Artigo

Miniaturização de uma Célula Eletroquímica em um Experimento Didático de Voltametria Cíclica: Economizando Reagentes e Minimizando a Geração de Resíduos

Paiola, I. F.; Faria, A. C. A.; Araújo, D. A. G.; Takeuchi, R. M.; Santos, A. L.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (3), 953-973. Data de publicação na Web: 15 de maio de 2017

<http://rvq.sbg.org.br>

Miniaturizing an Electrochemical Cell on a Cyclic Voltammetry Didactic Experiment: Saving Chemicals and Minimizing Waste Generation

Abstract: The development of a miniaturized electrochemical cell to be applied to didactical experiments involving cyclic voltammetry is presented. The main objective is proposing an experiment for undergraduate courses within the concepts of Green Analytical Chemistry and involves the learning of electrochemistry and analytical chemistry concepts. The electroanalytical techniques are examples of "green" practices analysis once they usually employ small solution volumes, presenting at the same time high sensitivity and are easily miniaturized and automated. Thus, the understanding of electrochemical concepts is of great importance to students offering them, environmentally friendly didactical experiments using alternative and low cost materials, which is extremely welcome. In this context, this work demonstrates that a miniaturized electrochemical cell constructed with micropipette tips can be successfully used to study reversible electron transfer processes by cyclic voltammetry. The proposed electrochemical cell not only has the same performance of a conventional-size electrochemical cell but also brings a remarkable decreasing on chemicals consumption and residue generation.

Keywords: Green chemistry; ferricyanide; electrochemistry.

Resumo

Neste trabalho é descrito o desenvolvimento de uma célula eletroquímica miniaturizada para ser aplicada em experimentos didáticos envolvendo voltametria cíclica. O principal objetivo é propor um experimento para cursos de graduação que respeite os conceitos da Química Analítica Verde e envolva o aprendizado de alguns conceitos de eletroquímica e química analítica. As técnicas eletroanalíticas são exemplos de práticas "verde" de análise, pois normalmente utilizam pequenos volumes de solução, possuem alta sensibilidade e são facilmente miniaturizadas e automatizadas. Assim, o entendimento dos conceitos eletroquímicos é de grande importância aos alunos e, para auxiliá-los, experimentos didáticos que respeitem o meio ambiente e empreguem materiais alternativos de baixo custo são extremamente bem-vindos. Neste trabalho é demonstrado que uma célula miniaturizada construída com ponteiros de micropipetas pode ser empregada com êxito no estudo de processos eletródicos reversíveis por voltametria cíclica. A célula eletroquímica proposta não apenas apresenta o mesmo desempenho de uma célula eletroquímica de tamanho convencional, como também reduz drasticamente o consumo de reagentes e a geração de resíduos químicos.

Palavras-chave: Química verde; hexacianoferrato (III) de potássio; eletroquímica.

* Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, Rua 20, 1600, Tupã, CEP 38304-402, Ituiutaba-MG, Brasil.

alsantos@ufu.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170062](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170062)

Miniaturização de uma Célula Eletroquímica em um Experimento Didático de Voltametria Cíclica: Economizando Reagentes e Minimizando a Geração de Resíduos

Isabela F. Paiola,^a Ana Carolina A. Faria,^a Diele A. G. Araújo,^{a,b} Regina M. Takeuchi,^{a,b} André L. Santos^{a,b,*}

^a Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, Rua 20, 1600, Tupã, CEP 38304-402, Ituiutaba-MG, Brasil.

^b Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Av. João Naves de Ávila, 2121, Santa Mônica, CEP 38400-902, Uberlândia-MG, Brasil.

* alsantos@ufu.br

Recebido em 5 de dezembro de 2016. Aceito para publicação em 9 de maio de 2017

1. Introdução
2. Procedimento Experimental
3. Resultados e Discussão
4. Conclusões

1. Introdução

A crescente preocupação com a preservação ambiental e com a saúde humana teve um impacto profundo sobre a forma com que processos e resíduos químicos eram vistos e tratados. Esta maior conscientização ambiental pressionou os químicos dos setores industrial e acadêmico a desenvolverem processos químicos menos agressivos ao meio ambiente e tratarem com mais atenção a questão dos resíduos químicos gerados por cada setor. Isto produziu uma mudança de postura que culminou, no início da década de 1990, no desenvolvimento da chamada Química Limpa ou Química Verde.¹ Nesta época, tornou-se evidente que as ações tomadas para a evolução da sociedade deveriam ser mais

bem pensadas, uma vez que a degradação ambiental estava atingindo níveis alarmantes. Os 12 princípios da Química Verde, de maneira geral, visam o desenvolvimento de processos que tenham baixo consumo de energia e reagentes, assim como menor geração de resíduos e de substâncias que possam causar danos ao meio ambiente e aos seres humanos. Em seus quase 25 anos de existência, alguns dos princípios da Química Verde têm sido inseridos, isoladamente ou em pequenos conjuntos, com sucesso no setor industrial,² mas ainda é necessário um esforço conjunto da academia e indústria para que se tenha êxito completo, ou seja, para que os 12 princípios sejam aplicados de forma coesa em Universidades e Indústrias.³

A “Prevenção”, o primeiro dos 12

princípios da Química Verde, é a maneira mais eficiente para minimizar o impacto ambiental de qualquer atividade, seja ela industrial ou acadêmica.⁴ Além disso, anulando a produção de resíduos na própria fonte, elimina-se o gasto com o posterior tratamento do mesmo. Assim como nas indústrias, deve-se cobrar da academia práticas de consumo e produção norteadas pelos princípios da Química Verde, principalmente, pelo princípio da prevenção. Desta forma, consegue-se oferecer um ensino de qualidade, diminuindo gastos com insumos e/ou com o tratamento de resíduos; além de formar cidadãos mais conscientes e que possam contribuir para um desenvolvimento mais sustentável da sociedade.⁵

Na área da Química Analítica, diversos métodos mais seguros e ambientalmente corretos têm sido sugeridos.^{6,7} Estes métodos são norteados principalmente pela economia de reagentes, diminuição de geração de resíduos⁸ e aumento da segurança do analista, os quais, em muitos casos, são alcançados pela automação e miniaturização dos sistemas analíticos.⁹ As técnicas eletroanalíticas são exemplos de práticas “verde” de análise, pois normalmente utilizam pequenos volumes de solução,¹⁰ têm alta frequência analítica, alta sensibilidade, baixos limites de detecção além de serem facilmente miniaturizadas¹¹⁻¹⁶, automatizadas^{17,18} e usarem elétrons como reagente. Por este motivo, a introdução de experimentos didáticos que façam uso das técnicas eletroanalíticas nos Cursos de Graduação em Química é altamente relevante. Apesar de a eletroquímica ser um assunto multidisciplinar e muito importante para a formação do químico e para o desenvolvimento da sociedade, percebe-se claramente que os discentes apresentam inúmeras dificuldades para a compreensão dos conceitos desta área. A própria multidisciplinaridade da eletroquímica apresenta-se como um desafio para os discentes que devem correlacionar conceitos de físico-química tais como: termodinâmica, cinética de processos heterogêneos, fenômenos de transporte, etc. com conceitos

de circuitos elétricos vistos em Física e tudo isso equacionado pelas ferramentas matemáticas aprendidas no Cálculo Diferencial e Integral. Normalmente, estes conceitos são vistos isoladamente nos componentes curriculares dos Cursos de Graduação em Química e o entendimento da eletroquímica apresenta-se como a primeira tarefa que exige a aplicação destes conceitos de forma integrada.

No sentido de auxiliar estes estudantes, diversos pesquisadores brasileiros têm se esforçado para desenvolver ou aperfeiçoar experimentos didáticos envolvendo várias técnicas eletroquímicas, o que tem gerado material redigido em língua portuguesa, de excelente qualidade. Parte deste material pode ser encontrado em um volume especial da RVQ¹⁹ dedicado a eletroquímica. O esforço destes pesquisadores na produção de material de qualidade e em português é um facilitador para o ensino/aprendizado de eletroquímica no Brasil e certamente desempenhará um papel decisivo para que os conceitos desta área sejam adequadamente transmitidos às gerações futuras. Um ponto de destaque é que a maioria destes experimentos didáticos utiliza materiais alternativos e de baixo custo além de empregarem ao menos um dos princípios da Química Verde. Além de facilitar a implementação destes experimentos em Universidades brasileiras, o uso de materiais alternativos torna os experimentos ainda mais atrativos para os discentes, enquanto o respeito à Química Verde contribui para a formação de futuros profissionais com maior consciência ambiental e engajados com o desenvolvimento sustentável. Dentre os conceitos e/ou técnicas abordados nestes trabalhos, pode-se citar: amperometria,²⁰ corrosão,²¹⁻²⁴ reatividade de metais,²⁵ eletrofloculação,²⁶ eletrólise,²⁷ voltametria cíclica,²⁸⁻³⁰ eletrogravimetria,³¹ além de métodos de baixo custo para a produção de eletrodos impressos.³² Os pesquisadores brasileiros têm ainda aproveitado a popularização dos dispositivos eletrônicos para desenvolver potenciostatos de baixo custo.³³ O uso combinado destes dispositivos com células eletroquímicas alternativas e

também de custo reduzido pode contribuir decisivamente para o ensino de eletroquímica e eletroanalítica, principalmente em Universidades com maiores limitações de recursos e infraestrutura.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é propor um experimento didático para cursos de graduação que respeite os princípios da Química Analítica Verde e envolva o aprendizado de alguns conceitos de eletroquímica e química analítica. Para atingir este objetivo, neste trabalho é proposto a construção de uma célula eletroquímica miniaturizada, a qual foi inspirada em trabalhos que demonstram que é perfeitamente viável construir células eletroquímicas completas em ponteiros de micropipetas^{13,14} e utilizá-las em experimentos voltamétricos.

2. Procedimento Experimental

Reagentes, soluções e equipamento

Todos os reagentes empregados neste trabalho foram de grau analítico (mínimo de 99 % de pureza) e foram utilizados sem qualquer tratamento prévio. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade maior que 18 MΩ cm). Como eletrólito suporte (ES) foram utilizadas soluções 1 mol L⁻¹ de KCl ou de KNO₃, além de misturas destas soluções em diferentes proporções. O íon [Fe(CN)₆]³⁻ foi utilizado como sonda eletroquímica, sendo adicionado à célula eletroquímica pela introdução de volumes apropriados de uma solução estoque 0,1 mol L⁻¹ preparada a partir do sal K₃[Fe(CN)₆]. Soluções estoque do íon [Fe(CN)₆]³⁻ foram preparadas em 1 mol L⁻¹ de KCl ou de KNO₃ e em misturas destas soluções em diferentes proporções. Os experimentos envolvendo a voltametria

cíclica foram realizados empregando-se um potenciostato/galvanostato da Autolab, modelo µAutolab III, acoplado a um microcomputador e gerenciado pelo software GPES 4.9.

Construção da célula eletroquímica

Para a construção da célula eletroquímica foram utilizadas ponteiros universais para micropipetas, em polipropileno (PP): para o dispositivo contendo os 3 eletrodos foi utilizada uma ponteira para transferência de 0 a 200 µL (amarela); para o compartimento da célula eletroquímica foi utilizada uma ponteira de 100 a 1000 µL (azul) com a extremidade inferior fechada por aquecimento diretamente em uma chama.

Como eletrodos de trabalho e auxiliar foram utilizados 2 fios de Pt de 0,05 × 7 cm (diâmetro × comprimento). Como eletrodo de pseudo-referência, empregou-se um fio de Ag recoberto com AgCl (Ag/AgCl), o qual foi reciclado a partir de um eletrodo combinado de vidro danificado, do qual foi cuidadosamente removido. O eletrodo de trabalho foi introduzido na ponteira amarela e sua extremidade foi fixada na ponteira por aquecimento. Posteriormente, o excesso de PP foi retirado por polimento em lixa d'água. A superfície do eletrodo foi polida sobre camurça para polimento contendo uma suspensão de alumina com partículas de 0,5 µm de diâmetro. Os eletrodos auxiliar e de pseudo-referência foram posicionados na parte externa da ponteira acompanhando o comprimento da mesma tomando-se o cuidado para que não se tocassem, sendo fixados com fita de Teflon ("veda rosca"). O dispositivo construído é apresentado esquematicamente na Figura 1.a e uma imagem da célula eletroquímica miniaturizada completa é apresentada na Figura 1.b.

Figura 1. a) Representação esquemática do dispositivo de 3 eletrodos construído em ponteira para micropipeta. b) Imagem da célula eletroquímica miniaturizada completa

Experimentos voltamétricos

Os experimentos voltamétricos foram realizados em presença do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ como sonda eletroquímica. Em todos os experimentos, o compartimento da célula eletroquímica foi preenchido com 500 μL da solução de ES. Os parâmetros que influenciam a corrente de pico, I_p , como velocidade de varredura de potencial e concentração da sonda eletroquímica foram avaliados sendo estudados nos intervalos de 20 a 200 mV s^{-1} e de 2 a 10 mmol L^{-1} , respectivamente.

Os valores de I_p e de potenciais de pico (E_p) anódico e catódico foram calculados pelo software GPES 4.9, porém os mesmos podem ser obtidos por outros softwares de tratamento/análise de dados e gráficos. Na Figura 2 é apresentada esquematicamente como estes parâmetros foram obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos experimentais. Como pode ser observado, os valores de I_p foram calculados descontando-se a corrente residual. Para o cálculo dos valores de I_p , foi utilizada a opção que permite que as linhas base sejam traçadas manualmente.

Figura 2. Voltamograma cíclico para uma solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 3,9 mmol L⁻¹ em KCl 1 mol L⁻¹ obtido com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

3. Resultados e Discussão

O íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ é um ânion frequentemente utilizado como exemplo no estudo de processos reversíveis no ensino de voltametria cíclica^{28,29,34} por se tratar de um reagente de baixo custo, fácil aquisição e relativamente estável. Apesar de alguns trabalhos demonstrarem que o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ não se comporta idealmente como um sistema reversível,³⁵⁻³⁷ em algumas condições experimentais específicas, como superfície de Pt, velocidades de varredura de

potencial (v) relativamente baixas, pH acima de 3 e elevadas concentrações de eletrólito suporte, o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ se aproxima suficientemente bem de um sistema reversível com a transferência de 1 elétron, podendo ser um modelo adequado para ilustrar o comportamento de um processo reversível, para fins didáticos.

Para um processo totalmente reversível, I_p , tanto anódica (I_{pa}) quanto catódica (I_{pc}), obedece a equação de Randles-Sevcik, a qual é apresentada, para um processo catódico, pela Equação 1.^{28,29,34}

$$I_{pc} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

Equação 1

Sendo: I_{pc} = corrente de pico catódica em Amperes;

n = número de elétrons;

A = área do eletrodo em cm^2 ;

D = coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$;

C = concentração em mol cm^{-3} ;

v = velocidade de varredura de potencial em V s^{-1} .

De acordo com a Equação 1, observa-se que a concentração da espécie eletroativa em solução e a velocidade de varredura de potencial afetam a I_p , sendo esperada uma relação linear entre I_p e a C e entre I_p e $v^{1/2}$. Assim, um experimento didático sobre voltametria cíclica deve permitir que estas relações sejam verificadas pelo estudante. Em todos os experimentos voltamétricos realizados neste trabalho, a varredura foi iniciada com um potencial inicial de +0,5 V vs. Ag/AgCl, uma vez que a forma oxidada do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ estava inicialmente presente na célula eletroquímica. O potencial de inversão foi de -0,1 V vs. Ag/AgCl.

A primeira etapa deste trabalho envolveu o estudo do efeito da velocidade de

varredura de potencial. Os voltamogramas cíclicos obtidos neste estudo são apresentados na Figura 3a. Estes experimentos foram realizados em presença de $3,9 \text{ mmol L}^{-1}$ do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Esta concentração foi escolhida com base em procedimentos descritos na literatura³⁴ para o estudo do efeito da velocidade de varredura de potencial sobre o perfil voltamétrico do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Os gráficos de I_{pc} e I_{pa} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial são apresentados na Figura 3b, todos os valores de I_p apresentados nesta figura foram calculados descontando-se a linha de base, de acordo com o procedimento indicado na Figura 2.

Figura 3. a) Voltamogramas cíclicos registrados em KCl 1 mol L^{-1} na presença de $3,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em diferentes velocidades de varredura. b) Gráfico de I_p vs. $v^{1/2}$

Os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 3.a são voltamogramas típicos obtidos para um processo reversível controlado por difusão.^{34,38} Para este tipo de processo, segundo a Equação 1, ao se construir uma curva de I_p em função de $v^{1/2}$ obtém-se uma reta, com coeficiente linear igual a zero, tanto para a varredura catódica quanto anódica, quando os demais

parâmetros são constantes. A partir dos resultados apresentados na Figura 3.b, as seguintes equações de reta foram obtidas para as correntes anódicas e catódicas: $I_{pa}(\mu\text{A}) = -0,006 + 0,099 v^{1/2} (\text{mV s}^{-1})^{1/2}$, $R^2 = 0,9939$ e $I_{pc}(\mu\text{A}) = 0,018 - 0,096 v^{1/2} (\text{mV s}^{-1})^{1/2}$, $R^2 = 0,9921$, respectivamente. Estes resultados demonstram que foram obtidas linearidades satisfatórias ($R^2 > 0,99$) e que os

coeficientes lineares obtidos para os gráficos de I_p vs. $v^{1/2}$ são próximos a zero. Uma forma alternativa para se avaliar se o processo eletródico é controlado por difusão é a construção de um gráfico de $\log I_p$ vs. $\log v$, o qual será linear e apresentará coeficiente angular igual a 0,5 se o processo apresentar controle difusional. Seguindo este procedimento, foram obtidas as seguintes equações de reta: $\log I_{pc}(\mu A) = -1,1 + 0,53 \log v^{1/2} (mV s^{-1})$, $R^2 = 0,9909$ e $\log I_{pa}(\mu A) = -1,0 + 0,52 \log v^{1/2} (mV s^{-1})$, $R^2 = 0,9944$. Portanto, estes gráficos juntamente com os gráficos da Figura 3.b indicam que os processos redox do par $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ são controlados por difusão.

Observa-se que os coeficientes angulares para as duas curvas apresentadas na Figura 3.b são muito próximos, diferindo um do outro em apenas 3,0 %. Este é um comportamento esperado, pois o coeficiente de difusão, D , para o $[Fe(CN)_6]^{3-}$ e para o $[Fe(CN)_6]^{4-}$ é praticamente o mesmo, considerando a similaridade estrutural entre a forma reduzida e oxidada do par redox $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$. Como todos os outros parâmetros da Equação 1 são os mesmos

tanto para $[Fe(CN)_6]^{3-}$ quanto para $[Fe(CN)_6]^{4-}$, espera-se que cada uma das velocidades de varredura de potencial estudadas produza valores iguais de corrente anódica e catódica (em módulo), levando a uma razão 1 para os coeficientes angulares dos gráficos de I_{pa} vs. $v^{1/2}$ e I_{pc} vs. $v^{1/2}$. O fato de ser obtida uma razão próxima a 1 para estes coeficientes angulares é um indicativo de que o arranjo empregado na célula eletroquímica miniaturizada não prejudica significativamente o perfil voltamétrico do par $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ em nenhuma das velocidades de varredura potencial estudadas, permitindo que os valores de I_p sejam determinados com exatidão e precisão satisfatórios.

Alguns critérios podem ser utilizados para indicar a reversibilidade do processo redox estudado: a diferença entre os valores de potencial de pico anódico e catódico, ΔE_p ; a diferença entre o E_p e $E_{p/2}$, sendo este o potencial no qual a corrente é igual a $I_p/2$; e a razão I_{pa}/I_{pc} . O valor de ΔE_p pode ser utilizado para se estimar o número de elétrons (n) transferidos em um processo eletródico reversível, como apresentado na Equação 2.

$$\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}| = 2,3 \frac{RT}{nF} = \frac{0,0592}{n} V \text{ (a 298,15 K)} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo: R = constante dos gases em $J K^{-1} mol^{-1}$;

T = temperatura termodinâmica;

n = número de elétrons;

F = constante de Faraday (95465) em $C mol^{-1}$.

A partir da Equação 2,³⁸ espera-se que ΔE_p para o par redox $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ seja igual a 59,2 mV, pois este envolve a transferência reversível de 1 elétron. Para um processo totalmente reversível, ou seja, aquele para o qual a velocidade de transferência eletrônica é alta, os potenciais de pico anódico e catódico são independentes da velocidade de varredura de potencial.³⁹ Quando existe

alguma limitação cinética para a transferência eletrônica, esta se manifesta pelo aumento dos valores de ΔE_p com o aumento da velocidade de varredura de potencial, indicando que o processo estudado se aproxima de um processo irreversível.^{40,41} Para processos totalmente irreversíveis, aqueles que apresentam baixa velocidade de transferência eletrônica, não existe pico reverso na varredura reversa e E_p varia com o aumento da velocidade de varredura de potencial.

Outro critério para o diagnóstico de reversibilidade é a diferença entre E_p e $E_{p/2}$. Este parâmetro é especialmente útil para diagnosticar a reversibilidade de processos eletródicos reversíveis seguidos por reações químicas que consomem a espécie

eletrogerada na varredura direta, o que faz com que o pico reverso não seja observado.³⁸ Para um processo totalmente reversível, a

diferença entre o potencial de pico e o potencial de meia altura do pico é dado pela Equação 3.⁴¹

$$\left| E_{pc} - E_{pc/2} \right| = 2,2 \frac{RT}{nF} = \frac{56,6}{n} \text{ mV (a 298,15 K)} \quad \text{Equação 3}$$

Dessa forma, para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ nas condições experimentais estudadas, espera-se que a diferença $E_p - E_{p/2}$ seja igual a 56,6 mV. Outro critério para a reversibilidade

de um processo eletródico é a razão entre as correntes de pico anódica e catódica, a qual deve ser próxima a 1, conforme apresenta a Equação 4.

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \quad \text{Equação 4}$$

Estes critérios de reversibilidade foram calculados para as diferentes velocidades de

varredura de potencial estudadas e os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros voltamétricos obtidos para o par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em diferentes velocidades de varredura de potencial

$v / \text{mV s}^{-1}$	$\Delta E_p / \text{mV}^*$	$E_{pc} - E_{pc/2} / \text{mV}^*$	i_{pa}/i_{pc}^*
20	76 ± 3	56 ± 1	$0,92 \pm 0,07$
50	72 ± 4	55 ± 3	$0,97 \pm 0,03$
75	75 ± 5	57 ± 3	$0,96 \pm 0,04$
100	79 ± 2	58 ± 1	$0,96 \pm 0,03$
150	83 ± 5	58 ± 1	$0,96 \pm 0,02$
200	89 ± 3	60 ± 3	$0,96 \pm 0,04$

* Valores apresentados na forma: valor médio $\pm$ intervalo de confiança. Grau de confiança de 95 % com dois graus de liberdade ($n=3$), $t=4,3$.⁴²

É possível observar que os valores apresentados na Tabela 1 são próximos aos esperados para um processo reversível envolvendo a transferência de 1 elétron a 25 °C para todas as velocidades de varredura. Os critérios de reversibilidade apresentados na Tabela 1 foram avaliados também com uma célula eletroquímica de tamanho convencional contendo 10 mL de KCl 1 mol L⁻¹

e 3,9 mmol L⁻¹ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Neste estudo, um eletrodo de disco de Pt com 3 mm de diâmetro foi empregado como eletrodo de trabalho. Na Figura 4 é apresentada a variação de ΔE_p em função da velocidade de varredura de potencial para a célula eletroquímica de tamanho convencional e para a célula miniaturizada.

Figura 4. Variação de ΔE_p em função da velocidade de varredura de potencial. (■) Célula eletroquímica convencional. (▲) Célula eletroquímica miniaturizada

A Figura 4 indica que, de modo geral, a célula eletroquímica miniaturizada forneceu maiores valores de ΔE_p do que a célula eletroquímica convencional, principalmente para velocidades de varredura de potencial maiores que 100 mV s^{-1} . Isto pode estar associado a uma maior dificuldade de polimento do eletrodo de trabalho na célula eletroquímica miniaturizada, o que pode deixar a superfície deste eletrodo com impurezas tornando-a menos ativa. Essa menor atividade da superfície eletródica se manifestaria como uma limitação cinética à transferência eletrônica que, por sua vez, causaria um aumento nos valores de ΔE_p . Por meio da Tabela 1, verifica-se que, mesmo em baixas velocidades de varredura, os valores de ΔE_p foram maiores que 59,2 mV. Além da possibilidade da existência de impurezas na superfície eletródica, efeitos de resistência não compensada (R_u) também poderiam ser responsáveis pelo aumento de ΔE_p com v , uma vez que a célula miniaturizada não possui um capilar de Luggin. A resistência não compensada corresponde a parte da resistência elétrica da solução (R_s) que não é descontada nem mesmo com a utilização de um sistema de três eletrodos. Esta resistência

origina um potencial não compensado (iR_u) que corresponde a uma fração do potencial de queda ôhmica (iR_s).³⁸ A única forma de eliminar completamente R_u seria posicionando o eletrodo de referência exatamente na superfície do eletrodo de trabalho, o que não é possível experimentalmente. A utilização de um capilar de Luggin, aproxima tanto quanto possível o eletrodo de referência da superfície do eletrodo de trabalho, minimizando os efeitos de R_u . Como a célula miniaturizada empregada neste trabalho não possui capilar de Luggin, os efeitos de iR_u serão mais pronunciados, os quais incluem o alargamento dos picos voltamétricos. Como i aumenta com v , o termo iR_u também aumenta, conduzindo a um deslocamento do pico catódico para potenciais mais negativos e do pico anódico para potenciais mais positivos, fazendo com que E_p seja função de v e que ΔE_p seja maior que 59,2 mV e que aumente com o aumento de v .³⁸ O eletrodo de referência empregado na célula eletroquímica convencional é dotado de um capilar de Luggin, o que faz com que os efeitos de R_u sejam menos pronunciados e que os valores de ΔE_p , sejam mais próximos a

59,2 mV. Apesar de fornecer valores superiores de ΔE_p que a célula eletroquímica convencional, os valores obtidos empregando-se a célula miniaturizada são satisfatórios, principalmente para velocidades de varredura de potencial menores que 100 mV s^{-1} . A variação da razão I_{pa}/I_{pc} com o aumento da velocidade de varredura de potencial para a célula eletroquímica convencional e miniaturizada é apresentada na Figura 5.

Os resultados apresentados na Figura 5 demonstram que, para todas as velocidades de varredura avaliadas, a célula eletroquímica miniaturizada forneceu razões

I_{pa}/I_{pc} mais próximas a 1 quando comparada à célula eletroquímica convencional. Além disso, verifica-se que para a célula eletroquímica miniaturizada houve menor variação da razão I_{pa}/I_{pc} com a velocidade de varredura de potencial. Neste caso, o melhor desempenho da célula eletroquímica miniaturizada deve-se, provavelmente, à menor área do eletrodo de trabalho, o que gera menores correntes residuais, tornando a determinação dos valores de I_p mais exata e precisa do que para um eletrodo de trabalho de tamanho convencional, para o qual as correntes residuais são significativamente maiores.

Figura 5. Variação da razão I_{pa}/I_{pc} em função da velocidade de varredura de potencial. (■) Célula eletroquímica convencional. (▲) Célula eletroquímica miniaturizada

A corrente capacitiva (I_{cap}) é a principal responsável pela corrente residual e está relacionada à área do eletrodo de trabalho

(A), à capacitância da dupla camada elétrica (C_d) e a v de acordo com a Equação 5.³⁸

$$I_{cap} = AC_d v$$

Equação 5

Uma diminuição da área do eletrodo de trabalho, diminui I_{cap} e, portanto, a corrente

residual, conduzindo a valores mais exatos e precisos de I_p e, conseqüentemente, da razão

I_{pa}/I_{pc} . A Equação 5 mostra que a corrente capacitiva aumenta linearmente com v enquanto I_p aumenta com a raiz quadrada de

$$\frac{I_{cap}}{I_p} \approx \frac{(2,4 \times 10^{-8})v^{1/2}}{n^{3/2}C}$$

Desta forma, a Equação 6 mostra que em altas velocidades de varredura de potencial e em baixas concentrações da espécie eletroativa, ocorrerão distorções drásticas no perfil voltamétrico. Este efeito geralmente limita a máxima velocidade de varredura útil e a menor concentração possível da espécie eletroativa.³⁸ Portanto, embora o aumento de v leve a um aumento de I_p , esta não é uma estratégia eficaz para a obtenção de menores limites de detecção. Assim, para aplicações eletroanalíticas nas quais baixos limites de detecção são necessários, as técnicas de pulso são mais adequadas do que a voltametria cíclica, pois fornecem uma melhor discriminação entre I_p e I_{cap} do que a voltametria cíclica.

A Figura 5 mostra que, tanto para a célula eletroquímica convencional quanto para a miniaturizada, a razão I_{pa}/I_{pc} foi sempre menor do que 1. Isso pode ser atribuído a perdas da forma reduzida ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) por difusão para o interior da solução, pois esta possui apenas a forma oxidada ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) dissolvida. Assim, na varredura reversa, a concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ na região interfacial, disponível para ser re-oxidado, seria ligeiramente menor do que a concentração original de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, conduzindo a valores de I_{pa} ligeiramente menores que de I_{pc} .

A Tabela 1 mostra, ainda, que a diferença entre E_{pc} e $E_{pc}/2$ foi estatisticamente igual a 56,2 mV para todas as velocidades de varredura estudadas, considerando um grau de confiança de 95 %. Assim, de modo geral, os parâmetros voltamétricos obtidos indicam que a miniaturização da célula eletroquímica não afetou significativamente a reversibilidade das transferências eletrônicas relativas ao par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Este

v . Assumindo condições típicas, com $D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $C_d = 20 \mu\text{F cm}^{-2}$, a razão I_{cap}/I_p é dada pela Equação 6.³⁸

Equação 6

resultado indica que a célula eletroquímica miniaturizada pode ser empregada para a realização de experimentos didáticos envolvendo o estudo de processos eletródicos reversíveis por voltametria cíclica.

É importante ressaltar que, para um processo totalmente reversível, tanto ΔE_p quanto a razão I_{pa}/I_{pc} não devem variar com a velocidade de varredura de potencial. Entretanto, os resultados apresentados na Tabela 1 e nas Figuras 4 e 5 mostram um ligeiro deslocamento dos picos anódico e catódico com o aumento da velocidade de varredura de potencial. Na Tabela 1 é possível observar que alguns parâmetros encontrados se distanciam ligeiramente dos valores previstos à medida que a velocidade de varredura de potencial aumenta. Em parte, isso pode ser atribuído aos efeitos de R_u , conforme discutido anteriormente. Além disso, as reações de transferência eletrônica se comportam reversivelmente sob baixas velocidades de varredura e passam a apresentar características de processos irreversíveis em maiores velocidades de varredura, fornecendo, nestas condições, maiores valores de ΔE_p .⁴¹ Este comportamento é observado, pois, um processo eletródico totalmente reversível é aquele para o qual a velocidade da transferência eletrônica é muito maior que a velocidade do transporte de massa da espécie eletroativa para a interface eletrodo/solução.⁴¹ Durante qualquer experimento envolvendo eletrólise, estabelece-se um gradiente de concentração da espécie eletroativa, pois há depleção desta espécie na região da interface eletrodo/solução em relação ao “seio” da solução. A região na qual este gradiente de concentração se estabelece situa-se entre a

superfície do eletrodo e uma certa distância δ da superfície do eletrodo, a partir da qual a concentração da espécie eletroativa é igual à concentração no “seio” da solução. Esta camada na qual o gradiente de concentração da espécie eletroativa é estabelecido é denominada camada de difusão de Nernst, cuja espessura é dada por δ . A camada de difusão de Nernst é uma camada estagnada na qual as forças convectivas naturais não atuam devido à rigidez do eletrodo e às forças de fricção entre a solução e a superfície do eletrodo.⁴³ Como o gradiente de concentração é restrito à camada de difusão

de Nernst, é apenas nesta região que o transporte difusional da espécie eletroativa é efetivo.⁴³ Em condições de voltametria cíclica, a espessura da camada de difusão de Nernst (δ) é variável com o tempo e, portanto, dependente da velocidade de varredura de potencial. Em maiores velocidades de varredura, há menos tempo para que a camada de difusão de Nernst se expanda, portanto, δ é menor para maiores valores de v . A velocidade de transporte de massa é dada pelo coeficiente de transporte de massa (D), o qual é definido de acordo com as Equações 7 e 8.⁴³

$$m = D/\delta \quad \text{Equação 7}$$

$$m \propto \sqrt{DFv/RT} \quad \text{Equação 8}$$

Portanto, um aumento em v , implica em um aumento na velocidade do transporte de massa da espécie eletroativa, de modo que esta se aproxima da velocidade da transferência eletrônica. Nestas condições, o processo não se comporta mais como um processo totalmente reversível, o que se reflete em variações de E_p e na razão I_{pa}/I_{pc} com o aumento da velocidade de varredura de potencial. Para garantir condições nas quais o par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ se comporte como um sistema totalmente reversível, os demais estudos foram realizados com velocidade de varredura de potencial de 20 mV s^{-1} .

Visando avaliar a dependência da corrente de pico com a concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ empregando a célula eletroquímica miniaturizada, medidas voltamétricas foram feitas no intervalo de potencial de +0,5 a -0,1 V vs. Ag/AgCl em solução de KCl 1 mol L^{-1} em diferentes concentrações de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Na Figura 6.a são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos nas diferentes concentrações e as curvas de I_p em função da concentração são apresentadas na Figura 6.b.

Figura 6. a) Voltamogramas cíclicos registrados em KCl 1 mol L⁻¹ a 20 mV s⁻¹ na presença de diferentes concentrações de $[Fe(CN)_6]^{3-}$. b) Gráficos de I_p vs. concentração de hexacianoferrato (III) de potássio

Na Figura 6.b é mostrado que tanto I_{pc} quanto I_{pa} variam linearmente com a concentração do íon $[Fe(CN)_6]^{3-}$, de acordo com o esperado segundo a Equação 1. Foram obtidas as seguintes equações lineares: $I_{pa}(\mu A) = 0,160 C_{\text{hexacianoferrato(III)}} (\text{mmol L}^{-1})$, $R^2 = 0,9999$ e $I_{pc}(\mu A) = -0,159 C_{\text{hexacianoferrato(III)}} (\text{mmol L}^{-1})$, $R^2 = 0,9999$. O coeficiente linear foi fixado em zero para o ajuste linear destes pontos. Observa-se, mais uma vez, que os coeficientes angulares para as duas retas são similares, o que é concordante com o fato da célula miniaturizada fornecer razões I_{pa}/I_{pc} muito próximas a 1.

Os resultados obtidos indicam que a célula eletroquímica miniaturizada é adequada para o estudo de processos redox reversíveis por voltametria cíclica, permitindo que os efeitos da velocidade de varredura de potencial e da concentração da sonda eletroquímica sobre a resposta voltamétrica sejam estudados. As principais vantagens da célula eletroquímica miniaturizada incluem, apresentar comportamento similar a uma célula eletroquímica convencional,

promovendo, porém, uma significativa redução da quantidade de reagentes utilizados e dos resíduos gerados. É importante ressaltar que para a realização deste mesmo experimento em uma célula eletroquímica convencional, seriam gastos em torno de 20 mL de solução do eletrólito suporte. Todavia, com a célula eletroquímica miniaturizada, construindo uma curva analítica, realizando a determinação do íon hexacianoferrato (III) de potássio em uma amostra sintética e incluindo o estudo da velocidade de varredura de potencial, utiliza-se apenas 1 mL da solução de eletrólito suporte.

Apesar das vantagens apresentadas pela célula eletroquímica miniaturizada, é necessário destacar que esta utiliza um eletrodo de pseudo-referência de Ag/AgCl diretamente em contato com a solução de medida. Nestas condições, o potencial do eletrodo de pseudo-referência dependerá da concentração (atividade) do íon cloreto em solução. A reação química que governa o

potencial do eletrodo de pseudo-referência é dada pela Equação 9.

Equação 9

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{1} \times \log a_{\text{Cl}^-}$$

Equação 10 (a 298,15 K)

Assim, de acordo com a Equação 10, espera-se uma relação linear entre o potencial do eletrodo de pseudo-referência e a atividade do íon cloreto em solução. Esta relação reflete-se no potencial de pico catódico ou anódico registrado para o par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Na Figura 7.a são apresentados os voltamogramas cíclicos registrados em diferentes concentrações de KCl, enquanto o gráfico de E_{pc} vs. logaritmo da concentração de cloreto é apresentado na Figura 7.b. Nestes estudos, a força iônica das soluções foi mantida constante em 1 mol L^{-1} , empregando-se uma solução 1 mol L^{-1} de KNO_3 . É importante que a força iônica da solução seja controlada no estudo do efeito da concentração do íon cloreto. Caso este

controle não seja efetuado, ao se variar a concentração do KCl, varia-se também a condutividade da solução e, portanto, existiriam dois fatores afetando o perfil voltamétrico do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$: a variação da condutividade da solução e a variação da concentração do íon cloreto, o que impediria que este último fator fosse apropriadamente avaliado. Além disso, o potencial do eletrodo de Ag/AgCl é dependente da atividade do íon cloreto e não de sua concentração analítica. Assim, variações na força iônica da solução alterariam o coeficiente de atividade do Cl^- e poderiam produzir alterações no potencial do eletrodo de pseudo-referência, ainda que a concentração analítica deste ânion não fosse alterada.

Figura 7. a) Voltamogramas cíclicos registrados em presença de $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a 20 mV s^{-1} em diferentes concentrações de KCl: (—) 0 ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$); (---) 0,009; (····) 0,092; (-·-·-) 0,367 e (—) $1,00 \text{ mol L}^{-1}$. b) Gráfico de E_{pc} em função do logaritmo da concentração de cloreto

Foi verificada uma relação linear entre E_{pc} e o logaritmo da concentração de cloreto de acordo com a equação: $E_{pc}(V) = 0,170 + 0,052 \log_{Cl^-}$, $R^2 = 0,9911$. O coeficiente angular obtido foi muito próximo ao valor esperado de 0,0592 V, o que indica que o deslocamento de potencial observado é, de fato, devido à influência do íon cloreto no potencial do eletrodo de pseudo-referência, de acordo com o descrito na Equação 10. Assim, para que a configuração adotada para a célula eletroquímica miniaturizada proposta neste trabalho permita um controle de potencial mais rigoroso, é necessário que o eletrólito suporte empregado contenha

uma concentração de íon cloreto elevada e que esta não varie durante os experimentos eletroquímicos. Este fato restringe o uso da célula miniaturizada a meios contendo cloreto. Uma alternativa encontrada para tornar o potencial do eletrodo de pseudo-referência independente a atividade do íon cloreto no meio, foi revestir o fio de Ag/AgCl com agar-agar preparado em uma solução saturada de KCl. Desse modo, o potencial do eletrodo de referência se mantém constante e se aproxima bastante do comportamento observado para um eletrodo de referência de Ag/AgCl(KCl_{sat}) convencional, conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8. Voltamogramas cíclicos registrados em presença de $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a 20 mV s^{-1} em diferentes eletrólitos suporte: (—) $\text{KNO}_3 \text{ 1 mol L}^{-1}$. (—) KCl 1 mol L^{-1} utilizando-se diferentes eletrodos de referência: a) Fio de Ag/AgCl recoberto com agar-agar em KCl saturado. b) Eletrodo de referência convencional

Os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 8.a foram registrados empregando-se como eletrodo de referência o fio de Ag/AgCl recoberto com agar-agar preparado em uma solução saturada de KCl. É possível observar que não houve diferença significativa nos formatos das curvas e nos potenciais de pico obtidos em ambos os

eletrólitos suporte. Assim, esta estratégia mostrou-se eficiente para tornar o potencial do eletrodo de referência praticamente independente da composição do eletrólito suporte, permitindo, portanto, a utilização de outros eletrólitos suporte, o que torna a célula eletroquímica miniaturizada mais versátil. Na Figura 8.b são apresentados

voltamogramas cíclicos registrados empregando-se como eletrodo de referência um eletrodo de Ag/AgCl (KCl_{sat}) convencional. Comparando estes voltamogramas cíclicos com os apresentados na Figura 8.a, verifica-se que o recobrimento do fio de Ag/AgCl com agar-agar em KCl saturado não apenas torna o potencial do eletrodo de referência independente da composição da solução de medida como também o aproxima bastante do potencial de um eletrodo de referência convencional. É importante ressaltar que os experimentos realizados com um eletrodo de referência convencional foram realizados utilizando-se um micro-tubo do tipo eppendorff como compartimento da célula eletroquímica contendo 500 μL de ES. A

substituição da ponteira de micropipeta pelo micro-tubo neste experimento foi necessária para que houvesse espaço para acomodar o eletrodo de referência de Ag/AgCl(KCl_{sat}).

Durante o uso do sistema miniaturizado, observou-se que a solução de medida infiltrava-se na junção entre o fio Pt (eletrodo de trabalho) e a ponteira após certo período de utilização (em média após 3 dias de uso). Apesar de indesejável, este efeito pode ser facilmente visualizado, como mostrado na Figura 9, pela alteração no perfil voltamétrico, uma vez que os picos ficam mais intensos e muito mais largos com um formato anômalo. Portanto, a infiltração pode ser facilmente detectada e imediatamente corrigida.

Figura 9. Voltamograma cíclico registrado em presença de 7,5 mmol L^{-1} de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a 20 mV s^{-1} em KCl 1 mol L^{-1} após ocorrer infiltração da solução na junção entre o eletrodo de trabalho e a ponteira

Os picos voltamétricos apresentados na Figura 9 possuem este formato como consequência da redução do íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ que chega à superfície do eletrodo por difusão planar semi-infinita, juntamente aquele que se reduz nas laterais do fio de Pt que agora estão expostas. A partir desta

infiltração, o eletrodo não é mais uma superfície plana e uniformemente acessível e existe diferença no transporte de massa do íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ para a superfície do fio de Pt e para as laterais deste que agora estão expostas. A consequência disso é um desdobramento dos picos voltamétricos do

par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, acarretando no perfil distorcido observado na Figura 9. Uma vez detectada a infiltração, esta pode ser resolvida de maneira muito simples por uma operação que requer poucos minutos: removendo-se o fio de Pt e reinserindo-o em uma nova ponteira com aquecimento. Assim, um novo eletrodo é construído. Alternativamente, o fio de Pt também pode ser inserido em uma pipeta de Pasteur de vidro. Nesta configuração os resultados obtidos são similares aos obtidos com a ponteira e não ocorre infiltração, porém, neste caso, a remoção do fio de Pt usado como eletrodo de trabalho e o reaproveitamento deste para outros experimentos fica inviabilizada. Além disso, o uso de vidro torna todo o sistema mais frágil, além de aumentar os riscos de ferimentos. Outra possibilidade é fixar o fio de Pt na ponteira com o auxílio de resina do tipo epóxi. Embora esta estratégia também não permita o reaproveitamento do fio de Pt, ela evita o uso de vidro, mantendo a célula eletroquímica miniaturizada robusta e segura para utilização pelos estudantes.

4. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que a célula eletroquímica miniaturizada pode ser empregada com êxito para o estudo de processos reversíveis por voltametria cíclica. A célula eletroquímica miniaturizada forneceu resultados similares aos obtidos com uma célula eletroquímica convencional, porém, o sistema miniaturizado é mais fácil de montar e operar, além de promover uma drástica redução na quantidade de reagentes gastos e de resíduos químicos gerados. Além disso, a célula eletroquímica miniaturizada apresenta menor custo quando comparada à uma célula eletroquímica convencional, uma vez que fios finos de Pt podem ser adquiridos a preços significativamente menores do que eletrodos convencionais de Pt. Alternativamente, pode-se substituir o fio de Pt utilizado como

eletrodo de trabalho por grafite de lapiseiras, porém, isso tornaria o sistema mais frágil.

As duas limitações apresentadas pelo sistema miniaturizado: a dependência do potencial do eletrodo de pseudo-referência com o teor de cloreto na solução de medida e a infiltração de eletrólito suporte na junção do fio de Pt com a ponteira podem ser facilmente contornadas. A primeira é resolvida recobrindo-se o fio de Ag/AgCl empregado como eletrodo de pseudo-referência com agar-agar preparado em solução saturada de KCl. A segunda pode ser facilmente detectada por distorções no perfil voltamétrico do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ e após detectada, a infiltração pode ser eliminada pela remoção e reinserção do fio de Pt em uma nova ponteira. É importante ressaltar que a célula miniaturizada proposta neste trabalho não é adequada para o uso das técnicas de voltametria de redissolução, pois não permite a agitação reprodutível da solução, necessária para a etapa de pré-concentração. Assim, a célula miniaturizada não é apropriada para aplicações que visem a obtenção de baixos limites de detecção, sendo restrita a aplicações didáticas em concentrações relativamente altas da espécie eletroativa.

Embora os estudos descritos neste trabalho tenham sido restritos a um processo reversível, as aplicações da célula eletroquímica miniaturizada podem ser estendidas a processos irreversíveis envolvendo espécies orgânicas ou inorgânicas. Também para os processos irreversíveis, a dependência do potencial com a atividade do íon cloreto e a infiltração de solução poderiam ser facilmente detectadas e corrigidas de forma similar ao efetuado para sistemas reversíveis. Por se tratar de uma célula eletroquímica completa, ou seja, conter os três eletrodos, a célula eletroquímica miniaturizada pode ser empregada para o desenvolvimento de experimentos didáticos envolvendo outras técnicas voltamétricas, tais como: voltametria de pulso diferencial e de onda quadrada. Assim, a célula eletroquímica

miniaturizada proposta neste trabalho pode contribuir efetivamente para o ensino de eletroquímica e eletroanalítica de forma ampla, além de contribuir para a conscientização ambiental dos estudantes por aplicar, na prática, os conceitos de Química Verde, como a minimização da quantidade de resíduos gerados e dos reagentes químicos consumidos

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG (proc. APQ-02905-15 e APQ-02078-15) e ao CNPq (proc. 443315/2014-0 e 447668/2014-5) pelo apoio financeiro. I. F. Paiola e A. C. A. Faria agradece à Pró-reitora de Graduação da UFU pela bolsa concedida. D. A. G. Araújo agradece ao programa PIBIC/UFU/CNPq pela bolsa de iniciação científica.

Referências Bibliográficas

- ¹ Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. "Green chemistry" – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova* **2003**, *26*, 123. [CrossRef]
- ² Bourne, R. A.; Poliakoff, M. Green chemistry: what is the way forward? *Mendeleev Communications* **2011**, *21*, 235. [CrossRef]
- ³ Anastas, P. T. Perspective on Green Chemistry: The most challenging synthetic transformation. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1026. [CrossRef]
- ⁴ Silva, F. M.; Lacerda, P. S. B.; Jones Junior, J. Desenvolvimento sustentável e química verde. *Química Nova* **2005**, *28*, 103. [CrossRef]
- ⁵ Zandonai, D. P.; Saqueto, K. C.; Abreu, S. C. S. R.; Lopes, A. P.; Zuin, V. G. Química verde e formação de profissionais do campo da química: relato de uma experiência didática para além do laboratório de ensino. *Revista Virtual de Química* **2014**, *6*, 73. [CrossRef]
- ⁶ Armenta, S.; Garrigues, S.; Guardia, M. Green analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry* **2008**, *27*, 497. [CrossRef]
- ⁷ Gałuszka, A.; Migaszewski, Z.; Namiesnik, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. *Analytical Chemistry* **2013**, *50*, 78. [CrossRef]
- ⁸ Gonçalves, D.; Couto, R. O.; Conceição, E. C.; Reis, N. S.; Gil, E. S. Voltametria de pulso diferencial (VPD) em estado sólido de manchas de cromatografia de camada delgada (CCD): um novo método de análise para fitoativos antioxidantes. *Química Nova* **2011**, *34*, 330. [CrossRef]
- ⁹ Melchert, W. R.; Reis, B. F.; Rocha, F. R.P. Green chemistry and the evolution of flow analysis. A review. *Analytica Chimica Acta* **2012**, *714*, 8. [CrossRef]
- ¹⁰ Matos, R. C.; Augelli, M. A.; Lago, C. L.; Angnes L. Flow injection analysis- amperometric determination of ascorbic and uric acids in urine using arrays of gold microelectrodes modified by electrodeposition of palladium. *Analytica Chimica Acta* **2000**, *404*, 151. [CrossRef]
- ¹¹ Richter, E. M.; Jesus, D. P.; Neves, C. A.; Lago, C. L.; Angnes, L. Aplicações eletroanalíticas com eletrodos de prata confeccionados a partir de CDs graváveis. *Química Nova* **2003**, *26*, 839. [CrossRef]
- ¹² Silva, R. A. B.; Rabelo, A. C.; Bottecchia, O. L.; Muñoz, R. A. A.; Richter, E. M. Desenvolvimento, caracterização e aplicação eletroanalítica de um compósito fluido de adesivo epóxi, grafite e ciclo-hexanona. *Química Nova* **2010**, *33*, 1398. [CrossRef]
- ¹³ Akita, A. H.; Barragan, J. T. C.; Fugivara, C. S.; Benedetti, A. V. Desenvolvimento de microcélula eletroquímica para estudos de microrregiões. *Química Nova* **2012**, *35*, 218. [CrossRef]
- ¹⁴ Silva, R. A. B.; Rabelo, A. C.; Muñoz, R. A.; Richter, E. M. Three-electrode-integrated

sensor into a micropipette tip. *Electroanalysis* **2010**, 22, 2167. [CrossRef]

¹⁵ Zhang, D.-W.; Liu, J.-X.; Nie, J.; Zhou, Y.-L.; Zhang, X.-X. Micropipette tip-based miniaturized electrochemical device combined with ultramicroelectrode and its application in immobilization-free enzyme biosensor. *Analytical Chemistry*, **2013**, 85, 2032. [CrossRef]

¹⁶ Guo, X.; Wang, Q.; Li, J.; Cui, J.; Zhou, S.; Hao, S. Wu, D. A mini-electrochemical system integrated micropipette tip and pencil graphite electrode for detection of anticancer drug sensitivity in vitro. *Biosensors and Bioelectronics* **2015**, 64, 594. [CrossRef]

¹⁷ Matos, R. C.; Gutz, I. G. R.; Angnes, L.; Fontenele, R. S.; Pedrotti, J. J. Propulsor pneumático versátil e isento de pulsação para sistemas de análise em fluxo. *Química Nova* **2001**, 24, 795. [CrossRef]

¹⁸ Rocha, F. R. P.; Nóbrega, J. A.; Fatibello-Filho, O. Flow analysis strategies to greener analytical chemistry. An overview. *Green Chemistry* **2001**, 3, 216. [link]

¹⁹ Eletroquímica e Processos de Corrosão. *Revista Virtual de Química*, **2013**, 5, 514. [Link]

²⁰ Moreira, B. C. S.; Takeuchi, R. M.; Richter, E. M.; Santos, A. L. Development of a flow injection analysis system employing alternative and low-cost materials for didactic purposes. *Química Nova* **2014**, 37, 1566. [CrossRef]

²¹ Vaz, E. L. S.; Acciari, H. A.; Codaro, E. N. Um método para avaliar a taxa de corrosão. *Química Nova* **2011**, 34, 1288. [CrossRef]

²² Sanjuan, M. E. C.; Santos, C. V.; Maia, J. O.; Silva, A. F. A.; Wartha, E. J. Maresia: Uma proposta para o ensino de eletroquímica. *Química Nova na Escola* **2009**, 31, 190. [Link]

²³ Vaz, E. L. S.; Codaro, E. N.; Acciari, H. A. Uma experiência de corrosão metálica em meio ácido. *Revista Virtual de Química* **2013**, 5, 724. [CrossRef]

²⁴ Vaz, E. L. S.; Codaro, E. N.; Acciari, H. A. Efeito dos óxidos de nitrogênio e de enxofre

na corrosão de cobre e zinco: um experimento para o ensino da corrosão. *Revista Virtual de Química* **2013**, 5, 713. [CrossRef]

²⁵ Fragal, V. H.; Maeda, S. M.; Palma, E. P.; Buzatto, M. B. P.; Rodrigues, M. A.; Silva, E. L. Uma proposta alternativa para o ensino de eletroquímica sobre a reatividade de metais. *Química Nova na Escola* **2011**, 33, 216. [Link]

²⁶ Aquino Neto, S.; Magri, T. C.; Silva, G. M.; Andrade, A. R. Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química. *Química Nova* **2011**, 34, 1468. [CrossRef]

²⁷ Sartori, E. R.; Santos, V. B.; Trench, A. B.; Fatibello-Filho, O. Construção de uma célula eletrolítica para o ensino de eletrólise a partir de materiais de baixo custo. *Química Nova na Escola* **2013**, 35, 107. [Link]

²⁸ Santos, A. L.; Takeuchi, R. M.; Rodrigues, M. G.; Zimmerman, R. L.; Oliveira, H. P. A reliable home made electrode based on glassy polymeric carbon. *Journal of Chemical Education* **2004**, 86, 842. [CrossRef]

²⁹ Calixto, C. M. F.; Cervini, P.; Cavaleiro, É. T. G. Eletrodo compósito à base de grafite-araldite®: aplicações didáticas. *Química Nova* **2008**, 31, 2194. [CrossRef]

³⁰ Baio, J. A. F.; Ramos, L. A.; Cavaleiro; É. T. G. Construção de eletrodo de grafite retirado de pilha comum: aplicações didáticas. *Química Nova* **2014**, 37, 1078. [CrossRef]

³¹ Finazzia, G. A.; Martins, C. N.; Capelato, M. D.; Ferreira, L. H. Desenvolvimento de experimento didático de eletrogravimetria de baixo custo utilizando princípios da química verde. *Química Nova* **2016**, 39, 112. [Link]

³² dos Santos, S. M. V.; Oliveira, P. R.; Oliveira, M. C.; Bergamini, M. F., Marcolino-Jr, L. H. Eletrodos impressos construídos por serigrafia utilizando negro de fumo como material condutor. *Revista Virtual de Química* **2017**, 9, 626. [CrossRef]

³³ Meloni, G. N. Building a microcontroller based potentiostat: an inexpensive and

versatile platform for teaching electrochemistry and instrumentation. *Journal of Chemical Education* **2016**, *93*, 1320. [CrossRef]

³⁴ Sawyer, D. T.; Heineman, W. R.; Beebe, J. M. *Chemistry Experiments for Instrumental Methods*, Wiley: New York, 1984.

³⁵ Xiong, L.; Batchelor-McAuley, C.; Ward, K. R.; Downing, C.; Hartshorne, R. S.; Lawrence, N. S.; Compton, R. G. 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*. **2011**, *661*, 144. [CrossRef]

³⁶ Patel, A. N.; Collignon, M. G.; O'Connell, M. A.; Hung, W. O. Y.; McKelvey, K.; Macpherson, J. V.; Unwin, P. R. A new view of electrochemistry at highly oriented pyrolytic graphite. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 20117. [CrossRef]

³⁷ McCreery, R. L.; McDermott, M. T. Comment on electrochemical kinetics at

ordered graphite electrodes. *Analytical Chemistry* **2012**, *84*, 2602. [CrossRef]

³⁸ Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2^a. ed., John Wiley & Sons: New York, 2001, cap. 6.

³⁹ Wang, J.; *Analytical Electrochemistry*. 2^a. ed., John Wiley & Sons: New York, 2000, cap. 2.

⁴⁰ Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, **1983**, *60*, 702.

⁴¹ Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A.; *Electroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações*. Oxford University Press: Coimbra, 1996, cap. 2, 6 e 9.

⁴² Miller, J. N.; Miller, J. C.; *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, 4a. ed., Prentice Hall: Madrid, 2002, cap. 3.

⁴³ Compton, R. G.; Banks, C. E. *Understanding Voltammetry*. World Scientific Publishing: Singapore: Singapura, 2007, cap. 4.