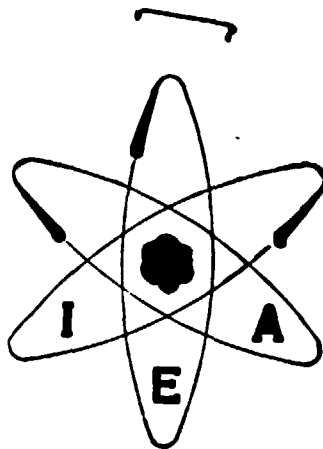


BR3600324



SISTEMA PARA VOLTAMETRIA CÍCLICA

RUI PEPE DA SILVA e GILBERTO ORIVALDO CHIERICE

PUBLICAÇÃO IEA N.º 360
Novembro — 1974

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRASIL

SISTEMA PARA VOLTAMETRIA CICLICA

Rui Pepe da Silva e Gilberto Orivaldo Chierica

**Coordenadoria de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 360
Novembro - 1974**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet - Presidente
Prof.Dr.Emilio Mattar - Vice-Presidente
Prof.Dr.José Augusto Martins
Prof.Dr.Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni

SISTEMA PARA VOLTAMETRIA CICLICA

Rui Pepe da Silva
Gilberto Orivaldo Chierice

RESUMO

Descreve-se a construção de um sistema basicamente constituído por dois instrumentos: a) circuito voltamétrico e b) potenciostato. Os dois instrumentos funcionam acoplados de maneira tal que o circuito voltamétrico trabalha como um gerador de pulsos triangulares capaz de operar com variação de rampa de subida e descida independentes, em regime de pulso único ou contínuo. O circuito do potenciostato consiste de um amplificador com alta impedância de entrada e capaz de fornecer correntes relativamente altas na saída.

O equipamento foi experimentado para estudar o sistema Pb^{++} aquoso em eletrodo de mercúrio (de $3,8 \text{ cm}^2$ de área). Trabalhou-se com soluções de $Pb(NO_3)_2$ $1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ em eletrólito suporte KNO_3 $0,1 \text{ M}$ para estudar-se as velocidades de varredura. As varreduras de potenciais para a reação estudada foram feitas com velocidades de 10, 25, 50, 75, 100 mV/s. O intervalo de potencial é de 0 a $-0,60 \text{ V}$.

As relações de $i_p \times V^{1/2}$ são lineares até as velocidades de varredura de 100 mV/s e interceptando a origem.

Os potenciais que caracterizam a variação máxima de corrente não se modificam apreciavelmente com a velocidade de varredura.

O sistema aqui descrito para a técnica da voltametria cíclica colocado em uso no Instituto de Energia Atômica de São Paulo apresenta ótima linearidade.

INTRODUÇÃO:

O sistema é constituído de dois instrumentos: Potenciostato e Circuito Voltamétrico.

O circuito voltamétrico gera uma tensão que varia linearmente com o tempo e possibilita o ajuste da tensão inicial, tensão final e gradientes de tensão (sentido catódico e anódico), através de controles no painel frontal do aparelho.

O sinal gerado será aplicado na entrada não invertida do amplificador do potenciostato e irá aparecer entre os eletrodos de trabalho e referência, visto que a tensão entre as entradas não invertida e invertida (eletrodo de referência) de um amplificador operacional (primeiro estágio do potenciostato) é praticamente nula, quando este está operando na região linear.

Na célula eletrolítica a corrente flui entre os eletrodos Auxiliar e de Trabalho, sendo que a corrente que circula pelo eletrodo de referência é bastante pequena (entrada JFET).

A corrente é medida através da tensão entre dois conectores na parte posterior do aparelho. Essa tensão é colocada no eixo Y do registrador. No eixo X é colocada a tensão de saída do Circuito Voltamétrico que como vimos é a mesma existente entre os eletrodos de trabalho e referência.

Os equipamentos foram experimentados para os estudos do sistema aquoso do íon chumbo em eletrodo de mercúrio

Como esse sistema redox já foi estudado por vários autores utilizando diversas técnicas experimentais^{/1,2,3/} usamos como referência para comprovar o funcionamento do circuito.

Os dados experimentais foram conseguidos com soluções de $Pb(NO_3)_2$ 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 x 10^{-4} M e com eletrólito suporte de KNO_3 0,1M. As curvas foram traçadas a $25,00 \pm 0,01^\circ C$ com eletrodo de mercúrio de área igual a $3,83 \text{ cm}^2$.

1) Circuito Voltamétrico^{/4/}

1.1 - Diagrama de Blocos (Figura 1)

Fundamentalmente o sistema é constituído por duas fontes de corrente que carregam alternadamente um capacitor, e controladas por duas portas. No diagrama, as fontes são designadas por I_1 e I_2 , as portas por CH_1 e CH_2 e o capacitor por C

As portas funcionam de tal maneira que quando uma está aberta a outra está fechada, sendo que essa operação é comandada pelo biestável (1)

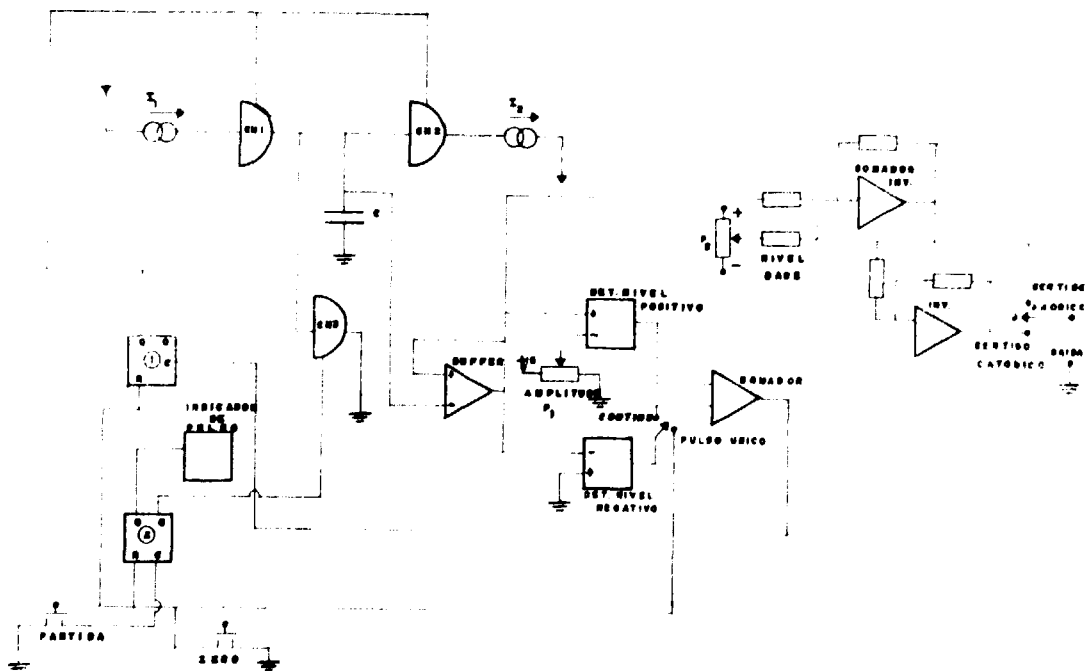


Figura 1

Circuito Voltamétrico - Diagrama de Blocos

Quando CH₁ está aberta, então I₁ carrega C segundo uma rampa dada por:

$$\frac{(dv)}{(dt)} = \frac{I_1}{C}, \quad (a)$$

e a tensão no capacitor se eleva linearmente com o tempo até atingir um máximo determinado pelo potenciômetro P₁, quando então o Detetor de nível Positivo muda de estado, mudando de estado biestável (1), e conseqüentemente abrindo a porta CH₂ e fechando CH₁. Neste ponto o Capacitor C começa a ser descarregado e a tensão em seus terminais decresce segundo a rampa dada por:

$$\frac{(dv)}{(dt)} = -\frac{I_2}{C}, \quad (b)$$

Podemos observar pelas relações (a) e (b) que variando as correntes I₁ e I₂ podemos controlar a inclinação das rampas de subida e descida respectivamente.

Pelo potenciômetro P₁ controlamos a amplitude do sinal triangular

Como vimos na segunda parte do ciclo, a tensão no capacitor decresce até atingir o nível zero, quando o Detetor de Nível Negativo muda de estado, mudando também o estado do biestável (1) abrindo a porta CH₁ e fechando CH₂. A tensão em C começa novamente a se elevar e um novo ciclo começa

Esse é o funcionamento do sistema quando opera em modo Contínuo. Se colocarmos a Chave I em ciclo único, o sinal em C cresce até a tensão máxima, decresce até zero, e fica nesse nível porque a porta CH₃ é aberta através da mudança de nível do biestável (2).

Desta maneira o sistema fornece na saída um único ciclo toda vez que apertamos o botão PARTIDA.

O botão INIBE, inibe a saída de pulsos sempre que acionado. O sinal em C passa por um "buffer" e depois por dois inversores, sendo que o primeiro deles é um somador onde adicionamos um nível DC ajustável, que nos dará a tensão inicial do pulso triangular. Portanto através da chave J escolhemos o sentido do ciclo (catódico ou anódico) e pelo potenciômetro P₂ ajustamos a tensão de início do ciclo

1.2 - Circuito/5.6.7/

1.2.1 - Circuito principal (Figura 2)

As fontes de corrente são implementadas por transistores JFET (T₈, T₉) e as correntes determinadas pelos resistores R_s e R_d (11 resistores cada, comutados através de duas chaves)

As fontes são conectadas ao capacitor C₁ (poliester) pelos transistores (funcionando como chaves) T₆ e T₇ (MOSFET). A chave CH₃ é constituída pelo transistor T₁₀ (JFET) As três chaves são comandadas pelo duplo biestável CI₁ (MC7473) Os comparadores CI₂ e CI₃ são conectados a C₁ através de um buffer constituído pelos transistores T₁₁ (MOSFET), T₁₂ e pelo Operacional CI₄.

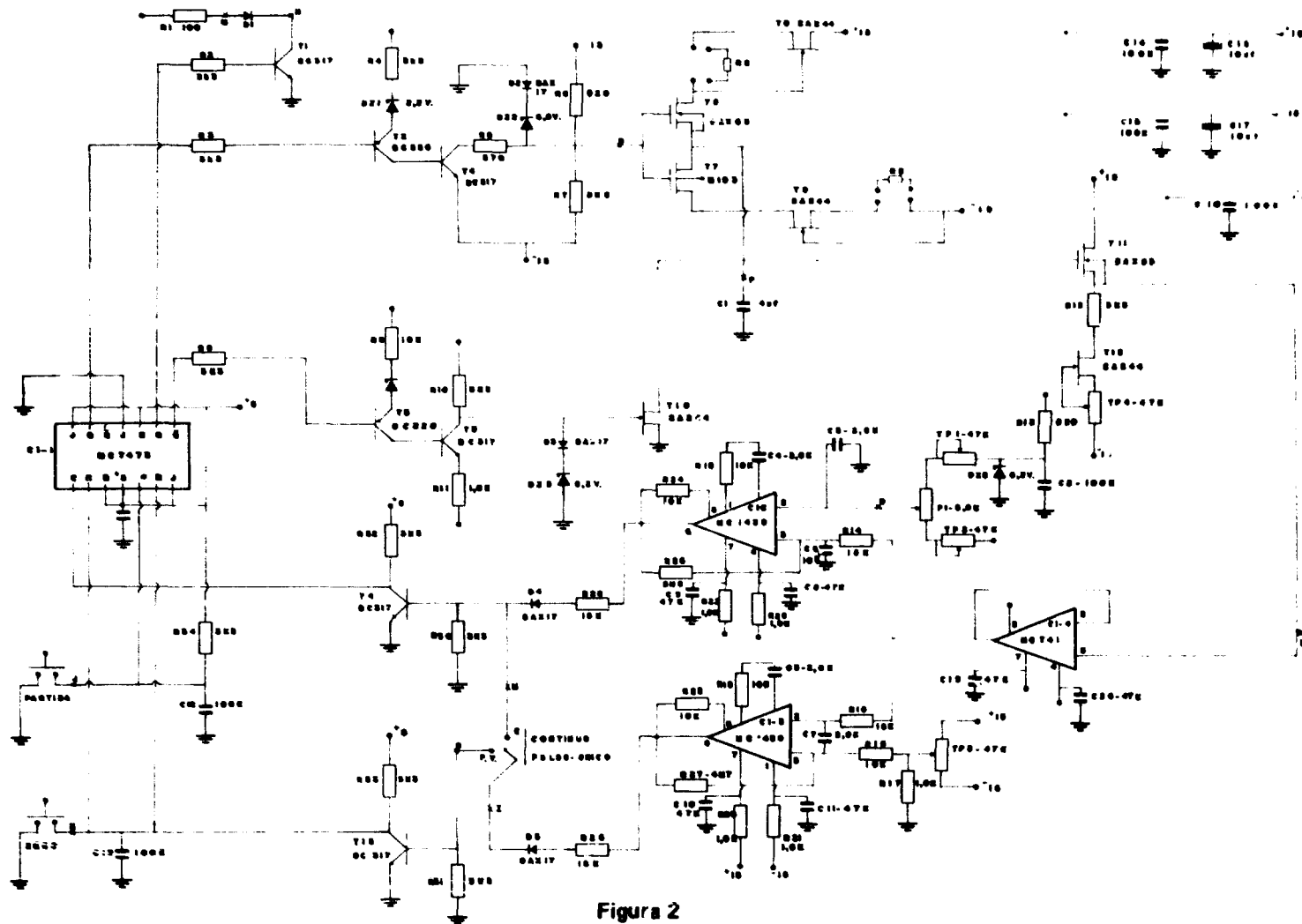


Figura 2
Circuito Voltamétrico - Circuito Principal

Quando o sistema funciona em modo contínuo os pulsos vindos dos comparadores são somados na base de T_4 e aplicados ao biestável (1). Se o sistema opera em ciclo único, a saída do comparador C_3 (nível inferior) é conectada à base de T_{13} (inversor) e posteriormente a entrada Reset dos biestáveis (1) e (2).

1.2.2 - Estágio de saída

O sinal gerado pelo circuito principal é aplicado ao somador inversor CI_1 , juntamente com um nível DC determinado por P_1 (ajuste na tensão inicial). O sinal de saída CI_1 é aplicado a um inversor (CI_2). Obtém-se, portanto, dois sinais defasados de 180° (ciclo iniciando no sentido anódico ou catódico) seleccionados pela chave CH_1 .

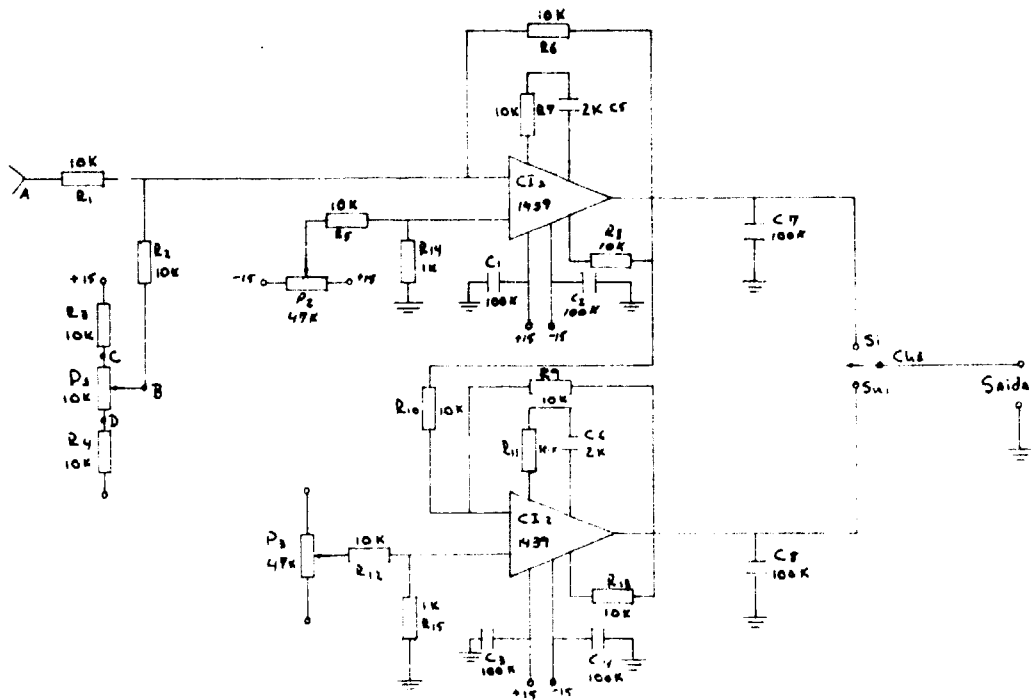


Figura 3

Circuito Voltamétrico - Estágio de Saída

1.3 - Características principais

- 1.3.1 Rampas de subida e descida (controle independente) com os seguintes valores:
10 25 50 75 100 500 (mV/seg) 1 5 100 500 1000 (V/seg).
- 1.3.2 Amplitude 0 à 5V.
- 1.3.3 Tensão inicial -5 à +5 V
- 1.3.4 Controle de início de ciclo no sentido anódico ou catódico.
- 1.3.5 Modos de operação - contínuo ou pulso único.

- 1 3 6 Controle PARTIDA e INIBE
- 1 3 7 Alimentação (115V 1A)

2) Potenciostato

2 1 Diagrama de blocos (Figura 4)

- 2 1 1 Uma fonte de alimentação destinada a retificar e filtrar a tensão alternada de entrada
- 2 1 2 Um sistema de regulação para absorver as possíveis variações da tensão da rede, as ondulações que o sistema de filtragem não consegue absorver e manter o nível DC no valor desejado
- 2 1 3 Independente dos dois estágios temos uma fonte de referência capaz de fornecer uma tensão bastante estável na saída
- 2 1 4 Quanto ao estágio amplificador, sua principal característica é o alto ganho (5×10^4) e alta impedância de entrada (10^{11} ohms)
- 2 1 5 Estágio de Potência Tem o objetivo de ser capaz de fornecer altas correntes de saída.
- 2 1 6 Conjunto de resistências para medida de corrente

DIAGRAMA DE BLOCOS
DO POTENCIOSTATO

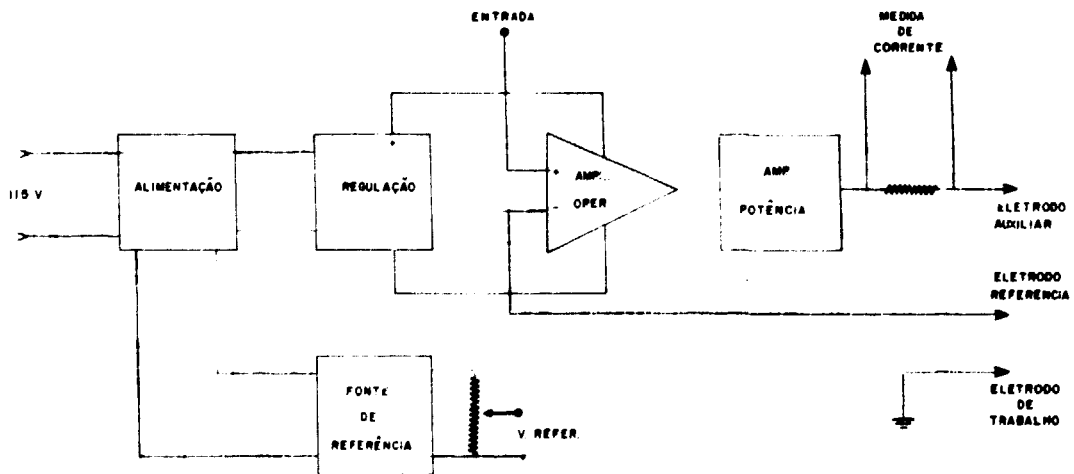


Figura 4

Potenciostato Diagrama de Blocos

2 2 Circuito / 5, 6, 7, 8 /

2 2 1 Amplificador (Figura 5)

O componente básico do circuito é o operacional 40 J (Analog Devices) que funciona como primeiro estágio. Suas principais características são:

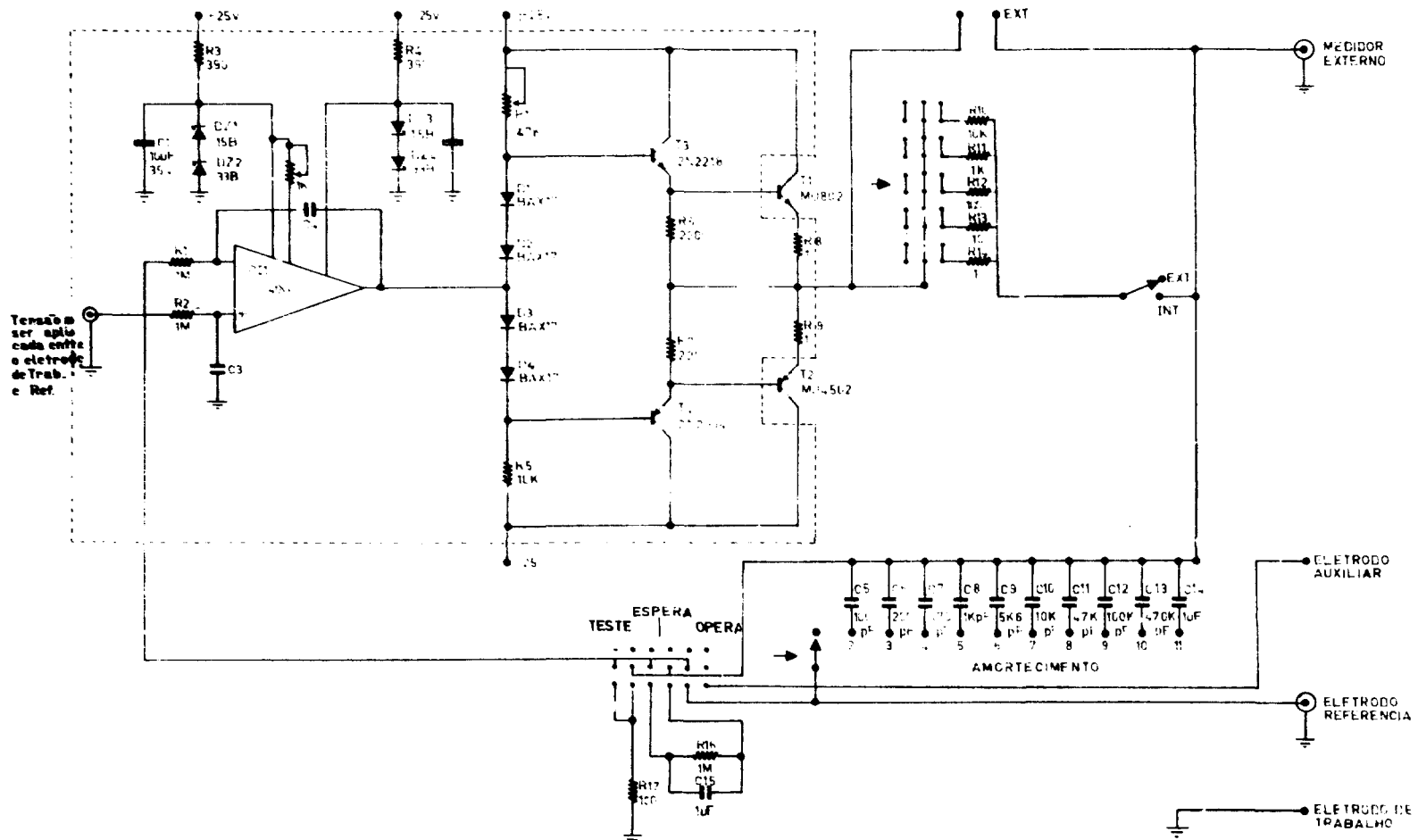


Figura 5
Potenciostato - Amplificador

ganho de malha aberta 5×10^4
 resposta em frequência (full Power) 100 KHz
 desvio de tensão de entrada $\pm 50 \mu V/^\circ C$
 corrente de entrada 50×10^{-12} A (dobra a cada $10^\circ C$)
 impedância de entrada 10^{11} ohms

O aparelho foi construído para se utilizar com sinais triangulares de rampas de 10 mV/s a 1 000 V/s e amplitudes de 0.5V a 50 V o que implica numa componente fundamental máxima de 1 KHz. Verifica-se que pela característica resposta em frequência, o Operacional acima é conveniente.

O eletrodo de referência é ligado diretamente à entrada invertida do Operacional, sendo que a corrente nesse eletrodo deve ser pequena em relação a mínima corrente a ser medida na célula (na maioria dos casos não é menor que 25×10^{-6} A). A $25^\circ C$ a corrente no eletrodo de referência é de 50×10^{-12} A (máxima) e a $55^\circ C$ de 4×10^{-10} A (máxima).

A variação da tensão de entrada (offset) é de 1 mV (para variações de $\pm 20^\circ$) o que é aceitável na maioria das aplicações. Diretamente ligado à saída do Operacional há um duplo seguidor emissor (dois transistores cada um) com o objetivo de fornecer altas correntes na saída (até 1,5A).

Segue-se um conjunto de resistências através das quais mede-se uma tensão proporcional a corrente na célula. Os capacitores entre os eletrodos auxiliar e referência são para amortecer possíveis oscilações.

2.2.2 - Fonte de referência (Figura 6)

A tensão de saída é determinada pelo Diodo DZ1 (Zener de referência) com coeficiente térmico de 0,005%. A corrente I_{Z1} é fornecida pela fonte integrada CI. Todo resistor colocado a partir de CI são de metalfilme^{6/}

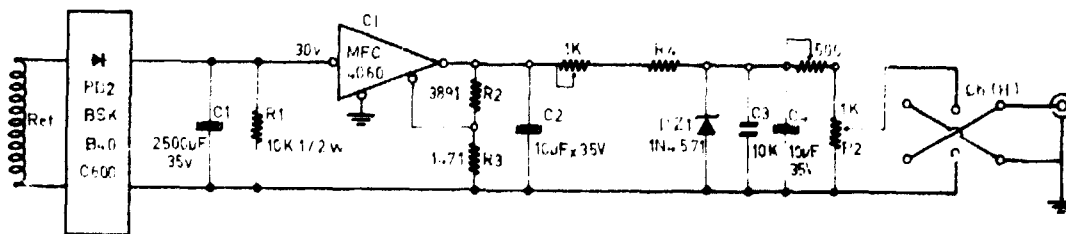


Figura 6

Potenciostato Fonte de Referência

2.3 - Características principais

2.3.1 Máxima corrente de saída 1,5 A

2.3.2 Máxima excursão de saída ± 13 V

2.3.3 Resposta em frequência - DC à 50 KHz.

2.3.4 Impedância de entrada - 10^{11} ohms.

2.3.5 Excursão da tensão de referência - +5V à -5V.

2.3.6 Alimentação - 115V 0,8A.

3) Resultados

A oxidação eletroquímica dos íons de chumbo no eletrodo de mercúrio, levando em conta a formação do amálgama de mercúrio, apresenta a eficiência de corrente de 100%. As varreduras de potenciais aplicadas para esta reação tiveram as seguintes velocidades: 10,25,50,75,100 mV/s. O intervalo de potencial é de 0 a -0,60V, em relação ao E.C.S.

Como é mostrado na Figura 7, as relações de $i_{pc} \times v^{1/2}$ são lineares, interceptando a origem até as velocidades de varredura de 100 mV/s, para velocidades maiores, afastando-se da linearidade. Os potenciais que caracterizam a variação máxima de corrente não se modificam da maneira apreciável com a velocidade de varredura. A diferença de potencial entre o anódico e o pico catódico é de $37,0 \pm 2,5$ mV.

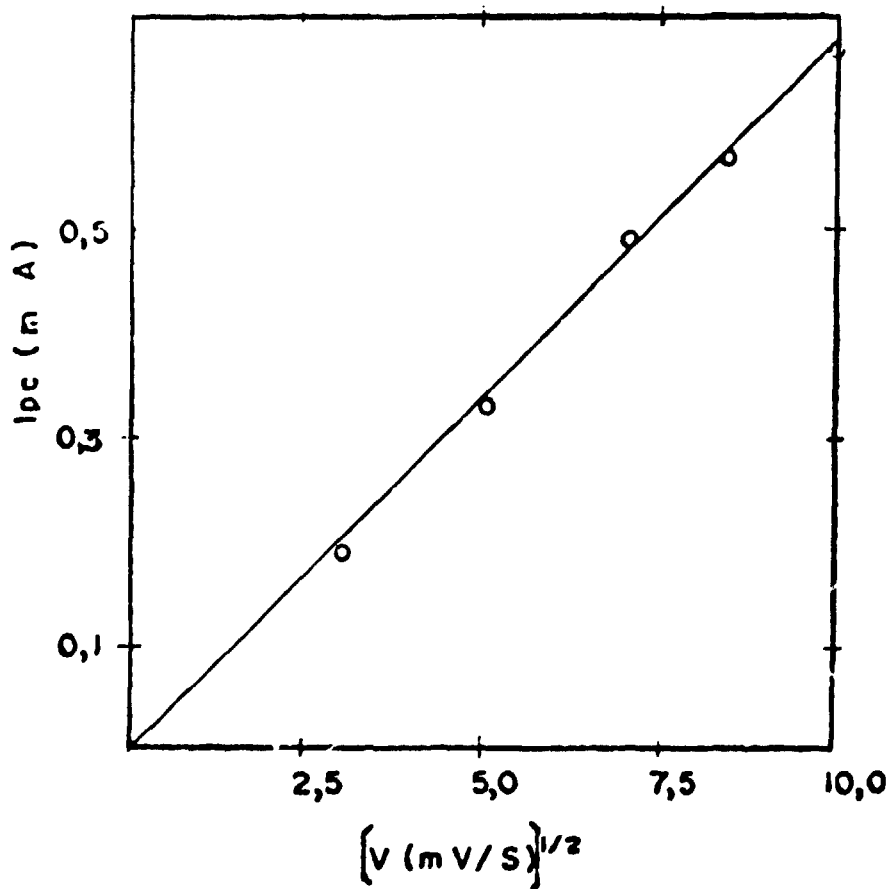


Figura 7

Dependência da corrente de pico anódico para íon Pb^{2+} com a raiz quadrada da velocidade de varredura para solução de $Pb(NO_3)_2$ $2,0 \times 10^{-4}$ M, em KNO_3 0,1M.

Traçando-se a curva de $i_{p_c} \times C$ (Figura 8) para uma velocidade constante obtivemos uma reta passando pela origem como deve ocorrer de acordo com Nicholson e Shain^{9/}

3.1 - Cálculo do i_{p_c} , i_{p_a} e de $E_{1/2}$

Os cálculos para i_{p_a} e i_{p_c} para processos reversíveis são dados pela fórmula abaixo^{3/},

$$\frac{i_{p_a}}{i_{p_c}} = \frac{i_{p_a(0)}}{i_{p_c(0)}} + \frac{4,85 \times 10^{-1} \times i_{p_s(0)}}{i_{p_c(0)}} + 0,086$$

Os valores teóricos^{4/} são de 1,06 para relação i_{p_a}/i_{p_c} e os resultados provenientes dos dados experimentais se aproximam bastante desses valores e os desvios dos valores teóricos são em torno de 7%.

Para os cálculos de $E_{1/2}$ foram utilizados os gráficos de diferentes velocidades para uma concentração constante e o valor de $E_{1/2}$ obtido foi de 0,393V, concordando integralmente com aquele obtido em literatura^{2/}.

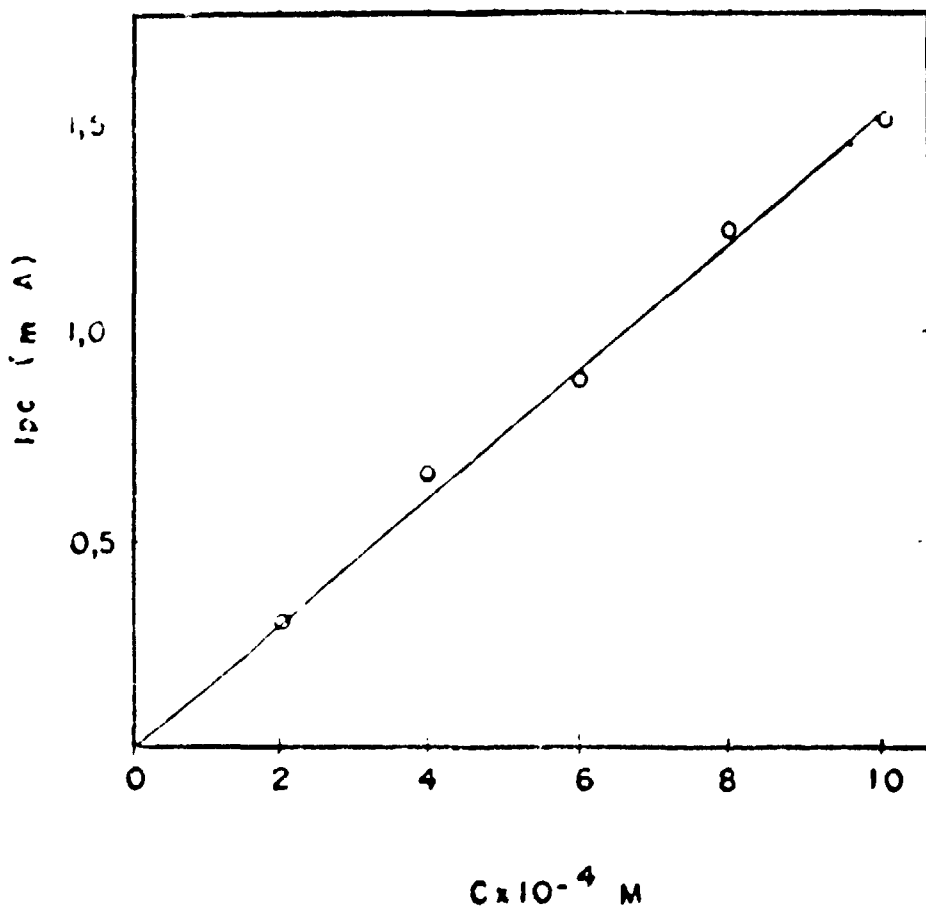


Figura 8

Dependência da corrente de pico anódica para o íon Pb^{2+} com a concentração para velocidade constante de 25 mV/s.

Agradecimentos

Ao Dr. Tibor Rabockai, M. Sc Daniel R. de Moura, Dr. Alcídio Abrão e Dr. Carlos Eduardo Falcão pela valiosa colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

ABSTRACT

The construction of a system basically composed of two instruments, namely, a) voltometric circuit and b) potentiostat is depicted. Both instruments junction joined so that the voltammetric circuit works as a triangular pulse generator, capable of operating with independent ascendant and descendant slope change, with unique pulse or continuous regime.

The circuit of the potentiostat is composed of an amplifier with high entrance impedance and capable of supplying relatively high currents at the exit.

The equipment was tested to study the aqueous Pb^{2+} system in mercury electrode. (3.8 cm² area). Solutions of $Pb(NO_3)_2$ 1.5×10^{-3} M in support electrolyte HNO_3 0.1M were used to study the sweeping velocities. The potential sweepings for the studied reaction were done with the velocities 10, 25, 50, 75 and 100 mV/s. - The potential interval is from 0,0 to 0,60 V.

The $I_p \times V^{1/2}$ relations are linear, up to the sweeping velocities of 100 mV/s and intercepting the origin.

The potentials that characterize the maximum current change are not appreciably modified with the sweeping velocity.

The system here depicted for the cyclical voltometry technique set in use at Inst. E.A., São Paulo, has very good linearity.

RÉSUMÉ

On présent la construction d'un système basiquement constitué pour deux instruments: a) circuit voltamétrique et b) potentiostat. Les instruments ci-dessus fonctionnent accouplés d'une manière tel que le circuit voltamétrique travaille comme un générateur de pouls triangulaires, capables d'opérer avec une variation de rampe d'ascension et de descente indépendantes dans un régime de pouls unique ou continu. Le circuit du potentiostat consiste d'un amplificateur avec une haute impédance d'entrée et capable de fournir des courants relativement élevés à la sortie.

L'équipement a été utilisé pour étudier le système Pb^{2+} aqueux en électrode de mercure (3,8 cm² de surface). Les solutions utilisés ont été $Pb(NO_3)_2$ $1,5 \times 10^{-3}$ M dans un électrolyte support de KNO_3 0,1M pour étudier les vitesses de balayage. Les balayages de potentielles pour la réaction étudiée ont été effectués dans des vitesses de 10, 25, 50, 75 et 100 mV/s. L'intervalle de potentiel est de 0 à 0,60 V.

Les rapports de $I_p \times V^{1/2}$ sont linéaires jusqu'à des vitesses de balayage de 100 mV/s et interceptent à l'origine.

Les potentielles de caractérisation de la variation maximale de courant ne modifient pas appréciablement avec la vitesse de balayage.

Le système ci-dessus est utilisé pour la technique de voltamétrie cyclique dans l'Instituto de Energia Atomica de São Paulo, et présente une très bonne linéarité.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANALOG devices product guide. 1973.
2. FRANKENTHAL, R.P. & SHAIN, I. Diffusion currents at spherical electrodes. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., **78**, 2969-73, 1956.
3. GRAEME, G.G.; TOBEY, G.E. & HUELSMAN, L.P. Operacional amplifier design and

- applications. New York, McGraw Hill, 1971
4. MOTOROLA SEMICONDUCTOR PRODUCTS INC. Phoenix, Az Linear IC data book: semiconductor data book TTL IC data book. Phoenix, Az, Dez. 1972
 5. MOURA, D.R. Voltametria cíclica do európio em soluções aquosas e em soluções de água e formamida. Belo Horizonte, Instituto de Ciências Exatas, U F M G, 1974 (Dissertação de Mestrado).
 6. NATIONAL SEMICONDUCTOR CORP Linear applications S i.p., Fev 1973
 7. NICHOLSON, R S & SHAIN, I Theory of stationary electrode polarography: sigle scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetics systems. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 36:706-23, 1964.
 8. PAUS, G ; CALANDRA, A J & ARVIA, J A. Descripción de un circuito para voltametria ciclica y su aplicacion al estudio de distintas reacciones electroquímicas. *An. Soc. Cient. Argent.*, Buenos Aires:35-64, 1972
 9. RABOCKAI, T. Estudos do comportamento eletroquímico do európio em formamida pelo método da cronopotenciometria. São Paulo, Instituto de Química, U S P, 1972. (Tese de doutoramento)

