

# Impedância Operacional.

## Aplicação a um Estudo de Cinética Rápida Realizado por Impulsão Galvanostática

ISABEL GAGO\*

### INTRODUÇÃO

Os métodos matemáticos utilizando transformadas de Fourier e de Laplace permitem certa uniformidade de tratamento e de interpretação física de diversos fenômenos, como sejam: sinais eléctricos, ópticos ou acústicos.

Os engenheiros electrotécnicos fazem deles uso intensivo especialmente para o tratamento de sistemas lineares. A analogia, diversas vezes estabelecida entre sistemas eléctricos "puros" e sistemas electroquímicos, conduz também para estes últimos, à adopção daqueles métodos, devido às vantagens daí resultantes.

Expõem-se, sinteticamente, as bases dos métodos de transformação que permitem a conversão de uma dada função, explicitada no domínio do tempo, para um domínio de frequência e dá-se um exemplo de aplicação ao caso do sistema  $Ag^+/Ag^0$  em meio perclórico.

### I - CONVERSÃO DOMÍNIO DE TEMPO — DOMÍNIO DE FREQUÊNCIA

As principais vantagens de, na descrição do comportamento cinético dum sistema electroquímico se substituir o tempo pela frequência, consistem na maior facilidade de interpretação física desse comportamento e na obtenção de expressões analíticas mais simples, quando comparadas com as que o descrevem em função do tempo.

A representação dum sistema electroquímico, num domínio de frequência, implica assimilá-lo a um circuito eléctrico, equivalente, linear, constituído por sub-circuitos de séries e de paralelos, segundo um modelo que o possa representar, considerando os seus parâmetros como constitutivos do circuito e entrando com eles para o cálculo da impedância.

Esta analogia pede que o sistema tenha comportamento linear e que a resposta a qualquer perturbação exterior, por ele sofrida, seja dada num domínio onde a

impedância seja completamente definida.

O caso mais habitual corresponde a perturbações expressas em função do tempo e, portanto, aquela analogia implica também a conversão entre os dois domínios, o do tempo e o da frequência.

Para tal é conveniente definir uma função que caracterize o domínio-imagem.

Assim para qualquer sistema linear deve existir uma função  $\bar{H}(\ )$  que relaciona as funções de resposta  $\bar{R}(\ )$  e de perturbação  $\bar{P}(\ )$  — quando ambas transformadas por uma mesma conversão tempo-imagem — segundo uma expressão geral:

$$\bar{R}(\ ) = \bar{H}(\ ) \bar{P}(\ ) \quad (1)$$

onde  $H(\ )$  é uma função que se designa por função de transferência e só existe no domínio de transformação: é uma propriedade fundamental do sistema e independente da natureza e da forma da perturbação.

Esta conversão pede um operador matemático adequado.

Os dois operadores mais usados são os de Laplace e de Fourier os quais, para uma função  $f(t)$  linear, se escrevem:

$$F(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt \quad (2)$$

$$F(j\omega) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-j\omega t} dt \quad (3)$$

Nos problemas que envolvem a frequência o parâmetro  $\underline{s}$  de Laplace representa uma variável complexa composta pela soma de dois termos: um real,  $\sigma$ , e outro imaginário,  $j\omega$ , onde  $\omega$  é também um valor real;  $\underline{s} = \sigma + j\omega$

Portanto, qualquer função  $F(\underline{s})$ , transformada de  $f(t)$ , pode considerar-se descrita num plano — plano Laplace ou de frequência complexa — onde todos os valores de  $\sigma$  e de  $\omega$  podem ser utilizados desde que os integrais convirjam para esses valores.

Este desdobramento do parâmetro  $\underline{s}$  permite que se realizem integrações, separadamente, ou em relação à parte real ou à parte imaginária. Temos, assim dois "eixos" que definem o plano  $\underline{s}$ , um real e outro imaginário [1]:

$$F(\sigma) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-\sigma t} dt \quad (4)$$

$$F(j\omega) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-j\omega t} dt \quad (5)$$

i.e. a transformada de Laplace é mais geral do que a transformada de Fourier.

A possibilidade de utilização destes integrais está condicionada pelas condições da respectiva convergência. No caso do eixo real, esta é favorecida pela acção operacional da função  $e^{-\sigma t}$ , para valores de  $\sigma > 0$ . É um eixo utilizável para grande número de funções com interesse quer electroquímico quer químico.

O eixo imaginário tem condições de convergência mais restritas.

Uma das propriedades mais importantes destas transformadas consiste no facto de as suas aplicações não incidirem, necessariamente, apenas sobre a expressão analítica de uma função  $f(t)$ , mas a de poderem, igualmente, ser utilizadas quando a função é representada pelo conjunto coerente dos valores experimentais que a descrevem, ainda mesmo quando a sua expressão analítica seja previamente desconhecida.

A ideia de uma transformação deste tipo pertence a M. Wijnem [2]; mas a sua primeira aplicação a um sistema electroquímico foi feita por Poirier d'Angé d'Orsay [3,4] com o fim de determinar a impedância do circuito equivalente.

As funções a transformar são agora  $I(t)$  e  $V(t)$ , qualquer uma podendo representar a perturbação ou a resposta.

No caso de uma impulsão galvanostática,  $I(t)$  é a perturbação e  $V(t)$  a resposta; portanto,  $H(s)$  é a impedância (1).

Se a perturbação for sinusoidal a resposta é sinusoidal, divergindo pelo ângulo de fase  $\emptyset$ . Será então substituído  $s$  por  $j\omega$ :

$$H(j\omega) = |H(j\omega)| e^{i\emptyset(j\omega)} \quad (6)$$

ou seja, teremos a impedância complexa ou "clássica".

Para distinguir entre as "duas"

impedâncias designa-se por impedância operacional ou transitória a que resulta de uma perturbação impulsional. transformada num plano de Laplace, segundo qualquer dos eixos, designação especialmente adequada ao caso em que a transformação incida sobre dados experimentais [1,4,5].

Embora qualquer das duas impedâncias possa fornecer as mesmas informações, divergem pelas técnicas experimentais, ou seja, pelo tipo de perturbação utilizada. A que utiliza a impedância complexa (regime sinusoidal) tem sido muito divulgada e utilizada nestas duas últimas décadas. Mas, a cada uma sua virtude; e esta, no caso de a impedância operacional, consiste especialmente em, apenas com uma perturbação muito pequena, ser possível abranger um largo espectro de frequências e atingir valores tão elevados como 16 MHz.

Somente a impedância operacional aqui será referida.

#### DETERMINAÇÃO DA IMPEDÂNCIA OPERACIONAL

Uma curva experimental, obtida por meio de uma dada técnica impulsional, e que representa uma função  $f(t)$  (cuja expressão analítica não necessita ser conhecida), é transformada (*ponto por ponto*) e projectada num quadrante cuja abcissa é o tempo e cuja ordenada é a transformada dos pontos correspondentes. A área delimitada por esta curva fornece o valor da função  $F(s)$  para o valor de  $s$  escolhido.

As funções  $f(t)$  são, neste caso  $V(t)$  e  $I(t)$  as quais depois de transformadas fornecem a impedância  $Z(s)$ .

O espectro da impedância pode ser obtido repetindo os cálculos para todos os valores de  $s$  (ou de  $\sigma$  de  $\omega$ ) desejados.

#### Características desta técnica:

- i) - As leituras dos pontos da curva experimental devem ser tão próximos quanto possível e com igual espaçamento.
- ii) - Integração da área transformada; envolve os problemas e regras usuais para qualquer integração gráfica.
- iii) - O cálculo ou explicitação da impedância operacional global dum dado circuito repousa sobre o cálculo ou a explicitação das impedâncias e admitan-

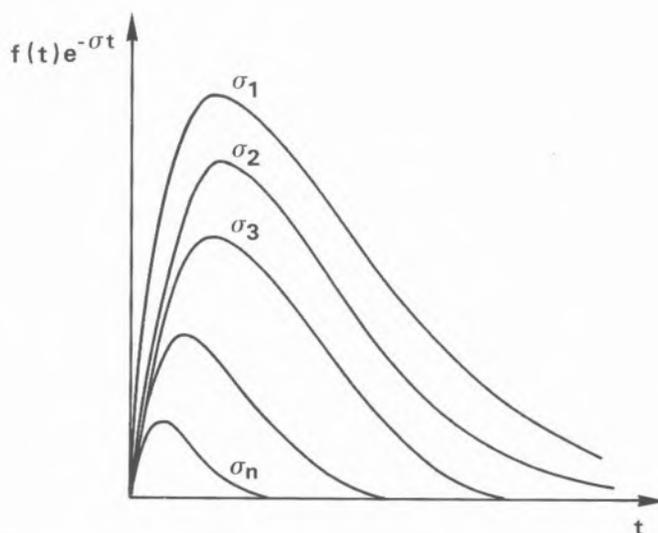


Fig.1 - Função  $f(t)$  transformada segundo o eixo real de Laplace, para diversos valores de frequência  $\sigma$

cias operacionais dos componentes que constituem os sub-circuitos de que aquele é composto.

Embora este método de cálculo seja, aparentemente, simples não é praticável sem o recurso ao cálculo computacional.

O problema a seguir exposto, escolhido como exemplo, mostra como é possível obter resultados com enorme rapidez quando se procede à integração digital.

#### II - OS PRIMEIROS INSTANTES DUMA DESCARGA METÁLICA RÁPIDA<sup>1</sup>. APLICAÇÃO AO SISTEMA $Ag^+/Ag^0$ (MEIO PERCLÓRICO)

As bases teóricas das descargas são muito elaboradas, mas neste estudo apenas se pretende averiguar como é, e se é, possível acompanhar alguns dos passos intermédios prováveis da cinética dum sistema metálico simples. Para tanto é necessário recorrer a métodos de observação muito rápidos. Os métodos impulsivos são dos mais adequados, em especial os galvanostáticos, por serem os mais rápidos, embora "menos precisos"<sup>2</sup> do que os potencioestáticos.

Dado o fim aqui visado consideram-se aqueles como os mais convenientes.

A utilização do método galvanostá-

tico simples, para estudar este sistema, data de 1957-60 e foi feita especialmente por Gerischer [8], por Mehl e Bockris [9] e por Despic e Bockris [10].

Quando se analisa uma curva galvanostática, deste sistema duas constatações são imediatas:

- a capacidade (medida na origem da curva) atinge valores que podem ser mais de dez vezes superiores ao valor habitual para a capacidade de D.C. a qual, em grande número de casos e para vários metais apresenta valores próximos de  $20 \mu F cm^{-2}$

- o tempo que o sistema leva para atingir o estado estacionário é muito superior ao valor  $4 \tau_c$  correspondente à carga completa da D.C., onde  $\tau_c$  é a constante de tempo da D.C.

Estes factos levaram à conclusão de que o processo da descarga é retardado devido à presença de uma (ou mais) espécies adsorvidas. Quais? Há divergências entre os vários autores e hoje ainda se mantêm.

Gerischer interpretou a curva galvanostática, relativa ao sistema mencionado atribuindo a alta capacidade medida ( $400-800 \mu F cm^{-2}$ ) à formação e adsorção dos ad-iões; também ainda, conseguiu medir a carga média do ad-ião de prata, o que, conjuntamente com o valor da respectiva concentração superficial lhe confere o "estatuto" de "existência real".

Quase simultaneamente, Mehl e Bockris, [9], utilizando o mesmo método, desenvolveram uma teoria que visa

comprovar a difusão superficial dos ad-ições e estabelecer as zonas de tempo ao longo das quais se verifica a predominância ou desta ou a da transferência de carga. Os valores obtidos para a capacidade foram de:  $500 \mu\text{Fcm}^{-2}$ .

Igualmente Despic e Bockris [10] procuraram demonstrar a existência de difusão superficial como processo determinante da velocidade de descarga (sistema análogo). Valores médios da capacidade encontrados foram entre 35 e  $93 \mu\text{Fcm}^{-2}$ .

Em tempos mais próximos, Cachet e outros [14] utilizando eléctrodos de prata monocristalinos e uma técnica muito perfeita de tratamento da superfície dos eléctrodos, encontraram o valor de  $200 \mu\text{Fcm}^{-2}$  para a respectiva capacidade; embora o sistema estudado tenha sido análogo (apenas com uma concentração do ião  $\text{Ag}^+$  cerca de dez vezes maior) o método experimental usado foi o da impedância complexa (c.a.).

Estes autores atribuíram o alto valor da capacidade também a um processo de electroadsorção sem, contudo, referirem qual; apenas com base nos tratamentos de superfície a que submeteram os eléctrodos, refutaram a hipótese de se tratar da difusão superficial dos ad-ições.

Enquadrados num ambiente diverso, e sem a pretensão de se obterem "novos resultados" procurou-se, no presente estudo, reproduzir alguns dos resultados daqueles investigadores.

A fig. (2) representa o cronopotenciograma  $\eta = f(t)$  relativo ao sistema ( $\text{AgClO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{HClO}_4 1\text{M}$ ).

**Diversos métodos de análise da curva**

$\eta = f(t)^2$ .

Utilizaram-se vários métodos para a análise da curva da Fig. (2).

i) Aplicação da teoria de Berzins-Delahay [6] modificada para o caso de a forma reduzida ser sólida:

A curva  $\eta = f(t^{1/2})$  obtida apresenta três troços lineares, em vez de um único, com declives diferentes, o que sugere outro ou outros processos além do de transferência de carga; trata-se provavelmente de um processo de electroadsorção sem, contudo se poder afirmar quanto à sua natureza

ii) A difusão superficial dos ad-ições de prata poderia ser um tal processo e, portanto, recorreu-se à teoria simplificada de Mehl e Bockris [9]. Foram assim obtidos:

- concentração superficial de equilíbrio destes ad-ições  $C_{ad}^e = 3 \times 10^{-10}$  mole  $\text{cm}^{-2}$ , valor muito próximo daqueles encontrados por aqueles autores, (ref.[9] pg. 202) para sistemas com composição muito próxima da deste, e muito concordante, em ordem de grandeza, com os obtidos por Gerischer e por Lorentz e por outros.
- uma zona de tempo, entre 200

e  $700 \mu\text{s}$ , na qual e por aplicação da teoria, seria possível verificar a predominância (expressa em termos de sobretensão) de 70% da difusão superficial contra 30% da transferência de carga. Despic e Bockris, utilizando uma teoria diferente, encontraram uma zona de  $1000 \mu\text{s}$  (para uma sistema com composição análoga) dentro da qual afirmam terem verificado este mesmo fenómeno. Apesar disto, não parece poder afirmar-se, com segurança que, no caso presente, o processo determinante da cinética consista na difusão superficial dos ad-ições, tão diminuta é a zona de predominância respectiva.

iii) Análise por impedância operacional

O recurso à elaboração de um circuito equivalente à interface cuja estrutura foi sugerida pelos resultados anteriores, tem como vantagem constituir um modelo cuja resposta, em termos de impedância, permite não só confirmá-lo como fornecer os parâmetros característicos.

Assim adoptou-se o circuito da fig.(3) como circuito equivalente ao sistema considerado: i.e. admite-se que, na ausência da difusão, o processo de electroadsorção<sup>4</sup> possa ser representado por um sub-circuito constituído por uma pseudocapacidade,  $C_a$ , em paralelo com uma resistência  $R_a$  de electroadsorção muito elevada; também se admite ser possível separar a capacidade da D.C.,  $C_{D.C.}$ , da resistência de transferência de carga,  $R_t$ , o que implica não só a carga daquela dever ser feita muito rapidamente, como também io não ser muito elevada.

A impedância global do sistema de  $Z(\sigma)$  (onde  $\sigma$  é o parametro de Laplace) escreve-se, atendendo às leis que regem os circuitos eléctricos:

$$Z(\sigma) = \frac{R + C_a \sigma + 1}{R_t C_a C_{D.C.} \sigma^2 + (C_a + C_{D.C.} \sigma^2) \sigma} \quad (7)$$

onde  $R_a$  foi desprezada por se admitir que o seu valor é muito elevado

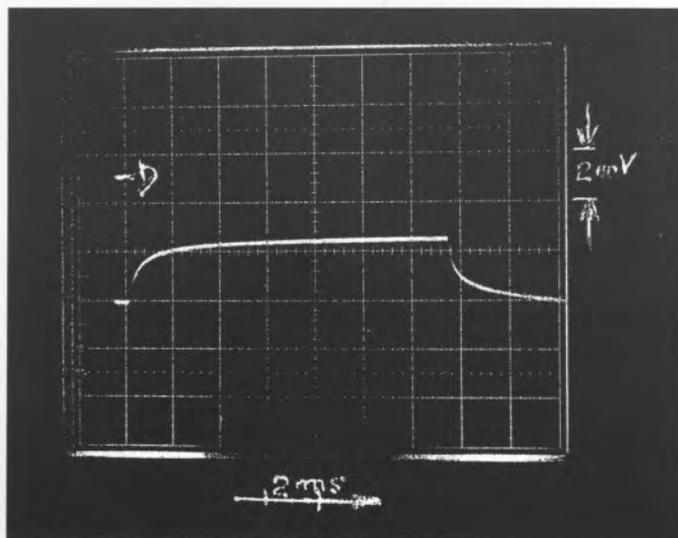


Fig. 2. Impulsão galvanostática catódica - sistema ( $\text{AgClO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{HClO}_4 1\text{M}$ )  
 $I = 0,8 \mu\text{A}$   
 $\text{Ca.f.} = 46 \mu\text{Fcm}^{-2}$   
 (Ag policristalina recozida)  
 $\Delta\eta = 2\text{mV/div.}$   
 $\Delta t = 2\text{ms/div.}$

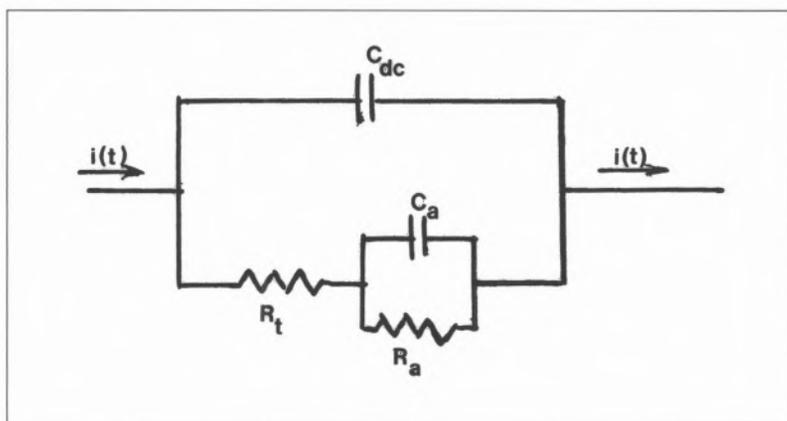


Fig. 3 - Circuito equivalente

A fim de contrastar os dados experimentais com as expressões teóricas é preciso calcular  $Z(\sigma)$  para o que basta transformar operacionalmente a curva experimental  $\eta(t) \rightarrow \eta(\sigma)$ , pois que por o regime ser galvanostático  $i_f(\sigma) = \frac{i_f}{\sigma}$

O cálculo operacional de  $\eta(\sigma)$  foi feito segundo o método atrás indicado. O espaçamento dos pontos foi de 35  $\mu$ s; a sensibilidade em tensão 35  $\mu$ V.

Todos os cálculos foram realizados por meio de um programa em linguagem BASIC, expressamente elaborado para este fim<sup>5</sup>, e executando num computador PC compatível a 33MHz; a duração aproximada para as integrações e traçado de gráficos relativos a oito décadas com catorze pontos por década, foi de dois segundos.

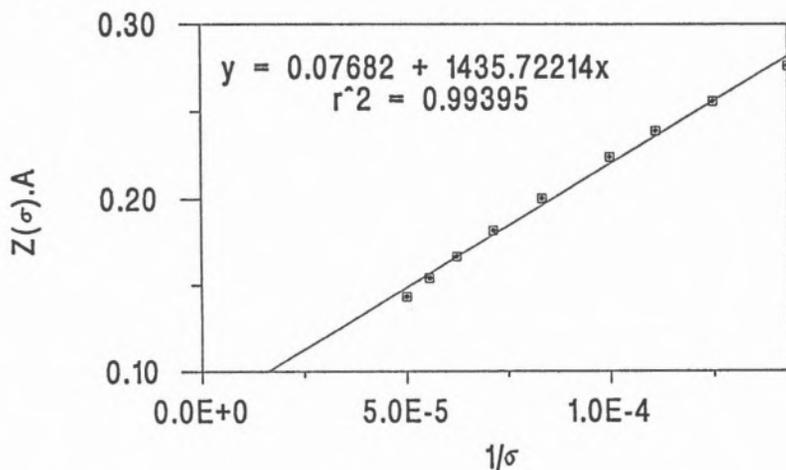


Fig. 4 - Representação log-log da impedância do sistema da fig. (2) para toda a gama de frequência estudada, em função de  $1/\sigma$ . A- Área do eléctrodo

A vasta gama de frequência percorrida, desde  $1,000 \times 10^5$  a  $9,000 \times 10^7$   $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ , abrangeu todo o domínio experimental utilizado - Fig.(4).

Os valores editados foram agrupados em duas zonas de frequência: uma, muito alta, de  $10^7$  a  $10^6$   $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$  e outra mais baixa em três décadas, até  $10^4$   $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$  (gráficos das fig. (5) e (7)).

#### Determinação da Capacidade da Dupla Camada.

Admite-se que o impulso só carrega a D.C. (facto só admissível às muito altas frequências). Nestas condições, obtêm-se a Fig. (5), dondo se retira o valor de  $C_{D.C.}$ :

$$Z(\sigma) = \frac{1}{C_{D.C.}} \frac{1}{\sigma} \rightarrow C_{D.C.} \quad (8)$$

i.e. nas primeiras dezenas de nanosegundos, como a fig. (6) mostra.

Esta serviu de base à determinação da  $C_{D.C.}$  do sistema de estudo: uma tangente, com o declive  $d\eta/dt$  que se confunde, nos tempos muito curtos com a curva galvanostática, esta gerada por um impulso com forte amplitude,  $i$ , está relacionada com  $C_{D.C.}$  pela expressão:

$$C_{D.C.} = \frac{i}{(d\eta/dt)_{t=0}}$$

Os valores obtidos, em ambos os domínios, para a capacidade  $C_{D.C.}$  deveriam ser concordantes; obtiveram-se respectivamente, no primeiro e no segundo:

$$C_{D.C.} = 38 \mu\text{Fcm}^{-2} \quad (10)$$

$$C_{D.C.} = 46 \mu\text{Fcm}^{-2}$$

Isto é, o primeiro cerca de 17,5% inferior ao segundo. Diferenças desta ordem de grandeza são aceitáveis para  $i_0$  [2] e, com mais forte razão para  $C_{D.C.}$

#### Determinação da pseudocapacidade de adsorção

Na zona de frequência médias  $10^5 - 10^4$   $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ , fig.(7) verifica-se igualmente a linearidade da variação de  $Z(\sigma)$  com  $1/\sigma$ , como é de esperar pela equação teórica (7):

Por ser

$$R_t C_a C_{D.C.} \ll (C_a + C_{D.C.}) \text{ vem:}$$

$$Z(\sigma) = \frac{R_t C_{D.C.}}{C_a + C_{D.C.}} + \frac{1}{C_a + C_{D.C.}} \frac{1}{\sigma} \quad (11)$$

Do declive da recta  $Z(\sigma) = f(1/\sigma)$ ,

Obtem-se fig. (7):

$$C_a = 73,6 \mu\text{Fcm}^{-2}$$

$$i_0 = 0,112 \text{ Acm}^{-2}$$

Note-se, quanto aos valores encontrados, e não falando na dificuldade de obtenção de superfícies de sólidas (Ag) reproductíveis, são essencialmente de considerar os erros resultantes da ampliação da curva galvanostática de modo a conseguir-se a sensibilidade desejada<sup>6</sup>.

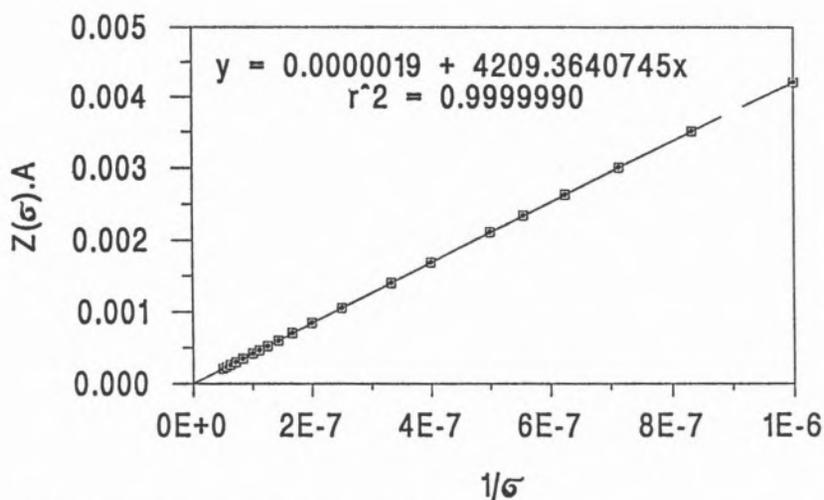


Fig.5 - Determinação da capacidade num domínio de frequência (Zona das muito altas frequências)

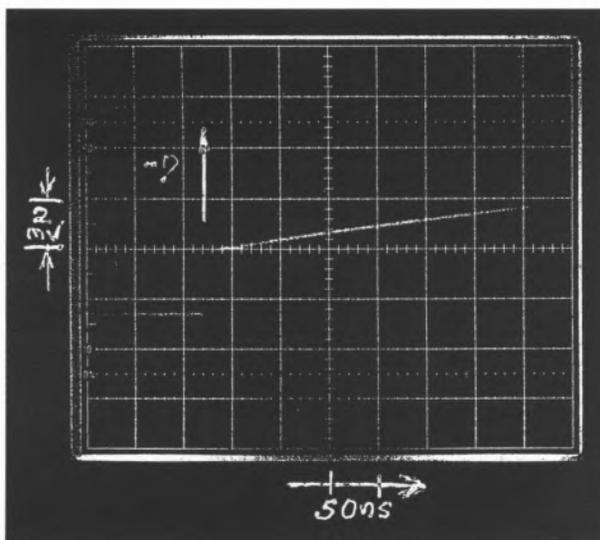


Fig. 6 - Determinação da capacidade no domínio de tempo (Zona dos tempos muito curtos <> muito a.f. Δη = 2 mV/div. Δt = 50ns/div)

Mas estes erros, embora afectem os valores das grandezas medidas, não afectam as "virtualidades" do método, que aqui se pretendem pôr em evidência.

De facto, e sem ambiguidade, porque este método constitui uma das formas mais simples (quando está em causa um único adsorbato) de estabelecer a separação da capacidade total da interfase em duas componentes que são dependentes da frequência: a capacidade devida exclusivamente à carga da dupla camada (o que exige a.f.) e a pseudocapacidade de adsorção (esta mensurável a muito mais baixas frequências). Esta possibilidade é consequência de o método impulsional permitir cobrir um largo

espectro de frequências a partir de uma única e muito pequena perturbação.

Trata-se de um método que permite, com vantagem, investigar a influência que a dispersão da frequência exerce

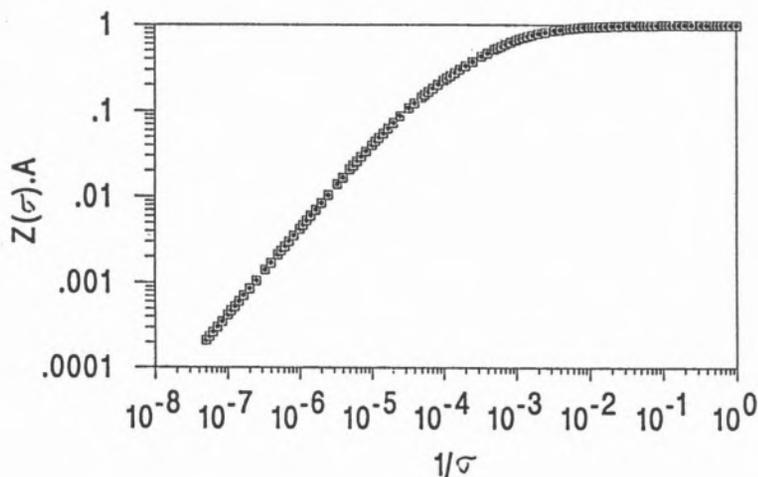


Fig. 7 - Zona das frequências médias. Determinação da pseudocapacidade

sobre o comportamento de certos sistemas, com interesse particular para os semicondutores [15].

Mas a prática da impedância operacional é extensiva a casos muito mais complexos (mais do que um adsorbato e sob a influência da difusão) o que implica a estruturação da interface segundo modelos de redes eléctricas mais elaboradas e cujo valores das componentes pedem o cálculo das matrizes correspondentes [16,17].

É um longo e complexo problema, muito para além do fim visado neste trabalho.

DISCUSSÃO

Como é bem sabido, não basta usar um único método experimental para esclarecer o mecanismo cinético de qualquer processo; portanto, pediria, como complemento do trabalho, um estudo muito mais aprofundado incidindo, entre outros tópicos, sobre a avaliação dos parâmetros fundamentais da adsorção (velocidade de adsorção-desorção, grau de recobrimento, energia etc.etc.) que permitissem esclarecer qual a natureza das espécies adsorvidas e, ou como o bloqueio é realizado.

No entanto, não era este o objectivo do trabalho uma vez que se pretendia apenas mostrar a importância do método da impedância operacional na detecção de espécies adsorvidas. Põe-se agora o problema de identificação do processo de adsorção, pois que na solução existem apenas as espécies Ag<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Um estudo cinético muito rigoroso e completo, em que foram usados exclusivamente os métodos impulsiais da dupla impulsão galvanostática e potenciostática, realizado sobre metais do tipo M<sup>++</sup>/M<sup>o</sup> por B. Nguyen [18], conduziu à

demonstração de existirem electroadsorções emparelhadas entre o catião e o anião do electrólito-suporte.

Mas a autora levou mais longe a sua investigação: os seus resultados foram também confirmados pela fenomenologia dos processos, i.e., com base na importância do carácter metálico da ligação (ou seja, influência das perturbações causadas pela presença do metal).

É um aspecto do problema que o aproxima das actuais teorias relativas à estrutura electrónica das interfaces metal-electrólito (teoria da "densidade funcional") nas quais a resposta destes sistemas à carga eléctrica, que suportam, tem sido intensiva e profundamente analisada e nas quais a capacidade é um parametro que desempenha papel fundamental [19].

## CONCLUSÕES

No presente caso em estudo seria interessante confirmar se o mesmo se verifica com o sistema  $Ag^+ / Ag^0$

Resultados obtidos com o sistema considerado, e que não se publicam por necessitarem de confirmação e maior cuidado de realização, apontam para a variação linear da capacidade (sob carga constante,  $Q = 0,99 \times 10^{-4} \text{ Ccm}^{-2}$ ).

Aliás, a disparidade de valores de C, entre diversos autores e, muito especialmente, entre os obtidos pelos métodos impulsivos e os de impedância complexa (c.a.), parecem indicar profunda influência da frequência e, sobretudo, algo de mais profundo, subjacente.

Mas o exemplo mencionado mostrou que a transformação operacional da impulsão galvanostática permitiu não só confirmar a existência de um adsorbato que bloqueia a superfície, como previsto por outras análises, como determinar, sem ambiguidade, um parâmetro que o caracteriza ( $C_a$ ), e situá-lo numa zona concreta de tempos<sup>7</sup>.

## AGRADECIMENTOS

Ao Sr. Prof. Doutor Mário G. S. Ferreira\* os meus muito reconhecidos agradecimentos pelas facilidades concedidas e pelo ambiente que propiciou à realização deste (e de outros) trabalhos bem como o interesse que este lhe mereceu.

Ao Sr. Eng. João Salvador Fernandes\* devo o generoso auxílio da elaboração de um programa computaci-

onal e traçado de gráficos pelo que lhe estou muito grata.

Também para o Sr. Eng. Joaquim Pinto (R.T.E.) os meus vivos agradecimentos pelo seu desinteressado apoio técnico que me permitiu aperfeiçoar o circuito usado.

\* Lab. de Electroquímica do I.S.T.

<sup>1</sup> Relativamente aos processos teóricos da electrodeposição vejam-se as referências [11-13].

<sup>2</sup> "menos precisos" é frequente dizer-se, mas não é exacto; o que torna difícil a sua aplicação resulta de as expressões analíticas correctas que o descrevem, serem muito elaboradas, obrigando, na prática, a simplificações (estas, sim conduzindo a resultados menos correctos), que permitem a contrastação experimental [6,7].

<sup>3</sup> Dada a limitação de espaço, a maior parte dos cálculos foi aqui omitida

<sup>4</sup> Analogamente a um estudo de A. Pilla [1] sobre a descarga do hidrogénio.

<sup>5</sup> Deve-se à competência e amabilidade do Sr. Eng. João Salvador (Lab. de Electroquímica do IST) a elaboração deste programa computacional, sem o qual estes cálculos seriam dificilmente praticáveis.

<sup>6</sup> Isto implica cuidados especiais na elaboração do circuito de modo a evitar as influências parasitas, sempre presentes às altas frequências, e que afectam especialmente o disparo e a ruptura do impulso.

<sup>7</sup> O que não teria sido necessário se, em vez de um osciloscópio analógico, se tivesse podido utilizar outro que fosse digital, este sensível a  $\pm \mu\text{V}$ .

NOTA: Por limitações de espaço são omitidas as condições experimentais utilizadas na técnica impulsional. Frisa-se apenas que, para conseguir obter cronopotenciogramas, a alta frequência e isentos de perturbações parasitas, houve que ter diversos cuidados sendo o principal: conductores ao longo do circuito, construídos como "cabos coaxiais" blindados, entre os quais os próprios eléctrodos dentro e fora da célula de medida, o que implica, para esta forma adequada.

Quanto ao osciloscópio foi usado o único disponível, i.e. analógico em vez de digital, como seria conveniente.

Uma montagem com aparelhagem digital "on-line" permitiria não só a obtenção de resultados num intervalo de tempo muito breve, como resultados isentos da obrigatoriedade de se ampliarem os oscilogramas.

## REFERÊNCIAS

1. A. Pilla, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 467; idem J.S. Matson, H.B. Mark e H.C. McDonald (Editores), "Computers in Chemistry and Instrumentation: Electrochemistry" Marcel Dekker 1972.
2. M. D. Wijnen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **79** (1960) 1203.
3. E. Levart e Poirier d'Angé d'Orsay, *J. Electroanal. Chem.* **12** (1966) 277.
4. E. Levart e E. Poirier d'Angé d'Orsay, *J. Electroanal. Chem.* **19** (1968) 335.
5. R.L. Birke, *Anal. Chem.* **43** (1971)1253.
6. I. Gago, "Alguns exemplos de aplicação dos métodos galvanostáticos em cinética electroquímica", em publicação.
7. Z. Nagy, "D C Relaxation Techniques for the characterization of fast electrode reactions" 1987, Cap<sup>o</sup> a publicar no livro de R. Varma e J. Selman (Editores) "Techniques for characterization of the Electrodes and Electrochemical Processes", The Electrochem. Soc., J. Wiley.
8. H. Gerischer- *Z. Elektrochem.* **62** (1958) 256.
9. W. Mehl e J.O. M. Bockris, *Can. J. Chem.* **37** (1959) 190.
10. Despic e J.O.M. Bockris, *J. Chem. Phys* **32** (1960) 389.
11. I. Gago, *Rev. Port. Quím.* **23** (1981)162.
12. J.O M Bockris e G.A. Razumney "Fundamental Aspects of Electrocrystallization" Plenum Press N.Y. 1967.
13. I. Gago, "Electrometalurgia das soluções aquosas" Ed (INIC) 1987.
14. C. Cachet, M. Froment M. Keddam e R. Wiart, *Electrochim Acta* **21** (1976) 879.
15. M. Etman, C. Koehler e Roger Parson, *J. Electroan. Chem.* **130** (1981) 57.
16. R. Durand, B. Nguyen e M.J. Barbier, *J. de Chim. Phys.* **72** (1975)1065.
17. G. Barker, *J. Electroanal. Chem.* **40** (1972) 45.
18. B. Nguyen, Tese de doutoramento de Estado AO 12491 Grenoble 1976.
19. A.A. Kornyshev, *Electroanal. Acta* **34** (1989) 1829.



DIAS DE SOUSA LDA  
INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA E CIENTÍFICA

**FISONS**  
Instruments

## *Novas possibilidades na detecção HPLC com o novo detector LCD da FISONS*

O novo detector MD 800 LCD (Liquid Chromatography Detector) ; de fácil utilização ; da FISONS, Organic Analyses, não é um detector que só mostra picos como os outros detectores HPLC !

Com base numa tecnologia bem elaborada, o MD 800 LCD faz a identificação positiva dos picos desconhecidos durante uma análise de cromatografia líquida. Desta forma, ganha-se eficiência e diminui o tempo de desenvolvimento de métodos. Com um simples movimento do rato acedemos a todas as informações espectrais de massa.

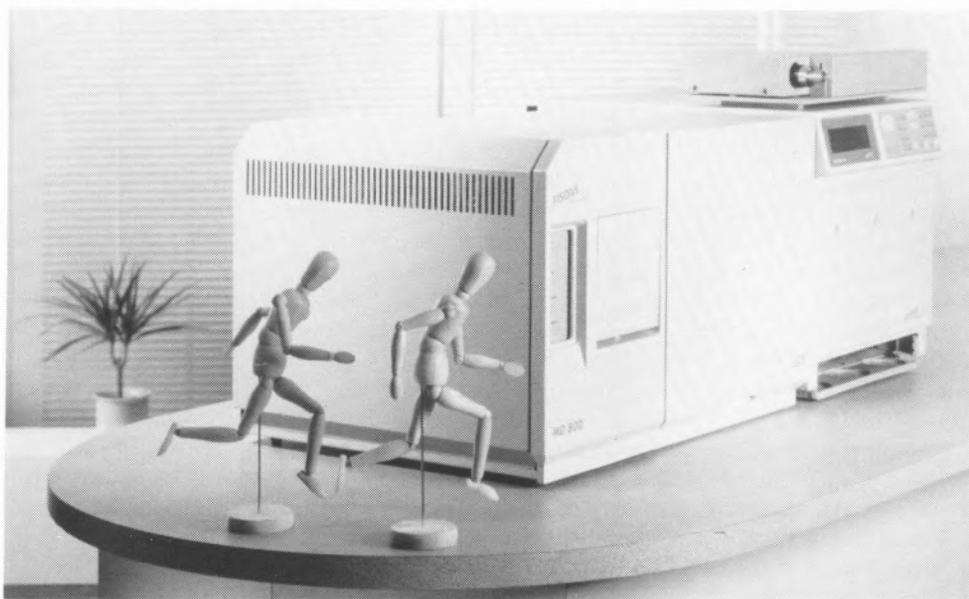
Com o MD 800 LCD, é possível adquirir os dados necessários para a identificação estrutural com bibliotecas digitais ou para a confirmação do peso molecular em ionização química (CI).

O novo detector MD 800 LCD pode ser acoplado a qualquer sistema de HPLC existente bem como a qualquer outro tipo de detector LC normal.

Os limites de detecção são da ordem dos ppb (parte por bilião) e podem ser optimizados no modo ionização química para iões negativos.

O MD 800 LCD é controlado pelo sistema de tratamento de dados MASSLAB, em ambiente Windows e utiliza todas as possibilidades actuais deste utilitário.

A manutenção do sistema é muito fácil e pode ser feita pelo utilizador num tempo mínimo de paragem do instrumento com assistência do software.



Para mais informações, contactar DIAS de SOUSA Lda. - Núcleo FISONS  
(01) 9592316 / 9594462