



## SIMULAÇÃO DE VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA NA PRESENÇA DE DUAS ESPÉCIES ELETROATIVAS CONSIDERANDO DIFERENTES VELOCIDADES DE REAÇÃO

Emilly S. da Silva <sup>1</sup>; Mirela V. Ventura <sup>2</sup>; Silvéria N. P. Souza <sup>3</sup>; Marcel F. A. de Souza <sup>4</sup>; Fernando M. de Oliveira <sup>5</sup>;

1 Emilly Soares da Silva, Bolsista CNPq, Técnico em Química, IFMG Campus Betim, Betim - MG; [0075387@academico.ifmg.edu.br](mailto:0075387@academico.ifmg.edu.br)

2 Mirela Vítor Ventura, Bolsista IFMG, Técnico em Química, IFMG Campus Betim, Betim - MG; [mirelavitorv@gmail.com](mailto:mirelavitorv@gmail.com)

3 Silvéria Neves de Paula e Souza: Pesquisador do IFMG, Campus Betim; [silveria.souza@ifmg.edu.br](mailto:silveria.souza@ifmg.edu.br)

4 Marcel Felipe Alves de Souza: Pesquisador do IFMG, Campus Betim; [marcel.souza@ifmg.edu.br](mailto:marcel.souza@ifmg.edu.br)

5 Fernando Mota de Oliveira: Pesquisador do IFMG, Campus Betim; [fernando.mota@ifmg.edu.br](mailto:fernando.mota@ifmg.edu.br)

### RESUMO

Em eletroanálises, a voltametria de onda quadrada (VOQ) tem sido amplamente aplicada por apresentar rapidez na obtenção de sinais com alta sensibilidade, sendo amplamente empregada na análise de íons metálicos, biomoléculas e fármacos. Tal aplicação tem possibilitado a detecção e determinação simultânea de diferentes espécies. Entretanto, um problema comum em análises simultâneas consiste na sobreposição de sinais, que poderá comprometer especialmente a seletividade do método. As melhores condições de análise, que promovem seletividade e sensibilidade adequada, podem ser alcançadas experimentalmente variando parâmetros da técnica utilizada e observando os sinais gerados. Contudo, essa estratégia demanda muitos experimentos, o que aumenta o custo do estudo, o consumo de reagentes e o volume de resíduo produzido. Por outro lado, simulações do sistema podem contribuir positivamente, pois possibilita a previsão de respostas em função de parâmetros do modelo aplicado. Além disso, as informações geradas por simulações diminuem a quantidade de análises experimentais necessárias, economizando tempo e recursos. Portanto, o entendimento da relação entre cinética, sensibilidade, seletividade e os parâmetros da técnica pode auxiliar na previsão e escolha de uma melhor condição de análise, bem como na explicação dos comportamentos observados na realidade. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo simular a resposta de duas espécies químicas em VOQ, variando os seus parâmetros e observando os sinais obtidos. Para isto, considerou-se duas reações elementares quase-reversíveis, o modelo cinético de Butler-Volmer, transporte de massa por difusão e solução numérica por diferenças finitas. O software Scilab 2024.0.0, uma ferramenta livre e acessível, foi utilizado para implementação do algoritmo. Inicialmente, as simulações foram realizadas considerando apenas uma das reações e os valores observados foram verificados em termos de convergência. Após a confirmação da exatidão das correntes simuladas, o algoritmo foi alterado para a inclusão de uma segunda espécie, sendo consideradas independentes uma da outra. Posteriormente, foram realizadas simulações alterando os valores para a cinética das reações. Logo, conclui-se a possibilidade das simulações de prever



comportamentos eletroquímicos e como os parâmetros da técnica podem causar impactos em decorrência da cinética das reações de cada analito.

## INTRODUÇÃO:

A voltametria de onda quadrada (VOQ) é uma das técnicas eletroquímicas em que as informações da espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise. Esta técnica oferece alta sensibilidade e rapidez, sendo especialmente útil na detecção simultânea de diferentes analitos. Contudo, um problema comum em análises simultâneas consiste na sobreposição dos sinais de corrente, pois comprometem especialmente a seletividade do método. A seletividade mede o grau em que o método pode quantificar o analito na presença de outros analitos, matrizes ou de outro material potencialmente interferente. Portanto, para que melhores condições de análises sejam alcançadas, a escolha de determinados parâmetros é fundamental para proporcionar a seletividade e a sensibilidade adequada. <sup>[1]</sup>

Esta escolha pode ser obtida experimentalmente variando parâmetros da técnica utilizada e observando os sinais gerados. Entretanto, essa estratégia demanda um grande número de experimentos, o que aumenta o custo do estudo, o consumo de reagentes e o volume de resíduo produzido. Em contrapartida, simulações do sistema podem contribuir evidenciando caminhos para uma condição experimental ótima em função de parâmetros do modelo aplicado. As informações geradas por simulação diminuem a quantidade de análises experimentais necessárias, economizando tempo e recurso. O uso dessa metodologia requer um modelo operacional representando o sistema ou o processo que o caracteriza. Desta forma, os modelos matemáticos utilizados levam à conclusão de quais sinais, como corrente ou potencial, podem ser obtidos em função da existência e concentração de reagentes. Contudo, mesmo considerando os modelos e contextos mais simples, em muitos casos comuns a modelagem matemática não possui solução exata. Portanto, soluções numéricas, aproximadas o suficiente, são a única possibilidade de previsão de comportamento. <sup>[2]</sup>

## METODOLOGIA:

Para a realização do trabalho, considerou-se duas reações elementares quase-reversíveis, o modelo cinético de Butler-Volmer, transporte de massa por difusão e solução numérica por diferenças finitas. Para implementação do algoritmo, o software Scilab 2024.0.0 foi utilizado por ser uma ferramenta livre e acessível, permitindo a simulação de técnicas voltamétricas. <sup>[3]</sup>

Inicialmente, as simulações se ajustaram considerando apenas uma das reações. Os valores observados foram avaliados em termos de convergência em função do intervalo de tempo utilizado nos cálculos da simulação. Após a confirmação da exatidão, a partir da comparação da corrente simulada com a solução exata descrita na literatura para o caso reversível, o algoritmo foi alterado

XII Seminário de Iniciação Científica do IFMG – 02 a 04 de dezembro de 2024, Planeta IFMG 2024.

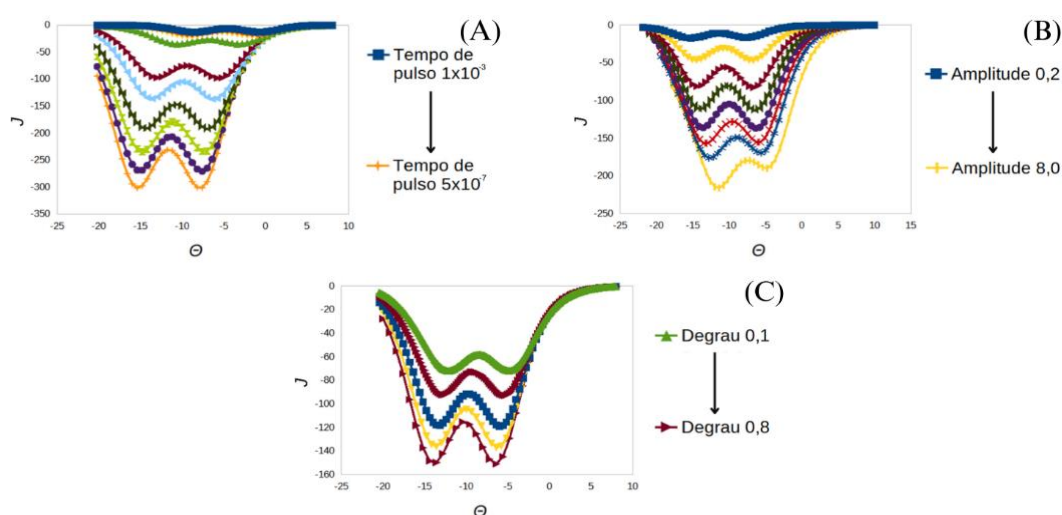
para a adição de uma segunda espécie. Neste ponto, as reações foram consideradas independentes uma da outra, isto é, que cada uma ocorre do mesmo modo como na ausência da outra. Para isto, foi necessário incluir um valor referente à diferença entre os potenciais formais de cada espécie. Outras simulações foram feitas alterando os seguintes parâmetros: tempo de pulso, amplitude e degrau. Inicialmente, a cinética foi considerada igual para as duas reações. Por fim, foram definidos dois tempos de pulso e modificou-se a cinética destas reações alterando-se as constantes padrão adimensionais de velocidade.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O teste de convergência demonstrou conformidade pois, sendo o intervalo de tempo pequeno o suficiente, a solução numérica (simulada) é exata o suficiente (erro < 0,3%) quando comparado à corrente de pico exata de soluções descritas na literatura. Portanto, foi possível observar a exatidão da solução numérica. Após a inclusão de uma segunda espécie, notou-se que para cinética simples (etapa elementar,  $K^o_1 = K^o_2 = 10$ ) os parâmetros têm maior influência sobre a sensibilidade (Figura 1). Correntes de pico maiores permitem maiores sensibilidades, enquanto a melhor separação entre os picos determina a seletividade. <sup>[1]</sup>

**Figura 1:** Simulações de VOQ quando variados os seguintes parâmetros:

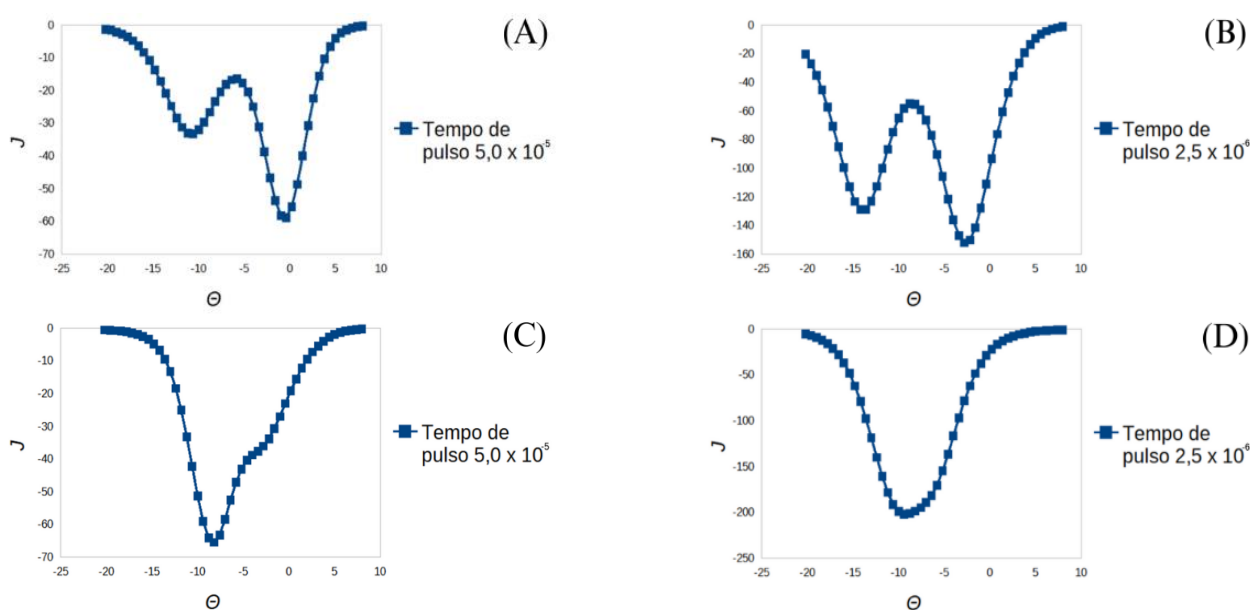
(R) Tempo de pulso ( $1,0 \times 10^{-3}$  até  $5,0 \times 10^{-7}$ ); (B) Amplitude (0,2 até 8); (C) Degrau (0,1 até 0,8).



Fonte: Produzido pelos autores.

Ao ser alterada a cinética para as duas reações ( $K^{\circ}_1 \neq K^{\circ}_2$ ), observou-se que independentemente de qual reação possui maior constante, a que se inicia em potenciais maiores ou menores, os sinais são mais intensos (maior sensibilidade) se os tempos de pulso são menores (maior frequência). Contudo, uma dependência significativa entre a seletividade e o tempo de pulso foi observada quando a reação que ocorre em potenciais menores é mais rápida (Figura 2). Nesse caso, há perda significativa de seletividade em maiores frequências.

**Figura 2:** Simulações de VOQ para  $K^{\circ}_1 = 50$  e  $K^{\circ}_2 = 10$ , quando (A) tempo de pulso =  $5,0 \times 10^{-5}$  e (B) tempo de pulso =  $2,5 \times 10^{-6}$ ; e para  $K^{\circ}_1 = 10$  e  $K^{\circ}_2 = 50$ , quando (C) tempo de pulso =  $5,0 \times 10^{-5}$  e (D) tempo de pulso =  $2,5 \times 10^{-6}$ . Os valores para amplitude = 4 e degrau = 0,6 foram mantidos constantes.



Fonte: Produzido pelos autores.

## CONCLUSÕES:

A partir das simulações realizadas, foi possível prever como os parâmetros da técnica podem causar efeitos na sensibilidade e seletividade da análise dependendo das velocidades relativas (cinética) das reações de cada analito. Nos próximos estudos, pretende-se analisar outros parâmetros no caso de reações com constantes de velocidade diferentes e simular mecanismos de reação mais complexos, isto é, com outras etapas.



## REFERÊNCIAS

- [1] ALEIXO, Luiz Manoel. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1-21, 2003.
- [2] PACHECO, Wagner Felipe et al. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.
- [3] R.G. Compton, E. Laborda, K.R. Ward, Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes, Imperial College Press, 2014.