



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

RELATÓRIO 2
ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS :
FERROCIANETO/FÉRRICIANETO

Vinícius dos Passos de Souza · 23202330859

CTQ-012 – Eletroquímica e Eletroanalítica
Docente · Mauro Coelho dos Santos

Santo André
20 de março de 2025

Resumo

Neste relatório, apresentamos os fundamentos teóricos da voltametria, abordando as respostas eletroquímicas esperadas com base nas equações de *Nernst* e *Randles-Sevcik*. Além disso, analisamos o funcionamento dos eletrodos de disco rotatório (RDE) e disco-anel rotatório (RRDE), destacando suas diferenças e previsões teóricas com o modelo de *Koutecky-Levich*. A partir desses conceitos, realizamos uma comparação entre as previsões teóricas e os dados experimentais fornecidos pela Prof. Dr. Juliana Mendonça Silva de Jesus, obtidos em sistemas envolvendo a reação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Os experimentos foram conduzidos sob condições ideais, permitindo uma excelente concordância com os modelos teóricos, reforçando a validade das abordagens empregadas.

1 Introdução

O ferro é um dos elementos mais utilizados desde os primórdios da humanidade, presente em pigmentos, ferramentas essenciais para a sobrevivência e até mesmo na medicina. No entanto, suas características podem tanto levar ao desgaste de materiais quanto à formação de novas pigmentações, fenômenos que, apesar de observados, levaram tempo para serem completamente compreendidos. Os avanços nesse entendimento surgiram a partir de estudos de Química Fundamental [1], que começaram com a distinção entre os diferentes estados de oxidação do ferro e evoluíram para métodos de identificação desses estados e suas interações químicas.

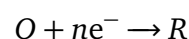
Um dos primeiros estudos a definir a existência de cátions e ânions na natureza, bem como formas de identificá-los por meio da quebra de ligações da água, foi realizado por Humphry Davy [2]. Seu trabalho permitiu que outros cientistas reconhecessem a diferença entre os estados do ferro e desenvolvessem formas de identificá-los, possibilitando a associação desse conhecimento a fenômenos observados há séculos, como a oxidação do ferro – tanto no desgaste de ferramentas quanto na formação de novas cores. Esse conhecimento continuou se expandindo e, com o tempo, levou a aplicações modernas, incluindo o uso do ferro na degradação de poluentes na água [3].

Antes de explorar essas aplicações, é necessário compreender o comportamento do ferro em solução. Para discutir esses aspectos e suas aplica-

ções, primeiro é fundamental entender o sistema ferroso/férrico, suas propriedades e como podemos modelá-lo para prever e controlar suas reações.

1.1 Transporte de Massa

Para entender como foi possível diferenciar os estados de oxidação do ferro, é necessário compreender alguns conceitos fundamentais na eletroquímica, principalmente no contexto de células eletroquímicas usadas para medições de corrente em função da variação do potencial. Em sistemas com elementos que podem ser oxidados (*O*) e reduzidos (*R*), ocorre a reação de transferência de elétrons dada por:



Essa reação ocorre em uma solução contendo as espécies químicas a serem oxidadas ou reduzidas, e um sistema de eletrodos que fornece uma diferença de potencial necessária para o processo. Para modelar esse sistema de maneira simplificada, podemos assumir que as reações químicas ocorrem de forma muito mais rápida do que os processos de transporte de massa, que são responsáveis pelo movimento das espécies no sistema. Esses processos de transporte são classificados como:

- **Migração:** Movimento de cargas sob a ação de um campo elétrico;

- **Difusão:** Movimento de espécies químicas devido a um gradiente de concentração, ou seja, devido a um potencial químico;
- **Convecção:** Movimento de espécies causado por um transporte hidrodinâmico, gerado por um gradiente de densidade na solução ou por um agente externo.

Se a reação química ocorrer de maneira significativamente mais rápida do que esses processos de transporte, o sistema é classificado como uma **reação reversível**, que pode ser descrita pela equação de *Nernst-Planck* em uma dimensão. Esta equação descreve o fluxo das espécies no sistema em função de sua concentração e do potencial elétrico:

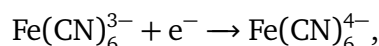
$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{n_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v_i(x), \quad (1)$$

onde:

- $J_i(x)$ é o fluxo da espécie i em uma distância x ;
- $C_i(x)$ é a concentração da espécie i em x ;
- D_i é a constante de difusão da espécie i ;
- n_i é o número de elétrons envolvidos na reação;
- $v_i(x)$ é a velocidade de movimentação da espécie i .

Com essa equação, podemos caracterizar o comportamento do sistema, desde que as condições iniciais sejam conhecidas.

Neste estudo, focaremos na reação de **ferri-cianeto** ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) oxidando para **ferrocianeto** ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$):



a qual descreve a passagem do Fe^{3+} para Fe^{2+} . Quando essa reação é inserida na equação de *Nernst-Planck*, obtemos a equação de *Nernst*, que descreve como o potencial E varia:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}, \quad (2)$$

onde $[\text{Fe}^{3+}]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ representam as concentrações das espécies Fe^{3+} e Fe^{2+} , respectivamente. A equação de *Nernst* nos permite estudar o comportamento da corrente i em função do potencial E de duas maneiras:

- **Quando inicialmente só há espécies a serem oxidadas**, a corrente é dada por:

$$i = \frac{i_l}{A_0 e^{\frac{nF}{RT}(E-E_0)} + 1}, \quad (3)$$

onde i_l é a corrente limitada pela difusão, A_0 é a área da superfície do eletrodo e E_0 é o potencial de referência.

- **Quando existem tanto espécies a serem oxidadas quanto já reduzidas**, a corrente é dada por:

$$i = \frac{i_{l,a} + i_{l,c} D \cdot e^{\frac{nF}{RT}(E-E_0)}}{D \cdot e^{\frac{nF}{RT}(E-E_0)} + 1}, \quad (4)$$

onde $i_{l,a}$ e $i_{l,c}$ representam as correntes limitadas pela difusão associadas às espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente, e D é o fator de difusão.

Essas expressões nos permitem simular o comportamento da corrente i em função da variação do potencial E , como ilustrado na Figura 1. Observamos que, no caso em que ambas as espécies estão presentes no início, a corrente inicial é diferente de zero, devido à presença das duas espécies, e ocorre uma maior variação de corrente à medida que o potencial varia. Esse comportamento é essencial para compreender como a presença de espécies oxidadas e reduzidas afeta o processo de transferência de elétrons e, consequentemente, o desempenho de sistemas eletroquímicos em diversas aplicações.

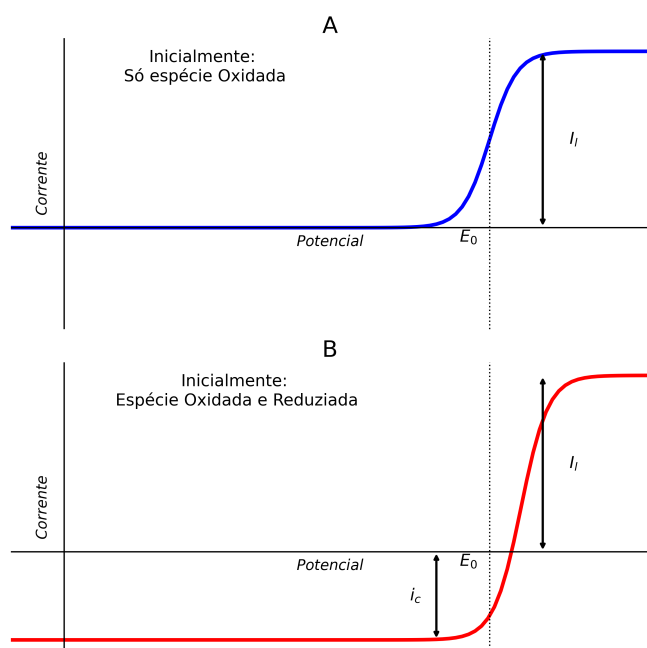


Figura 1: Simulações de perfil esperado em Voltametria Linear em condição em que (A) Só temos espécie Oxidadas e (B) ambas espécies. Para simulação foram usados valores de D e E_0 a fim de obter algo mais visível e nos gráficos o potencial vai do mais positivo ao mais negativo. Autoria própria, disponível para acesso do código no [GitHub](#).

Dessa forma, foi apresentado o conceito de redução e oxidação e os mesmos puderam ser comparados com experimentos que poderiam ser feitos. No entanto, tal modelagem ainda não consegue descrever por completo o que acontece em sistemas, por isso foram feitos novos modelos matemáticos.

1.2 Modelagem de Randles-Sevcik

Como discutido anteriormente, para modelar a voltametria experimentalmente observada, é necessário um modelo que se ajuste ao sistema em questão. Para isso, devemos considerar não apenas a taxa de transferência de elétrons, mas também a difusão das espécies eletroativas. A fim de descrever a concentração das espécies em cada posição e instante de tempo, podemos utilizar a Segunda Lei de Fick. Essa abordagem permite que

a corrente do sistema seja expressa pela seguinte equação:

$$i = n \cdot F \cdot A_{EA} \cdot C_0^* \cdot \left(\pi \cdot D_0 \cdot \frac{nF}{RT} \nu \right)^{1/2} \cdot \chi(\nu t), \quad (5)$$

onde:

- A_{EA} é a área eletroativa;
- ν é a velocidade de varredura utilizada na voltametria;
- χ é um número adimensional (ou fator de correção).

A demonstração dessa equação pode ser encontrada em textos clássicos da área, artigos especializados [4, 5] ou até mesmo no primeiro relatório produzido para esta disciplina, disponível no repositório do GitHub. A partir da corrente obtida experimentalmente, foram realizadas simulações numéricas [6], as quais permitiram calcular o valor do parâmetro χ . Esse resultado foi utilizado para realizar uma simulação inicial de uma voltametria cíclica, ilustrando o comportamento esperado para o sistema em estudo.

Como exemplo, a Figura 2 apresenta, em sua primeira parte, o gráfico de χ em função do potencial aplicado. Em seguida, é mostrada a voltametria cíclica simulada com base nos valores obtidos. O perfil resultante revela claramente a oxidação e a redução das espécies eletroativas, caracterizadas por picos de corrente bem definidos. Observa-se que os picos de oxidação e redução apresentam valores de corrente semelhantes, com uma variação de potencial entre eles inferior a 50 mV, o que é consistente com um processo eletroquímico reversível. Além disso, o gráfico não indica a presença de outros processos secundários, sugerindo que apenas a oxidação e a redução da espécie em estudo estão ocorrendo.

Essa simulação não apenas valida a aplicação da equação de Randles-Sevcik, mas também fornece uma visão clara do comportamento eletroquímico do sistema, destacando a importância do parâmetro χ na análise de voltametrias cíclicas.

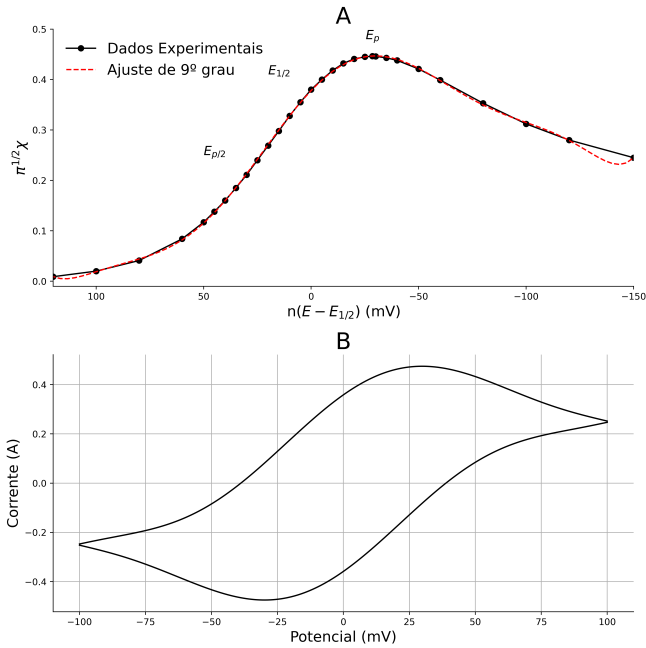


Figura 2: Simulação de perfil esperado em Voltametria Linear regrada pela equação de Randles-Sevcik. Em (A) temos perfil da variável χ , com dados fornecidos por [6] e em (B) a voltametria esperada dados esses valores. Autoria própria, disponível para acesso do código no [GitHub](#).

Porém em medidas reais não é possível usar essa equação para por exemplo ajustar os dados e com isso ver correlação ou calcular área eletroativa. Assim, para fornecer a ela uma praticidade, estudos foram feitos e com eles foi possível determinar o valor máximo de χ . Isso, por sua vez, levou à definição da corrente associada aos picos observados na voltametria, dada por:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A_{EA} \cdot C_0^* \cdot D_0^{1/2} \nu^{1/2}. \quad (6)$$

Essa expressão é particularmente útil em sistemas quase reversíveis, nos quais a difusão das espécies é alta. Nos possibilitando ver se o sistema se encaixa nesse regime, caso a corrente dos picos seja proporcional à raiz da velocidade de varredura. Caso relação exista é possível utiliza-la para calcular valores interessantes como a área eletroativa.

Atualmente, existem trabalhos que nos possibilitam modelar a corrente de maneira mais real,

nos possibilitando calcular os valores de χ , além de simular sistemas 2D e 3D, uma vez mudemos a simetria nas equações de Difusão [7]. Disponibilizando equações que podem ser resolvidas e aplicadas em linguagens de programação como *Python*.

1.3 Eletrodo de Disco-Anel Rotatório

Com isso, estabelecemos uma base sólida para as expectativas teóricas do experimento. No entanto, além do estudo em regime estacionário, este relatório também abordará o caso hidrodinâmico. Para isso, utilizaremos um novo conjunto experimental, que inclui um eletrodo rotatório composto por um anel de platina e um disco de carbono, o qual gira com uma velocidade angular ω . Para ilustrar esse sistema, apresentamos a Figura 3.

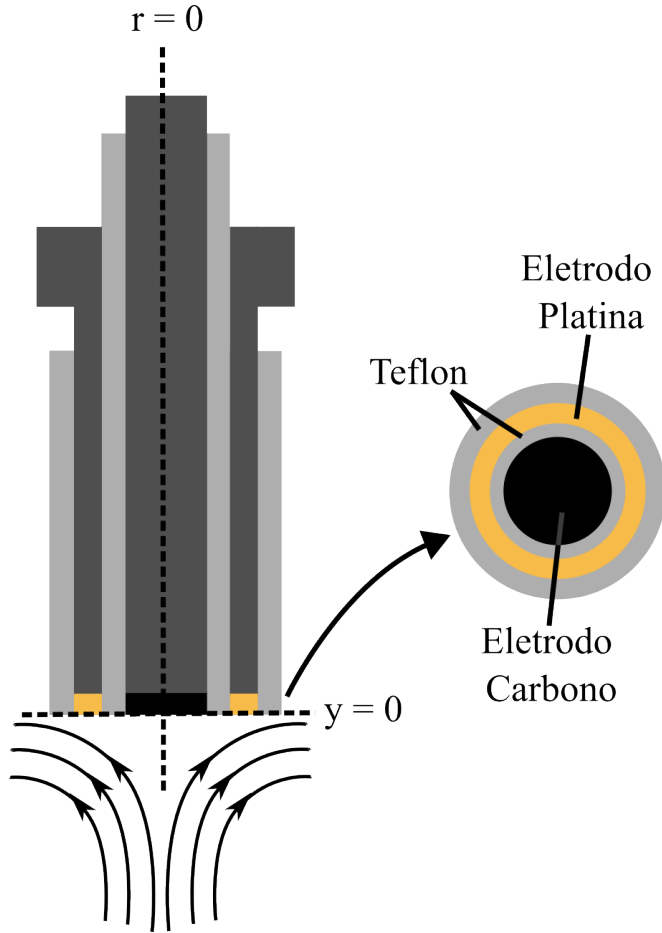


Figura 3: Figura ilustrativa de um eletrodo de disco-anel, utilizado em sistemas de rotação de eletrodo de disco-anel, apresentando seus componentes e o fluxo gerado na região inferior. Autoria própria, disponível para acesso do código no [GitHub](#).

Para descrever esse sistema, começamos explicando o funcionamento de um disco rotatório. Utilizamos a equação geral de fluxos, conhecida como equação de *Nernst-Planck* em mais de uma dimensão. Dada a simetria do eletrodo, empregamos coordenadas polares, resultando na equação:

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} C_i - \frac{n_i F}{RT} D_i C_i \vec{\nabla} \phi + C_i \vec{v}, \quad (7)$$

onde \vec{v} é a velocidade do fluido.

Como estamos trabalhando com um eletrodo rotatório, a velocidade \vec{v} assume um papel central. Para defini-la, utilizamos o tratamento proposto por *von Karman* e *Cochran*, que descreve as

componentes da velocidade em coordenadas polares:

$$v_r = r\omega \left(a\gamma - \frac{\gamma^2}{2} - \frac{1}{3}b\gamma^3 + \dots \right), \quad (8)$$

$$v_\phi = r\omega \left(1 + b\gamma + \frac{1}{3}a\gamma^3 + \dots \right), \quad (9)$$

$$v_y = \sqrt{\omega \nu^k} \left(-a\gamma^2 + \frac{\gamma^3}{3} + b\frac{\gamma^4}{6} + \dots \right), \quad (10)$$

onde:

- ν^k é a viscosidade dinâmica do líquido;
- $\gamma = y \sqrt{\frac{\omega}{\nu^k}}$ é uma quantidade adimensional;
- $a = 0.51023$ e $b = -0.6159$ são constantes;
- ω é a velocidade angular do eletrodo.

Como nosso estudo foca na superfície do eletrodo ($y \approx 0$), podemos desconsiderar termos de ordem superior a γ^2 nas expressões das velocidades.

A partir da Equação 7, e sabendo que a variação temporal da concentração é dada por:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i, \quad (11)$$

e que, no regime estacionário, a concentração das espécies não depende do tempo, obtemos a seguinte equação para a concentração:

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} = -0.51 \frac{y^2}{D_i \omega^{-3/2} \nu^{1/2}} \frac{\partial C_i}{\partial y}. \quad (12)$$

Essa equação nos permite descrever a concentração de cada espécie durante a reação. Combinando-a com a equação de *Nernst*, podemos derivar a corrente, conforme descrito pela equação de *Koutecky-Levich*:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{FAk^0 e^{-\alpha(E-E^0)} C_O^*} + \frac{(\nu^k)^{1/6}}{0.62nFAD_O^{2/3} \omega^{1/2} C_O^*}, \quad (13)$$

onde:

- A é a área do eletrodo,

- k^0 é a constante de taxa da reação,
- α é o coeficiente de transferência de carga.

A equação de *Koutecky-Levich* permite analisar dois regimes distintos:

1. **Regime controlado por transferência de massa:** Para baixas velocidades de rotação (ω), a corrente i é proporcional a $\omega^{1/2}$, conforme descrito pela equação de *Levich*:

$$i_L = 0.62 \frac{nFAD_0^{2/3} C_O^*}{(\nu^k)^{1/6}} \omega^{1/2}. \quad (14)$$

Nesse regime, a transferência de massa é o fator limitante da reação.

2. **Regime controlado por cinética:** Para altas velocidades de rotação, a corrente i se torna independente de ω e é dada por:

$$i_k = FAK^0 e^{-\alpha(E-E^0)} C_O^*. \quad (15)$$

Aqui, a cinética da reação é o fator limitante.

Esses regimes são ilustrados na Figura 4, que mostra a dependência da corrente com a velocidade de rotação e o potencial aplicado.

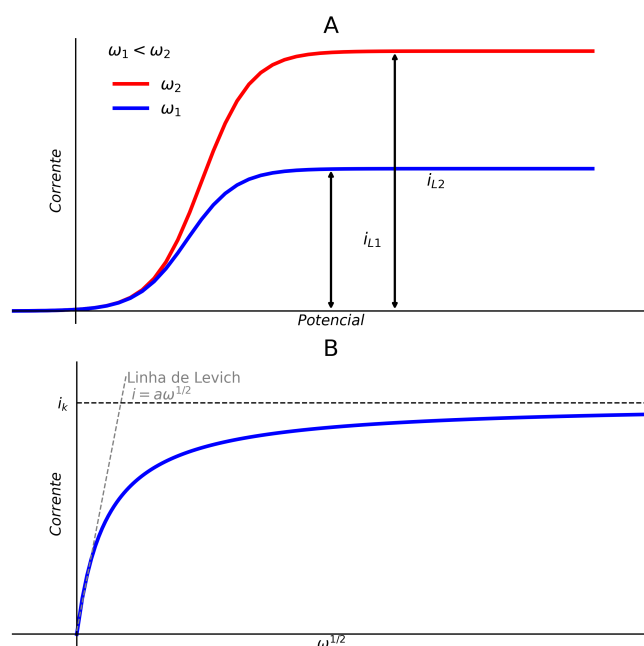


Figura 4: Figura ilustrativa da dependência da corrente com a velocidade de rotação (ω) e o potencial aplicado. (A) Corrente em função do potencial, mostrando a corrente limite i_L . (B) Corrente em função de $\omega^{1/2}$, destacando os regimes controlados por transferência de massa e cinética. Autoria própria, disponível para acesso do código no [GitHub](#).

Agora que compreendemos o funcionamento do eletrodo de disco rotatório, podemos avançar para o sistema de Disco-Anel Rotatório (Rotating Ring-Disk Electrode, **RRDE**). Nesse sistema, temos dois eletrodos de trabalho: o disco e o anel. Enquanto o potencial é varrido no disco, um potencial fixo é aplicado no anel, permitindo a medição simultânea das correntes no disco e no anel. Esse arranjo possibilita a detecção de espécies geradas no disco, tornando o anel um sensor auxiliar que fornece informações adicionais sobre as reações ocorrendo no sistema.

Para ilustrar o comportamento experimental esperado, podemos utilizar a Figura 5. Nela, observamos que a corrente no disco assume valores positivos, indicando a oxidação de um composto, enquanto a corrente no anel apresenta valores negativos, correspondendo à redução das espécies detectadas no anel, cujo potencial é mantido fixo.

Esse comportamento permite analisar, à medida que a corrente no disco varia, como determinados produtos da reação são capturados no anel e detectados por meio da corrente negativa gerada. Dessa forma, o sistema RRDE se mostra uma ferramenta poderosa para a investigação de mecanismos de reação eletroquímica e do transporte de espécies em solução.

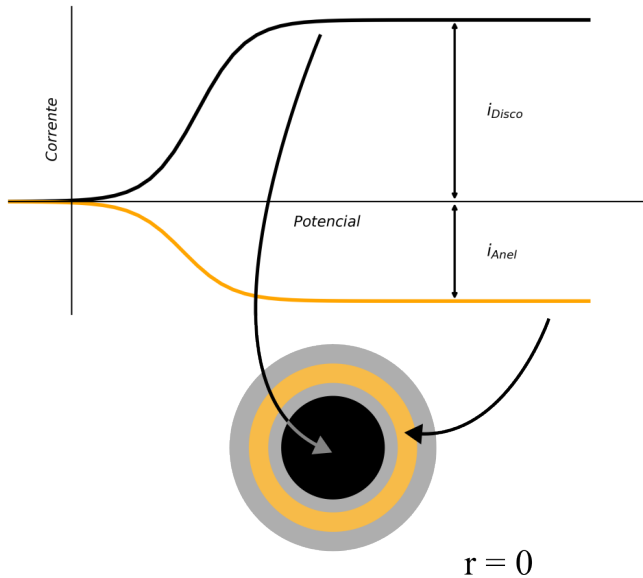


Figura 5: Figura ilustrativa das correntes medidas no disco e no anel em uma voltametria linear. Autoria própria, disponível para acesso do código no [GitHub](#).

Uma vez que o entendemos, para modelá-lo podemos partir das mesmas equações utilizadas para o disco rotatório. As quais permitem calcular a corrente limite de transferência de massa:

$$i_{\text{Anel}} = 0.62 \frac{nFC_O^* \pi (r_3^3 - r_2^3)^{2/3} D_O^{2/3}}{(\nu^k)^{1/6}} \omega^{1/2}, \quad (16)$$

onde:

- r_2 e r_3 são os raios interno e externo do anel; respectivamente,
- r_1 é o raio do disco.

Anteriormente, já calculamos a corrente limite para o disco, definida como $i_{\text{Disco}} = i_L$. Com base

nisso, podemos definir uma nova constante: **a eficiência de coleta**:

$$N = \left| \frac{i_{\text{Anel}}}{i_{\text{Disco}}} \right|. \quad (17)$$

Essa eficiência de coleta compara a corrente medida no anel com a corrente medida no disco. No caso de um sistema com disco e anel isolados, a eficiência de coleta pode ser facilmente calculada por:

$$N_{\text{simples}} = \left(\frac{r_3^3}{r_1^3} - \frac{r_2^3}{r_1^3} \right)^{2/3}, \quad (18)$$

que depende exclusivamente das razões entre os raios do disco e do anel.

No entanto, em um sistema onde o disco e o anel funcionam simultaneamente, o cálculo da eficiência de coleta não é trivial. Isso ocorre porque as condições de contorno mudam significativamente devido à interação entre os dois eletrodos. Felizmente, a eficiência de coleta ainda depende apenas das razões entre os raios, e valores tabelados estão disponíveis na literatura para diferentes configurações geométricas [8].

2 Metodologia

Neste estudo, realizamos medições de Voltametria Linear e Cíclica, variando a velocidade de varredura e a velocidade de rotação do eletrodo de trabalho. Para isso, utilizamos um sistema eletroquímico composto pelos seguintes componentes:

- **Eletrodo de Trabalho:** Disco de Carbono Vítreo com anel de Platina.
- **Contra-Eletrodo:** Eletrodo de Platina (Pt).
- **Eletrodo de Referência:** Eletrodo de Ag/AgCl.
- **Eletrólito:** Solução contendo 0.1 de KCl e 10 de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

- **Recipiente:** Célula eletroquímica de vidro com três compartimentos, permitindo a separação adequada dos eletrodos e minimizando contaminações.

A montagem experimental seguiu a configuração de uma célula de três eletrodos, conforme ilustrado na Figura 6. A posição relativa entre os eletrodos é crucial para a precisão das medições, especialmente a localização do eletrodo de referência, que deve ser colocado entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Isso minimiza erros devido à resistência da solução. Além disso, uma distância adequada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo é necessária para evitar acoplamento capacitivo, que poderia comprometer os resultados [9].

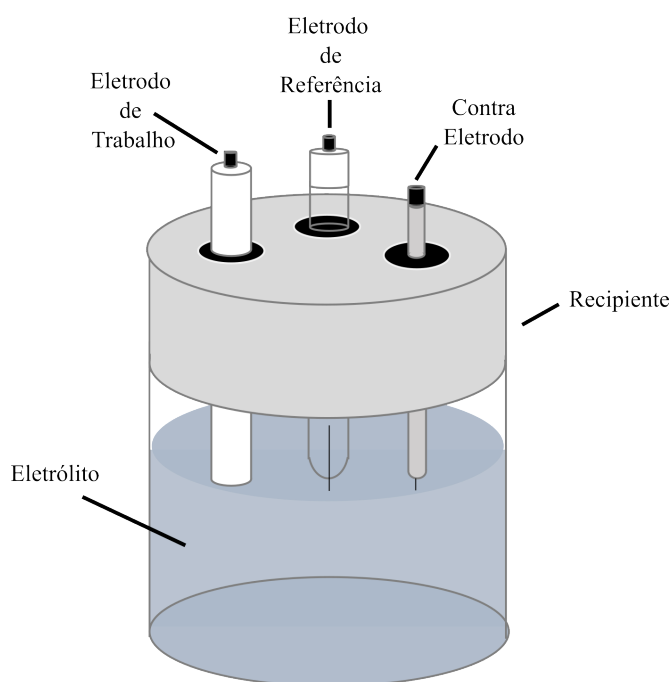


Figura 6: Ilustração da célula eletroquímica utilizada no experimento.

Para a realização das medições, utilizamos os seguintes equipamentos:

- **Motor de Rotação:** Acoplado ao eletrodo de trabalho para permitir variações controladas da velocidade de rotação.
- **Potenciostato Autolab PGSTAT302N:** Instrumento responsável pelo controle do potencial aplicado e pela medição da corrente gerada no sistema.
- **Computador:** Conectado ao potenciostato, permitindo o controle dos experimentos via software Nova.
- **Tanque com Gás Inerte:** Utilizado para purgar a solução e reduzir a concentração de H_2 , evitando interferências indesejadas nas medições.

A metodologia experimental seguiu os seguintes passos:

1. Purga da célula com gás inerte.
2. Limpeza do eletrodo de trabalho por meio de voltametrias preliminares.
3. Realização das medições eletroquímicas.

As medições foram realizadas no intervalo de -0.2 V a 0.6 V no disco. Nos experimentos com RRDE, o potencial do anel foi mantido fixo em 0.5 V , pois é nessa condição que ocorre a formação da espécie oxidada. As velocidades de varredura e rotação do eletrodo variaram conforme o experimento e serão especificadas na apresentação dos resultados.

Todos os dados experimentais foram fornecidos pela Prof. Dr. Juliana Mendonça Silva de Jesus e estão disponíveis para acesso, juntamente com suas análises, no repositório do [GitHub](#).

3 Resultados e Discussão

Aqui serão apresentados os resultados experimentais para cada experimento realizado e discussões sobre o que os resultados apresentam. Assim, para organizar melhor dividiremos a discussão nas seções abaixo.

3.1 Verificar Equação de Randles-Sevcik

Para as primeiras medições, realizamos experimentos de voltametria cíclica mantendo o eletrodo de trabalho fixo e variando a velocidade de varredura entre 20 mV/s e 100 mV/s. Dentre as medições realizadas, destacamos aquela obtida para a velocidade de varredura de 100 mV/s, apresentada na Figura 7. Nela, observa-se que a corrente de oxidação é significativamente menor, em módulo, do que a de redução, indicando um processo eletroquímico irreversível. Caso a reação fosse reversível, o perfil esperado, mostrado em cinza, apresentaria correntes de oxidação e redução de mesma intensidade.

A irreversibilidade observada pode ser atribuída a uma corrente de fundo associada a processos como a formação de dupla camada ou reações parasitas no eletrodo. No entanto, também pode ser consequência da presença de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo, as quais bloqueiam sítios ativos, dificultando o processo de oxidação. Além disso, nota-se uma região onde a corrente continua aumentando após os picos de oxidação e redução, possivelmente devido à presença de impurezas na solução que reagem nesses potenciais.

Para obter medições mais próximas do modelo teórico e garantir maior reprodutibilidade dos resultados, recomenda-se a purificação da solução entre os experimentos, ainda que isso torne o processo mais demorado. Adicionalmente, a introdução de um gás inerte na solução entre as medições pode auxiliar na remoção do hidrogênio gerado durante os experimentos, além de promover a homogeneização da solução, reduzindo interferências causadas por produtos secundários da reação eletroquímica. Por fim, é fundamental realizar a limpeza da superfície do eletrodo antes de cada medição, garantindo a ausência de contaminantes que possam interferir nas reações eletroquímicas em estudo.

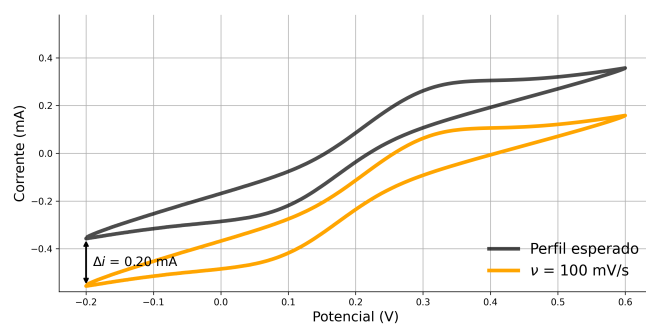


Figura 7: Dados experimentais de voltametria cíclica para um eletrodo de Pt/C, obtidos em solução de 0.1 mol/L de KCl contendo 10 mmol/L de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, com velocidade de varredura de 100 mV/s. Em cinza, o perfil esperado para um processo reversível. Dados obtidos por autoria própria, com código disponível em [GitHub](#).

Buscando medições comparáveis ao modelo teórico, realizamos correções na corrente de fundo para obter voltametrias simétricas. Idealmente, utilizaríamos os dados fornecidos para comparação, porém, devido a dificuldades no acesso aos arquivos enviados no Origin, adotamos correções alternativas para ilustrar os resultados esperados.

A Figura 8 (A) apresenta os dados corrigidos, com os picos de oxidação e redução destacados por 'x'. Com base nesses dados, construímos um gráfico relacionando a corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura, conforme mostrado na Figura 8 (B). Esse gráfico revela uma relação linear, como previsto pela equação de *Randles-Sevcik* (Equação 6), confirmando sua validade tanto para os picos de oxidação quanto para os de redução, uma vez que ambos apresentam coeficientes angulares similares, diferindo apenas pelo sinal.

Além disso, conhecendo a concentração inicial dos íons na solução (C_0) e o coeficiente de difusão (D_0), podemos calcular a área eletroativa (A_{EA}) a partir do coeficiente angular (α). A equação de *Randles-Sevcik*, Eq. 6, permite expressar essa relação como:

$$\alpha = 2.69 \cdot 10^5 \cdot A_{EA} \cdot C_0 \cdot D_0^{1/2} \quad (19)$$

$$A_{EA} = \frac{\alpha}{2.69 \cdot 10^5 \cdot C_0 \cdot D_0^{1/2}}. \quad (20)$$

Utilizando valores típicos de coeficiente de difusão para essa solução e considerando a concentração dos íons, obtemos:

$$A_{EA} \approx 0.2 \text{ cm}^2.$$

Esse cálculo demonstra a aplicação prática da equação de *Randles-Sevcik* para determinar a área eletroativa, um parâmetro essencial para normalizar a densidade de corrente em voltametrias e garantir a comparabilidade entre diferentes experimentos.

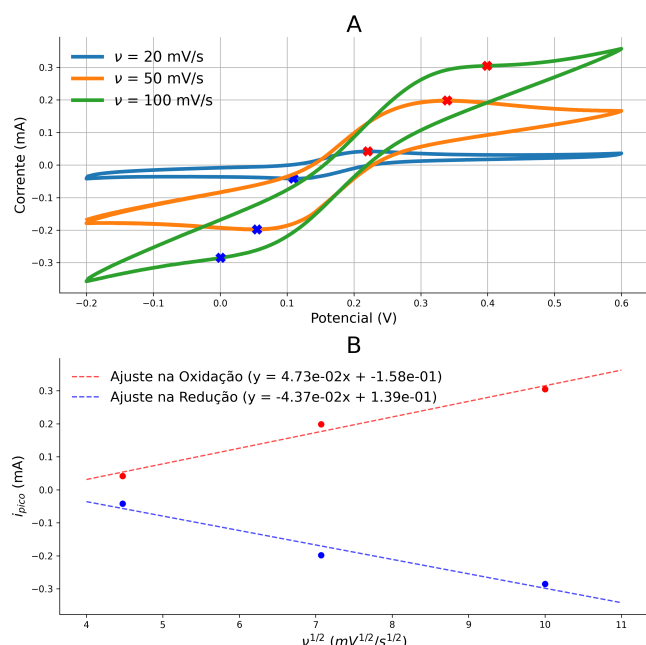


Figura 8: (A) Dados experimentais de voltametria cíclica para um eletrodo de Pt/C, obtidos em solução de 0.1 mol/L de KCl contendo 10 mmol/L de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, para diferentes velocidades de varredura. (B) Gráfico da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. Dados obtidos por autoria própria, com código disponível em [GitHub](#).

3.2 Verificar Relação de Levich

Agora realizamos medições de voltametria linear, mantendo a velocidade de varredura fixa em 20

mV/s e variando a velocidade de rotação do eletrodo de 100 a 1600 rpm. Os dados experimentais estão apresentados na Figura 9 (A), mostrando um comportamento próximo do esperado para esse tipo de sistema, conforme ilustrado na Figura 4 (A). No entanto, observa-se que a medida realizada a 1600 rpm apresenta um nível significativo de ruído, possivelmente devido à presença de contaminantes na solução ou ao fato de que, em altas velocidades de rotação, o fluxo hidrodinâmico pode se tornar turbulento. Esse regime turbulento pode gerar bolhas na interface eletrodo-solução, causando flutuações na corrente devido à variação momentânea da área ativa do eletrodo em contato com a solução.

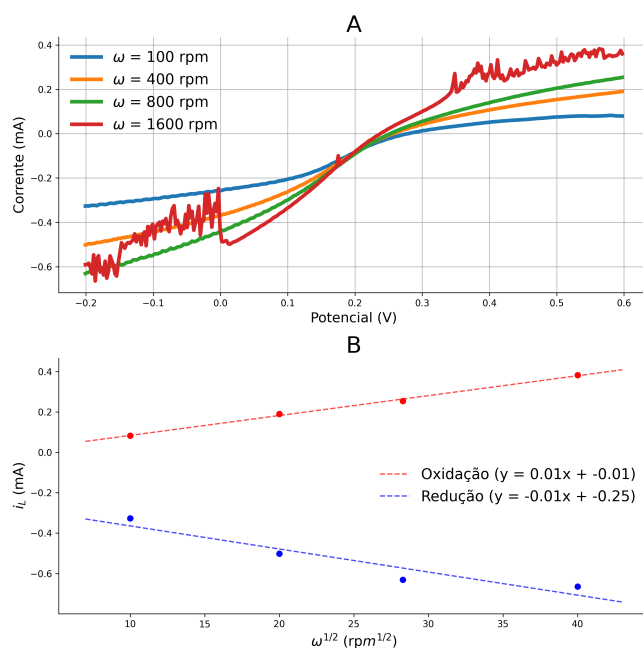


Figura 9: (A) Dados experimentais de voltametria linear obtidos em uma solução de 0.1 mol/L de KCl contendo 10 mmol/L de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, com uma velocidade de varredura de 20 mV/s. (B) Gráfico da corrente de difusão das voltametrias em função da raiz quadrada da velocidade de rotação. Autoria própria, com código disponível no [GitHub](#).

Além disso, com os dados experimentais, foi possível construir um gráfico da corrente de difusão em função da raiz quadrada da velocidade de rotação, apresentado na Figura 9 (B). Observa-se

uma relação linear, conforme previsto pela Equação de *Levich*, Equação 14, indicando que o sistema se encontra dentro do regime de difusão controlada. Entretanto, como mencionado anteriormente, em altas velocidades de rotação, os dados apresentam ruído significativo. Inicialmente, poderia-se questionar se esse efeito estaria relacionado à transição para um regime no qual a cinética da reação passa a limitar o processo. No entanto, a evidência sugere que o principal fator limitante é o transporte de massa das espécies reagentes ao eletrodo. Para minimizar esse problema, seria recomendável utilizar um maior volume de solução ou realizar os experimentos sob uma atmosfera inerte, a fim de reduzir a interferência de espécies indesejadas na interface eletrodo-solução.

Além disso, podemos usar essas medições para calcular a área eletroativa do eletrodo utilizado. Para isso podemos partir da Eq. 14 e obter relação para coeficiente angular calculado anteriormente,

$$\alpha = 0.62 \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D_0^{2/3} \cdot C_0^{3/2}}{(\nu^k)^{1/6}}, \quad (21)$$

a qual rearranjando os termos e substituindo valores esperados nos possibilita o cálculo de uma área eletroativa

$$A_{EA} \approx 0.1 \text{ cm}^2.$$

3.3 Medição de Fator de Coleta

Por fim, analisamos os dados de voltametria linear utilizando uma configuração em que a velocidade de varredura foi mantida constante em 20 mV/s para o disco, enquanto o potencial do anel foi fixado em 0.5 V. Esse arranjo possibilita a geração de corrente a partir do material oxidado, com velocidades de rotação variando de 100 rpm a 2500 rpm. Os dados experimentais são apresentados na Figura ?? (A), onde observamos a corrente do disco com valores positivos e a corrente do anel com valores negativos.

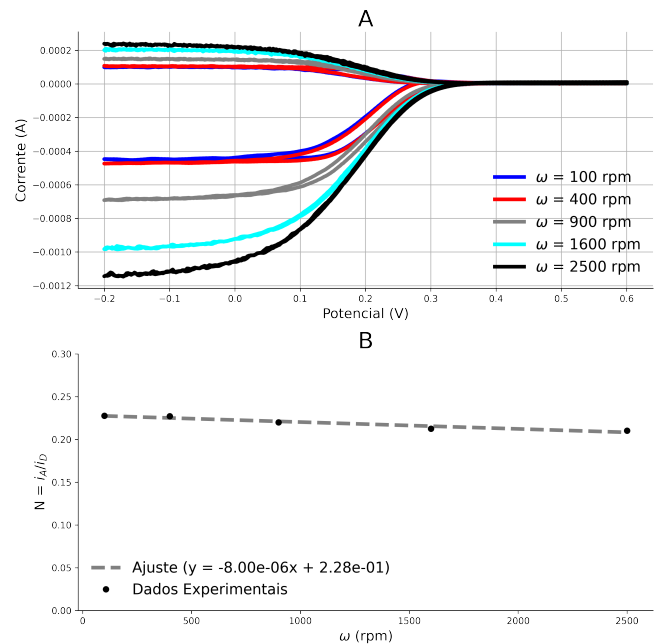


Figura 10: (A) Dados experimentais de voltametria linear obtidos em uma solução de 0.1 mol/L de KCl contendo 10 mmol/L de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, com uma velocidade de varredura de 20 mV/s para o disco e um potencial fixo de 0.5 V para o anel. (B) Gráfico do fator de coleta das voltametrias em função da velocidade de rotação. Autoria própria, com código disponível no [GitHub](#).

Com esses dados, foi possível calcular um parâmetro fundamental, o fator de coleta, definido pela Equação 17. A partir disso, obtemos a corrente de coleta para cada uma das velocidades de rotação, conforme ilustrado na Figura ?? (B). O resultado obtido está de acordo com o esperado, apresentando um valor praticamente constante. Esse comportamento é evidenciado pela reta ajustada aos dados, cujo coeficiente angular é extremamente baixo, da ordem de 10^{-6} , enquanto o coeficiente linear está na ordem de 10^{-1} .

Assim, determinamos um valor médio para o fator de coleta igual a:

$$N = 0.23 \pm 0.08. \quad (22)$$

4 Conclusão

Neste relatório, apresentamos a base teórica da voltametria, discutindo as expectativas para experimentos desse tipo e os princípios fundamentais que regem suas respostas eletroquímicas, com destaque para as equações de Nernst e Randles-Sevcik. Além disso, exploramos o funcionamento dos eletrodos de disco rotatório e disco-anel rotatório, analisando as diferenças em suas modelagens e os novos limites esperados em suas respostas eletroquímicas.

Com base nessa fundamentação teórica, analisamos os dados experimentais fornecidos pela Prof. Dr. Juliana Mendonça Silva de Jesus,

comparando-os com as previsões teóricas. Observamos que os resultados experimentais seguiram de maneira consistente os comportamentos esperados, validando os modelos discutidos. Pequenas discrepâncias observadas podem ser atribuídas a limitações experimentais, como a geração de impurezas na solução e a possível formação de bolhas, que podem afetar a resposta eletroquímica.

Por fim, a realização desses experimentos permitiu uma melhor associação entre os conceitos teóricos e sua aplicação prática, proporcionando um entendimento mais aprofundado dos tópicos estudados (transporte de massa por difusão). Essa conexão entre teoria e prática reforça a importância da experimentação na consolidação dos conhecimentos.

Referências

- [1] J. R. Partington. *Electrochemistry*. In: *A History of Chemistry: Volume Four*. Macmillan Education UK, London, 1964. pp. 663–712. ISBN: 978-1-349-00554-3. DOI: 10.1007/978-1-349-00554-3_21.
- [2] Humphry Davy. XXIII. Electro-chemical researches, on the decomposition of the earths; with observations on the metals obtained from the alkaline earths, and on the amalgam procured from ammonia. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 98:333–370, 1808. DOI: 10.1098/rstl.1808.0023.
- [3] Marco A. Benedetti Durigan, Sergio Renato Vaz, and Patricio Peralta-Zamora. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, 35(7):1381–1387, 2012. DOI: 10.1590/S0100-40422012000700018.
- [4] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, USA, 2001.
- [5] Dyovani Coelho, Giuliana M. Luiz, and Sergio A. S. Machado. Estimating the Electrochemically Active Area: Revisiting a Basic Concept in Electrochemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 32(10):1912–1917, October 2021. DOI: 10.21577/0103-5053.20210080.
- [6] R. S. Nicholson and I. Shain. Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Analytical Chemistry*, 36(6):706–723, 1964. DOI: 10.1021/ac60210a007.
- [7] Tim Tichter, Jonathan Schneider, Dirk Andrae, Marcus Gebhard, and Christina Roth. Universal Algorithm for Simulating and Evaluating Cyclic Voltammetry at Macroporous Electrodes by Considering Random Arrays of Microelectrodes. *ChemPhysChem*, 21(5):428–441, 2020. DOI: 10.1002/cphc.201901113.
- [8] W. J. Albery and M. Hitchman. *Op. Cit.*, Chapter 3. Springer Nature, 1994.
- [9] Noémie Elgrishi, Kelley J. Rountree, Brian D. McCarthy, Eric S. Rountree, Thomas T. Eisehnart, and Jillian L. Dempsey. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2):197–206, 2018. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.