

# **Bioelettrodi**

Elettrodi e principi di elettrochimica

# Caratteristiche dei segnali biologici

- I segnali elettrici di origine biologica rappresentano variabili biomediche che necessitano di particolari strumentazioni di tipo elettronico
- Sistemi biologici: conducibilità è dovuta agli ioni
- Dispositivi principali
  - Diagnostici EMG, ECG, EEG
  - Terapeutici (stimolazione): Pacemaker, Defibrillatori, Stimolatori muscolari, Stimolatori nervosi (FES)

# Principi di elettrochimica

- **Elettrolita** sostanza che in soluzione subiscono la **dissociazione elettrolitica**.
  - La dissociazione elettrolitica è la suddivisione in ioni delle molecole di alcune sostanze (elettroliti) quando sono in soluzione
- Il termine elettrolita si riferisce alla capacità di condurre la corrente elettrica grazie all'intervento di ioni, caratteristica peculiare di queste specie chimiche.
- Un elettrolita costituisce quindi quello che viene definito conduttore ionico
  - La conduzione non è legata al libero scorrimento di elettroni entro una struttura cristallina bensì sono gli ioni a farsi carico di "trasportare" la corrente elettrica.
  - I bio-potenziali sono caratterizzati esclusivamente da fenomeni di conduzione ionica: **i potenziali bioelettrici rappresentano il risultato dell'attività elettrochimica di cellule "eccitabili", principalmente cellule muscolari (cardiache in particolare) e nervose (neuroni e recettori)**
  - Il trasporto di corrente è governato dalla densità, dal tipo, dalla carica e dalla mobilità degli ioni presenti: non sono presenti elettroni liberi (a differenza dei conduttori metallici)

# Principi di elettrochimica

- In base alla loro capacità di dissociarsi, gli elettroliti vengono suddivisi in **deboli e forti**.
- Elettroliti deboli: si dissociano parzialmente ed in dipendenza dalla temperatura. Si osserva una variazione della conducibilità con la diluizione che può essere interpretata con la variazione della dissociazione dell'elettrolita (e.g. acido acetico  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).
- Diluizione infinita-> la concentrazione di soluto è molto bassa, scarse relazioni inter ioniche



Dissociazione all'equilibrio di un elettrolita debole **CA**. Equilibrio spostano a destra all'aumentare della diluizione. A diluizione infinita si ha dissociazione completa

# Principi di elettrochimica

- Elettroliti forti: Si dissociano completamente. La variazione di conducibilità non può essere spiegata esclusivamente con la diluizione.
  - Vanno considerate le relazioni inter-ioniche.
    - Esempio: soluzione di cloruro di potassio (KCl) ,
      - Gli ioni  $K^+$  e  $Cl^-$  interagiranno tra loro (forze Coulombiane). Gli ioni  $K^+$  saranno circondati da una nube di ioni  $Cl^-$  e viceversa. Gli ioni  $K^+$  si muovono verso l'elettrodo negativo, ma la nuvola di ioni  $Cl^-$  che li circonda tende a muoversi verso quello positivo. Si ottiene una riduzione della velocità di trasporto degli ioni. In aggiunta, gli ioni  $Cl^-$  si idratano (effetto momento di dipolo della molecola dell'acqua ) riducendo ulteriormente la mobilità per effetto dell'attrito viscoso.
    - Le interazioni inter-ioniche causano una diminuzione della conduttività . Solo per elevate diluizioni (interazioni trascurabili) la conducibilità e funzione del grado di diluizione.
    - Le stesse relazioni interioniche sono di importanza per determinare la “disponibilità” di uno ione a partecipare a una reazione
  - La concentrazione ionica non riflette le “proprietà” della soluzione, che vengono descritte tramite l'attività (**a**) degli ioni (espressa in molalità: moli/Kg solvente)

$$a = \gamma C$$

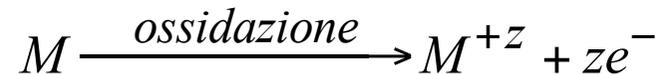
**C** è la concentrazione e  $\gamma$  il *coefficiente di attività*.

Per soluzioni infinitamente diluite  $\gamma = 1$ .

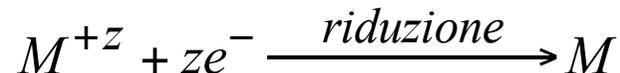
# Semicella Elettrochimica

- Elettrodi metallici immersi in una soluzione che contiene ioni dello stesso metallo. Avvengono due tipi di reazione

1. Gli atomi del metallo abbandonano il reticolo cristallino e passano in soluzione sottoforma di ioni positivi, sulla superficie del metallo, in contatto con la soluzione, si forma un accumulo di cariche negative



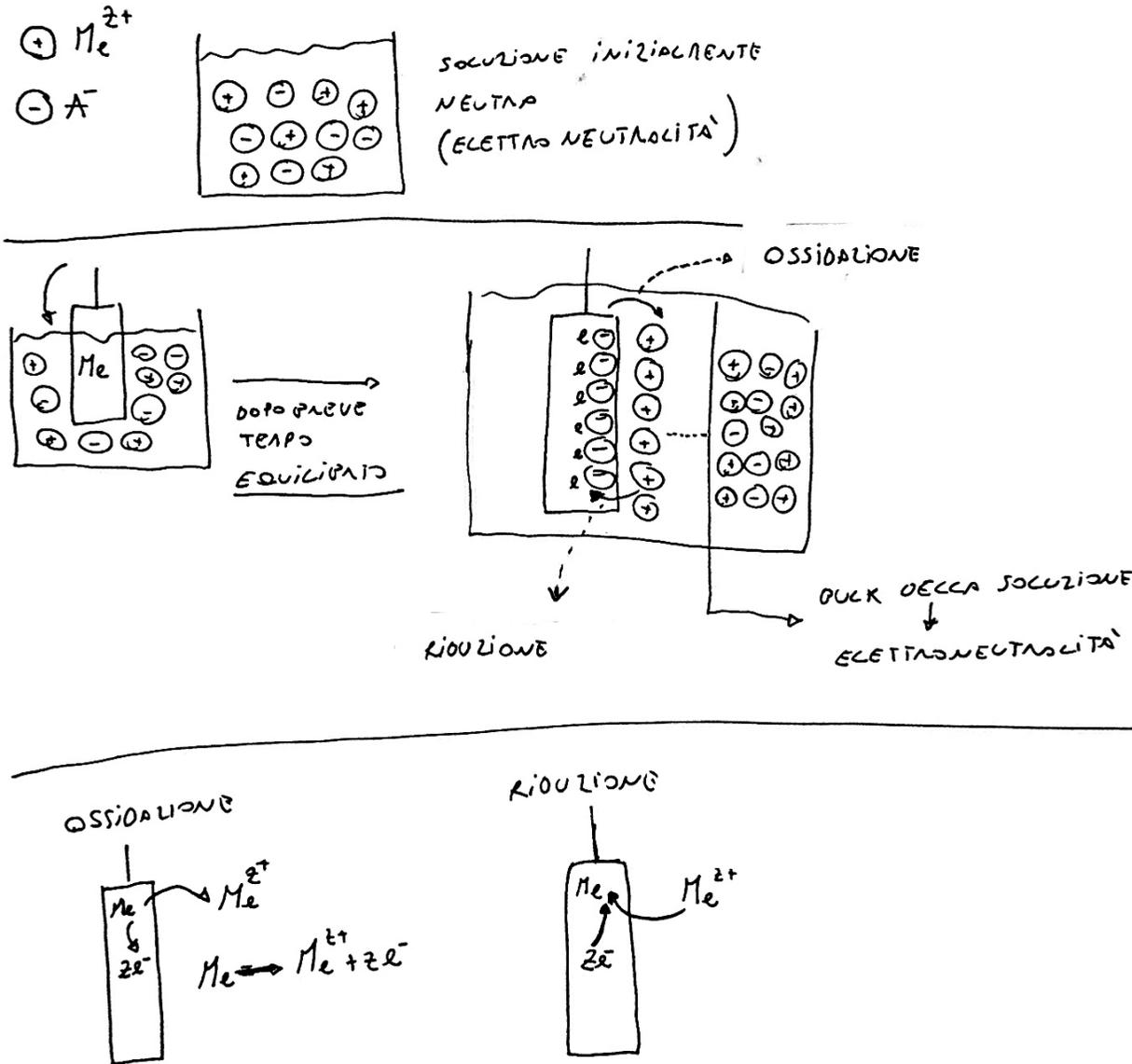
2. I cationi della soluzione si depositano sulla fase metallica combinandosi con la carica negativa superficiale.



- Si raggiunge (velocemente) una condizione di equilibrio dove la velocità con cui metallo perde cationi che passano in soluzione è uguale a quella con cui gli ioni del metallo in soluzione si depositano sull'elettrodo (legandosi alle cariche elettriche negative accumulate sulla superficie del metallo).

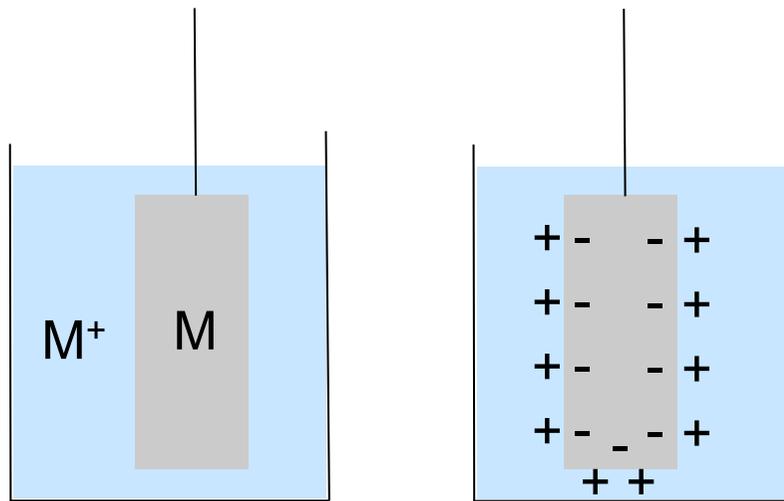


# Semicella elettrochimica



# Doppio strato di carica

- La lamina metallica si carica (-) in quanto trattiene gli elettroni, mentre la soluzione attorno si carica (+). Si è così formato un doppio strato elettrico cioè una separazione di carica all'interfaccia metallo-soluzione, che comporta una differenza di potenziale tra le due fasi a contatto.



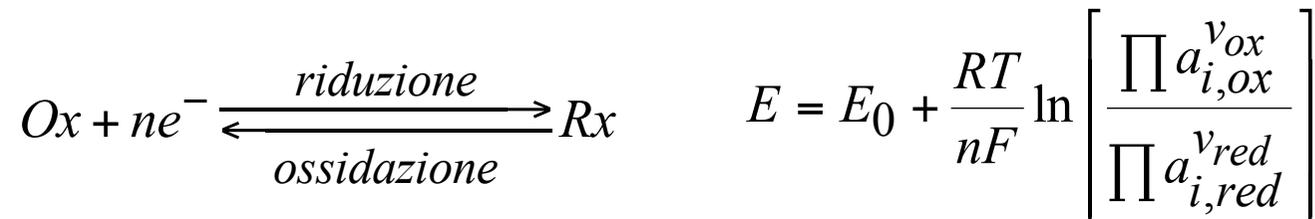
Doppio strato

Un sistema di questo genere è detto **semicella** o **elettrodo** e la d.d.p. (differenza di potenziale) all'**interfaccia metallo-soluzione** viene detta semplicemente potenziale di elettrodo o potenziale di semicella.

# Semicella Elettrochimica

## ▪ Equazione di Nernst

- In elettrochimica, l'equazione di Nernst esprime il potenziale di riduzione (E) all'equilibrio, relativamente al potenziale di riduzione standard ( $E_0$ ), di un elettrodo o di un semielemento o di una coppia redox di una pila. In altre parole serve per calcolare il potenziale dell'elettrodo in condizioni diverse da quelle standard.



R è la costante universale dei gas, uguale a  $8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T è la temperatura assoluta in K

$a_{i,red}$  è l'attività chimica della specie i-esima **in forma ridotta**, ovvero a destra della freccia nella semi-reazione di riduzione

$a_{i,ox}$  è l'attività chimica della specie i-esima **in forma ossidata**, ovvero a sinistra della freccia nella semi-reazione di riduzione

$v_{red}$  e  $v_{ox}$  sono i loro coefficienti stechiometrici

n è il numero di elettroni trasferiti nella semireazione

F è la costante di Faraday, uguale a  $96485,309 \text{ C mol}^{-1}$ .

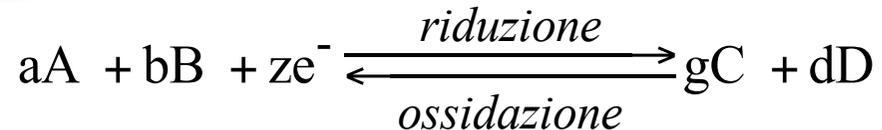
**Ossidazione:** descrive la perdita di elettroni da una molecola, atomo o ione e quindi aumenta il suo numero di ossidazione.

**Riduzione:** descrive l'acquisizione di elettroni da una molecola, atomo o ione e quindi diminuisce il suo numero di ossidazione.

← Redox

# Semicella Elettrochimica

Per una reazione di semicella del tipo

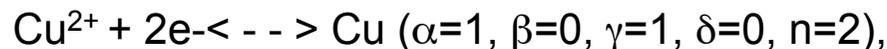


il potenziale è descritto dall'equazione di Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_A^\alpha a_B^\beta}{a_C^\gamma a_D^\delta} \right)$$

$E^0$  potenziale standard dell'elettrodo  
 $a$  attività.  
A 25°C, la quantità  $RT/F$  è pari a **0.0256 V**.

Per un elettrodo di rame immerso in una soluzione dei suoi ioni, si ha:



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( a_{\text{Cu}^{2+}} \right) \quad E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34V$$

NB: il rame in quanto solido puro viene considerato con attività unitaria

# Semicella Elettrochimica

- $E^0$ : Potenziale standard dell'elettrodo (potenziale standard di riduzione) è una grandezza di fondamentale importanza in elettrochimica. Rappresenta il potenziale assunto da un elettrodo in esame, in condizioni di temperatura e pressione standard (25 °C e 1 atm), con attività unitaria delle specie redox, riferito all'elettrodo standard a idrogeno.
  - Dai potenziali standard di riduzione (tabulati), tramite l'equazione di Nernst è possibile risalire al potenziale di cella all'equilibrio, da cui si ottiene il valore del potenziale di cella.

L'equazione di Nernst permette di risalire al potenziale di elettrodo **all'equilibrio** in condizioni non standard.

Per **equilibrio elettrochimico** si intende la condizione di equilibrio della reazione redox di partenza: **la corrente netta che attraversa l'elettrodo è nulla**

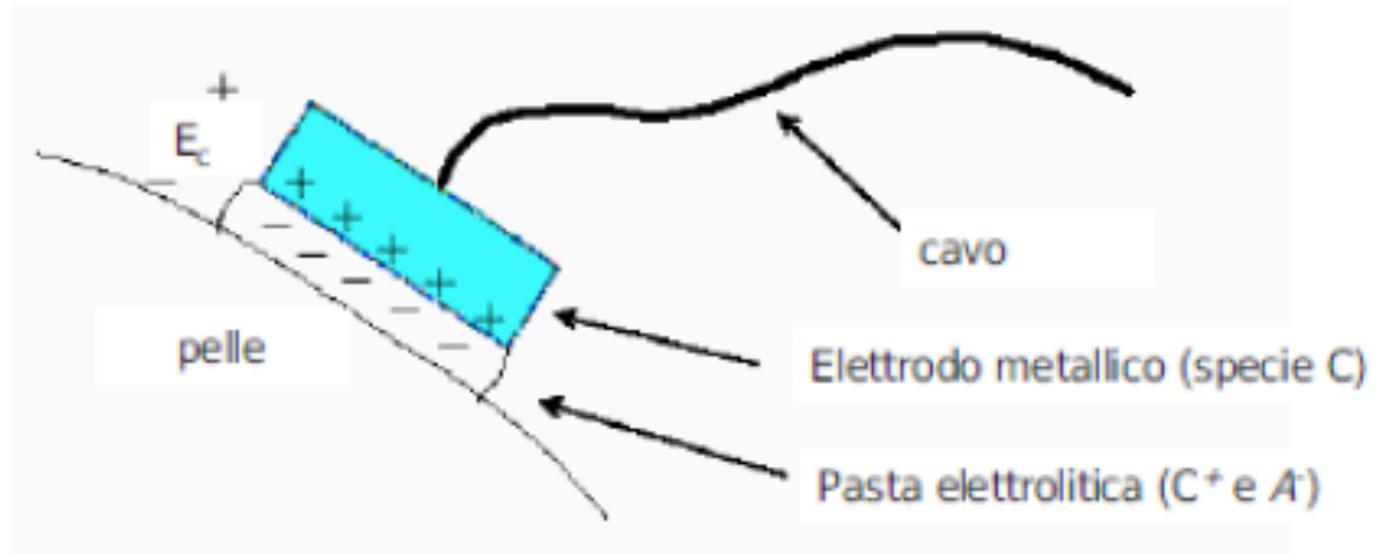
**Per misurare il potenziale di 1/2 cella: Non basta altro elettrodo! => altro doppio strato**

**Si usa un elettrodo di riferimento (di idrogeno) con potenziale nullo per convenzione**

**Potenziali standard sono tabulati relativamente all'elettrodo di riferimento**

# Bioelettrodi

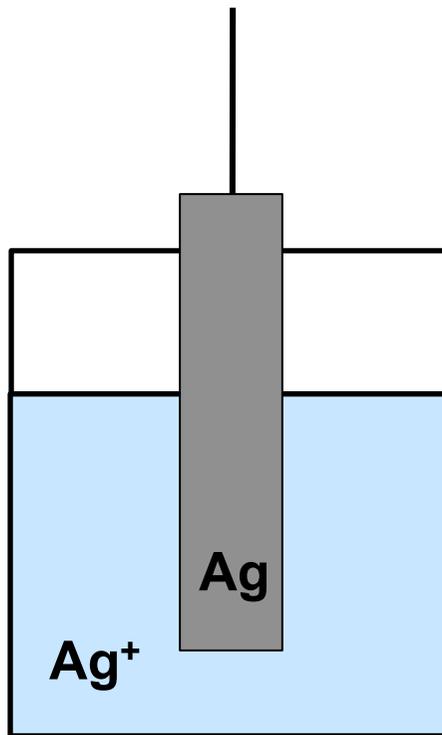
- Assimilabili in tutto e per tutto a semicelle elettrochimiche



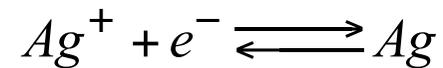
# Elettrodi

- Elettrodo di **prima specie**

- Metallo immerso in una soluzione di un suo sale (esempio elettrodo Ag/Ag<sup>+</sup>)



Reazione elettrodica di riduzione



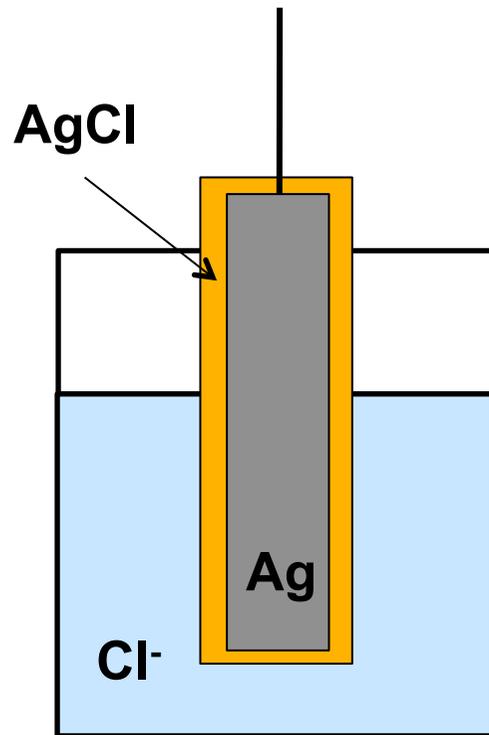
Potenziale a 25 °C

$$V = V_0 + 0.0256 \ln(a_{Ag^+}) \approx V_0 + 0.0256 \ln([Ag^+])$$

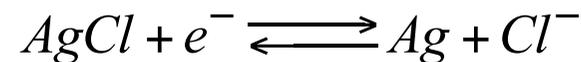
# Elettrodi

- Elettrodo di **seconda specie**

- Metallo ricoperto da un sale poco solubile del metallo, immerso in una soluzione che manda in soluzione anioni del sale (Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>)



Reazione elettrodica di riduzione



Potenziale a 25 °C

$$V = V_0 + 0.0256 \ln\left(\frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} a_{Cl^-}}\right) = V_0 - 0.0256 \ln(a_{Cl^-}) \approx \\ \approx V_0 - 0.0256 \ln([Cl^-])$$

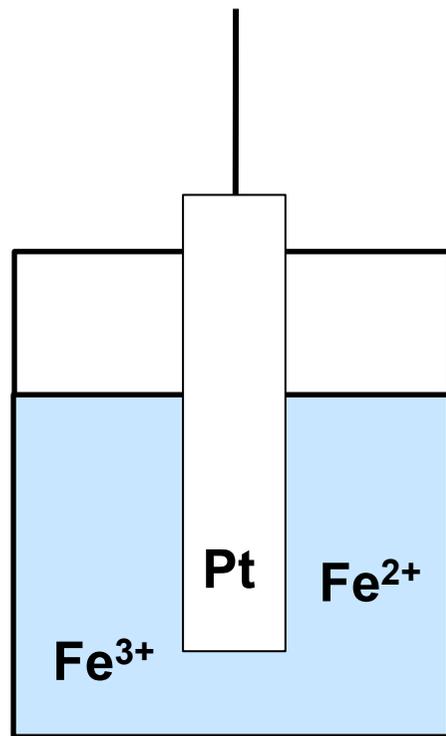
$$a_{AgCl} = 1 \quad \text{Solido cristallino}$$

$$a_{Ag} = 1 \quad \text{Metallo}$$

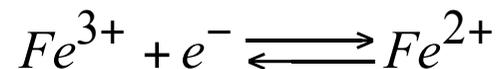
# Elettrodi

- Elettrodo di **terza specie**

- Metallo inerte (e.g. platino, oro) immerso in una soluzione contenente una specie chimica in due diversi stati di ossidazione (forma ossidata e ridotta) (Ag



Reazione elettrodica di riduzione



Potenziale a 25 °C

$$V = V_0 + 0.0256 \ln\left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right) \approx V_0 + 0.0256 \ln\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

# Elettrodo Ag/AgCl

Semicella a cloruro di argento è costituita da un elettrodo di seconda specie costituito da argento, ricoperto da cloruro di argento e immerso in una soluzione contenente Cl<sup>-</sup>.

E' composto da puro argento (oppure platino ricoperto di argento) con uno strato poroso di cloruro di argento sulla superficie. E' reversibile rispetto agli ioni cloro.

$$V = V_0 + 0.0256 \ln\left(\frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} a_{Cl^-}}\right) = V_0 - 0.0256 \ln(a_{Cl^-}) \approx$$

$$\approx V_0 - 0.0256 \ln([Cl^-])$$

Può essere usato come riferimento se è nota la concentrazione di Cl<sup>-</sup>. Altrimenti è utilizzato per la misura di attività concentrazione di ioni .

Ag/AgCl è il più riproducibile (assieme all'elettrodo a idrogeno), affidabile e conveniente elettrodo di riferimento.

Due di questi elettrodi, hanno potenziali che differiscono di meno di 50 μV, e questa differenza varia di meno di 10 μV dopo un lungo intervallo di tempo.

I microelettrodi per la misurazione intracellulare dell'attività dello ione cloro sono spesso costituiti da elettrodi Ag/AgCl.

Fonte di **avvelenamento** sono il **KBr** e la presenza di ossigeno in soluzioni acide. Nei tessuti biologici, certe reazioni possono consumare lo strato di cloruro di argento fino a rendere l'elettrodo inservibile.