

INSTRUMENTAÇÃO PARA APLICAÇÃO DE MICROELETRÓDOS VOLTAMÉTRICOS.

Luiz Henrique Mazo
Departamento de Físico Química
IFQSC - USP

This paper describes an IBM-PC based device and a program system for use, by coupling with conventional equipments, in application of microvoltammetric electrodes and other conventional electrochemical techniques.

INTRODUÇÃO

A instrumentação desenvolvida compreende uma interface de instrumentação para microcomputadores da linha IBM-PC ou compatíveis, contendo conversores digital/analógico, analógico/digital e controles, e um programa editado em linguagem Basic para aplicação de técnicas eletroquímicas de uso geral.

O sistema permite a execução de Voltametria Cíclica, Voltametria de Redissolução de Varredura Linear de Potencial, de Pulso-Diferencial, Voltametria de Onda-Quadrada, Polarização Potenciostática com Amostragem de Corrente e Cronoamperometria, com amplas facilidades de Análise, Tratamento e Registro de dados.

Na utilização de eletrodos convencionais a interface é acoplada a sistemas eletroquímicos comerciais (Potenciostatos, Galvanostatos, Polarógrafos), enquanto a utilização em medidas com microeletrodos voltamétricos requer somente o uso de um seguidor de corrente (Pico-Amperímetro). Neste caso Polarógrafos comerciais também podem ser de utilidade.

Testes em voltametria cíclica foram realizados utilizando-se microeletrodos de disco de platina e de fibra de carbono, de diâmetros 25 e 7 micros, montados respectivamente em vidro neutro e resina epóxi.

Testes de aplicação em redissolução voltamétrica foram efetuados pelo uso de microeletrodo hemisférico de mercúrio eletrodepositado sobre fibra de carbono e platina, com resultados satisfatórios.

Voltamogramas típicos mostrando a etapa de redução do íon $Fe(CN)_6^{3-}$ em solução 0,10 M de ácido sulfúrico no disco de carbono (diam. 7 micros), e as reações superficiais do disco de platina (diam. 25 micros) em H_2SO_4 (0,200M), constam respectivamente das figuras 1 e 2 apresentadas. A integração direta de cargas correspondentes a picos de interesse, uma das facilidades permitidas pelo programa, é demonstrada na Figura-2.

PARTE FÍSICA

A Interface adaptável diretamente ao conector do circuito principal do microcomputador contém um conversor Analógico/Digital de 12 bits de resolução, que utiliza o componente AD-547A, de tempo de conversão nominal de 25 micro-segundos. O conversor Digital/Analógico também de 12 bits do tipo serial usa o componente AD-7543, e a interface contém 24 linhas de controle de nível TTL atuadas por uma interface 8255 independente dos conversores.

Os Circuitos da Interface são alimentados por uma fonte própria e podem ser calibrados para atuação na faixa de até ± 10 VDC. Na faixa utilizada de +2000 a -2000 mV a precisão das conversões é de $\pm 0,5$ mV.

A velocidade da etapa Digital/Analógica é determinada pelo tipo de microcomputador IBM-PC utilizado, sendo o uso de co-processador matemático necessário para as aplicações desenvolvidas.

PARTE LÓGICA

As etapas de conversão são efetuadas por sub-rotinas editadas em linguagem Assembler acopladas ao programa principal de atuação editado em linguagem Basic e compilado na versão Quick-Basic 4.5 da Microsoft.

Além das facilidades convencionais de manuseio de arquivos de dados e exibição de gráficos em janela alta resolução o programa permite a aplicação automática das técnicas anteriormente citadas.

No caso das técnicas voltamétricas é permitida a localização pelo uso de cursor gráfico de pontos de interesse nos gráficos, como potencial e corrente de pico, o estabelecimento de linhas base e o cálculo por integração das cargas correspondentes a intervalos selecionados nos voltamogramas com especificação e posicionamento de retas base.

Os dados experimentais adquiridos podem ainda ser submetidos a uma eliminação de ruído pela aplicação do método de convolução com ajuste por mínimos-quadrados segundo Savitsky e Golay.⁽¹⁾

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos.

Os testes aplicados envolveram a utilização da interface de instrumentação, acoplada a um microcomputador IBM-PC-AT(386DX-25 MHz), com monitor VGA (Nec-2A), atuando sobre um Analisador Polarográfico de procedência EGG/PARC Mod. 174A, com eletrodo e célula de amostras convencionais. Alternativamente a interface foi utilizada com microcomputador IBM-PC-XT(10 MHz), com monitor CGA, atuando diretamente sobre a célula em sistema de dois

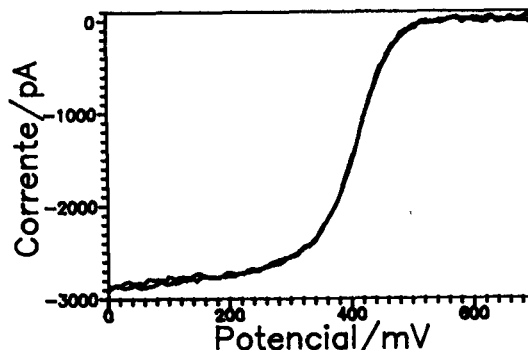


Figura-1. Voltametria Cíclica em Solução 5 mM de $Fe(CN)_6^{3-}$. Eletrolito = H_2SO_4 0,10 M. E vs E(Ag/AgCl(s)). V = 20 mV/s (Microeletrodo Disco de Carbono.)

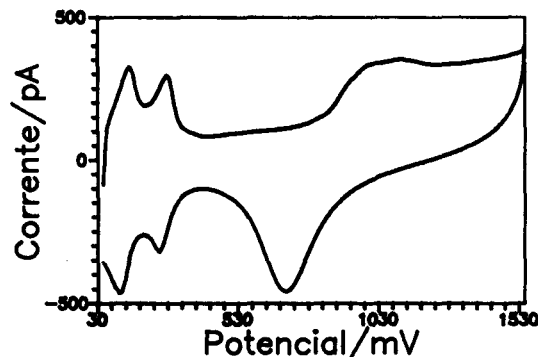


Figura-2. Voltametria Cíclica Microeletrodo de Platina. Disco de diâmetro 25 micros. E vs ENH. Solução de H_2SO_4 0,200 M. V = 2.000 mV/s

eletrodos, sendo a corrente monitorada pela aplicação de um picoamperímetro desenvolvido a nível de protótipo.

Microeletrodos.

Microeletrodos de Platina em forma de disco de diâmetro igual a 25 micros foram montados por isolamento em vidro neutro em chama redutora de seções de diâmetro apropriado de fio do metal. Microeletrodos de fibra de carbono de diâmetro 7 micros foram montados por isolamento das fibras em resina epóxi em capilares de vidro.

APLICAÇÃO

Vários testes de aplicação da instrumentação apresentada foram realizados visando ao estabelecimento da consistência no funcionamento do conjunto. Na aplicação para investigação de propriedades eletro-catalíticas de superfícies eletródicas foram obtidos voltamogramas de superfície de eletrodos convencionais e microeletrodos de platina em meio ácido sulfúrico quando foi observada uma resposta voltamétrica compatível com a literatura⁽²⁾, independente das dimensões da superfície e para o caso de velocidades de varredura de até 20 V/s.

A aplicação na redução voltamétrica controlada por difusão de íons ferricianeto em meio ácido sobre eletrodo de fibra de carbono e platina foram registrados voltamogramas de estado estacionário em ampla faixa de velocidades de varredura, atestando a grande utilidade do presente sistema para estudos de reações homogêneas acopladas, e várias outras aplicações apontadas pela literatura corrente.⁽³⁾

A aplicação na análise de traços por técnicas de redissolução, com vantagens sobre os métodos convencionais tem sido explorada com frequência^(4,5) e testes preliminares realizados com o sistema desenvolvido na determinação de íons Pb^{2+} em microeletrodo de mercúrio eletrodepositado apresentaram resultados muito animadores no sentido de futuras aplicações.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq/SINST-PADCT pelo suporte financeiro.

REFERENCIAS

- 1) Savitzky, A., Golay, J.E.. Anal. Chem. (1964), **36**, 1627.
- 2) Parthasarathy, A., Martin, C.R., Srinivasan, S., J. Electrochem. Soc. (1991), **138**, 916.
- 3) Scharifker, R.B., J. Electroanal. Chem., (1988), **240**, 61.
- 4) Baranski, A.S., Anal. Chem. (1987), **59**, 662.
- 5) Daniele, S., Baldo, M-A., Ugo, P., Mazzocchin, Gian-A., Anal. Chim. Acta. (1989), **212**, 9.