eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência de calomelano, SCE (*standard calomel electrode*), introduzido por Ostwald em 1890, foi, e ainda é largamente utilizado como eletrodo de referência em experimentos eletroquímicos. O sistema é formado pelo equilíbrio entre duas interfaces: o mercúrio metálico (Hg); o calomelano (Hg_2Cl_2) (cujo nome vem do grego *Kalos* (bonito) e *melas* (negro), devido à cor que o mineral adquire ao reagir com amônia) e uma solução de KCl em alta concentração (maior que 1 mol L^{-1}). O SCE é representado como $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|(\text{KCl}_{\text{sat}})$, onde as barras representam as interfaces e o subscrito “sat” indica que a solução está saturada com KCl.

Na Figura 1.6 é mostrado um polarograma típico dos cátions Pb^{2+} e Cd^{2+} em solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Neste exemplo, o potencial foi linearmente variado de 0,0 a $-1,2 \text{ V vs SCE}$ sendo as curvas de ($I \text{ vs } E$) registradas. A curva inferior corresponde ao polarograma do eletrólito suporte KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência dos cátions Pb^{2+} e Cd^{2+} . As flutuações da corrente ocorrem devido ao crescimento e queda da gota de Hg no DME, uma vez que a área do eletrodo varia neste processo. A corrente residual (I_R) observada é composta de duas componentes, uma faradaica (I_F) e outra capacitiva (I_C). A corrente faradaica (I_F) é devida a: (1) reação de redução de O_2 , presente em uma pequena concentração no eletrólito suporte; (2) presença de impurezas com atividade para serem reduzidas nessa região de potencial. As impurezas podem ser oriundas da água empregada (água não deionizada) na confecção das soluções ou no sal empregado como eletrólito suporte. A outra componente, a corrente capacitiva (I_C), não se consegue eliminar, pois ocorre devido à interação entre os íons presentes na solução e a superfície do mercúrio, formando a chamada dupla camada elétrica. Em potenciais acima de 0,05 V há pequeno aumento da corrente anódica (I_a) devido à oxidação do Hg (DME). O intervalo de oxidação do Hg depende do eletrólito suporte empregado no experimento, sendo que os ânions do eletrólito suporte podem formar complexos ou sais in-

solúveis com os cátions de mercúrio (formando espécies mais estáveis) e, em alguns casos verifica-se a oxidação do Hg em potenciais menores. A corrente de redução observada em potenciais menores que $-1,1$ V (vs. SCE) é oriunda da redução de prótons (água) formando H_2 . Nos capítulos 5 e 9 se discutem com mais detalhes a fundamentação teórica e os limites da aplicabilidade de diversos materiais em experimentos voltamétricos.

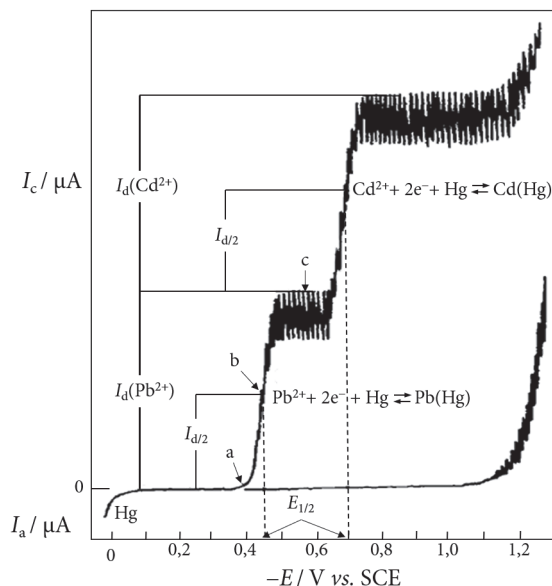


Figura 1.6 Polarogramas de Pb^{2+} $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e de Cd^{2+} $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sem oxigênio e a 25°C .

No polarograma da Figura 1.6 distinguem-se claramente duas regiões de atividade, que correspondem ao processo de redução dos cátions Pb^{2+} e Cd^{2+} . À medida que o potencial diminui, partindo-se de $+0,05$ V, o polarograma para os dois cátions metálicos é semelhante àquele para o eletrólito suporte (corrente residual) até *ca* $-0,4$ V. Nesta região do polarograma, a concentração do Pb^{2+} (c_{Pb}^0) e Cd^{2+} (c_{Cd}^0) no seio da solução é a mesma que a concentração destes cátions na superfície da gota (c_{Pb}^{sup} e c_{Cd}^{sup}).

Quando é atingido o potencial de $-0,38$ V (a), começa a redução de Pb^{2+} com formação de amálgama ($Pb(Hg)$) na gota de mercúrio. A partir deste ponto, a $c_{Pb}^{sup} < c_{Pb}^0$ e, ao atingir o ponto (b), tem-se $c_{Pb}^{sup} = \frac{1}{2} c_{Pb}^0$. Neste ponto, na inflexão da sigmoide (polarograma) determina-se o potencial de meia-onda do Pb^{2+} ($E_{1/2} = -0,43$ V).

Na região do polarograma mostrada em (c), a corrente atinge um valor limite devido à deficiência de material eletroativo na superfície do eletrodo, pois nesta região do platô, c_{Pb}^{sup} tende a zero, uma vez que todo o Pb^{2+} que chega na superfície da gota de mercúrio por difusão é reduzido, definindo assim a corrente limite (I_{lim}) da espécie. Enquanto o Pb^{2+} é reduzido no cátodo, produzindo o amalgama (Equação 1.8), um processo de oxidação de mesma magnitude (corrente) ocorrerá no ânodo, que no exemplo da Figura 1.6 é a oxidação do Hg com consequente precipitação por reação com Cl^- , como mostrado na Equação 1.9.



A análise do polarograma para o Cd^{2+} é similar àquela feita para o Pb^{2+} . A corrente de redução de Cd^{2+} inicia-se em $-0,63$ V, e o potencial de inflexão ($E_{1/2}$) é de $-0,69$ V. Para o cálculo da corrente de difusão do Cd^{2+} , desconta-se a corrente residual, que neste caso é formada pela corrente na ausência de Cd^{2+} e Pb^{2+} (apenas o eletrólito suporte) e a corrente de redução de Pb^{2+} (ponto c), como mostrado na Figura 1.6.

O valor de $E_{1/2}$ de uma espécie é uma constante para um determinado eletrólito suporte, podendo assim ser empregado nas determinações qualitativas. Nas determinações quantitativas, o valor da corrente de difusão é determinado como (Equação 1.10):

$$I_d = I_{lim} - I_R \quad \text{Equação 1.10}$$

sendo I_R a corrente residual, I_{lim} a corrente limite e I_d a corrente de difusão.

A equação de Ilkovič⁴⁷ relaciona a corrente de difusão máxima (I_d^{max}) com a concentração da espécie em solução. Na determinação de Pb^{2+} , tem-se (Equação 1.11):

$$I_d^{max} = 708 n \chi^{2/3} D^{1/2} t^{1/6} (c_{ox}^0)_{Pb} \quad \text{Equação 1.11}$$

sendo I_d^{max} , $I_{lim} - I_R$, a corrente de difusão máxima, 708 um valor constante que inclui densidade do Hg, a constante de Faraday, $\pi^{1/2}$ entre outros, n o número de elétrons envolvidos na reação Redox, χ a vazão de mercúrio ($mg\ s^{-1}$), D o coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($cm^2\ s^{-1}$), t o tempo de gotejamento (s) e $(c_{ox}^0)_{Pb}$ a concentração de Pb^{2+} ($mmol\ L^{-1}$). Na amostragem de corrente no

47 Brett e Brett (1994).

máximo da onda polarográfica, além de aumentar o sinal analítico, a corrente capacitiva é menor. Ademais, o tempo de vida de cada gota varia entre 3-7 s e corresponde a cada flutuação repetitiva de corrente mostrado no polarograma. A corrente aumenta à medida que a gota cresce (área do eletrodo cresce) e diminuiu abruptamente quando a gota desprende do capilar de vidro.

Os parâmetros que definem a corrente de difusão, (I_d^{max}), podem ser agrupados em três categorias, a saber: coeficiente numérico (708), $nD^{1/2}(c_{ox}^0)_{pb}$ que são as variáveis que caracterizam a espécie eletroativa e o produto; e $\chi^{2/3}t^{1/6}$ definem as características do capilar.

O valor de χ depende do diâmetro e do comprimento do capilar bem como da altura da coluna de mercúrio. Se a altura da coluna, h , (pressão do Hg) e a temperatura são mantidas constantes, χ não dependerá do meio em que se formam as gotas de mercúrio e do potencial aplicado. O tempo de gotejamento, t , depende da pressão de mercúrio (altura h da coluna) do meio em que as gotas se formam (viscosidade da solução, potencial do DME), uma vez que a tensão superficial do Hg varia com a carga sobre a gota. O efeito da pressão de Hg (h) sobre o DME não altera o volume da gota (tamanho da gota), pois depende apenas do diâmetro interno do capilar; no entanto, a altura da coluna aumenta o número de gotas formadas em um dado intervalo de tempo e, consequentemente, a área total do eletrodo exposta à solução aumenta, aumentando desta maneira a intensidade da corrente de difusão.

Embora a temperatura não apareça na equação de Ilkovič, ela afeta todos os termos, com exceção do valor de n . O efeito da temperatura sobre o coeficiente de difusão da espécie eletroativa, D , é da ordem de 2 a 5% para cada 1 °C ao redor da temperatura ambiente (25 °C), sendo importante termostatar a célula polarográfica.

Mais informações sobre curva eletrocapilar, variação do tempo de gotejamento e do produto $\chi^{2/3}t^{1/6}$ com o potencial aplicado podem ser encontrados em literatura especializada.⁴⁸

Como a corrente de difusão está conectada ao número de elétrons trocados e a concentração da espécie eletroativa, em um sistema cuja cinética de transferência de elétrons é rápida, é possível considerar que a atividade da espécie na solução próxima a superfície pode ser relacionada com o potencial por meio da equação de Nernst. Como a atividade (ou concentração) será proporcional à corrente de redução observada, é possível escrever a dependência do potencial com a corrente, com mostrado na Equação 1.12:

48 Brett e Brett (1994), Meites (1965).

$$E_{\text{DME}} = E_{\text{DME}}^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{I}{I_d - I} \quad \text{Equação 1.12}$$

sendo E_{DME} o potencial do eletrodo gotejante de mercúrio (DME), E_{DME}^0 potencial do eletrodo gotejante de mercúrio nas condições padrões, 0,0592 o fator pré-exponencial de Nernst calculado como $2,303 \frac{RT}{F}$, I é a corrente medida em cada potencial aplicado e I_d a corrente de difusão.

O valor da corrente, I , medida no potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, é igual a $\frac{I_d}{2}$. Substituindo-se o valor de $I = \frac{I_d}{2}$, na Equação 1.12, obtém-se:

$$E_{1/2} = E_{\text{DME}}^0 \quad \text{Equação 1.13}$$

Desta maneira, trabalhando-se nas condições padrões é possível determinar o potencial de meia-onda ou o potencial-padrão de uma espécie eletroativa. Na Tabela 1.1 é apresentado os potenciais de meia-onda de alguns cátions metálicos em diversos eletrólitos suportes.

Tabela 1.1 Potencial de meia-onda ($E_{1/2}$)/V vs SCE de alguns cátions metálicos em diferentes eletrólitos suportes a 25 °C.

Cátion	KNO ₃ 0,1 M	KNO ₃ 1,0 M	KCl 0,1 M	KCl 1,0 M	NH ₃ 1,0 M / NH ₄ 1,0 M	NaOH 1,0 M
Cd ²⁺	-0,58	-0,59	-0,60	-0,64	-0,81	-0,78
Co ²⁺		-	-1,20	-	-1,29	-1,46
Cr ³⁺	-	-	-	-	-1,43 (a Cr ²⁺) -1,71 (a Cr ⁰)	-
Cu ²⁺		-	+0,04 (a Cu ⁺) -0,22 (a Cu ⁰)		-0,24 (a Cu ⁺) -0,51 (Cu ⁰)	-0,41
Fe ³⁺	-	-	-	-	-1,12 (a Fe ²⁺) -1,74 (a Fe ⁰)	
Ni ²⁺			-1,10		-1,10	
Pb ²⁺	-0,39	-0,40	-0,40	-0,44		-0,76
Tl ⁺	-0,46	-0,48	-0,46	-0,48		
Zn ²⁺	-1,00	-1,01	-1,00	-1,02		-1,53

Fonte: Meites,⁴⁹

⁴⁹ Meites (1965).

Há diversos métodos gráficos para se determinar o valor de $E_{1/2}$ de uma espécie eletroativa e o leitor deve consultar o livro do Meites⁵⁰ para mais detalhes.

Considerando-se que o valor de $E_{1/2}$ foi determinado com o DME empregando-se como o eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado, pode-se calcular o valor do potencial-padrão de redução condicional de Cd^{2+} ($E_{\text{Cd}^{2+}}^{0'}$) como segue:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} + IR = E_{\text{DME}} - E_{\text{ref}} + IR \quad \text{Equação 1.14}$$

sendo IR a queda ôhmica e por ora, este potencial será considerado igual a zero. Este assunto será tratado com mais detalhes no capítulo 6. Para o caso do Cd^{2+} , o valor de $E_{1/2}$ obtido na Tabela 1.1 é de $-0,64 \text{ V vs SCE}$ e o valor do potencial do eletrodo de referência em relação à escala padrão de potencial é de $0,241 \text{ V}$. Assim tem-se:

$$E_{\text{DME}} = E_{\text{cel}} + E_{\text{ref}} = -0,64 + 0,241 = -0,40 \text{ V} \quad \text{Equação 1.15}$$

Este valor obtido é concordante com o valor tabelado do potencial-padrão de redução do Cd^{2+} igual a $-0,402 \text{ V}$. No entanto, se fosse empregado o valor do potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) = $-0,69 \text{ V}$ do polarograma mostrado na Figura 1.6, um valor igual a $-0,45 \text{ V}$ seria obtido. Esta diferença do valor de $E_{1/2}$ pode estar relacionada com as condições de trabalho diferentes daquelas das condições padrão e/ou a erros experimentais.

1.3.2.2.4.2 Técnicas polarográficas e voltamétricas

Na Tabela 1.2 são apresentadas as principais técnicas polarográficas desenvolvidas entre os anos de 1938 e 1960. Não será discutido em detalhes estas técnicas e informações adicionais de cada uma delas podem ser encontradas em literatura especializada⁵¹ e/ou na fundamentação teórica em cada um dos experimentos propostos nesta obra. Algumas destas técnicas polarográficas são ainda empregadas nos dias de hoje, apesar das restrições ao uso do eletrodo de mercúrio devido à sua toxicidade. Algumas vantagens de se usar o eletrodo gotejante de mercúrio (DME) já foram mencionadas na seção anterior. Além do DME, o eletrodo de gota suspensa (ou pendente) (do inglês: HMDE: *Hanging Mercury Drop Electrode*) são ainda empregados e as vantagens e desvantagens

50 Id. ibid.

51 Lubner e Kalcher (2010), Scholz, Inzelt e Stojek (2010), Bard e Faulkner (2001), Brett e Brett (1994), Meites (1965), Zuman (2011).

foram recentemente discutidas⁵² e serão rediscutidas com mais detalhes no capítulo 5. O eletrodo de amálgama de mercúrio é uma alternativa que vem sendo muito empregada em voltametria, uma vez que a pressão de vapor do mercúrio na amálgama é cerca de 500 vezes menor que aquela do mercúrio puro e, também, devido à sua estabilidade mecânica, sendo aplicado em diversas técnicas voltamétricas e também como detector em análises por injeção em fluxo, HPLC e outros sistemas.⁵³ Outrossim, as técnicas voltamétricas empregando outros materiais eletródicos metálico, de carbono, polímero, entre outros tiveram suas origens nos métodos polarográficos⁵⁴ e serão discutidos nos capítulos que se seguem e nos experimentos propostos.

Tabela 1.2 Desenvolvimento das técnicas polarográficas entre 1938 e 1960.

Ano	Técnica polarográfica	Autor(es)
1938	Polarografia de corrente alternada (ACP)	Müller <i>et al.</i>
1938	Polarografia Oscilográfica (OP)	Matheson e Nichols
1942	Polarografia de Pulso Diferencial (DPP)	Semerano e Riccoboni
1946	Polarografia derivativa	Heyrovský
1946-1948	Polarografia Kalousek	Kalousek
1952	Polarografia de Onda Quadrada (SWP)	Barker e Jenkins
1960	Polarografia de pulso (PP)	Barker e Gardner

Fonte: Lubert e Kalcher.⁵⁵

As técnicas voltamétricas modernas como voltametria cíclica (CV: *cyclic voltammetry*), voltametria de varredura linear (LSV: *linear sweep voltammetry*), voltametria de pulso normal (NPV: *normal pulse voltammetry*), voltametria de pulso diferencial (DPV: *differential pulse voltammetry*), voltametria de onda quadrada (SWV: *square-wave voltammetry*), as técnicas de voltametria de redissolução (SV: *stripping voltammetry*) serão apresentadas e/ou discutidas em diversos capítulos desta obra. A maioria destas técnicas eletroanalíticas possui sensibilidade, detectabilidade, linearidade similar e, algumas vezes, até melhor do que aquela obtida com o emprego das técnicas cromatográficas ou das técnicas espectrofotométricas. As técnicas voltamétricas ainda apresentam a vantagem de minimização do tempo e dos custos das análises, a possibilidade de especiação química, além de outras vantagens já discutidas anteriormente.

⁵² Lubert e Kalcher (2010), Zuman (2011), Nunesa, Dos Anjos e Quináia (2018).

⁵³ De Souza *et al.* (2011).

⁵⁴ Lubert e Kalcher (2010), Bard e Faulkner (2001), Laitinen e Kolthoff (1941), De Souza *et al.* (2011).

⁵⁵ Lubert e Kalcher (2010).

REFERÊNCIAS

- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2001. p. 426.
- BARTEL, H.-G.; HUEBENER, R. P. *Walther Nernst-pioneer of physics and of chemistry*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Re. Ltd, 2007.
- BEHREND, R. Elektrometrische analyse. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 11, p. 466-491, 1893.
- BÖTTGER, W. Die anwendung des elekrometers als indikator beim titrieren von säuren und basen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 24, p. 251-301, 1897.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. Electrochemical sensing in solution: origins, applications and future perspectives. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 15, p. 1487-1494, 2011.
- CAVENDISH, H. An account of some attempts to imitate the effects of the torpedo by electricity. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, v. 66, p. 196-225, 1776.
- CROTOGINO, F. Studien über oxydationspotentiale. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 24, p. 225-262, 1900.
- DE SOUZA, D.; MELO, L. C.; CORREIA, A. N.; LIMA-NETO, P.; FATIBELLO-FILHO, O.; MASCARO, L. H. Utilização de eletrodos sólidos de amálgama para a determinação analítica de compostos orgânicos e inorgânicos, *Química Nova*, v. 34, p. 487-496, 2011.
- EHL, R. G.; IHDE, A. Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights. *Journal of Chemical Education*, v. 31, p. 226-232, 1954.
- FATIBELLO-FILHO, O. *Equilíbrio iônico: aplicações em química analítica*. 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2019. p. 414-416.
- FATIBELLO-FILHO, O.; SILVA, T. A.; MORAES, F. C.; JANEGITZ, B. C. *Potenciometria: aspectos teóricos e práticos*. São Carlos: EdUFSCar, 2019. p. 13.
- FEINER, A. S.; MCEVOY, A. J. The Nernst equation. *Journal of Chemical Education*, v. 71, p. 493-494, 1994.
- FOULK, C. W.; BAWDEN, A. T. A new type of end-point in electrometric titration and its application to iodimetry. *Journal of the American Chemical Society*, v. 48, p. 2045-2051, 1926.
- GOODWIN, H. M. Studien zur voltaschen kette. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 13, p. 577-656, 1894.
- HEYROVSKÝ, J. Electrolysa se rtuťovou kapkovou kathodou. *Chemické Listy*, v. 16, p. 256-264, 1922. (Electrólise com eletrodo gotejante de mercúrio).

- HEYROVSKÝ, J. Electrolysis with a dropping mercury cathode. Part I: deposition of alkali and alkaline earth metals. *Journal of Philosophical Magazine*, v. 45, p. 303-315, 1923.
- HEYROVSKÝ, J.; SHIKATA, M. Researches with the dropping mercury cathode. Part II: the polarograph. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, v. 44, p. 496-505, 1925.
- HEYROVSKÝ, J.; P. ZUMAN, P. *Practical polarography: an introduction for chemistry students*. Londres: Academic Press, 1968.
- KOHLRAUSCH, F.; NIPPOLDT, W. A. Über die Gültigkeit der Ohmschen Gesetze für Electrolyte und eine numerische Bestimmung des Leitungswiderstandes der verdünnten Schwefelsäure durch alternierende Ströme. *Annalen der Physik und Chemie*, v. 214, p. 280-298, 1869. Doi:10.1002/andp.18692141006.
- KUČERA, G. Zur oberflächenspannung von polarisiertern quecksilber. *Annalen der Physik*, v. 11, p. 529-560, 1903.
- LAITINEN, H. A.; KOLTHOFF, I. M. Voltammetry with stationary microelectrodes of platinum wire. *Journal of Physical Chemistry*, v. 45, p. 1061-1079, 1941.
- LE BLANC, M. Ein beitrage zur kenntnis der amalgame. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 5, p. 467-480, 1890.
- LIPPMANN, G. Beziehungen zwischen den kapillaren und elektrischen erscheinungen. *Annalen der Physik*, v. 149, p. 546-561, 1873.
- LUBERT, K.-H.; KALCHER, K. History of electroanalytical methods. *Electroanalysis*, v. 22, p. 1937-1946, 2010.
- MATTEUCCI, C. Sur la force électro-chimique de la pile. *Annales de Chimie et de Physique*, v. 58, p. 75-80, 1835.
- MAXWELL, J. C. The scientific papers of the honourable Henry Cavendish, F. R. S. *Nature*, n. 108, p. 4-6, 1921. <https://doi.org/10.1038/108004a0>.
- MCCORMMACH, R. The personality of Henry Cavendish, v. 36: a great scientist with extraordinary peculiarities. In: BUCHWALD, J. Z. (ed.). *Archimedes: new studies in the history and philosophy of science and technology*. Nova York: Springer, 2014. p. 81.
- MEITES, L. *Polarographic techniques*. 2. ed. Nova York: Wiley-Interscience, 1965.
- MILNER, G. W. C.; PHILLIPS, G. *Coulometry in analytical chemistry*. Londres: Pergamon Press Ltd., 1967.
- NERNST, W. Die elektromotorische wirksamkeit der jonen. *Habilitationsschrift: Probevorlesung über "Molekulargewichte"*, 53 p., 23 out. 1889.
- NERNST, W. Über die elektromotorische wirksamkeit der jonen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 4, p. 129-181, 1889.
- NERNST, W.; MERRIAM, E. S. Zur Theorie des Reststroms. (Nach Versuchen von Herrn Merriam). *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 53, p. 235-244, 1905.

- NEUMANN, B. Über das Potential des Wasserstoffs und einiger Metalle. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 14, p. 193-230, 1894.
- NUNESA, C. N.; DOS ANJOS, V. E.; QUINÁIA, S. P. A versatilidade do eletrodo de gota pendente de mercúrio em química analítica: uma revisão sobre recentes aplicações. *Química Nova*, v. 41, n. 2, p. 189-201, 2018.
- SALOMON, E. Theorie des reststromes, den man bei polarisierten elektroden beobachtet. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 3, p. 264-266, 1896.
- SALOMON, E. Theorie des reststromes, den man bei polarisierten elektroden beobachtet. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 24, p. 55-80, 1897. (nachtrag (adendo): v. 25, p. 365-371, 1898).
- SCHOLZ, F.; INZELT, G.; STOJEK, Z. Seminal publications in electrochemistry. In: SCHOLZ, F. (ed.). *Electroanalytical methods*. Berlin; Heidelberg: Springer, 2010. p. 339-342.
- VOLTA, A. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 1, p. 403-431, 1800.
- ZENGELIS, K. Ueber die elektromotorische Krafte unloslicher und komplexer Salze. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 12, p. 298-313, 1893.
- ZUMAN, P. With the drop of mercury to the Nobel prize. In: STOCK, J. T. et al. (ed.). *Electrochemistry: past and present*. Washington, DC: American Chemical Society, 1989. cap. 23, p. 339-369, 1989.
- ZUMAN, P. Past, present, and future of applications of electroanalytical techniques in analytical and physical organic chemistry. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 15, p. 1753-1759, 2011.