

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE UM POTENCIOSTATO/
GALVANOSTATO PORTÁTIL E ELETRODOS
IMPRESSOS PARA DETERMINAÇÕES *IN SITU* EM
ANÁLISES EM FLUXO COM TRANSMISSÃO DE
DADOS EM TEMPO REAL**

Vagner Bezerra dos Santos

Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de
concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientador: Prof. Dr. Orlando Fatibello-Filho
Co-orientador: Dr. Newton S. de M. Curi**

Bolsista CAPES

**São Carlos - SP
2013**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S237dp

Santos, Vagner Bezerra dos.

Desenvolvimento de um potenciostato/galvanostato portátil e eletrodos impressos para determinações *in situ* em análises em fluxo com transmissão de dados em tempo real / Vagner Bezerra dos Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2013. 193 f.

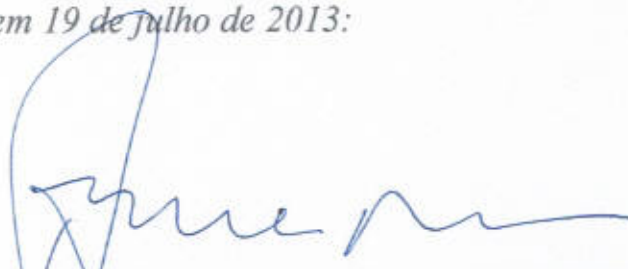
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Instrumentação. 2. Potenciostato. 3. Galvanostato. 4. Eletrodos impressos. 5. Análise em fluxo. 6. Determinações *in situ*. I. Título.


CDD: 543.07 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado


Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado do candidato Vagner Bezerra dos Santos, realizada em 19 de julho de 2013:



Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho



Prof. Dr. Mario Cesar Ugulino de Araujo



Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis



Prof. Dr. Claudimir Lucio do Lago



Prof. Dr. Fabio Rodrigo Piovezani Rocha

A Deus toda gloria primeiramente, pela força, saúde e companhia.

A seu Filho Jesus Cristo pelo amor e a paz nos

Momentos delicados e difíceis...

AGRADECIMENTOS

Mesmo que eu conquiste o mundo inteiro, guardo dentro de mim um grande tesouro, admiração, respeito e amor incondicional que vale mais do que qualquer prêmio que eu possa conquistar na vida: minha mãe, minha esposa e minhas irmãs. São as quatro mulheres que tenho, e que nada que eu venha a ter, ou possuir, jamais será mais valioso que vocês. Bem mãe, como eu te prometi, pode cantar o hino da vitória, pois minha vitória tem sabor de mel. A senhora é um anjo de Deus que ilumina minha vida, e pode ter certeza que minha força vem da senhora, te amo muito. Minha esposa, linda e maravilhosa, te conhecer desde a minha mocidade, foi um presente de Deus para mim, muito obrigado pela força admirável em suportar muitos momentos difíceis comigo, além de todo carinho, amizade e o amor que me entregastes sem ressalva, te amarei enquanto houver vida em mim. E para fechar com chave de ouro, as minhas irmãs lindíssimas, Val e Vivi, amo vocês mais que a mim mesmo, espero sempre estar perto de vocês, vocês são luz, força, esperança e alegria em minha vida. Titio e Evinha, um beijão do Tio, como muito amor e carinho. Ao meu Pai com muito respeito e consideração, pelo homem simples, honesto e trabalhador, um abraço enorme. Aos demais familiares que me ajudaram de todas as formas possíveis, muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Orlando Fatibello-Filho principalmente amizade, ensinamentos, e principalmente pela confiança a minha pessoa. Sou eternamente grato pela orientação e grande crescimento profissional adquirido ao longo desses seis anos. Obrigado pela possibilidade de trabalhar em seu grupo e co-orientar contigo alguns de seus pupilos, um grande abraço e obrigado por tudo. Agradeço também seu empenho neste trabalho, o qual confesso que foi muito trabalhoso mais recompensador. Essas são minhas sinceras gratidões, obrigado.

Ao amigo Dr. Newton Curi. Além da co-orientação neste trabalho, obrigado pela amizade e disponibilidade, até mesmo nos sábados, domingos e feriados. Este trabalho tem muita contribuição sua, pela qual sou imensamente grato.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Faria pela amizade, conselhos e discussões acadêmicas de sempre muito proveito. Obrigado pela parceria ao longo deste tempo e por sempre estar disposto a ajudar.

Sou muito grato à presença de todos os membros da banca examinadora, pois foram escolhidos por serem profissionais destacáveis, os quais eu

tenho muita admiração, além é claro, da amizade construída ao longo dos anos, muito obrigado.

Aos meus conterrâneos e amigos de todas as horas, Thiago Guerreiro, Osmundo Dantas e Amália Geiza, um grande abraço. Obrigado por todas as horas, estudando e trabalhando juntos. Vocês também contribuíram demais para este trabalho.

Ao Elson Luiz Fava, um dos melhores técnicos e aluno de IC que tive o prazer de trabalhar. Meu filho você vai longe, tenha fé em Deus, já vejo você muito longe na carreira, um grande abraço do ditador para você.

A todos os meus amigos do LABBES & LABBIE pela amizade adquirida nesses anos, descontrações e rizadas. Agradeço pelas contribuições de todos, não apenas neste, mais nos vários trabalhos publicados juntos. Muito obrigado a todos vocês.

A todos do Programa de Pós-graduação em Química da UFSCar, em especial a Cristina, a Luciana e a Ariane, Deus abençoe vocês ainda mais.

Aos meus colegas, amigos e os professores do LAQA pelos ensinamentos e conhecimentos iniciais em minha carreira, meu muito obrigado.

A CAPES pelas bolsas de estudos nos últimos seis anos, e a FAPESP por financiar o projeto 2010/11690-0, o qual representa essencialmente esta Tese de doutorado.

Agradeço também a todos os professores e técnicos (Ademir e o Edilson) pela ajuda, ensinamentos, trabalhos em conjunto e pela amizade construída no DQ-UFSCar ao longo desses anos.

Aos meus colegas e amigos da CEM (comunidade evangélica missionária), um grande abraço, obrigado pelas orações e ajudas, pois sei que Deus esteve no controle deste trabalho mediante vossas orações. Terei eternas saudades de vocês.

A todos os demais, mais não menos importantes, muitíssimo obrigado, pois, tenho certeza que se não fosse Deus e vocês comigo, este trabalho não teria a dimensão que alcançou. Verdadeiramente agradeço, pois sempre digo: *“ninguém faz algo bom e valioso sozinho”*. Que Deus nos abençoe muito mais. E lembrem-se que *“se fizermos algo de bom no dia, este certamente valeu a pena ser vivido”*. Amém!

Muito obrigado!!!

LISTA DAS PRINCIPAIS ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- ΔE_p** : Deslocamento do potencial de pico
 $\Delta E_{p1/2}$: Largura do potencial a meia altura de pico
 ΔE : Incremento de potencial
 ΔI : Variação de corrente
 ΔT : Variação de temperatura
 Δt : Variação de tempo
 a : Amplitude de pulso de potencial
AHs : Ácidos Húmicos
A_M : Agitador mecânico
AO : Amplificador operacional
ASV : *Anodic stripping voltammetry*
BDD : *Boron doped diamond*
BiF : *Bismuth film*
BiFE : *Bismuth film electrode*
CE : Counter electrode
CPU : *Central processing unit*
CRM : *Certified reference material*
CV : *Cyclic voltammetry*
DPASV : *Differential pulse anodic stripping voltammetry*
E_{dep} : Potencial de deposição
EFC : *Electrochemical flow cell*
EFC : TEC-Peltier – *Electrochemical flow cell - thermoelectric cell based Peltier*
E_r : Erro relativo
E_p : Potencial de pico
 f : Freqüência de aplicação de pulsos de potencial
FBA : *Flow-batch analysis*
FIA : *Flow injection analysis*
FL : Faixa linear
GPS : *Global Positioning System*
ICP – MS : *Inductively coupled plasma mass spectrometry*
ICP OES : *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
I_p : Corrente de pico
IP : *Internet protocol*
LD : Limite de detecção
LQ : Limite de quantificação
 μC : Microcontrolador
 μC – TEC-Peltier : *Microcontrolled-thermoelectric cell based Peltier*
MCFA : *Multicommutation in flow analysis*
MPA : *Multiple pulse amperometry*

μ P : Microbomba
NIST : *National institute of standard and technology*
NMEA : *National Marine Electronics Association*
PIC : *Peripheral Interface Controller*
P : Pulsos
P_d : Parâmetros de desempenho
Pseudo-RE : Pseudo-referência
PTA : Pré-tratamento anódico
PTC : Pré-tratamento catódico
r : Coeficiente de regressão linear
Rep : Repetibilidade
RSD : *Relative standard deviation*
S : Sensibilidade analítica
S_e : Sequência experimental
SIA : *Sequential injection analysis*
SPE : *Screen-printed electrode*
SPE-BDD-FBA : *Screen-printed electrode – Boron doped diamond- Flow-batch analysis*
SPE-BDD-MCFA : *Screen-printed electrode – Boron doped diamond- Multicommutation in flow analysis*
SPE-BiF-FBA : *Screen-printed electrode- Bismuth film- Multicommutation in flow analysis*
SWASV : *Square-wave anodic stripping voltammetry*
t : Tempo de duração do pulso
T : Período
TCP-IP : *Transmission Control Protocol - Internet Protocol*
TEC-Peltier : *Thermoelectric cell based Peltier*
T_{dep} : Tempo de deposição
v : Velocidade de varredura
V_s : Válvula solenoide
W : *Working electrode*

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1. Dimensões dos modelos de SPEs desenvolvidos.....	36
TABELA 4.2. Sequência experimental empregando μP e V_s em FBA	44
TABELA 4.3. Parâmetros das técnicas de DPASV e SWASV para a determinação de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}	49
TABELA 4.4. Principais resultados obtidos empregando SPE-BiF e SWASV com FBA para determinação individual e simultânea de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}	55
TABELA 4.5. Principais resultados obtidos para SPE-BIF-FBA com SWASV	58
TABELA 4.6. Resultados dos testes de adição e recuperação.....	64
TABELA 4.7. Resultados obtidos pela aplicação de ambos os métodos SPE-BiF-FBA com SWASV e ICP OES.....	65
TABELA 4.8. Principais resultados obtidos empregando SPE-BiF com deposição <i>in situ</i> e SWASV com FBA.....	70
TABELA 4.9. Resultados dos testes de adição e recuperação empregando SPE-BiF-FBA em modo <i>in situ</i> com SWASV	72
TABELA 4.10. Comparativo entre os resultados encontrados na literatura com alguns resultados obtidos empregando os métodos propostos	73
TABELA 5.1. Especificações geométricas dos SPEs-BDD.....	83
TABELA 5.2. Sequência experimental empregando μP e V_s em FBA.....	89
TABELA 5.3. Parâmetros das técnicas de DPASV e SWASV para a determinação de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}	94
TABELA 5.4. Principais resultados obtidos empregando SPE-BDD e DPASV com FBA para a determinação individual e simultânea de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}	98
TABELA 5.5. Principais resultados obtidos para SPE-BDD com SWASV.....	100
TABELA 5.6. Resultados dos testes de adição e recuperação para as amostras de águas empregando FBA com SPE-BDD e DPASV.	103
TABELA 5.7. Determinações de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em águas empregando os métodos SPE-BDD com DPASV e ICP OES.....	104
TABELA 5.8. Parâmetros de desempenho analítico das curvas analíticas construídas com SPE-BDD e MPA empregando o sistema MCFA.....	111
TABELA 5.9. Resultados da aplicação do método empregando SPE-BDD-MCFA com MPA na quantificação dos analitos nas amostras.....	112

TABELA 5.10. Determinação das concentrações de Zn^{2+} e Pb^{2+} nas amostras fortificadas empregando-se SPE-BDD-MCFA com detecção por MPA.....	115
TABELA 5.11. Determinações dos teores dos íons Zn^{2+} e Cd^{2+} nas amostras analisadas empregando o método desenvolvido.....	117
TABELA 5.12. Determinações de Pb^{2+} e Cd^{2+} nas amostras por MPA.....	118
TABELA 5.13. Determinação das concentrações dos íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} nas amostras empregando o método desenvolvido com detecção por MPA	120
TABELA 5.14. Resumo dos principais parâmetros analíticos obtidos empregando-se SPE-BDD com detecção com MPA.....	121
TABELA 6.1. Características e especificações técnicas do PG004	170
TABELA 6.2. Comparativo entre o PG004 e instrumentos comerciais	171
TABELA 6.3. Principais resultados obtidos empregando SPE-BDD com SWASV com FBA e o PG004 desenvolvido	173
TABELA 6.4. Determinação <i>in situ</i> de íons Pb^{2+} e Cd^{2+} em modo individual empregando o método de adição e recuperação nas amostras de água	176
TABELA 6.5. Determinação <i>in situ</i> de íons Pb^{2+} e Cd^{2+} em modo simultâneo empregando o método de adição e recuperação.	176

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1. Ilustrações representativas da TEC-Peltier	15
FIGURA 3.2. Sistema térmico pseudo-isolado	16
FIGURA 3.3. Circuito eletrônico completo da placa microcontrolada	19
FIGURA 3.4. Sistema de controle termostático	21
FIGURA 3.5. Avaliação de diferentes modelos de TEC-Peltier.....	23
FIGURA 3.6. Calibração do sensor de temperatura LM35	24
FIGURA 3.7. Curvas de aquecimento e resfriamento	25
FIGURA 4.1. Etapas desenvolvidas para a confecção de n eletrodos impressos	35
FIGURA 4.2. Alguns SPE _s – Cu recém-desenvolvidos sem acabamento	36
FIGURA 4.3. Fotografias da EFC com TEC-Peltier (EFC-TEC-Peltier) desenvolvida para uso com SPE	37
FIGURA 4.4. Detalhes da barra magnética dentro da EFC.....	38
FIGURA 4.5. Circuito eletrônico da interface e placa desenvolvida	39
FIGURA 4.6. Configuração FBA desenvolvida	41
FIGURA 4.7. Voltamograma cíclico da solução de eletrodeposição de Bi (III)	47
FIGURA 4.8. Voltamogramas cíclicos de diferentes eletrólitos suporte utilizados com SPE-BiF	48
FIGURA 4.9. Comparação entre os voltamogramas de DPASV e SWASV para a determinação simultânea de Pb ²⁺ e Cd ²⁺	50
FIGURA 4.10. Avaliação do efeito da temperatura sobre as determinações voltamétricas por SWASV utilizando-se SPE-BiF.....	51
FIGURA 4.11. Voltamogramas de redissolução anódica para as determinações individuais de Zn ²⁺ , Cd ²⁺ e Pb ²⁺	53
FIGURA 4.12. Curvas analíticas simultâneas empregando SWASV e SPE-BIF	57
FIGURA 4.13. Resultados da aplicação de SWASV com SPE-BiF eletroquimicamente depositado de modo <i>in situ</i> utilizando FBA.....	67
FIGURA 4.14. Avaliação do efeito da temperatura sobre as determinações voltamétricas por SWASV utilizando-se SPE-BiF <i>in situ</i>	68
FIGURA 4.15. Voltamogramas de redissolução anódica para as determinações individuais de Zn ²⁺ , Cd ²⁺ e Pb ²⁺	69

FIGURA 5.1. Desenho ilustrativo das etapas desenvolvidas para a confecção de <i>n</i> SPEs-BDD	83
FIGURA 5.2. Fotografia de dois eletrodos de BDD de diferentes áreas e de um eletrodo de BDD acoplado a uma haste de cobre (eletrodo convencional)	83
FIGURA 5.3. Novo modelo da EFC termostatizada desenvolvida (EFC2)	85
FIGURA 5.4. Novo modelo da EFC desenvolvida com vista frontal superior e interior da EFC2	86
FIGURA 5.5. Configuração FBA desenvolvida utilizando SPE-BDD.	87
FIGURA 5.6. Voltamogramas cíclicos dos SPE-BDD sem pré-tratamento e com PTA e PTC	92
FIGURA 5.7. CVs de diferentes eletrólitos suporte utilizados com SPE-BDD.	93
FIGURA 5.8. Comparação entre os voltamogramas de DPASV e SWASV para a determinação de Pb ²⁺	95
FIGURA 5.9. Avaliação do efeito da temperatura sobre as determinações voltamétricas por DPASV utilizando-se SPE-BDD	96
FIGURA 5.10. Voltamogramas obtidos de DPASV para as determinações individuais de Zn ²⁺ , Cd ²⁺ e Pb ²⁺	97
FIGURA 5.11. Curvas analíticas simultâneas empregando-se DPASV	99
FIGURA 5.12. Estudos hidrodinâmicos para avaliação do potencial de redução	105
FIGURA 5.13. Estudos hidrodinâmicos para avaliação do tempo de aplicação dos pulsos de potenciais.....	106
FIGURA 5.14. Influência da vazão da solução transportadora.....	107
FIGURA 5.15. Estudos do volume das alíquotas das amostras injetadas na EFC2 em função do número de pulsos aplicados	108
FIGURA 5.16. Ensaio de variação de temperatura sob a resposta analítica empregando MPA	109
FIGURA 5.17. Curvas analíticas construídas e determinações de amostras empregando MCFA e MPA	110
FIGURA 5.18. Amperogramas referentes à determinação simultânea de Zn ²⁺ , Cd ²⁺ e Pb ²⁺	113
FIGURA 5.19. Curvas analíticas simultâneas dos íons Zn ²⁺ e Pb ²⁺ por SPE-BDD-MPA empregadas nas determinações de seis amostras de águas	115
FIGURA 5.20. Curvas analíticas simultâneas para a determinação de Cd ²⁺ e Zn ²⁺ por SPE-BDD MPA nas amostras de águas	116

FIGURA 5.21. Curvas analíticas simultâneas para as determinações dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} por SPE-BDD MPA nas amostras de águas fortificadas	118
FIGURA 5.22. Curvas analíticas para a determinação simultânea de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} nas amostras de águas por SPE-BDD MPA	119
FIGURA 6.1. Circuito eletrônico básico de um potenciostato e de um galvanostato básico	126
FIGURA 6.2. Formas de excitação normalmente empregadas por um potenciostato. Cronoamperometria, voltametria cíclica e voltametria de pulso normal	127
FIGURA 6.3. Formas de excitação aplicadas por um potenciostato para as técnicas de DPV e SWV	129
FIGURA 6.4. Diagrama de blocos do equipamento desenvolvido	136
FIGURA 6.5. Fotografia da CPU microprocessada	132
FIGURA 6.6. Fotografia da interface USB-6211 da NI [®] utilizada no PG004.....	137
FIGURA 6.7. Diagrama funcional do potenciostato	139
FIGURA 6.8. Periféricos acoplados a CPU	142
FIGURA 6.9. Circuito eletrônico e <i>layout</i> do circuito da <i>Dummy cell</i>	143
FIGURA 6.10. Circuito eletrônico do potenciostato	144
FIGURA 6.11. Circuito eletrônico do galvanostato com <i>booster</i> de corrente	145
FIGURA 6.12. Fotografias da placa eletrônica do potenciostato/galvanostato	146
FIGURA 6.13. Gráficos da calibração do potenciostato/galvanostato	147
FIGURA 6.14. Instalação das placas de captação de energia solar para recarga de baterias chumbo-ácida utilizadas no PG004	148
FIGURA 6.15. EFC3 desenvolvida para os SPEs comerciais	149
FIGURA 6.16. Figura descritiva do PG004	150
FIGURA 6.17. Fotografia do PG004 desenvolvido	151
FIGURA 6.18. Desenho do painel frontal do PG004	152
FIGURA 6.19. Fotografia dos potenciostatos/galvanostatos PAR 173A e 273A... ..	154
FIGURA 6.20. Tela de seleção da técnica para SWV	155
FIGURA 6.21. Tela de programação do usuário na técnica de LV	156
FIGURA 6.22. Técnicas desenvolvidas no ambiente Labview [®] 2010.....	157
FIGURA 6.23. Testes realizados utilizando o modelo PAR 173A e o osciloscópio digital com o <i>software</i> desenvolvido	158

FIGURA 6.24. Técnicas desenvolvidas no ambiente Labview [®] utilizando o PG004.....	160
FIGURA 6.25. Fotografias dos testes realizados utilizando o PG004 com o <i>software</i> desenvolvido	161
FIGURA 6.26. Curvas cronopotenciométricas aplicadas nos pré-tratamentos anódicos e catódicos dos SPEs-BDD empregando o PG004.....	162
FIGURA 6.27. Voltamogramas de pulso diferencial e onda quadrada obtidos empregando o instrumento PG004.	162
FIGURA 6.28. Determinações voltamétricas realizadas empregando-se o PG004 e o PG581.....	163
FIGURA 6.29. Voltamogramas obtidos empregando SWASV com SPE-BDD	164
FIGURA 6.30. Protocolo de comunicação via <i>internet</i> , utilizando rede Wi-Fi [®] empregando o sistema servidor/cliente	165
FIGURA 6.31. Programa desenvolvido para envio de um arquivo via <i>email</i> previamente cadastrado utilizando GPRS com <i>modem</i> 3G	166
FIGURA 6.32. Recepção dos dados obtidos via GPS.....	167
FIGURA 6.33. Comunicação Bluetooth [®] entre dispositivos PG004 e o <i>smartphone</i> com transmissão de dados de DPV em arquivos txt (ASCII).....	169
FIGURA 6.34. Voltamogramas obtidos empregando SWASV com SPE-BDD para a determinação de Pb ²⁺ e Cd ²⁺ individual ou simultânea	172
FIGURA 6.35. Análises em campo empregando o PG004.....	175

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE UM POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO PORTÁTIL E ELETRODOS IMPRESSOS PARA DETERMINAÇÕES *IN SITU* EM ANÁLISES EM FLUXO COM TRANSMISSÃO DE DADOS EM TEMPO REAL. O objetivo central deste trabalho foi desenvolver um potenciostato/galvanostato (PG004) para aplicação na determinação de íons metálicos eletroativos em amostras de águas naturais de modo automatizado. Foram também desenvolvidos uma célula eletroquímica termostaticada a seco e sistemas em fluxo com multicomutação baseado no emprego de microbombas, válvulas solenoide e eletrodos impressos para determinações eletroquímicas com detecção com parada de fluxo ou com detecção com fluxo contínuo. Os eletrodos foram de dois tipos: i) eletrodos impressos de filme de bismuto (SPE-BiF) depositados eletroquimicamente em modo *online* e *in situ* ou *ex situ*; ii) diamante dopado com boro acoplado a eletrodo impresso (SPE-BDD). Estes aparatos e eletrodos foram otimizados e seus desempenhos foram avaliados primeiramente empregando-se potenciostatos/galvanostatos comerciais. Para isso, determinações em modo individual ou simultâneo dos íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foram realizadas empregando-se a técnica de parada de fluxo e detecção por voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV) empregando SPE-BiF e por pulso diferencial (DPASV) empregando SPE-BDD. Limites de detecção (LDs) de $1,60 \mu g L^{-1}$, $0,30 \mu g L^{-1}$ e $0,09 \mu g L^{-1}$ foram obtidos para a determinação simultânea dos íons de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente, empregando-se SPE-BiF *ex situ* com SWASV. No caso de SPE-BDD-DPASV, foram obtidos LDs de $2,50 \mu g L^{-1}$, $0,38 \mu g L^{-1}$ e $0,10 \mu g mL^{-1}$, respectivamente para a determinação supramencionada. Determinações dos analitos, separados ou simultaneamente, também foram realizadas com SPE-BDD empregando amperometria de múltiplos pulsos (MPA); os LDs obtidos foram $150 \mu g L^{-1}$, $87,0 \mu g L^{-1}$ e $13,0 \mu g L^{-1}$ respectivamente, com uma frequência de amostragem de 54 determinações por hora. Em paralelo às determinações eletroanalíticas supracitadas, desenvolveu-se o PG004 na seguinte sequência: i) desenvolvimento do circuito eletrônico; ii) calibrações PG004; iii) montagem do PG004 com o módulo em fluxo acoplado; iv) acoplamento dos periféricos de transmissão de dados sem fio (*wireless*) para comunicação Bluetooth[®], Wi-Fi[®] e 3G, e receptor GPS à CPU do PG004; v) montagem da unidade de alimentação a base de baterias de 12 V e

placas de captação de energia solar. Em seguida, o PG004 foi empregado na determinação dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} com SPE-BDD e SWASV em laboratório com simulação das condições em campo. Posteriormente, o PG004 foi conduzido a campo para as determinações *in situ* dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} . Resultados satisfatórios foram obtidos, tais como: i) determinações individuais e simultâneas dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} com percentual de recuperação entre 93,3 a 109 %; ii) voltamogramas não ruidosos com boa resolução; iii) recepção das coordenadas geográficas com o GPS e envio de dados experimentais via tecnologia de telefonia móvel (GPRS); iv) autonomia maior de energia com uso das placas de captação de energia solar; v) sistema automatizado de captação, filtração e controle termostático da temperatura para análises *in situ*; vi) SPE-BiF ou SPE-BDD reaproveitados e/ou reutilizados ao fim das análises e vii) baixa geração de resíduo por determinação (700 μL).

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A PORTABLE POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT AND SCREEN-PRINTED ELECTRODES FOR *IN SITU* DETERMINATIONS IN FLOW ANALYSIS WITH DATA TRANSMISSION IN REAL TIME. The main purpose of this work was to develop a potentiostat/galvanostat (PG004) to perform the electroactive metallic ions determination in water samples automatically. A dry thermostated electrochemical cell and a flow system with multicommutation were developed based on the use of the solenoid micropumps and valves with screen-printed electrodes (SPE) for the electrochemical measurements with detection employing stopped flow or continuous flow techniques. Two types of the SPE were developed: i) the SPE based on bismuth film (SPE-BiF) electrochemically deposited for on-line and *in situ* or *ex situ* modes, and ii) the boron doped diamond coupled to the SPE (SPE-BDD). These devices, and the electrodes were optimized and their performances were evaluated firstly by employing commercially available potentiostat/galvanostat. Thus, individual or simultaneous determination of Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} ions were carried out using the stopped flow technique and detection employing square-wave anodic stripping voltammetry (SWASV) to the SPE-BiF, and differential pulse (DPASV) for the SPE-BDD. Limits of detection (LDs) of $1.60 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.30 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.09 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectively were obtained for the simultaneous determination of Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} ions by using the SPE BiF *ex-situ* with SWASV. For the BDD-SPE-DPASV, LDs of $2.50 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.38 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.10 \mu\text{g L}^{-1}$ were obtained, respectively, for the determination mentioned previously. Determination of analytes individually or simultaneously were also carried out with SPE-BDD employing multiple pulse amperometry (MPA), and LDs of $150 \mu\text{g L}^{-1}$, $87.0 \mu\text{g L}^{-1}$ and $13.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ were obtained respectively for simultaneous determination of Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} ions with a sampling rate of 54 determinations per hour. In parallel with the electroanalyticals determinations, the PG004 was developed according to the following sequence. i) development of the electronic circuits; ii) calibrations of the PG004; iii) assembly of the PG004 with the flow module coupled to it; iv) coupling of the peripheral devices to the CPU of the PG004 for the wireless transmission of the data with Bluetooth[®], Wi-Fi[®] and 3G protocol, and a GPS receiver), and v) connections of the power unit (12 V batteries) and solar board. Then, the PG004 was employed to determine Cd^{2+} and Pb^{2+} ions with SPE-BDD and SWASV in laboratory to simulate *in situ* conditions. Then, the PG004 was placed to the field for *in situ*

determinations of Cd^{2+} and Pb^{2+} ions with good results: i) individual and simultaneous determinations of the Cd^{2+} and Pb^{2+} ions with recoveries ranged from 93.3 to 109%; ii) voltammograms with no noises and with good resolutions; iii) reception of the geographical coordinates using the GPS receiver and sending experimental data via mobile technology (GPRS); iv) great autonomy of energy due to the solar board; v) automated capture, filtration and thermostatic temperature control for *in situ* analysis; vi) SPE-BDD and SPE-BiF reusable at the end of the analysis and vii) low waste generation per determination (700 μL).

SUMÁRIO

PREFÁCIO	01
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	03
1.1- INTRODUÇÃO GERAL	04
1.2- Microprocessadores e microcontroladores em instrumentação analítica.....	06
1.3- Eletros impressos e células eletroquímicas em fluxo	06
1.4- REFERÊNCIAS	07
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	10
2.1- Objetivos gerais	11
2.2- Objetivos específicos	11
CAPÍTULO 3. DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE CONTROLE TERMOSTATIZADO	12
3.1- INTRODUÇÃO.....	13
3.1.1- Aspectos Gerais	13
3.1.2- Efeito Peltier.....	13
3.1.2.1- Aplicações de células termoelétricas tipo Peltier	13
3.2- OBJETIVOS	14
3.3- MATERIAL E MÉTODOS	14
3.3.1- Materiais, aparatos e instrumentação	14
3.3.2- Construção de um sistema térmico pseudo-isolado	15
3.3.3- Avaliação do desempenho da TEC-Peltier.....	17
3.3.4- Elaboração do circuito eletrônico da placa microcontroladora.....	17
3.3.5- Dispositivo de controle termostático baseado em microcontrolador	20
3.3.6- A calibração do sensor de temperatura com um termopar	22
3.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
3.4.1- Avaliação de diferentes modelos de células Peltier.....	22
3.4.2- Calibração do sensor de temperatura LM35	24
3.4.3- Avaliação das curvas de aquecimento e resfriamento.....	24
3.5- CONCLUSÕES.....	26
3.6-REFERÊNCIAS	27
CAPÍTULO 4. FILME DE BISMUTO ELETRODEPOSITADO DE MODO <i>IN SITU</i> E <i>EX SITU</i> COM ANÁLISE EM FLUXO	29

4.1- INTRODUÇÃO.....	30
4.1.1- Eletrodos de mercúrio e filme de bismuto	30
4.1.2- Eletrodos impressos baseados em filme de bismuto e análise em fluxo	30
4.1.3- SPE-BiF, EFC e análises <i>in situ</i>	32
4.2- OBJETIVOS	32
4.3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
4.3.1- Reagentes e amostras	32
4.3.2- Instrumentação, aparatos e materiais utilizados.....	34
4.3.3- Produção de SPE	35
4.3.4- Célula eletroquímica em fluxo (EFC) termostatizada.....	36
4.3.5- Interface de controle das microbombas e testes de desempenho	39
4.3.6- EFC termostatizada e procedimentos em fluxo	40
4.3.7- Avaliação da eletrodeposição de BiF em SPE de modo <i>ex situ</i>	42
4.3.8- Efeito do eletrólito suporte.....	42
4.3.9- Avaliação dos parâmetros de DPASV e SWASV	42
4.3.10- Simulação da variação da temperatura sob SWASV com SPE-BIF	42
4.3.11- Sequência de operação do sistema FBA para SPE-BIF <i>ex situ</i>	43
4.3.12- Emprego das técnicas de ICP OES e ICP-MS	45
4.3.13- Avaliação de eventos interferentes, estudos de adição e recuperação e quantificação dos analitos nas amostras de água	46
4.3.14- Eletrodeposição de BiF em substrato de cobre de modo <i>in situ</i>	46
4.4- RESULTADO E DISCUSSÃO	46
4.4.1-Testes de calibração das microbombas do sistema FBA empregado	46
4.4.2- Eletrodeposição de BiF em SPE de modo <i>ex situ</i>	47
4.4.3- Resultados do estudo do eletrólito suporte	47
4.4.4- Otimização dos parâmetros de DPASV e SWASV	48
4.4.5- Avaliação da variação da temperatura sob SWASV com SPE-BiF	50
4.4.6- Comportamento eletroquímico do SPE-BiF <i>ex situ</i>	51
4.4.7- SPE-BiF-FBA para a construção de curvas analíticas simultâneas.....	56
4.4.8- Estudo de potenciais interferências em SPE-BiF com SWASV	59
4.4.9- Métodos ICP OES e ICP-MS para avaliação prévia das amostras.....	61
4.4.10- Método de adição e recuperação empregando adição simultânea.....	63
4.4.11- Detecção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} empregando SPE-BiF-FBA	64
4.4.12- Eletrodeposição de filmes de bismuto de modo <i>in situ</i>	66

4.4.12.1- Estudo da concentração da solução de deposição.....	66
4.4.12.2- Variação da temperatura e SPE-BiF <i>in situ</i>	68
4.4.12.3- SPE-BiF-FBA <i>in situ</i> para a construção de curvas analíticas	68
4.4.12.4- Adição e recuperação empregando SPE-BiF em modo <i>in situ</i>	71
4.5- CONCLUSÕES.....	73
4.6- REFERÊNCIAS	74
CAPÍTULO 5. MÉTODOS EM FLUXO EMPREGANDO DIAMANTE DOPADO COM BORO COMO ELETRODO DE TRABALHO	77
5.1- INTRODUÇÃO	78
5.1.1- Diamante dopado com boro	78
5.1.2- Diamante dopado com boro e aplicações eletroanalíticas	78
5.1.3- Diamante dopado com boro acoplado a EFC com detecção amperométrica pulsada	80
5.2- OBJETIVOS	81
5.3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	81
5.3.1- Soluções e amostras	81
5.3.2- Instrumentação, aparatos e programas utilizados	82
5.3.3- SPE com diamante dopado com boro acoplado (SPE-BDD)	82
5.3.4- EFC termostatzada com SPE-BDD acoplado	84
5.3.5- Configuração em fluxo empregando FBA para os SPEs-BDD	86
5.3.6- Pré-tratamento e comportamentos eletroquímicos dos SPEs-BDD	88
5.3.7- Efeito do eletrólito suporte.....	88
5.3.8- Avaliação dos parâmetros de DPASV, SWASV e MPA	88
5.3.9- Simulação da variação da temperatura empregando DPASV e MPA.....	88
5.3.10- Sequência de operação do sistema FBA	88
5.3.11- Emprego das técnicas de ICP OES, ICP-MS, DPASV e MPA.....	90
5.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
5.4.1- Pré-tratamento dos SPEs-BDD e comportamento eletroquímico	90
5.4.2- Resultados do estudo do eletrólito suporte para SPE-BDD.....	92
5.4.3- Otimização dos parâmetros de DPASV e SWASV	94
5.4.4- Avaliação da variação da temperatura sob SWASV com SPE-BiF	95
5.4.5- Determinações de Zn ²⁺ , Cd ²⁺ e Pb ²⁺ por DPASV com SPE-BDD	96
5.4.6- Curvas analíticas simultâneas empregando-se SPE-BDD com FBA.....	99
5.4.7- Potenciais interferências em SPE-BDD com DPASV	101

5.4.8- Métodos ICP OES e ICP-MS para avaliação prévia das amostras	101
5.4.9- Método de adição e recuperação empregando SPE-BDD e DPASV	102
5.4.10- Quantificação dos analitos por SPE-BDD com DPASV	103
5.5- RESULTADOS EMPREGANDO SPE-BDD-MCFA COM MPA	104
5.5.1- Resultado da otimização dos parâmetros da técnica de MPA	105
5.5.2- Resultado da otimização dos parâmetros em fluxo	107
5.5.3- Efeito da temperatura sobre a determinação de Cd ²⁺ por MPA	108
5.5.4- Determinação individuais de Zn ²⁺ , Cd ²⁺ e Pb ²⁺ por MPA	109
5.5.5- MPA para determinação simultânea de Zn ²⁺ , Cd ²⁺ e Pb ²⁺	112
5.6- CONCLUSÕES.....	122
5.7- REFERÊNCIAS	122
CAPÍTULO 6. POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO E APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO <i>IN SITU</i> DE METAIS.....	125
6.1- INTRODUÇÃO	122
6.1.1- Potenciostato/galvanostato: estado da arte	126
6.1.2- Breve revisão sobre potenciostatos portáteis para fins analíticos	130
6.2- OBJETIVOS	132
6.3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	133
6.3.1- Soluções e amostras.....	133
6.3.2- Instrumentação, aparatos e programas utilizados	133
6.3.3- Diagrama do bloco funcional do potenciostato/galvanostato (PG004)	134
6.3.4- Escolha entre microprocessadores embarcados ou microcontroladores como CPU para o PG004	135
6.3.5- Interface entre a CPU e o potenciostato/galvanostato.....	136
6.3.6- Desenvolvimento dos sensores e da célula eletroquímica	137
6.3.7- Desenvolvimento de softwares dedicados para o PG004	137
6.3.8- Diagrama funcional do circuito eletrônico do potenciostato	138
6.3.9- Calibração, testes de exatidão e precisão do PG004	140
6.3.10- Módulo de comunicação e transmissão de dados.....	140
6.3.11- Procedimento de análise utilizando o PG004	142
6.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	143
6.4.1- Desenvolvimento da célula de referência	143
6.4.2- Elaboração das placas de circuito impresso do PG004	143
6.4.3- Calibração dos circuitos eletrônicos do PG004	146

6.4.4- Placa para captação de energia solar como alternativa de energia.	147
6.4.5- Módulo de análise em fluxo.....	148
6.4.5.1-Interface de controle das microbombas e testes de desempenho	148
6.4.5.2- Terceiro modelo da EFC termostatizada desenvolvida	148
6.4.6- Potenciostato/ galvanostato PG004	149
6.4.7- Testes de desempenho do software e do PG004 desenvolvido	154
6.4.8- Comparação dos instrumentos PG004 e o PG581 da Uniscan®	163
6.4.9- Testes de Comunicação e transmissão de dados do PG004	165
6.4.10- Determinações em modo individual e simultâneo de Cd ²⁺ e/ou Pb ²⁺ empregando SPE-BDD com o PG004 desenvolvido	171
6.4.11- Análises in situ de íons metálicos eletroativos empregando o PG004.....	173
6.5- CONCLUSÕES.....	177
6.6- REFERÊNCIAS	177
CAPÍTULO 7- CONCLUSÕES FINAIS.....	180
7.1- CONCLUSÕES.....	181
APÊNDICES	182

PREFÁCIO

Estrutura geral da tese de doutorado

A presente tese de doutorado foi dividida em capítulos, onde em cada um deles, experimentos, aparatos, dispositivos foram desenvolvidos e/ou utilizados com o objetivo de realizar a determinação *in situ* de cátions eletroativos de metais em amostras de águas naturais. Para isso, os estudos se estendem desde a captação ou amostragem com filtração de alíquotas de águas para dentro de uma célula eletroquímica empregando procedimentos em fluxo, adequação da temperatura de análise, até o desenvolvimento de procedimentos analíticos de quantificação e transmissão de dados via *wireless* (sem fio). Sensores eletroquímicos, células eletroquímicas termostatizadas em fluxo, um potenciostato/galvanostato portátil, transmissão de dados *wireless* e recepção de dados via GPS também foram desenvolvidos para esta finalidade. Assim, dentro de cada capítulo, revisões bibliográficas e alguns conceitos e princípios fundamentais para o desenvolvimento do trabalho foram abordados, sendo apresentados e discutidos os resultados mais relevantes. Os principais tópicos desta tese são descritos abaixo.

1) Células eletroquímicas em fluxo (EFC) termostatizadas

No capítulo 3 foi descrito o desenvolvimento e aplicação de um dispositivo microcontrolador para o controle termostático de uma célula eletroquímica em fluxo (EFC). A partir desta primeira EFC, diferentes modelos foram confeccionados para melhor adequação aos eletrodos impressos (SPE) desenvolvidos, acoplamento de SPEs comerciais ou para otimizações dos procedimentos em fluxo realizados. As EFCs foram desenvolvidas também para permitir procedimentos em fluxo com detecção em *stopped flow* (parada de fluxo) ou com detecção em fluxo contínuo.

2) Desenvolvimento de SPEs reaproveitáveis como sensores eletroquímicos

Nos capítulos 4 e 5 foram apresentados o desenvolvimento, otimização, e aplicação de SPEs baseados em filme de bismuto (SPE-BiF) e SPEs com diamante dopado com boro (SPE-BDD) acoplado, utilizados como sensores eletroquímicos. Estes eletrodos foram confeccionados empregando a tecnologia *screen-printed* ou *silk-screen*. Estes foram utilizados na determinação de cátions eletroativos por voltametria de redissolução anódica (ASV) utilizando potenciostatos/galvanostatos comerciais. Além disso, o SPE-BDD foi empregado com detecção em fluxo contínuo utilizando amperometria de múltiplos pulsos (MPA) com o objetivo de obter maiores frequências de amostragem que as determinações empregando-se detecção com parada de fluxo, como em ASV.

3) Desenvolvimento do potenciostato/galvanostato PG004

Todos os aparatos, dispositivos e procedimentos foram desenvolvidos nos capítulos 3, 4 e 5 com a finalidade de serem utilizados no potenciostato/galvanostato PG004 detalhadamente apresentado no capítulo 6. Além de realizar as funções básicas como controle de potencial (potenciostato) e corrente elétrica (galvanostato), por meio do emprego de técnicas voltamétricas, amperométricas e potenciométricas, o instrumento realiza o controle termostático da temperatura das amostras contidas na EFC e executa procedimentos em fluxo para uma total automação do procedimento analítico. Além disso, periféricos para transmissão de dados via *wireless com* Wi-Fi[®], Bluetooth[®], GPRS e receptor de dados de GPS também foram comercialmente adquiridos e acoplados à CPU do PG004. Para esta finalidade, *softwares* em linguagem Labview[®] e linguagem C foram também desenvolvidos. O instrumento foi devidamente calibrado e seu desempenho foi comparado com aqueles obtidos empregando-se instrumentos comerciais portáteis ou de bancada, antes de ser deslocado para executar determinações *in situ* de cátions eletroativos em amostras de águas naturais superficiais. Para este tipo de determinação, placas de captação de energia solar também foram utilizadas como modo de fornecimento de energia limpa e renovável, alternativa as baterias utilizadas.

Capítulo 1:

Introdução

1.1-INTRODUÇÃO GERAL

A água potável é um recurso natural de suma importância em diversos setores econômicos como industrial e agropecuário e, também, para toda a população mundial, a qual está em constante crescimento. O crescimento desordenado da população aliado as práticas inconsequentes de muitas indústrias tem levado à contaminação do ar, dos solos, águas, sobretudo água potável, sendo um problema de ordem mundial [1-3]. Íons metálicos e compostos orgânicos são lançados nas águas, poluindo até mesmo as nascentes dos rios e lagos [4-5]. De fato, na literatura muitos casos de contaminação de diferentes ecossistemas com elevadas concentrações de metais ao longo de toda a cadeia alimentar têm sido relatados [6-10], principalmente em países onde o desenvolvimento econômico não caminha juntamente com o desenvolvimento social [4, 11-15].

Metais como Pb e Cd são reconhecidamente metais tóxicos, potencialmente poluentes e cancerígenos. Estes são bioacumulativos, sendo propagados ao longo da cadeia alimentar devido à baixa eliminação pelos organismos vivos, que não têm mecanismos para metabolizar ou excretar eficientemente estes metais [11-16]. Ambos penetram no sistema sanguíneo e são facilmente absorvidos pelos rins, fígado e ossos [17-19]. Zn apresenta uma maior tolerância, haja vista que é considerado um micronutriente fundamental ao organismo, o qual é constituinte em alguns tipos de proteínas, ou participa de mecanismos intercelulares importantes, como na homeostase. Contudo, elevadas concentrações ou exposição deste podem causar sérios problemas respiratórios, morte de células neurais, e alguns estudos têm revelado sua correlação com aumento da probabilidade de câncer na próstata [20,21]. Diversas agências governamentais regulam e fiscalizam os níveis de metais para o estabelecimento dos padrões de qualidade de água, como nos Estados Unidos [18-21] e na Austrália [22].

No Brasil, o CONAMA [23], por meio da instrução normativa N° 357 de 2005, estabelece os teores máximos de alguns compostos orgânicos e inorgânicos que podem estar presentes na água doce destinada ao consumo humano. Na classe 1 (água doce que passa apenas por uma desinfecção antes de ser distribuída ao consumo humano), a água deve ter as concentrações

máximas de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de íons Cd^{2+} , $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e $180 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn^{2+} . Entretanto, não existe até o momento, uma tecnologia que permita determinar eletroquimicamente compostos das mais diversas naturezas em tempo real (*on-line*) e em campo (*in situ*) empregando-se procedimentos automatizados em fluxo.

Atualmente, o tempo necessário para se realizar procedimentos analíticos com o intuito de avaliar a composição de substâncias químicas potencialmente poluidoras e/ou contaminantes em amostras de águas superficiais de rios e lagos pode ser de horas ou até mesmo dias [4]. De fato, as dificuldades de se chegar ao local de coleta, obter amostras representativas, conservar as características das amostras, conduzi-las ao laboratório, executar o procedimento de análise, em tempo hábil é uma tarefa laboriosa, custosa e que demanda um tempo relativamente longo. Assim, uma contaminação de um corpo d'água pode levar dias para ser observada ou detectada e geralmente toma-se alguma providência apenas quando o problema já está demasiadamente avançado ou já causou danos ambientais irreversíveis. Além disso, toda a manipulação das amostras desde a coleta até a análise destas nos instrumentos de medida alocados nos laboratórios pode conduzir a sérios erros analíticos por contaminação, perdas de analito e alterações das características físico-químicas das amostras.

Existem no mercado muitos potenciostatos/galvanostatos habilitados para realizar análises eletroquímicas de íons metálicos [24,25]. Entretanto, a grande maioria necessita de um sistema de rede elétrica estabilizada e também necessitam operar em ambientes com temperatura controlada. Além disso, esses instrumentos são geralmente de grande porte, o que dificulta seu emprego em campo. Algumas alternativas fazem o uso de equipamentos portáteis como os modelos da DROPSSENS[®] [26], UNISCAN[®] [27] e Digi-Ivy[®] [28]. Com esses instrumentos, são possíveis análises em campo com boa precisão e exatidão. Entretanto, necessitam de um microcomputador para o processamento dos dados e não são capazes de realizar o envio de dados via *internet* e tampouco permite a localização precisa das coordenadas geográficas de longitude e latitude da região analisada, tão fundamental para garantir a rastreabilidade das amostras. Também não

empregam procedimentos em fluxo para maior automação do procedimento analítico e não realizam um controle termostático das amostras em campo.

1.2- Microprocessadores e microcontroladores em instrumentação analítica

O uso de microprocessadores ou de microcontroladores como unidade central de processamento (CPU, *central processing unit*) permite uma maior simplicidade de *hardware*, com boa velocidade de processamento e maior automação em relação aos equipamentos analógicos convencionais. Microcontroladores além de possuírem microprocessadores internos, possuem outros periféricos acoplados a eles, como por ex., memória EEPROM e RAM, interruptores, conversores A/D (analógico/digital), portas analógicas e digitais, etc, sendo empregados na construção de diversos instrumentos analíticos, como fotômetros [29], turbidímetros [30], nefelômetros [31,32] e dispositivos de transmissão remota de dados [33]. Entretanto, microprocessadores podem ser mais interessantes em aplicações específicas [34,35], de modo que seus periféricos podem ser adquiridos em separado o que permite, por exemplo, utilizar conversores A/D de maior resolução e memórias com maior capacidade de armazenamento. Assim, a escolha entre microprocessadores ou microcontroladores a serem utilizados depende da aplicação e do nível de tecnologia que se tem disponível atualmente no mercado e dos seus custos de aquisição e manutenção. Modelos modernos de microprocessadores e microcontroladores permitem comunicação em rede e também comunicação USB 2.0 ou 3.0 que possibilita a comunicação com diversos periféricos, como cartões de memória e discos rígidos (HDs, *Hard Disks*) removíveis.

1.3- Eletrodos impressos e células eletroquímicas em fluxo

O uso de eletrodos impressos e descartáveis é uma alternativa simples, prática, eficiente e de baixo custo aos convencionais eletrodos vendidos no mercado [36]. Esses eletrodos podem ser produzidos em larga escala, o que minimiza o custo, em virtude de terem pequenas dimensões e muitos serem produzidos em um único lote. Os eletrodos impressos podem ser

descartados convenientemente, sendo também possível recuperar boa parte do material de sua constituição. Existem diversos tipos de eletrodos impressos vendidos comercialmente: eletrodos de carbono grafite, nanotubo de carbono, eletrodos de carbono modificados e eletrodos enzimáticos (biossensores) [26]. A principal vantagem do uso desses eletrodos é a possibilidade de miniaturização da cela eletroquímica [37], pois poucos mililitros ou até mesmo microlitros são usados nesse tipo de célula, sendo muito atrativo do ponto de vista econômico e, em especial, ambiental.

1.4- REFERÊNCIAS

1. KURUCU, Y. & CHRISTINA, N.K. "Monitoring the impacts of urbanization and industrialization on the agricultural land and environment of the Torbali, Izmir region, Turkey". *Environmental Monitoring and Assessment*, **136**(1-3): 289, 2008.
2. AZOCAR, G.; ROMERO, H.; SANHUEZA, R.; VEGA, C.; AGUAYO, M. & MUNOZ, M.D. "Urbanization patterns and their impacts on social restructuring of urban space in Chilean mid-cities: The case of Los Angeles, Central Chile". *Land Use Policy*, **24**(1): 199, 2007.
3. SEPULVEDA, A.; SCHLUEP, M.; RENAUD, F.G.; STREICHER, M.; KUEHR, R.; HAGELUKEN, C. & GERECKE, A.C. "A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: Examples from China and India". *Environmental Impact Assessment Review*, **30**(1): 28, 2010.
4. SANTANA, G.P. & BARRONCAS, P.D.S.R. "Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus (AM)". *Acta Amazonica*, **37**: 111, 2007.
5. MOZETO, A.A. & JARDIM, W.D. "Environmental chemistry in Brasil". *Quimica Nova*, **25**: 7, 2002.
6. ZHU, F.; WANG, X.; FAN, W.; QU, L.; QIAO, M. & YAO, S. "Assessment of potential health risk for arsenic and heavy metals in some herbal flowers and their infusions consumed in China". *Environmental Monitoring and Assessment*, **185**(5): 3909, 2013.
7. NACKE, H.; GONCALVES, A.C., JR.; SCHWANTES, D.; NAVA, I.A.; STREY, L. & COELHO, G.F. "Availability of Heavy Metals (Cd, Pb, and Cr) in Agriculture from Commercial Fertilizers". *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **64**(4): 537, 2013.
8. HU, J.; WU, F.; WU, S.; CAO, Z.; LIN, X. & WONG, M.H. "Bioaccessibility, dietary exposure and human risk assessment of heavy metals from market vegetables in Hong Kong revealed with an in vitro gastrointestinal model". *Chemosphere*, **91**(4): 455, 2013.
9. EL-SADAAWY, M.M.; EL-SAID, G.F. & SALLAM, N.A. "Bioavailability of heavy metals in fresh water Tilapia nilotica (*Oreochromis niloticus* Linnaeus, 1758): Potential risk to fishermen and consumers". *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, **48**(5): 402, 2013.

10. ABDALLAH, M.A.M. "Bioaccumulation of Heavy Metals in Mollusca Species and Assessment of Potential Risks to Human Health". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **90**(5): 552, 2013.
11. YU, T.; ZHANG, Y.; HU, X. & MENG, W. "Distribution and bioaccumulation of heavy metals in aquatic organisms of different trophic levels and potential health risk assessment from Taihu lake, China". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **81**: 55, 2012.
12. PETKOVSEK, S.A.S.; GRUDNIK, Z.M. & POKORNY, B. "Heavy metals and arsenic concentrations in ten fish species from the Salek lakes (Slovenia): assessment of potential human health risk due to fish consumption". *Environmental Monitoring and Assessment*, **184**(5): 2647, 2012.
13. OLAWOYIN, R.; OYEWOLE, S.A. & GRAYSON, R.L. "Potential risk effect from elevated levels of soil heavy metals on human health in the Niger delta". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **85**: 120, 2012.
14. HU, X.; ZHANG, Y.; DING, Z.; WANG, T.; LIAN, H.; SUN, Y. & WU, J. "Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM2.5 in Nanjing, China". *Atmospheric Environment*, **57**: 146, 2012.
15. SIMASUWANNARONG, B.; SATAPANAJARU, T.; KHUNTONG, S. & PENGTHAMKEERATI, P. "Spatial Distribution and Risk Assessment of As, Cd, Cu, Pb, and Zn in Topsoil at Rayong Province, Thailand". *Water Air and Soil Pollution*, **223**(5): 1931, 2012.
16. NICA, D.V.; BURA, M.; GERGEN, I.; HARMANESCU, M. & BORDEAN, D.-M. "Bioaccumulative and conchological assessment of heavy metal transfer in a soil-plant-snail food chain". *Chemistry Central Journal*, **6**, 2012.
17. SATARUG, S. & MOORE, M.R. "Adverse health effects of chronic exposure to low-level cadmium in foodstuffs and cigarette smoke". *Environmental Health Perspectives*, **112**(10): 1099, 2004.
18. *Cadmium Compounds*. Environmental Protection Agency. 1992; Disponível em: <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/cadmium.html>.
19. YANTASEE, W.; LIN, Y.; HONGSIRIKARN, K.; FRYXELL, G.E.; ADDLEMAN, R. & TIMCHALK, C. "Electrochemical sensors for the detection of lead and other toxic heavy metals: The next generation of personal exposure biomonitors". *Environmental Health Perspectives*, **115**(12): 1683, 2007.
20. PLUM, L.M.; RINK, L. & HAASE, H. "The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health". *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **7**(4): 1342, 2010.
21. Environmental protection agency. *Maximum Contaminant Level Goals and National Primary Drinking Water Regulations for Lead and Copper, Volume 63, Número 77*, 1998, p. 20037.
22. NPI. "Zinc and compounds: Health effects". *Australia-National Pollutant Inventory-Department of Sustainability, Environment, Water, Population and Communities*; Disponível em : <http://www.npi.gov.au/substances/zinc/health.html>.
23. Conselho nacional do meio ambiente-CONAMA. *Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes*. Instrução Normativa N° 357/2005. p. 58. Disponível em : <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>

24. Interprise. *Potenciostato/galvanostato*. Disponível em : <http://www.interprise.com.br/produto.php?ID=OTk0Mzg=>.
25. Metrohm-Pensalab. *Potenciostatos/galvanostatos comerciais de bancada*. Disponível em : <http://www.metrohm.com.br/Produtos/Laboratorio/Eletoquimica/PotenciostatoGalvanostato.html>.
26. DropSens. Instrumentos portáteis. Disponível em : http://www.dropsens.com/en/potentiostats_pag.html.
27. Uniscan-Instruments. Instrumentos portáteis. Disponível em : <http://www.uniscan.com/electrochemistry-instruments/potentiostat/>.
28. Digi-Ivy. Disponível em: <http://www.digi-ivy.com/dy2100.php>.
29. GAIAO, E.D.; DOS SANTOS, S.R.B.; DOS SANTOS, V.B.; DO NASCIMENTO, E.C.L.; LIMA, R.S. & DE ARAUJO, M.C.U. "An inexpensive, portable and microcontrolled near infrared LED-photometer for screening analysis of gasoline". *Talanta*, **75**(3): 792, 2008.
30. DOS SANTOS, V.B.; GUERREIRO, T.B.; FARIA, R.C.; FATIBELLO-FILHO, O. & SUAREZ, W.T. "Construction and application of a portable microcontrolled turbidimeter for the in situ determination of sulfate". *Quimica Nova*, **35**(4): 802, 2012.
31. DOS SANTOS, V.B.; GUERREIRO, T.B.; SUAREZ, W.T.; FARIA, R.C. & FATIBELLO-FILHO, O. "A Low-Cost Portable Microcontrolled Nephelometer for Potassium Determination". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **22**(4): 726, 2011.
32. DOS SANTOS, V.B.; GUERREIRO, T.B.; SUAREZ, W.T.; FARIA, R.C. & FATIBELLO, O. "Evaluation of Turbidimetric and Nephelometric Techniques for Analytical Determination of N-Acetylcysteine and Thiamine in Pharmaceutical Formulations Employing a Lab-Made Portable Microcontrolled Turbidimeter and Nephelometer". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **22**(10): 1968, 2011.
33. LIMA, R.S.; DOS SANTOS, V.B.; GUERREIRO, T.B.; DE ARAUJO, M.C.U. & GAIAO, E.D. "A Microcontrolled System for Monitoring of Ph, Conductivity and Temperature of Water at on-Line, in Situ and Remote Way". *Quimica Nova*, **34**(1): 135, 2011.
34. AL-ALI, A.R.; AL-ROUSAN, M. & OZKUL, T. "Implementation of experimental communication protocol for health monitoring of patients". *Computer Standards & Interfaces*, **28**(5): 523, 2006.
35. PARKER, J.C.; SAKLA, A.; DONOVAN, F.M.; BEAM, D.; CHEKURI, A.; AL-KHATIB, M.; HAMM, C.R. & EYAL, F.G. "A microprocessor-controlled tracheal insufflation-assisted total liquid ventilation system". *Medical & Biological Engineering & Computing*, **47**(9): 931, 2009.
36. RUEDA-HOLGADO, F.; BERNALTE, E.; PALOMO-MARIN, M.R.; CALVO-BLAZQUEZ, L.; CERECEDA-BALIC, F. & PINILLA-GIL, E. "Miniaturized voltammetric stripping on screen printed gold electrodes for field determination of copper in atmospheric deposition". *Talanta*, **101**: 435, 2012.
37. ANDRADE, L.S.; DE MORAES, M.C.; ROCHA-FILHO, R.C.; FATIBELLO-FILHO, O. & CASS, Q.B. "A multidimensional high performance liquid chromatography method coupled with amperometric detection using a boron-doped diamond electrode for the simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in bovine milk". *Analytica Chimica Acta*, **654**(2): 127, 2009.

Capítulo 2:

Objetivos

2.1 – Objetivos gerais

O objetivo principal deste trabalho consiste no desenvolvimento um potenciostato/galvanostato (PG004) para determinações *in situ* de cátions metálicos eletroativos em amostras de águas naturais de modo automatizado.

2.2 – Objetivos específicos

Para atingir o objetivo supracitado, células eletroquímicas termostatizadas a seco com configuração em fluxo, eletrodos impressos e sistemas em fluxo com multicomutação ou fluxo-batelada baseados no emprego de microbombas e válvulas solenoide serão desenvolvidos e acoplados ao PG004. Além disso, tecnologias de transmissão de dados, baseadas em protocolos de comunicação sem fio (*wireless*), tais como: Wi-Fi[®], Bluetooth[®] e GPRS empregando tecnologia de telefonia móvel (3G) serão também desenvolvidos e/ou utilizados. Especialmente para as aplicações *in situ*, placas de captação de energia solar serão utilizadas como fonte de energia limpa e alternativa ao PG004, como também uso de um receptor *wireless* de GPS acoplado ao PG004 para aquisição das coordenadas geográficas do local onde as amostras serão coletadas e analisadas.

Capítulo 3:

Desenvolvimento de um sistema de controle termostático

3.1- INTRODUÇÃO

3.1.1- Aspectos Gerais

Para ensaios *in situ* e/ou *in loco*, o efeito da alteração da temperatura durante os experimentos sob um sistema em estudo é uma das principais dificuldades encontradas [1]. As mudanças na temperatura podem afetar a mobilidade iônica, difusão das espécies em solução, a viscosidade e densidade de um líquido, o pH e a condutividade de uma solução, e a solubilidade dos analitos. Além disso, as mudanças na temperatura podem causar o mau funcionamento de diversos instrumentos devido ao efeito *drifting*, *i.e.*, alteração da resposta instrumental pela variação da temperatura [1-9].

Um modo eficiente para realizar o aquecimento ou resfriamento de um material ou fluido, que não necessita de banhos termostáticos empregando água, gelo, vapores de gases, no qual não gera ruídos, não apresenta partes móveis, sendo de aplicação fácil e segura, com elevada versatilidade, baseia-se no uso de células termelétricas que operam sob o efeito Peltier (TEC-Peltier) [1, 2].

3.1.2- Efeito Peltier

Este efeito foi descoberto pelo francês Jean Charles Athanase Peltier em 1834 [1-4]. Efeito Peltier é o nome dado ao aparecimento de um gradiente de temperatura, em uma junção composta por dois semicondutores ou condutores diferentes quando uma diferença de potencial (V) é aplicada nesta junção num circuito elétrico fechado.

3.1.2.1- Aplicações de células termelétricas tipo Peltier

Células termelétricas que operam sob o efeito Peltier (TEC-Peltier) têm sido utilizadas em diferentes ramos da ciência para as mais variadas aplicações [1-4,10]. Em geral, elas são empregadas no controle e/ou monitoramento da temperatura de dispositivos eletrônicos [11], fluídos [1], solventes [2] e banhos termostáticos utilizados em meio de cultura de células

[12]. Além disso, as Tec-Peltier têm sido utilizadas em equipamento de cromatografia em fase gasosa (GC) [11] e líquida de alta eficiência (HPLC) [13] no controle da temperatura das colunas cromatográficas, da mesma forma que em colunas de eletroforese capilar [14]. Também há relatos do seu uso em estudos com microbalança de quartzo, de modo a diminuir o sinal de oscilação indesejado devido às variações de temperatura durante a realização de imunoensaios [15]. Além disso, as células termoelétricas com base no efeito Peltier foram utilizadas em estudos e/ou avaliações de parâmetros físicos da matéria, tais como estudos de densidades de líquidos iônicos [16], calor específico de materiais magnéticos [17] e parâmetros físico-químicos, tais como a determinação de pH de amostras de água do mar [1].

Avanços no desenvolvimento de TEC-Peltier também têm permitido o seu uso em sistemas miniaturizados [10,17], para as mais diversas aplicações, especialmente em medicina e biologia para estudos *in vivo* em plantas [10], e células de tecidos animais [18], respectivamente.

3.2- OBJETIVOS

Desenvolver um sistema de controle térmico a seco (sem o uso de líquidos ou vapores) empregando TEC-Peltier e uma placa microcontroladora [8, 9, 19-23] para o monitoramento e controle termostático de diferentes alíquotas de água, com o objetivo principal de utilização em campo sem a intervenção contínua do analista [9].

3.3- MATERIAL E MÉTODOS

3.3.1- Materiais, aparatos e instrumentação

Células termelétricas (Danvic[®], Brasil) [24] de diferentes modelos e configurações foram avaliadas (HTC-20-08-03.8, HTC-30-04-8.5, HTC-30-05-8.5, HTC-30-06-8.5, HTC-30-08-8.5, HTC-30-10-8.5, HTC-40-03-15.4, HTC-40-05-15.4, HTC-40-07-15.4, e HTC-40-10-15.4. Uma bateria recarregável, 7000 mA h⁻¹, 12 V (UNIPOWER[®], Brasil), um microcontrolador PIC modelo 18F4550 (Microchip, EUA) [25], um LCD HD44780U (HITACH[®], Japão), um sensor de temperatura LM35 (Texas Instruments[®], EUA), um termopar HK-P01 (tipo K)

(Instrutherm, Brasil), um termômetro digital TE-400 (Instrutherm[®], Brasil), multímetro de bancada modelos 3458A (Agilent[®], EUA) e 3478A (HP[®], EUA), e um osciloscópio digital MSO2024 (Tektronix[®], EUA) foram utilizados. Além destes, multímetros digitais portáteis, e alíquotas de água ultrapura obtidas num sistema Milli-Q (Millipore[®], EUA) foram empregados. O software MikroC 8.0 da mikroElektronika e um gravador de PIC MicroLCD ZIF foram adquiridos da Microgênios (SP, Brasil) [26] e usados para desenvolver o programa em linguagem C. Uma sonda desenvolvida em laboratório foi construída utilizando o sensor LM35, em que o encapsulamento plástico do sensor foi exposto, enquanto que os seus terminais elétricos foram isolados eletricamente dentro de uma ponta de pipeta de plástico de 5,0 mL utilizando resina epóxi.

3.3.2- Construção de um sistema térmico pseudo-isolado

As TEC-Peltier têm a característica intrínseca de aquecer uma face e resfriar a outra quando uma determinada diferença de potencial é aplicada [2, 4, 24]. As TEC-Peltier empregadas neste trabalho consistem em várias pequenas unidades de Telureto de Bismuto (III) (Bi_2Te_3) condensados num único *chip*, operando como uma bomba de carga, quando alimentada por uma fonte de corrente contínua (CC) [24]. Uma ilustração da disposição e do modo de funcionamento da TEC-Peltier é mostrada na FIGURA 3.1.

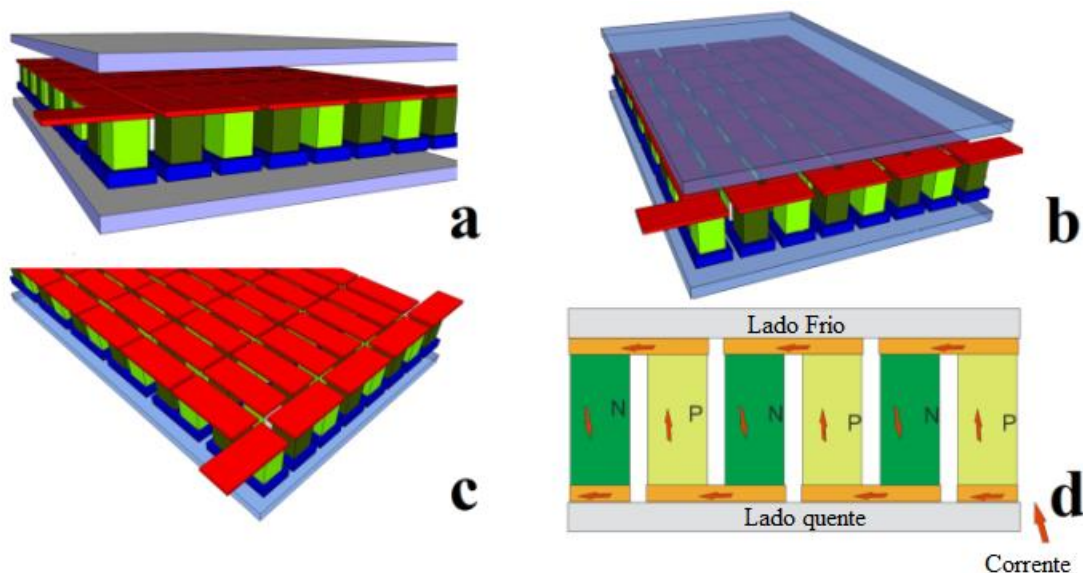


FIGURA 3.1. Ilustrações representativas da TEC-Peltier (a, b, e c) e o arranjo de semicondutores tipo P e N, com o sentido do fluxo de corrente elétrica dada pela seta em vermelho (d).

Na FIGURA 3.1 foram apresentados detalhes internos da TEC-Peltier com a perspectiva da vista frontal, onde o material cerâmico é separado dos contatos de cobre (placas vermelhas) utilizando elastômeros. Em (b) e (c) são apresentadas as vista superior e lateral esquerda, com e sem a placa de cerâmica, respectivamente. Em (d), é demonstrado o mecanismo de funcionamento da TEC-Peltier, em que a seta vermelha representa o fluxo de corrente (em série) e a indicação das faces de cerâmicas que sofrem aquecimento e resfriamento (em paralelo). Cada bloco em verde representa os semicondutores tipo N ou tipo P. Dessa forma, a condução de calor através da TCE-Peltier ocorre em paralelo, e a condução de corrente elétrica dar-se em configuração em série [2, 24].

Existem valores máximos de potencial para serem aplicados nas TEC-Peltier sem causar danos a mesma, segundo recomendações do fabricante [24]. Sob estas condições, cada TEC-Peltier tem uma capacidade máxima de transferência de calor. No entanto, para que o sistema Peltier obtenha melhor desempenho, um eficiente sistema de refrigeração deve ser utilizado. Para esta finalidade, na FIGURA 3.2 (a) é apresentado o protótipo do sistema térmico pseudo-isolado [2,17] (30 cm x 15 cm x 7 cm) desenvolvido para avaliar o desempenho de diferentes modelos da TEC-Peltier, e na FIGURA 3.2 (b) são apresentados os seus detalhes internos.

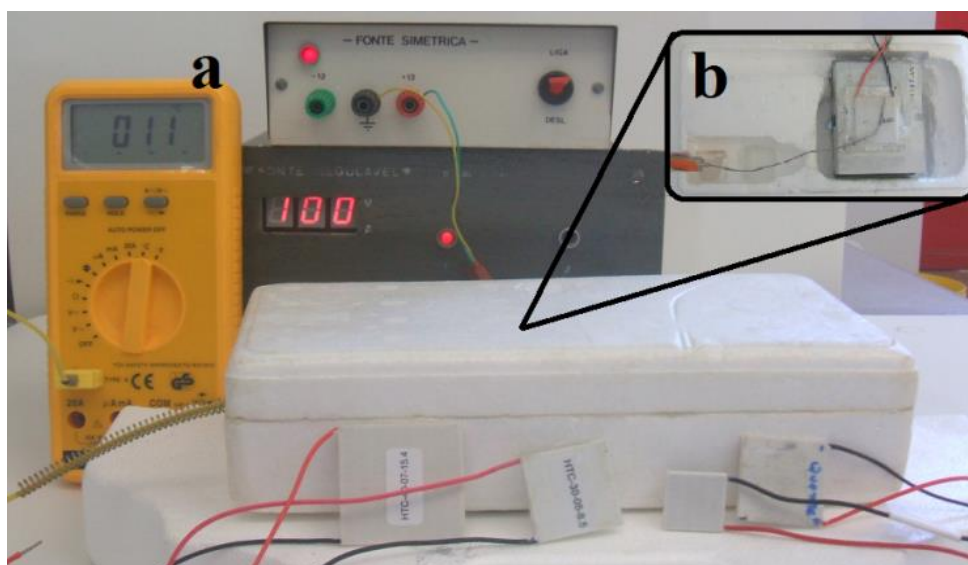


FIGURA 3.2. Sistema térmico pseudo-isolado. Em (a), sistema composto por duas fontes de alimentação, um termopar conectado a um multímetro em uma extremidade e na outra ao sistema TEC-Peltier e dissipador de calor. Vários modelos de TEC-Peltier são também apresentados. Em (b), uma imagem interna do sistema com o termopar acoplado a TEC-Peltier.

O sistema térmico foi definido como pseudo-isolado, uma vez que permite que o ar quente seja arrastado para fora do sistema em direção ao ambiente devido ao emprego do sistema de resfriamento (*cooler* e dissipador) e pequenas aberturas no compartimento inferior do sistema. Contudo, negligenciáveis influências do ambiente externo durante as medições de temperatura foram avaliadas, uma vez que a temperatura interna do dispositivo foi estabilizada rapidamente para qualquer temperatura medida no intervalo de -10°C a 90°C . Na FIGURA 3.2 (a) foram apresentados o multímetro com um termopar conectado para medir a temperatura da TEC-Peltier e o sistema de resfriamento composto por um *cooler* e um dissipador.

Uma propriedade intrínseca da TEC-Peltier é que uma inversão de sua polaridade leva a uma inversão das faces que promovem aquecimento e resfriamento [1, 2, 4, 24]. Assim, não há necessidade de alteração física do sistema para alterar as faces que executam aquecimento ou resfriamento, bastando apenas realizar a mudança de polarização da TCE-Peltier eletronicamente. As fontes de alimentação de 12 V (3,0 A) e 12 V (1,0 A) foram utilizadas para realizar a alimentação individualmente da TEC-Peltier e *cooler*, respectivamente. A TEC-Peltier controla a temperatura interna do sistema térmico pseudo-isolado pelo ajuste manual do potencial aplicado [24].

3.3.3- Avaliação do desempenho da TEC-Peltier

Para avaliar o desempenho dos diferentes modelos de TEC-Peltier [24] em termos do consumo de corrente elétrica, potencial máximo aplicado, e capacidade máxima de transferência de calor, curvas de aquecimento e resfriamento foram obtidas. Os modelos de TEC-Peltier são catalogados como segue: AB-CD-EF, onde AB representa as dimensões de comprimento e largura em milímetros (mm); CD é a corrente máxima em Amperes (A), e EF é o potencial máximo (V) aplicado. Para estes testes, foram avaliados dez modelos diferentes de TEC-Peltier.

3.3.4- Elaboração do circuito eletrônico da placa microcontroladora

Um sistema térmico pseudo-isolado semelhante ao demonstrado na FIGURA 3.2 foi construído, no entanto, para evitar possíveis danos aos dispositivos Peltier, uma placa microcontrolada foi desenvolvida, a qual também foi bastante útil para aplicações em campo, uma vez que o dispositivo é portátil, leve e executa automaticamente tomada de decisões [1,9]. A placa microcontroladora, FIGURA 3.3 é composta essencialmente de um microcontrolador PIC 18F4550 como unidade de processamento central (CPU), uma TEC-Peltier como dispositivo de aquecimento ou de resfriamento, um sensor de temperatura, um sistema de isolamento térmico e um amostrador digital. Outros componentes eletrônicos também são mostrados. Esta microcontroladora têm quatro funções principais: (i) detecção da temperatura e a sua visualização em tempo real na tela de LCD, (ii) amplificação do sinal proporcional à variação de temperatura para a alimentação da TEC- Peltier, (iii) reversão da polaridade da TEC-Peltier de acordo com a temperatura pré-definida e (iv) controle do *cooler*.

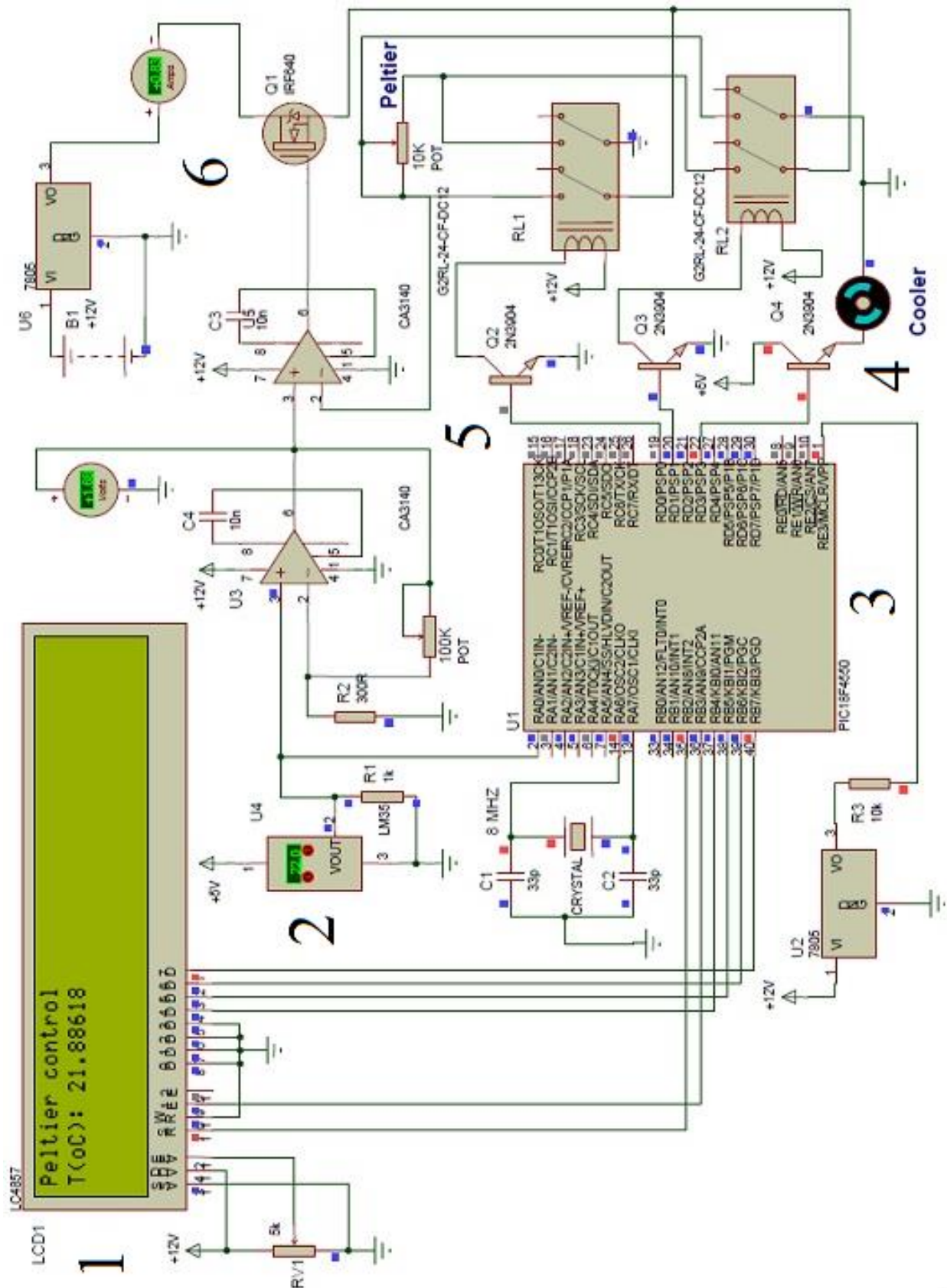


FIGURA 3.3. Circuito eletrônico da placa microcontrolada empregando TEC-Peltier (μ C-TEC-Peltier). O circuito é composto por: (1) mostrador digital, (2) sensor de temperatura, (3) microcontrolador PIC, (4) cooler, (5) sistema chaveado, e (6) TEC-Peltier representado por um potenciômetro de 10 k Ω .

Na FIGURA 3.3 foi apresentado o circuito eletrônico da placa microcontroladora destinado a realizar o controle da temperatura de um líquido empregando o sensor LM35 (2). O potencial é simultaneamente disponível na entrada analógica do microcontrolador (3) e na entrada não-inversora do circuito integrado (IC) (CA3140), o qual aciona a TEC-Peltier (6). Este sinal analógico é convertido à digital (ADC), utilizando um conversor de 10 bits interno do microcontrolador. Mediante calibração, os dados digitais são convertidos em graus Celsius (°C) e disponibilizados na tela do dispositivo.

A corrente elétrica disponível para a TEC-Peltier depende da aplicação a ser executada. Com o intuito de reduzir o consumo de energia, uma corrente elétrica média de 500 mA (12 V) foi aplicada durante 8 s e 20 s para executar as funções de aquecimento e resfriamento, respectivamente. Além disso, a placa microcontrolada gerenciou o tempo de acionamento do *cooler* empregado no sistema de resfriamento (4), cujo consumo de corrente a 12 V (160 mA) foi substancialmente reduzido, uma vez que na maior parte do tempo, o dispositivo encontrava-se em módulo de espera, *stand by* [21].

3.3.5- Dispositivo de controle termostático baseado em microcontrolador

Na FIGURA 3.4 é apresentado o protótipo desenvolvido para o controle de temperatura baseado no uso de uma TEC-Peltier.

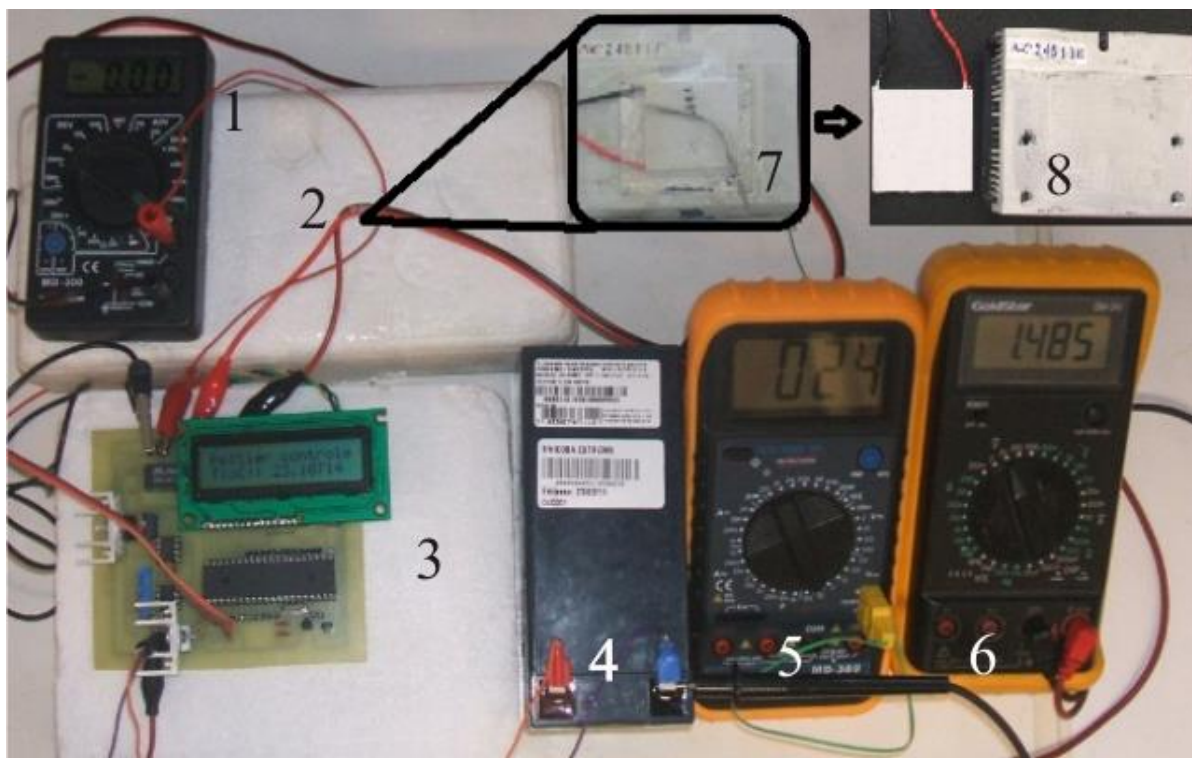


FIGURA 3.4. Sistema de controle termostático. (1) Multímetro configurado como amperímetro, (2) sistema térmico pseudo-isolado com TEC-Peltier, (3) placa microcontrolada, (4) bateria de 7000 mA h⁻¹, 12 V, (5) multímetro acoplado a um termopar (6) multímetro ajustado para medições de potencial, (7) termopar com TEC-Peltier acoplada e (8) sistema de dissipação de calor desmontado (TEC-Peltier e dissipador de alumínio com *cooler* integrado).

Com o dispositivo mostrado na FIGURA 3.4, três diferentes procedimentos foram executados, a fim de verificar a eficácia para controlar a temperatura de diferentes alíquotas de água deionizada. As rotinas desenvolvidas foram: 1) uma rampa de aquecimento com um patamar de temperatura a 44 ± 1 °C; 2) uma rampa de resfriamento sem patamar de temperatura; e 3) monitoramento e controle de temperatura a 25 ± 1 °C. Para os ensaios, alíquotas de água foram inseridas em uma célula eletroquímica convencional de 30 mL, e no fundo da célula foi acoplada a TEC-Peltier para a troca de calor. Além disso, a TEC-Peltier e a célula eletroquímica foram isoladas termicamente do meio externo empregando um bloco de isopor.

Alíquotas de 5, 15, e 25 mL de água deionizada foram inseridas no interior da célula e a sonda desenvolvida foi inserida até que o encapsulamento plástico do sensor estivesse coberto pelo líquido. Posteriormente, a μ C-TEC-Peltier foi acionada, e, de acordo com a rotina predefinida; os procedimentos de controle de temperatura foram iniciados.

A versão da placa microcontrolada desenvolvida neste estudo pode ser consideravelmente reduzida, visando uma miniaturização do circuito, empregando tecnologia de montagem em superfície (SMD). O uso de três multímetros foi apenas para a calibração do dispositivo, sendo desnecessário ou opcional para a análise de rotina.

3.3.6- Calibração do sensor de temperatura com um termopar

Para a detecção da temperatura em graus Celsius, duas calibrações foram realizadas: uma empregando um sensor de temperatura (LM35), e outra correlacionando os dados obtidos com o LM35 com aqueles obtidos utilizando um termopar utilizado como referência. Como o tempo de resposta do sensor LM35 é maior do que o do termopar, uma calibração foi realizada para melhorar o desempenho do mesmo. Além do termopar utilizado como referência, um termômetro digital TE-400 foi também usado para as medições de temperatura. Para uma maior precisão dos dados apresentados, uma média de 100 medições foi utilizada para cada temperatura.

3.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1- Avaliação de diferentes modelos de células Peltier

Na FIGURA 3.5 são apresentadas as curvas de aquecimento e resfriamento para alguns modelos de TEC-Peltier, empregando o sistema térmico pseudo-isolado desenvolvido. Para avaliar um comportamento linear em uma situação habitual, regressões lineares foram obtidas para um consumo de corrente de até 1,0 A, obedecendo aos limites máximos de potencial aplicados a cada modelo de célula Peltier.

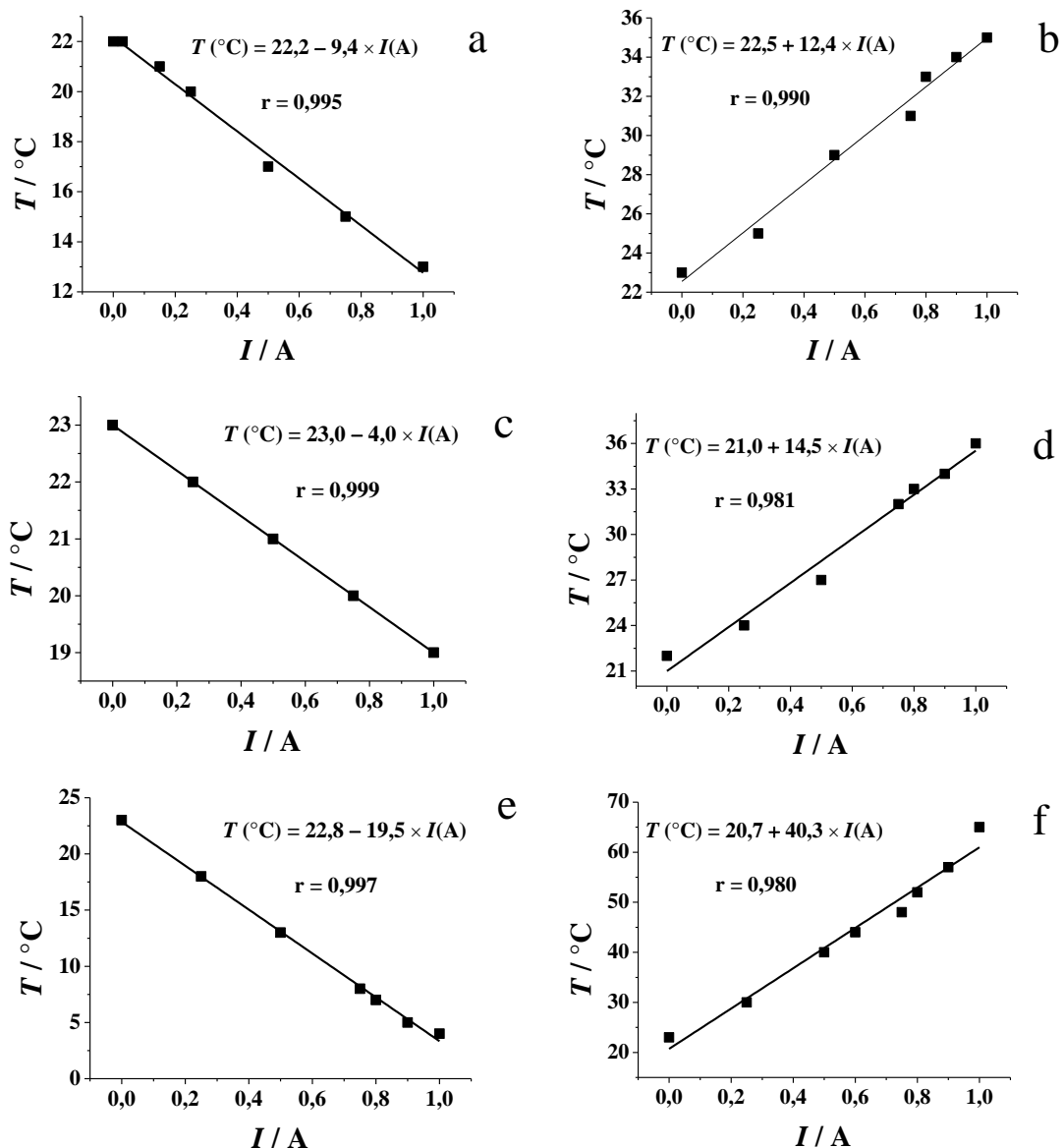


FIGURA 3.5. Avaliação de diferentes modelos de TEC-Peltier. (a) e (b), (c) e (d) e (e) e (f) são as curvas de resfriamento e aquecimento utilizando os modelos: 30.10.8.5, 30.08.8.5 e 30.05.8.5, respectivamente.

Ao analisar as curvas apresentadas na FIGURA 3.5 foi possível observar que os processos de aquecimento foram mais eficientes do que os de resfriamento, uma vez que a TEC-Peltier fornecia para o mesmo consumo de corrente elétrica (de até 1,0 A) maiores coeficientes angulares (ΔT (°C) / ΔI (A)) para todas as regressões obtidas. Este comportamento foi corrigido no programa desenvolvido em linguagem C. De fato, 8 s e 20 s foram empregados para os procedimentos de aquecimento e resfriamento, respectivamente. Além disso, entre os modelos de TEC-Peltier testados, o melhor desempenho foi fornecido empregando-se o modelo 30.05.8.5.

3.4.2- Calibração do sensor de temperatura LM35

Os resultados da calibração do sensor de temperatura (LM35) e sua correlação com o termopar são mostrados na FIGURA 3.6 (a) e (b).

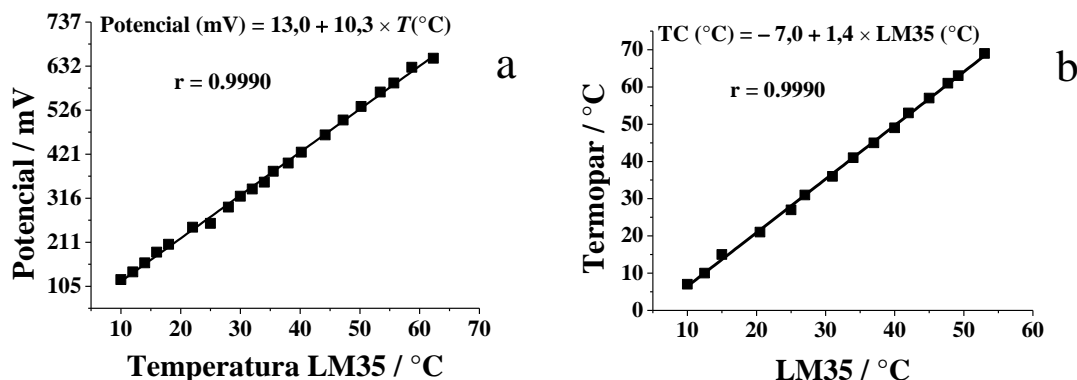


FIGURA 3.6. A calibração do sensor de temperatura LM35. (A) relação entre a temperatura e o sinal analógico fornecido a partir do sensor de temperatura. (B) A correlação entre o LM35 e o termopar.

As equações mostradas na FIGURA 3.6 foram armazenadas na memória interna do microcontrolador para converter o sinal analógico obtido a partir do LM35 para graus Celsius. Esta calibração permite combinar as duas características dos sensores: tempo de resposta rápido do termopar e maior robustez do sensor LM35, uma vez que seu encapsulamento plástico é quimicamente e termicamente resistente, sendo muito útil para medidas de temperatura em ambientes sujeitos a corrosão e meios reativos, por exemplo, em células eletroquímicas. Devido a estas características, o LM35 foi usado como sonda de temperatura no dispositivo desenvolvido.

3.4.3- Avaliação das curvas de aquecimento e resfriamento

O resultado da aplicação das curvas de aquecimento e resfriamento sob alíquotas de 5, 15 e 25 mL de água, utilizando o dispositivo TEC-Peltier, são apresentados na FIGURA 3.7.

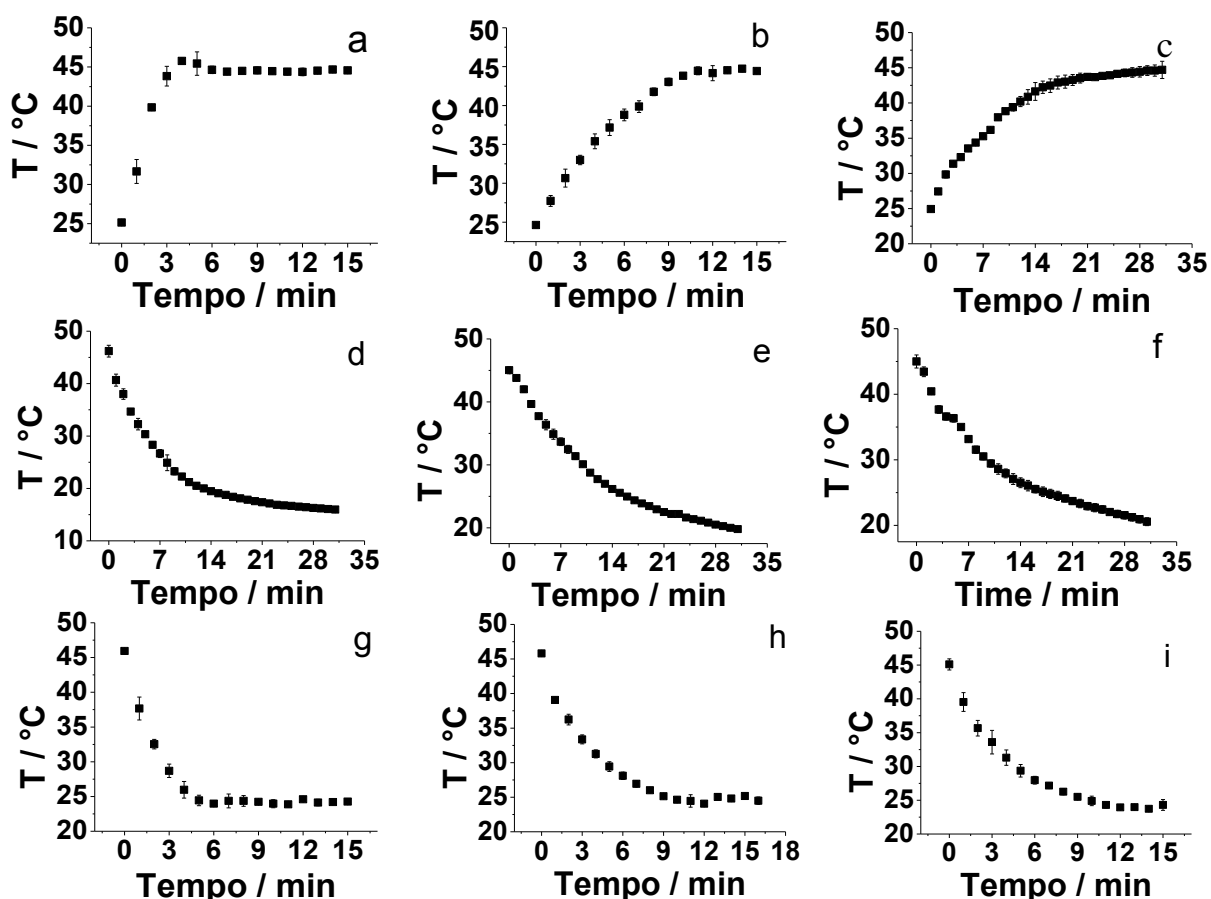


FIGURA 3.7. Curvas de aquecimento e resfriamento obtidas usando o sistema μ C-TEC-Peltier. (a), (b) e (c) são as curvas de aquecimento para os volumes de água de 5, 15 e 25 mL, respectivamente, com o patamar de temperatura de $44 \pm 1^\circ\text{C}$, (d), (e) e (f) são curvas de resfriamento para os respectivos volumes de água sem o patamar de temperatura, e (g), (h) e (i) são as curvas com uma temperatura controlada a $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

De acordo com as curvas de aquecimento (FIGURA 3.7 (a), (b) e (c)), um patamar de temperatura a $44 \pm 1^\circ\text{C}$ foi observado, como programado. No entanto, dependendo do volume da amostra a ser aquecida, diferentes tempos foram necessários para se atingir a temperatura, tal como esperado. Assim, para as curvas da FIGURA 3.7 (a), (b) e (c), 6, 11 e 20 minutos foram necessários para atingir o patamar de $44 \pm 1^\circ\text{C}$. Além disso, a partir das curvas da FIGURA 3.7 (a), (b) até (c), existe uma diminuição da taxa de aquecimento (variação de temperatura (ΔT) / variação de tempo (Δt)), devido ao aumento do volume de amostra a ser aquecida. Para as curvas (a), (b) e (c), respectivamente, desvios padrões relativos (RSD) de 4,8, 3,8 e 3,0% foram obtidos para a temperatura de $44 \pm 1^\circ\text{C}$, com $n = 3$.

Como pode ser observado pelas curvas de resfriamento (FIGURA 3.7 (d), (e) e (f)), não existem patamares de temperatura como nas curvas da

FIGURAS 3.7 (a), (b) e (c), porque o μ C-TEC-Peltier não foi programado para executar este procedimento. Além disso, as taxas de resfriamento são maiores para menores volumes de amostras a serem resfriadas, como discutido anteriormente. Para as curvas mostradas nas FIGURAS 3.7 (g), (h) e (i), um patamar foi observado, como programado, contudo para uma temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, sendo a situação idêntica para o primeiro caso, uma vez que a curva da FIGURA 3.7 (g) obteve-se o melhor desempenho. De fato, para as curvas das FIGURA 3.7 (g), (h) e (i), um patamar de temperatura a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ foi obtido para um tempo de 5, 11 e 12 minutos, respectivamente, com RSD de 4,4, 4,3, e 4,1%.

De modo a testar o desempenho do μ C-TEC-Peltier para controle termostático a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ por um longo tempo de monitoramento ininterrupto (20 h), uma amostra de 15 mL de água deionizada contida na célula eletroquímica foi aquecida ou resfriada convenientemente para atingir a temperatura desejada. A placa microcontrolada apresentou um bom desempenho, com um RSD de apenas 3,5% para $n = 30$ medidas ao longo deste tempo. Este longo período foi possível porque a μ C-TEC-Peltier foi acionada apenas quando necessário ($26^\circ\text{C} < T < 24^\circ\text{C}$), estando a maior parte do tempo em modo de espera.

O sistema de controle térmico desenvolvido neste trabalho pode ser usado em sistemas de fluxo, células ópticas, para estudos em meio de cultura de células, microrganismos e/ou equipamentos ou instrumentos, onde um controle térmico seja necessário, sem a utilização de solventes, gelo ou de vapor [17].

Dessa forma, este sistema foi aplicado na construção de uma célula eletroquímica em fluxo termostatizada, utilizando a célula Peltier para realizar o aquecimento, resfriamento, manutenção e/ou monitoramento da temperatura em tempo real durante as medições eletroquímicas.

3.5- CONCLUSÕES

O sistema térmico pseudo-isolado desenvolvido foi útil para analisar o desempenho dos diferentes modelos de TEC-Peltier estudados e para desenvolver a placa microcontrolada que gerenciou a TEC-Peltier. Para

os procedimentos realizados curvas de aquecimento, resfriamento e de controle de temperatura foram obtidas, e RSD inferiores a 5,0% foram obtidos. Além disso, uma alíquota de 15 mL de água deionizada foi mantida a 25 ± 1 °C por um período ininterrupto de 20 h, com um desvio padrão relativo de 3,5%, para $n = 30$. Assim, o dispositivo desenvolvido é uma ferramenta útil para ser aplicada em diferentes campos da química, em especial para aplicações em campo.

3.6-REFERÊNCIAS

1. ASSMANN, S.; FRANK, C. & KORTZINGER, A. "Spectrophotometric high-precision seawater pH determination for use in underway measuring systems". *Ocean Science*, **7**(5): 597, 2011.
2. TRINCA, R.B.; PERLES, C.E. & VOLPE, P.L.O. "Construction of a Differential Isothermal Calorimeter of High Sensitivity and Low Cost.". *Quimica Nova*, **32**(6): 1651, 2009.
3. NOGUEIRA, E.; Camargo, J.R. "Performance analysis of a thermoelectric air conditioning". *Rev. ciênc. exatas*, **9-10**(1-2): 9, 2003.
4. ROWE, D.M.; BHANDARI, C.M. *Modern Thermoelectrics*: Holt-Saunders Ltd, London, 1983.
5. SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. *Principles of Instrumental Analysis*: fourth ed., Saunders College Publishing, New York, 1992. .
6. JASINSKI, M.; GRUNDLER, P.; FLECHSIG, G.U. & WANG, J. "Anodic stripping voltammetry with a heated mercury film on a screen-printed carbon electrode". *Electroanalysis*, **13**(1): 34, 2001.
7. MOORE, W.J.; *Physical Chemistry*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, 1962.
8. GAIAO, E.D.; DOS SANTOS, S.R.B.; DOS SANTOS, V.B.; DO NASCIMENTO, E.C.L.; LIMA, R.S. & DE ARAUJO, M.C.U. "An inexpensive, portable and microcontrolled near infrared LED-photometer for screening analysis of gasoline". *Talanta*, **75**(3): 792, 2008.
9. LIMA, R.S.; DOS SANTOS, V.B.; GUERREIRO, T.B.; DE ARAUJO, M.C.U. & GAIAO, E.D. "A Microcontrolled System for Monitoring of Ph, Conductivity and Temperature of Water at on-Line, in Situ and Remote Way". *Quimica Nova*, **34**(1): 135, 2011.
10. JULICH, S.; RIEDEL, M.; KIELPINSKI, M.; URBAN, M.; KRETSCHMER, R.; WAGNER, S.; FRITZSCHE, W.; HENKEL, T.; MOLLER, R. & WERRES, S. "Development of a lab-on-a-chip device for diagnosis of plant pathogens". *Biosensors & Bioelectronics*, **26**(10): 4070, 2011.
11. SAFAVI, A.; MALEKI, N. & DOROODMAND, M.M. "Single-walled carbon nanotubes as stationary phase in gas chromatographic separation and determination of argon, carbon dioxide and hydrogen". *Analytica Chimica Acta*, **675**(2): 207, 2010.
12. ATRAZHEV, A.; MANAGE, D.P.; STICKEL, A.J.; CRABTREE, H.J.; PILARSKI, L.M. & ACKER, J.P. "In-Gel Technology for PCR Genotyping and Pathogen Detection". *Analytical Chemistry*, **82**(19): 8079, 2010.

13. IM, K.; PARK, H.W.; KIM, Y. & CHANG, T. "Temperature controllable HPLC column for preparative fractionation of polymers". *Macromolecular Research*, **16**(6): 544, 2008.
14. HURTH, C.; LENIGK, R. & ZENHAUSERN, F. "A compact LED-based module for DNA capillary electrophoresis". *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **93**(2-3): 693, 2008.
15. YOSHIMINE, H.; KOJIMA, T.; FURUSAWA, H. & OKAHATA, Y. "Small Mass-Change Detectable Quartz Crystal Microbalance and Its Application to Enzymatic One-Base Elongation on DNA". *Analytical Chemistry*, **83**(22): 8741, 2011.
16. TRIVEDI, S. & PANDEY, S. "Temperature dependent densities of mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate plus poly(ethylene glycol)". *Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry*, **49**(5-6): 731, 2010.
17. BASSO, V.; SASSO, C.P. & KUPFERLING, M. "A Peltier cells differential calorimeter with kinetic correction for the measurement of $c_p(H, T)$ and $\Delta s(H, T)$ of magnetocaloric materials". *Review of Scientific Instruments*, **81**(11), 2010.
18. ZHANG, Y.; PARK, S.; LIU, K.; TSUAN, J.; YANG, S. & WANG, T.H. "A surface topography assisted droplet manipulation platform for biomarker detection and pathogen identification". *Lab on a Chip*, **11**(3): 398, 2011.
19. TANEJA, S.R.; GUPTA, R.C.; KUMAR, J.; THARIYAN, K.K. & VERMA, S. "Design and development of microcontroller-based clinical chemistry analyser for measurement of various blood biochemistry parameters". *Journal of Automated Methods & Management in Chemistry*, (4): 223, 2005.
20. EAKBURANAWAT, J. & BOORLYAROONATE, I. "Development of a thermoelectric battery-charger with microcontroller-based maximum power point tracking technique". *Applied Energy*, **83**(7): 687, 2006.
21. DOS SANTOS, V.B.; GUERREIRO, T.B.; FARIA, R.C.; FATIBELLO-FILHO, O. & SUAREZ, W.T. "Construction and application of a portable microcontrolled turbidimeter for the in situ determination of sulfate". *Quimica Nova*, **35**(4): 802, 2012.
22. DOS SANTOS, V.B.; GUERREIRO, T.B.; SUAREZ, W.T.; FARIA, R.C. & FATIBELLO-FILHO, O. "A Low-Cost Portable Microcontrolled Nephelometer for Potassium Determination". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **22**(4): 726, 2011.
23. DOS SANTOS, V.B.; GUERREIRO, T.B.; SUAREZ, W.T.; FARIA, R.C. & FATIBELLO-FILHO, O. "Evaluation of Turbidimetric and Nephelometric Techniques for Analytical Determination of N-Acetylcysteine and Thiamine in Pharmaceutical Formulations Employing a Lab-Made Portable Microcontrolled Turbidimeter and Nephelometer". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **22**(10): 1968, 2011.
24. Células termoeletricas DANVIC. Disponível em: <http://www.Peltier.com.br/faqs.htm>.
25. Microcontroladores PIC. Disponível em: <http://www.microchip.com>.
26. Microgênios. Disponível em : <http://www.microgenios.com.br/website/>.

Capítulo 4:

Filme de bismuto eletrodepositado
de modo *in situ* e *ex situ* com
análise em fluxo

4.1- INTRODUÇÃO

4.1.1- Eletrodos de mercúrio e filme de bismuto

Os eletrodos a base de mercúrio e suas amálgamas ou compósitos foram amplamente aplicados na determinação eletroquímica de vários cátions de metais [1-3]. No entanto, os avanços em química verde e o desenvolvimento de pesquisas sustentáveis têm limitado a utilização destes devido à toxicidade do mercúrio, necessidade de elevada cautela com seu manuseio, armazenamento e purificação, restringindo seu uso e causando a sua substituição por alternativas ambientalmente mais amigáveis [2, 4]. Neste sentido, eletrodos de filme de bismuto (BiFE) têm sido utilizados também por propiciar baixa corrente residual, elevado sobrepotencial de hidrogênio, capacidade de formar ligas à temperatura ambiente com alguns cátions metálicos como: Cd (II), Co (II), Ni (II), Sn (II), Ga (II) e Tl (I), Zn (II) e Pb (II). Devido a estas propriedades, aplicações envolvendo BiFE tem permitido a detecção e/ou determinação destes em baixas concentrações, sobretudo quando aplicada a técnica de voltametria de redissolução anódica (ASV) [1, 3, 5]. Além da baixa toxicidade, outra vantagem do uso de BiFE frente a eletrodos a base de mercúrio é sua elevada insensibilidade ao oxigênio dissolvido, o que é muito importante em determinações *in loco* [6].

4.1.2- Eletrodo impresso baseado em filme de bismuto e análise em fluxo

Filme de bismuto (BiF) têm sido depositado eletroquimicamente sob diversos substratos, principalmente de duas formas distintas, a saber: deposição *in situ* ou *ex situ*. Na deposição *in situ*, o filme de bismuto é depositado sob um substrato do eletrodo de trabalho na mesma etapa da determinação do analito, sendo que para cada medida eletroquímica realizada, um novo filme de bismuto deve ser depositado. Por outro lado, na deposição *ex situ*, o filme de bismuto é depositado em uma etapa prévia a determinação do analito, sendo capaz de realizar várias determinações, dependendo de sua aderência ao substrato [1, 7]. Devido à baixa estabilidade mecânica e aderência a alguns substratos, BiF tem sido eletroquimicamente depositado

preferencialmente de modo *in situ* sob substratos como: carbono vítreo, pasta de carbono, nanotubos de carbono, diamante dopado com boro (BDD), platina, ouro e prata, [1, 5, 7]. Este modo de deposição também tem sido o mais empregado quando eletrodos impressos (SPE) são utilizados. Este método de eletrodeposição é possível, uma vez que os íons Bi^{3+} em algumas determinações empregando-se ASV são um dos últimos íons redissolvidos, com potencial de redissolução anódica surgindo por volta de $-0,4$ a $0,1$ V. Este potencial de redissolução é fortemente dependente da concentração dos íons Bi^{3+} empregada na eletrodeposição [1, 7].

Nosso grupo de pesquisa têm sido um dos pioneiros no desenvolvimento de BiF sobre substrato de cobre com eletrodeposição *ex situ*, com boa aderência e resistência mecânica, o que tem permitido utilizar um mesmo filme de bismuto por cerca de 50 a 60 determinações sucessivas [8]. A possibilidade de utilizar BiF com boa aderência tem permitido a produção destes também sob eletrodos impressos [1, 5, 7-12].

SPEs são interessantes devido à sua boa relação custo-benefício, uma vez que eles podem ser fabricados em larga escala, minimizando o seu custo de produção e os mesmos podem ser devidamente descartados ou reaproveitados. Outras vantagens são concernentes à dimensão reduzida do SPE, onde SPE baseado em filme de bismuto (SPE-BiF) pode ser acoplado a uma célula eletroquímica em fluxo (EFC), a fim de reduzir o consumo de amostras, reagentes, e assim, reduzindo-se a geração de resíduos [9,10].

Economou *et al.* [4], Chuanuwatanakul *et al.* [9], Henriquez *et al.* [10] e Ninwong *et al.* [12] têm demonstrado o uso de SPE com EFC e técnicas de análises em fluxo, sobretudo, para análises com injeção em fluxo (FIA) e análises por injeção sequencial (SIA) empregando a técnica com parada de fluxo (*stopped flow*) com detecção por ASV. De modo geral, com estes procedimentos em fluxo automatizados, boa frequência de amostragem (10 a 20 determinações por hora), baixa geração de resíduo (800 a 1200 μL) e baixos limites de detecção da ordem de $0,1$ a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ foram obtidos, empregando ASV para determinação de Pb^{2+} , Cd^{2+} ou Zn^{2+} .

O emprego de BiFE ou SPE-BiF para a determinação de metais como Pb^{2+} , Cd^{2+} ou Zn^{2+} em amostras ambientais são encontrados na literatura, contudo, há poucos trabalhos com a execução de procedimentos em

campo (*in situ*), certamente devido às condições pouco favoráveis encontradas, principalmente variações de temperatura durante as análises [1, 5].

4.1.3- SPE-BiF, EFC e análises *in situ*

A variação de temperatura durante experimentos *in situ* [13,14] pode conduzir a resultados bastante insatisfatórios, tais como: alterações nas atividades enzimáticas (e.g. em biossensores [15]), a reprodutibilidade na produção de filmes finos [16], variações nos coeficientes de difusão [17] e na mobilidade das espécies em solução [18]. Além disso, a geração de gradiente de temperatura entre o seio da solução e a superfície do(s) eletrodo(s) pode afetar significativamente o transporte de massa, atuando fortemente na difusão dos analitos. De fato, este efeito tem sido avaliado em experimentos com eletrodos aquecidos em voltametria cíclica [17], e até mesmo empregando SPE com ASV [18] na detecção de cátions metálicos eletroativos.

Para avaliar o efeito da temperatura durante ASV, um sistema de análise em fluxo em configuração fluxo-batelada (FBA) foi desenvolvido [19] empregando microbombas e válvulas solenoide para propulsão e introdução de líquidos numa EFC com controle de temperatura.

4.2 - OBJETIVOS

Desenvolver um sistema multitarefa em configuração FBA empregando microbombas e válvulas solenoide e a técnica de *stopped flow* (parada de fluxo). Com este sistema, pretende-se realizar de modo automatizado a eletrodeposição *ex situ* e *in situ* de filme de bismuto sobre SPE acoplado a uma EFC termostatizada a seco para a determinação de íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} por ASV.

4.3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1- Reagentes e amostras

Soluções tampão ácido acético/acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,0 e 4,5), fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,0 e 4,5), Britton-Robinson (BR) ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0,

4,0 e 6,0) foram preparadas para estudos como eletrólito suporte. Solução de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em citrato de sódio $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{HCl } 1,5 \text{ mol L}^{-1}$ como solução para eletrodeposição de BiF [20]. Soluções de metais certificados do NIST (*National Institute of Standard and Technology*) (EUA), 1000 mg L^{-1} de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} solubilizados em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram adquiridas da Merck (Alemanha) e Quemis (Brasil). Diluições adequadas a partir destas soluções padrões foram preparadas empregando-se água deionizada (resistividade $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida num sistema Milli-Q (Millipore[®], EUA) ou em solução tampão acético/acetato como supracitado.

Material de referência certificado de água (CRM) (1643e *Trace Elements in water NIST* (EUA)) foi adquirida para ser utilizada como padrão para as determinações de íons metálicos eletroativos em diferentes amostras de águas. Além disso, os demais reagentes utilizados foram de grau analítico adquiridos da Acros[®] (EUA), Sigma[®] (EUA) e Merck[®] (Alemanha). As amostras de águas foram coletadas da represa do Lago Monjolinho-São Carlos-SP em três diferentes pontos do Lago que cruzam o perímetro da Universidade Federal de São Carlos (as coordenadas geográficas destas foram descritas na seção dos apêndices (A V)). Algumas amostras coletadas nas cidades de São Carlos-Brasil, Lisboa-Portugal e Alicante-Espanha foram obtidas diretamente da torneira por meio do sistema de distribuição de águas de cada cidade. Outras foram obtidas junto às subestações de pré-tratamento de água (SANEPAR, Curitiba-Brasil), de uma petroquímica estatal (Petrobrás, Curitiba-Brasil) e de uma fonte (fonte Fátima) coletada na cidade de Alicante-Espanha.

As amostras adquiridas no Brasil foram coletas em frascos previamente descontaminados por uma solução de limpeza de HNO_3 15% (m/v), acondicionadas em isopor com gelo e mantidas entre -5 a $5 \text{ }^\circ\text{C}$ durante o transporte. As amostras do exterior foram devidamente coletadas e armazenadas em frascos descontaminados e conservadas a temperatura ambiente. Em seguida, todas as amostras foram filtradas em papel de filtro de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de porosidade (Whatman[®], USA) utilizando uma bomba de vácuo. As amostras filtradas foram mantidas no refrigerador a $4 \text{ }^\circ\text{C}$. As determinações foram feitas a temperatura de $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, exceto em estudos de simulação de temperatura.

4.3.2- Instrumentação, aparatos e materiais utilizados

A maior parte dos dados eletroquímicos/eletroanalíticos foram obtidos empregando-se um potenciostato/galvanostato (Uniscan[®], Inglaterra) portátil gerenciado pelo programa UiEChen[®]. Também foram realizados alguns experimentos empregando-se um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT128N (Metrohm Autolab[®], Suíça) controlado pelos programas GPES 4.9 e Nova 1.8 (Metrohm Autolab[®], Suíça). Os programas Origin 8.0 (OriginLab[®], EUA) e Excel 2010 (Microsoft[®], EUA) foram usados para o tratamento dos dados. A Bruker 820 ICP-MS (Varian[®], Austrália) e um espectrômetro ICP OES modelo AX-CCD (Varian[®], Austrália) foram utilizados na determinação dos analitos empregando os métodos de referência. As configurações instrumentais estão descritas nos apêndices (A I).

Microbombas (μP) solenoide modelos 120SP1250-4EE e 120SP1220-4EE com capacidade de bombeamento de 50 e 20 μL por pulso foram adquiridas da Cole-Parmer[®] (EUA) e as válvulas solenoide de três vias (V_s) modelo 161TO31 foram adquiridas da Neptune Research[®] (EUA). Para o acionamento das μPs e das V_s um circuito atuador foi elaborado para fornecer 12 Vcc (corrente contínua). Este circuito foi gerenciado por uma interface USB modelo 6008 ou 6211 da National Instruments (NI[®], EUA), controlada por um programa desenvolvido em Labview[®] professional 2011 (NI[®], EUA) acoplado a um notebook Semp Toshiba[®] modelo IS 1414 (STI[®], Japão). Para as linhas de transmissão do fluxo, tubos de PTFE de 0,8 mm d.i., conectores de TEFLON[®] de duas vias e conectores em acrílico com seis vias em confluência foram utilizados. Uma célula termoelétrica (Danvic[®], Brasil), modelo HTC-40-03-15.4, uma bateria recarregável 7 A h^{-1} , 12 V (Unipower[®], Brasil), um microcontrolador PIC modelo 18F4550 (Microchip[®], EUA) e um sensor de temperatura LM35 (Texas Instruments[®], EUA) também foram utilizados [21]. Uma prensa térmica, modelo PTM 30 (Brasil), foi utilizada para produção dos eletrodos impressos (SPE). O contra-eletrodo (CE) e o pseudo-referência (Pseudo-RE) foram confeccionados utilizando tinta condutora de grafite e resina epóxi condutora de prata (Electron Microscopy Sciences[®], EUA), respectivamente. As demais partes dos SPEs foram confeccionadas utilizando o cobre oriundo de placas de circuito impresso (PCB).

4.3.3- Produção de SPE

SPE-Cu (SPE com substrato de cobre) foi desenvolvido utilizando a tecnologia baseada em serigrafia (*screen-printed*) para produzir várias unidades em um mesmo lote. A Figura 4.1 apresenta um desenho ilustrativo do procedimento realizado.

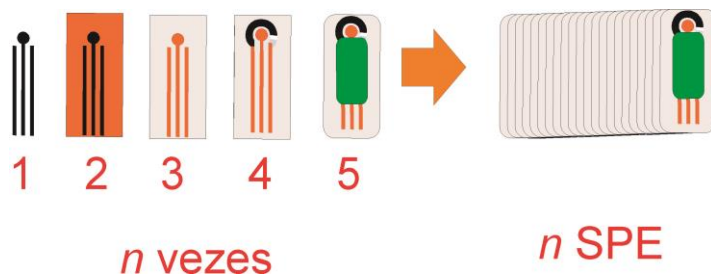


FIGURA 4.1. Etapas desenvolvidas para a confecção de n eletrodos impressos (SPEs), com contatos elétricos e substrato do WE de cobre, CE de carbono e pseudo-RE de prata.

O desenho foi desenvolvido em Coreldraw[®] X3 (etapa 1) e impresso em papel *transfer* com toner de uma impressora a laser (HP, P2011 n) e transferidos para uma placa de circuito impresso (PCB), com a finalidade de produzir o substrato de cobre e os contatos elétricos dos eletrodos. Utilizando uma prensa térmica, o desenho foi transferido à placa por aquecimento numa faixa de temperatura entre 200 a 250 °C durante 250 a 300 s (etapa 2). Em seguida, a camada de cobre foi removida por exposição da PCB em solução concentrada de perclorato de ferro sob agitação mecânica constante por 15 a 20 min. O toner contido na PCB foi removido por lixiviação empregando uma lixa d'água 1200 (granulometria de 15,3 μm), etapa 3. Depois, uma máscara feita de fita adesiva foi usada para revestir o substrato para aplicação da tinta condutora de carbono e resina epóxi condutora de prata. Utilizando um pequeno pincel, os eletrodos foram devidamente serigrafados para formar o contra eletrodo (CE) e o pseudo-referência (pseudo-RE), etapa 4. Em seguida, os SPEs foram aquecidos à temperatura de 150 - 180 °C durante 45 a 60 min empregando uma placa de aquecimento para evaporação do excesso de solvente, para a redução da resistência elétrica destes materiais. Depois, uma fina camada de resina epóxi (Araldite[®]) foi utilizada para isolar os contatos elétricos do SPE. Verniz do tipo utilizado na confecção de placas eletrônicas também foi utilizado (etapa 5). Após a

secagem da resina ou verniz durante 4 h com exposição ao ar, os eletrodos foram cortados adequadamente utilizando uma lâmina de corte mecanicamente acoplada a uma alavanca de pressão. Aplicando este procedimento, com uma única placa de 20 x 20 cm, 65 SPEs foram produzidos, levando-se em consideração uma perda de 20% de material referente aos contornos e aos cortes dos SPEs. Na FIGURA 4.2 são apresentados os SPEs produzidos e na TABELA 4.1 são apresentados detalhes das áreas do CE, pseudo-RE e eletrodo de trabalho (WE) destes.



FIGURA 4.2. Alguns SPEs-Cu recém-desenvolvidos sem acabamento.

TABELA 4.1. Dimensões dos modelos (1 e 2) de SPEs desenvolvidos.

SPE	WE / mm ²	CE / mm ²	Pseudo-ER/ mm ²	Largura total/ mm	Comprimento total/ mm
1	12,6	19,7	9,00	12,0	40,0
2	12,6	28,2	9,00	12,0	40,0

Dois modelos diferentes foram avaliados, estudando-se exclusivamente as áreas do CE quanto à durabilidade e desempenho durante as detecções com ASV. Estes SPEs são considerados reaproveitáveis ou reutilizáveis, uma vez que o CE e o pseudo-RE podem ser reconstruídos ou reformulados, e que o substrato do WE sofre pouca lixiviação durante as eletrodeposições de filme de bismuto em modo *ex situ* ou *in situ*.

4.3.4- Célula eletroquímica em fluxo (EFC) termostatzada

Na FIGURA 4.3 é apresentada a EFC desenvolvida composta por um bloco de acrílico, o qual foi usinado para permitir o acoplamento de uma TEC-Peltier, um sensor de temperatura e um SPE para análise eletroanalítica.

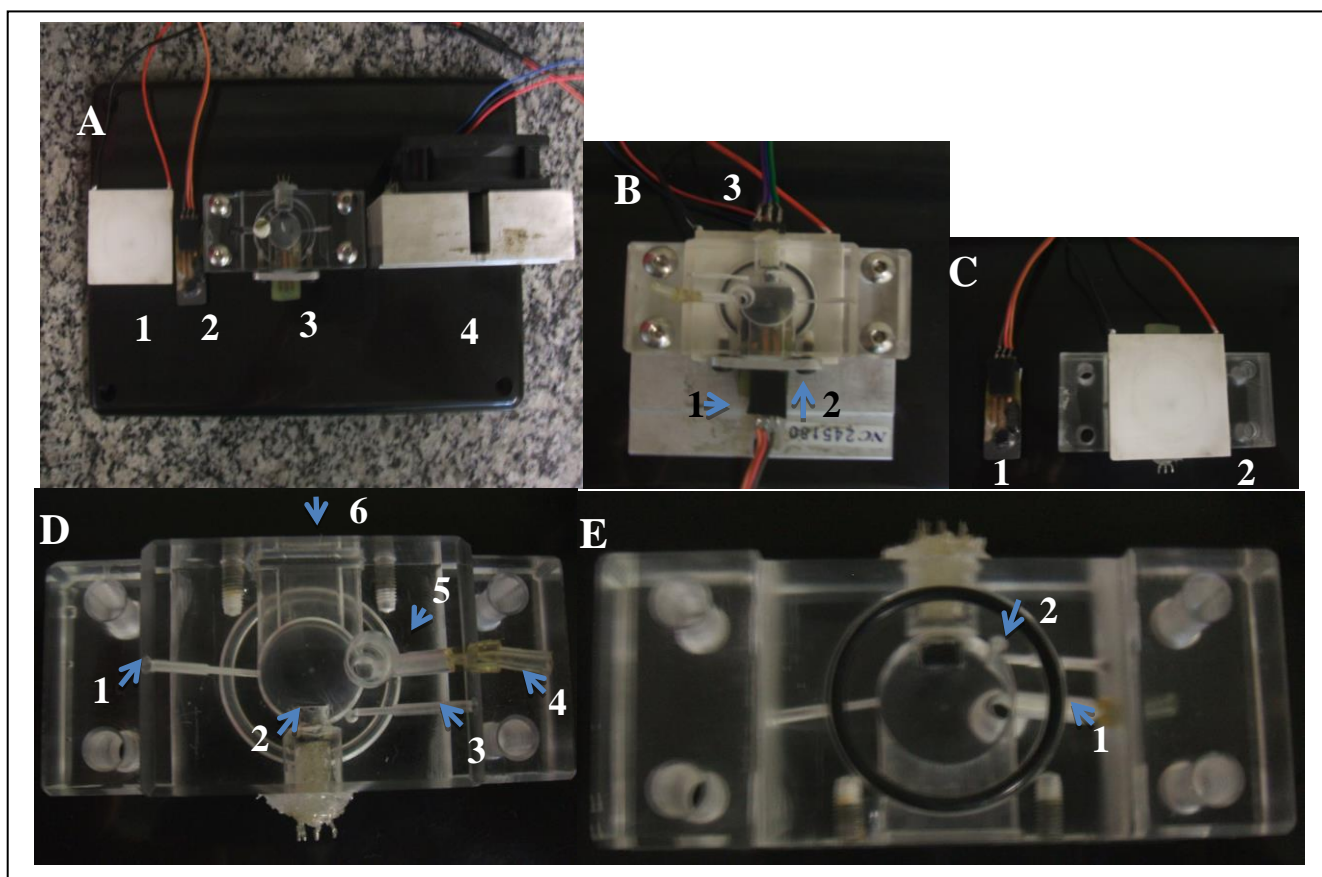


FIGURA 4.3. Fotografias da EFC com TEC-Peltier (EFC-TEC-Peltier) desenvolvida para uso com SPE. EFC-TEC-Peltier desmontada (A), 1: TEC-Peltier, 2: SPE, 3: EFC com SPE acoplado, 4: sistema de dissipação de calor, com *cooler* e dissipador. EFC montada (B), com 1: conector para o potenciostato, 2: peça de alumínio para vedação do SPE, 3: conector do LM35 a placa. Face inferior da EFC (C), 1: SPE conectado ao potenciostato, 2: TEC-Peltier como base da EFC. EFC com vista superior (D), 1: entrada de solução, 2: LM35, 3: dreno para o descarte, 4: saída convencional para o descarte, 5: RE externo (opcional), e 6: inserção do SPE. EFC com vista inferior (E), 1: anel termoplástico para vedação, 2: dreno para o descarte.

A EFC com configuração *wall jet* (injeção direta sob o sensor) é preenchida de baixo para cima por um canal de 0,05 mm d.i. no qual ocorre à entrada da solução com o auxílio de microbombas, preenchendo a base da EFC (1,77 cm²) composta pela TEC-Peltier, cobrindo-se uma milimétrica barra magnética, o SPE e o sensor de temperatura até o volume limite de 700 µL. Não há um contato direto do SPE com a TEC-Peltier, uma vez que uma camada de 3,0 mm de solução fica localizada entre as partes, sendo esta camada suficiente para inserção de uma barra magnética revestida de TEFLON[®] de 2,0 mm de espessura (2,0 mm de diâmetro × 6,0 mm

comprimento). O excesso de solução é conduzido ao descarte. O volume interno de 700 μL (inclusos o SPE, a barra magnética e o sensor de temperatura) é suficientemente pequeno para permitir procedimentos em fluxo com a técnica de parada de fluxo ou análises em fluxo contínuo. Também nesta célula pode-se executar métodos de adição de padrão, curva analítica, estudos de recuperação, interferência, pré-concentração, pré-tratamento de eletrodos, entre outros procedimentos, sem a modificação física da EFC.

Na FIGURA 4.3 (D, número 6), um anel termoplástico (*O-ring*) de 6,0 mm d.i. foi utilizado para promover a vedação do SPE, não sendo mostrado nesta figura, contudo na FIGURA 4.3 (E), o anel termoplástico de 2,1 cm d.i. usado na vedação da EFC é mostrado. Na FIGURA 4.3 (D, número 4), um tubo de aço inoxidável pode ser utilizado opcionalmente em substituição ao tubo de Tygon[®] (3,0 mm d.i.), para ser utilizado como CE externo. Assim, a EFC desenvolvida pode ser utilizada tanto com um SPE, onde os três eletrodos estão embarcados no mesmo dispositivo, ou pode-se utilizar RE ou CE externos, sendo assim uma EFC com características híbridas. A pequena barra magnética é necessária para promover a agitação mecânica durante a etapa de pré-concentração em ASV, FIGURA 4.4. O volume interno da EFC desconsiderando os volumes ocupados pela barra magnética, sensor LM35 e o SPE foi de 970 μL .

A



B



FIGURA 4.4. Fotografia ampliada da EFC com indicação da barra magnética inserida (A). Em (B) tem-se o agitador magnético, composto por um motor de 12 Vcc e dois ímãs acoplados, alocado abaixo da EFC para promover a agitação mecânica das soluções.

Uma EFC com volume interno de 1300 μL (inclusos os volumes ocupados pelo SPE, barra magnética e o sensor de temperatura) foi projetada para permitir maiores diluições. Contudo, tendo-se sempre a preocupação de utilizar o mínimo possível de eletrólito suporte e de reagentes químicos, como

forma de gerar menos resíduos, sem perdas de flexibilidade e robustez, o modelo com 700 μL foi empregado neste trabalho.

A EFC desenvolvida possui algumas semelhanças em comparação à câmara fluxo-batelada empregada em sistemas de análises em fluxo do tipo FBA. Contudo, devido às características da EFC confeccionada, principalmente em termos do volume interno, pode-se executar nesta procedimentos em fluxo como: FBA, FIA, SIA, MCFA, entre outros. A definição da técnica empregada é dependente da configuração e das características do sistema em fluxo empregadas.

4.3.5- Interface de controle das microbombas e testes de desempenho

Para impulsionar as soluções através das linhas de transmissão no sistema em fluxo, microbombas foram utilizadas como dispositivo de propulsão e injeção das soluções dentro da EFC. Para isso, pulsos de potencial (12 V) aplicados na frequência de 1 a 10 Hz foram utilizados para realizar o acionamento (1) e desligamento (0) das microbombas solenoide, cuja vazão das soluções bombeadas é proporcional à frequência aplicada. O número de ciclos de acionamento/desligamento (1/0) para cada microbomba define o volume total bombeado por cada uma delas. Abaixo é apresentado o circuito eletrônico desenvolvido (4,0 cm x 4,0 cm) da interface de controle das microbombas, válvulas solenoide e agitador magnético, FIGURA 4.5. Este consiste basicamente de linhas de controle digital oriundas da interface USB 6008 (NI[®]), de um driver de corrente (ULN2003A), limitadores de corrente (resistor) e de LEDs utilizados como sinalizadores (ligado/ desligado).

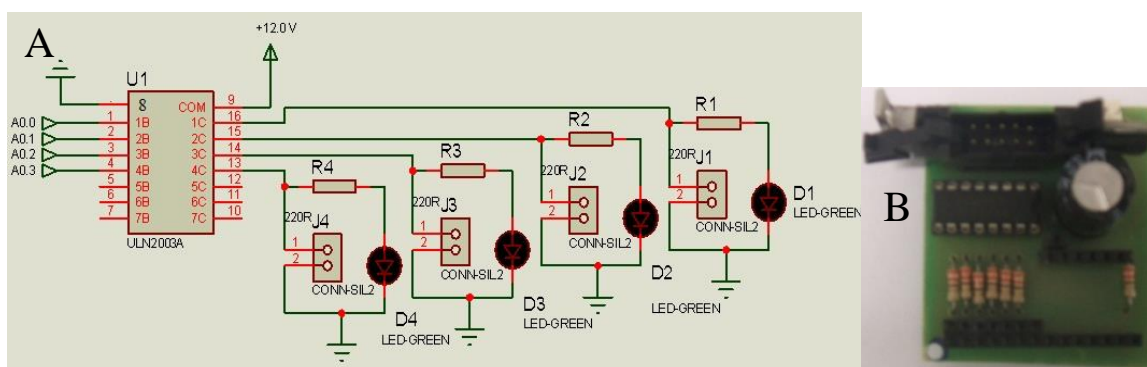


FIGURA 4.5. Circuito eletrônico da interface (A) e placa desenvolvida (B).

Testes de aferição das microbombas e válvulas foram realizados utilizando um *software* desenvolvido em Labview[®], apresentado na seção dos apêndices (A II). Nestes estudos, a precisão do volume bombeado foi averiguada aplicando-se diferentes tempos de acionamentos das microbombas de 0,1 a 1,0 s. Tempos da ordem de 0,08 a 1,6 s também foram testados, porém, tempo menores que 0,1 s são pouco usuais. Estudos do volume total bombeado em função do número de ciclos (1/0) e a precisão (em termos do desvio padrão relativo (DPR)) obtida para cada vazão (mL s^{-1}) também foram realizados.

Para todos os testes, medidas de diferentes massas de água foram realizadas em uma balança analítica Shimadzu[®] modelo AUW220D com precisão de 0,01 mg, sendo também medida a temperatura da água com um termômetro digital Instrutherm[®] TE-400 para o cálculo do volume bombeado.

4.3.6- EFC termostatzada e procedimentos em fluxo

Na FIGURA 4.6 é apresentada a configuração do sistema em fluxo desenvolvida para executar a eletrodeposição *de modo ex situ* ou *in situ* de BiF e aplicação na determinação de íons metálicos eletroativos por ASV.

Conforme pode ser avaliado na FIGURA 4.6, por meio da comutação de V_{S1} , ar foi aspirado para a EFC para duas finalidades; 1) secagem e limpeza da EFC, pois bolhas de ar são bastante eficientes para esta finalidade e 2) reduzir o consumo de eletrólito suporte, com menor geração de resíduo. O caminho alternativo “dreno” foi utilizado pela comutação de V_{S2} , sendo a forma mais eficiente para a secagem e limpeza da célula. Como 700 μL são suficientes para preencher a EFC, uma combinação precisa das microbombas foi utilizada em diversas configurações para permitir a realização *on-line* de procedimento analíticos. No entanto, devido ao volume morto de 50 μL entre a confluência e a entrada da EFC, 750 μL foi sempre utilizado para certificar que todas as alíquotas das amostras e soluções de referência fossem injetadas dentro da EFC.

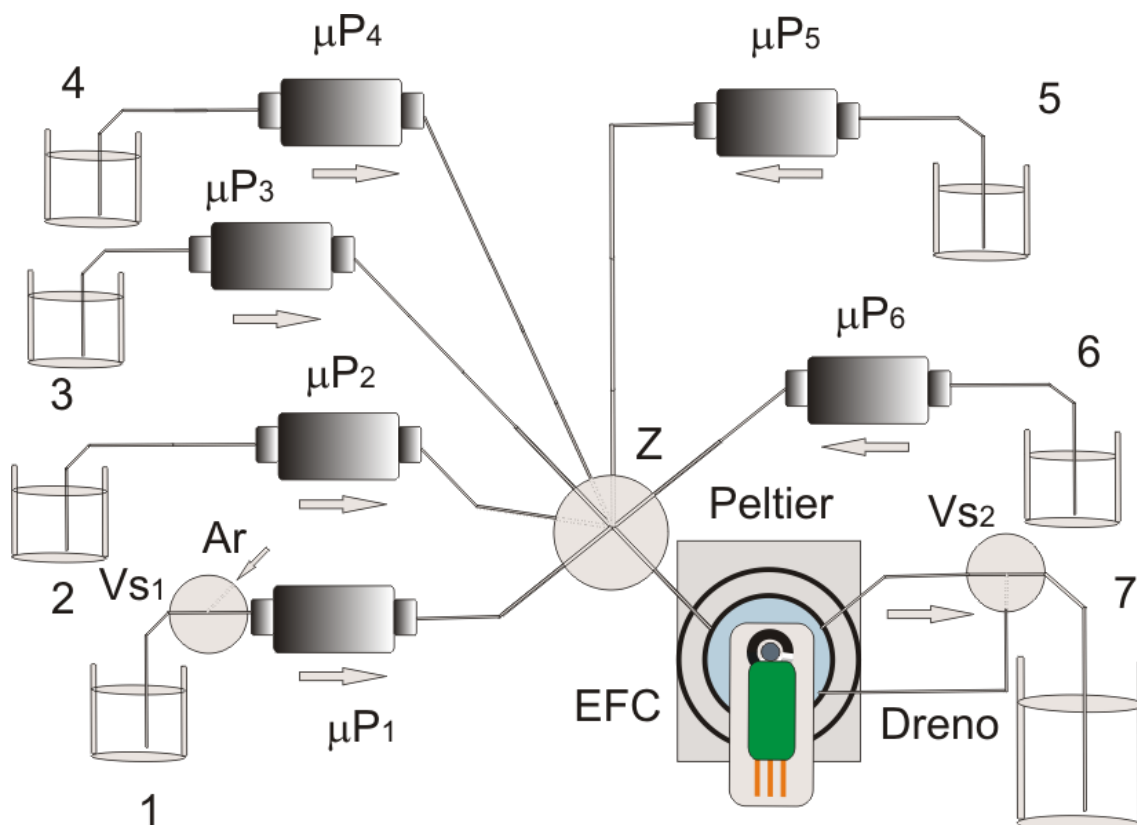


FIGURA 4.6. Configuração em fluxo desenvolvida. As microbombas ($\mu P1$ e $\mu P5$) foram utilizadas para a propulsão $50 \mu L$ por pulso de solução tampão acetato pH 4,0 (1) e solução de deposição de Bi^{3+} (5). As microbombas ($\mu P2$, $\mu P3$, $\mu P4$ e $\mu P6$) bombeiam $20 \mu L$ por pulso de soluções padrões de Pb^{2+} (2), Cd^{2+} (3), Zn^{2+} (4), e amostras (6), respectivamente. Além disso, (7): descarte; Z: ponto de confluência; V_{S1} , V_{S2} : válvulas solenoide de três vias; EFC: com Peltier acoplado e o canal alternativo para drenar as soluções para o descarte.

Como pode-se observar na FIGURA 4.6, a introdução das soluções na EFC é realizada por procedimentos com multicomutação, sendo assim, o sistema em fluxo poderia ser classificado como MCFA [22]. Contudo, devido à flexibilidade da EFC, o sistema também poderia ser do tipo FBA [19], e assim, teríamos um híbrido MCFA/FBA. Contudo, preferiu-se adotar a seguinte classificação: 1) os procedimentos em fluxo com detecção por *stopped flow* (parada de fluxo) foram classificados como FBA e 2) aqueles com detecção em fluxo contínuo como MCFA.

A classificação supracitada é consistente, pois, os procedimentos como: adição de padrão, mistura e diluição com parada de fluxo e drenagem da EFC aplicados na detecção por ASV caracterizam melhor o sistema em fluxo como FBA. Por outro lado, por realizar os procedimentos acima e a detecção em fluxo, com obtenção de sinais transientes por MPA, a caracterização como

MCFA é mais adequada, pois em FBA geralmente não se obtêm sinais transientes. Essa definição foi mantida em todos os procedimentos empregados nesta tese.

4.3.7- Avaliação da eletrodeposição de BiF em SPE de modo *ex situ*

Em trabalhos anteriores publicados pelo grupo de pesquisa [8, 20, 23, 24], a otimização das concentrações da solução de eletrodeposição do BiF sob substrato de cobre foi descrita. Uma alíquota de 20 mL de uma solução de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em citrato de sódio $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada para a eletrodeposição *ex situ* de BiF [20].

4.3.8 - Efeito do eletrólito suporte

O efeito do tipo de eletrólito suporte em SPE-BiF foi avaliado majoritariamente por voltametria cíclica. Os seguintes eletrólitos suportes foram avaliados: tampão ácido acético/acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,0 e 4,5) e tampões fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,0 e 5,0) e BR ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0, 4,0 e 6,0).

4.3.9 - Avaliação dos parâmetros de DPASV e SWASV

Os parâmetros da voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (DPASV) e voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV) foram avaliados por ensaios univariados, principalmente analisando-se a corrente de pico de redissolução anódica (I_p), resolução e perfil dos voltamogramas obtidos.

4.3.10 - Simulação da variação da temperatura sob SWASV com SPE-BiF

Utilizando-se a placa microcontrolada (μC) para controle termostático das soluções, simulações de variação de temperatura em experimentos *in situ* foram feitas, variando-se a temperatura durante análises de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} por ASV com SPE-BiF depositado de modo *ex situ*. Para

isso, soluções padrões foram inseridas na EFC empregando o sistema FBA e procedimentos de aquecimento ou resfriamento foram executados. Em média, com apenas 30 s foi possível ter uma estabilização térmica das soluções dentro da EFC antes dos experimentos com ASV.

4.3.11 - Sequência de operação do sistema FBA para SPE-BiF *ex situ*

Para executar a sequência de operação do sistema FBA para realizar, por exemplo, a eletrodeposição *on-line* e *ex situ* de BiF sob SPE e posterior determinação de íons metálicos eletroativos, uma sequência de procedimentos foi apresentada na TABELA 4.2. Em cada etapa do procedimento, pulsos (P) das microbombas (μ P) foram executados (cada pulso representa um ciclo completo de acionamento/desligamento (1/0) de cada μ P). Para os experimentos realizados, uma frequência de pulsação de 4 Hz foi empregada. A mesma simbologia foi adotada para as válvulas solenoide (V_S) e para o agitador mecânico (A_M). Todas as soluções dos cátions metálicos foram preparadas em solução tampão acetato (pH 4,0), a fim de minimizar os efeitos das variações da força iônica e do pH da solução por causa das sucessivas diluições realizadas.

TABELA 4.2. Sequência experimental (S_e) empregando μP e V_s em FBA.

S_e	Descrição	μP_1	V_{s1}	V_{s2}	A_M^d	μP_2	μP_3	μP_4	μP_5	μP_6	P^e	T/s^f
1	Encher canais	1/0	1	0	0	1/0	1/0	1/0	1/0	1/0	10	5
2	Adição de Bi^{3+}	0	0	0	1	0	0	0	1/0	0	15	7,5
3	Controle de temperatura ^a	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	30
4	Voltametria cíclica	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	84
5	Limpeza eletroquímica	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	12
6	Drenagem/ ar	1/0	0	1	1	0	0	0	0	0	20	10
7	Limpeza	1/0	1	0	1	0	0	0	0	0	15	7,5
8	Drenagem/ ar	1/0	0	1	1	0	0	0	0	0	20	10
9	Adição de Bi^{3+}	0	0	0	1	0	0	0	1/0	0	15	7,5
10	Controle de temperatura	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	30
11	Deposição de BiF <i>ex situ</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	240
12	Drenagem/ ar	1/0	0	1	1	0	0	0	0	0	20	10
13	Limpeza	1/0	1	0	1	0	0	0	0	0	15	7,5
14	Drenagem/ ar	1/0	0	1	1	0	0	0	0	0	20	10
15	Adição do branco ^b	1/0	1	0	1	0	0	0	0	0	15	7,5
16	Adição de Pb^b	1/0	1	0	1	1/0	0	0	0	0	1-35	0,5-15,5
17	Adição de Cd^b	1/0	1	0	1	0	1/0	0	0	0	1-35	0,5-15,5
18	Adição de Zn^b	1/0	1	0	1	0	0	1/0	0	0	1-35	0,5-15,5
19	Adição simultânea/ $Pb-Zn^b$	1/0	1	0	1	1/0	0	1/0	0	0	1-35	0,5-15,5
20	Adição simultânea/ $Pb-Cd^b$	1/0	1	0	1	1/0	1/0	0	0	0	1-35	0,5-15,5
21	Adição simultânea/ $Cd-Zn^b$	1/0	1	0	1	0	1/0	1/0	0	0	1-35	0,5-15,5
22	Adição simultânea/ $Pb-Cd-Zn^b$	1/0	1	0	1	1/0	1/0	1/0	0	0	1-35	0,5-15,5
23	Adição de amostra ^b	1/0	1	0	1	0	0	0	0	1/0	1-35	0,5-15,5
24	Controle de temperatura ^a	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	30
25	Pré-concentração	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	180
26	Análises por ASV ^c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
27	Drenagem/ ar	1/0	0	1	1	0	0	0	0	0	20	10
28	Limpeza	1/0	1	0	1	0	0	0	0	0	15	7,5
29	Drenagem/ ar	1/0	0	1	1	0	0	0	0	0	20	10

^a Ativação da TEC-Peltier por 30 s, a uma taxa geralmente de $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. ^b Seleção de cada solução de íon metálico, branco, ou amostra, por meio das devidas microbombas (etapas de 15 a 23). ^c Para SWASV a duração do experimento foi de 3 s, e para DPASV foi de 22 s. ^d Agitador mecânico foi sempre utilizado, exceto para as etapas 1, 4, 11 e 26. ^e Número máximo de pulsos por microbomba acionada. ^f Tempo máximo para cada passo realizado.

Sequência de procedimentos para a deposição *on-line* e *ex situ* de BiF com detecção por ASV: Inicialmente, todos os canais do sistema em fluxo foram preenchidos com as respectivas soluções, por meio das μP_2 , μP_3 , μP_4 e μP_6 por 10 pulsos (cada pulso com 20 μL) e μP_1 e μP_5 por 4 pulsos (50 μL por pulso). Depois, 750 μL da solução de eletrodeposição de Bi^{3+} foi bombeada através da ativação da μP_5 durante 15 pulsos com uma vazão de $6,0\text{ mL min}^{-1}$, para encher completamente (14 pulsos) a EFC. Um pulso a mais foi sempre empregado para preencher o volume morto de 50 μL . O fluxo foi interrompido e a μC -TEC-Peltier foi ativada durante 30 s para o controle termostatizado da solução a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Na sequência, um voltamograma cíclico foi realizado para avaliar o potencial mais adequado para a deposição do BiF *ex situ*. Depois disso, o SPE foi eletroquimicamente limpo para remoção do

BiF, aplicando-se + 0,2 V Vs. Ag/AgCl por 12 s. Posteriormente, o procedimento de limpeza foi realizado. Esta etapa consiste na drenagem da solução (750 µL) empregando ar por comutação de V_{S2} e acionamento da $\mu P1$ por 30 pulsos ($6,0 \text{ mL min}^{-1}$), descartando a solução. Depois, V_{S2} foi desativada e V_{S1} foi ativada simultaneamente com a $\mu P1$ por 15 pulsos para impulsionar a solução de eletrólito suporte para limpar o SPE e a EFC. Novamente, 750 µL da solução de eletrodeposição de Bi^{3+} foram bombeados para preencher a EFC. A temperatura foi controlada e procedimentos cronoamperométricos foram realizados para a deposição de BiF *ex situ* sob o substrato de cobre do SPE. Após os procedimentos de limpeza da EFC, o SPE-BiF *ex situ* está apto a ser utilizado para a determinação de íons metálicos eletroativos por ASV, por meio da ativação das microbombas adequadas, passos de 15 a 23.

Analisando-se as informações apresentadas na TABELA 4.2, foi possível estimar a frequência de amostragem do método desenvolvido, uma vez que os ciclos de análise foram realizados dos passos 13 a 29. Assim, por exemplo, o tempo necessário para completar uma determinação (um ciclo analítico) por SWASV variaram de 268,5 a 283,5 s, que é equivalente a uma frequência de amostragem entre 12 a 13 determinações por hora, já incluídos os 10 s para a troca de amostras. Para um novo ciclo analítico, após a última etapa (29), a sequência deve ser iniciada em qualquer passo entre 15 e 23. Para DPASV uma frequência de amostragem entre 11 a 12 h^{-1} foi obtida.

4.3.12- Emprego das técnicas de ICP OES e ICP-MS

As técnicas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e ICP-MS foram utilizadas como método de referência para quantificar íons de metais nas diversas amostras de águas. Primeiramente foram realizados procedimentos exploratórios, como o intuito de avaliar a composição das amostras em termos dos íons metálicos presentes originalmente. Para isso, ensaios semi-quantitativos rápidos (*Rapid quant*) foram realizados por ICP OES em níveis de mg L^{-1} . Após conhecida a composição catiônica das amostras, testes com ICP-MS foram realizados para a mesma finalidade em algumas amostras.

4.3.13- Avaliação de potenciais interferentes, estudos de adição e recuperação e quantificação dos analitos nas amostras de águas

Alguns íons comumente encontrados em águas naturais e alguns outros potencialmente interferentes foram avaliados quanto à possibilidade de causarem interferências nas determinações dos analitos empregando SPE-BiF *ex situ* e detecção por SWASV. Estudos de adição e recuperação também foram executados para posterior determinação dos analitos nas amostras pelo método eletroquímico proposto.

4.3.14- Eletrodeposição de BiF em substrato de cobre de modo *in situ*

Para atestar a flexibilidade e o caráter multitarefa do procedimento eletroquímico em fluxo desenvolvido, SPE-BiF foi eletroquimicamente depositado em modo *in situ*, com simultânea determinação de alguns íons metálicos. Estudos da concentração de íons Bi^{3+} foram realizados, como também parâmetros de desempenho analítico e o efeito da variação da temperatura na detecção empregando SWASV.

4.4- RESULTADO E DISCUSSÃO

4.4.1- Testes de aferição das microbombas do sistema FBA empregado

Testes foram realizados para avaliar o tempo mais adequado para executar o acionamento das μPs , e de modo geral, 4 Hz foi utilizado por propiciar melhor precisão. Observou-se também que o volume bombeado foi condizente com o valor nominal descrito pelo fabricante, com uma variabilidade em torno de 0,8 % para as μPs de 20 μL ($20,0 \pm 0,2 \mu\text{L}$) e 1,1 % para as de 50 μL ($50,0 \pm 0,6 \mu\text{L}$), sendo reprodutível ao longo de n ciclos realizados. Quanto aos estudos da precisão em função da vazão das μPs , foi observado que os maiores desvios padrões foram obtidos para as maiores vazões aplicadas, devido a maior imprecisão no acionamento das μPs . Entretanto, observou-se que desvios padrões menores que 4,0 % foram obtidos com ($n = 6$). Os resultados destes estudos estão na seção dos apêndices (A II).

4.4.2- Eletrodeposição de BiF em SPE de modo *ex situ*

Voltamogramas cíclicos da solução de Bi (III) com SPE foram registrados de $-0,5\text{ V}$ a $0,2\text{ V}$ ($n = 3$) a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , FIGURA 4.7 (A), para avaliar os potenciais de redução adequados, FIGURA 4.7 (B). Para a obtenção dos voltamogramas cíclicos e cronoamperogramas, carbono foi utilizado como CE e Ag/AgCl como pseudo-RE no SPE utilizado. Os experimentos eletroquímicos foram realizados à temperatura de $25 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ com parada de fluxo.

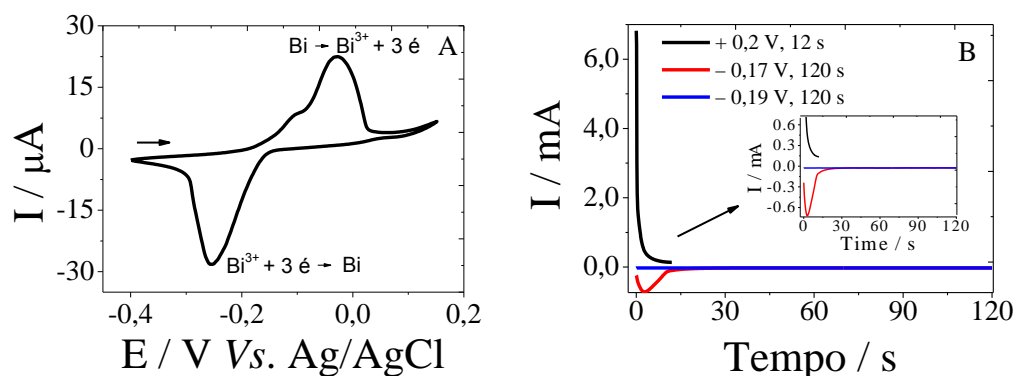


FIGURA 4.7. Voltamograma cíclico da solução de eletrodeposição de Bi (III) (A). Curvas cronoamperométricas de $-0,17\text{ V}$, $-0,19\text{ V}$ por 120 s empregadas para a eletrodeposição de BiF, com $+0,2\text{ V}$ por 12 s para limpeza do SPE (B).

Para a aplicação do procedimento cronoamperométrico para a deposição de BiF, qualquer potencial catódico entre $-0,15\text{ V}$ a $-0,25\text{ V}$ Vs. Ag/AgCl (pseudo-RE) poderia ter sido utilizado. Contudo, objetivando a obtenção de BiF homogêneo e mais aderente, $-0,17\text{ V}$ por 120 s foi primeiramente empregado para a nucleação do BiF e, posteriormente, $-0,19\text{ V}$ durante 120 s para o crescimento do filme. Antes de cada novo filme eletroquimicamente depositado, um potencial de limpeza de $+0,2\text{ V}$ por 12 s foi sempre empregado.

4.4.3- Estudo do eletrólito suporte

Na FIGURA 4.8 são apresentados os voltamogramas cíclicos de alguns eletrólitos suportes utilizados para a determinação de íons metálicos empregando um SPE-BiF. Além disso, o voltamograma cíclico (CVs) de Pb^{2+} foi

apresentado para mostrar o perfil eletroquímico típico dos analitos estudados. Para todos os voltamogramas cíclicos apresentados na FIGURA 4.8, uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} foi utilizada. Os CVs foram obtidos empregando CE de carbono e Ag/AgCl como pseudo-RE.

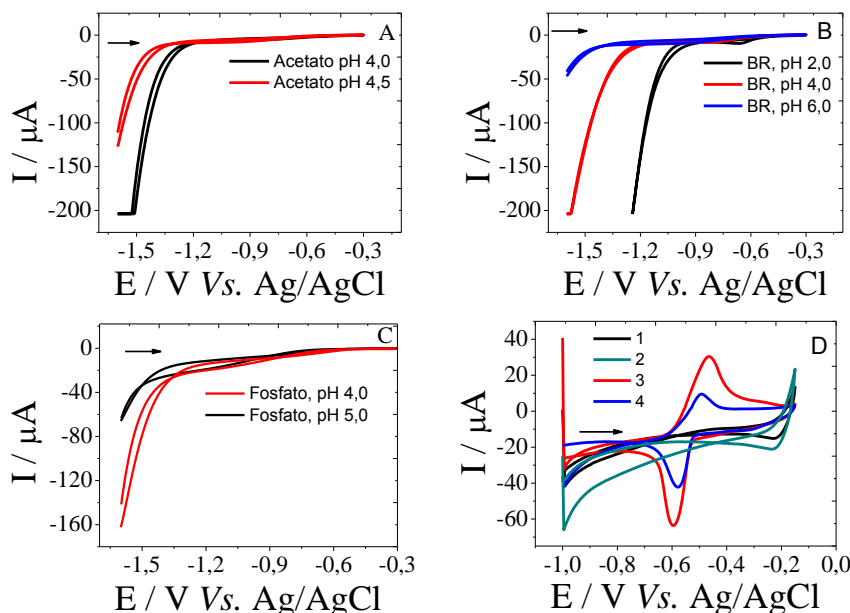


FIGURA 4.8. Voltamogramas cíclicos de diferentes eletrólitos suporte utilizados com SPE-BiF ((A), (B) e (C)). Em (D) são mostrados CVs para comparação entre os CVs do tampão acetato, pH 4,0 (1) e tampão fosfato, pH 4,0 (2), solução de $397,3 \mu\text{g L}^{-1}$ de íons Pb^{2+} em tampão acetato, pH 4,0 (3) e em tampão fosfato, pH 4,0 (4).

De acordo com os voltamogramas obtidos na FIGURA 4.8, os eletrólitos suportes mais adequados foram as soluções tampão acetato e fosfato em pH 4,0 e tampão BR em pH 6,0, principalmente por propiciar voltamogramas com maior janela de potencial catódica e menor corrente de residual. No entanto, avaliando as menores correntes residuais e os perfis dos picos de oxidação e redução do sistema reversível Pb^{2+} , a solução tampão acetato, pH 4,0 foi selecionada. Na literatura, soluções tampões acetato, na faixa de pH 4,0 a 5,0 são as mais empregadas para a determinação de cátions metálicos com BiF e ASV [1, 5, 20].

4.4.4- Otimização dos parâmetros de DPASV e SWASV

Experimentos foram realizados com a finalidade de encontrar os melhores parâmetros utilizados para DPASV e SWASV para a determinação de

Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺. Verificou-se que a corrente de pico de redissolução anódica (Ip) aumentou significativamente até um potencial de -1,0 V, e mais lentamente para potenciais superiores a -1,2 V para as determinações de Cd²⁺ e Pb²⁺. Assim, um potencial de deposição de -1,2 V foi aplicado, com exceção, quando os íons Zn²⁺ foram analisados de modo individual ou simultâneo com os íons supracitados, onde -1,4 V foi empregado. Aplicando-se potenciais superiores a este, comprometeu-se significativamente a repetibilidade das determinações por ASV devido à evolução de H₂ (g). Da mesma forma, a Ip aumentou com o aumento do tempo de deposição até 180 s. A escolha dos demais parâmetros das técnicas de DPASV e SWASV foi baseada na Ip, definição da linha base, resolução e perfil dos voltamogramas obtidos por ASV, principalmente em termos da largura do potencial de meia altura de pico ($\Delta E_{p1/2}$), sobretudo para as determinações simultâneas. Os parâmetros das técnicas de DPASV e SWASV foram sumarizados na TABELA 4.3.

TABELA 4.3. Parâmetros das técnicas de DPASV e SWASV para a determinação de Pb²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺.

Parâmetros de DPASV /SPE-BiF	Faixa analisada	Selecionado
^a E _{dep} / V	- 0,7 a -1,6	-1,2
T _{dep} / s	60 a 240	180
v / (mV s ⁻¹)	10 a 70	50
a / (mV)	10 a 100	70
t / (ms)	3 a 50	5
Parâmetros de SWASV /SPE-BiF	Faixa analisada	Selecionado
^a E _{dep} / V	-0,7 a -1,6	-1,2
T _{dep} / s	60 a 240	180
f(Hz)	10 a 120	70
a (mV)	10 a 100	70
ΔE (mV)	1 a 10	5

^a Para a determinação de íons Zn²⁺ em modo individual ou simultâneo com íons Pb²⁺ e/ou Cd²⁺ um potencial de deposição de - 1,4 V foi empregado.

Para ambas as técnicas de voltametria pulsada, os aumentos na Ip estavam correlacionados com o aumento da amplitude de pulso (a) e com a

velocidade de varredura (v) ou frequência (mantendo fixo o incremento de potencial para SWASV), porém a $\Delta E_{p_{1/2}}$ tornava-se mais larga, prejudicando a resolução dos voltamogramas obtidos. Assim, os parâmetros selecionados para DPASV foram: amplitude (a) de 70 mV, tempo de aplicação do pulso (t) de 5 ms e velocidade de varredura (v) de 50 mV s⁻¹. Para SWASV foram: $a = 70$ mV, incremento de potencial (ΔE) de 5 mV e frequência (f) de 70 Hz.

Na FIGURA 4.9 são apresentados os voltamogramas de DPASV e SWASV para a determinação simultânea de Pb²⁺ e Cd²⁺ obtidos sob condições otimizadas para avaliar a técnica mais adequada a ser aplicada.

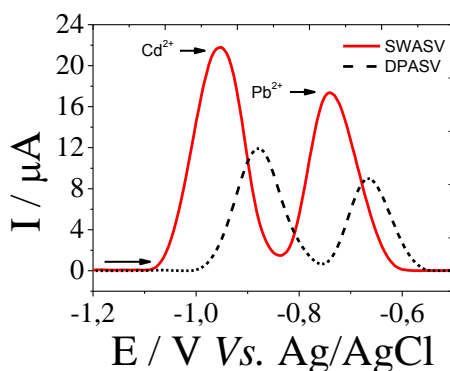


FIGURA 4.9. Comparação entre os voltamogramas de DPASV e SWASV para a determinação simultânea de Pb²⁺ e Cd²⁺. Linha tracejada: DPASV com: $a = 70$ mV, $t = 5$ ms e $v = 50$ mV s⁻¹. Linha contínua: SWASV com: $a = 70$ mV, $\Delta E = 5$ mV, $f = 70$ Hz. E_{dep} e T_{dep} foram de $-1,2$ V e 180 s, respectivamente. As concentrações utilizadas foram de 27,8 µg L⁻¹ de Pb²⁺ e 78,7 µg L⁻¹ de Cd²⁺, respectivamente. Tampão acetato, pH 4,0, como eletrólito suporte.

Conforme a FIGURA 4.9, ambas as técnicas de SWASV e DPASV propiciaram voltamogramas de redissolução anódica bem definidos, sem distorções com boa resolução para todas as determinações simultâneas realizadas. No entanto, SWASV apresentou uma I_p superior com $\Delta E_{p_{1/2}}$ tão estreita quanto a obtida com DPASV. Sendo assim, SWASV foi empregada para detecção dos analitos nos demais estudos.

4.4.5- Avaliação da variação da temperatura sob SWASV com SPE-BiF

Alíquotas de 160, 160 e 140 µL de soluções de Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺, respectivamente, foram bombeadas e adicionadas à EFC termostatizada para simular o efeito da temperatura nas determinações *in situ* por ASV, FIGURA 4.10 Para isso, diferentes temperaturas foram avaliadas com precisão de \pm

1°C. As concentrações de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} utilizadas foram $184,2 \mu\text{g L}^{-1}$, $50,4 \mu\text{g L}^{-1}$ e $22,2 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Tampão acetato pH = 4,0 foi utilizado como eletrólito suporte.

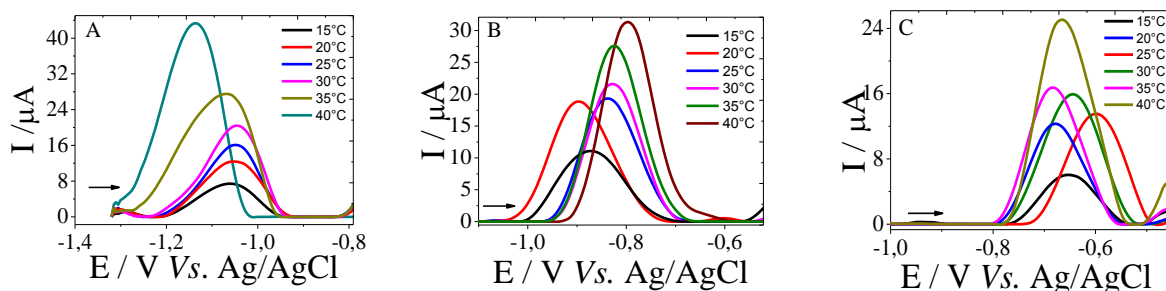


FIGURA 4.10. Avaliação do efeito da temperatura sobre as determinações voltamétricas por SWASV de Zn^{2+} (A), Cd^{2+} (B) e Pb^{2+} (C) utilizando-se SPE-BiF. Parâmetros para SWASV: a (mV) = 70, ΔE (mV) = 5 e f (Hz) = 70. ΔE_{dep} e T_{dep} foram $-1,2$ V e 180 s, exceto para determinações envolvendo Zn^{2+} , quando $-1,4$ V foi aplicado.

Como observado na FIGURA 4.10, tanto um deslocamento do potencial de pico anódico (ΔE_P), quanto variações na I_p , foram observadas. Variações de temperatura podem alterar o potencial de redução ou oxidação das espécies em solução e alterar a difusão destas por meio da formação de um gradiente de temperatura, como discutido anteriormente [17,18]. Assim, em geral, este processo juntamente com a difusão que surge devido ao gradiente de concentração contribui para elevar a I_p . De fato, a I_p sofreu uma variação entre $-53,8$ ($T < 25 \text{ }^\circ\text{C}$) a $168,2\%$ ($T > 25 \text{ }^\circ\text{C}$), $-42,2$ a $62,5\%$ e $-61,6$ a $57,2\%$ para os íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. Já o ΔE_P foi de aproximadamente ± 90 mV. A mudança na magnitude de I_p é um grande problema para a construção de curvas analíticas e acarreta severos erros de precisão durante a aplicação de procedimentos *in situ*, em locais sujeitos a variações abruptas de temperatura. Portanto, os demais ensaios foram conduzidos com o controle de temperatura em $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

4.4.6- Comportamento eletroquímico do SPE-BiF *ex situ*

Antes de avaliar o desempenho do SPE-BiF para a determinação simultânea empregando FBA e SWASV, determinações com os analitos individuais foram realizadas. Para isso, o sistema FBA foi empregado de acordo com a sequência de experimentos descritos na TABELA 4.2. Assim,

após executar os passos analíticos de 1 a 15, uma determinada μP ($\mu P2$, $\mu P3$ ou $\mu P4$) foi pulsada num intervalo de pulsos de 1 a 35, enquanto que pulsos simultâneos decrescentes da $\mu P1$ (com V_{S1} acionada) foram aplicados de 15 a 1 para executar a diluição de soluções padrões [19] na EFC (700 μL) com tampão acetato, pH 4,0, construindo-se assim, as curvas analíticas, passos de 16 a 18 da TABELA 4.2.

Para obtenção dos voltamogramas da FIGURA 4.11 (A), a $\mu P4$ foi pulsada numa faixa de 2 a 14 pulsos, adicionando 40 a 280 μL de uma solução estoque 402,9 $\mu g L^{-1}$ de íons Zn^{2+} na EFC. Para a construção da FIGURA 4.11 (B), a $\mu P3$ foi pulsada de 2 a 17 pulsos, adicionando de 40 a 340 μL de uma solução 220,3 $\mu g L^{-1}$ de Cd^{2+} . Para as curvas analíticas apresentada na FIGURA 4.11 (C), a $\mu P2$ foi pulsada de 1 a 18 pulsos, equivalente à adição de 20 a 360 μL de uma solução 111,2 $\mu g L^{-1}$ de Pb^{2+} .

Após a determinação individual, o sistema SPE-BiF-FBA foi empregado na elaboração de curvas analíticas com determinação simultânea. Assim, concentrações crescentes de uma solução estoque foram adicionadas na EFC, enquanto a concentração de determinados analitos foi mantida fixa. Dessa forma, foi possível avaliar potenciais interferências entre os íons eletroativos. Curvas analíticas obtidas empregando SWASV foram construídas para a determinação de íons Pb^{2+} na presença de Cd^{2+} (FIGURA 4.11 (D)), íons Cd^{2+} na presença de íons Pb^{2+} (FIGURA 4.11 (E)) e de íons Cd^{2+} determinados juntamente com íons Pb^{2+} e Zn^{2+} , (FIGURA 4.11 (F)).

Para a construção da curva analítica apresentada na FIGURA 4.11 (D), a $\mu P3$ foi pulsada por duas vezes, adicionando 40 μL de uma solução 1,10 $mg L^{-1}$ de Cd^{2+} , enquanto a $\mu P2$ foi pulsada numa faixa de 5 a 25, adicionando-se de 100 a 500 μL de uma solução 111,2 $\mu g L^{-1}$ de íons Pb^{2+} . Para a obtenção das demais curvas analíticas, o procedimento foi semelhante, salvo as devidas diferenças pela comutação adequada das microbombas e dos volumes requeridos de cada solução de íon metálico. Para todos os voltamogramas obtidos na FIGURA 4.11, o volume da EFC foi completado, quando necessário, empregando a solução tampão acetato, pH 4,0 pela ativação de pulsos na $\mu P1$ e pela comutação com V_{S1} .

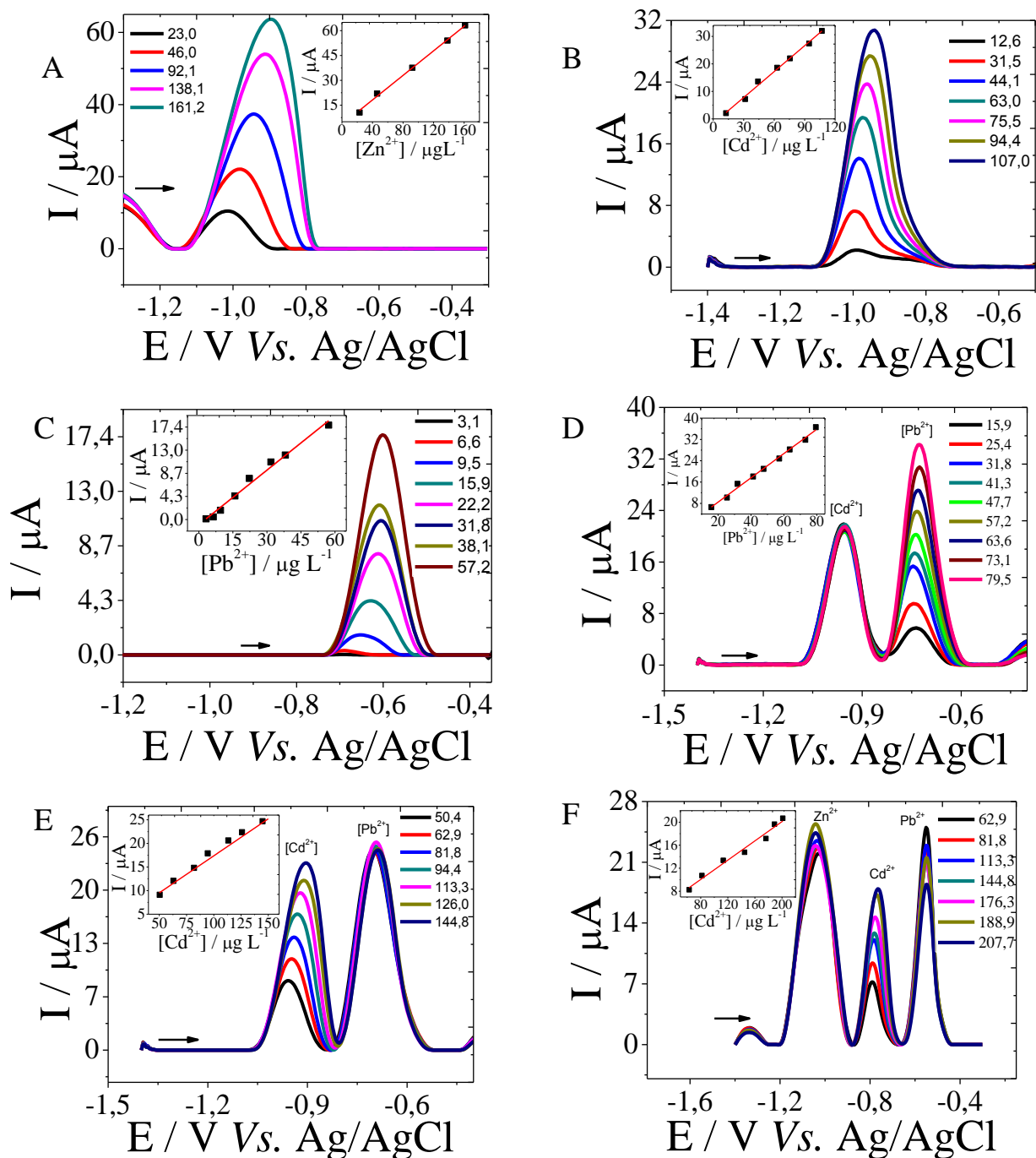


FIGURA 4.11. Voltamogramas de redissolução anódica para as determinações individuais de Zn^{2+} (A), Cd^{2+} (B) e Pb^{2+} (C), respectivamente. Em (D), foram determinados Pb^{2+} na presença de $62,9 \mu g L^{-1}$ de Cd^{2+} , (E) Cd^{2+} com $63,6 \mu g L^{-1}$ de Pb^{2+} , (F) Cd^{2+} na presença de íons Pb^{2+} e Zn^{2+} em concentrações de $47,7$ e $115,1 \mu g L^{-1}$, respectivamente. Os parâmetros de SWASV foram os mesmos apresentados na FIGURA 4.10.

Os voltamogramas de redissolução anódica foram avaliados principalmente em termos do ΔE_p , I_p , sensibilidade analítica e, consequentemente os limites de detecção obtidos.

Observando-se as FIGURAS 4.11 (D) e (E), a presença de Cd^{2+} na determinação de íons Pb^{2+} e vice-versa não influenciou significativamente na determinação simultânea por SWASV, haja vista a obtenção de voltamogramas bem definidos com boa resolução. No entanto, na FIGURA 4.11 (E), um significativo ΔE_p na determinação de íons Cd^{2+} para potenciais mais positivos foi observado devido à presença de íons Pb^{2+} . Observando-se a FIGURA 4.11 (F), verificou-se uma variação na magnitude da I_p para os íons Pb^{2+} e Zn^{2+} pela adição de alíquotas de Cd^{2+} na EFC.

Estes comportamentos de ΔE_p e variações de I_p podem ser explicados pela interação entre os metais reduzidos sob a superfície do SPE-BiF, como também, pela capacidade do BiF em formar ligas metálicas com estes à temperatura ambiente durante as análises empregando ASV como relatado na literatura [3, 25]. Além disso, o ΔE_p e variações na I_p podem estar associados às características intrínsecas da ASV.

Em ASV, a primeira espécie catiônica eletroativa a ser reduzida na superfície do BiF é aquela que possui potencial de redução mais positivo ou menos negativo, sendo os cátions desta espécie os últimos a serem redissolvidos numa varredura anódica [1, 5, 7, 12]. Dessa forma, primeiramente são depositados filmes de Pb sobre os sítios ativos do BiF, e sob estes crescem filmes de Cd e, por fim, crescem filmes de Zn sob estes. Durante a redissolução, primeiramente são liberados os íons Zn^{2+} em seguida íons Cd^{2+} e por fim Pb^{2+} , conforme discutido. Assim, íons Zn^{2+} são redissolvidos para a solução a partir de um filme de partículas de bismuto com partículas de Cd e Pb previamente depositadas. Baseado neste mecanismo descrito na literatura [26] é razoável entender as interações intermetálicas e a formação de ligas, mesmo a temperatura ambiente, justificando dessa forma as interações e os fenômenos que acarretam nas alterações da I_p e ΔE_p observadas. Estes fenômenos durante determinações simultâneas têm sido discutidos na literatura para o BiF depositado em outros substratos, não sendo, pois exclusivo do substrato de cobre [27-29]. Contudo, acreditamos que neste presente trabalho sejam discutidos pela primeira vez estes efeitos sobre SPE-BiF eletroquimicamente depositado sob um substrato de cobre de modo *ex situ* empregando um procedimento em fluxo.

Mais resultados do desempenho do SPE-BiF para determinações dos íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} empregando SWASV e FBA foram sumarizados na TABELA 4.4. Para estimar o limite de detecção (LD), médias obtidas das medidas do sinal do branco (tampão acetato, pH 4,0) e do sinal analítico obtido de uma baixa concentração conhecida do analito ($n = 6$) foram utilizadas para calcular a concentração que forneceu uma relação sinal-ruído (S / N) = 3. O limite de quantificação (LQ) foi estimado por $3,33 \times LD$.

TABELA 4.4. Principais resultados obtidos empregando SPE-BiF e SWASV com FBA para determinação individual e simultânea de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} .

^a P _d	Determinação individual			Determinação simultânea		
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	^f Pb ²⁺ /Cd ²⁺	^g Cd ²⁺ /Pb ²⁺	^h Cd ²⁺ /Pb ²⁺ /Zn ²⁺
^b S	0,34	0,31	0,17	0,46	0,17	0,08
^c r	0,990	0,994	0,997	0,993	0,990	0,985
LD	0,17	0,88	1,34	0,12	1,41	13,8
LQ	0,57	2,94	4,46	0,40	4,70	45,9
^d FL	3,10–57,2	12,6–107,0	23,0–161,2	15,9–79,5	50,4–144,8	63,0–201,1
^e RSD	3,1% / 22,2	4,5% / 63,0	7,2% / 92,1	1,5% / 73,1	0,88% / 126,0	3,9% / 125,9

^a Parâmetros de desempenho. ^b Sensibilidade analítica em $\mu A / \mu g L^{-1}$. ^c Coeficiente de regressão linear. ^d Faixa linear em $\mu g L^{-1}$. ^e Repetibilidade em termos de desvio padrão relativo (RSD), com $n = 3$ / concentração do analito empregada em $\mu g L^{-1}$. ^f Determinação de Pb^{2+} na presença de Cd^{2+} . ^g Cd^{2+} na presença de Pb^{2+} . ^h Determinação de Cd^{2+} em Pb^{2+} e Zn^{2+} .

Como pode ser observado na TABELA 4.4, para todos os ensaios realizados, boas correlações lineares foram obtidas entre as correntes de redissolução anódica e as concentrações dos analitos empregadas. Além disso, diferentes sensibilidades analíticas, LDs, LQs e FLs foram obtidos em função do tipo de determinação realizada, a saber: determinações individuais ou simultâneas. Os RSDs obtidos variaram entre 0,88% a 7,2% para $n = 3$, empregando determinações sucessivas com o mesmo filme para cada método aplicado.

Não obstante, verificou-se que os LDs obtidos tiveram a seguinte ordem: LD para $Zn^{2+} > LD$ para $Cd^{2+} > LD$ para Pb^{2+} para a determinação de íons em modo individual, como semelhantemente encontrado na literatura [4, 9, 12]. Este resultado obtido pode ser explicado pela própria natureza da técnica de ASV, pois a probabilidade dos íons Zn^{2+} encontrarem sítios ativos

disponíveis na superfície do BiF para promoverem suas reduções são menores que para os demais analitos. Além disso, verificou-se que a sensibilidade analítica para a determinação de íons Pb^{2+} foi maior na determinação simultânea com Cd^{2+} do que aquela obtida na determinação destes em modo individual. O oposto ocorreu na determinação dos íons Cd^{2+} , onde a determinação individual propiciou melhor sensibilidade analítica que as determinações simultâneas. Contudo, na próxima seção, mais estudos foram realizados para comprovação destes resultados obtidos.

4.4.7- SPE-BiF-FBA para a construção de curvas analíticas simultâneas

No presente estudo, duas a três curvas analíticas simultâneas foram construídas pela adição das soluções dos analitos na EFC mediante o acionamento adequado de cada μP . Dessa forma, para a obtenção da FIGURA 4.12 (A), o passo 19 da TABELA 4.2 foi executado por ativação da $\mu P2$ e $\mu P4$ com pulsos sucessivos de 1 a 17 para cada μP , para construir a curva analítica simultânea de Zn^{2+} e Pb^{2+} . Do mesmo modo, foram obtidas as curvas analíticas para Zn^{2+} e Cd^{2+} (FIGURA 4.12 (B)), e, Cd^{2+} e Pb^{2+} (FIGURA 4.12 (C)). Para a determinação simultânea de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , foram empregados de 1 a 11 pulsos em cada uma das três μPs , FIGURA 4.12 (D).

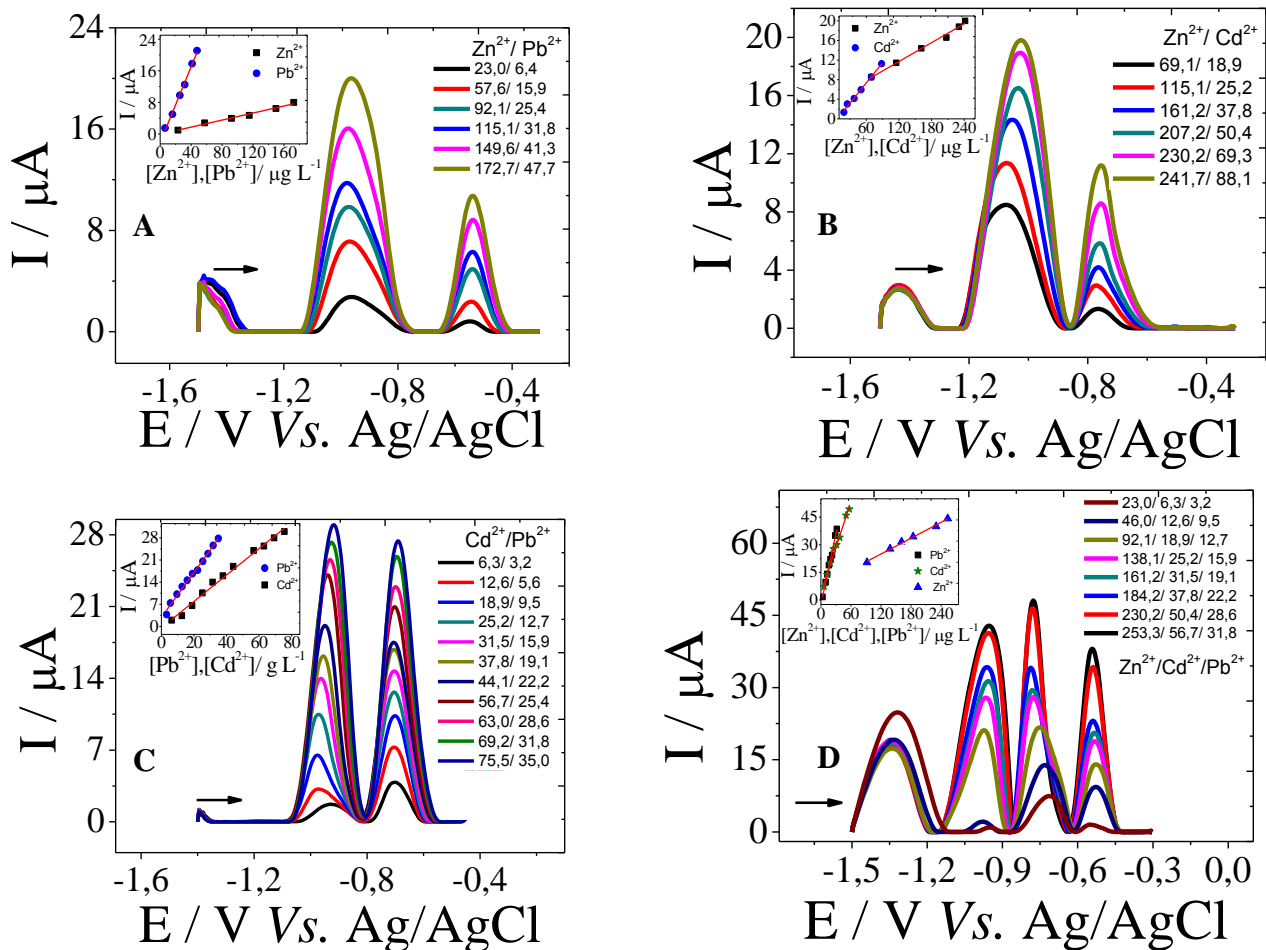


FIGURA 4.12. Curvas analíticas simultâneas empregando SWASV e SPE-BIF para a determinação de Zn^{2+} e Pb^{2+} (A), Zn^{2+} e Cd^{2+} (B), Cd^{2+} e Pb^{2+} (C), e Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} (D). Os parâmetros de SWASV foram os mesmos apresentados na FIGURA 4.10.

Como mostrado na FIGURA 4.12, curvas analíticas simultâneas para 2 ou 3 cátions metálicos foram obtidas. Contudo, da mesma forma que no caso anterior, diferentes sensibilidades analíticas foram observadas, o que evidencia a influência de cada cátion metálico na determinação do outro por ASV, como pode ser observado nos dados contidos na TABELA 4.5. Outrossim, este comportamento já era previsto, como discutido *a priori* e, em consonância com os resultados descritos na literatura para BiF depositados sob outros substratos, tais como: nanotubo de carbono, carbono vítreo, BDD, grafite entre outros [1-3, 5, 7, 25-30].

TABELA 4.5. Principais resultados obtidos para SPE-BiF-FBA com SWASV.

SPE-BiF com determinação simultânea				
P _d	Zn ²⁺ e Cd ²⁺	Zn ²⁺ e Pb ²⁺	Cd ²⁺ e Pb ²⁺	Zn ²⁺ , Cd ²⁺ e Pb ²⁺
^a S	0,07/ 0,14	0,05/ 0,48	0,42/ 0,71	0,14/ 0,83/ 1,29
^a r	0,991/ 0,993	0,990/ 0,995	0,992/ 0,991	0,995/ 0,990/ 0,996
^a LD	3,80/ 2,10	5,60/ 0,12	0,60/ 0,10	1,60/ 0,30 / 0,09
^a LQ	12,6/ 6,99	18,5/ 0,40	2,00/ 0,33	5,33/ 1,00 /0,30
^a FL	69,1 – 241,7	23,0 – 172,7	6,30 – 75,5	23,0 – 253,3
	18,9 – 88,1	6,40 – 47,7	3,20 – 35,0	6,30 – 56,7
^{a,b} Rep	5,6 % / 161,2	5,7 % / 115,1	4,1 % / 63,0	8,2 % /184,2
	6,8 % / 37,8	7,6 % / 31,8	2,9 % / 28,6	5,8 % / 37,6
				2,1 % / 22,2

^a Resultado para cada íon metálico separado por "/". ^b Repetibilidade empregando RSD ($n = 3$) /concentração do analito em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Similarmente ao obtido previamente, para todas as curvas analíticas simultâneas para a determinação de íons Zn²⁺ concomitantemente com íons Cd²⁺ e/ou Pb²⁺, a sensibilidade analítica foi atenuada ou reduzida quando comparada com a determinação individual deste analito, exceto na determinação simultânea de Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺. O efeito contrário foi observado para a determinação de íons Pb²⁺. No entanto, o caso da determinação dos íons Cd²⁺ foi particularmente interessante. A sensibilidade analítica para estes íons foi fortemente dependente do tipo de procedimento realizado e dos íons concomitantes presentes na solução, sendo um caso intermediário entre aqueles supramencionados, pois um efeito sinérgico ou antagônico ocorreu.

Observando-se os dados apresentados na TABELA 4.5, pode-se constatar que satisfatórias repetibilidades foram obtidas empregando SPE-BiF-FBA com SWASV, com valores de RSDs dentro de uma faixa de 2,1% a 8,2% para três determinações sucessivas ($n = 3$) empregando o mesmo BiF para cada método aplicado. Sendo assim, a determinação simultânea dos analitos é viável, haja vista que este comportamento é reprodutível, contudo deve-se conhecer previamente a composição dos cátions eletroativos nas amostras, empregando-se algumas determinações exploratórias. Além disso, construções de curvas analíticas pelo método de adição de padrão para a determinação dos

analitos presentes nas amostras são mais recomendados, por minimizar possíveis efeitos de matriz [1-3, 5, 7, 25-30].

A repetibilidade do método empregado foi investigada por análise da sensibilidade (inclinação da curva analítica) com quatro concentrações padrões de solução de íons Cd^{2+} como modelo, com $n = 3$, construídas para cada um dos cinco SPE-BiF produzidos de modo *on-line* e *ex situ*. Com isso, um desvio padrão relativo de 6,5% foi obtido. A vida útil dos SPE-BiF também foi verificada como sendo aproximadamente de 70-80 determinações.

Não há limites fixos para a utilização do SPE reutilizável desenvolvido neste trabalho, uma vez que a lixiviação do CE, pseudo-RE, e do substrato de cobre do WE foram mínimos, e o BiF pode ser depositado várias vezes no mesmo substrato de cobre. Contudo, no caso de desgaste sucessivo, em virtude de um tempo de aplicação prolongado, a tinta condutora de carbono ou a resina condutora de prata podem ser novamente aplicadas.

4.4.8- Estudo de potenciais interferências em SPE-BiF com SWASV

Com o intuito de simular as matrizes das amostras ambientais para a determinação de íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , alguns cátions e ânions comumente encontrados em águas naturais (íons nomeados como de classe 1) foram avaliados quanto à possibilidade de interferências durante as determinações dos analitos supracitados empregando SPE-BiF com SWASV [6, 11, 20, 25]. Sendo assim, os seguintes íons foram avaliados: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} (íons de classe 1). Além disso, outros íons metálicos também foram estudados, como: Ni^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} e Mn^{2+} , e alguns ácidos húmicos (AH) de vermicompostos e turfa 1,0 % (m/v) dissolvidos em NaHCO_3 ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$), nomeados como espécies ou compostos da classe 2.

Para realizar este procedimento, as μPs (μP4 , μP3 , μP2) foram acionadas por 8, 8, e 16 pulsos para adição dos analitos na EFC, enquanto a μP6 foi utilizada para propulsão das soluções das classes 1 e 2. As concentrações finais dos analitos na EFC foram: $92,1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn^{2+} , $50,4 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} e $50,9 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} . O percentual de interferência foi calculado com base na variabilidade do sinal da I_p ($n = 3$) em relação àquela obtida

utilizando-se soluções padrões de cada analito avaliado de modo individual. Os potenciais interferentes foram avaliados em concentrações nas proporções 1:1, 1:10 e 1:100 (analito: potencial interferente).

Como resultado destes estudos, verificou-se que a tolerância (concentração dos interferentes que geram erros menores que $\pm 10\%$) nas determinações dos analitos nas concentrações supramencionadas foram 92,1; 50,4 e 50,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os íons Cu^{2+} e Hg^{2+} , sendo referentes à proporção de 1:1. Os demais íons não apresentaram interferências significativas nos níveis de concentração estudados.

No caso dos íons Cu^{2+} , estas interferências estão associadas possivelmente à formação de ligações intermetálicas com os metais Zn, Cd e Pb nos sítios ativos da superfície do SPE-BiF. Para o caso dos íons Hg^{2+} , as interferências encontradas podem ser atribuídas às reações de competição entre os íons Hg^{2+} e os sítios ativos do BiF quanto aos íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} livres na solução, ou até mesmo bloqueio dos sítios ativos da superfície do BiF. Estas interferências têm sido discutidas na literatura, empregando-se outros substratos além deste utilizado no trabalho [3, 9, 25, 26, 30]. Todavia, elevadas concentrações destes íons da classe 2 são pouco prováveis de serem encontradas em amostras de água naturais, exceto, em casos específicos de contaminação e/ou poluição, uma vez que durante ensaios prévios com ICP OES e ICP-MS estes interferentes não foram encontrados nestes níveis de concentração estudados.

A influência dos íons Cu^{2+} pode ser amenizada ou reduzida pelo uso de soluções de Ga (III) ($600 \mu\text{g L}^{-1}$), como descrito na literatura, o qual forma preferencialmente um composto intermetálico com íons Cu^{2+} [9]. Outra alternativa seria a adição de uma solução de tioacetoamina (CH_2CSNH_2) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ que se hidrolisa em acetoamina (CH_2CONH_2) e H_2S , onde o ácido sulfídrico reage com excesso de Cu^{2+} para a formação do precipitado. Essa reação é viável, haja vista que a constante do produto de solubilidade (Kps) do CuS é mais baixa que os valores de Kps dos sulfetos dos analitos ($\text{Kps}_{\text{CuS}} = 1,0 \times 10^{-37}$, $\text{Kps}_{\text{PbS}} = 3,0 \times 10^{-28}$, $\text{Kps}_{\text{CdS}} = 3,0 \times 10^{-27}$, $\text{Kps}_{\text{ZnS}} = 1,0 \times 10^{-21}$). Da mesma forma, pode-se remover os íons Hg^{2+} , cujo Kps_{HgS} é de $2,0 \times 10^{-53}$, sendo o HgS muito mais insolúvel que os sulfetos dos analitos, os quais apresentam negligenciáveis precipitações se

estes íons de Hg^{2+} estiverem presentes. Este método deve ser conduzido com um minucioso controle do potencial hidrogeniônico do meio.

Para os AHs, o nível de concentração tolerado foi de 0,01 % (m / v), o qual estaria próximo daquele encontrado nas amostras de águas superficiais analisadas. Maiores concentrações de AHs causaram erros maiores que 10 % nas determinações dos analitos, uma vez que, os AHs são conhecidos na literatura como macromolécula de elevado grau de complexação.

4.4.9- Métodos ICP OES e ICP-MS para avaliação prévia das amostras

O método *rapid quant* por ICP OES foi empregado para determinar a composição inorgânica das amostras estudadas em níveis de mg L^{-1} (ppm). Baseado neste estudo, a amostra de água do sistema de distribuição da cidade de Alicante-Espanha foi descartada para uma posterior determinação com ICP-MS devido as elevadas concentrações de sólidos dissolvidos, pois poderiam saturar o detector de massas. Amostras de água coletadas na subestação de tratamento da petroquímica causaram severos efeitos de matriz, que conduziram a baixos níveis de recuperação, devido ao elevado teor de matéria orgânica e também foram descartas para posteriores análises com ICP OES ou ICP-MS. Estas amostras poderiam ser utilizadas se devidamente tratadas, mais esse procedimento não foi realizado, por se entender que não se encaixava no escopo da proposta do presente trabalho.

Após estas determinações de caráter exploratório, sucederam-se a quantificação dos analitos. Para isso, após estabelecer as condições robustas de análises em ICP OES, como apresentado na seção dos apêndices (A I) desta tese (TABELA A1), curvas analíticas foram construídas. Para isso, concentrações padrões dos metais na faixa de 0,1 a 20 mg L^{-1} para os íons Pb^{2+} e Cd^{2+} e na faixa de 1,0 a 100 mg L^{-1} para os íons Zn^{2+} foram adicionadas no mesmo balão volumétrico, a fim de realizar a determinação simultânea destes cátions.

Após a construção das curvas analíticas, os valores de LD foram estimados em 22,4, 16,8 e 16,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. Em seguida, foram realizadas as determinações dos analitos nas amostras de

águas. Contudo, em geral, as concentrações destes analitos presentes estavam abaixo dos valores dos LDs obtidos no método. Dessa forma, para encontrar as concentrações dos íons de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} originalmente presentes nas amostras, recorreram-se às análises empregando ICP-MS.

Para o procedimento com ICP-MS, curvas analíticas na faixa de 0,1 a 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , em modo simultâneo foram construídas. Procedendo desta forma, LDs da ordem de 0,14, 0,05 e 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , foram obtidos respectivamente, usando a interface reacional de colisão (CRI, *collision-reaction interface*) e uma solução 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Bi^{3+} empregada como padrão interno. As condições operacionais do equipamento de ICP-MS foram descritas nos apêndices (A I) desta tese (TABELA A2).

Depois de construídas as curvas de calibração dos analitos estudados, uma validação do método com ICP-MS foi realizada utilizando uma amostra certificada de água de rio (1643e *Trace Elements in Water*, NIST) para avaliar a exatidão do método empregado. Segundo dados do NIST, o material de referência certificado (CRM) possui as seguintes concentrações de íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} : ($78,5 \pm 2,2 \mu\text{g L}^{-1}$), ($6,58 \pm 0,073 \mu\text{g L}^{-1}$), ($19,63 \pm 0,21 \mu\text{g L}^{-1}$), respectivamente. Contudo, utilizando a curva de calibração construída, o CRM precisou ser diluído 5 vezes com água deionizada. As concentrações encontradas para os íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foram 80,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, 6,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 18,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, com erros relativos inferiores a 9,0% para $n = 5$. Este resultado comprova que o método por ICP-MS empregado está validado para as determinações destes analitos em amostras de águas. Contudo, pela aplicação do método por ICP-MS, foi constatado que as concentrações dos analitos nas amostras de águas naturais estudadas encontravam-se entre 0,1 a 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, ou seja, abaixo dos valores de LD e LQ, ou em alguns casos, fora da faixa linear das curvas de calibração dos procedimentos eletroquímicos desenvolvidos, sejam para as determinações individuais ou simultâneas, portanto, uma região de elevada incerteza analítica.

Dessa forma, as amostras de águas foram fortificadas pela adição de soluções padrões dos analitos, dentro da faixa linear do método de ICP OES em baixos níveis de mg L^{-1} . O método empregando ICP OES foi escolhido por ser menos susceptível a interferências de matriz que o ICP-MS. Contudo, uma simples diluição das amostras fortificadas foi suficiente para que

as amostras em mg L^{-1} se enquadrassem nas faixas lineares de calibração do método eletroquímico desenvolvido. Outros métodos como espectrometria de absorção atômica com forno de grafite também poderiam ser utilizados como alternativa àquela realizada com ICP-MS.

4.4.10- Método de adição e recuperação

Possíveis efeitos de matriz que porventura possam causar erros sistemáticos na determinação dos analitos por SPE-BiF-FBA com SWASV foram estudados utilizando diferentes amostras de água, tais como: represa do Lago Monjolinho (São Carlos-Brasil) (A), água da torneira (Lisboa-Portugal) (B); subestação para o pré-tratamento de água da petroquímica estatal (Petrobras-Brasil) (C) e água da torneira (Alicante-Espanha) (D). Todas as amostras foram avaliadas sem a fortificação das mesmas.

O estudo de recuperação utilizando o método proposto, baseado no uso de SPE-BiF-FBA com SWASV foi realizado com adição de três diferentes concentrações de cada íon metálico (com $n = 3$) para cada amostra analisada, e a I_p obtida em cada caso foi comparada com a I_p obtida previamente pela aplicação de curvas de calibração. Para a amostra A; 1, 2, e 3 pulsos foram aplicados pela μP4 ; e 2, 4 e 6 pulsos empregados por cada μP (μP3 e μP2) para realizar a adição de soluções padrões de Zn^{2+} ($406,6 \mu\text{g L}^{-1}$), Cd^{2+} ($220,3 \mu\text{g L}^{-1}$) e Pb^{2+} ($111,3 \mu\text{g L}^{-1}$), respectivamente, na amostra. Para as demais amostras, adequadas μPs foram devidamente pulsadas para realizar as demais adições de soluções padrões, como apresentado na TABELA 4.6.

TABELA 4.6. Resultados dos testes de adição e recuperação.

^a A	^b adPb ²⁺	^c EncPb ²⁺	^b adCd ²⁺	^c EncCd ²⁺	^b adZn ²⁺	^c EncZn ²⁺	^d Rec1	^d Rec2	^d Rec3
	6,4	7,0±0,5	12,6	13,0±0,5	23,2	23,0±0,4	109,8	103,0	92,8
A	12,7	13,3±0,2	25,2	24,1±0,7	92,1	91,2±0,8	104,5	95,6	99,0
	19,1	18,9±0,8	37,8	36,5±0,4	138,1	144,7±0,7	99,3	109,3	104,8
	6,4	6,6±0,2	--	--	23,2	21,8±0,8	104,6	--	93,9
B	15,9	16,6±0,8	--	--	46,0	47,9±0,3	109,6	--	103,4
	25,4	27,9±0,6	--	--	92,1	95,4±0,4	103,6	--	103,5
	3,2	3,2±0,1	6,3	5,7±0,5	--	--	101,6	90,1	--
C	9,5	10,6±0,5	31,5	32,0±0,9	--	--	111,0	101,9	--
	22,2	20,1±0,6	113,0	114,0±0,8	--	--	90,5	108,4	--
	--	--	12,6	11,8±0,9	69,1	69,7±0,7	--	93,3	100,8
D	--	--	25,2	27,6±0,8	92,1	97,1±0,7	--	109,5	105,4
	--	--	37,8	38,5±0,5	161,2	163,8±0,3	--	106,6	101,6

^a Amostras, ^b Adicionado / $\mu\text{g L}^{-1}$. ^c Encontrado / $\mu\text{g L}^{-1}$. ^d Percentual de recuperação (%) 1, 2 e 3 para Pb²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺, respectivamente.

Para todas as amostras analisadas, 5 pulsos da μP6 foram aplicados para adição de 100 μL de amostra na EFC. Como discutido *a priori*, as amostras foram avaliadas previamente por ICP OES e ICP-MS, a fim de certificar as concentrações dos analitos originalmente presentes, exceto para as amostras C e D.

Baseado nos dados apresentados na TABELA 4.6, majoritariamente as concentrações dos analitos encontradas foram provenientes das adições das soluções padrões adicionadas em cada amostra. De fato, os percentuais de recuperação variaram entre 90,1 e 104,8%, ratificando também que os interferentes em potencial não foram encontrados nos níveis de concentração acima daqueles considerados toleráveis, como previamente discutido.

4.4.11- Detecção dos íons Pb²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ empregando SPE-BiF-FBA

Na TABELA 4.7 são apresentados os dados obtidos pela aplicação do SPE-BiF-FBA com SWASV e ICP OES utilizado como método de referência. As amostras fortificadas (em concentrações de mg L^{-1}) analisadas empregando-se o método por ICP OES necessitaram ser diluídas 10 vezes

antes de serem utilizadas no método proposto, uma vez que a faixa linear de calibração do método eletroanalítico foi, de modo geral, linear entre as concentrações de 5 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os íons Pb^{2+} e Cd^{2+} e de 20 a 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os íons Zn^{2+} .

TABELA 4.7. Resultados obtidos pela aplicação de ambos os métodos SPE-BiF-FBA com SWASV e ICP OES em triplicada ($n = 3$), com concentrações das amostras em mg L^{-1} .

Amostras	SPE-BiF-FBA			ICP OES			ER / %		
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	R_{E1}	R_{E2}	R_{E3}
^a Represa1	2,0 \pm 0,2	9,4 \pm 0,2	46,7 \pm 0,6	2,2 \pm 0,2	9,1 \pm 0,2	44,5 \pm 0,8	-9,1	3,3	4,9
^b Fatima-Alicante	--	15,3 \pm 0,7	42,8 \pm 0,8	--	15,8 \pm 0,2	43,8 \pm 0,2	--	-3,2	-2,3
^c SANEPAR	4,7 \pm 0,2	--	46,0 \pm 0,7	4,8 \pm 0,2	--	42,7 \pm 0,7	-2,1	--	7,7
^b Água-Lisboa	2,5 \pm 0,6	12,3 \pm 0,1	--	2,5 \pm 0,5	11,9 \pm 0,3	--	0,0	3,4	--
^a Represa2	--	16,1 \pm 0,8	--	--	17,8 \pm 0,9	--	--	-9,5	--
^b Água-São Carlos	9,4 \pm 0,9	--	--	8,8 \pm 0,8	--	--	6,8	--	--
^a Represa3	--	--	27,0 \pm 0,4	--	--	28,9 \pm 0,3	--	--	-6,6

^a Amostras obtidas em diferentes pontos da represa do Lago Monjolinho (São Carlos-Brasil), conforme as coordenadas apresentação na seção dos apêndices (A V). ^b Amostras coletas em uma fonte na cidade de Alicante-Espanha, água da torneira coleta em Lisboa-Portugal e São Carlos-Brasil. ^c Obtidas de uma estação de tratamento de água em Curitiba-Brasil.

Com base nos resultados apresentados, o método proposto pode ser usado para determinar em modo individual ou simultâneo os íons de Zn^{2+} , Cd^{2+} e/ou Pb^{2+} com bom desempenho em comparação com ICP OES. De fato, os erros relativos (RE) foram inferiores a 9,2%, com desvios padrões compatíveis. Sendo assim, não foram encontradas diferenças estatísticas significativas mediante a aplicação do teste-*t* pareado para um nível de confiança de 95%, com $n = 3$. De fato, valores do teste-*t* (2, 2, 95%) menores que 3,15 foram obtidos para as amostras, sendo menores que o valor crítico tabelado de 4,303.

4.4.12- Eletrodeposição de filmes de bismuto de modo *in situ*

Os experimentos realizados anteriormente a esta seção foram referentes ao emprego do método eletroquímico baseado na eletrodeposição de BiF preparado de modo *ex situ*. Contudo, para demonstrar a flexibilidade do sistema SPE-BiF-FBA desenvolvido, alguns dados obtidos referentes à aplicação do modo de eletrodeposição *in situ* serão apresentados.

Para a eletrodeposição *on-line* e *in situ* de BiF sob SPE, uma pequena modificação foi necessária no sistema FBA, sendo a $\mu P6$ utilizada para adição de alíquotas da solução de Bi^{3+} e a $\mu P5$ para adição das amostras na EFC. Essa pequena alteração foi necessária para inserção de menores alíquotas de solução de Bi^{3+} na EFC, uma vez que a $\mu P6$ injeta apenas 20 μL por pulso.

4.4.12.1- Estudo da concentração da solução de deposição de Bi^{3+}

Para realizar a deposição *on-line* e *in situ* de BiF sobre SPE, a $\mu P6$ foi ativada durante qualquer etapa entre 15 a 23 da TABELA 4.2, sendo os passos de 2 a 12 desnecessários, envolvidos na deposição de BiF em modo *ex situ*. Com o intuito de avaliar a melhor concentração da solução de deposição a base de íons Bi^{3+} dentro da EFC, a $\mu P6$ foi ativada aplicando-se pulsos na faixa de 1 a 10, correspondendo a concentrações de Bi^{3+} entre 6,9 a 69 $mg L^{-1}$, contudo, desta vez, simultaneamente com as soluções padrões dos analitos.

Na FIGURA 4.13, são mostrados alguns testes realizados para avaliar o efeito da concentração da solução de deposição de Bi^{3+} empregando os mesmos eletrodos SPE desenvolvidos e aplicados no modo *ex situ*. Apenas os resultados obtidos pela aplicação de 1, 3 e 9 pulsos (P) na $\mu P6$, os quais são equivalentes a adição de alíquotas de 6,9 $mg L^{-1}$, 20,7 $mg L^{-1}$ e 62,1 $mg L^{-1}$ de solução de Bi^{3+} na EFC foram apresentados.

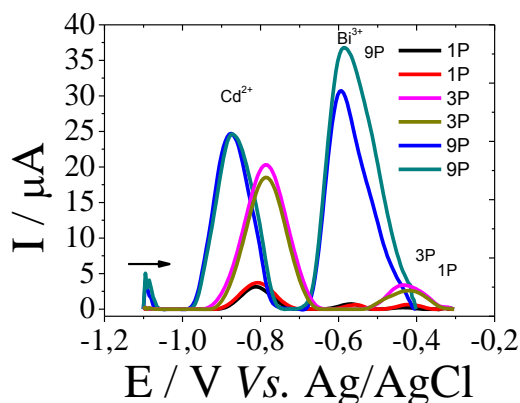


FIGURA 4.13. Resultados da aplicação de SWASV com SPE-BiF eletroquimicamente depositado de modo *in situ* utilizando FBA. Para a obtenção dos voltamogramas em duplicata referentes à determinação de Cd^{2+} , os seguintes parâmetros foram utilizados em SWASV: f (Hz) = 30, a = 40 mV, ΔE (mV) = 5, $E_{\text{dep}} = -1,2$ V e $T_{\text{dep}} = 180$ s. Eletrólito suporte: tampão acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,0.

Observa-se que na Figura 4.13, alguns parâmetros da técnica de SWASV otimizados no método com BiF *ex situ* precisaram ser modificados para implementação do método BiF *in situ*, principalmente para obtenção de voltamogramas melhor definidos, com $\Delta E_{p_{1/2}}$ menores.

Como pode-se observar, há um aumento da I_p com o aumento da concentração de íons Bi^{3+} , com um considerável ΔE_p . Este efeito foi o mesmo encontrado para as determinações de íon Zn^{2+} e Pb^{2+} . No caso das determinações com BiF em modo *in situ*, sempre houve determinações simultâneas, uma vez que os íons Bi^{3+} são eletroativos e são determinados simultaneamente com os íons dos analitos. Assim, o ΔE_p e a $\Delta E_{p_{1/2}}$ são de fundamental importância, principalmente nas determinações dos íons Pb^{2+} , onde sobreposições nos voltamogramas de redissolução anódica foram observadas devido ao ΔE_p dos íons Bi^{3+} . Assim, para satisfazer uma boa relação entre seletividade, resolução e sensibilidade, optou-se por empregar 3P (60 μL da solução de Bi^{3+}), que resulta numa concentração final na EFC de $20,7 \text{ mg L}^{-1}$ para as determinações dos íons Zn^{2+} e/ou Cd^{2+} , e 1P ($6,9 \text{ mg L}^{-1}$) para as determinações envolvendo íons Pb^{2+} .

4.4.12.2- Variação de temperatura e SPE-BiF *in situ*

Para simular os efeitos da temperatura nas determinações de cátions metálicos empregando-se SPE-BiF *in situ* por SWASV, alíquotas de 100, 60 e 40 μL de soluções padrões de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , foram injetadas na EFC, obtendo-se concentrações de 115,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, 18,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 6,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, FIGURA 4.14. Tampão acetato pH = 4,0 foi utilizado como eletrólito suporte e para cada temperatura, uma variação de $\pm 1^\circ\text{C}$ foi obtida.

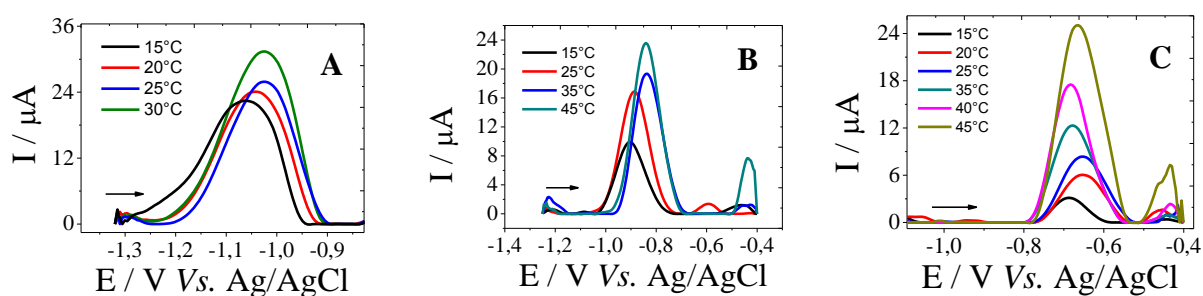


FIGURA 4.14. Avaliação do efeito da temperatura sobre as determinações voltamétricas por SWASV para as determinações de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} utilizando-se SPE-BiF *in situ* (A), (B) e (C). Os parâmetros para SWASV foram os mesmo apresentados na FIGURA 4.4.12.1, exceto para a determinação envolvendo Zn^{2+} , quando $-1,4\text{ V}$ foi aplicado.

Da mesma forma que no procedimento empregando SPE-BiF *ex situ*, ΔE_p e variações na I_p foram observadas no modo *in situ*. De fato, a I_p variou de $-13,0$ ($T < 25^\circ\text{C}$) a $20,5\%$ ($T > 25^\circ\text{C}$), $-41,2$ a $38,2\%$ e $-62,5$ a $212,5\%$ para o Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. Os valores de ΔE_p foram em torno $\pm 15\text{ mV}$. Os resultados obtidos permitiu-nos avaliar o impacto da variação da temperatura sob ambos os métodos empregando BiF, sendo portanto, necessário controlar a temperatura, como por exemplo a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, ao longo dos ensaios por SWASV. Pois, variações mínimas de temperatura como $\pm 5^\circ\text{C}$ conduzem a alterações de E_p e I_p significativas, sendo estas variações facilmente atingidas ao longo de um dia de trabalho em análises em campo.

4.4.12.3- SPE-BiF-FBA *in situ* para a construção de curvas analíticas

Para as construções das curvas analíticas, o procedimento foi o mesmo discutido anteriormente para o método *ex situ*, contudo neste caso, 3

pulsos da $\mu P6$ foram sempre empregados conjuntamente com as $\mu P3$ e/ou $\mu P4$ para adições de solução de íons Zn^{2+} e/ou Cd^{2+} , FIGURAS 4.15 (A), (B) e (D); e 1 pulso da $\mu P6$ com pulsos da $\mu P2$ para adição de íons Pb^{2+} , FIGURA 4.15 (C).

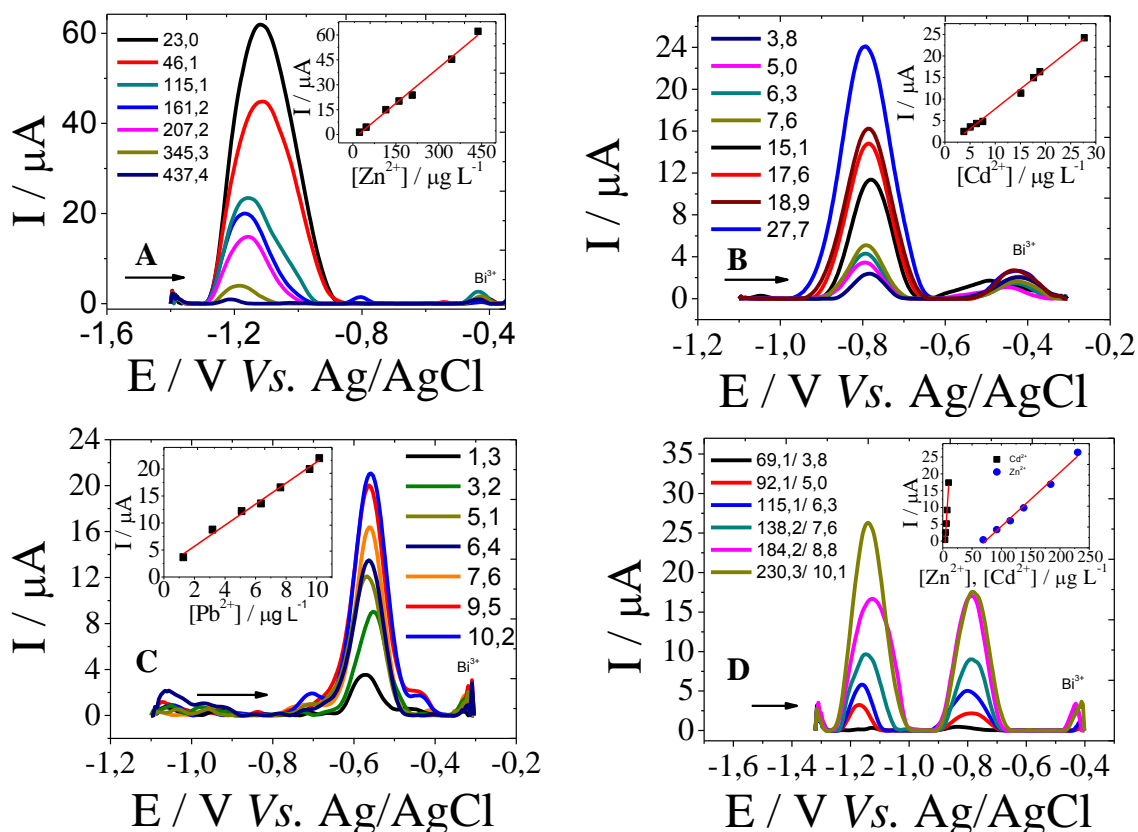


FIGURA 4.15. Voltamogramas de redissolução anódica para as determinações individuais de Zn^{2+} (A) Cd^{2+} (B) e Pb^{2+} (C) e para a determinação simultânea de íons Zn^{2+} e Cd^{2+} (D), respectivamente. Os parâmetros de SWASV foram os mesmos apresentados na Figura 4.13.

Na TABELA 4.8, são sumarizados os principais resultados do desempenho analítico do método desenvolvido empregando SPE-BiF *in situ* e determinação por SWASV dos íons de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} .

TABELA 4.8. Principais resultados obtidos empregando SPE-BiF com deposição *in situ* e SWASV com FBA.

	Individual			Simultânea
^a P _d	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	^f Zn ²⁺ /Cd ²⁺
^b S	1,90	0,92	0,15	0,16/ 2,70
^c r	0,991	0,994	0,992	0,991/ 0,990
LD	0,10	0,30	1,40	10,9/ 0,28
LQ	0,33	1,00	4,66	36,3/ 0,93
^d FL	1,30 – 10,2	3,80 – 27,7	23,0–437,4	69,1–230,2/ 3,80–10,1
^e Rep	2,5 % / 7,6	3,3 % / 5,0	6,6 % / 115,1	1,5 % / 73,1 6,6 % / 7,6

^a Parâmetros de desempenho analítico. ^b Sensibilidade analítica em $\mu\text{A} / \mu\text{g L}^{-1}$. ^c Coeficiente de regressão linear. ^d Faixa linear em $\mu\text{g L}^{-1}$. Repetibilidade empregando RSD com $n = 3$ / concentração do analito em $\mu\text{g L}^{-1}$. ^f Determinação simultânea de Zn²⁺ e Cd²⁺, com os resultados obtidos para cada íon metálico separado por "/".

Conforme apresentado na TABELA 4.8, o método com deposição de BiF *in situ* apresentou um bom desempenho, com uma boa sensibilidade analítica, linearidade e repetibilidade satisfatória. Os limites de detecção foram calculados pela relação sinal ruído ($S/N = 3$), contudo neste caso, os valores de I_p do branco foram um pouco mais elevados, porém devido a boa sensibilidade obtida, este método apresentou resultados tão satisfatórios quanto o método de eletrodeposição de BiF *ex situ*. Pelos dados fornecidos na TABELA 4.8 as repetibilidades empregando SPE-BiF-FBA com deposição *in situ* e SWASV apresentaram valores de RSDs dentro de uma faixa de 1,5% a 6,6% para $n = 3$.

Na determinação empregando SPE com BiF depositado de modo *ex situ* foi possível fazer entre 60-80 determinações, contudo, no método *in situ* um novo filme foi depositado a cada medida. Testes foram realizados para observar a repetibilidade do uso de um único filme empregado em um maior número de determinações, contudo, a pouca aderência do filme não permitiu a obtenção de resultados satisfatórios, em termos de repetibilidade.

Além disso, o SPE-BiF com maior área do CE apresentou maior durabilidade, uma vez que um desgaste natural do CE foi observado durante as

determinações com ASV, tanto para BiF eletroquimicamente depositado de modo *ex situ* quanto *in situ*.

O método *in situ* exige a aplicação de um potencial de limpeza (+ 0,2 V por 10 s) antes de cada novo filme depositado, para remoção de BiF remanescente após a redissolução anódica. Este tratamento remove necessariamente o filme de bismuto que não foi redissolvido durante a varredura anódica. Aplicando-se o método com BiF *ex situ*, mais de 400 determinações foram realizadas até que fosse notada alguma oxidação e/ou lixiviação do SPE. Contudo, se necessário, outro SPE pode ser utilizado, haja vista que muitos SPEs são produzidos em um mesmo lote, aumentando assim, a autonomia de trabalho.

4.4.12.4- Adição e recuperação empregando SPE-BiF em modo *in situ*

Em determinações realizadas *a priori* foi constatado que as amostras da água da represa do Lago Monjolinho (A), água da torneira (Lisboa-Portugal) (B); SANEPAR (Curitiba-Brasil) (C) e água da torneira (Alicante-Espanha) (D) não apresentaram substâncias potencialmente interferentes para o método proposto. Sendo assim, o método eletroquímico com SPE-BiF em modo *in situ* foi também empregado para a quantificação dos íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} aplicando-se o método de adição de padrão. Para isso, 1 e 3 pulsos da $\mu P6$ foram utilizados para a adição de alíquotas de Bi^{3+} , simultaneamente com alíquotas das amostras empregando-se a $\mu P5$, e alíquotas de soluções padrões de Zn^{2+} ($805,8 \mu g L^{-1}$), Cd^{2+} ($44,1 \mu g L^{-1}$) e Pb^{2+} ($22,2 \mu g L^{-1}$), respectivamente, utilizando as microbombas ($\mu P4$, $\mu P3$, e $\mu P2$), conforme apresentado na TABELA 4.9. Para todas as amostras analisadas, 2 pulsos da $\mu P5$ foram aplicados para adição de 100 μL na EFC.

TABELA 4.9. Resultados dos testes de adição e recuperação empregando SPE-BiF-FBA em modo *in situ* com SWASV.

^a A	^b adPb ²⁺	^c EncPb ²⁺	^b adCd ²⁺	^c EncCd ²⁺	^b adZn ²⁺	^c EncZn ²⁺	^d Rec1	^d Rec2	^d Rec3
	1,3	1,2±0,1	--	--	--	--	95,2	--	--
A	5,1	5,1±0,1	--	--	--	--	100,0	--	--
	9,5	9,8±0,4	--	--	--	--	103	--	--
	--	--	5,0	5,1±0,8	--	--	--	101	--
B	--	--	15,1	15,3±0,3	--	--	--	101	--
	--	--	18,9	17,2±0,7	--	--	--	91,2	--
	--	--	--	--	46,0	43,4±0,8	--	--	94,3
C	--	--	--	--	207,0	208,0±0,9	--	--	100
	--	--	--	--	345,0	355,0±0,4	--	--	103
	--	--	3,8	4,1±0,1	92,1	98,5±0,6	--	108	107
D	--	--	6,3	6,1±0,5	138,0	132,0±0,2	--	96,2	95,5
	--	--	7,8	8,1±0,2	184,0	182,0±0,9	--	107	98,9

^a Amostras. ^b Adicionado / $\mu\text{g L}^{-1}$. ^c Encontrado / $\mu\text{g L}^{-1}$. ^d Percentual de recuperação (%) 1, 2 e 3 para Pb²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺, respectivamente.

De posse dos dados apresentados na TABELA 4.9, pode-se inferir que o método de eletrodeposição de BiF em modo *in situ* apresentou resultados adequados para as determinações de íons Pb²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺, seja de modo individual ou simultâneo, com percentuais de recuperação variando de 91,2 a 108%. Além disso, pela análise dos dados obtidos, pode-se ratificar que o método desenvolvido possui sensibilidade e seletividade satisfatórias. Além disso, por não envolver procedimentos prévios, como os experimentos com voltametria cíclica e procedimentos cronoamperométricos, o método *in situ* é menos laborioso, mais simples e rápido. Contudo, este método consome mais solução de Bi³⁺ ao fim de um completo procedimento analítico, como por exemplo, na determinação de íons Zn²⁺ e Cd²⁺, foram necessários 4800 μL para realizar as mesmas 80 determinações possíveis com o BiF *ex situ* que consome apenas 1500 μL . Todavia, como no modo *in situ* um novo filme é produzido por determinação, os problemas corriqueiros associados à contaminação e/ou envenenamento do eletrodo são minimizados, além de não ocorrer o desgaste do filme, como no modo *ex situ*. Dessa forma, ambos os métodos apresentaram características positivas e negativas, porém o fato do

procedimento eletroquímico em fluxo desenvolvido permitir a aplicação de ambos é particularmente interessante.

Na TABELA 4.10 é apresentado um resumo comparativo entre alguns trabalhos encontrados na literatura e o trabalho proposto empregando filmes de bismuto, depositados sobre diferentes substratos, utilizando diferentes abordagens em sistema em fluxo para a determinação de íons Zn^{2+} , Cd^{2+} ou Pb^{2+} por SWASV.

TABELA 4.10. Comparativo entre os resultados encontrados na literatura com alguns resultados obtidos empregando os métodos propostos (Pr).

BiF			Fluxo		Zn^{2+}		Cd^{2+}		Pb^{2+}	
^a R	^b Sub	Tipo	^c Freq / h	^d Va/ μL	FL / $\mu g L^{-1}$	LD / $\mu g L^{-1}$	FL / $\mu g L^{-1}$	LD / $\mu g L^{-1}$	FL / $\mu g L^{-1}$	LD / $\mu g L^{-1}$
[12]	^e SPCNTE	SIA	5,5	6000	--	--	0,5-15,0	0,01	0,5-15,0	0,01
[9]	^f SPCE	SIA	14	1440	75,0-200,0	54,0	0,0-70,0	0,69	0,0-70,0	0,89
[31]	^e SPCNTE	SIA	10-15	1440	12,0-100,0	11,0	2,0-100,0	0,80	2,0-100,0	0,80
[4]	^g GCE	^k FIA- SIA	15-20	1000	--	--	0,0-56,0	2,00	0,0-70,0	1,00
[10]	^f SPCE	^l MSFIA	14	1300	--	--	5,0-60,0	0,79	--	--
ⁱ Pr	^h SPE-Cu	FBA	12-13	750	69,1-230,2	10,9	3,8-10,1	0,28	--	--
^j Pr	^h SPE-Cu	FBA	12-13	750	23,0-253,3	1,60	6,3-56,7	0,30	3,2-31,5	0,09

^a Referências. ^b Substrato para deposição de BiF. ^c Frequência de amostragem. ^d Volume de amostra ou reagentes por determinação. ^e *Screen-printed carbon nanotubes electrode*. ^f *Screen-printed carbon electrode*. ^g Glassy carbon. ^h *Screen-printed copper electrode*. ⁱ Método desenvolvido com BiF *ex situ* e *in situ*. ^k Sistema híbrido FIA e SIA. ^l *Multi-syringe flow injection analysis*.

Como constatado na TABELA 4.10, os procedimentos propostos neste trabalho apresentaram resultados bastante satisfatórios. Baixo consumo de amostras e reagentes, boa frequência de amostragem e baixos valores de LDs foram os principais resultados obtidos.

4.5- CONCLUSÕES

A EFC termostaticada quando acoplada ao sistema FBA permitiu a obtenção de procedimentos analíticos completamente automatizados, complexos e multitarefas com controle de temperatura. De fato, procedimentos *on-line*, com deposição de filme de bismuto em modo *ex situ* e *in situ*, com

limpeza do SPE, diluições e preparo de soluções padrões com controle da agitação foi desenvolvido. Além disso, a detecção com parada de fluxo para determinações empregando SWASV foi realizada numa frequência de amostragem entre 11 a 13 h⁻¹, com um consumo de 750 µL de reagentes e/ou amostras por determinação. Quanto ao preparo dos eletrodos de filme de bismuto, 1500 µL da solução de Bi³⁺ foram necessários para o método *ex situ*, enquanto, em média 40 µL foram utilizados por determinação (análise) no modo *in situ*.

Além disso, obteve-se valores de LDs e LQs menores que os obtidos empregando ICP OES e maiores do que aqueles obtidos por ICP-MS, com exceção da determinação de íons Pb²⁺, quando os métodos apresentaram LDs compatíveis, com LD de 80 ng L⁻¹ e 90 ng L⁻¹ para ICP-MS e BiF *ex situ* com SWASV em determinação simultânea, respectivamente.

4.6- REFERÊNCIAS

1. ECONOMOU, A. "Recent developments in on-line electrochemical stripping analysis-An overview of the last 12 years". *Analytica Chimica Acta*, **683**(1): 38, 2010.
2. HUTTON, E.A.; OGOREVC, B.; HOCEVAR, S.B.; WELDON, F.; SMYTH, M.R. & WANG, J. "An introduction to bismuth film electrode for use in cathodic electrochemical detection". *Electrochemistry Communications*, **3**(12): 707, 2001.
3. WANG, J.; LU, J.M.; ANIK, U.; HOCEVAR, S.B. & OGOREVC, B. "Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes". *Analytica Chimica Acta*, **434**(1): 29, 2001.
4. ECONOMOU, A. & VOULGAROPOULOS, A. "On-line stripping voltammetry of trace metals at a flow-through bismuth-film electrode by means of a hybrid flow-injection/sequential-injection system". *Talanta*, **71**(2): 758, 2007.
5. SVANCARA, I.; PRIOR, C.; HOCEVAR, S.B. & WANG, J. "A Decade with Bismuth-Based Electrodes in Electroanalysis". *Electroanalysis*, **22**(13): 1405, 2010.
6. HUANG, D.Q.; XU, B.L.; TANG, J.; YANG, L.L.; YANG, Z.B. & BI, S.P. "Bismuth Film Electrodes for Indirect Determination of Sulfide Ion in Water Samples at Trace Level by Anodic Stripping Voltammetry". *International Journal of Electrochemical Science*, **7**(4): 2860, 2012.
7. ARDUINI, F.; CALVO, J.Q.; AMINE, A.; PALLESCHI, G. & MOSCONE, D. "Bismuth-modified electrodes for lead detection". *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, **29**(11): 1295, 2010.
8. NUNES, L.M.S. & FARIA, R.C. "The Influence of the Electrodeposition Conditions on the Electroanalytical Performance of the Bismuth Film Electrode for Lead Determination". *Electroanalysis*, **20**(20): 2259, 2008.

9. CHUANUWATANAKUL, S.; DUNGCHAI, W.; CHAILAPAKUL, O. & MOTOMIZU, S. "Determination of trace heavy metals by sequential injection-anodic stripping voltammetry using bismuth film screen-printed carbon electrode". *Analytical Sciences*, **24**(5): 589, 2008.
10. HENRIQUEZ, C.; LAGLERA, L.M.; ALPIZAR, M.J.; CALVO, J.; ARDUINI, F. & CERDA, V. "Cadmium determination in natural water samples with an automatic multisyringe flow injection system coupled to a flow-through screen printed electrode". *Talanta*, **96**: 140, 2012.
11. FIGUEIREDO, L.C.S.; JANEGITZ, B.C.; FATIBELLO-FILHO, O.; MARCOLINO, L.H. & BANKS, C.E. "Inexpensive and disposable copper mini-sensor modified with bismuth for lead and cadmium determination using square-wave anodic stripping voltammetry". *Analytical Methods*, **5**(1): 202, 2013.
12. NINWONG, B.; CHUANUWATANAKUL, S.; CHAILAPAKUL, O.; DUNGCHAI, W. & MOTOMIZU, S. "On-line preconcentration and determination of lead and cadmium by sequential injection/anodic stripping voltammetry". *Talanta*, **96**: 75, 2012.
13. LIMA, R.S.; DOS SANTOS, V.B.; GUERREIRO, T.B.; DE ARAUJO, M.C.U. & GAIAO, E.D. "A microcontrolled system for monitoring of ph, conductivity and temperature of water at on-line, in situ and remote way". *Quimica Nova*, **34**(1): 135, 2011.
14. W.J. MOORE, P.C., PRENTICE-HALL INC., ENGLEWOOD CLIFFS, 1962.
15. KAUSAITE-MINKSTIMIENE, A.; MAZEIKO, V.; RAMANAVICIENE, A. & RAMANAVICIUS, A. "Evaluation of amperometric glucose biosensors based on glucose oxidase encapsulated within enzymatically synthesized polyaniline and polypyrrole". *Sensors and Actuators B-Chemical*, **158**(1): 278, 2011.
16. REHACEK, V.; HOTOVY, I.; VOJS, M.; KUPS, T. & SPIESS, L. "Nafion-coated bismuth film electrodes on pyrolyzed photoresist/alumina supports for analysis of trace heavy metals". *Electrochimica Acta*, **63**: 192, 2012.
17. KREJCI, J.; SAJDLOVA, Z. & MARVANEK, T. "Voltammetry under a Controlled Temperature Gradient". *Sensors*, **10**(7): 6821, 2010.
18. JASINSKI, M.; GRUNDLER, P.; FLECHSIG, G.U. & WANG, J. "Anodic stripping voltammetry with a heated mercury film on a screen-printed carbon electrode". *Electroanalysis*, **13**(1): 34, 2001.
19. HONORATO, R.S.; ARAÚJO, M.C.U.; LIMA, R.A.C.; ZAGATTO, E.A.G.; LAPA, R.A.S. & COSTA LIMA, J.L.F. "A flow-batch titrator exploiting a one-dimensional optimisation algorithm for end point search". *Analytica Chimica Acta*, **396**(1): 91, 1999.
20. DE FIGUEIREDO, L.C.S.; DOS SANTOS, V.B.; JANEGITZ, B.C.; GUERREIRO, T.B.; FATIBELLO-FILHO, O.; FARIA, R.C. & MARCOLINO, L.H. "Differential Pulse Voltammetric Determination of Paraquat Using a Bismuth-Film Electrode". *Electroanalysis*, **22**(11): 1260, 2010.
21. SANTOS, V.B., CURI, N. S. M., FATIBELLO-FILHO, O. "A thermostated microcontrolled system-based Peltier cell with the potential for chemical applications". *Quim. Nova*, submetido, 2013.
22. REIS, B.F.; GINE, M.F.; ZAGATTO, E.A.G.; LIMA, J. & LAPA, R.A. "Multicommutation in flow-analysis .1. Binary sampling - concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests". *Analytica Chimica Acta*, **293**(1-2): 129, 1994.

23. FIGUEIREDO, L.C.S.; AZZI, D.C.; JANEGITZ, B.C. & FATIBELLO-FILHO, O. "Determination of Atrazine in Natural Water Samples by Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry Using a Bismuth Film Electrode". *Electroanalysis*, **24**(2): 303, 2012.
24. FIGUEIREDO, L.C.S.; JANEGITZ, B.C.; FARIA, R.C.; FATIBELLO-FILHO, O.; MARCOLINO, L.H.; CAETANO, F.R. & DE MATTOS, I.L. "Construction and application of a bismuth-film mini sensor using low cost materials for in loco voltammetric determinations". *Quimica Nova*, **35**(5): 1016, 2012.
25. XU, H.; ZENG, L.P.; HUANG, D.K.; MAN, Y.Z. & JIN, L.T. "A Nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes". *Food Chemistry*, **109**(4): 834, 2008.
26. MANIVANNAN, A.; KAWASAKI, R.; TRYK, D.A. & FUJISHIMA, A. "Interaction of Pb and Cd during anodic stripping voltammetric analysis at boron-doped diamond electrodes". *Electrochimica Acta*, **49**(20): 3313, 2004.
27. WONGKAEW, N.; GUAJARDO, C.; RIJIRAVANICH, P.; SOMASUNDRUM, M. & SURAREUNGCHAI, W. "Use of 3-D plots to avoid mutual interference in bianalyte ASV determinations: Application to cadmium and lead detection". *Talanta*, **85**(2): 1225, 2011.
28. ARMSTRONG, K.C.; TATUM, C.E.; DANSBY-SPARKS, R.N.; CHAMBERS, J.Q. & XUE, Z.L. "Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode". *Talanta*, **82**(2): 675, 2010.
29. SIRIANGKHAWUT, W.; PENCHAREE, S.; GRUDPAN, K. & AKMUNEE, J. "Sequential injection monosegmented flow voltammetric determination of cadmium and lead using a bismuth film working electrode". *Talanta*, **79**(4): 1118, 2009.
30. TARLEY, C.R.T.; SANTOS, V.S.; BAËTA, B.E.L.; PEREIRA, A.C. & KUBOTA, L.T. "Simultaneous determination of zinc, cadmium and lead in environmental water samples by potentiometric stripping analysis (PSA) using multiwalled carbon nanotube electrode". *Journal of Hazardous Materials*, **169**(1–3): 256, 2009.
31. INJANG, U.; NOYROD, P.; SIANGPROH, W.; DUNGCHAI, W.; MOTOMIZU, S. & CHAILAPAKUL, O. "Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes". *Analytica Chimica Acta*, **668**(1): 54, 2010.

Capítulo 5:

Métodos em fluxo empregando
diamante dopado com boro como
eletrodo de trabalho

5.1- INTRODUÇÃO

5.1.1- Diamante dopado com boro

Diamante dopado com boro (BDD) tem sido amplamente utilizado para fins analíticos, sobretudo, nas últimas duas décadas [1, 2]. O diamante é naturalmente isolante, contudo, quando dopado com átomos de boro (B), apresenta boa condutividade elétrica, necessária em eletroquímica/eletroanalítica. Esta dopagem é da ordem de $1,0 \times 10^{20}$ átomos de B por cm^3 , o que equivale a 1 átomo de boro a cada 1000 átomos de carbono [2, 3]. Uma dopagem típica entre 1000 a 10000 ppm de boro é normalmente utilizada. Diversos mecanismos ou procedimento de dopagem têm sido descritos na literatura, contudo, a deposição por vapor químico (CVC, *chemical vapour deposition*) tem sido a mais empregada por três meios distintos: 1) via filamento aquecido; 2) ativação com plasma ou 3) combustão [2]. Além disso, durante a síntese do BDD, um material primordial é a escolha do substrato sob o qual o BDD é depositado, sendo o silício o mais utilizado. Por fim, há a necessidade do contato elétrico. Entre os vários contatos elétricos (In, Ag, Ga, Au), Au tem sido bastante utilizado devido à maior inércia química, e a excelente condutividade elétrica [1, 2].

5.1.2- Diamante dopado com boro e aplicações eletroanalíticas

Características como boa condutividade elétrica, baixa adsorção, elevada inércia química, baixa corrente residual, elevada insensibilidade à presença de oxigênio dissolvido e ampla janela de potencial de trabalho com elevados sobrepotenciais de geração de $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ são as principais características do eletrodo de BDD para fins analíticos [3]. Os eletrodos de BDD frequentemente passam por algum pré-tratamento ou funcionalização antes de seu uso, adquirindo terminações com H, O, outros átomos, ou até mesmo grupos funcionais em sua superfície [4]. Pelo simples emprego do galvanostato em técnicas como cronopotenciometria é possível realizar pré-tratamentos na superfície do BDD com aplicações de corrente negativa (pré-

tratamento catódico) (PTC) e/ou corrente positiva (pré-tratamento anódico) (PTA), como abordado em alguns trabalhos na literatura [5, 6].

Para uso em células eletroquímicas convencionais de três eletrodos, os eletrodos de BDD são utilizados como eletrodos de trabalho (WE) polarizados anodicamente ou catodicamente em relação ao eletrodo de referência (ex. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹)), atuando assim, em processos faradáicos de oxidação ou redução, respectivamente. Para isso, eles são geralmente fixados ou conectados a um substrato ou suporte metálico, utilizando-se, por exemplo, uma haste de cobre ou parafusos de aço inoxidável para realizar os contatos elétricos com o potenciostato ou galvanostato [5, 6].

Eletrodos de BDD têm sido empregados em uma gama de aplicações, como na degradação eletroquímica de compostos potencialmente poluentes [7-10] ou utilizado na confecção de biossensores, imusensores [3], modificações destes com nano-partículas [1], confecção de eletrodos impressos [11] e microeletrodos para as mais variadas aplicações em eletroquímica e eletroanalítica. Em voltametria, os eletrodos de BDD têm sido comumente empregados, sobretudo, em células eletroquímicas convencionais para procedimentos em batelada (*batch*) para determinações tanto de compostos inorgânicos [1, 6] quanto de compostos orgânicos eletroativos em meio aquoso e não aquoso.

Focando-se nas determinações de íons metálicos, os procedimentos com configuração em batelada geralmente estão associados a alguma técnica de pré-concentração, sendo as voltametrias de redissolução anódica (ASV) e adsortiva (AdASV) as mais empregadas [2]. Neste contexto, diversos cátions eletroativos, como: Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Mn²⁺, Pd²⁺ e Hg²⁺ são normalmente determinados empregando-se BDD nas mais variadas amostras, obtendo-se limites de detecção tão baixos quanto µg L⁻¹ ou ng L⁻¹, principalmente quando técnicas voltamétricas como DPASV ou SWASV são utilizadas [2, 12-17]. Uma aplicação muito interessante dos eletrodos de BDD com ASV é a possibilidade de determinações simultâneas [2]. De fato, muitos pesquisadores têm relatado a possibilidade deste tipo de análise, o que é de suma importância, principalmente em matrizes mais complexas [14]. Contudo, por envolverem procedimentos de pré-concentração a frequência de amostragem não é favorecida, o que inviabiliza muitas vezes o seu emprego

em análises de rotina. Neste sentido, técnicas como amperometria juntamente com análises em fluxo são particularmente úteis, empregando-se para isso células eletroquímicas em fluxo [5, 18-21].

5.1.3- Diamante dopado com boro acoplado a EFC com detecção amperométrica pulsada

Objetivando-se maior frequência de amostragem, menor consumo de reagentes e amostras, conseqüentemente com menor geração de resíduo, ou até mesmo para obtenção de procedimentos analíticos com maior grau de automação, procedimentos em fluxos são empregados em determinações eletroanalíticas [21]. Para esta finalidade, diferentes configurações de células em fluxo foram desenvolvidas, não apenas para determinações de íons metálicos eletroativos [19] como também compostos orgânicos eletroativos [5, 20, 21]. Dessa forma, devido à geração de sinais analíticos transientes, por conta da passagem da zona da amostra pelo sensor eletroquímico, técnicas com detecção amperométrica pulsada (PAD, *pulsed amperometric detection*) [21] ou amperometria de múltiplos pulsos (MPA, *Multiple Pulse Amperometry*) [22, 23] são normalmente empregadas. Em ambas as técnicas, pulsos de potencial são aplicados sequencialmente em tempos tão curtos quanto 30 ms, contudo na PAD pode-se apenas fazer a leitura de corrente para um único potencial aplicado, enquanto na MPA, para cada potencial aplicado, uma leitura de corrente independente é realizada [23]. PAD ou MPA quando aplicados juntamente com BDD geralmente propiciam procedimentos analíticos com boa repetibilidade, haja vista que nestas técnicas reduz-se a possibilidade de adsorção e envenenamento do eletrodo ao longo das análises, o que é uma limitação conhecida das técnicas eletroanalíticas que empregam eletrodos sólidos [21, 23].

PAD e MPA têm sido bastante aplicadas com eletrodos de BDD para determinações de fármacos [24], compostos antioxidantes fenólicos em amostras de alimentos [25], e determinações em biossensores e imunosensores [3], sendo bastante útil para detecção simultânea. De modo geral, estas técnicas juntamente com FIA, SIA ou BIA (*batch injection analysis*) [21] tem permitido a obtenção de frequências de amostragem entre 50 a 130

determinações h^{-1} , com boas repetibilidades (RSD menores do que 5,0 %), e volumes de amostras e geração de resíduos menores que 1000 μL , dependendo da configuração da EFC empregada.

Nosso grupo de pesquisa têm desenvolvido procedimentos em fluxo para as determinações de compostos orgânicos empregando-se MPA e BDD com FIA de linha única ou em confluência para determinações simultâneas [5, 25, 26]. Contudo não temos encontrado na literatura o uso de BDD acoplado a eletrodos impressos (SPE-BDD) e emprego destes numa EFC termostaticada. A EFC desenvolvida neste trabalho foi projetada para operar *in situ* com controle termostático a seco da temperatura das amostras, além de permitir o pré-tratamento dos SPEs-BDD, construção de curvas analíticas, diluições, adição de padrão com procedimentos automatizados e em fluxo (*on-line*).

5.2- OBJETIVOS

Avaliação do desempenho dos SPEs-BDD empregando detecção com parada de fluxo para procedimentos com ASV (FBA) e detecção com fluxo contínuo com MPA (MCFA) para determinações dos íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Ao fim destes estudos pretende-se avaliar as vantagens e desvantagens de cada técnica empregada nas determinações supracitadas.

5.3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.3.1- Soluções e amostras

As soluções utilizadas neste capítulo englobam todas as soluções descritas no capítulo 4, e algumas outras descritas abaixo.

As soluções padrões dos analitos foram preparadas em tampão ácido acético/acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,0, para evitar variações de pH e de força iônica durante as sucessivas diluições na EFC. Soluções de ácido sulfúrico foram preparadas por diluições adequadas de uma solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Algumas amostras utilizadas neste capítulo foram às mesmas utilizadas no capítulo 4, com exceção de: água residuária do departamento de química da UFSCar (DQ), água destilada do DQ-UFSCar, e amostras de água antes de ser

tratada na SANEPAR e na petroquímica (amostras brutas). As amostras utilizadas foram coletadas, filtradas e armazenadas conforme o procedimento descrito na seção 4.3.1.

5.3.2- Instrumentação, aparatos e programas utilizados

Os instrumentos e aparatos utilizados foram essencialmente os mesmos declarados na seção 4.3.2. Neste capítulo, a maioria dos experimentos foi executada com o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT128N (Metrohm Autolab[®], Suíça) controlado pelos programas GPES e Nova (Metrohm Autolab[®], Suíça). Eletrodos de diamante dopado com boro com 8.000 ppm de dopagem foram adquiridos junto a Centre Suisse de Electronique et de Microtechnique SA (CSEM) em Neuchatêl (Suíça).

5.3.3- SPE com diamante dopado com boro acoplado (SPE-BDD)

Boa parte do procedimento realizado para a confecção dos SPEs-Cu foi discutido na seção 4.3.3. O procedimento foi rigorosamente o mesmo até a etapa 4 de serigrafia dos eletrodos. Nesta etapa, novas máscaras foram desenvolvidas para limitar a área a ser recoberta com a tinta condutora de carbono e a resina epóxi condutora de prata que constituem o CE e o pseudo-RE, respectivamente. Em seguida, o substrato foi submetido a aquecimento por 150 - 180 °C durante 45 a 60 min, para a remoção dos solventes e para aplicação de solda (composição de 96,5% de Sn, 3,0% de Ag e aproximadamente 0,5% de Cu) no substrato de cobre do WE do SPE para fixação do BDD, etapa 5. Rapidamente, o SPE-BDD foi retirado da placa de aquecimento para evitar eventuais danos ao BDD, e após resfriar a temperatura ambiente, resina epóxi ou verniz foi aplicado para isolar as partes dos contatos elétricos do SPE-BDD. Além disto, essa resina foi utilizada para cobrir as arestas dos eletrodos de BDD para evitar possíveis efeitos de borda. A fixação com solda só foi possível devido a uma fina camada de ouro depositada na base dos eletrodos de BDD comerciais. Por causa da forma geométrica comercialmente disponível, a geometria mais adequada do SPE-

BDD para permitir maior simetria é apresentada na FIGURA 5.1, com as medidas geométricas apresentadas na TABELA 5.1.

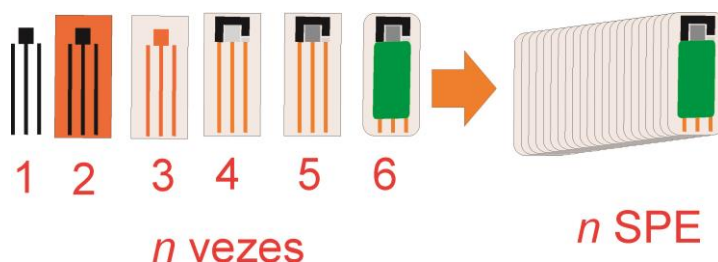


FIGURA 5.1. Desenho ilustrativo das etapas desenvolvidas para a confecção de n SPEs-BDD. Os contatos elétricos e substratos do WE foram de cobre. O CE e o pseudo-RE foram confeccionados com tinta condutora de carbono e resina epóxi condutora de prata. O BDD foi soldado sobre o WE de cobre. Resina epóxi foi utilizada como isolante elétrico.

TABELA 5.1. Especificações geométricas dos SPEs-BDD.

SPE	Área do WE / mm ²	Área do CE / mm ²	Área do ER / mm ²	Largura total / mm	Comprimento total / mm
1	25,70	77,70	6,00	12,0	40,0
2	38,50	111,0	6,00	12,0	40,0

Diferentes áreas do WE foram obtidas mediante a disponibilidade do BDD comercial, necessitando desenvolver diferentes áreas do CE. Na FIGURA 5.2 são apresentadas algumas fotografias comparativas entre os SPEs-BDD confeccionados e o WE utilizado em células eletroquímicas convencionais, como também comparação com o SPE-Cu desenvolvido no capítulo 4 para deposição de BiF.

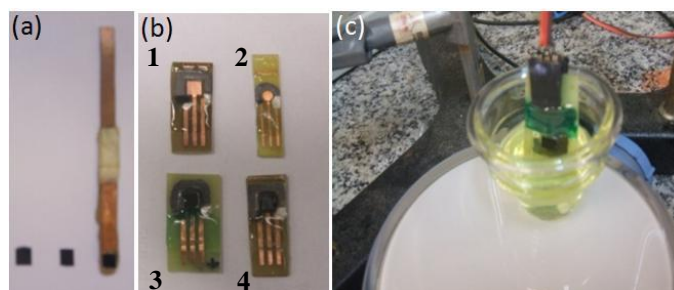


FIGURA 5.2. Fotografia de dois eletrodos de BDD de diferentes áreas e de um eletrodo de BDD acoplado a uma haste de cobre (eletrodo convencional) (a). Eletrodos desenvolvidos (b); com os dois primeiros para uso com BDD (1) e BiF (2) e os demais (3 e 4) são os SPEs-BDD finalizados. SPE-BDD numa célula eletroquímica convencional de 15,0 mL (c).

Estes eletrodos foram considerados reaproveitáveis ou reutilizáveis, pois o WE baseado em BDD suporta inúmeras determinações, sem necessidade de descartá-lo.

Nosso grupo de pesquisa e grupos parceiros possuem alguns trabalhos em fluxo empregando BDD como WE, CE de aço inoxidável e RE de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$), os quais foram acoplados a uma EFC [5, 25, 26] com configuração *wall jet*. Contudo, neste presente trabalho, o BDD e os demais eletrodos foram acoplados e/ou desenvolvidos sob o mesmo substrato por conveniência e praticidade, uma vez que a maioria dos REs são frágeis e podem ser danificados durante o transporte até o local das análises. Além do mais, como os SPEs são compactos, o desenvolvimento de sistemas em fluxo miniaturizados é facilitado, propiciando a redução no consumo de reagentes e amostras e na geração de resíduos. Entretanto, mediante a necessidade, a EFC desenvolvida com TEC-Peltier também pode ser utilizada numa configuração com CE e RE externos, como discutido no capítulo 4.

5.3.4- EFC termostaticada com SPE-BDD acoplado

A mesma EFC termostaticada descrita na seção 4.3.4 para SPE-BiF poderia ser utilizada com os SPEs-BDD desenvolvidos, pois foi desenvolvida com esta finalidade, bastando confeccionar os SPEs com as mesmas dimensões. Contudo, objetivando diminuir o volume morto, a confluência em acrílico foi removida e um novo modelo de EFC foi desenvolvido (EFC2), como apresentado na FIGURA 5.3. Além disso, o mesmo sistema em fluxo foi empregado.

A EFC termostaticada foi descrita com detalhes no capítulo 4. Contudo, esta nova versão desenvolvida (2º modelo) permite a adição de soluções e amostras diretamente na EFC, conforme os desenhos ilustrativos apresentados na FIGURA 5.3. O volume interno da EFC2 foi mantido com 700 μL inclusos o SPE, a barra magnética e o sensor de temperatura.

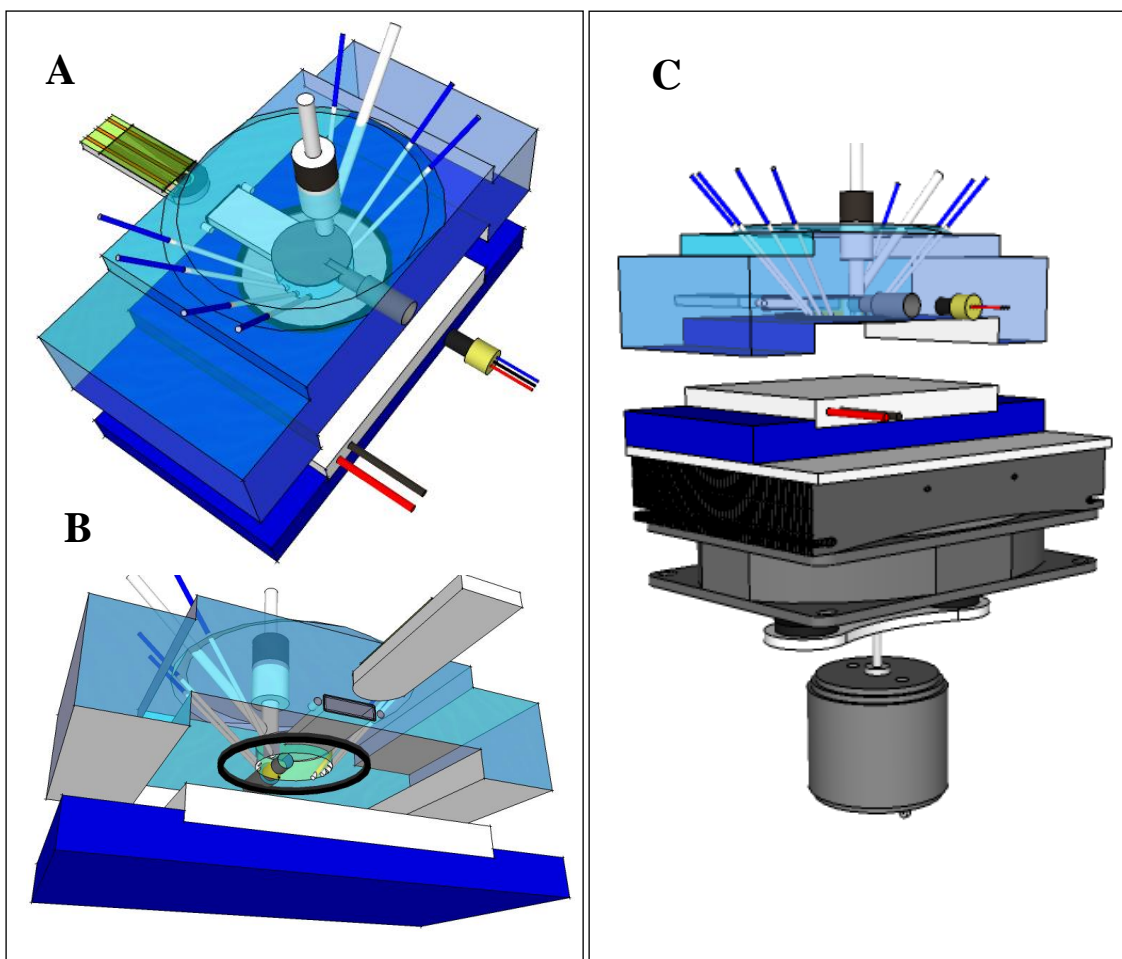


FIGURA 5.3. Novo modelo da EFC termostatzada desenvolvida (EFC2). EFC2 com sete entradas (tubos em azul de 0,9 mm de d.i.) e uma saída (tubo branco de 3,0 mm de d.i.), com um RE externo conectado e sensores de temperatura e SPE para posterior acoplamento (A). Vista interna de baixo para cima da EFC, com detalhe do anel de vedação e compartimento interno (B). EFC com célula Peltier na base, com dissipador e *cooler* acoplados e um motor com ímãs para agitação mecânica (C).

Os tubos de PTFE de 0,8 mm d.i. adentram na EFC2, contudo antes de atingirem tangencialmente a circunferência interna da mesma, encontram uma redução de 0,5 mm d.i. com 2 mm de comprimento que impede que os tubos vazem ou cruzem a circunferência interna da EFC2. Ensaios prévios realizados permitiram observar que este novo modelo funcionou tão eficientemente quanto o antigo, sem retenção de material (efeito de memória), sem formação de bolhas de ar e com possibilidade de inserção de uma pequena barra metálica para homogeneização mecânica da solução.

Na FIGURA 5.4 é mostrada algumas fotografias da célula construída, com detalhes do compartimento interno, com as sete entradas de

0,8 mm d.i. que transpassam a EFC2 até 2 mm do compartimento interno. Uma das sete entradas foi utilizada para efetuar a drenagem da solução nos procedimentos de limpeza, conforme descrito no capítulo 4.

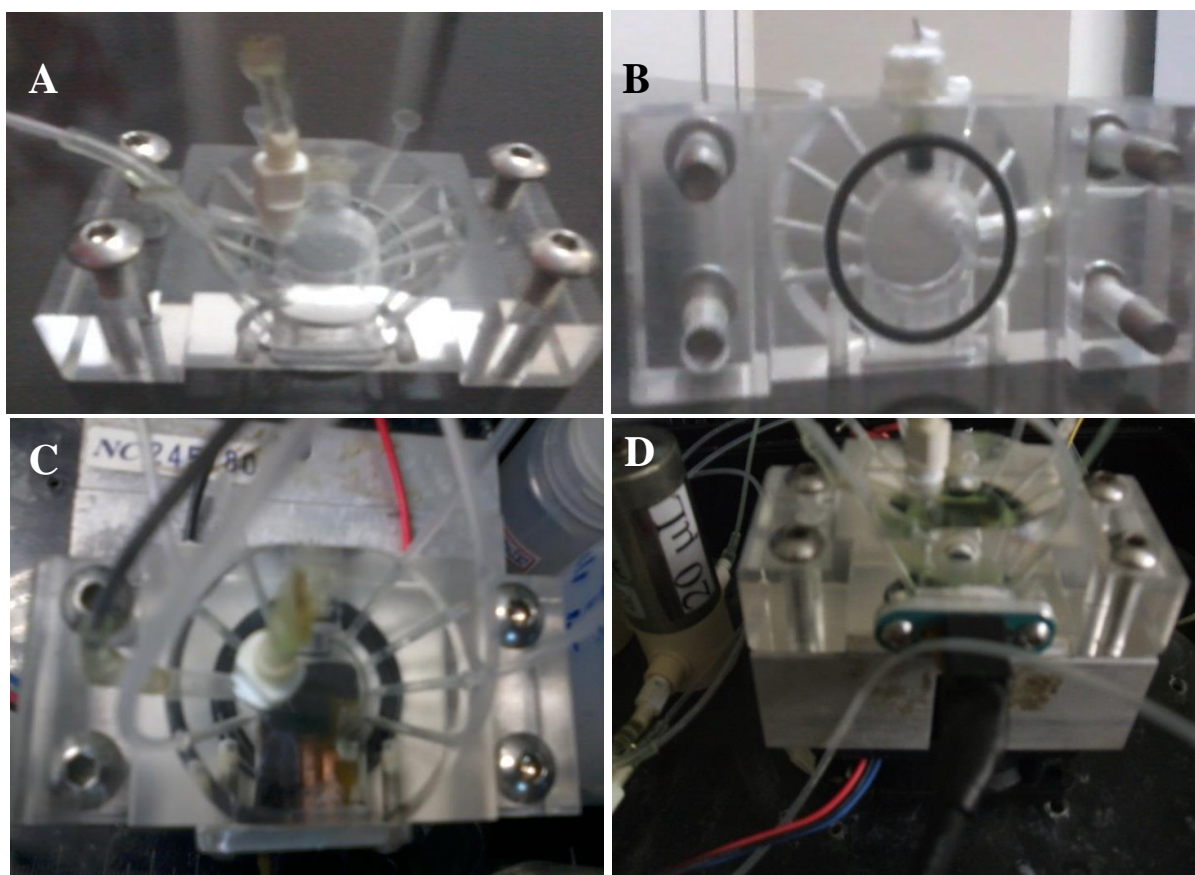


FIGURA 5.4. Novo modelo da EFC desenvolvida com vista frontal superior (A) e interior da EFC2 (B). EFC2 com SPE-BDD acoplado (C) e em operação com uma solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (D).

Os SPEs de BiF e BDD desenvolvidos podem ser utilizados nesta EFC2 sem qualquer modificação, sendo o consumo de amostras e reagentes neste novo modelo de apenas $700 \mu\text{L}$, pela remoção da confluência. O sistema de agitação foi o mesmo utilizado no capítulo 4.

5.3.5- Configurações em fluxo empregando a EFC com SPE-BDD acoplado

Basicamente o mesmo sistema descrito para SPE-BiF foi utilizado neste procedimento com SPE-BDD (FIGURA 4.6), mostrando assim a flexibilidade do aparato desenvolvido. A frequência de acionamento das microbombas foi mantida em 4 Hz. Para simplificar, as mesmas microbombas anteriormente utilizadas para inserção das soluções de eletrólito suporte, e

soluções padrões apresentadas na TABELA 4.2 foram utilizadas, salvo algumas poucas modificações. Por exemplo, substituiu-se a solução de Bi^{3+} pela solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na μP5 para efetuar o pré-tratamento do BDD. Assim não foi necessário desenvolver ou descrever outra configuração para o sistema em fluxo, como é uma característica dos sistemas com FBA. Contudo, a sequência de etapas da TABELA 4.2 foi alterada, por não executar os procedimentos envolvidos com a deposição de BiF. Entretanto, por utilizar a EFC2, a confluência foi removida, como apresentada na Figura 5.5.

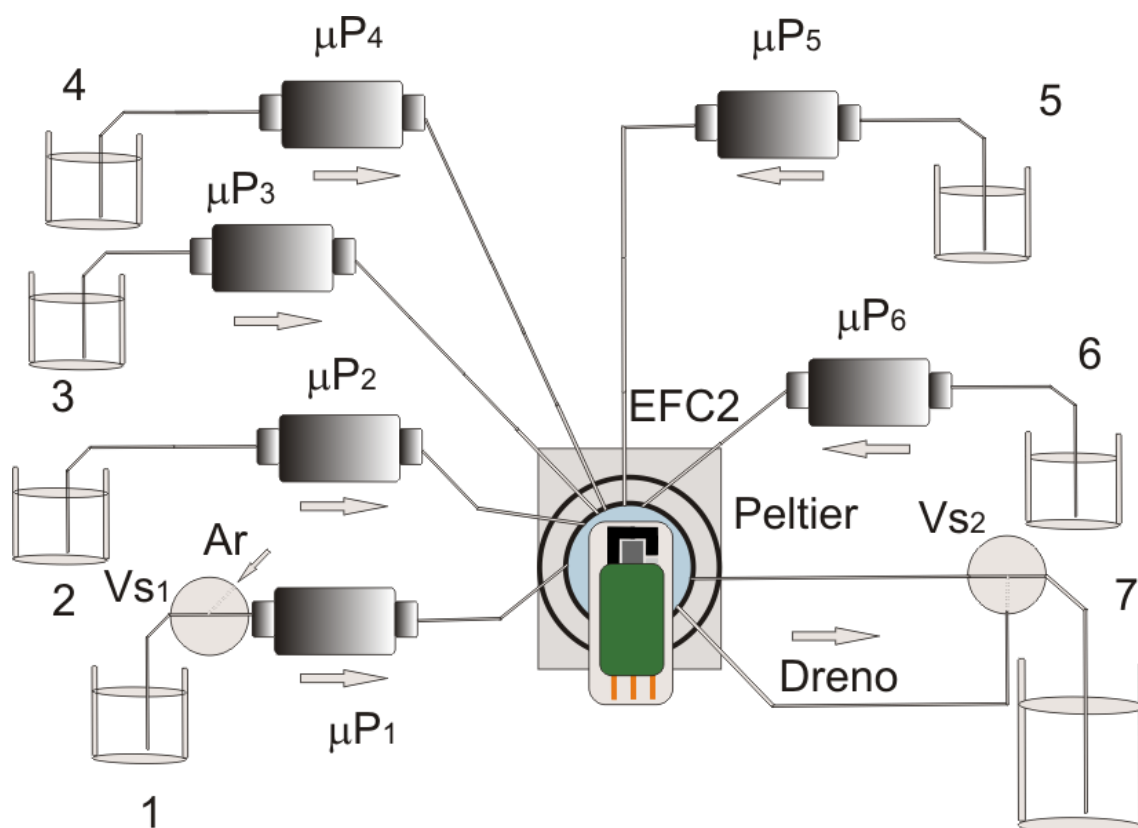


FIGURA 5.5. Configuração em fluxo desenvolvida. As microbombas (μP1 e μP5) foram utilizadas para a propulsão das soluções de tampão acetato pH 4,0 (1) e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (5). As microbombas (μP2 , μP3 , μP4 e μP6) bombeiam $20 \mu\text{L}$ por pulso de soluções padrões de Pb^{2+} (2), Cd^{2+} (3), Zn^{2+} (4), e amostras (6), respectivamente. Além disso, (7): descarte; V_{S1} , V_{S2} : válvulas solenóide de três vias.

Conforme discutido na seção 4.3.6, a configuração em fluxo mostrada na FIGURA 5.5 será definida como FBA para os procedimentos envolvendo detecção com parada de fluxo, como em ASV e definida como MCFA para a detecção com fluxo contínuo, como em MPA, pelos motivos outrora discutidos.

5.3.6- Pré-tratamento e comportamentos eletroquímicos dos SPEs-BDD

Experimentos eletroquímicos empregando a solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆ em KCl 0,1 mol L⁻¹ foram realizados para avaliar o comportamento eletroquímico dos SPEs-BDD desenvolvidos, sobretudo, em termos dos pré-tratamentos aplicados. Experimentos comparativos com CE e RE externos daqueles encontrados nos SPEs também foram realizados.

5.3.7- Efeito do eletrólito suporte

Os seguintes eletrólitos suportes foram estudados: tampão ácido acético/acetato (0,2 mol L⁻¹, pH 4,0 e 4,5) e tampões fosfato (0,2 mol L⁻¹, pH 4,0 e 5,0) e BR (0,04 mol L⁻¹, pH 2,0, 4,0 e 6,0), e soluções de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹, 0,5 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹.

5.3.8- Avaliação dos parâmetros de DPASV, SWASV e MPA

Os parâmetros de DPASV e SWASV foram avaliados por ensaios univariados, principalmente analisando-se I_p, resolução e perfil dos voltamogramas obtidos empregando-se FBA com parada de fluxo. Já os parâmetros da técnica de MPA foram estudados em procedimentos com MCFA com detecção em fluxo.

5.3.9- Simulação da variação da temperatura empregando DPASV e MPA

Utilizando-se a EFC termostatizada simulações de experimentos *in situ* foram feitas, variando-se a temperatura durante as determinações dos íons Pb²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ por DPASV empregando-se SPE-BDD. Alguns resultados empregando soluções de Cd²⁺ e MPA também foram apresentados.

5.3.10- Sequência de operação do sistema FBA

A sequência de operação do sistema FBA utilizando SPE-BDD com DPASV foi similar à utilizada com SPE-BiF (TABELA 4.2), uma vez que

ambos os procedimentos envolveram etapas de pré-concentração com parada de fluxo para as determinações com ASV. Contudo, foi necessário substituir todos os procedimentos referentes ao preparo do BiF pelos envolvidos no pré-tratamento do BDD. Dessa forma, os passos de 2 a 12 foram modificados, e a sequência de operação foi reduzida de 29 para 22 passos, como descrita na TABELA 5.2. Para os procedimentos com MPA, as devidas diferenças serão discutidas a contento.

Primeiramente encheu-se os canais do sistema em fluxo com as respectivas soluções, por meio das μP_2 , μP_3 , μP_4 e μP_6 por 10 pulsos, e μP_1 e μP_5 por 4 pulsos. Depois, 700 μL da solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} foi bombeada para a EFC2 através da ativação da μP_5 durante 14 pulsos para realizar o pré-tratamento do SPE-BDD. O fluxo foi interrompido e a μC -TEC-Peltier foi ativada durante 30 s para o controle termostaticado da solução a $25 \pm 1^\circ C$. Na sequência, procedimentos cronopotenciométricos foram realizados para executar o PTA aplicando-se densidades de corrente de 50 mA/cm² por 60 s, e - 50 mA/cm² por 120 s para o PTC, respectivamente.

TABELA 5.2. Sequência experimental empregando μP e V_S em FBA.

S_e	Descrição	μP_1	V_{S_1}	V_{S_2}	A_M^d	μP_2	μP_3	μP_4	μP_5	μP_6	P^e	T/s^f
1	Encher canais	1/0	1	0	0	1/0	1/0	1/0	1/0	1/0	10	5
2	Adição de H_2SO_4	0	0	0	1	0	0	0	1/0	0	14	7,0
3	Controle de temperatura	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	30
4	PTC e PTA ^a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180
5	Drenagem/ ar	1/0	0	1	1	0	0	0	0	0	19	9,5
6	Limpeza	1/0	1	0	1	0	0	0	0	0	14	7,0
7	Drenagem/ ar	1/0	0	1	1	0	0	0	0	0	19	9,5
8	Adição do branco ^b	1/0	1	0	1	0	0	0	0	0	14	7,0
9	Adição de Pb ^b	1/0	1	0	1	1/0	0	0	0	0	1-35	0,5-15,5
10	Adição de Cd ^b	1/0	1	0	1	0	1/0	0	0	0	1-35	0,5-15,5
11	Adição de Zn ^b	1/0	1	0	1	0	0	1/0	0	0	1-35	0,5-15,5
12	Adição simultânea/Pb-Zn ^b	1/0	1	0	1	1/0	0	1/0	0	0	1-35	0,5-15,5
13	Adição simultânea/Pb-Cd ^b	1/0	1	0	1	1/0	1/0	0	0	0	1-35	0,5-15,5
14	Adição simultânea/Cd-Zn ^b	1/0	1	0	1	0	1/0	1/0	0	0	1-35	0,5-15,5
15	Adição simultânea/Pb-Cd-Zn ^b	1/0	1	0	1	1/0	1/0	1/0	0	0	1-35	0,5-15,5
16	Adição de amostra ^b	1/0	1	0	1	0	0	0	0	1/0	1-35	0,5-15,5
17	Controle de temperatura	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	30
18	Pré-concentração	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	180
19	Análises por ASV ^c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
20	Drenagem/ ar	1/0	0	1	1	0	0	0	0	0	19	9,5
21	Limpeza	1/0	1	0	1	0	0	0	0	0	14	7,0
22	Drenagem/ ar	1/0	0	1	1	0	0	0	0	0	19	9,5

^a Pré-tratamento anódico (PTA) por 60 s, seguido por pré-tratamento catódico (PTC) por 120 s. ^b Seleção de cada solução de íon metálico, branco, ou amostra, empregando-se as devidas microbombas nas etapas de 9 a 16. ^c Para SWASV, a duração do experimento foi de 3 s, e para DPASV foi de 22 s. ^d Agitador mecânico utilizado, exceto para as etapas 1, 4, e 19. ^e Número máximo de pulsos por microbomba. ^f Tempo máximo para cada passo.

Os procedimentos de limpeza da EFC foram efetuados de igual modo ao procedimento por SPE-BiF, como também a estimativa da frequência de amostragem, uma vez que os ciclos de análise envolveram a mesma quantidade de etapas (16), com praticamente os mesmos tempos de duração. Assim frequências de amostragem entre 13 a 14 h⁻¹ para SWASV e 12 a 13 h⁻¹ para DPASV foram obtidas, utilizando apenas 700 µL ao invés de 750 µL como nas determinações empregando a EFC antiga. Contudo, para o método com MCFA e MPA, o procedimento será discutido oportunamente.

5.3.11- Emprego das técnicas de ICP OES, ICP-MS, DPASV e MPA

As determinações dos analitos nas amostras de água foram realizadas empregando-se os procedimentos de ICP OES e ICP-MS como métodos de referência, tal como utilizados no capítulo 4.

5.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4.1- Pré-tratamento dos SPEs-BDD e comportamento eletroquímico

Antes dos procedimentos de quantificação, pré-tratamentos eletroquímicos foram realizados nos SPEs-BDD, objetivando obter a mesma estrutura química na superfície dos mesmos. Para isso, neste capítulo foram aplicados galvanostaticamente correntes elétricas constantes no BDD para promover o pré-tratamento catódico (PTC) e anódico (PTA). A corrente aplicada foi baseada na área de cada BDD utilizado no SPE.

Em trabalhos descritos na literatura, densidades de correntes da ordem de 500 a 1000 mA/cm² foram utilizadas [18, 26]. Estes tratamentos mais enérgicos utilizando CE de platina ou de aço inoxidável não puderam ser aplicados nos CEs de carbono presentes nos SPEs desenvolvidos, em virtude da maior resistência elétrica destes. De fato, ocorreram *overload* (sobrecarga) nos instrumentos, pelo fato do potencial aplicado superar a compliância dos galvanostatos comerciais utilizados neste trabalho. Esta compliância é de ± 12 V para o Autolab PGSTAT 128N e de ± 8 V para o PG541. Dessa forma, pré-tratamentos com densidades de correntes mais brandas foram necessários,

como: 25, 50 e 100 mA/cm². Em termos práticos, para realizar os pré-tratamentos com BDDs de 0,257 e 0,385 cm² de área, foram necessários aplicar correntes contínuas de ±12,85 e ±19,25 mA, respectivamente para obter densidades de corrente de ± 50 mA/cm², com tempo de aplicação de 60 s para o PTA e 120 s para o PTC.

Na FIGURA 5.6 são mostrados os resultados dos PTAs e PTCs para o BDD de 0,385 cm² de área, empregando-se uma solução de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e o PGSTAT 128N, pois o PG541 utilizado no capítulo 4 possui limitação de corrente de até ± 20 mA. Na FIGURA 5.6, voltamogramas cíclicos referentes à comparação entre o desempenho do CE e pseudo-RE do SPE-BDD com CE de platina (0,60 cm² de área) e RE de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) externos foram apresentados, empregando-se uma solução 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ de hexacianoferrato (III) de potássio em KCl 0,1 mol L⁻¹. Em todos os casos, a densidade de corrente foi de ± 50 mA/cm² e os tempos de aplicação foram de 60 s e 120 s para PTA e PTC respectivamente, exceto na FIGURA 5.6 (c) e (b) quando foram estudados diferentes densidade de corrente, e foi mantido o tempo de aplicação de 60 s para o PTA e PTC. A velocidade de varredura aplicada foi de 50 mV s⁻¹.

Para os estudos eletroquímicos apresentados na FIGURA 5.6 a μ P1 foi ativada juntamente com V_{S1} aplicando-se 14 pulsos para inserção da solução de hexacianoferrato (III) de potássio na EFC2 com temperatura de 25 ±1°C. O mesmo procedimento em fluxo foi realizado para os estudos dos eletrólitos suportes na próxima seção.

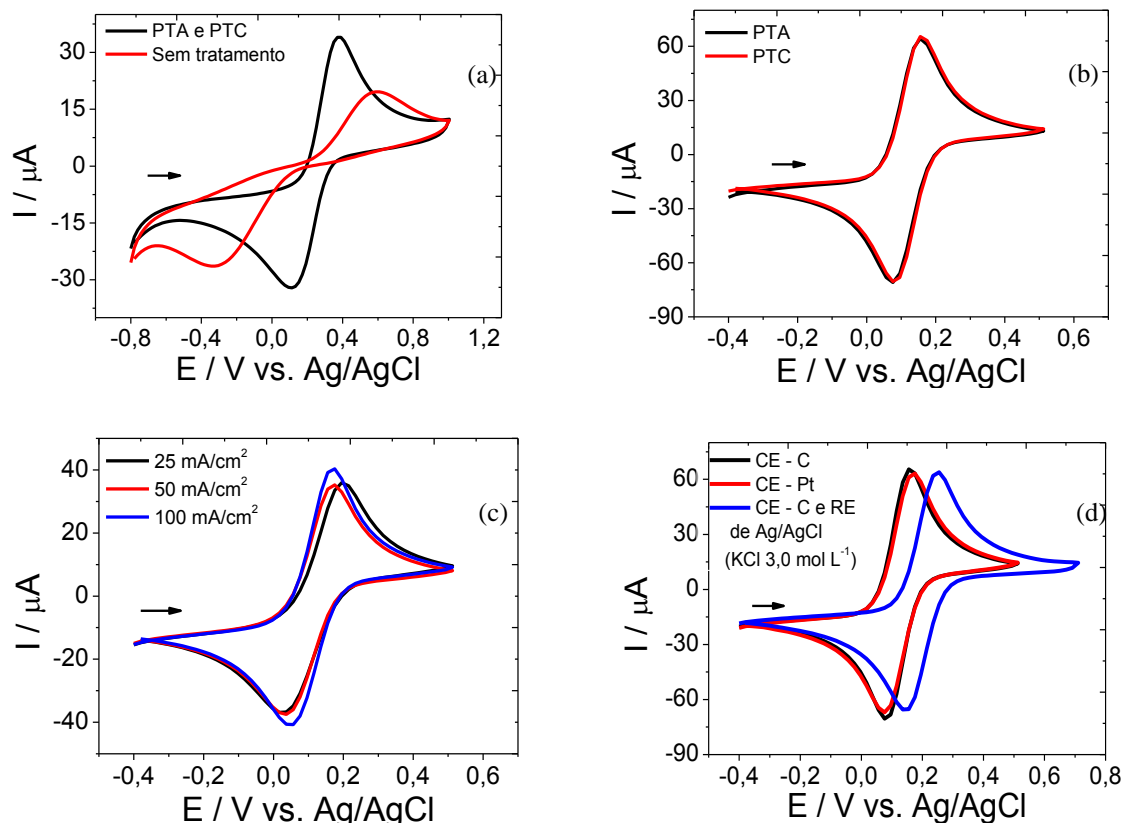


FIGURA 5.6. Voltamogramas cíclicos do SPE-BDD sem pré-tratamento e com PTA e PTC (a). Comparação entre PTA e PTC com mesma duração de 60 s (b). PTA e PTC com diferentes densidades de corrente (c). Desempenho do CE de carbono (C) do SPE-BDD em comparação com um CE externo de platina (Pt) e de um RE externo com o pseudo-RE do SPE-BDD (d).

Pelos resultados apresentados na FIGURA 5.6, pode-se inferir que: (i) Pré-tratamentos nos SPEs-BDD foram necessários, principalmente para aqueles recém-adquiridos ou utilizados rotineiramente sem tratamento. (ii) Não houve diferenças significativas entre o PTA e PTC. (iii) Similaridade nos resultados obtidos empregando-se densidades de corrente de 25, 50 e 100 mA/cm^2 . (iv) Voltamogramas similares entre aqueles obtidos com CE de carbono e aqueles com Pt; do mesmo modo não houve diferenças no perfil voltamétrico entre o pseudo-RE do SPE-BDD e um RE de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$), exceto pelo ΔE_p de 100 mV, devido a concentração dos íons Cl^- .

5.4.2- Eletrólito suporte para SPE-BDD

Na FIGURA 5.7 são apresentados os voltamogramas cíclicos (CVs) de soluções tampão ácido acético/acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,0 e 4,5) e

fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,0 e 5,0) e BR ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0, e 6,0), e solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ avaliadas como eletrólitos suporte. Para os CVs apresentados, uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} foi empregada.

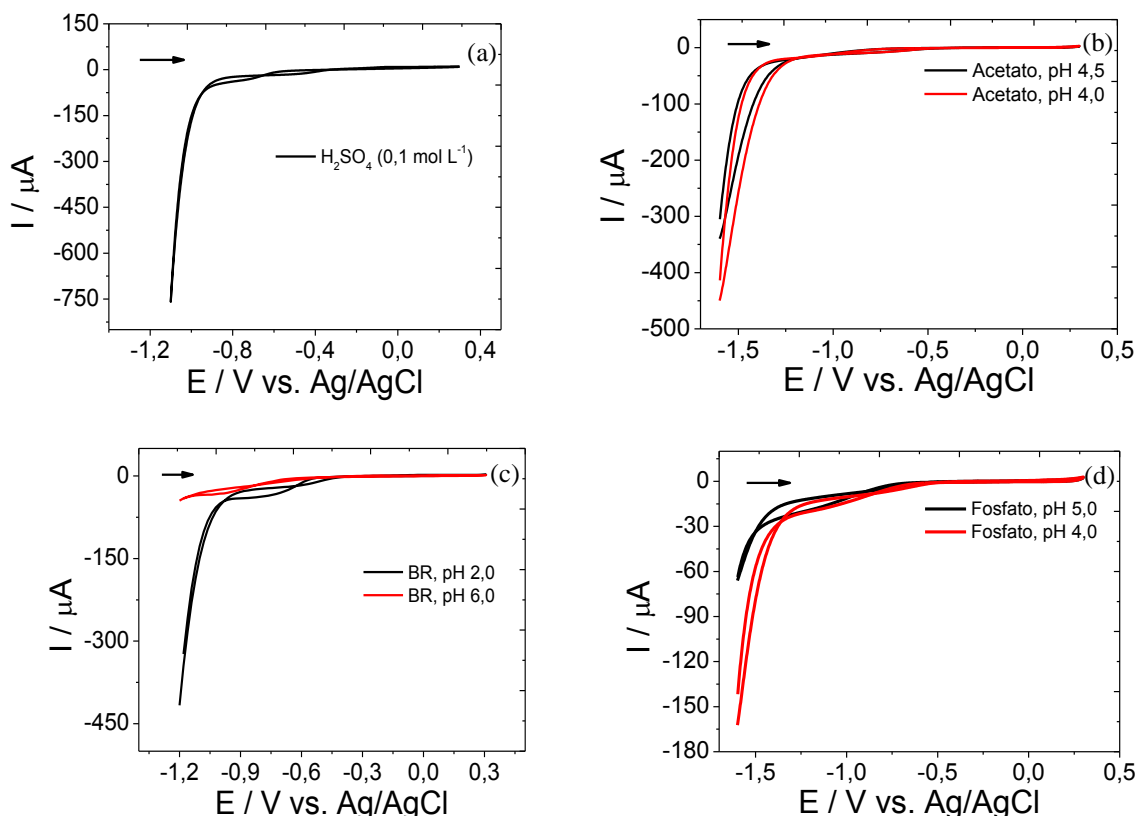


FIGURA 5.7. CVs de diferentes eletrólitos suporte utilizados com SPE-BDD.

Pelos voltamogramas obtidos, pode-se avaliar que os melhores eletrólitos suportes foram: H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, tampão ácido acético/acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4,0 ou 4,5, tampão fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 5,0 e tampão BR ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$) com pH 2,0 por apresentarem menores correntes residuais e maior sobrepotencial para evolução de $\text{H}_2(\text{g})$. Entretanto, para avaliar qual destes seria mais adequado para SPE-BDD, determinações dos íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foram realizadas com SWASV e DPASV. E segundo os resultados prévios, confirmou-se que os eletrólitos suportes mais adequados seriam tampão ácido acético/acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4,0 e ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Contudo, o tampão acetato foi escolhido devido a maior janela de potencial necessária para as determinações envolvendo íons Zn^{2+} , cujo E_p foi observado entre $-1,3$ a $-1,0 \text{ V Vs. Ag/AgCl}$.

5.4.3- Otimização dos parâmetros de DPASV e SWASV

Os parâmetros das técnicas de DPASV e SWASV foram otimizados avaliando-se principalmente a I_p e a $\Delta E_{p_{1/2}}$. Para ambas as técnicas, quanto maior os valores de amplitude (a) e velocidade de varredura (ν), maiores foram as I_p e $\Delta E_{p_{1/2}}$. Os parâmetros estudados e aqueles selecionados foram discriminados na TABELA 5.3.

TABELA 5.3. Parâmetros das técnicas de DPASV e SWASV para a determinação de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} .

Parâmetros de DPASV /SPE-BDD	Faixa analisada	Selecionado
^a E_{dep} / V	- 0,7 a - 1,6	- 1,2
^b T_{dep} / s	60 a 240	180
$\nu / (mV s^{-1})$	10 a 70	50
a / (mV)	10 a 100	90
^c t / (ms)	3 a 50	5
Parâmetros de SWASV /SPE-BDD	Faixa analisada	Selecionado
^a E_{dep} / V	- 0,7 a - 1,6	- 1,2
^b T_{dep} / s	60 a 240	180
f(Hz)	10 a 120	100
a (mV)	10 a 100	90
ΔE (mV)	1 a 10	5

^a Potencial de deposição, sendo de -1,4 V quando íons Zn^{2+} foram determinados; ^b tempo de deposição; ^c tempo de aplicação do pulso.

Na FIGURA 5.8 são apresentados os voltamogramas obtidos por SWASV e DPASV com parâmetros otimizados para efeito de comparação entre o desempenho de ambas as técnicas.

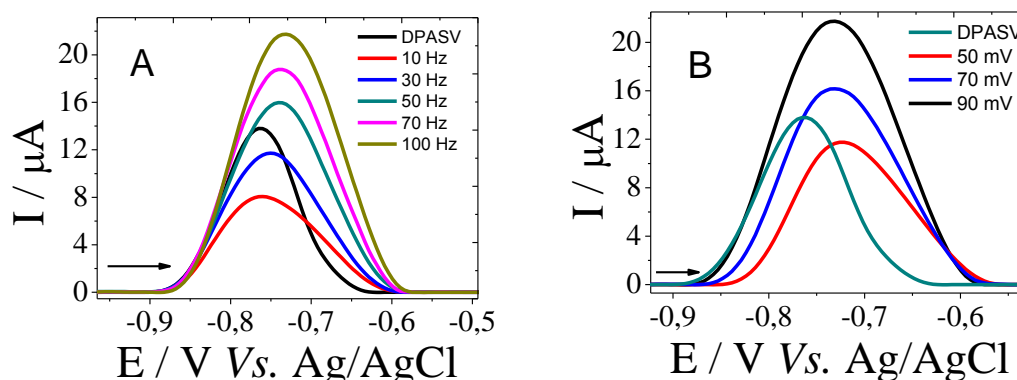


FIGURA 5.8. Comparação entre os voltamogramas de DPASV e SWASV para a determinação $19,9 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} . DPASV com: $a = 90 \text{ mV}$, $t = 5 \text{ ms}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. SWASV em (A): $a = 90 \text{ mV}$, $\Delta E = 5 \text{ mV}$, com frequência variando. SWASV em (B): $\Delta E = 5 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ Hz}$, com amplitude variando. E_{dep} e T_{dep} foram de $-1,2 \text{ V}$ e 180 s . Tampão acetato, $\text{pH } 4,0$, como eletrólito suporte.

Conforme apresentado, ambas as técnicas SWASV e DPASV propiciaram voltamogramas bem definidos, sem distorções, não apenas para o caso dos íons Pb^{2+} demonstrado, como também para os demais analitos. No entanto, para que os resultados empregando SWASV fossem melhores do que os obtidos com DPASV, em termos de I_p , teve-se que recorrer a valores de amplitude e frequência elevados, que geraram $\Delta E_{p_{1/2}}$ acentuadas, o que não é interessante do ponto de vista das determinações simultâneas. Assim, optou-se por empregar DPASV nos demais ensaios. Para a obtenção dos voltamogramas apresentados, a μP2 foi acionada com 3 pulsos para introdução de $60 \mu\text{L}$ de uma solução padrão $220,3 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} com pulsos simultâneos da μP1 com V_{S1} acionada para inserção de eletrólito suporte na EFC2.

5.4.4- Avaliação da variação da temperatura sob SWASV com SPE-BDD

Alíquotas de $160 \mu\text{L}$, correspondentes a concentrações padrões de $184,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e $50,4 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn^{2+} e Cd^{2+} , respectivamente foram inseridas na EFC2 empregando as μP4 e μP3 para simulação dos efeitos da temperatura durante determinações *in situ* por DPASV com SPE-BDD, FIGURA 5.9. Para isso, procedimentos de aquecimentos e resfriamentos foram programados para serem realizados no intervalo de temperatura de $15 \text{ }^\circ\text{C}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ com precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$ empregando-se a EFC termostatizada, FIGURAS 5.9 (a) e (b).

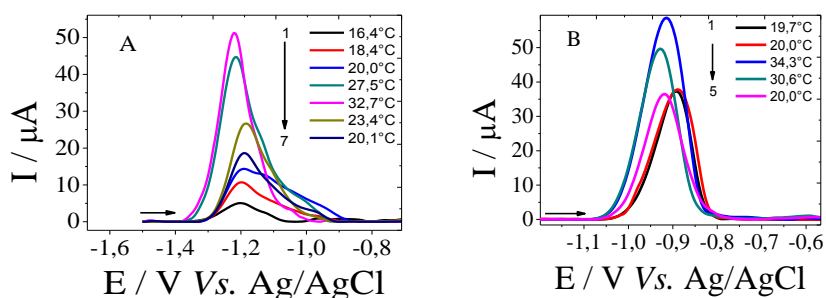


FIGURA 5.9. Avaliação do efeito da temperatura sobre as determinações voltamétricas por DPASV para as determinações de Zn^{2+} (A) e Cd^{2+} (B) utilizando-se SPE-BDD. Parâmetros para DPASV: a (mV) = 90 mV, t = 5 ms e v = 50 mV s⁻¹. E_{dep} e t_{dep} foram -1,2 V e 180 s. No caso das determinações com Zn^{2+} , -1,4 V foi aplicado. Tampão acetato pH = 4,0 como eletrólito suporte.

Como observado na FIGURA 5.9, tanto ΔE_p quanto variações da I_p foram observadas. De fato, a I_p sofreu uma variação entre -81,2 (T < 25 °C) a 93,2% (T > 25 °C) e -4,8 a 54,2% para os íons Zn^{2+} e Cd^{2+} , com um ΔE_p de \pm 20 mV. Estes efeitos podem estar associados a alterações no transporte de massas por modificações das características físico-químicas das soluções e na superfície dos eletrodos [15], e conseqüentemente alterações nos coeficiente de difusão dos analitos, conforme também discutido no capítulo 4. Assim, essas variações de temperatura são indesejadas em análises em campo, e, portanto, um controle termostatizado a $25 \pm 1^\circ C$ foi aplicado durante as detecções por DPASV em laboratório e em campo.

5.4.5- Determinações de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} por DPASV com SPE-BDD

Determinações dos analitos de modo individual e simultâneo foram realizadas com SPE-BDD e DPASV, FIGURA 5.10. Para isso, o sistema FBA foi acionado pela aplicação dos passos 9, 10 e 11 da TABELA 5.2. Pulsos de 1 a 35 foram aplicados nas μPs ($\mu P2$, $\mu P3$ ou $\mu P4$) simultaneamente com a $\mu P1$ (com V_{S1} acionada) com pulsos de 14 a 1 (decrecente) para elaboração das curvas analíticas obtidas de modo individual, FIGURA 5.10 (A), (B) e (C). Curvas analíticas para a determinação simultânea foram elaboradas para a determinação de íons Pb^{2+} na presença de Cd^{2+} (FIGURA 5.10 (D)), íons Cd^{2+} na presença de Pb^{2+} (FIGURA 5.10 (E)), curva de íons Cd^{2+} em Zn^{2+} (FIGURA 5.10 (F)), Zn^{2+} em Cd^{2+} (FIGURA 5.10 (G)), curvas de íons Pb^{2+} em Zn^{2+} (FIGURA 5.10 (H)), e finalmente, curva de íons Zn^{2+} na presença de íons Pb^{2+}

(FIGURA 5.10 (I)). Para estas determinações simultâneas, uma determinada alíquota de uma solução padrão do analito foi inserida na EFC2, enquanto uma curva analítica foi construída para o outro analito, empregando as devidas microbombas durante os passos 12, 13 e 14 da TABELA 5.2.

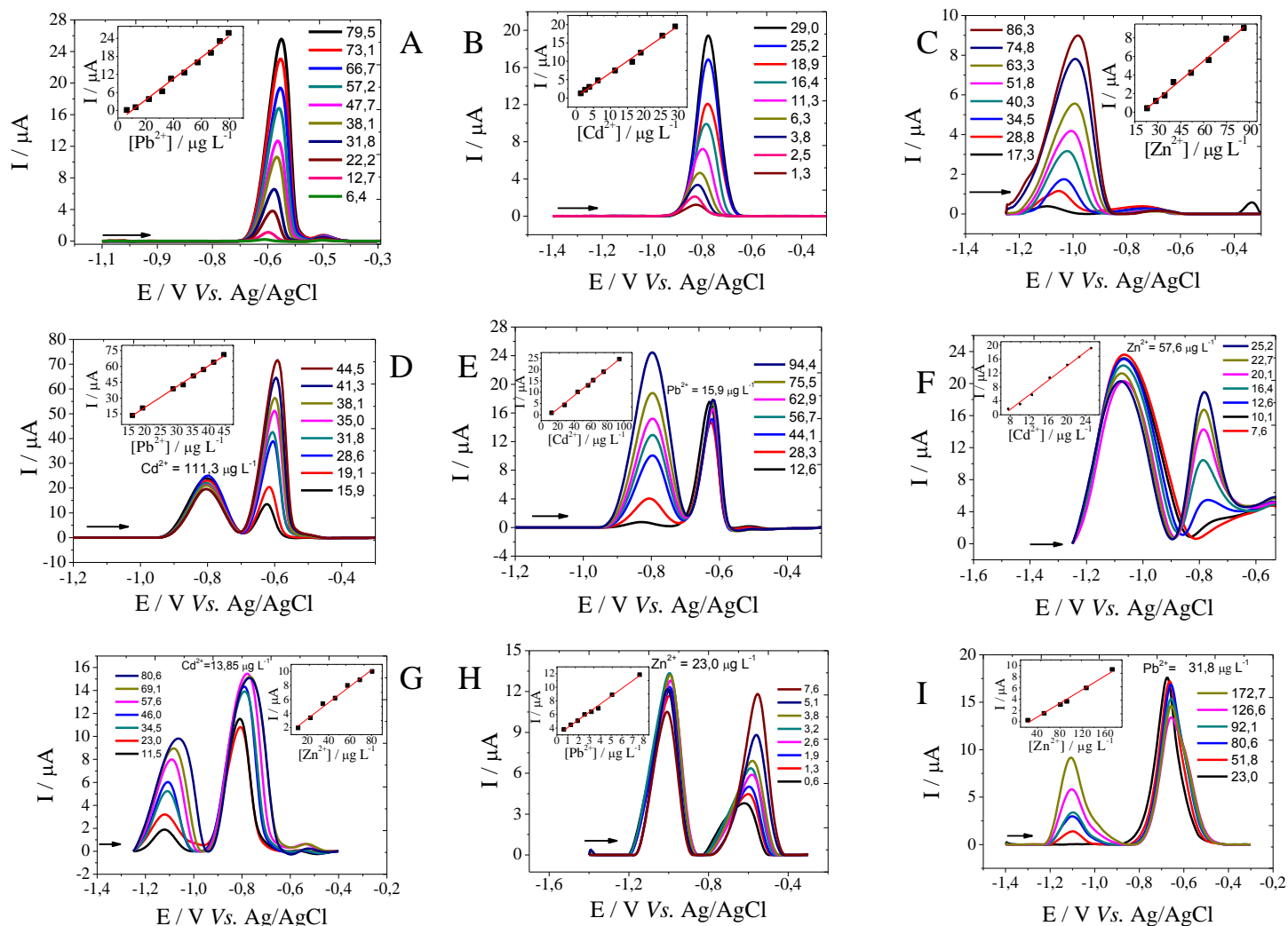


FIGURA 5.10. Voltamogramas obtidos de DPASV para as determinações individuais de Zn^{2+} (A), Cd^{2+} (B) e Pb^{2+} (C), respectivamente. Em (D) tem-se a determinação de Pb^{2+} na presença de Cd^{2+} , em (E) Cd^{2+} na presença de Pb^{2+} , em (F) Cd^{2+} em Zn^{2+} , em (G) Zn^{2+} em Cd^{2+} , em (H) Pb^{2+} em Zn^{2+} , e (I) Zn^{2+} na presença de íons Pb^{2+} . Os parâmetros de DPASV foram os mesmos apresentados na FIGURA 5.9.

Observando-se os voltamogramas apresentados na FIGURA 5.10, pode-se analisar que nas determinações de Pb^{2+} na presença de Cd^{2+} e vice-versa não foram observadas variações significativas no ΔE_P e da I_p do analito com concentração fixa, mesmo com as adições sucessivas do outro analito na EFC2. Contudo, esse mesmo comportamento não foi observado durante as determinações envolvendo íons Zn^{2+} . De fato, baseado nos

voltamogramas obtidos, a presença dos íons Zn^{2+} causou um ΔE_p e uma variação na I_p dos íons Pb^{2+} ou Cd^{2+} ou vice-versa, com uma variabilidade em torno de 10 a 30 %. Na TABELA 5.4 é mostrado um resumo dos principais resultados obtidos, com a estimativa do LD dada por: $(S / N) = 3$, e o $LQ = 3,33 \times LD$.

TABELA 5.4. Principais resultados obtidos empregando SPE-BDD e DPASV com FBA para determinação individual e simultânea de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} .

SPE-BDD com determinação individual				SPE-BDD com determinação simultânea					
^a P _d	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺ /Cd ²⁺	^g Cd ²⁺ /Pb ²⁺	^h Cd ²⁺ /Zn ²⁺	ⁱ Zn ²⁺ /Cd ²⁺	^j Pb ²⁺ /Zn ²⁺	^k Zn ²⁺ /Pb ²⁺
^b S	0,35	0,65	0,14	1,98	0,29	1,03	0,12	1,15	0,06
^c r	0,990	0,995	0,992	0,997	0,997	0,993	0,990	0,993	0,990
LD	0,27	0,17	2,40	0,16	0,76	0,11	1,60	0,20	3,90
LQ	0,90	0,57	7,99	0,53	2,53	0,14	5,33	0,67	13,0
^d FL	6,40 – 79,5	1,30-29,0	23,0-86,0	15,9-44,5	12,6-94,4	7,60-25,2	11,5-80,6	3,20-38,1	23,0-172,7
^e Rep	5,0%/ 12,9	5,4%/ 63,0	7,7%/ 63,3	1,1%/ 73,1	2,6%/ 63,0	6,5%/ 20,1	6,2%/ 23,0	5,4%/ 9,50	2,9%/ 92,1

^a Parâmetros de desempenho; ^b Sensibilidade analítica em $\mu A / \mu g L^{-1}$; ^c coeficiente de regressão linear; ^d Faixa linear em $\mu g L^{-1}$; ^e Repetibilidade empregando RSD, com $n = 3$ / concentração do analito em $\mu g L^{-1}$; ^f Determinação de Pb^{2+} na presença de Cd^{2+} ; ^g Cd^{2+} em Pb^{2+} ; ^h Cd^{2+} em Zn^{2+} ; ⁱ Zn^{2+} em Cd^{2+} ; ^j Pb^{2+} em Zn^{2+} ; ^k Zn^{2+} em Pb^{2+} .

Comparando-se os dados obtidos empregando-se o procedimento com determinação individual com os obtidos executando-se as determinações simultâneas foi possível discutir uma série de argumentos focando-se nas sensibilidades analíticas obtidas. i) Para a determinação dos íons Zn^{2+} , pode-se observar que a presença dos íons Cd^{2+} não influenciou nos resultados obtidos, ao contrário do que aconteceu quando íons Pb^{2+} estavam presentes. De fato, na presença de íons Pb^{2+} ocorreu uma inibição da resposta para os íons Zn^{2+} . ii) Do mesmo modo, a presença de íons Zn^{2+} potencializou os resultados para a determinação dos íons Cd^{2+} e a presença dos íons Pb^{2+} causou o efeito oposto, quando comparado com a determinação individual de Cd^{2+} . iii) Como a presença dos íons Pb^{2+} causou a depleção de ambas as sensibilidades de Zn^{2+} e Cd^{2+} era pois, esperado que a presença destes íons causasse um efeito sinérgico em sua determinação. De fato, as sensibilidades foram significativamente melhoradas na presença destes íons em relação à determinação de Pb^{2+} em modo individual.

5.4.6- Curvas analíticas simultâneas empregando-se SPE-BDD com FBA

Curvas analíticas foram construídas pela adição simultânea de duas soluções de Zn^{2+} , Cd^{2+} ou Pb^{2+} , executando-se os procedimentos descritos nos passos 12, 13 e 14 da TABELA 5.2 pela ativação de duas apropriadas μ Ps com pulsos de 1 a 17 para cada μ P. Para a determinação simultânea de Zn^{2+} e Cd^{2+} e Pb^{2+} , pulsos de 1 a 11 foram executados para cada uma das três μ Ps, conforme passo 15 da TABELA 5.2.

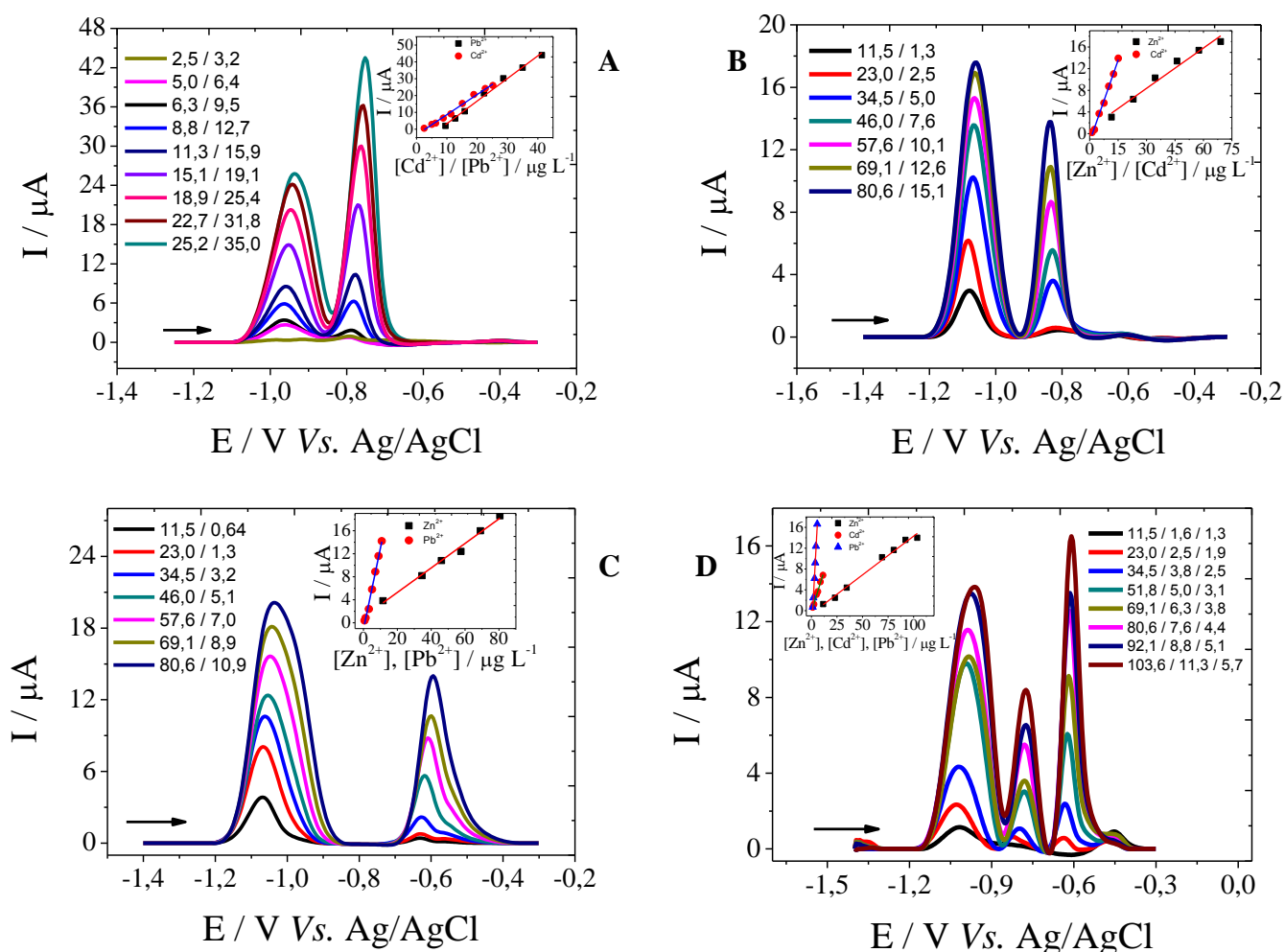


FIGURA 5.11. Curvas analíticas simultâneas empregando-se DPASV e SPE-BDD para a determinação de Cd^{2+} e Pb^{2+} (A), Zn^{2+} e Cd^{2+} (B), Zn^{2+} e Pb^{2+} (C), e Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} (D). Os parâmetros de DPASV foram os mesmos apresentados na FIGURA 5.9.

Como apresentado na FIGURA 5.11, curvas analíticas construídas de modo simultâneo para 2 ou 3 cátions metálicos foram obtidas. Na TABELA 5.5 são mostrados os principais resultados obtidos para avaliação do desempenho analítico do método eletroquímico proposto.

TABELA 5.5. Principais resultados obtidos para SPE-BDD com DPASV.

SPE-BDD com determinação simultânea				
^a P _d	Zn ²⁺ e Cd ²⁺	Zn ²⁺ e Pb ²⁺	Cd ²⁺ e Pb ²⁺	Zn ²⁺ e Cd ²⁺ e Pb ²⁺
^a s	0,23 / 1,01	0,21 / 1,41	1,20 / 1,34	0,15 / 0,63 / 3,71
^a r	0,990 / 0,996	0,990 / 0,991	0,992 / 0,990	0,991 / 0,995 / 0,990
^a LD	0,35 / 0,11	0,62 / 0,19	0,20 / 0,15	2,5 / 0,38 / 0,10
^a LQ	1,16 / 0,37	2,10 / 0,62	0,66 / 0,50	8,3 / 1,3 / 0,33
^a FL	11,5 - 80,6	5,80 - 46,1	2,51 - 25,2	11,5 - 103,6
	1,3 - 15,1	0,64 - 10,8	9,5 - 35,0	1,60 - 11,3
^{a,b} Rep	0,5 % / 17,3	7,8 % / 34,5	4,1 % / 10,1	5,6 % / 69,1
	6,7 % / 5,00	2,0 % / 7,00	7,6 % / 15,9	6,0 % / 5,40
				4,2 % / 3,20

^a Resultado para cada íon metálico separado por "/". P_d = parâmetros de desempenho, s = sensibilidade analítica ($\mu\text{A} / \mu\text{g L}^{-1}$), r = coeficiente de regressão linear, FL = faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$). ^b Repetibilidade empregando RSD ($n = 3$) / concentração do analito em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Semelhantemente ao ocorrido nas determinações empregando SPE-BiF com SWASV (capítulo 4), as sensibilidades analíticas obtidas com SPE-BDD com detecção por DPASV foram influenciadas pelo tipo de análise realizada e da natureza do íon eletroativo concomitantemente presente. Dessa forma, foi necessária a realização prévia de análises exploratórias para executar o procedimento mais adequado para posteriores determinações quantitativas destes cátions eletroativos nas amostras. No capítulo 4 e neste presente capítulo, os métodos com ICP OES e ICP-MS foram executados para esta finalidade e para servirem como métodos de referência para análises exploratórias e quantitativas também realizadas pelo método eletroquímico proposto. Procedendo-se desta forma, foi possível realizar as determinações dos analitos de modo individual e simultaneamente empregando SPE-BDD-FBA com DPASV, com uma boa precisão, empregando-se métodos de adição de padrão apropriados para cada amostra, conforme os dados apresentados nas TABELAS 5.4 e 5.5.

5.4.7- Potenciais interferentes em SPE-BDD com DPASV

Os mesmos interferentes avaliados no capítulo 4 para a determinação de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} por SPE-BiF com SWASV foram avaliados com SPE-BDD com DPASV, uma vez que boa parte das amostras foi a mesma, e as demais amostras analisadas possuíam matrizes semelhantes, conforme determinações analíticas empregando ICP OES e ICP-MS. Assim os íons da classe 1: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , e os compostos da classe 2: Ni^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} e Mn^{2+} , e alguns ácidos húmicos (AH) de vermicompostos e turfa 1,0% (m/v) dissolvidos em $NaHCO_3$ ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$), foram estudados. Para realizar estes estudos, as μ Ps (μ P4, μ P3, μ P2) foram acionadas com pulsos de 2, 9, e 15 para adição de $51,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn^{2+} , $11,3 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} e $47,7 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} , respectivamente na EFC2. A μ P6 foi utilizada para propulsão das soluções das classes 1 e 2. Os potenciais interferentes foram avaliados em concentrações nas proporções 1:1, 1:10 e 1:100 (analito: potencial interferente).

A tolerância de $\pm 10\%$ na variabilidade do sinal analítico devido às adições dos potenciais interferentes supramencionados foi obtida para a proporção de 1:1 para os íons Cu^{2+} e Hg^{2+} e para a concentração de $1,0 \times 10^{-2}\%$ (m / v) para os AHs. Os demais íons não apresentaram interferências significativas nos níveis de concentração estudados. A mesma explicação outrora descrita para justificar a interferência destes compostos no método com SPE-BiF (capítulo 4) é igualmente válida para o presente procedimento, como também os métodos sugeridos para evitar as interferências destes compostos na quantificação dos analitos nas amostras de águas, se necessário.

5.4.8- Métodos ICP OES e ICP-MS para avaliação prévia das amostras

As amostras de água não analisadas no capítulo 4, como água residuária do departamento de química da UFSCar (DQ), água destilada do DQ-UFSCar, e amostras de água antes de ser tratada na estatal SANEPAR e na petroquímica (amostras brutas) também foram avaliadas pelo método *rapid quant* por ICP OES. Estas determinações foram realizadas no mesmo dia daquelas descritas no capítulo 4, com efeito, para realizar a avaliação da

composição inorgânica destas em níveis de mg L^{-1} . Das amostras analisadas, apenas a amostra “bruta” coletada antes do pré-tratamento na subestação da petroquímica causou severos efeitos de matriz com baixos níveis de recuperação, sendo descartada nos demais ensaios com ICP OES e ICP-MS. Além disso, uma amostra de água do mar da cidade de Alicante-Espanha também não foi avaliada com os métodos mencionados, devido ao elevado teor de sais dissolvidos e os problemas já outrora relatados.

De igual modo ao capítulo 4, curvas analíticas foram construídas para realizar as determinações simultâneas de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} nas referidas amostras por ICP OES. Contudo, as concentrações dos analitos estavam abaixo dos LDs encontrados para esta técnica, e então, partiu-se para as análises com ICP-MS. Procedendo-se assim, concentrações dos analitos na faixa de 0,1 a 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram detectadas nas amostras. Todavia estes níveis de concentração encontravam-se fora das faixas lineares de concentração para a grande maioria das curvas analíticas desenvolvidas pelo método com SPE-BDD e DPASV. Entretanto, para evitar os conhecidos efeitos matriciais em ICP-MS, a mesma abordagem feita no capítulo 4 foi empregada, no que concerne a fortificação das amostras empregando-se adição de soluções padrões conhecidas dos analitos para adequação das amostras ao método por ICP OES em baixos níveis de mg L^{-1} , com posterior diluição para detecção no procedimento eletroquímico.

5.4.9- Método de adição e recuperação empregando SPE-BDD e DPASV

Amostras de águas foram avaliadas por SPE-BDD com DPASV, a saber: amostra da SANEPAR (A) e da petroquímica (B) antes do tratamento, água do mar (Alicante–Espanha) (C) e água residuária do DQ (D) sem qualquer fortificação prévia. Adições em três níveis diferentes de concentração em triplicata foram realizadas empregando o sistema FBA. Para isso, alíquotas das soluções padrões dos analitos e das amostras foram adicionadas na EFC2 empregando μP4 , μP3 , μP2 e μP6 , respectivamente. Nestes estudos, apenas 100 μL das amostras foram inseridas na EFC2.

TABELA 5.6. Resultados dos testes de adição e recuperação para as amostras de águas empregando FBA com SPE-BDD e DPASV.

^a A	^b adPb ²⁺	^c recPb ²⁺	^b adCd ²⁺	^c recCd ²⁺	^b adZn ²⁺	^c recZn ²⁺	^d Rec1	^d Rec2	^d Rec3
	1,9	1,7±0,1	13,8	13,0±0,5	23,2	23,5±0,4	89,5	94,2	101
A	3,8	3,9±0,1	25,2	24,1±0,7	92,1	91,2±0,8	103	95,6	99,0
	5,7	5,9±0,1	37,8	36,5±0,4	138,1	144,7±0,7	104	96,6	105
	6,4	5,8±0,2	--	--	11,5	10,9±0,2	90,9	--	95,0
B	0,6	0,6 ±0,1	--	--	23,0	24,5±0,3	100	--	106
	2,5	2,6±0,1	--	--	46,0	44,8±0,9	105	--	97,3
	9,5	8,7±0,5	2,5	2,7±0,1	--	--	91,1	108	--
C	11,4	11,7±0,3	7,6	6,9±0,1	--	--	103	91,1	--
	12,7	13,2±0,3	11,3	11,3±0,3	--	--	104	100	--
	--	--	1,3	1,2±0,1	23,0	24,2±0,5	--	96,1	105
D	--	--	5,0	5,4±0,4	46,0	48,6±0,9	--	108	105
	--	--	7,6	7,3±0,1	69,1	66,6±0,5	--	96,1	96,4

^a Amostras, ^b Adicionado / µg L⁻¹. ^c Recuperado / µg L⁻¹. ^d Percentual de recuperação (%) 1, 2 e 3 para Pb²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺, respectivamente.

Conforme dados apresentados na TABELA 5.6, os índices de recuperação estenderam-se de 89,5 a 108 %, o que foi satisfatório em virtude da complexidade das amostras analisadas, principalmente as amostras B e C, uma vez que o mínimo de pré-tratamento foi realizado (filtração).

5.4.10- Quantificação dos analitos por SPE-BDD com DPASV

Na TABELA 5.7 são apresentados os resultados obtidos empregando-se o método eletroquímico baseado em SPE-BDD-FBA para realização do método de adição de padrão para a quantificação dos analitos nas amostras. As concentrações das amostras são apresentadas em mg L⁻¹ para adequação ao método por ICP OES, conforme previamente discutido.

TABELA 5.7. Determinações de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} nas amostras de água empregando os métodos SPE-BDD com DPASV e ICP OES em triplicada, com concentrações das amostras em $mg L^{-1}$.

Amostras	SPE-BDD-FBA			ICP OES			Er / %		
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Er ₁	Er ₂	Er ₃
^a SANEPAR-pré Residuaária-DQ	12,5±0,3	18,6±0,6	147,0±0,6	11,8±0,1	19,5±0,3	142,9±0,8	5,6	-5,3	2,5
^a SANEPAR-pós Destilada-DQ	6,0±0,3	--	114,2±0,4	6,5±0,6	--	114,2±0,7	-2,1	--	7,7
^b Represa2	3,4±0,1	18,3±0,4	--	3,5±0,5	17,7±0,4	--	-1,9	5,2	--
^c Água-São Carlos	--	17,3±0,1	--	--	17,8±0,9	--	--	-2,7	--
^b Represa3	8,3±0,9	--	--	8,8±0,8	--	--	-5,3	--	--
	--	--	108,0±0,3	--	--	114,2±0,2	--	--	-5,9

^a Amostras coletadas antes e após o tratamento na SANEPAR; ^b Amostras coletadas do Lago Monjolinho (São Carlos), com as coordenadas geográficas descritas nos apêndices (A V). ^c Amostra coleta da torneira em São Carlos-Brasil.

Como observado na TABELA 5.7, o método empregando SPE-BDD com DPASV apresentou uma boa precisão e exatidão comparativamente ao método de ICP OES utilizado como método de referência, de modo que os erros relativos foram menores que 8,0 %, e os desvios padrões obtidos foram da mesma ordem de magnitude ($< 1,0 mg L^{-1}$). De fato, não foi encontrada diferença significativa entre os resultados obtidos a um nível de confiança de 95%, com $n = 3$ para as determinações individuais ou simultâneas dos íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e/ou Pb^{2+} . Valores do teste- t (2, 2, 95%) foram menores que 2,85, sendo abaixo do valor crítico tabelado de 4,303.

5.5- Resultados empregando SPE-BDD-MCFA com MPA

Até o presente momento todos os experimentos realizados empregavam um sistema fluxo-batelada (FBA) com determinação eletroquímica com parada de fluxo, em virtude da aplicação das técnicas

envolvendo ASV. Contudo, a EFC2 ainda não foi avaliada quanto à possibilidade de obtenção de sinais transientes empregando MCFA com detecção em fluxo contínuo. Para tal, a μP1 foi continuamente acionada simultaneamente com V_{S1} para a propulsão de solução de eletrólito suporte a uma vazão constante, a qual foi devidamente estudada. As demais μPs foram utilizadas para a injeção em fluxo de soluções padrões de Zn^{2+} e/ou Cd^{2+} e/ou Pb^{2+} , para determinações individuais ou simultâneas, conforme a TABELA 5.2. Contudo, os passos de 18 a 22 foram descartados, os quais estavam associados à técnica de ASV e procedimentos de limpeza, os quais não foram empregados com MPA e MCFA. De fato, continuamente a solução transportadora conduz a zona da amostra da EFC2 para o descarte e os procedimentos de detecção são realizados em fluxo, obtendo-se sinais transientes (amperogramas).

5.5.1- Resultado da otimização dos parâmetros da técnica de MPA

Como a técnica de amperometria de múltiplos pulsos (MPA) consiste essencialmente na aplicação de pulsos de potenciais sequencialmente aplicados em tempos relativamente curtos, onde para cada potencial aplicado há uma correspondente corrente correlacionada [21, 23, 26], dois parâmetros principais foram otimizados, a saber: 1) Pulso de potencial aplicado; 2) Tempo de duração de cada pulso. Dessa forma, os pulsos foram aplicados numa faixa de $-0,5$ a $-1,5$ V, construindo-se voltamogramas hidrodinâmicos, com tempos de aplicação dos pulsos de potencial avaliados na faixa de 50 a 500 ms para cada analito estudado, conforme apresentado na FIGURA 5.12.

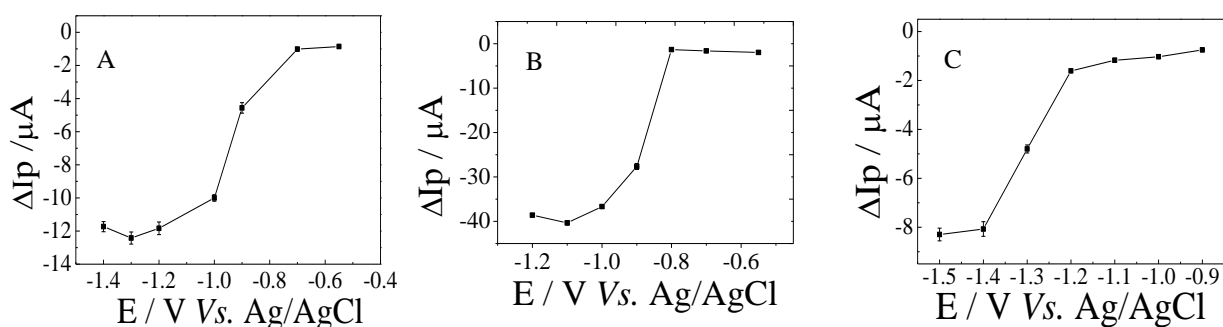


FIGURA 5.12. Estudos hidrodinâmicos para avaliação do potencial de redução de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Pb^{2+} (A), $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd^{2+} (B) e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn^{2+} (C). Com

solução transportadora a base de tampão acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,0, com vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$. Tempo de duração por pulso aplicado: 100 ms.

Como se pode observar, para a determinação individual de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , os potenciais mais adequados seriam $-1,3 \text{ V}$, $-1,1 \text{ V}$ e $-1,4 \text{ V}$, respectivamente. Contudo, como o objetivo principal da aplicação de MPA consiste nas determinações simultâneas, foi estudado o compromisso entre maior corrente de redução e seletividade. Dessa forma, o potencial aplicado mais adequado para a determinação de íons Pb^{2+} seria $-0,8 \text{ V}$, onde preferencialmente ocorre à redução destes íons, com reduções desprezíveis dos cátions Cd^{2+} e Zn^{2+} , como pode ser observado nos voltamogramas hidrodinâmicos (curvas B e C). Do mesmo modo, para a determinação de íons Cd^{2+} , $-1,1 \text{ V}$ seria mais adequado, já para a determinação de íons Zn^{2+} seria $-1,4 \text{ V}$. Contudo, durante algumas aplicações, estes potenciais podem sofrer algumas alterações, como por exemplo, para obtenção de linha base mais estável ou para evitar influências nas determinações simultâneas. Na FIGURA 5.13 são apresentados os resultados obtidos para os estudos hidrodinâmicos do tempo de aplicação dos pulsos de potencial.

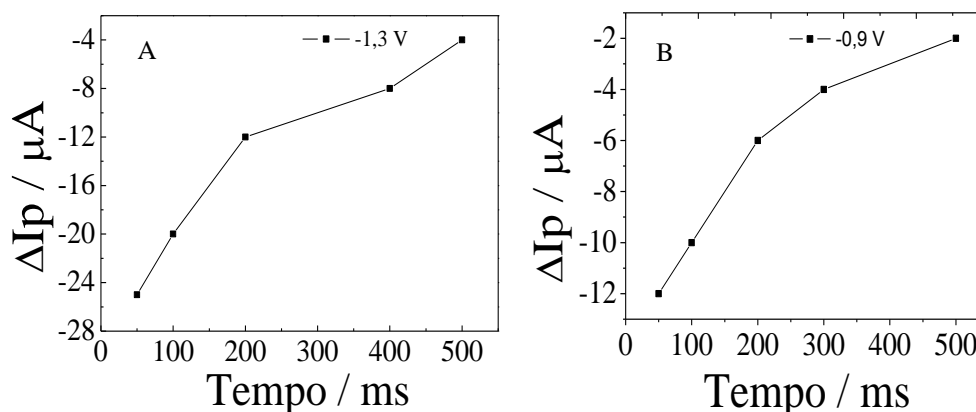


FIGURA 5.13. Estudos hidrodinâmicos para avaliação do tempo de aplicação para os pulsos de potenciais de $-1,3 \text{ V}$ (A), empregando-se $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn^{2+} , e de $-0,9 \text{ V}$ (B), utilizando-se $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Pb^{2+} com solução transportadora a base de tampão acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,0, com vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Em geral, quanto menor o tempo de aplicação dos pulsos de potencial de redução, maiores foram as correntes de redução obtidas em todos os casos. De fato, para tempos de aplicação de pulsos menores, n procedimentos de redução são aplicados durante a passagem da zona da amostra pelo SPE-BDD (sensor) na EFC2, como ocorresse uma “pseudo-

concentração”. Contudo, durante as determinações simultâneas, algumas vezes, outros tempos de aplicação dos pulsos foram necessários. De fato, durante as determinações simultâneas dos íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , a aplicação de pulsos de $-0,8$ V por 50 ms prejudicam a determinação dos íons Zn^{2+} , pois neste potencial, foram observados picos de reoxidação dos íons Zn^{2+} . Contudo, de modo geral, 50 ms ou 100 ms foram empregados neste trabalho.

5.5.2- Resultado da otimização dos parâmetros em fluxo

Testes de vazão da solução transportadora de $1,0$ a $9,0$ $mL\ min^{-1}$ foram empregados utilizando a $\mu P1$ com diferentes frequências de aplicação de pulsos de 2 a 8 Hz, com acionamento simultâneo de outra microbomba ($\mu P2$ ou $\mu P3$ ou $\mu P4$) para adição de determinadas alíquotas de soluções de Pb^{2+} ou Cd^{2+} ou Zn^{2+} . Na FIGURA 5.14, apenas os dados referentes à adição dos íons Pb^{2+} na EFC2 foram apresentados, haja vista que o comportamento da influência da vazão na resposta por MPA para os demais analitos foi similar.

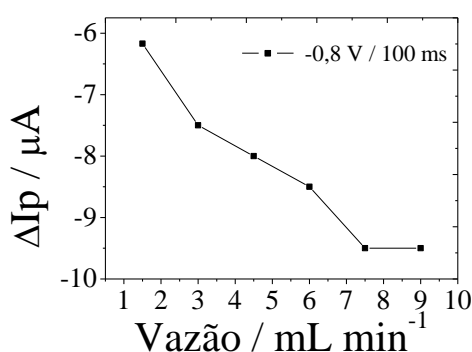


FIGURA 5.14. Influência da vazão da solução transportadora de $1,0$ a $9,0$ $mL\ min^{-1}$ sobre o sinal analítico para íons Pb^{2+} . Para estes estudos uma solução de $0,5$ $mg\ L^{-1}$ de íons Pb^{2+} foi injetada para obtenção de cada sinal transiente obtido, aplicando-se $-0,8$ V por 100 ms.

Como observado, quanto maior a vazão há um aumento na corrente de redução devido ao aumento no transporte de massa para a superfície do SPE-BDD, por causa da diminuição da espessura da camada de difusão de Nernst. A partir da vazão de $7,5$ $mL\ min^{-1}$ a corrente de redução é praticamente constante, pois o aumento na vazão não propicia a obtenção de uma camada de difusão de Nernst mais estreita [23]. Contudo, para a vazão supramencionada, um consumo elevado de eletrólito suporte foi obtida, o que

não é requerido. Assim, para um melhor compromisso entre sinal analítico, geração de resíduo, e frequência de amostragem, a vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ foi selecionada para os experimentos seguintes. Para os estudos do volume da amostra injetada na EFC, variou-se o número de pulsos ou ciclos de amostragem de 1 a 35 (20 a $700 \mu\text{L}$) utilizando a μP4 ou μP3 ou μP2 para inserção das soluções dos analitos correspondentes, conforme apresentado na FIGURA 5.15.

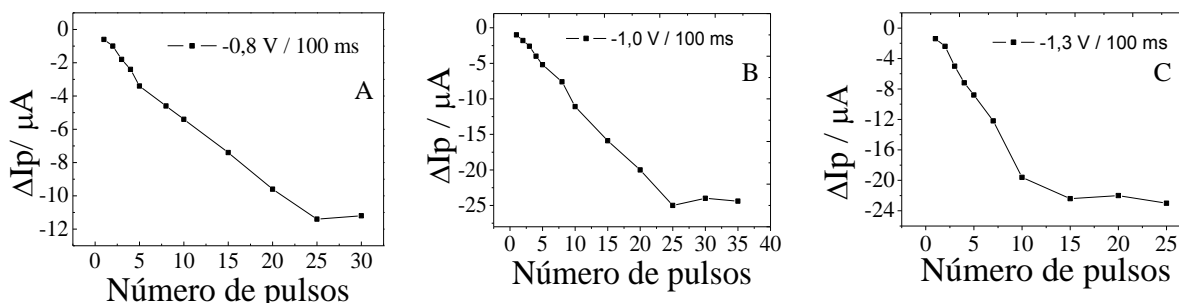


FIGURA 5.15. Estudos do volume das alíquotas das amostras injetada na EFC2 em função do número de pulsos aplicados em cada microbomba para as determinações amperométricas de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de íons Pb^{2+} (A) e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd^{2+} (B) e Zn^{2+} (C). Vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ foi empregada.

Estes estudos de número de pulsos de amostragem são equivalentes aos estudos do volume da alça de amostragem em procedimentos com FIA tradicionais, pois, quanto maior a quantidade de pulsos, maior o volume das soluções inseridas na EFC2 [24, 25]. Pela análise da FIGURA 5.15, uma correlação linear foi observada entre a corrente obtida e número de pulsos na faixa de 1 a 25 (20 a $500 \mu\text{L}$) para os íons Pb^{2+} e Cd^{2+} ; e na faixa de 1 a 15 (20 a $300 \mu\text{L}$) para os íons Zn^{2+} . Após estes volumes, o sinal analítico foi mantido praticamente inalterado. Sendo assim, estas alíquotas foram às máximas quantidades adicionadas na EFC2, empregando-se estas soluções estoques nas determinações de modo individual. Analisando-se os resultados obtidos é notória a versatilidade do sistema MCFA, FBA e da EFC2 desenvolvida, pois não há a necessidade da utilização de várias alças de amostragem, nem tampouco o preparo de várias soluções padrões para inserção na EFC2, uma vez que soluções de diferentes concentrações são preparadas em fluxo a partir de uma única solução estoque.

5.5.3- Efeito da temperatura sob a determinação de Cd^{2+} por MPA

Estudou-se inicialmente o efeito da temperatura sob os amperogramas obtidos para Cd^{2+} nas concentrações de $0,14 \text{ mg L}^{-1}$, $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ nas temperaturas de $10, 20$ e $25 \pm 1^\circ\text{C}$, como mostrado na FIGURA 5.16. A μP1 (com V_{S1} acionada) e a μP3 foram acionadas simultaneamente para propulsão da solução transportadora, e de alíquotas discretas de solução padrão de Cd^{2+} numa vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Como pode ser observado na FIGURA 5.16, além do pulso de potencial em $-1,1 \text{ V} / 50 \text{ ms}$ para a redução dos íons Cd^{2+} foram aplicados pulsos de limpeza em $-0,5 \text{ V} / 500 \text{ ms}$. Estes pulsos foram necessários para evitar adsorção e/ou acúmulo de Cd na superfície do SPE-BDD. Além disso, com este potencial, um retorno mais rápido a linha base foi obtido, melhorando a frequência de amostragem. Assim, este procedimento foi empregado na maioria das detecções por MPA.

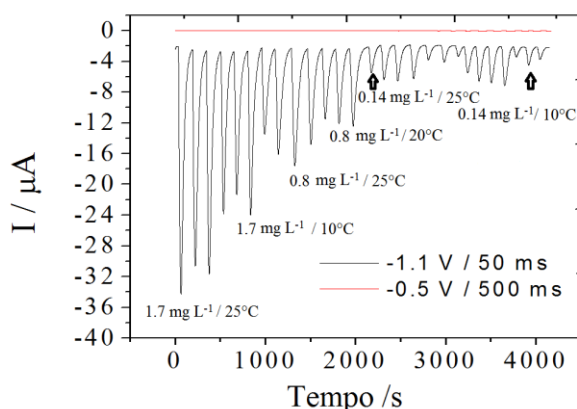


FIGURA 5.16. Ensaio de variação de temperatura sob a resposta analítica empregando MPA. Solução estoque de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de íons Cd^{2+} . Determinações foram realizadas a $10, 20$ e $25 \pm 1^\circ\text{C}$, aplicando-se pulsos de redução em $-1,1 \text{ V} / 50 \text{ ms}$ e pulsos de limpeza em $-0,5 \text{ V} / 500 \text{ ms}$.

Do mesmo modo que nas análises por ASV, os resultados obtidos empregando MPA foram dependentes da temperatura, sendo empregada a temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ na EFC2 para posteriores medidas. Como o tempo de residência da zona da amostra dentro da EFC2 foi de aproximadamente 80 s na vazão da solução transportadora de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ (frequência de amostragem de 25 h^{-1}), houve tempo suficiente para controlar a temperatura da solução, uma vez que a EFC permite uma variação de temperatura de até $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para uma alíquota de $700 \text{ }\mu\text{L}$ de solução.

5.5.4- Determinações individuais de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} por MPA

Determinações de cada analito foram realizadas de modo individual para avaliação da linha base, perfil dos sinais transientes, como também repetibilidade, e frequência de amostragem empregando-se SPE-BDD e detecção por MPA. Para isso, curvas analíticas foram construídas, com posterior detecção das amostras, FIGURA 5.17.

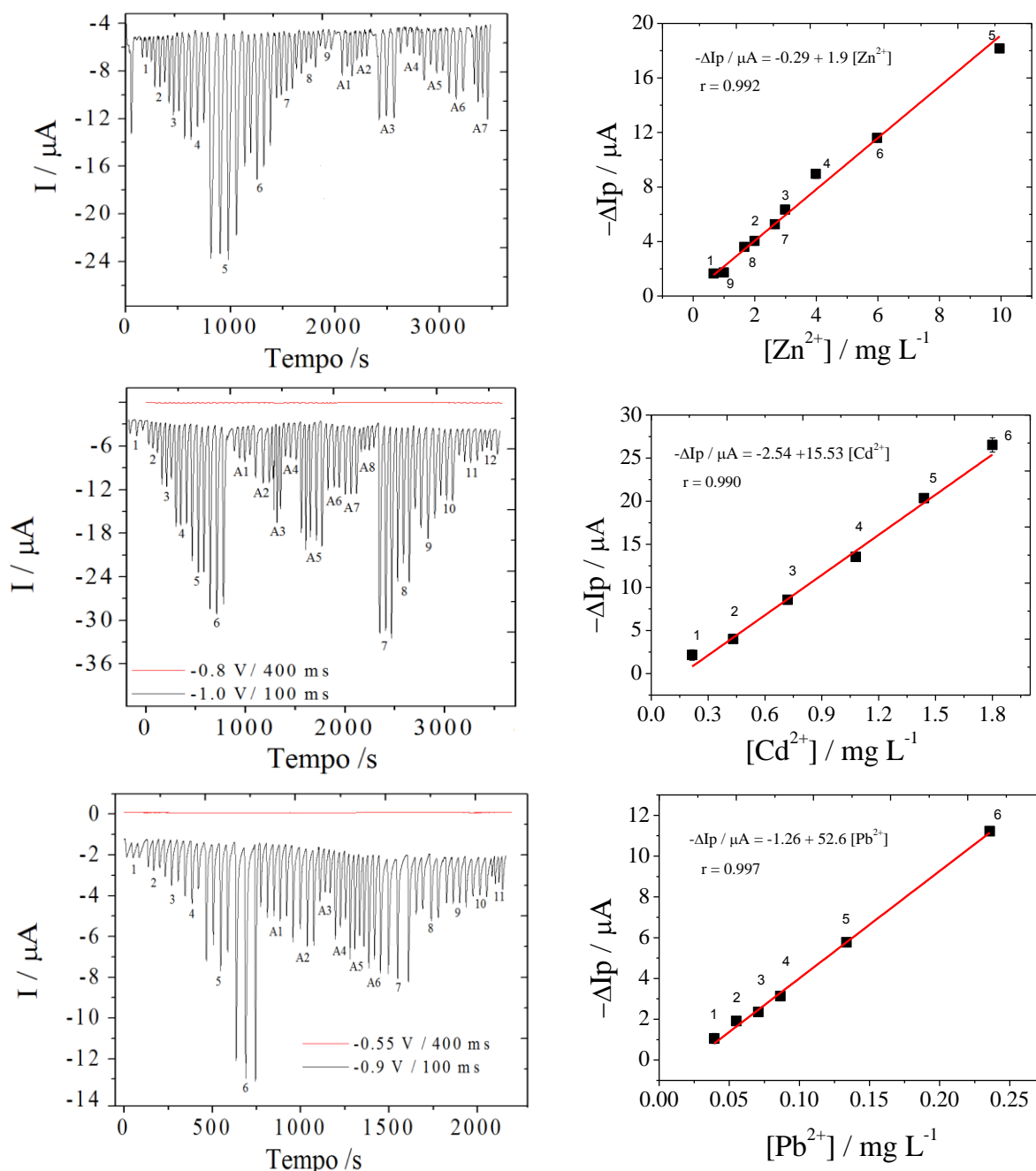


FIGURA 5.17. Curvas analíticas construídas e determinações de amostras empregando MCFA e MPA, utilizando soluções padrões de 11,62 mg L⁻¹ de Zn²⁺, 2,52 mg L⁻¹ de Cd²⁺ e 0,275 mg L⁻¹ de Pb²⁺. Tampão acetato, pH 4,0 com vazão de 3,0 mL min⁻¹ como solução transportadora.

As amostras analisadas consistiam em algumas amostras sintéticas (concentrações conhecidas dos analitos e compostos da classe 1), amostras de água da torneira de Alicante-Espanha, amostras da represa do Lago Monjolino-São Carlos, ambas fortificadas, e amostras certificadas com padrão NIST diluídas adequadamente.

Para a construção das curvas analíticas apresentadas na FIGURA 5.17, duas técnicas foram empregadas com MPA. 1) Construindo-se duas curvas analíticas distintas, com concentrações crescentes (1ª curva) e decrescente (2ª curva), seguida da determinação das amostras. Com este método foi construída uma curva analítica final com o dobro de pontos, conforme apresentada para a determinação de íons Zn^{2+} . 2) Uma curva analítica foi construída com concentrações crescentes, seguida da determinação das amostras, e novamente a mesma curva analítica empregando-se concentrações decrescentes dos padrões.

Ambas as formas foram válidas para a avaliação de possíveis efeitos de memória, contaminação e avaliação da repetibilidade. Na TABELA 5.8 são apresentados os resultados obtidos da aplicação das curvas analíticas construídas (FIGURA 5.17). Na TABELA 5.9 são fornecidas as precisões e exatidões nas determinações das amostras.

TABELA 5.8. Parâmetros de desempenho analítico das curvas analíticas construídas com SPE-BDD e MPA empregando o sistema MCFA.

SPE-BDD e MPA com determinação individual			
^a P _d	Pb²⁺	Cd²⁺	Zn²⁺
^b S	52,60	15,53	1,915
^c r	0,997	0,990	0,992
LD	0,010	0,063	0,190
LQ	0,033	0,210	0,630
^d FL	0,039 – 0,236	0,220 – 1,800	0,66 – 9,95
^e Rep	3,9%/ 0,07	2,9% / 0,72	3,2% / 2,00

^a Parâmetros de desempenho. ^b Sensibilidade analítica em $\mu A / mg L^{-1}$.
^c Coeficiente de regressão linear. ^d Faixa linear em $mg L^{-1}$. ^e Repetibilidade em termos de desvio padrão relativo (RSD), com $n = 3$ / concentração do analito empregada em $mg L^{-1}$.

Os valores de LD foram estimados pela relação sinal-ruído (S / N) = 3, com o LQ estimado por $3,33 \times LD$. Para estes cálculos, uma baixa concentração do analito foi utilizada em comparação ao sinal da linha base.

TABELA 5.9. Resultados da aplicação do método empregando SPE-BDD-MCFA com MPA na quantificação dos analitos nas amostras.

SPE-BDD-MCFA-Zn ²⁺			SPE-BDD-MCFA-Cd ²⁺			SPE-BDD-MCFA-Pb ²⁺					
^a C ₁ /	^b C ₂ /	^c E _r /	^a C ₁ /	^b C ₂ /	^c E _r /	^a C ₁ /	^b C ₂ /	^c E _r /			
mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	%	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	%	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	%			
^d A	Zn ²⁺	Zn ²⁺	E _r	^d A	Cd ²⁺	Cd ²⁺	E _r	^d A	Pb ²⁺	Pb ²⁺	E _r
A1	1,80	1,86 ±0,09	3,51	A1	0,45	0,47 ±0,02	3,94	A1	0,100	0,093 ±0,003	-7,13
A2	1,30	1,29 ±0,08	-0,54	A2	0,70	0,70 ±0,02	0,0	A2	0,110	0,100 ±0,003	-9,52
A3	3,50	3,67 ±0,05	4,74	A3	1,00	0,99 ±0,03	-0,81	A3	0,080	0,073 ±0,002	-8,87
A4	1,00	0,92 ±0,09	-8,42	A4	0,45	0,48 ±0,01	6,09	A4	0,100	0,096 ±0,006	-4,28
A5	1,80	1,80 ±0,09	0,00	A5	1,20	1,22 ±0,06	1,48	A5	0,110	0,116 ±0,004	5,17
A6	2,80	2,76 ±0,07	-1,50	A6	0,70	0,75 ±0,01	7,83	A6	0,120	0,126 ±0,003	5,12
A7	3,00	3,30 ±0,04	9,5	A7	0,80	0,79 ±0,02	-1,08	--	--	--	--
--	--	--	--	A8	0,45	0,44 ±0,01	-2,15	--	--	--	--

^a Concentrações das amostras; ^b Concentrações obtidas empregando-se o método desenvolvido; ^c Erro relativo; ^d Amostras.

O método eletroanalítico empregando SPE-BDD com MPA e abordagem em fluxo por MCFA apresentou resultados bastante satisfatórios para as determinações dos analitos em modo individual, com boas sensibilidades, repetibilidades e baixos valores de LDs, uma vez que não foram realizadas etapas de pré-concentração com em ASV. Além disso, com o método desenvolvido, frequências de amostragem de 65 h⁻¹, 72 h⁻¹ e 90 h⁻¹ foram obtidas para as determinações de Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺, respectivamente. Outrossim, o método mostrou-se eficiente quanto às determinações das amostras, com erros relativos inferiores a 10 %. Este bom desempenho propiciou a exploração com maior propriedade das determinações dos analitos em modo simultâneo.

5.5.5- MPA para determinação simultânea de Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺

Primeiramente foram otimizados os potenciais e tempo de aplicação dos pulsos de potenciais para as determinações simultâneas, os

quais em alguns casos sofreram alterações em relação àqueles utilizados anteriormente nas determinações individuais dos analitos, como discutido *a priori*. Os resultados desta otimização são apresentados na FIGURA 5.18.

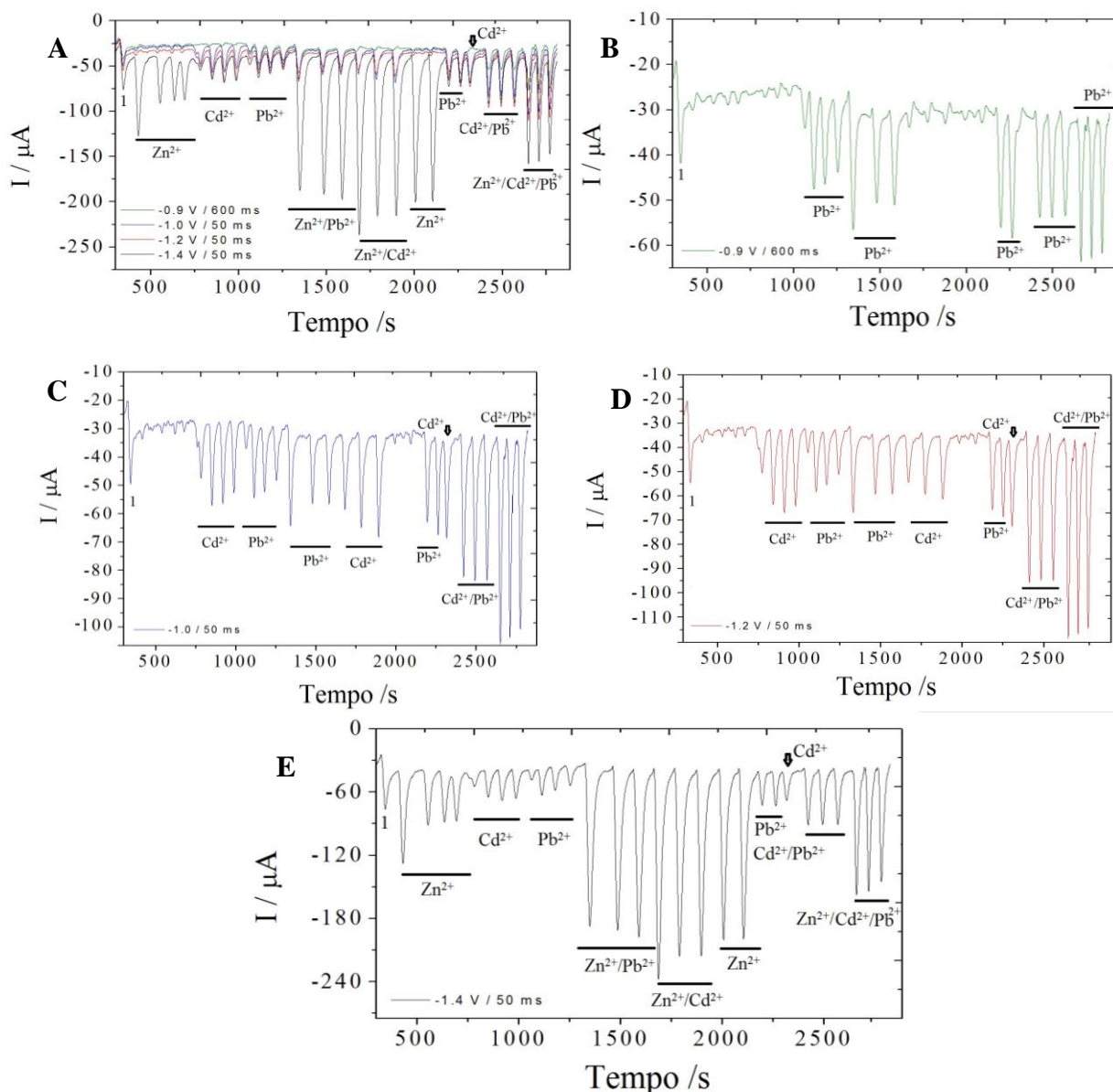


FIGURA 5.18. Amperogramas inseridos no mesmo gráfico referentes à determinação simultânea de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} empregando SPE-BDD-MCFA com MPA (A). Os mesmos voltamogramas em (A) foram separados em 4 outros individualmente, amperogramas de B a E. $-0,9\text{ V} / 600\text{ ms}$ (B), $-1,0\text{ V} / 50\text{ ms}$ (C), $-1,2\text{ V} / 50\text{ ms}$ (D) e $-1,4\text{ V} / 50\text{ ms}$ (E). Solução transportadora: Tampão acetato, pH 4,0 na vazão de $2,0\text{ mL min}^{-1}$.

Como se pode observar na FIGURA 5.18 (B), majoritariamente íons Pb^{2+} foram reduzidos em $-0,9\text{ V}$. Menores tempos de aplicação de pulsos neste potencial aumentaram a corrente obtida, entretanto, gerou-se depleção

no sinal de Zn^{2+} , pois neste potencial, íons Zn^{2+} foram reoxidados. Assim $-0,9$ V / 600 ms foram aplicados. Para os potenciais de $-1,0$ V e $-1,2$ V, ambos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} foram reduzidos preferencialmente, e a redução dos íons Zn^{2+} foi desprezível. Contudo, $-1,2$ V foi escolhido por permitir a obtenção de praticamente o dobro de corrente, obtendo-se maior sinal analítico para a determinação dos íons Cd^{2+} , pois neste potencial deve-se ainda subtrair a parcela da corrente devido a contribuição dos íons Pb^{2+} . No potencial de $-1,4$ V, Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} são eletroativos. Para a determinação dos íons Zn^{2+} , deve-se subtrair as contribuições de corrente devida às reduções dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} . Foram observados que a simples subtração das correntes obtidas nas determinações simultâneas foi suficientemente precisa para a separação dos sinais de cada analito determinado de modo simultâneo.

Procedendo-se desta forma, em seguida são apresentadas as curvas analíticas empregadas para a determinação simultânea de Zn^{2+} e Pb^{2+} nas amostras de águas, FIGURA 5.19. Para isto a $\mu P1$ foi acionada continuamente com ativação simultânea de V_{S1} e as $\mu P4$ e $\mu P2$ acionadas conforme apresentado na TABELA 5.2. As demais curvas foram construídas da mesma forma, empregando-se as devidas microbombas.

As amostras analisadas foram as seguintes: águas da SANEPAR antes do tratamento (A1) e após (A2), represa do Lago Monjolinho (A3 e A4), águas da torneira de São Carlos (A5 e A6) todas fortificadas com padrões de Zn^{2+} e Pb^{2+} com concentrações conhecidas.

Na TABELA 5.10 são apresentados os resultados das determinações das concentrações dos analitos presentes nas amostras empregando o método eletroanalítico desenvolvido baseado em SPE-BDD com MCFA e detecção por MPA. Os dados de concentração dos analitos obtidos pela aplicação do método foram comparados com as concentrações previamente conhecidas, uma vez que estas amostras foram devidamente fortificadas.

Para a elaboração das curvas analíticas, uma solução de tampão acetato, pH $4,0$ com vazão de $3,0$ mL min^{-1} foi utilizada como solução transportadora pelo acionamento da $\mu P1$ continuamente com ativação simultânea de V_{S1} .

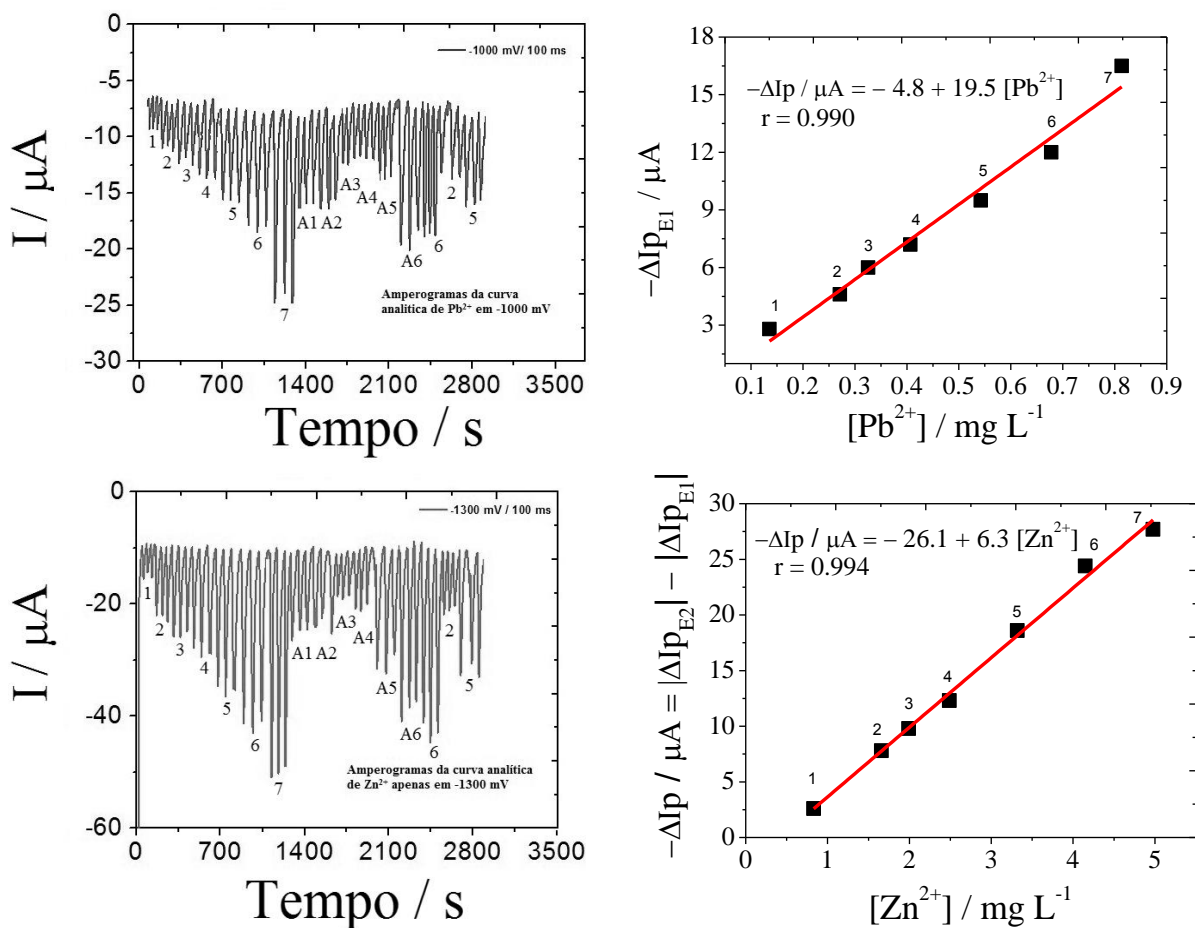


FIGURA 5.19. Curvas analíticas simultâneas dos íons Zn^{2+} e Pb^{2+} por SPE-BDD MPA empregadas nas determinações de seis amostras de águas.

TABELA 5.10. Determinação das concentrações de Zn^{2+} e Pb^{2+} nas amostras fortificadas empregando-se SPE-BDD-MCFA com detecção por MPA.

Amostras fortificadas	SPE-BDD-MCFA					
	^a $C_1 / \text{mg L}^{-1}$		^b $C_2 / \text{mg L}^{-1}$		Erro relativo / %	
	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	^c $E_{r1} / \%$	^c $E_{r2} / \%$
A1	0,65	2,00	0,63 ±0,01	1,97 ±0,01	-3,6	-0,5
A2	0,65	2,00	0,63 ±0,06	1,92 ±0,01	-3,7	-3,8
A3	0,35	1,50	0,36 ±0,01	1,44 ±0,05	1,4	-4,3
A4	0,35	1,50	0,34 ±0,09	1,60 ±0,02	-1,5	6,7
A5	0,45	3,50	0,44 ±0,09	3,40 ±0,01	-1,9	-2,9
A6	0,80	4,50	0,85 ±0,05	4,70 ±0,05	6,2	2,2

^a Concentrações das amostras; ^b Concentrações obtidas empregando-se o método desenvolvido; ^c Erro relativo 1 referente aos íons Pb^{2+} e 2 para os íons Zn^{2+} .

Com os resultados obtidos, comprova-se que o método desenvolvido foi validado para a determinação destes íons com boa precisão e exatidão, com baixos desvios padrões e erros relativos menores que 7,0 %. A frequência de amostragem foi de 72 determinações h^{-1} .

Abaixo, são apresentadas as curvas analíticas empregadas para as determinações de Zn^{2+} e Cd^{2+} , nas amostras de água. O método empregado envolveu a construção de duas curvas analíticas com concentrações padrões crescentes (de 1 a 5) e decrescentes (6 a 9). As amostras analisadas foram: amostras da represa do Lago Monjolinho (A1, A2 e A3), águas da torneira de Lisboa-Portugal (A4 e A5) e de uma fonte em Alicante-Espanha (A6, A7 e A8), e amostras sintéticas (A9, A10 e A11), todas fortificadas com padrões de Zn^{2+} e Cd^{2+} com concentrações conhecidas. Na TABELA 5.11 são mostrados os resultados das determinações das concentrações dos analitos nas amostras.

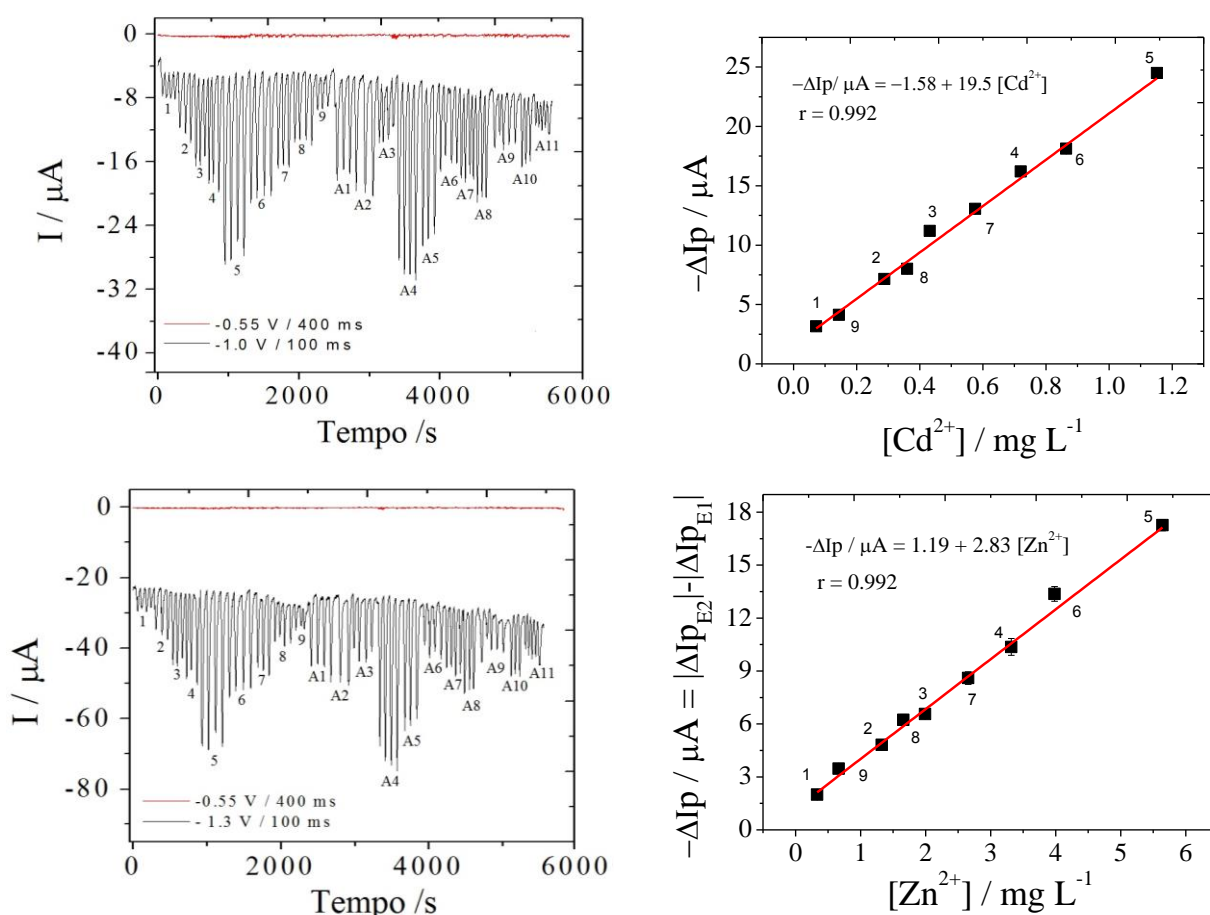


FIGURA 5.20. Curvas analíticas simultâneas para a determinação de Cd^{2+} e Zn^{2+} por SPE-BDD com detecção por MPA nas amostras de água.

TABELA 5.11. Determinações dos teores dos íons Zn^{2+} e Cd^{2+} nas amostras supramencionadas analisadas empregando o método desenvolvido.

SPE-BDD-MCFA						
Amostras fortificadas	^a C ₁ / mg L ⁻¹		^b C ₂ / mg L ⁻¹		Erro relativo / %	
	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	^c E _{r1} /	^c E _{r2} /
A1	2,00	0,65	2,11 ±0,06	0,63 ±0,01	5,74	-2,41
A2	3,30	0,77	3,02 ±0,08	0,77 ±0,01	-8,61	0,00
A3	1,80	0,38	1,66 ±0,07	0,34 ±0,01	-7,54	-9,65
A4	5,70	1,14	5,90 ±0,08	1,15 ±0,02	4,67	1,08
A5	5,20	1,05	5,20 ±0,09	1,05 ±0,01	0,00	0,00
A6	1,60	0,45	1,70 ±0,06	0,48 ±0,02	6,23	6,78
A7	3,00	0,67	2,76 ±0,08	0,65 ±0,02	-8,01	-2,64
A8	4,00	0,80	3,96 ±0,07	0,73 ±0,02	-0,97	-8,21
A9	1,70	0,40	1,70 ±0,09	0,38 ±0,01	0,00	-4,55
A10	2,80	0,58	3,02 ±0,05	0,53 ±0,02	7,71	-8,09
A11	2,00	0,30	2,00 ±0,08	0,32 ±0,01	0,00	7,18

^a Concentrações das amostras; ^b Concentrações empregando-se o método desenvolvido; ^c Erro relativo 1 referente aos íons Zn^{2+} e 2 para os íons Cd^{2+} .

Do mesmo modo que nas determinações anteriores, o método para as determinações de Zn^{2+} e Cd^{2+} apresentou erros relativos inferiores a 10 %. Para estas determinações, uma frequência de amostragem de 57 determinações h⁻¹ foi obtida.

Na FIGURA 5.21 são apresentadas as curvas analíticas elaboradas para a determinação simultânea dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} em amostras de águas, a saber: amostras residuárias do DQ (A1 e A2), após tratamento na petroquímica (A3 e A4), e amostras sintéticas (A5 e A6). Em todas as amostras, soluções padrões foram adicionadas para fortificação das mesmas, TABELA 5.12.

Para estas determinações o método com a construção de apenas uma curva analítica por analito determinado foi empregado.

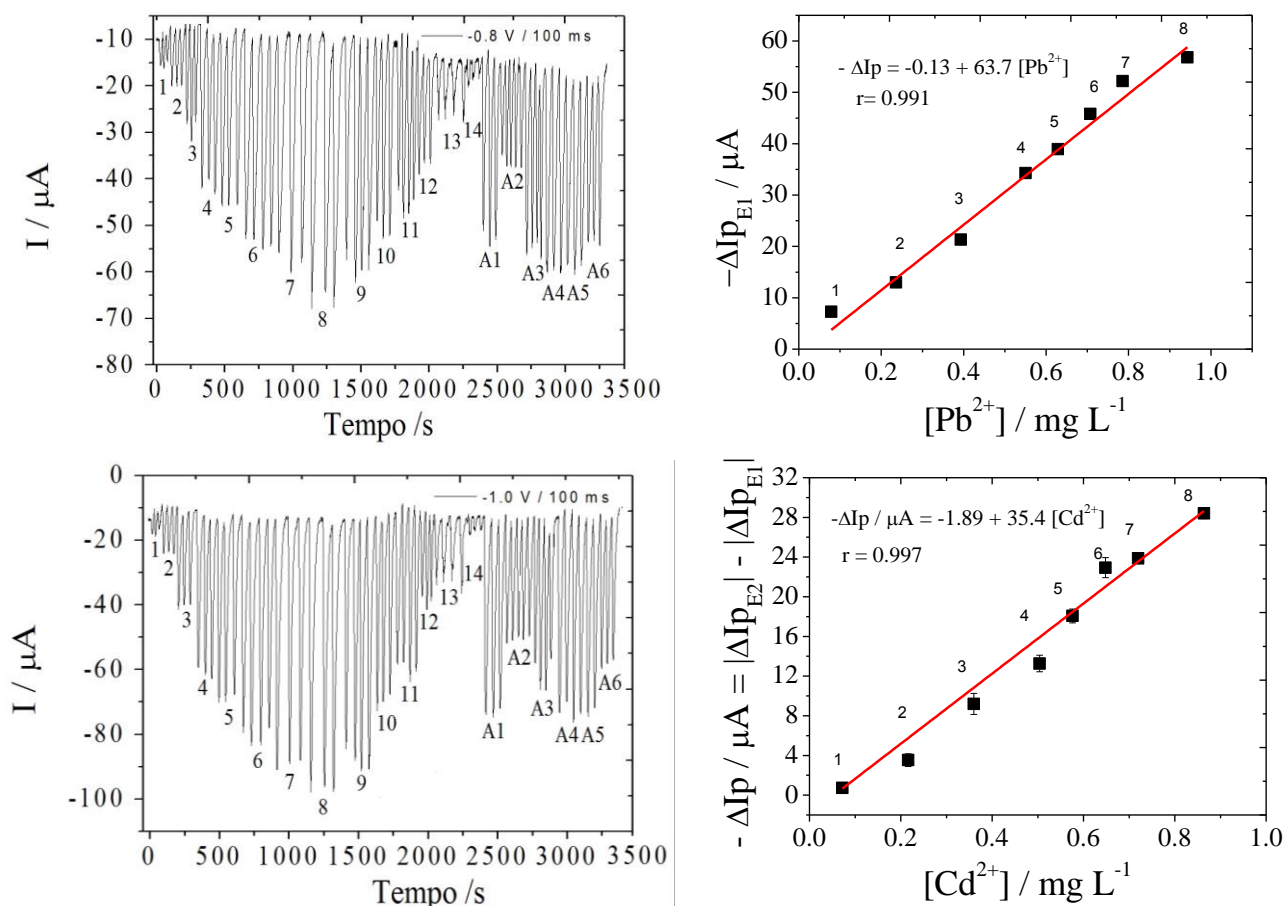


FIGURA 5.21. Curvas analíticas simultâneas para as determinações dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} por SPE-BDD com detecção por MPA nas amostras de água fortificadas.

TABELA 5.12. Determinações de Pb^{2+} e Cd^{2+} nas amostras por MPA.

Amostras fortificadas	SPE-BDD-MCFA					
	^a $C_1 / \text{mg L}^{-1}$		^b $C_2 / \text{mg L}^{-1}$		Erro relativo / %	
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	^c E_{r1}	^c E_{r2}
A1	0,68	0,60	$0,69 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,01$	1,8	-2,2
A2	0,45	0,45	$0,41 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,01$	-9,5	-6,5
A3	0,70	0,55	$0,70 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,09$	0,0	3,1
A4	0,78	0,60	$0,75 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,04$	-3,3	-4,2
A5	0,78	0,60	$0,74 \pm 0,01$	$0,62 \pm 0,01$	-5,1	3,8
A6	0,68	0,50	$0,65 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,02$	-4,8	2,8

^a Concentrações das amostras; ^b Concentrações empregando-se o método desenvolvido; ^c Erro relativo 1 referente aos íons Pb^{2+} e 2 para os íons Cd^{2+} .

Para as determinações dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} , uma frequência de amostragem de 75 determinações simultâneas h^{-1} foi obtida, com erros relativos menores que 10,0 %, o que foi bastante aceitável para aplicações em amostras complexas como as analisadas. Abaixo, são apresentadas as curvas analíticas empregadas para a determinação de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} simultaneamente.

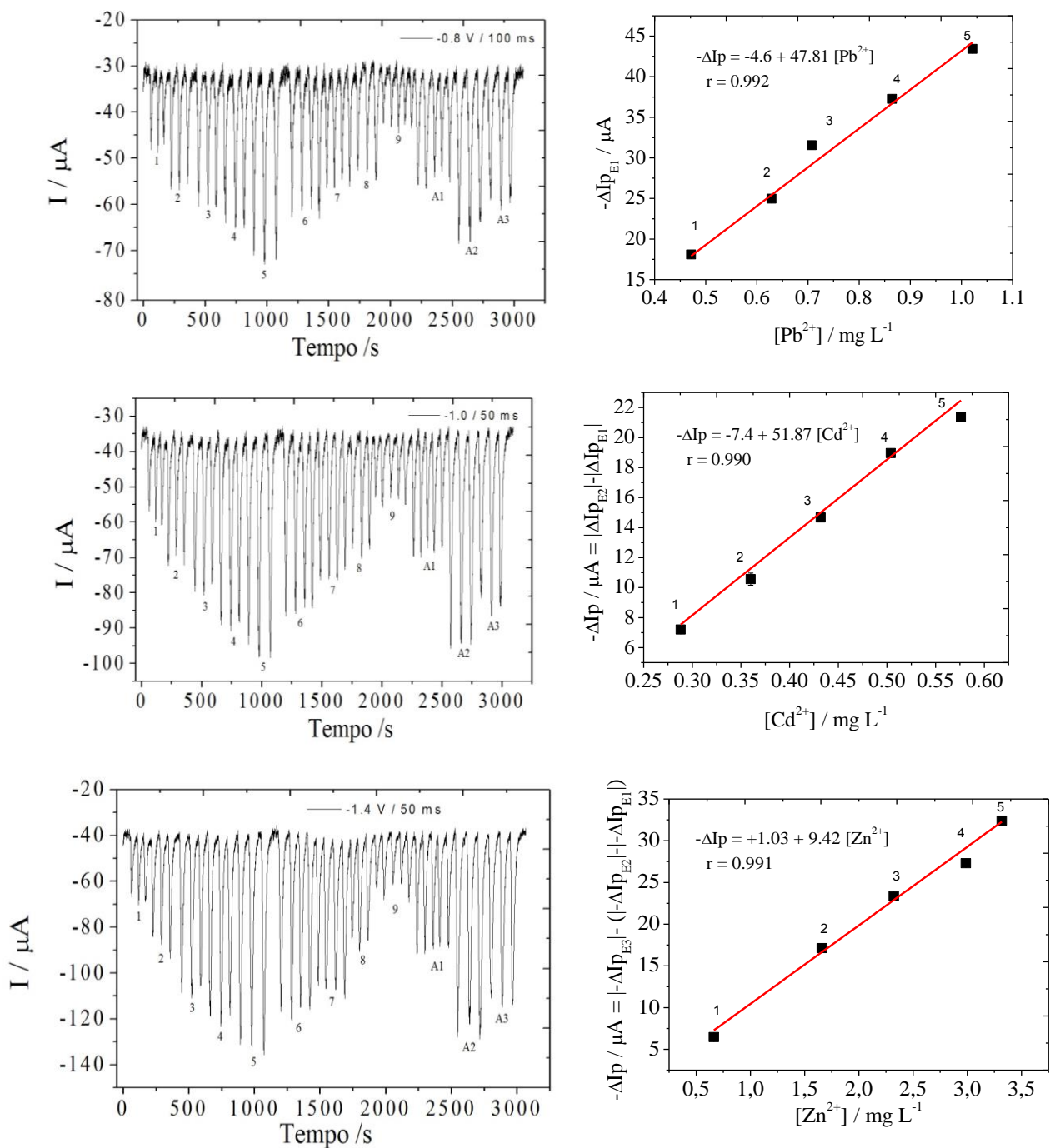


FIGURA 5.22. Curvas analíticas para a determinação simultânea de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} nas amostras de água por SPE-BDD MPA.

Para a construção das curvas analíticas simultâneas, pulsos de 1 a 11 foram aplicados nas $\mu\text{P}2$, $\mu\text{P}3$ e $\mu\text{P}4$ para adição simultânea destes analitos empregando dessa vez 4 potenciais simultaneamente (inclusive o potencial de limpeza: $-0,6\text{ V} / 500\text{ ms}$, não mostrado nos amperogramas).

As amostras analisadas foram as seguintes: águas da SANEPAR antes do tratamento (A1), represa do Lago Monjolinho (A2), e uma amostra de água da torneira de São Carlos (A3) todas devidamente fortificadas com padrões cujos teores são apresentados na TABELA 5.13.

TABELA 5.13. Determinação das concentrações dos íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} nas amostras empregando o método desenvolvido com detecção por MPA.

SPE-BDD-MCFA									
A	^a $C_1 / \text{mg L}^{-1}$			^b $C_2 / \text{mg L}^{-1}$			Erro relativo / %		
	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Cd^{2+}	^c E_{r1}	^c E_{r2}	^c E_{r3}
A1	1,70	0,33	0,60	$1,60 \pm 0,03$	$0,31 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$	-5,66	-5,70	-2,28
A2	3,10	0,55	0,90	$3,31 \pm 0,03$	$0,57 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,01$	6,64	3,26	-2,83
A3	2,50	0,45	0,70	$2,72 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,01$	8,94	8,01	1,10

^a Concentrações das amostras; ^b Concentrações empregando-se o método desenvolvido; ^c Erros relativos referente aos íons Zn^{2+} (1), Cd^{2+} (2) e Pb^{2+} (3).

Pela aplicação do método desenvolvido foi possível determinar simultaneamente os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} com erros relativos inferiores a 9,0 % com uma frequência de amostragem de 54 determinações por h^{-1} . Isto representa em média quase 5 vezes mais determinações que o método empregando parada de fluxo com DPASV.

Na TABELA 5.14 são sumarizados os principais parâmetros analíticos obtidos pela aplicação do método desenvolvido empregando SPE-BDD com MPA para as determinações simultâneas dos analitos nas amostras descritas anteriormente.

TABELA 5.14. Resumo dos principais parâmetros analíticos obtidos empregando-se SPE-BDD com detecção com MPA.

SPE-BDD com detecção simultânea				
^a Pd	Zn ²⁺ e Cd ²⁺	Zn ²⁺ e Pb ²⁺	Cd ²⁺ e Pb ²⁺	Zn ²⁺ e Cd ²⁺ e Pb ²⁺
^a S	2,80/ 19,5	6,30/ 19,5	35,4/ 63,7	9,40/ 51,9/47,8
^a r	0,992/ 0,992	0,994/ 0,990	0,997/ 0,991	0,991/ 0,990/ 0,992
^a LD	0,050/ 0,014	0,220/ 0,041	0,014/ 0,011	0,150/ 0,087/ 0,130
^a LQ	0,166/ 0,0479	0,73/ 0,140	0,047/ 0,037	0,50/ 0,29 / 0,43
^a FL	0,33 – 5,64	0,83 – 4,98	0,078 – 0,864	0,66 – 3,32
	0,072 – 1,37	0,14 – 0,82	0,079 – 0,943	0,29 – 0,58
				0,47 – 1,02
^{a,b} Rep	1,75 %/ 1,99/	2,3 %/ 1,99/	0,96 %/ 0,72/	1,30 %/ 298,0
	0,70 %/ 0,29	1,50 %/ 0,33	0,78 %/ 0,63	1,70 %/ 0,58
				0,47 %/ 1,02

^a Resultado para cada íon metálico separado por "/". P = parâmetros de desempenho, s = sensibilidade analítica ($\mu\text{A}/\text{mg L}^{-1}$), r = coeficiente de regressão linear, FL = faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$). ^b Repetibilidade empregando RSD ($n = 3$) /concentração do analito em mg L^{-1} .

Da mesma forma que nas determinações empregando o procedimento com SPE-BDD e DPASV, o método por MPA apresentou o mesmo comportamento quanto às sensibilidades obtidas nas determinações individuais ou simultâneas. Contudo desta vez, uma menor dependência do tipo de analito presente e do procedimento realizado nas detecções por MPA foi observado. Sensibilidades analíticas satisfatórias ($\mu\text{A} / \text{mg L}^{-1}$) com baixos limites de detecção foram também obtidas com o método com MPA. De fato, na determinação simultânea dos íons Cd²⁺ e Pb²⁺, limites de detecção de 14,0 e 11,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram obtidos, respectivamente. Este LDs foram satisfatórios em virtude de não se empregar técnicas de pré-concentração. Além disso, para este caso, uma frequência de amostragem de 75 determinações h⁻¹ foi obtida com apenas 700 μL de geração de resíduo por determinação.

5.6- CONCLUSÕES

Com os métodos propostos a base de SPE-BDD-FBA com detecção por DPASV e SPE-BDD-MCFA com detecção por MPA, uma automação completa do procedimento analítico foi realizada, uma vez que pré-tratamento do BDD, adição de padrão, diluição, preparo de soluções foram realizados dentro da EFC2 com e sem etapas de pré-concentração, empregando-se técnicas como parada de fluxo e fluxo contínuo. O método empregando redissolução anódica para as determinações simultâneas de Zn^{2+} , Cd^{2+} e/ou Pb^{2+} apresentou boa sensibilidade e LDs compatíveis com alguns resultados encontrados na literatura. Quando o método com SPE-BDD-FBA com detecção por DPASV foi comparado com ICP OES na quantificação dos analitos nas amostras, diferenças significativas não foram obtidas a um nível de confiança de 95 %, com erros relativos menores que 8,0 % numa frequência de amostragem de 12 a 14 determinações h^{-1} .

Empregando-se o método com MPA e MCFA para a determinação dos analitos supramencionados, frequências de amostragem na faixa de 50 a 90 determinações h^{-1} foram obtidas. Quando aplicado para as determinações dos analitos nas amostras, este método propiciou erros relativos menores que 10 % com limites de detecção 14,0 e 11,0 $\mu g L^{-1}$ como na determinação dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} . Estes limites de detecção quando comparados àqueles obtidos empregando-se DPASV (0,20 $\mu g L^{-1}$ e 0,15 $\mu g L^{-1}$ para os íons Cd^{2+} e Pb^{2+}) foram maiores da ordem de 70 vezes, contudo, se o fator frequência de amostragem for primordial, o método por MPA foi 7,5 mais eficiente. Para ambos os métodos em fluxo, gerou-se apenas 700 μL de resíduo por determinação. Além dos resultados supracitados, destaca-se a elevada insensibilidade a presença do oxigênio dissolvido presente nas amostras, tal como nos métodos envolvendo BiF, sendo muito importante para as determinações *in situ*, como apresentado no próximo capítulo.

5.7- REFERÊNCIAS

1. KRAFT, A. "Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material". *International Journal of Electrochemical Science*, 2(5): 355, 2007.

2. JONES, S.E.W. & COMPTON, R.G. "Stripping analysis using boron-doped diamond electrodes". *Current Analytical Chemistry*, **4**(3): 170, 2008.
3. ZHOU, Y. & ZHI, J. "The application of boron-doped diamond electrodes in amperometric biosensors". *Talanta*, **79**(5): 1189, 2009.
4. SZUNERITS, S. & BOUKHERROUB, R. "Different strategies for functionalization of diamond surfaces". *Journal of Solid State Electrochemistry*, **12**(10): 1205, 2008.
5. ANDRADE, L.S.; DE MORAES, M.C.; ROCHA-FILHO, R.C.; FATIBELLO-FILHO, O. & CASS, Q.B. "A multidimensional high performance liquid chromatography method coupled with amperometric detection using a boron-doped diamond electrode for the simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in bovine milk". *Analytica Chimica Acta*, **654**(2): 127, 2009.
6. MEDEIROS, R.A.; DE CARVALHO, A.E.; ROCHA-FILHO, R.C. & FATIBELLO-FILHO, O. "Simultaneous square-wave voltammetric determination of aspartame and cyclamate using a boron-doped diamond electrode". *Talanta*, **76**(3): 685, 2008.
7. MARTINEZ-HUITLE, C.A. & BRILLAS, E. "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review". *Applied Catalysis B-Environmental*, **87**(3-4): 105, 2009.
8. PEREIRA, G.F.; ANDRADE, L.S.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S.R. "Electrochemical determination of bisphenol A using a boron-doped diamond electrode". *Electrochimica Acta*, **82**: 3, 2012.
9. PEREIRA, G.F.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S.R. "Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode". *Chemical Engineering Journal*, **198**: 282, 2012.
10. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Application of diamond electrodes to electrochemical processes". *Electrochimica Acta*, **51**(2): 191, 2005.
11. KONDO, T.; SAKAMOTO, H.; KATO, T.; HORITANI, M.; SHITANDA, I.; ITAGAKI, M. & YUASA, M. "Screen-printed diamond electrode: A disposable sensitive electrochemical electrode". *Electrochemistry Communications*, **13**(12): 1546, 2011.
12. BANDA, G.R.S.; EINAGA, Y.; MARTINEZ-HUITLE, C.A. *New Trends on the Boron-Doped Diamond Electrode: From Fundamental Studies to Applications*. International Journal of Electrochemistry. 2012: Hindawi Publishing Corporation.
13. SONTALIA, P.; MCGAW, E.; SHOW, Y. & SWAIN, G.M. "Metal ion analysis in contaminated water samples using anodic stripping voltammetry and a nanocrystalline diamond thin-film electrode". *Analytica Chimica Acta*, **522**(1): 35, 2004.
14. MANIVANNAN, A.; KAWASAKI, R.; TRYK, D.A. & FUJISHIMA, A. "Interaction of Pb and Cd during anodic stripping voltammetric analysis at boron-doped diamond electrodes". *Electrochimica Acta*, **49**(20): 3313, 2004.
15. PRADO, C.; WILKINS, S.J.; GRUNDLER, P.; MARKEN, F. & COMPTON, R.G. "Electrodeposition of lead at boron-doped diamond film electrodes: Effect of temperature". *Electroanalysis*, **15**(12): 1011, 2003.
16. EL TALL, O.; JAFFREZIC-RENAULT, N.; SIGAUD, M. & VITTORI, O. "Anodic stripping voltammetry of heavy metals at nanocrystalline boron-doped diamond electrode". *Electroanalysis*, **19**(11): 1152, 2007.

17. MCGAW, E.A. & SWAIN, G.M. "A comparison of boron-doped diamond thin-film and Hg-coated glassy carbon electrodes for anodic stripping voltammetric determination of heavy metal ions in aqueous media". *Analytica Chimica Acta*, **575**(2): 180, 2006.
18. ANDRADE, L.S.; ROCHA-FILHO, R.C.; CASS, Q.B. & FATIBELLO-FILHO, O. "A novel multicommutation stopped-flow system for the simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim by differential pulse voltammetry on a boron-doped diamond electrode". *Analytical Methods*, **2**(4): 402, 2010.
19. RICHTER, E.M.; DE JESUS, D.P.; NEVES, C.A.; DO LAGO, C.L. & ANGNES, L. "Electroanalytical applications of silver electrodes built from recordable CDs". *Quimica Nova*, **26**(6): 839, 2003.
20. SNOWDEN, M.E.; KING, P.H.; COVINGTON, J.A.; MACPHERSON, J.V. & UNWIN, P.R. "Fabrication of Versatile Channel Flow Cells for Quantitative Electroanalysis Using Prototyping". *Analytical Chemistry*, **82**(8): 3124, 2010.
21. FELIX, F.S. & ANGNES, L. "Fast and Accurate Analysis of Drugs Using Amperometry Associated With Flow Injection Analysis". *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **99**(12): 4784, 2010.
22. GIMENES, D.T.; PEREIRA, P.F.; CUNHA, R.R.; BEZERRA DA SILVA, R.A.; ABARZA MUNOZ, R.A. & RICHTER, E.M. "A Simple Strategy to Improve the Accuracy of the Injection Step in Batch Injection Analysis Systems with Amperometric Detection". *Electroanalysis*, **24**(9): 1805, 2012.
23. PIO DOS SANTOS, W.T.; GIMENES, D.T.; RICHTER, E.M. & ANGNES, L. "Flow injection analysis with multiple pulse amperometric detection: potentialities and applications". *Quimica Nova*, **34**(10): 1753, 2011.
24. LOPES JUNIOR, A.C.V.; SILVA LUZ, R.D.C.; DAMOS, F.S.; DOS SANTOS, A.S.; FRANCO, D.L. & PIO DOS SANTOS, W.T. "Determination of Sildenafil Citrate (Viagra (R)) in Various Pharmaceutical Formulations by Flow Injection Analysis with Multiple Pulse Amperometric Detection". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **23**(10): 1800, 2012.
25. MEDEIROS, R.A.; LOURENCAO, B.C.; ROCHA-FILHO, R.C. & FATIBELLO-FILHO, O. "Simple Flow Injection Analysis System for Simultaneous Determination of Phenolic Antioxidants with Multiple Pulse Amperometric Detection at a Boron-Doped Diamond Electrode". *Analytical Chemistry*, **82**(20): 8658, 2010.
26. MEDEIROS, R.A.; LOURENCAO, B.C.; ROCHA-FILHO, R.C. & FATIBELLO-FILHO, O. "Flow injection simultaneous determination of synthetic colorants in food using multiple pulse amperometric detection with a boron-doped diamond electrode". *Talanta*, **99**: 883, 2012.

Capítulo 6:

Potenciostato/Galvanostato e
aplicação na determinação
in situ de metais

6.1- INTRODUÇÃO

6.1.1- Potenciostato/galvanostato: estado da arte

Um potenciostato é um instrumento dedicado à forçar a aplicação de potencial controlado na célula eletroquímica e medir a corrente associada a esta perturbação. Se o controle realizado é da corrente elétrica aplicada a esta célula, o instrumento opera no modo galvanostático [1]. De uma forma ou de outra, o instrumento opera como um gerador de função e um amperímetro, uma vez que uma onda de potencial é necessária para o estímulo elétrico e a corrente elétrica deve ser medida como parâmetro analítico associado a este estímulo [2]. A maioria dos instrumentos comerciais de bancada fornece ambas as funções [3, 4], contudo, a maioria dos modelos portáteis permite apenas a função potenciostática [5-7], devido a limitações intrínsecas que estes possuem em termos de corrente elétrica e compliância (máximo potencial em nível DC (*direct current*)) permitido), principalmente aqueles alimentados via porta USB. Na FIGURA 6.1 são apresentados de forma simplificada os circuitos eletrônicos de um potenciostato e de um galvanostato para uma célula eletroquímica com três eletrodos [1].

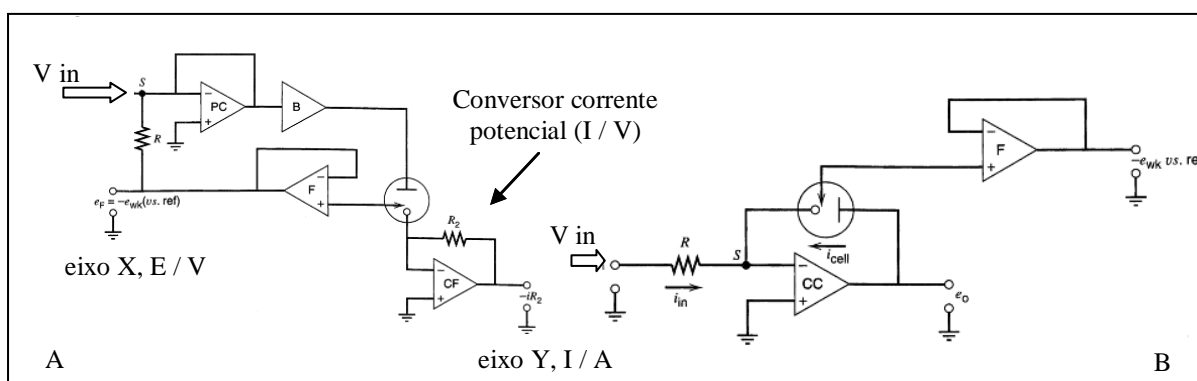


FIGURA 6.1. Circuito eletrônico básico de um potenciostato (A) e de um galvanostato básico (B). Figuras adaptadas da referência [1].

No potenciostato, o potencial analógico (V_{in}) é aplicado num amplificador operacional em configuração inversor (PC). Nesta configuração, o potencial é invertido e aplicado na célula eletroquímica. Este potencial invertido é novamente disponibilizado no mesmo ponto (S) de aplicação do potencial V_{in} , fechando desta forma o circuito elétrico, uma vez que existe uma resistência, ou impedância eletroquímica na própria solução. Para que não haja

fuga de corrente no circuito, os amplificadores operacionais acoplados aos eletrodos da célula eletroquímica devem ser de elevada impedância, maior que 10^{12} Ohms. Por fim, o estágio do circuito responsável pela medida de corrente encontra-se no eletrodo de trabalho. Na FIGURA 6.1 a configuração em modo seguidor de corrente foi utilizada, gerando o conversor de corrente-potencial (I / V) pela passagem da corrente elétrica pelo resistor R_2 [1].

Num galvanostato é necessário o controle de corrente elétrica na célula eletroquímica. Para se conseguir este controle, o potencial nesta célula pode variar continuamente em função da variação da resistência elétrica da solução, ou seja, da impedância eletroquímica [1,2]. Neste sentido, não há necessidade de utilizar o eletrodo de referência, pois não se controla o potencial da célula, assim, não há no circuito uma realimentação oriunda do operacional acoplado ao eletrodo de referência, como no caso do circuito eletrônico do potenciostato, como mostrado na FIGURA 6.1. Contudo, pode-se medir o potencial aplicado à célula eletroquímica em relação ao eletrodo de referência, entretanto sem controle do potencial, apenas para propósitos de medição. Nas FIGURAS 6.1 e 6.2 são apresentadas algumas ondas de potencial aplicadas pelos potenciostatos em células eletroquímicas convencionais de três eletrodos [1,2].

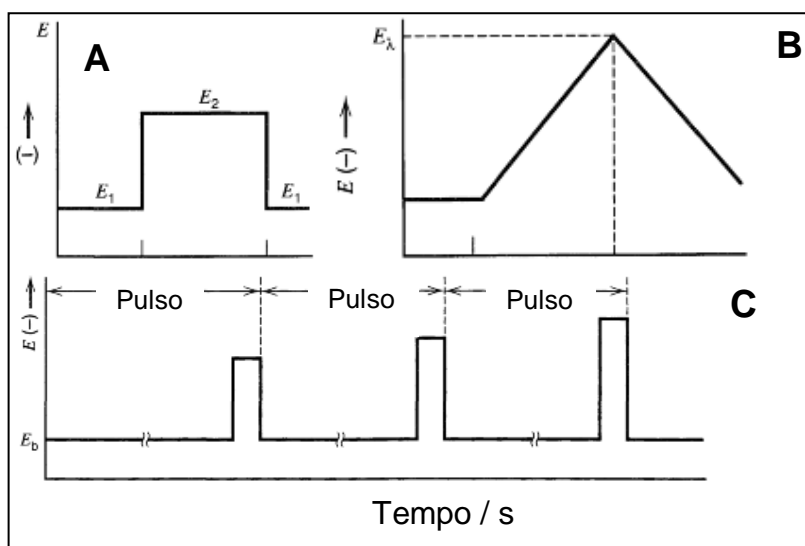


FIGURA 6.2. Formas de excitação normalmente empregadas por um potenciostato. Cronoamperometria (A), voltametria cíclica (B) e voltametria de pulso normal (C). Figuras adaptadas da referência [2].

Na técnica cronoamperométrica, estágios ou passos de potencial constantes são aplicados, com medição contínua da corrente elétrica. De modo

geral, três a quatro passos de potencial são aplicados, mas a maioria dos equipamentos e *softwares* comerciais permitem a aplicação de n passos [3,7]. A técnica de voltametria cíclica (FIGURA 6.2 (B)) por sua vez é caracterizada pela aplicação de potencial *staircase* (em escada), haja vista que pequenos incrementos de potencial (mV) são aplicados por unidade de tempo (s) (ex. mV s^{-1}), gerando-se a velocidade de varredura (v) do experimento. O tempo total do experimento é calculado em função dos limites de potencial estabelecidos (janela de potencial de trabalho) e a v empregada. O termo cíclico que caracteriza a técnica é devido a forma triangular da onda de potencial aplicada, onde normalmente uma varredura de potencial ocorre num sentido, e logo após, ocorre no sentido inverso (ou vice-versa), com potenciais finais e iniciais coincidentes [1,2]. Além disso, a técnica é caracterizada pela possibilidade de aplicação de n ciclos (*loops*) de repetições. De modo análogo é definida a técnica de voltametria linear, contudo, nesta, não há aplicação de potencial no sentido inverso, não correndo a formação do ciclo apresentado na (FIGURA 6.2 (B)), sendo assim, há apenas uma linha reta de potenciais aplicados ao longo do tempo [1].

Na técnica de voltametria de pulso normal ((FIGURA 6.2 (C))), pulsos de potencial crescentes devido à aplicação de incrementos de potencial são aplicados continuamente até o n ésimo pulso atingir o valor de potencial estabelecido na janela de potencial. Os pulsos em NPV (*normal pulse voltammetry*) são caracterizados pelo seu retorno ao potencial de linha base. Sendo v dada por: ΔE (mV) / Δt (ms); ΔE como incremento de potencial, e Δt como intervalo de tempo entre os pulsos (*step time*). De modo geral, Δt deve ser superior ao tempo de duração do pulso (t). O sinal de corrente obtido no final do pulso é subtraído daquele obtido no início do pulso.

A técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) ((FIGURA 6.3 (A))) apresenta alguns parâmetros empregados na técnica de DPV, contudo, neste caso, os pulsos de potencial aplicados são constituídos da soma entre amplitude de pulso (a) e ΔE . Entretanto, no retorno do pulso, apenas a amplitude é aplicada, gerando uma espécie de escada de potencial crescente, onde cada degrau é exatamente o ΔE aplicado, como apresentado na FIGURA 6.3 (A). O sinal de corrente resultante é obtido pela subtração ponto a ponto da

corrente medida no final de cada pulso em relação àquela obtida no início de cada pulso, dando assim a característica diferencial à técnica.

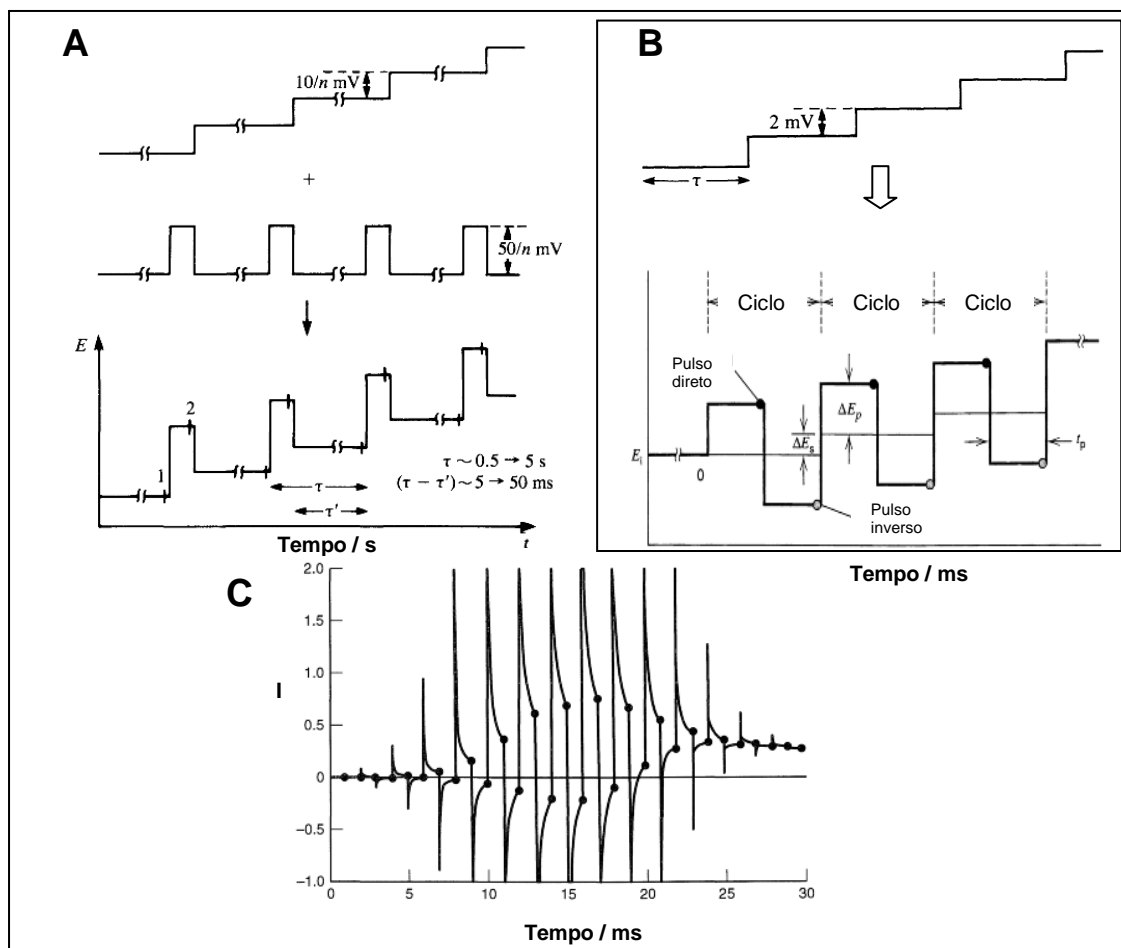


FIGURA 6.3. Formas de excitação aplicadas por um potenciostato para as técnicas de DPV (A) e SWV (B). Em (C) tem-se a típica resposta de corrente obtida na técnica de SWV. As figuras foram adaptadas das referências [1, 2].

Por fim, na técnica de voltametria de onda quadrada (SWV), os pulsos de potencial são aplicados simetricamente em relação a uma linha base de potencial que cresce de modo análogo àquela apresentada na técnica de DPV (em forma de escada, com degrau dado pelo ΔE (mV)). Gerando assim, sinais de corrente devido à contribuição da onda direta (*forward*) e reversa (*reverse*), conforme apresentado na FIGURA 6.3 (B). Sendo $v = \Delta E$ (mV) $\times f$ (Hz), com f (Hz) = $1 / T$ (período em s), e T (s) = $2 \times t$ [1].

Na FIGURA 6.3 (C) também é mostrado um perfil de corrente obtido em SWV. Mesmo a onda sendo pulsada, potenciais são aplicados continuamente antes do pulso, durante, e após a aplicação do pulso, de modo que, um sinal de corrente contínuo é registrado. Contudo, analisando com mais

detalhes a figura é possível notar uma variação no perfil de corrente nos pontos de potencial antes do pulso e após os pulsos direto e reverso no intervalo de tempo de 5 a 25 ms. Esta variação ocorre exatamente devido a geração de reações faradáicas em potenciais próximos aos potenciais de redução e/ou oxidação das espécies eletroativas na célula eletroquímica numa dada região de potencial (V), a qual é característica da espécie eletroativa em solução. Perfis semelhantes são observados para as técnicas de NPV e DPV [1].

Para o controle do galvanostato o mesmo comentário é válido. Em técnicas como a cronopotenciometria, o mesmo perfil das curvas mostradas na FIGURA 6.2 (A) é observado. Contudo, no lugar de passos de potencial são programados passos de corrente elétrica constantes com o tempo, tendo-se como resposta analítica, uma curva de potencial em função do tempo.

No caso de potenciostatos/galvanostatos modernos, a geração das curvas de potencial é controlada via microcomputador [1-3, 8, 9]. Contudo, como este trabalha num ambiente digital, uma interface digital-analógica (D/A) deve ser utilizada. Do mesmo modo, para que os sinais oriundos do potenciostato/galvanostato sejam interpretados adequadamente num microcomputador, um conversor analógico-digital (A/D) deve ser utilizado. As interfaces comerciais atualmente possuem os dois tipos de conversores internamente, apresentando assim, domínio digital e analógico [10].

6.1.2- Breve revisão sobre potenciostatos portáteis para fins analíticos

Na literatura são descritos vários procedimentos analíticos empregando-se potenciostatos portáteis para as mais diversas finalidades, como: determinações de analitos em amostras ambientais [11, 12], biomoléculas [9] e imunoensaios [11]. A maioria destes trabalhos empregam potenciostatos comerciais, fazendo-se uso em alguns casos de eletrodos impressos ou desenvolvimento de algum procedimento analítico que permita análises *in situ* [12-17]. Contudo, abaixo são apresentados alguns trabalhos no qual o foco foi exatamente no desenvolvimento de potenciostatos portáteis para fins analíticos.

Huang *et al.* [18] propuseram o desenvolvimento e aplicação de um potenciostato portátil para determinações amperométricas de morfina com

um módulo potenciométrico acoplado para medidas de pH da solução. Além disso, foi desenvolvido um sistema para transmissão de dados via *wireless* empregando a tecnologia GPRS (*general packet radio service*) com PDA (*personal digital assistant*), com dados enviados via telefone celular. Segundo os autores, dados foram enviados sem interrupção, com uma instrumentação precisa e de baixo custo. Os mesmos autores [19] também desenvolveram sensores poliméricos impressos molecularmente (MIP, *molecularly imprinted polymer*) e empregaram o potenciostato desenvolvido para as determinações amperométricas de bilirrubina com LD de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e dopamina com LD de $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, empregando voltametria cíclica [20]. Segundo os autores, boa linearidade, sensibilidade e baixo nível de ruído foram obtidos, com possibilidade de uso do aparato desenvolvido para análises de diagnóstico rápido (*point-of-care*).

Blanco *et al.* [21] desenvolveram um potenciostato portátil de baixo custo e biossensores amperométricos para as determinações de glicose, etanol e colesterol. Testes de desempenho foram realizados comparando os resultados obtidos com o potenciostato desenvolvido com aqueles adquiridos empregando-se equipamentos comerciais. Linearidade, relação sinal-ruído e sensibilidades compatíveis foram obtidas.

Christidis *et al.* [22] desenvolveram um potenciostato portátil de baixo custo para aplicação na determinação de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} e Ni^{2+} empregando DPASV com eletrodo de carbono vítreo como WE, platina como CE e Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) como RE. A identificação dos íons foi baseada no uso de redes neurais artificiais. Faixas lineares de 1 a 100 mg L^{-1} foram obtidas. Segundo os autores, o instrumento foi desenvolvido para aplicações em campo, contudo não constam no artigo procedimentos e resultados referentes a determinações deste tipo.

Carvajal *et al.* [23] desenvolveram um potenciostato com fotodiodo integrado para determinação eletroquimiluminescente de trietilamina e colesterol com limites de detecção de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A repetibilidade foi em média de 3,0 % para ambas as determinações.

Uma tendência no desenvolvimento de instrumentação portátil, não sendo exclusiva para potenciostatos é o desenvolvimento de instrumentos para a realização de testes do tipo *screening* [20] (análises com diagnóstico

rápido do tipo sim ou não) e/ou *point-of-care* [14, 24-26]. Neste sentido, Loncarine *et al.* [27] desenvolveram um biossensor acoplado a uma célula eletroquímica miniaturizada que permitiu a conexão USB diretamente a um potenciostato portátil, sendo o aparato desenvolvido para aplicações em campo. Seu desempenho foi avaliado por meio da determinação de lisozima usando reações de interação DNA-proteína e isolamento de aptâmeros (pequenos grupos de oligonucleotídeos de cadeia simples). Os resultados foram comparáveis àqueles obtidos usando um potenciostato comercial.

Na literatura não foram encontrados até o momento, trabalhos referentes ao desenvolvimento de galvanostato portátil para fins analíticos. Também segundo as pesquisas realizadas na web of science[®], scopus[®] e no google[®], não foram encontrados até o momento, o emprego de potenciostato/galvanostato com módulo de fluxo e célula eletroquímica termostaticada como a desenvolvida neste trabalho. Além disso, o aparato desenvolvido permite o envio de dados obtidos em campo empregando comunicação sem fio (*wireless*) como: Wi-Fi[®], Bluetooth[®], GPRS e a obtenção das coordenadas geográficas do local de coleta e/ou análise das amostras com o GPS (*global positioning system*) em tempo real. O PG004 possui também maior autonomia de energia pelo emprego de células de captação de energia solar, como uso alternativo de energia “limpa” e renovável, conferindo maior sustentabilidade aos procedimentos analíticos empregando o PG004.

6.2- OBJETIVOS

Desenvolver um potenciostato/galvanostato portátil que opera com baterias e/ou célula solar com módulo de fluxo acoplado para a determinação *in situ* de cátions eletroativos de metais em amostras de águas naturais superficiais. Além disso, pretende-se enviar os dados obtidos em campo empregando tecnologia *wireless* do tipo Wi-Fi[®], Bluetooth[®] e GPRS, como também, pretende-se obter as coordenadas geográficas do local sob análise em tempo real. Para isso, os aparatos e procedimentos analíticos empregados e desenvolvidos nos capítulos 3, 4 e 5 desta tese foram utilizados.

6.3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.3.1- Soluções e amostras

Solução tampão ácido acético/acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,0) foi utilizado como eletrólito suporte. Uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hexacianoferrato (III) de potássio em KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada como sonda eletroquímica. Soluções de metais certificados nos padrões NIST de 1000 mg L^{-1} de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizadas e diluídas adequadamente com água deionizada em sistema Milli-Q (Millipore[®], EUA), ou em solução tampão acético/acetato. Além disso, os demais reagentes utilizados foram de grau analítico adquiridos da Acros[®] (EUA), Sigma[®] (EUA) e Merck[®] (Alemanha). As amostras de águas da represa do Lago Monjolinho-São Carlos-SP foram coletadas e devidamente filtradas em fluxo diretamente para a EFC2, utilizando filtros descartáveis de PTFE para seringa em formato de disco com $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade (Whatman[®], USA), modelo 6784-2504. As coordenadas geográficas das amostras coletadas no ponto 1 do mapa estão apresentadas na seção dos apêndices (A V).

6.3.2- Instrumentação e aparatos utilizados

Para realizar os procedimentos eletroquímicos de referência, potenciostatos/galvanostatos: PG581 (Uniscan[®], Inglaterra) [7], Autolab PGSTAT128N (Metrohm Autolab[®], Suíça) [3] PAR 173A e 273A (PAR[®], Princeton Applied Research) foram utilizados. As correntes elétricas obtidas foram medidas utilizando-se multímetros digitais da Agilent[®], modelos 3458A e 3478A. As medições de potencial foram realizadas utilizando um osciloscópio digital Tektronix[®], modelo MSO2024 e os multímetros supracitados. Os demais aparatos entre eles: sistema fluxo-batelada (FBA), EFC2, os SPEs-BDD, foram os mesmos anteriormente descritos. Além disso, outros aparatos desenvolvidos neste capítulo serão descritos oportunamente.

6.3.3- Diagrama de bloco do potenciostato/galvanostato desenvolvido

O potenciostato/galvanostato desenvolvido foi projetado para realizar as seguintes funções: 1) Controle de potencial e corrente; 2) Procedimentos em fluxo; 3) Controle termostatizado das soluções; e 4) Transmissão de dados *wireless* e obtenção das coordenadas geográficas com receptor de GPS. Devido a estas 4 funções principais, o instrumento foi batizado como PG004. Pensando-se desta forma, o diagrama funcional e esquemático do protótipo foi então desenvolvido, FIGURA 6.4.

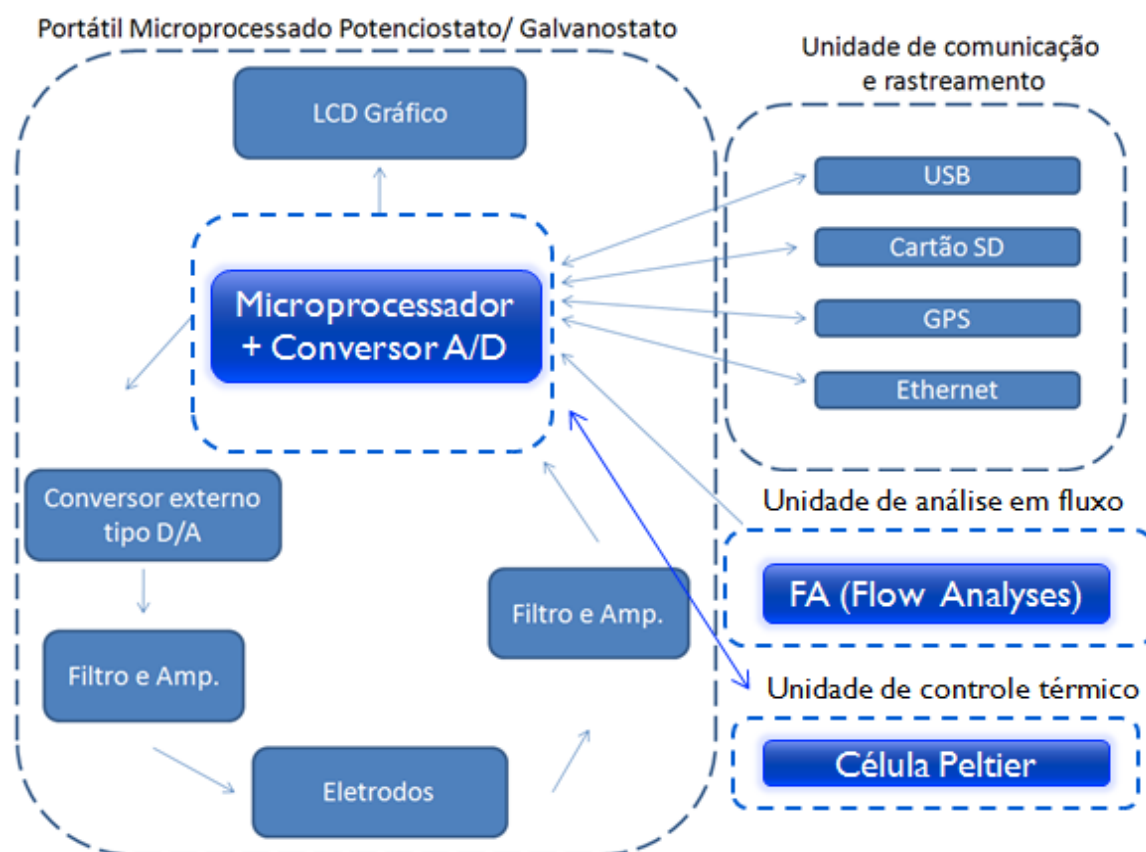


FIGURA 6.4. Diagrama de blocos do equipamento desenvolvido. Composto pelo módulo principal do potenciostato/galvanostato, unidade de comunicação e rastreamento, unidade de análise em fluxo e de controle térmico.

O equipamento opera em condições de potencial controlado (potenciostático) empregando as técnicas voltamétricas como: Cíclica e linear, pulso normal, diferencial e onda quadrada, e a técnica amperométrica de cronoamperometria; como também em condições de corrente controlada (galvanostático) por meio da técnica de cronopotenciometria.

Como pode ser observado no diagrama mostrado na FIGURA 6.4, o microprocessador, o qual é a CPU (*central processing unit*) do instrumento, gerencia todas as suas funções do mesmo por meio de *softwares* elaborados especificamente para esta finalidade. A CPU envia um determinado sinal digital (*output*, saída) para um conversor tipo D/A (digital/ analógico), mediante uma interface, e em seguida este sinal é filtrado adequadamente e amplificado, caso necessário, para estimular o sistema químico. Estimulados pela presença dos eletrodos presentes na célula, reações eletroquímicas, como os processos faradáicos de oxidação e/ou redução, e os fenômenos de transporte de massas de espécies eletroativas são então iniciados. Durante esses processos, o sistema químico responde aos estímulos recebidos com um sinal de corrente elétrica. Entretanto, principalmente em baixas concentrações das espécies eletroativas é necessária a amplificação e posterior filtragem dos sinais elétricos produzidos. Finalmente, é realizada a conversão analógica digital (A/D) desses sinais pela interface (*Input*, entrada), a qual se comunica digitalmente com a CPU microprocessada. Os dados e os gráficos são amostrados na tela de LCD do monitor *touchscreen* do instrumento para que o analista tenha informação dos dados obtidos e total controle das funções do PG004 desenvolvido.

6.3.4- Escolha entre microprocessadores embarcados ou microcontroladores como CPU para o PG004

A escolha entre microcontrolador ou microprocessador como CPU depende do avanço tecnológico atual de ambas as tecnologias o qual define o circuito eletrônico do PG004 desenvolvido e o emprego dos periféricos a serem utilizados (receptor de GPS, placa de rede Wi-Fi[®], USB, etc.). Como os microprocessadores embarcados possibilitam atualmente maior flexibilidade e desempenho, optou-se pelo emprego destes no lugar de microcontroladores como CPU, buscando-se facilidade de comunicação e por ser possível nestes a utilização de uma linguagem de programação de mais alto nível, neste caso, a linguagem gráfica Labview[®]. Com isso, a implementação de periféricos foi realizada com um menor tempo de desenvolvimento em relação ao tempo gasto para desenvolver uma placa microcontroladora para esta finalidade.

Após algumas visitas técnicas a empresas especializadas, iniciou-se as pesquisas e estudos sobre o uso da CPU microprocessada que seria a melhor solução em termos de inovação tecnológica para o PG004. Na FIGURA 6.5 (A) é mostrada a CPU microprocessada adquirida para este propósito. Na FIGURA 6.5 (B) também é apresentada uma placa microcontrolada que permite o uso desta CPU em módulo de bateria, com programação de interrupção da alimentação em tempos pré-determinados, possibilitando uma maior economia de corrente elétrica e ajuste do nível de potencial (V) disponibilizado na CPU. Os três cabos em cores preta, vermelha e branca FIGURA 6.5 (B) foram conectados a uma bateria chumbo ácida de 12 V, 12 A h⁻¹, conferindo a portabilidade do PG004 construído.

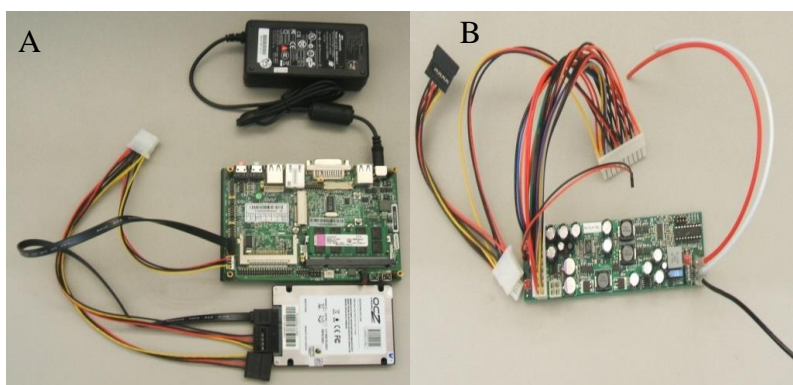


FIGURA 6.5. Fotografia da CPU microprocessada (modelo XEB 33, processador Intel Atom[®]) acoplada à fonte de alimentação e a um HD (A). A esquerda tem-se a fonte microcontrolada (PWR-M2-ATX) (B).

Ambas as placas possuem dimensões reduzidas, sendo a XEB 33 uma das menores placas mãe do mercado com 14 x 10 cm com tamanho semelhante à de uma fonte de *notebook* convencional.

6.3.5- Interface entre a CPU e o potenciostato/galvanostato

A plataforma microprocessada também foi escolhida pela possibilidade de utilizar conversores A/D externos de melhor resolução do que aqueles encontrados internamente nos melhores microcontroladores atualmente disponíveis no mercado. Assim, uma interface de aquisição de dados (NI USB-6211, da *National Instruments*[®]) foi adquirida para servir como unidade de conversão A/D e D/A com resolução de 16 bits. Esta resolução é

suficiente para obtenção de sinais analógicos da ordem de 153 μV (fundo de escala de 10 V), o que é estritamente importante em se tratando de análises de analitos em baixas concentrações. Além disso, com esta placa foram executados comandos da ordem de 1 ms, cruciais para as técnicas de voltametria pulsada, principalmente SWV. Na FIGURA 6.6 é mostrada a fotografia da interface adquirida [10].



FIGURA 6.6. Fotografia da interface USB-6211 da NI[®] utilizada no PG004.

Para controlar esta interface, uma licença do programa *Labview Professional*[®] 2010 foi adquirida. Nesta linguagem de programação foi possível desenvolver a maioria das funções presentes no PG004 em uma plataforma de programação bastante amigável para controle dos parâmetros operacionais do PG004, exceto o controle de temperatura, o qual foi realizado pela microcontroladora desenvolvida e apresentada no capítulo 3.

6.3.6- Desenvolvimento dos sensores e da célula eletroquímica

Qualquer tipo de eletrodo pode ser utilizado no PG004, como também em qualquer potenciostato/galvanostato comercial. Contudo, foi dada ênfase aos SPEs-BiF e SPEs-BDD desenvolvidos nos capítulos 4 e 5 desta tese, empregando-se as EFCs desenvolvidas. Entretanto, objetivando o uso de SPEs comerciais, um novo modelo da EFC (EFC3) foi desenvolvido neste capítulo, sendo apresentada com detalhes na seção 6.4.5.2.

6.3.7- Desenvolvimento de softwares dedicados para o PG004

Softwares foram desenvolvidos em Linguagem C para controle da placa microcontroladora para execução automática do controle termostático da

célula eletroquímica em fluxo, conforme discutido no capítulo 3. Para as demais funções do PG004, *softwares* em linguagem Labview[®] foram desenvolvidos.

6.3.8- Diagrama funcional do circuito eletrônico do potenciostato

Na FIGURA 6.7 é apresentado o diagrama funcional de alguns componentes principais que constituem o circuito eletrônico do PG004. Neste é representada a CPU microprocessada (MINI-PC) e a interface de aquisição de dados (placa NI[®]), a qual é conectada a CPU pela porta USB. Um programa escrito em Labview[®] (representado por um bloco e uma seta) é o responsável por gerar uma rampa de potencial analógica e controlar todas as ações do potenciostato/galvanostato, exceto o controle de temperatura.

Como apresentado no diagrama, um estímulo elétrico, neste caso um pulso de potencial, foi aplicado pela interface em uma de suas saídas analógicas (*output*). Ao passar pelo amplificador operacional 1 (AO1), configurado como inversor, o potencial aplicado é invertido sem amplificação. Este mesmo potencial é disponibilizado na célula eletroquímica e no AO2. Além disso, o AO3 acoplado ao WE está mantido em terra virtual e possui configuração de seguidor de corrente, realizando a conversão corrente-potencial (I / V). Nesta configuração, a corrente elétrica (I) drenada pelo CE chega ao WE, sendo convertida a potencial (V), quando esta transpassa um determinado resistor de precisão, representado no circuito pelo resistor variável (VR1). De acordo com o resistor utilizado (VR1), um determinado valor de fundo de escala de corrente é estabelecido. O potencial (V) existente entre o WE e o RE, e aquele do conversor (I / V), correlacionado com a corrente (I) que flui na célula, são então disponibilizados nas entradas analógicas da interface (*Input*), sendo em seguida convertidos a digitais pelo conversor A/D de 16 bits. Estes dados são armazenados e plotados quase em tempo real na tela de LCD do equipamento.

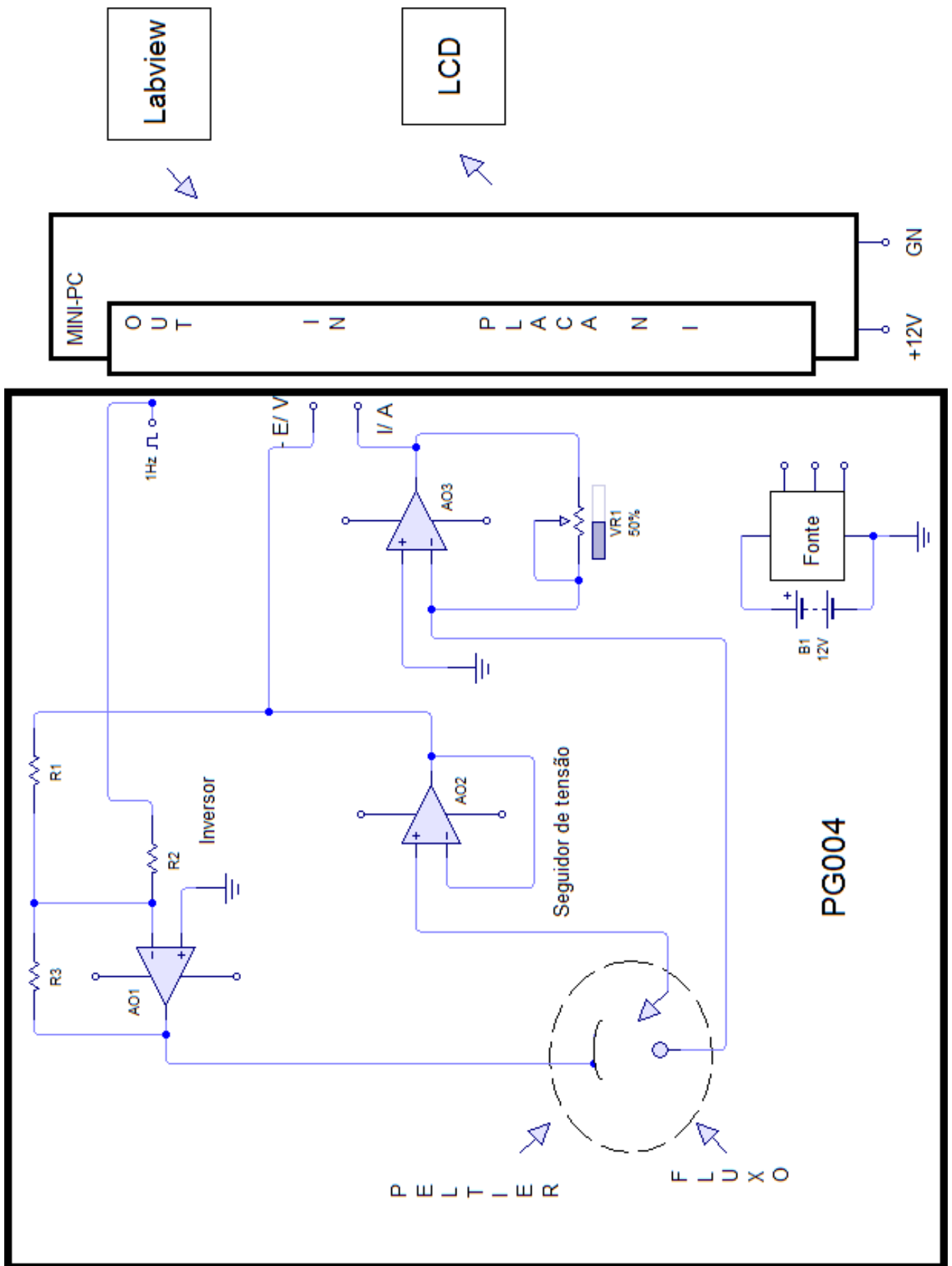


FIGURA 6.7. Diagrama funcional do potenciostato.

Para a obtenção de boa repetibilidade entre as determinações e assegurar que o instrumento seja capaz de medir correntes tão baixas quanto 1 nA (quando em gaiola de Faraday), o RE deve ser acoplado a um amplificador operacional de elevada impedância de entrada, neste caso foi de $1,3 \times 10^{12} \Omega$, para que uma corrente praticamente nula flua por este eletrodo e assim, não haja fuga de corrente nem polarização do RE. No diagrama também foram apresentados os demais periféricos deste circuito, a saber: o controle térmico dado pela μ C-TEC-Peltier e o sistema em fluxo. Estes periféricos são confeccionados em um circuito a parte para evitar geração de ruído eletrônico devido à realimentação e flutuações de terra.

O diagrama do circuito do galvanostato é semelhante ao mostrado anteriormente, porém, em linhas gerais, não existe a realimentação que sai do AO2 acoplado ao RE no sentido do AO1, no mesmo ponto de aplicação do potencial de entrada no PG004, conforme discutido *a priori* na introdução.

6.3.9- Calibração, testes de exatidão e precisão do PG004

A calibração do PG004 foi necessária para ter-se a segurança de que os valores de potencial e de corrente realmente obedeçam àqueles valores previamente selecionados via *software* pelo usuário. Osciloscópios são instrumentos úteis para essa finalidade, pois são capazes de medir os sinais elétricos transientes gerados pelo PG004 com boa precisão numa ampla escala de frequência. Amperímetros comerciais também foram utilizados para avaliar a precisão do conversor (I / V) utilizado, uma vez que o PG004 também atua como um amperímetro. Após estas calibrações, o desempenho do PG004 foi comparado a equipamentos comerciais, buscando-se verificar a sua precisão e exatidão em relação a esses. Testes de repetibilidade também foram realizados, utilizando soluções de $K_3[Fe(CN)_6]$ como sonda eletroquímica devido ao comportamento eletroquímico característico.

6.3.10- Módulo de comunicação e transmissão de dados

O uso de comunicação e transmissão de dados utilizando tecnologia *wireless* (com frequência operacional em torno de 2,4 GHz) têm

revolucionado os sistemas de informações em todo o mundo. O emprego de tecnologias deste tipo como: Wi-Fi[®], Bluetooth[®] e GPRS permitem envio de dados, comunicação de forma rápida e eficiente, mediante protocolos de comunicação bem estabelecidos [18, 28]. Em cada caso, características específicas como: velocidade de transmissão, área de cobertura, frequência de operação, potência e consumo requerido nos periféricos e arquitetura dos protocolos de comunicação definem cada tipo de tecnologia e suas restrições e limitações de uso [28]. Do mesmo modo, os receptores de GPS operam, todavia, com frequência em torno de 1,3 GHz. Contudo nestes, sinais sincronizados, correlacionados com as distâncias relativas entre os satélites (27 satélites em órbita, mas em geral, 7 satélites sincronizados são empregados nestes receptores *wireless*), fornecem as coordenadas geográficas do receptor com uma precisão geralmente entre 1 a 10 m [29-31].

Wi-Fi[®] e Bluetooth[®] apresentam tecnologias similares no tocante a frequências de operação e tipo de protocolo, contudo em linhas gerais, a comunicação Wi-Fi[®] apresenta maior alcance (300 m) e maior velocidade na transmissão de dados, sendo bastante utilizada para acesso a *internet* por redes locais (WLAN). A comunicação Bluetooth[®] tem se restringido, principalmente para comunicação entre periféricos a curta distância, em geral, com limite de 10 m [32].

GPRS emprega protocolos de comunicação com rede sem fio na faixa de MHz a GHz baseados em pacotes de informação para transmissão de dados. Atualmente sendo bastante empregada por empresas de telefonia móvel [18, 32], estando associada a prestação de serviços que incluem envio de dados com tecnologia 2G, 3G e SMS. Entre as técnicas de *wireless* é aquela que apresenta maior área de cobertura e acesso simplificado a *internet*.

Maiores detalhes específicos de *hardware*, *software* e protocolos de transmissão de dados destas tecnologias fogem ao escopo deste trabalho.

Durantes as análises em campo com o PG004, os dados obtidos foram enviados via *internet* utilizando uma rede Wi-Fi[®] mediante a existência de uma torre de transmissão Wi-Fi[®] localizada no máximo a 300 m. Na ausência deste tipo de sinal, a tecnologia GPRS com *modem* 3G, por meio do serviço prestado por uma empresa de telefonia móvel (TIM[®]) foi empregada para a mesma finalidade. Envio de dados via Bluetooth[®] entre o PG004 e outro

disposto eletrônico (ex. *smartphone*) também foi realizada, em virtude da instalação de uma placa integrada (Atheros® AR9002WB-1NG) de transmissão Wi-Fi® e Bluetooth® no PG004. As formas de transmissão supracitadas foram utilizadas neste trabalho e os respectivos periféricos gerenciados pela CPU microprocessada são apresentados a seguir na FIGURA 6.8.



FIGURA 6.8. Periféricos acoplados a CPU. Em a) têm-se 1 = Placa de comunicação Wi-Fi® e Bluetooth® integrada em *slot* mini-PCI; 2 = *modem* 3G; 3 = GPS, 4 memória Kingston de 1 GB. Em b) têm-se cada periférico em “a”) acoplado a CPU, com exceção de 5 = antena *wireless* e 6 saída VGA para o monitor de LCD de 8’. Em c) tem-se o monitor com tela de LCD com *touchscreen*.

6.3.11- Procedimento de análise utilizando o PG004

O analista deve conduzir o PG004 ao local de análise, e observar se as coordenadas geográficas condizem com o local a ser analisado via GPS. Depois o analista pode acionar uma das microbombas do sistema em fluxo, de preferência a de maior capacidade de bombeamento por pulso (50 μ L, neste caso) e com o filtro descartável (PTFE de 0,45 μ m de porosidade) posicionado ao longo da linha de transmissão, efetuar o bombeamento e a filtração das amostras simultaneamente. Ao mesmo tempo, pulsos nas demais microbombas podem ser aplicados para preencher os respectivos canais com as soluções padrões e eletrólito suporte. Em seguida realizam-se as etapas de pré-tratamento do SPE-BDD. Posteriormente constroem-se as curvas de calibração empregando-se o método de adição de padrão e SWASV com parada de fluxo para a determinação dos analitos nas amostras, com controle da temperatura a 25 ± 1 °C. Por fim, os dados podem ser armazenados em periféricos tais como: *Pendriver*, HD externo, cartão de memória ou enviados via *internet* utilizando rede Wi-Fi® ou GPRS com *modem* 3G. Neste trabalho não foram utilizados os SPEs-BiF apenas por opção. Também não foi possível

empregar a detecção com fluxo contínuo, pois o PG004 na versão atual não apresenta a técnica de MPA.

6.4- Resultados e discussão

6.4.1- Desenvolvimento da célula de referência

Primeiramente foi desenvolvida uma célula de referência (*Dummy cell*) para realizar alguns testes de calibração do PG004, FIGURA 6.9.

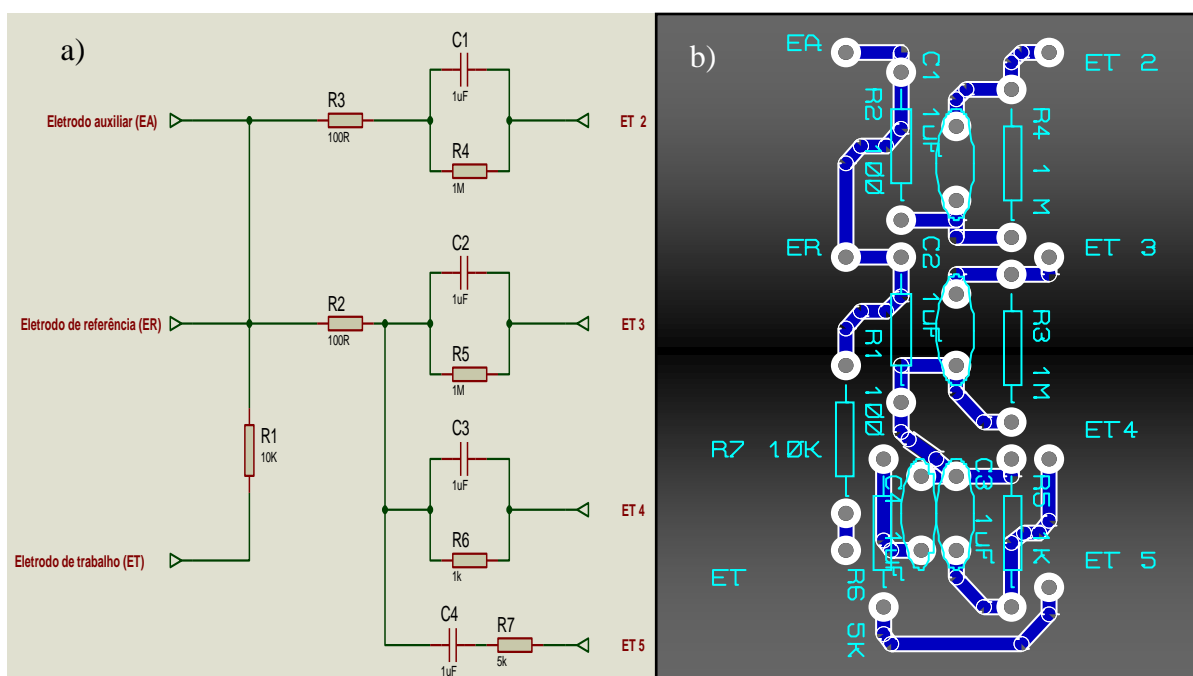


FIGURA 6.9. Circuito eletrônico (a) e *layout* do circuito da *Dummy cell* (b).

Os dados obtidos com a célula de referência foram: avaliação do nível de ruído, tempo de resposta, simulação das condições experimentais da célula eletroquímica, além de estudos de conformidade do PG004 desenvolvido.

6.4.2- Elaboração das placas de circuito impresso do PG004

Nas FIGURAS 6.10 e 6.11 são apresentados os circuitos eletrônicos do PG004 desenvolvido. O sistema de seleção de fundo de escala de corrente (representado pelas chaves SW) é apenas ilustrativo, pois na versão final do instrumento foi utilizada uma chave seletora de 2 polos com 7 posições para comutação dos resistores do PG004. Os resistores empregados

possuem uma precisão de 1,0 % para o potenciostato e 5 % para o galvanostato, com isso, uma boa precisão foi obtida, conforme os dados apresentados nas TABELAS A3 e A4 na seção dos apêndices (A III). Para o módulo galvanostático (FIGURA 6.11), o circuito eletrônico foi bastante similar ao mostrado na FIGURA 6.10, contudo, neste, o AO2 ligado ao ER não foi utilizado, conforme discutido anteriormente.

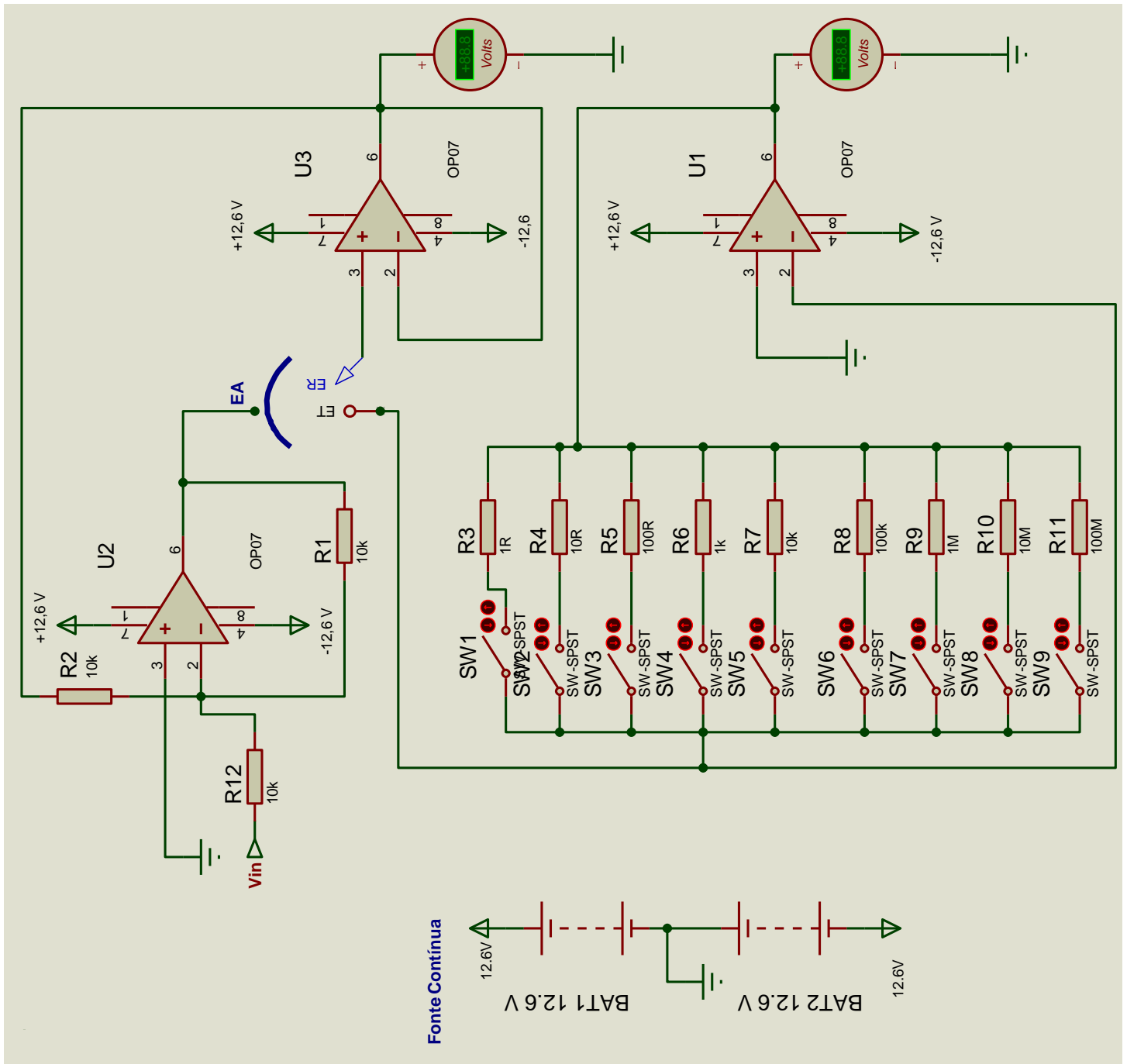


FIGURA 6.10. Circuito eletrônico do potenciostato.

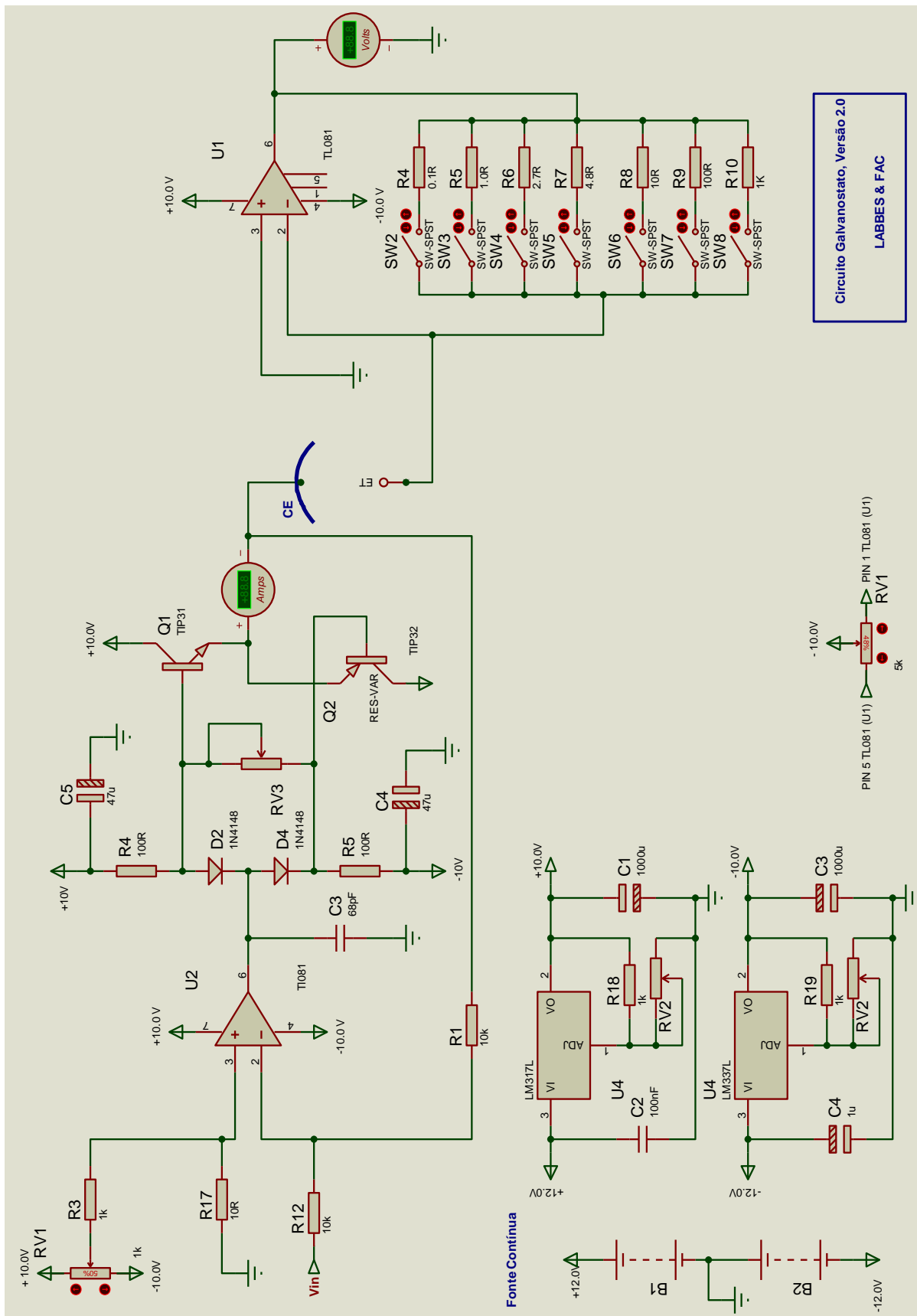


FIGURA 6.11. Circuito eletrônico do galvanostato com *booster* de corrente, após a saída do amplificador operacional U2.

Duas placas de circuito impresso foram desenvolvidas em separado para evitar geração de ruído ou superaquecimento, uma vez que o potenciostato opera normalmente com correntes menores (μA a mA) que o galvanostato (mA a A).

Em seguida, na FIGURA 6.12 são mostradas as fotografias das placas de circuito impresso desenvolvidas para o potenciostato/galvanostato.



FIGURA 6.12. Fotografias da placa eletrônica do potenciostato (a) e do galvanostato (b), com SW para comutação dos resistores de fundo de escala.

Conforme supramencionado, as chaves SW foram substituídas pela chave seletora de duplo polo presente no painel frontal do PG004, conforme apresentado nas próximas seções.

6.4.3- Calibração dos circuitos eletrônicos do PG004

A calibração consistiu em utilizar a célula de referência desenvolvida para os estudos com o potenciostato. Para o galvanostato, utilizaram-se resistores de 15 W com precisão de 5 %, por envolver maiores correntes elétricas. Os testes de calibração foram feitos aplicando-se um potencial controlado em nível DC utilizando duas baterias de 12 V com 7 A h^{-1} , e um circuito eletrônico atuando como divisor de potencial com elevada impedância de entrada. Dois tipos de resistores foram utilizados para cada calibração. Para o potenciostato foram selecionados resistores de 1,0 k e 10

k Ω da célula de referência. Para o galvanostato foram utilizados resistores de potência de 1,0 R e 10 R Ohm. Para efeito de entendimento apenas os resultados da calibração referentes aos resistores de 1,0 K e 1,0 R foram apresentadas na FIGURA 6.13, como também nas TABELAS A3 e A4 nos apêndices (A III).

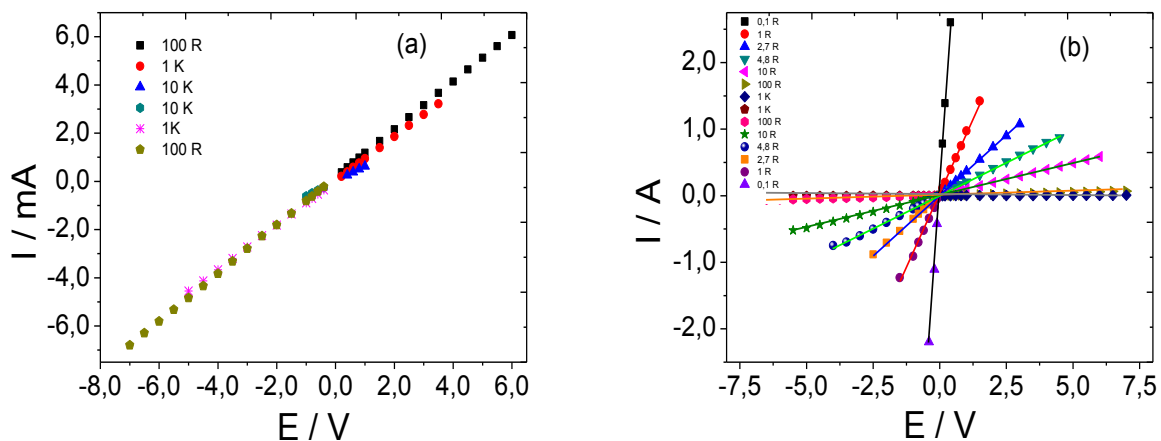


FIGURA 6.13. Gráficos da calibração do potenciostato com o resistor de 1,0 k Ω (a) e do galvanostato com o resistor de 1,0 R Ω (b).

Analisando a FIGURA 6.13 (a), pode-se observar que utilizando os resistores de 10 R e 1 k Ω uma correlação linear entre o potencial aplicado e a corrente que circula na célula foi obtida. Para cada resistor selecionado, uma corrente de fundo de escala diferente foi observada. Para o galvanostato, foram obtidas correntes da ordem de 2,0 A. Para os propósitos deste trabalho, o potencial de trabalho foi de $\pm 8,0$ V, com uma compliância de $\pm 12,0$ V.

6.4.4- Placa para captação de energia solar como alternativa de energia

Na FIGURA 6.14 são apresentadas as placas para captação de energia solar e suas instalações no laboratório (LABBES-UFSCar).



FIGURA 6.14. Placas de captação de energia solar para recarga de baterias chumbo-ácida utilizadas no PG004. Instalação das placas (A) de 20 W (18 V, 1,11 A) e 5 W (18 V, 0,28 A) (B) e microcontrolada em operação (C).

Os testes foram realizados para avaliar a eficiência no carregamento de baterias de chumbo-ácida de 12 V, com 12 A h^{-1} , 7 A h^{-1} e $1,3 \text{ A h}^{-1}$, as quais podem ser empregadas no PG004. Com a placa de 20 W conseguiu-se carregar uma bateria de $1,3 \text{ A h}^{-1}$ de 3,8 V a 12,70 V em 1 h e 30 min. Já para a placa de 5 W necessitou-se de aproximadamente 6 h. Dessa forma, as placas forneceram bom desempenho no carregamento das baterias, sendo bastante úteis para aplicações em campo. Além disso, as baterias geralmente são recarregadas ao atingirem 8,0 V e assim, o tempo de recarga foi menor do que o mencionado. Estes testes foram conduzidos em situação de máxima eficiência solar, e assim, esta eficiência pode variar em situações menos favoráveis, como em clima nublado ou em ambientes com sombra.

6.4.5- Módulo de análise em fluxo

6.4.5.1- Interface de controle das microbombas e testes de desempenho

No capítulo 4 foi descrita a placa desenvolvida para controle das microbombas, válvulas e do agitador. Estes foram desenvolvidos exclusivamente para o PG004.

6.4.5.2- Terceiro modelo da EFC termostatizada desenvolvida

As EFCs termostatizadas foram descritas com detalhes nos capítulos 4 e 5. Contudo, para que as EFCs fossem compatíveis também com os SPEs comerciais, um novo modelo da EFC foi desenvolvido (EFC3), conforme as fotografias apresentadas na FIGURA 6.15.

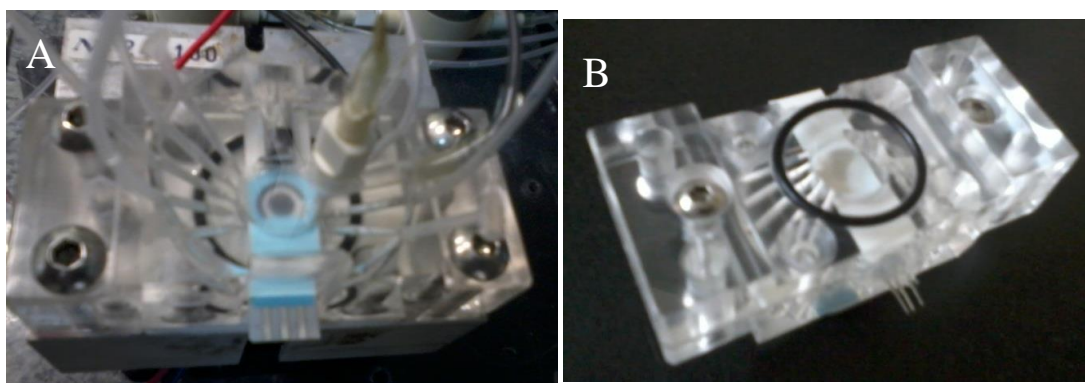


FIGURA 6.15. EFC3 desenvolvida para os SPEs comerciais (A). Detalhe da parte inferior da EFC3 desenvolvida (B).

As melhorias no modelo da EFC2 foram empregadas no desenvolvimento da EFC3, contudo, para manter o volume interno de 700 μL (inclusos o SPE comercial, a barra magnética e o sensor de temperatura), foi necessário realizar algumas modificações, sobretudo na altura (de 5,5 mm (EFC2) para 8,0 mm) e do raio interno da câmara (de 7,5 mm para 5,5 mm). Um filme de silicone foi empregado na região próximo aos contatos elétrico do SPE como reforço da vedação. Neste capítulo, a EFC3 foi empregada com o SPCE comercial, e a EFC2 para o SPE-BDD construído.

6.4.6- Potenciostato/galvanostato PG004

Conforme pode ser visto na FIGURA 6.16, o PG004 e o módulo de fluxo foram confeccionados à parte para evitar possíveis vazamentos e curtos circuitos.

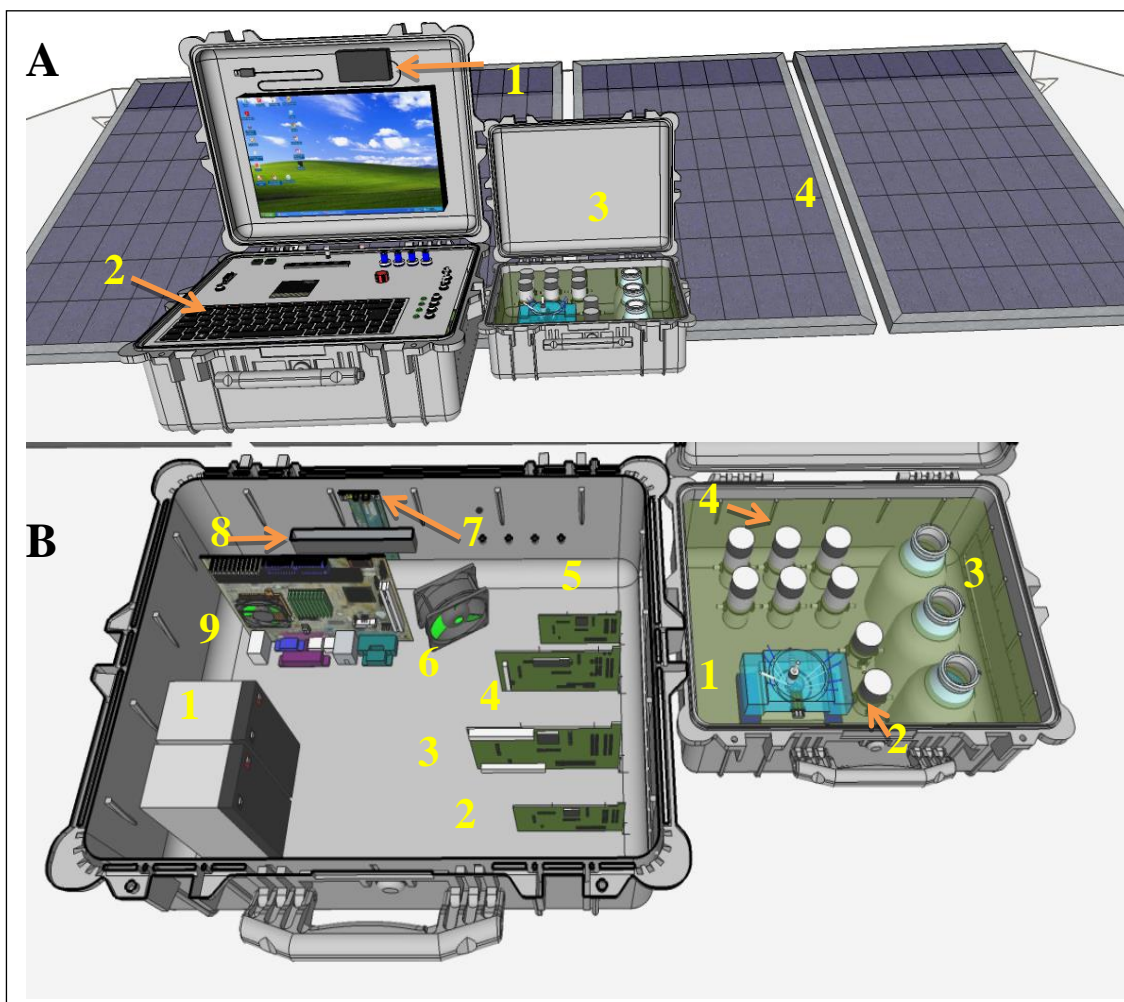


FIGURA 6.16. Figura descritiva do PG004 (A), com 1: GPS, 2: painel frontal, 3: módulo de fluxo, 4: placas solares. Detalhes internos do PG004 (B), com 1: baterias de 12 V com 1,3 A h⁻¹, 2: interface do módulo em fluxo, 3: placa do galvanostato, 4: placa do potenciostato, 5: placa microcontroladora de controle térmico, 6: cooler, 7: placa Wi-Fi[®] e Bluetooth[®], 8: USB HUB, 9: CPU. Módulo em fluxo, com 1: EFC2, 2: V_S, 3: compartimento das soluções, 4: μPs.

Estes módulos são independentes, sendo possível empregar o módulo em fluxo em outros instrumentos analíticos, como também o módulo do potenciostato/galvanostato que pode ser utilizado em procedimentos em batelada. Contudo, neste caso, os comandos do módulo em fluxo são controlados pela CPU do PG004 via interface NI[®] com os contatos elétricos no painel frontal do PG004. Na FIGURA 6.16 (A) não foram mostrados detalhes das conexões elétricas, cabos e conectores para o módulo em fluxo, nem a placa microcontroladora de controle da CPU e a Interface 6211. Na Figura 6.16 (B), não foi apresentado o agitador magnético que é posicionado logo abaixo da EFC2 para promover a agitação mecânica da solução.

Na FIGURA 6.17 são apresentados o PG004 desenvolvido com o módulo de fluxo acoplado e detalhes da EFC2 e do agitador utilizado.

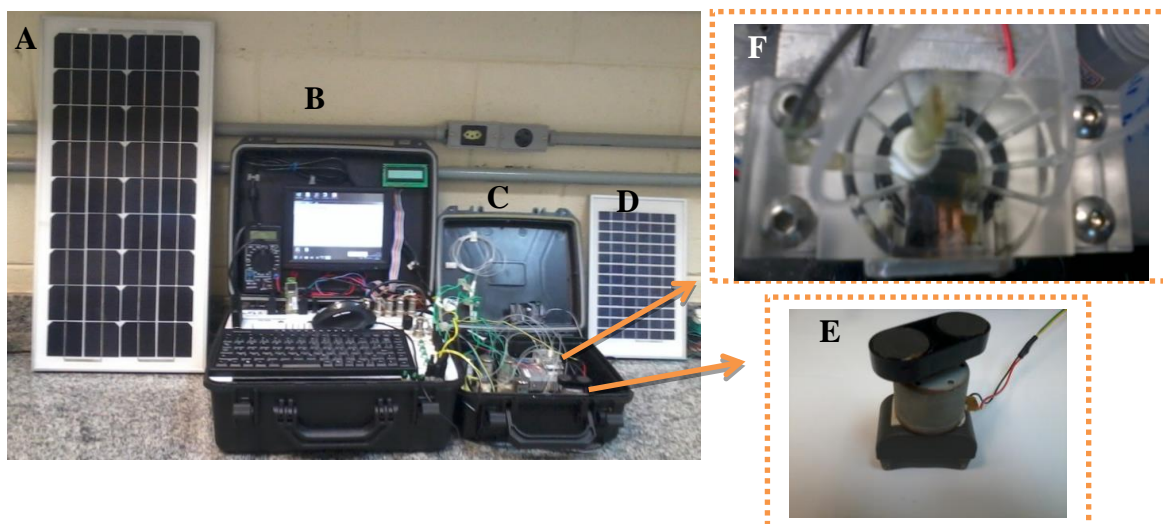


FIGURA 6.17. Fotografia do PG004 desenvolvido (B) e módulo de análise em fluxo acoplado (C). Em (A) e (D) são mostradas as placas para captação de energia solar de 20 W e 5 W, respectivamente. Em (E) e (F) são mostrados as fotografias ampliadas do agitador magnético e da EFC2 desenvolvida.

As placas eletrônicas do PG004 foram acondicionadas numa maleta Patola[®] com dimensões de 150 x 260 x 350 mm (altura x largura x comprimento) desenvolvida para equipamentos de campo com travas duplas e vedação interna para evitar abertura ocasional e eventuais vazamentos. Nesta, as 4 placas desenvolvidas (potenciostato, galvanostato, μ C-TEC-Peltier, interface do módulo de fluxo), a interface NI[®] USB-6211, a CPU, as baterias internas e a placa microcontroladora da bateria foram devidamente parafusadas e/ou fixadas. Como pode ser observado na FIGURA 6.17, a unidade de fluxo foi colocada numa maleta à parte (95 x 195 x 250 mm) para acondicionar a EFC, as microbombas, válvulas, o agitador e os frascos das soluções. Na FIGURA 6.18 são apresentados detalhes do painel frontal do PG004 com as principais funções de operação do mesmo.

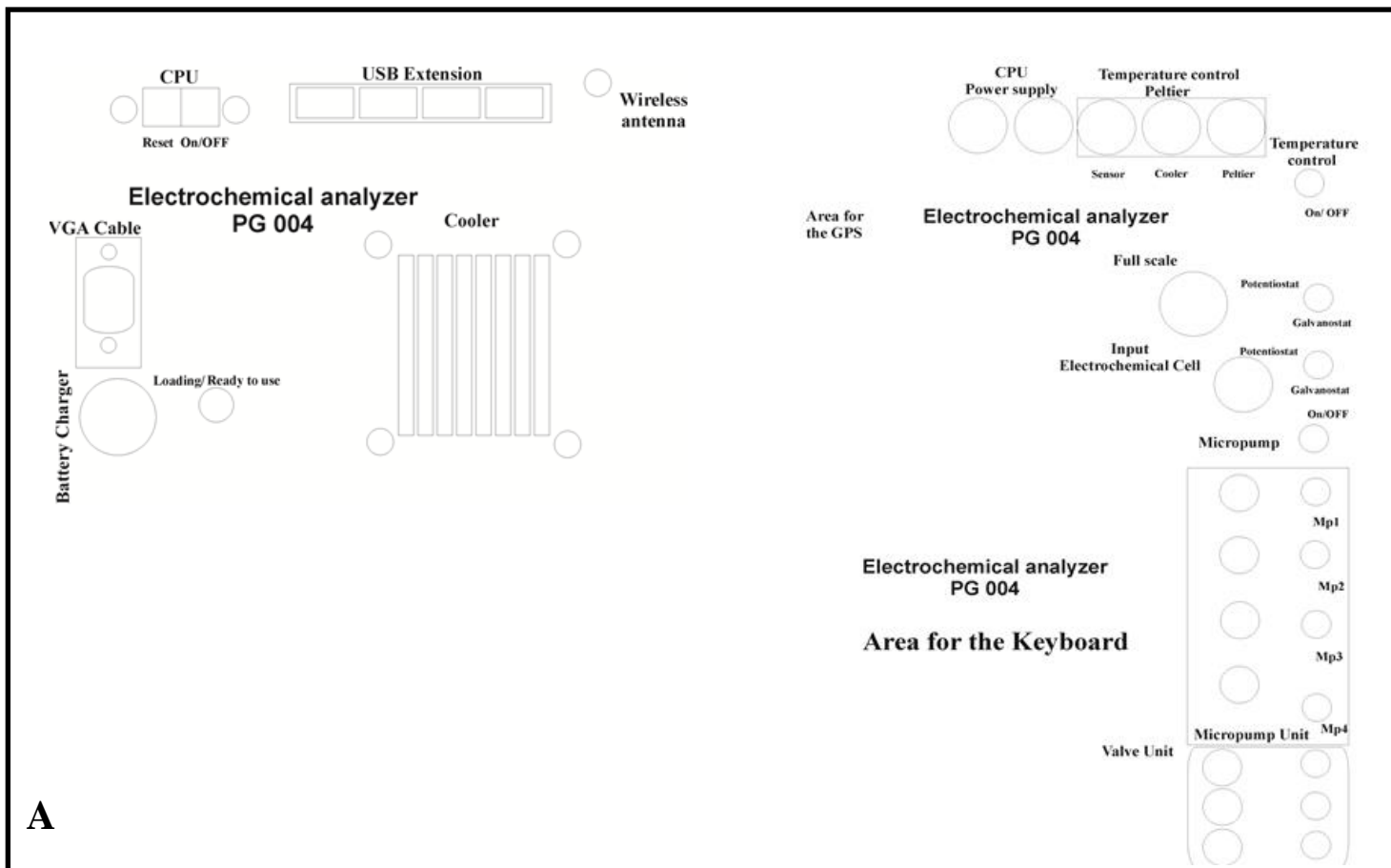


FIGURA 6.18. Desenho do painel frontal do PG004 com a distribuição e indicações dos controles e conexões de cada unidade (A). Fotografia com os conectores acoplados em suas respectivas localizações (B). 1: área reservada para introdução do teclado e 2: conectores das válvulas e agitador.

O PG004 opera em módulo de bateria para evitar fontes de ruídos da rede elétrica, contudo, a CPU pode ser opcionalmente utilizada em rede elétrica a 127 V / 60 Hz. Da mesma forma, existe no PG004 uma conexão para recarregar as baterias internamente, bastando selecionar uma chave em seu

painel central na posição recarregar, sem necessidade de remoção da bateria do compartimento.

Além disso, o PG004 possui um *USB HUB* (extensão USB) para acoplar cabo de impressora, teclado, *mouse wireless*, *modem 3G*, *Pendriver*, entre outros periféricos, sem necessidade de conectar diretamente na CPU. Dois botões de controle (*reset* e *on/off*) da CPU, como também um *cooler* de resfriamento da mesma e das placas desenvolvidas foram também inseridos no PG004. No painel do PG004 também estão presentes todos os conectores das partes utilizadas no módulo de fluxo (microbombas, válvulas e agitador), módulo de controle térmico (*cooler* do Peltier, sensor de temperatura, Peltier) e chaves seletoras das funções potenciostato ou galvanostato. Há também no painel do PG004 uma área reservada para o GPS e outra para um teclado opcionalmente disponível no PG004. Na FIGURA 6.18 um *mouse wireless* foi alocado na região do GPS, haja vista que o GPS foi alocado na parte superior da caixa do PG004. A antena *wireless* é utilizada para ambas as comunicações Wi-Fi[®] e Bluetooth[®]. Existe também no painel do PG004 uma saída de ar quente da CPU com a indicação *cooler*.

Para o transporte do PG004, basta apenas guardar o teclado no compartimento interno, desconectar os cabos e prendê-los em alças flexíveis dispostos nas tampas de ambas as caixas. Os demais periféricos e aparatos foram devidamente parafusados, outros mais leves foram fixos com fita adesiva dupla face 3M (Fixa Forte, scotch[®]). Para ensaios em campo, 2 baterias de 12 V, 7 A h⁻¹ (Unipower[®]) foram utilizadas no PG004, e duas outras baterias extras foram recarregadas em campo utilizando as placas solares de 5 W e 20 W. A massa do PG004 foi de aproximadamente 5 kg para o módulo 1 e 2 kg para o módulo 2. Numa eventual versão comercial, reduções físicas do PG004 poderiam ser realizadas empregando PCB em SMD. Contudo, a versão atual do protótipo permite facilidades para alguns ajustes ou manutenções. O sistema operacional atual do PG004 é o Windows[®] 7, mais pode operar com Linux[®], MAC[®], devido à plataforma de desenvolvimento em Labview[®] utilizada.

6.4.7- Testes de desempenho do software e do PG004 desenvolvido

Para efeito de validação do *software* desenvolvido e para estudos de comparação do PG004, potenciostatos/galvanostatos comerciais modelos 173A e 273A fabricado pela PAR[®] (Princeton Applied Research) foram utilizados, FIGURA 6.19. O osciloscópio foi utilizado para comprovar os sinais analógicos gerados pelo PG004. Para isso, uma solução de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de hexacianoferrato (III) de potássio em KCl $1,0$ mol L⁻¹ foi bombeada empregando a μ P1 com SPCE acoplado a EFC3. As determinações foram realizadas com parada de fluxo no sistema FBA desenvolvido.

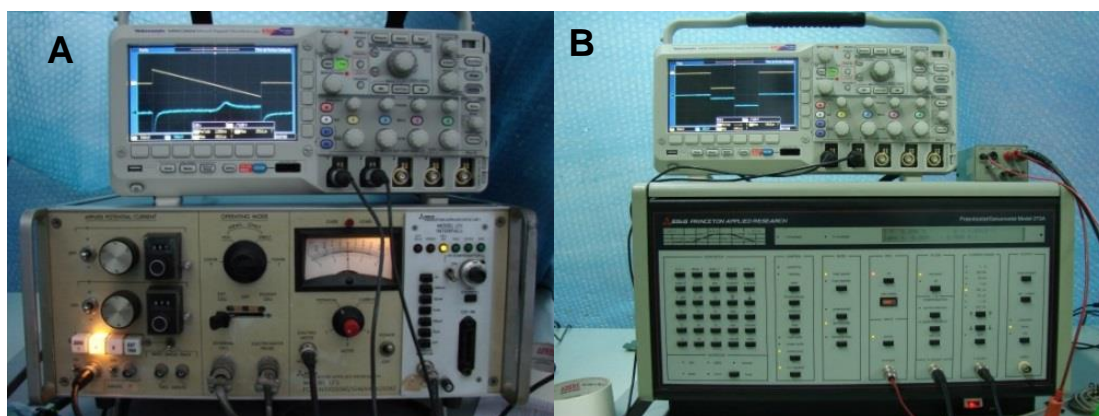


FIGURA 6.19. Fotografia dos potenciostatos/galvanostatos PAR 173A (A) e 273A (B), com o osciloscópio habilitado para a determinação de potencial. No caso da fotografia em (A) aplicou-se a técnica de voltametria linear (potenciostato) e em (B) aplicou-se cronopotenciometria (galvanostato).

Poucos testes foram realizados com o PAR modelo 273A (voltametrias cíclica e linear, cronoamperometria e cronopotenciometria), pois neste modelo não foram possíveis de aplicar as técnicas de voltametria pulsada na entrada analógica do painel frontal do instrumento. Contudo, no modelo 173A foi possível aplicar tais técnicas, empregando a interface USB 6211 (NI[®]), sendo o PAR 173A empregado na maioria dos estudos realizados.

A seguir, nas FIGURAS 6.20 e 6.21 são apresentados alguns detalhes da arquitetura do *software* desenvolvido na plataforma Labview[®] para as técnicas de voltametria de onda quadrada e voltametria linear, empregando-se o PAR 173A como potenciostato/galvanostato modelo.

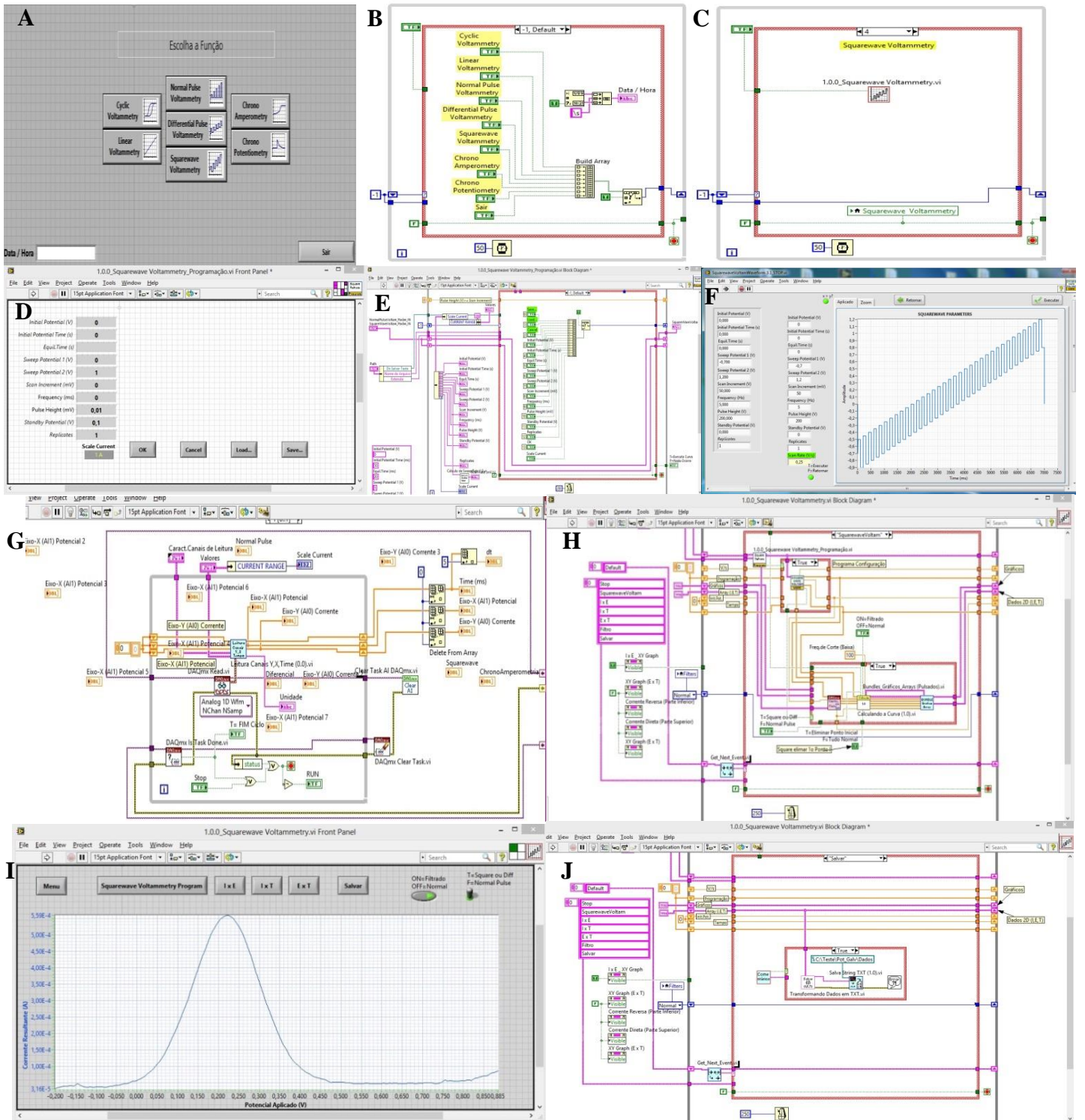


FIGURA 6.20. Tela de seleção da técnica (A); diagrama de bloco da tela de seleção (B); direcionamento para a técnica de SWV selecionada (C); tela de programação (D); armazenamento dos dados em matrizes para a composição da rampa de potencial (E); rampa de potencial gerada (F); aquisição de dados (G); geração dos gráficos de I vs. E , I vs. T e E vs. T (H); resultado do experimento (I); geração de dados tipo *string* em formato txt (J).

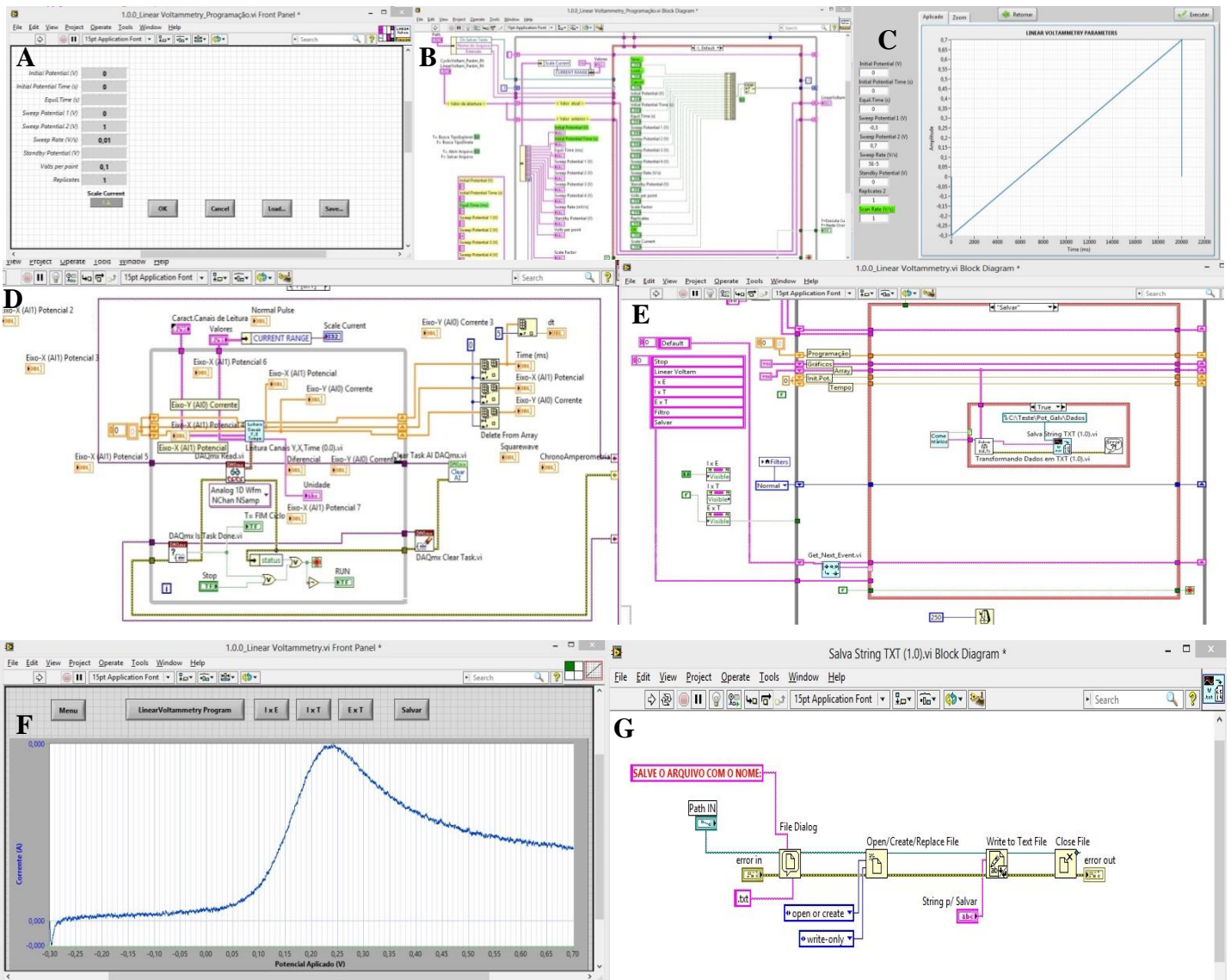


FIGURA 6.21. Tela de programação do usuário na técnica selecionada (A), armazenamento dos dados em matrizes para a composição da rampa de potencial (B); rampa de potencial programada (C); aquisição dos dados analógicos (D); separação dos dados obtidos, armazenamento e plotagem dos dados (E); resultado do experimento (F); dados tipo *string*, em códigos ASCII em formato txt (G).

Como pode ser observado, há similaridade nas rotinas de programação, pois, o que são modificados são as estruturas das matrizes de dados, a rampa de potencial e a forma de tratamento dos dados. Dessa forma, as primeiras telas de programação mostradas na FIGURA 6.20 não foram mostradas na FIGURA 6.21. De modo análogo foram construídos os blocos de programação em Labview® das demais técnicas voltamétricas. Na FIGURA 6.22 são apresentadas as telas do *software* referentes às técnicas desenvolvidas. Estes resultados também são referentes ao uso do PAR 173A.

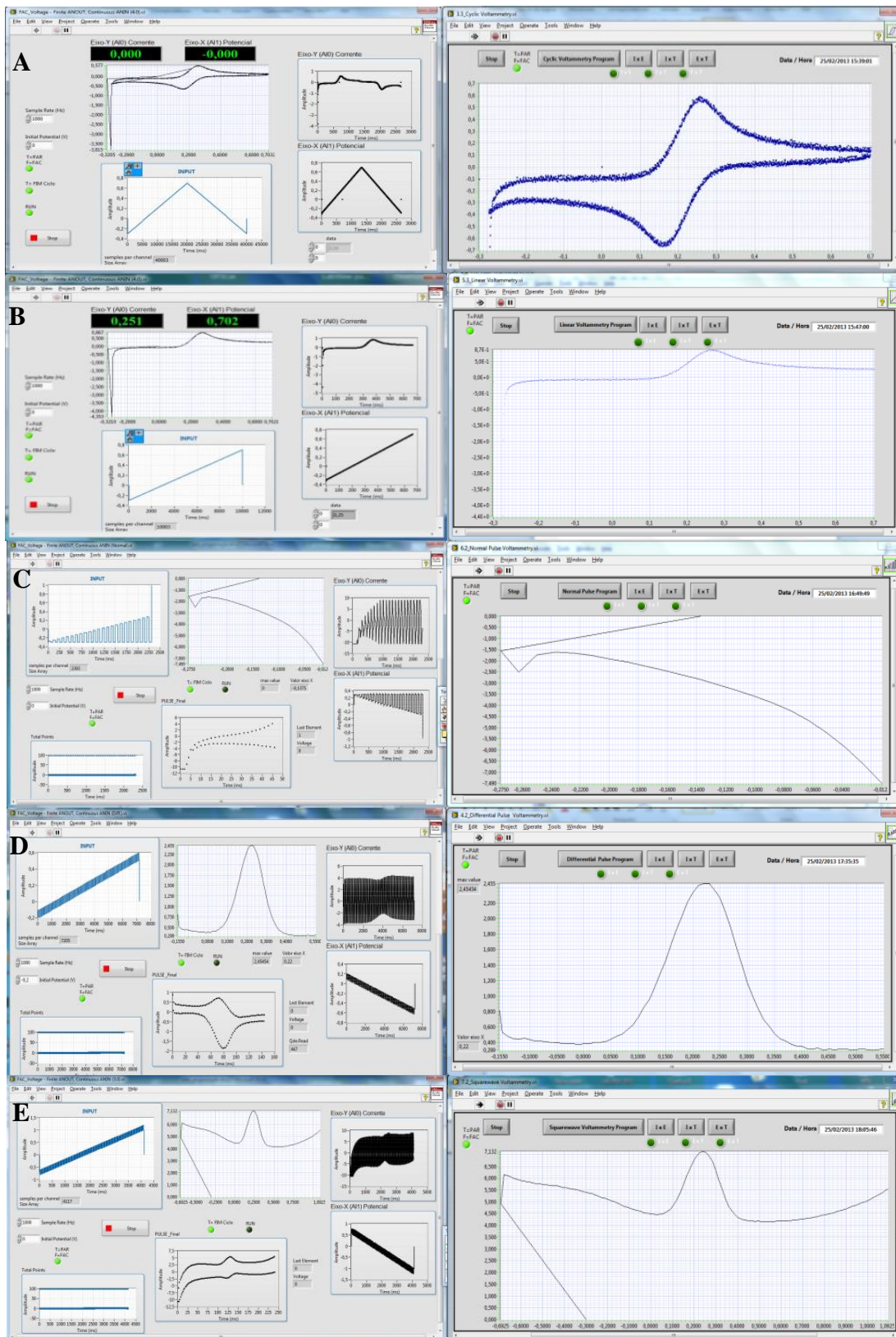


FIGURA 6.22. Técnicas desenvolvidas no ambiente de desenvolvimento Labview Professional[®] 2010. As telas de visualização das ondas de potencial construídas pelo usuário. Os dados de corrente e potencial obtidos em tempo real (dados brutos) e telas com os resultados finais dos experimentos realizados são fornecidos. Voltametrias: Cíclica (A), linear (B), pulso normal (C), pulso diferencial (D) e onda quadrada (E) são apresentadas.

Os mesmos resultados obtidos na FIGURA 6.22 podem ser visualizados na FIGURA 6.23, haja vista que simultaneamente os dados foram coletados pela placa NI® 6211 e registrados no osciloscópio digital.

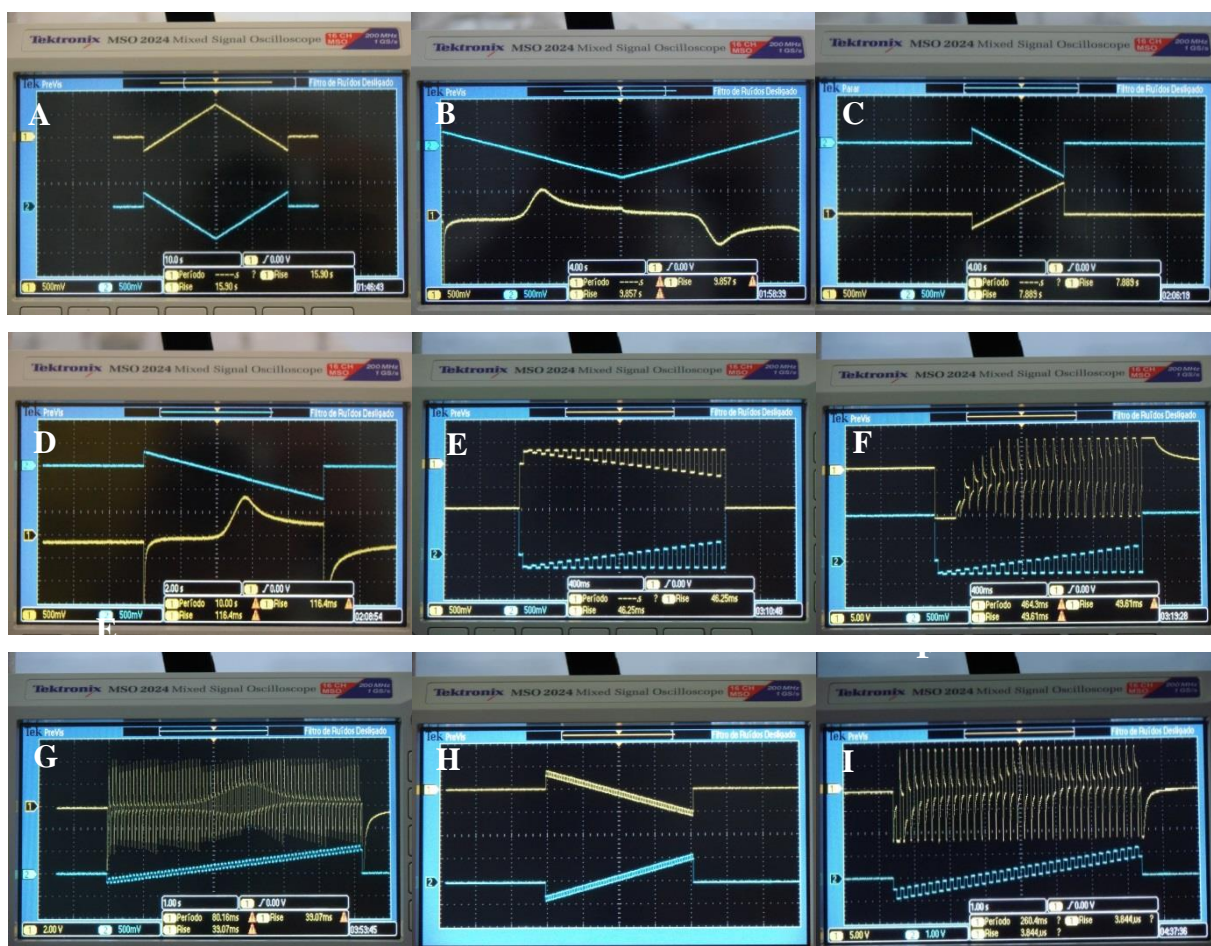


FIGURA 6.23. Testes realizados utilizando o modelo PAR 173A e o osciloscópio digital com o *software* desenvolvido. As medidas utilizando o osciloscópio comprovam o potencial aplicado (curvas em azul) e a inversão de potencial na célula eletroquímica (curvas em amarelo) e as correntes correlacionadas com o estímulo gerado (curvas em amarelo). De A a I têm-se: voltametria cíclica, linear, pulso normal, pulso diferencial e onda quadrada.

Nos apêndices (A IV) foram apresentados os blocos de programação das técnicas cronoamperométricas e cronopotenciométricas. O *software* desenvolvido é didático e auxilia o analista na verificação dos dados para evitar que procedimentos erroneamente programados sejam executados. Além disso, pode-se acompanhar como cada variável: corrente (I), potencial (E) e tempo (T) se correlacionam.

Como pode ser observado, os dados de potencial correlacionados com corrente elétrica (conversor de corrente–potencial (I / V)), curvas em amarelo, necessitam ser tratados convenientemente, segundo critérios de cada técnica, para que possam ser interpretados e apresentados num formato convencional, conforme mostrado na FIGURA 6.22. Dessa forma, por exemplo, na técnica de pulso normal, continuamente o *software* foi projetado para coletar dois tipos de sinais distintos, um associado a corrente medida na base da rampa de potencial (corrente de linha base) e aquela medida no final do pulso. O *software* subtrai estas correntes e a curva resultante tem a forma apresentada na FIGURA 6.22 (C). Já para pulso diferencial, o *software* foi programado para realizar a subtração a cada pulso, entre a corrente medida no final do pulso daquela obtida no início do pulso, FIGURA 6.22 (D). De modo similar, para SWV, o software foi projetado para realizar a subtração entre a corrente obtida no pulso direto (*forward*) em relação aquela obtida no pulso reverso (*reverse*), FIGURA 6.22 (E).

Nas FIGURAS 6.24 e 6.25 são apresentados os resultados obtidos utilizando-se o PG004 nas mesmas condições usadas no PAR 173 A.

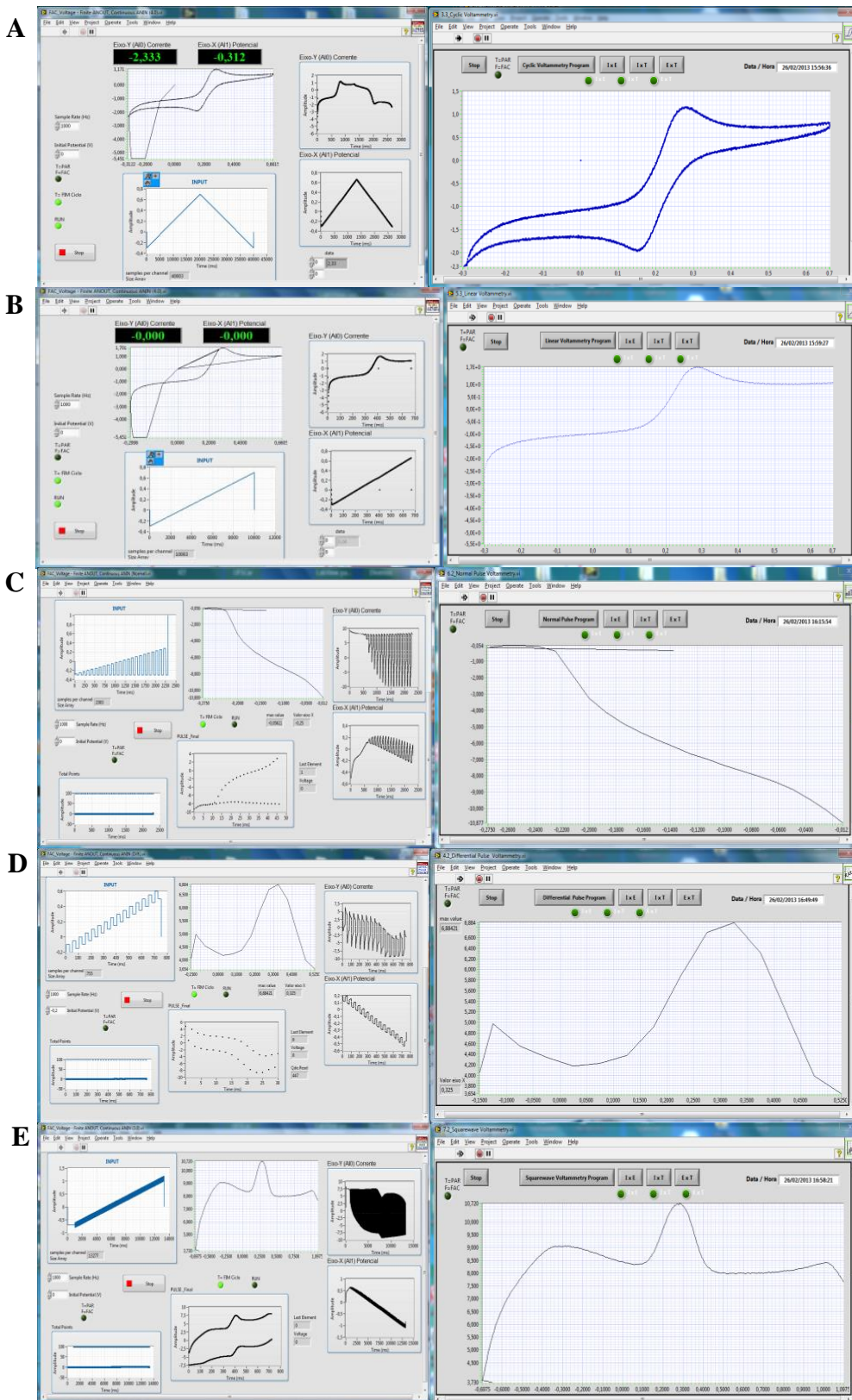


FIGURA 6.24. Técnicas desenvolvidas no ambiente de desenvolvimento Labview Professional® 2010 semelhante às aquelas mostradas na FIGURA 6.22, porém utilizando o PG004 desenvolvido.

O *software* foi projetado para impedir a aplicação de potenciais indesejáveis, dessa forma, um potencial de *stand by* sempre foi aplicado no final do experimento. Além disso, continuamente o potencial final foi checado para que a soma do incremento com a amplitude de potencial não ultrapassasse os valores de potenciais definidos pelo usuário. Na FIGURA 6.25 são apresentados os sinais analógicos gerados pelo PG004.

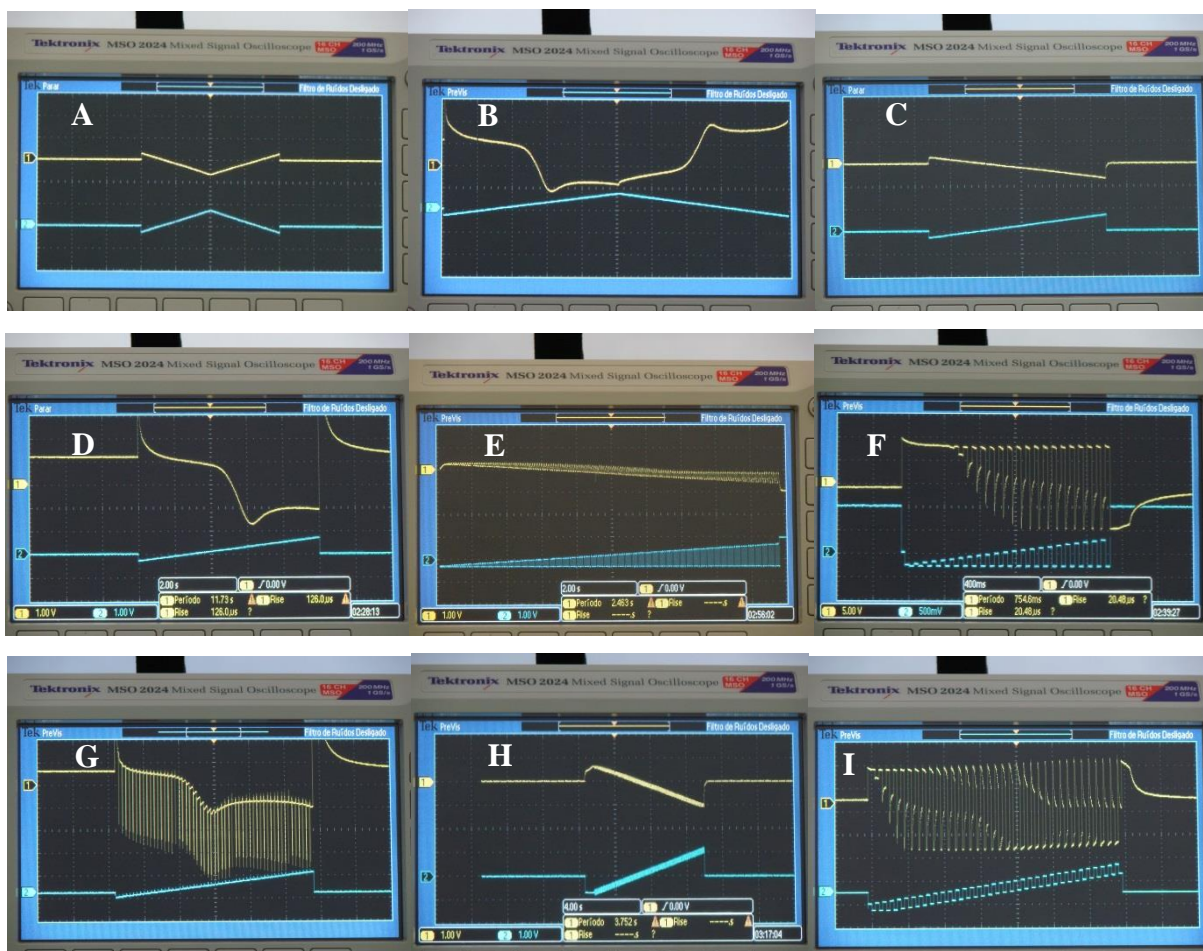


FIGURA 6.25. Fotografias dos testes realizados utilizando o PG004 com o *software* desenvolvido. As curvas em azul são os potenciais aplicados e em amarelo são os potenciais invertidos que são aplicados na célula e os potenciais do conversor de I / V. De A a I têm-se: voltametria cíclica, linear, pulso normal, pulso diferencial e onda quadrada.

Como se pode avaliar pelos dados apresentados nas FIGURAS 6.23 e 6.25, os voltamogramas obtidos foram semelhantes em ambos os instrumentos. De fato, o PG004 apresentou voltamogramas com baixo nível de ruído e perfis próximos aos obtidos pelos equipamentos comerciais, salvo pequenas diferenças, em virtude de um pouco de adsorção da sonda eletroquímica ($K_3Fe(CN)_6$) sob a superfície do SPCE utilizado. Contudo, os

resultados obtidos estão em consonância com aqueles discutidos *a priori* na introdução e com alguns resultados apresentados nos capítulos 4 e 5 desta tese para os potenciostatos comerciais. Entretanto, os demais estudos foram realizados empregando-se os SPEs-BDD com a EFC2, devido a menor adsorção deste.

Na FIGURA 6.26 são mostradas as curvas cronopotenciométricas obtidas empregando o PG004, sendo esta técnica à única desenvolvida para o galvanostato no PG004.

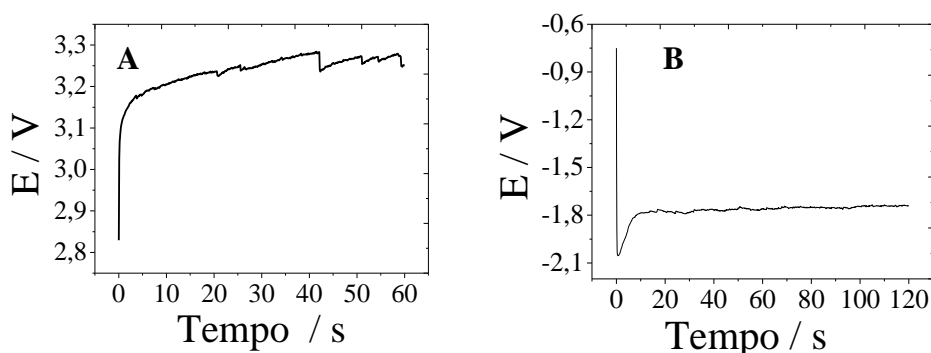


FIGURA 6.26. Curvas cronopotenciométricas aplicadas nos pré-tratamentos anódicos (A) e catódicos (B) dos SPEs-BDD empregando o PG004 galvanostaticamente. Em (A) foram aplicados 50 mA cm^{-2} por 60 s, e em (B) - 50 mA cm^{-2} por 120 s, com H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte.

A seguir são apresentados os voltamogramas de DPV e SWV obtidos empregando o PG004, cujos dados em formato ASCII foram importados para o Origin 8.0[®], FIGURA 6.27.

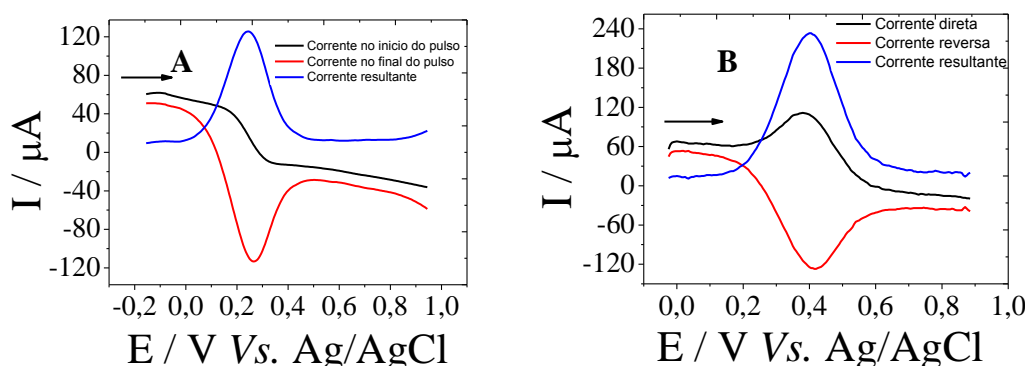


FIGURA 6.27. Voltamogramas de pulso diferencial (A) e onda quadrada (B) de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hexacianoferrato (III) de potássio em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e SPEs-BDD obtidos empregando o instrumento PG004 e a EFC2.

Como pode ser observado na FIGURA 6.27 foram mostradas as correntes obtidas da aplicação de pulsos de potencial no início e no final do pulso para DPV e as correntes direta e reversa, no caso de SWV, além das

curvas resultantes características de cada técnica. As rotinas desenvolvidas para a técnica cronopotenciométrica foram apresentadas nos apêndices (A IV), como também alguns outros testes com determinações simultâneas.

6.4.8- Comparação dos instrumentos PG004 e o PG581 da Uniscan®

Como o PG581 é portátil e apresenta especificações técnicas próximas as do PG004, este foi empregado como referência, FIGURA 6.28.

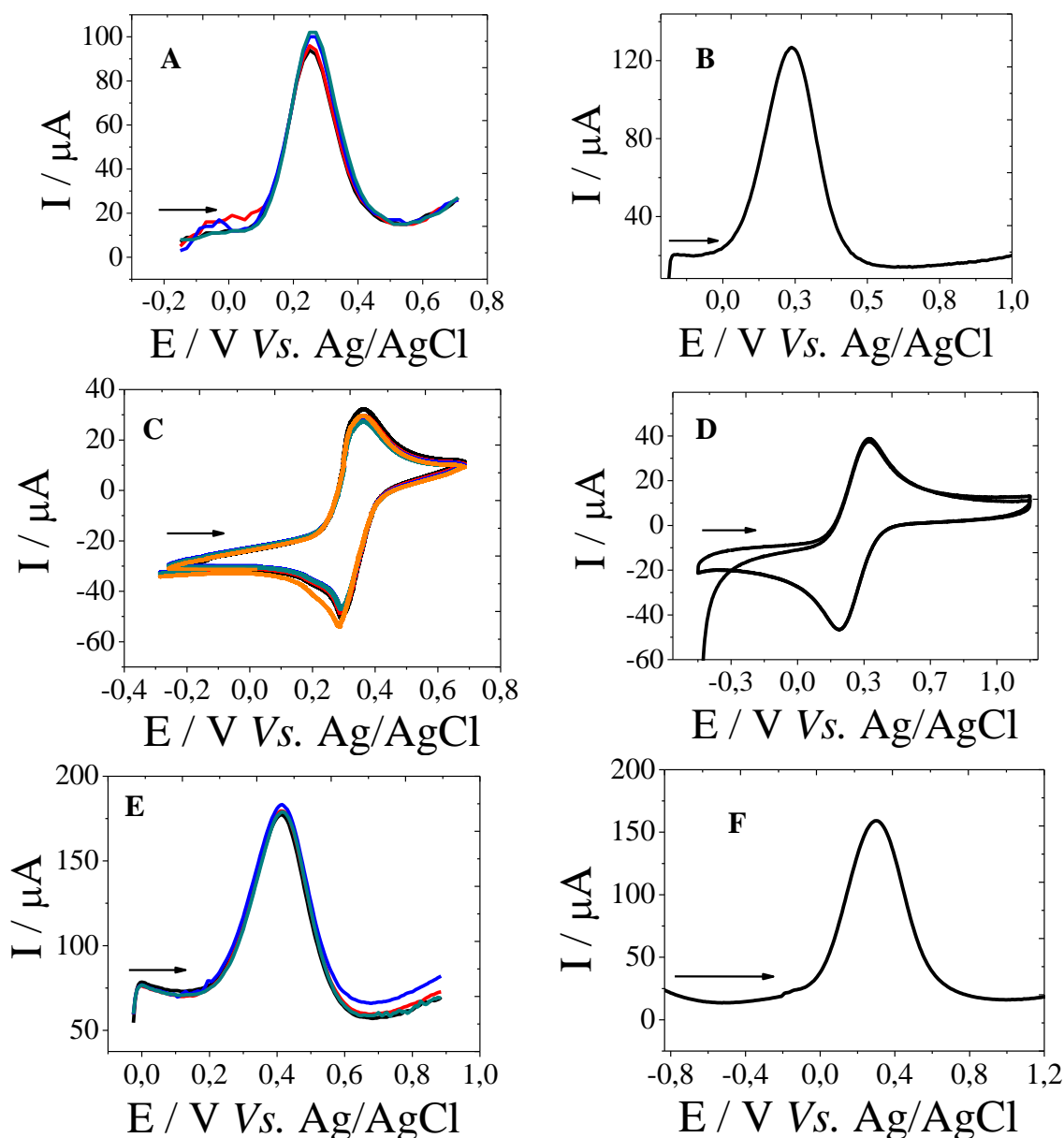


FIGURA 6.28. Determinações voltamétricas realizados empregando-se o PG004 e o PG581. Com (A), (C) e (E) voltamogramas de pulso diferencial, voltametria cíclica e onda quadrada obtidos com o PG004. Em (B), (D) e (F) os voltamogramas correspondentes obtidos com o PG581. Voltamogramas obtidos empregando-se SPE-BDD e uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hexacianoferrato (III) de potássio em KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ acoplado a EFC2.

Pelos testes realizados foi possível avaliar a boa repetibilidade e reprodutibilidade dos dados fornecidos pelo PG004. Poucas diferenças em termos de corrente de pico e potencial de pico foram observadas em relação aos voltamogramas obtidos com o PG581. Pelo tratamento dos dados obtidos, verificou-se que uma boa repetibilidade foi obtida, com valores de RSDs de 2,83%, 2,75% e 1,01% para as determinações com CV, DPV e SWV.

Contudo, para avaliar o desempenho do PG004 em análises com SWASV, determinações de uma solução de Cd^{2+} foi realizada empregando 4 determinações consecutivamente (a, b, c e d) e outras 3 realizadas ao longo do dia de trabalho (e, f e g), em intervalos de 6 h, com controle de temperatura à 25 ± 1 °C. Para efetuar este procedimento, a μP3 foi pulsada por 12 pulsos, para inserção de 240 μL de uma solução estoque de $220,3 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} , além da inserção de tampão ácido acético/acetato pH 4,0 como eletrólito suporte pela propulsão de μP1 com ativação de V_{S1} na EFC2. Os resultados são mostrados na FIGURA 6.29.

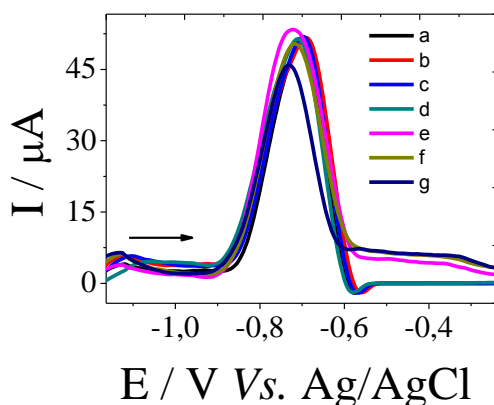


FIGURA 6.29. Voltamogramas obtidos empregando SWASV com SPE-BDD para a determinação de $220,3 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} . SWASV (A): 40 mV, $\Delta E = 3$ mV, com $f = 40$ Hz, E_{dep} e T_{dep} foram de -1,4 V e 60 s.

A repetibilidade foi de 1,08 % para $n = 4$ (curvas de (a) a (d)). As curvas de (e) a (g) apresentaram um RSD de 7,50 % para $n = 3$. Estes resultados ratificam o bom desempenho do PG004 desenvolvido. Entretanto, empregando-se o PG004 observou-se que os melhores resultados foram obtidos quando se utilizaram menores frequências, amplitudes e incrementos, conforme os parâmetros apresentados na FIGURA 6.29. Contudo, mesmo utilizando um tempo de deposição de apenas 60 s, os resultados não foram comprometidos e uma frequência de amostragem de 30 amostras h^{-1} foi obtida, permitindo uma maior economia de energia objetivando as análises em campo.

6.4.9- Testes de comunicação e transmissão de dados do PG004

Abaixo são apresentados alguns exemplos das telas dos programas desenvolvidos em Labview® para executar a comunicação e transmissão de dados. Os dados foram enviados via *internet* para um computador servidor mediante o endereço de IP, conforme o protocolo de comunicação de transmissão (TCP) para protocolo de *internet* (IP) (TCP/IP) descrito na FIGURA 6.30 utilizando a placa Wi-Fi® do PG004.

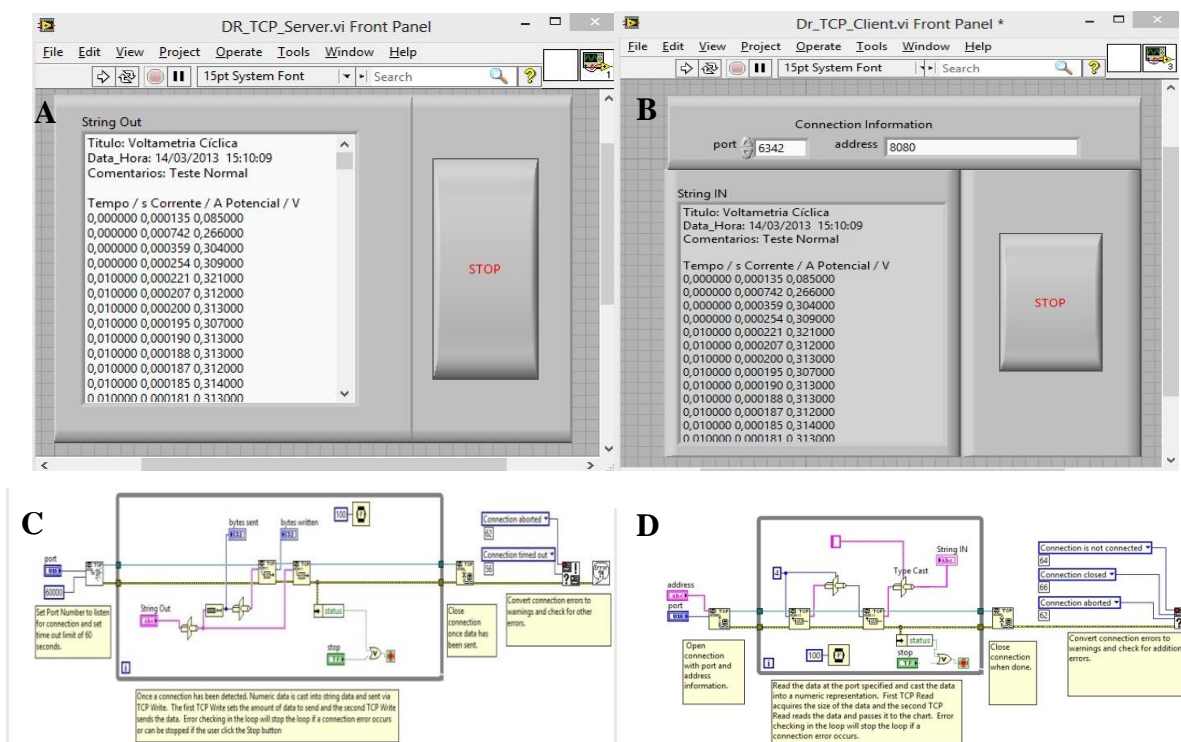


FIGURA 6.30. Protocolo de comunicação via *internet*, utilizando rede Wi-Fi® empregando o sistema servidor (A e C) e cliente (B e D).

Para avaliar a comunicação via *internet*, uma rede *wireless* do tipo Wi-Fi® foi empregada para o envio dos dados de um experimento de voltametria cíclica, em formato txt com código ASCII. Primeiramente, foram configurados o endereço e a porta utilizada no protocolo TCP/IP, neste caso 8080 e 6342 no computador do servidor. Uma vez efetivada a comunicação entre o servidor e o cliente, os dados foram escritos em formato *string* num primeiro TCP e enviados num segundo TCP utilizando os respectivos endereços de IP das máquinas. Como em todo TCP, uma comunicação entre o servidor e o cliente foi sempre realizada para atestar a confiabilidade e a integridade dos dados enviados e recebidos. Mensagens de erros de

comunicação foram escritos em ambos, servidor e cliente, em casos de falhas na comunicação. Com os dados recebidos, outros analistas podem avaliar o experimento obtido, praticamente em tempo real (*on-line*).

A seguir, na FIGURA 6.31, é mostrado uma tela do programa desenvolvimento para envio de dados por meio de um endereço de *email* cadastrado previamente. Dessa forma, ao salvar os dados num determinado arquivo, o mesmo pode ser enviado automaticamente por *email*, o que pode ser utilizado, por exemplo, para rastrear o uso e o emprego do PG004 utilizando o serviço de telefonia 3G via *modem* ou uma rede Wi-Fi® disponível.

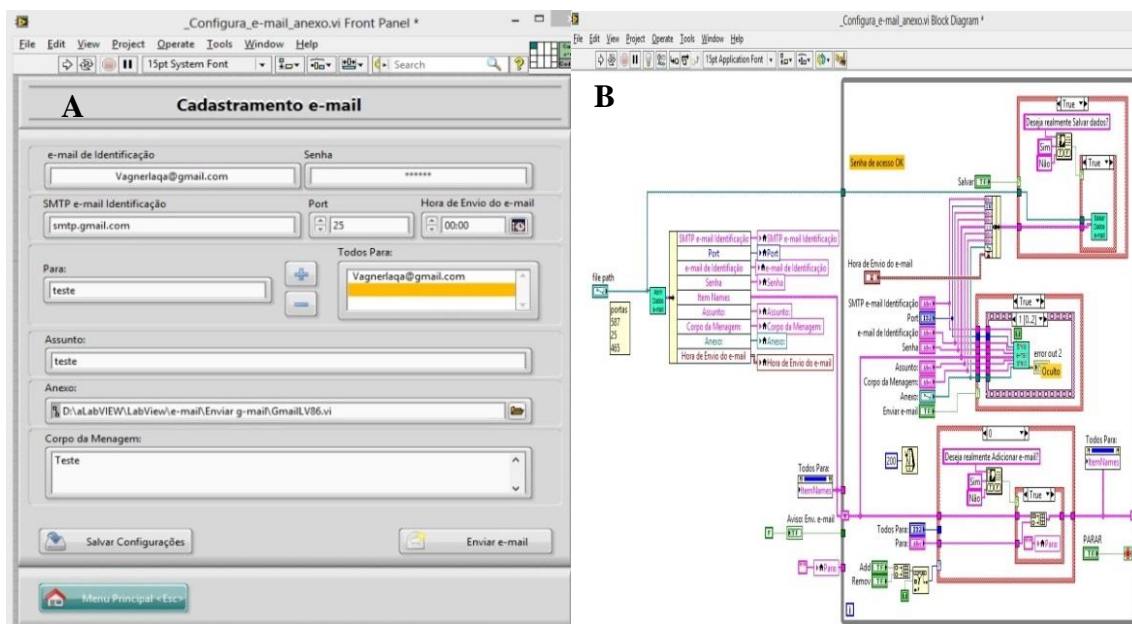


FIGURA 6.31. Programa desenvolvido para envio de um arquivo via *email* previamente cadastrado utilizando GPRS com *modem* 3G.

Em seguida, na FIGURA 6.32 é apresentado o *software* desenvolvido em Labview® para obtenção dos dados pelo receptor de GPS em protocolo NMEA® (*National Marine Electronics Association*) de navegação [28, 29], NMEA-0183, versão 3.01 (na taxa de 9600 *baud*). Não cabe no escopo deste trabalho uma discussão detalhada do protocolo NMEA®, pois o propósito de sua utilização se restringe a obtenção das coordenadas geográficas para auxiliar o analista a encontrar o local adequado de análise, com uma precisão de 5 m. Contudo, uma breve elucidação de algumas sentenças será feita para o receptor de GPS USB (ME2000RW) da ME® [30]. Os dados a seguir foram

obtidos no ponto 2 do mapa da represa do Lago Monjolinho (São Carlos-SP-Brasil), apresentado na seção dos apêndices (A V).

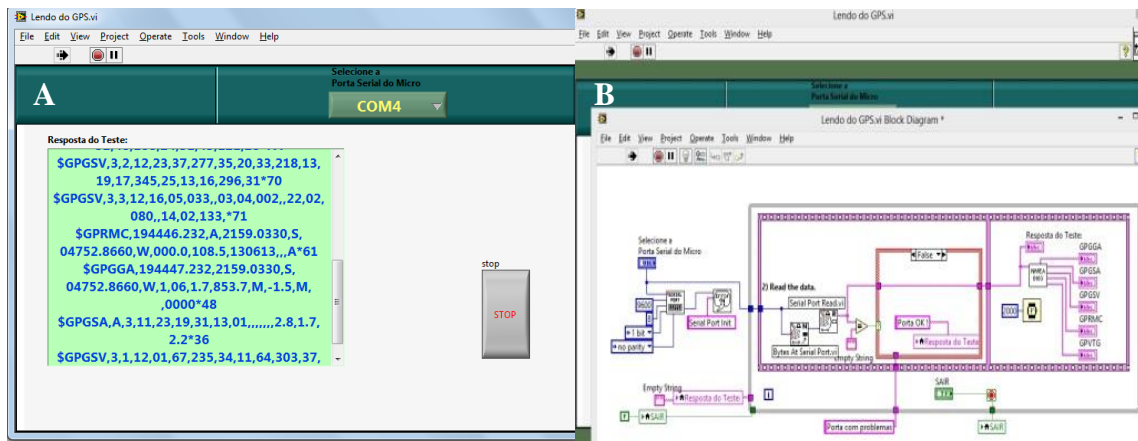


FIGURA 6.32. Recepção dos dados via GPS. Em (A) têm-se a leitura dos dados em protocolo NMEA[®] de navegação pela porta COM4 da CPU do PG004. Em (B) têm-se o programa desenvolvido em Labview[®].

No protocolo NMEA[®] de navegação, cada linha da sentença é escrita em código ASCII que porta informações como: número de satélites, coordenadas de latitude, longitude, horário e data de envio dos dados, entre outras informações [28, 29]. Contudo, toda sentença inicia com o símbolo “\$”, e a letra “G” que caracteriza receptores de GPS. Cada sentença é finalizada com o símbolo “*” seguida de um *checksum* que avalia a conformidade da transmissão (FIGURA 6.32). Cada sentença porta informações distintas, porém, pode conter alguns dados semelhantes. Para o receptor ME2000RW[®] [30], quatro sentenças são sempre utilizadas: GPGSV, GPGSA, GPGGA, e GPRMC. Para os propósitos deste trabalho, as últimas três são primordiais.

Para a sentença GPGSA é possível identificar que tipo de informação está sendo enviada pelos satélites, por exemplo: **\$GPGSA,A,3,11,23,31,13,01,20,32,,,,,2.8,1.6,2.3*3D**. Em negrito têm-se: o código “**A**” caracterizando envio de dados de modo automático pelos satélites, e o código “**3**” que refere-se a dados em 3D, ou seja, dados de latitude, longitude e altitude. Similarmente serão descritos os demais códigos.

GPGGA representa informações de dados fixos, por exemplo: (**\$GPGGA,200558.234,2159.1203,S,04752.9038,W,1,07,1.6,803.1,M,-1.5,M,000*46**). Em negrito têm-se: a hora precisa do envio dos dados (**20: 05: 58**), as coordenadas de latitude (**21°59.1203’S**) e longitude (**47°52.9038’W**) fornecidas por sete satélites sincronizados (**07**), e a altitude do local em metros (**803,1 m**)

acima do nível do mar. Esta hora é baseada no fuso-horário internacional (UTC, *universal time coordinated*) [31], ou seja, como São Carlos-SP-Brasil está a 3 h deste fuso-horário, a hora registrada local foi 17 h: 05 min: 58 s, hora da tomada destes dados.

GPRMC descreve dados mínimos recomendáveis para envio, ex.: (\$GPRMC,**200559.234**,**A**,**2159.1203**,**S**,**04752.9038**,**W**,000.0,023.4,**130613**,,,A*6B). Em negrito: os códigos referentes à hora em UTC, confirmação da ativação dos satélites (**A**), as coordenadas já supracitadas, e posteriormente a data no qual os dados foram transmitidos (**13/06/13**).

Com estas sentenças, obtêm-se um registro completo de data, hora e localização geográfica do ponto de coleta das amostras utilizando o protocolo NMEA[®] de navegação. Entretanto, apenas as informações concernentes as coordenadas geográficas dos demais pontos de coleta (1 e 3) da represa do Lago Monjolinho serão descritas, conforme apresentadas no mapa descrito na seção dos apêndices (A V).

Transmissões de dados *wireless* empregando Bluetooth[®] também foram desenvolvidas e utilizadas no PG004, com dispositivos receptores distantes no máximo até de 10 m. O *driver* disponibilizado pelo fabricante (Athenos communications[®]) foi suficiente para realizar a comunicação por meio do sistema operacional Windows[®] 7, não sendo necessário desenvolver um programa específico. Assim, na FIGURA 6.33 é apresentada uma fotografia do processo de transmissão de dados de DPV em arquivo txt, gerados pelo PG004 (UFSCar-PC) e enviado para o *smartphone* Samsung[®] modelo GT-S5360B (vagner pic). Na seção dos apêndices (A VI) fotografias referentes às configurações e/ou protocolos para a comunicação Bluetooth[®] entre os dispositivos foram apresentados.

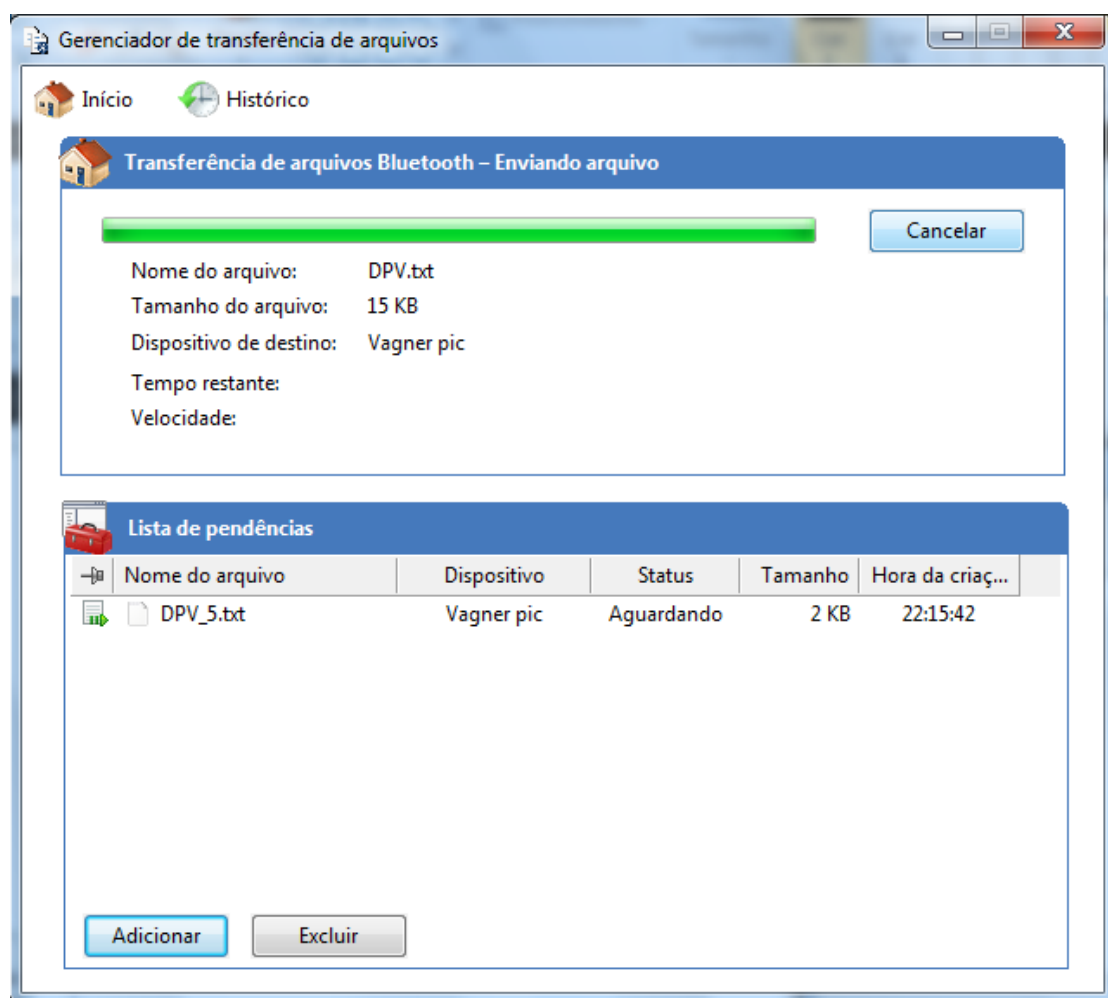


FIGURA 6.33. Comunicação Bluetooth® entre os dispositivos PG004 e o *smartphone* com transmissão de dados de DPV em arquivo txt (ASCII).

As transmissões de dados via *wireless* foram realizadas a contento, sem oscilação na transmissão, sem interrupções e com boa velocidade nas transferências dos arquivos, com também foi observado para o receptor de GPS. Assim, acreditamos que estes modos de comunicação foram comprovadamente testados e validados para o PG004. No quadro abaixo são apresentadas as principais especificações técnicas do PG004 desenvolvido.

TABELA 6.1. Características e especificações técnicas do PG004.

❖ Fonte de alimentação	➤ 110 V/ 60 Hz ou bateria de 12 V com no mínimo 7 A h ⁻¹ e opcional uso de telas de captação de energia solar*
❖ Comunicação com periféricos	➤ USB 2.0, Bluetooth [®] , miniSD, <i>Pendriver</i> , HD externo
❖ Características da CPU	➤ Processador Intel [®] Atom N270, 1.60 GHz, HD 80 G, Placa XEB 33, memória RAM de 1G, sistema operacional Windows [®] 7
❖ Interface	➤ Portas digitais e analógicas com ADC e DAC de 16 Bits
❖ Monitor	➤ Monitor com saída VGA de 8 polegadas com tela <i>touchscreen</i>
❖ Modos de operação e controle	➤ Potenciostato e galvanostato
❖ Módulo potenciostático	➤ Corrente máxima de 150 mA, máxima impedância de 1,3 TΩ, sete escalas de corrente, faixa de corrente: 1 nA a 150 mA.
❖ Módulo galvanostático	➤ Corrente máxima de 2,0 A, sete escalas de corrente, faixa de corrente: 1 μA a 2,0 A.
❖ Compliância	➤ ± 12 V
❖ Faixa de trabalho	➤ ± 8 V
❖ Resolução	➤ ± 153 μV
❖ Precisão	➤ 1% para o potenciostato e 5% para o galvanostato
❖ Técnicas empregadas	➤ Voltametrias: cíclica, linear, pulso normal, pulso diferencial e onda quadrada. Amperometria: cronoamperometria e cronopotenciometria (módulo galvanostático)
❖ Plataforma de software	➤ Labview [®] Professional 2010, com placa microcontroladora em Linguagem C.
❖ Características físicas	➤ 150 x 260 x 350 mm (PG004), 5 kg ➤ 95 x 195 x 250 mm (Módulo em fluxo), 2 kg
❖ Transmissão remota	➤ Placa Wi-Fi [®] e Bluetooth [®] em <i>slot</i> mini-PCI, GPRS com <i>modem</i> 3G, GPS acoplado
❖ Acesso à internet	➤ Via <i>modem</i> 3G e Wi-Fi [®]
❖ Módulo em fluxo	❖ Módulos opcionais ➤ Composto por microbombas solenoide de 20 e 50 μL por pulso; válvulas solenoide de 3 vias, célula em fluxo com SPE acoplado e controle de agitação.
❖ Célula eletroquímica	➤ Célula eletroquímica em fluxo termostatizada (faixa de 5 a 80°C), de 700 μL (3 modelos distintos) com acoplamento a SPE-BIF, SPE-BDD e SPE comercial.
❖ Outros periféricos	➤ Teclado USB, mouse <i>wireless</i> a laser, USB HUB com 4 portas

* Cinco telas solares de 20 W (1,1 A) ligadas em paralelo.

Na TABELA 6.2 são apresentadas as características do PG004 frente àquelas encontradas em instrumentos comerciais.

TABELA 6.2. Comparativo entre o PG004 e instrumentos comerciais.

Especificações	μ Stat400	μ Stat200	DY2100	PG581	PG004
❖Complância / V	$\pm 4,0$	$\pm 2,0$	$\pm 2,2$	$\pm 8,0$	$\pm 12,0$
❖Resolução/ μ V	± 1000	± 5000	± 76	± 61	± 153
❖Corrente máxima no módulo potenciostático / mA	80	0,2	2	20	150
❖Módulos potenciostático e galvanostático	Sim	Não	Não	Sim	Sim
❖Escala automática	8	6	6	8	Não
❖CPU externa	Sim	Sim	Sim	Não	Não
❖Comunicação	RS/USB/ Bluetooth	RS/USB	RS/USB	RS/USB	USB/GPRS/GPS /Bluetooth/Wi-Fi
❖Controle térmico	Não	Não	Não	Não	Sim
❖Análise em fluxo	Não	Não	Não	Não	Sim
❖Transmissão de dados ou acesso a <i>internet</i>	Não	Não	Não	Não	Sim
❖Localização via GPS	Não	Não	Não	Não	Sim

Como se pode observar na TABELA 6.2, o PG004 apresentou configurações elétricas e tecnológicas diferenciadas em relação àqueles encontrados no mercado, contudo, tem-se que evoluir em relação às reduções de dimensões e peso. Contudo, as prioridades do PG004 em fase de protótipo foram focadas no uso de tecnologias que permitissem uma maior flexibilidade e automação nos procedimentos analíticos realizados.

6.4.10- Determinações em modo individual e simultâneo de Cd^{2+} e/ou Pb^{2+} empregando SPE-BDD com o PG004 desenvolvido

Nesta seção foram descritos os testes prévios realizados em laboratório simulando ao máximo as condições empregadas em campo. Neste sentido, a refrigeração artificial do laboratório foi desligada e foi utilizado eletrólito suporte com temperaturas entre 15 a 30°C para simular o efeito da variação da temperatura das amostras ao longo das medidas em campo. Neste

sentido, foram utilizados todos os aparatos e/ou procedimentos analíticos desenvolvidos neste trabalho visando-se as determinações *in situ*. Assim, o PG004 foi utilizado para construção de curvas analíticas com determinações individuais e simultâneas empregando-se o SPE-BDD com FBA com detecção por SWASV. Para isso, pulsos apropriados das $\mu P2$ e $\mu P3$ foram aplicados, além da inserção de tampão acetato (pH 4,0) pela propulsão da $\mu P1$ com ativação de V_{S1} sob agitação. Além disso, a EFC2 foi sempre empregada para realizar o aquecimento ($T \leq 24^\circ\text{C}$) ou resfriamento ($T \geq 26^\circ\text{C}$), em situações que a temperatura (T) da solução ou amostra estava fora do intervalo de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Abaixo na FIGURA 6.34 são apresentadas as curvas analíticas obtidas.

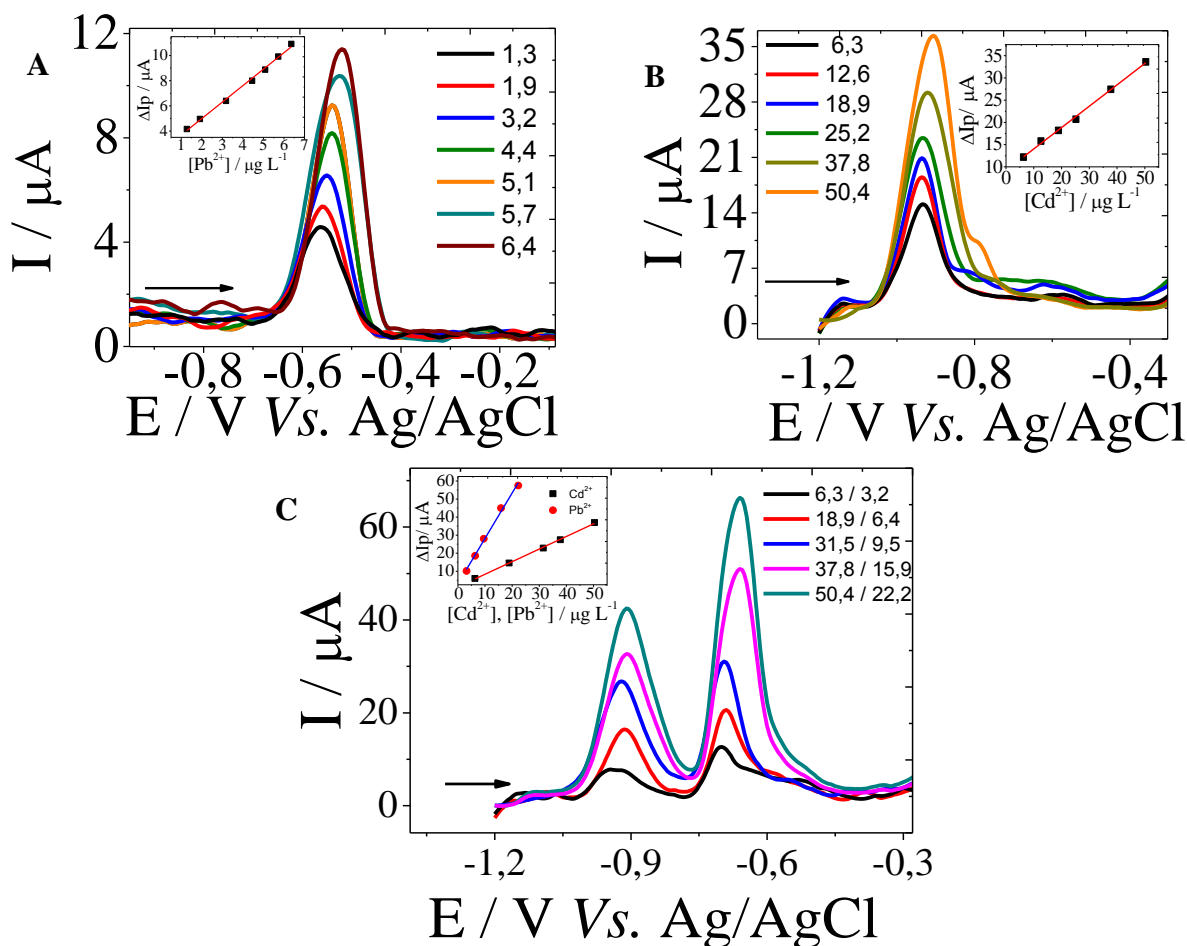


FIGURA 6.34. Voltamogramas obtidos empregando SWASV com SPE-BDD para a determinação de Pb^{2+} (A) e Cd^{2+} (B) individual ou simultânea (C). Os parâmetros utilizados foram os mesmo empregados na FIGURA 6.29.

Voltamogramas bem definidos e com boa resolução foram obtidos com o PG004 operando em módulo de bateria, com uma boa proporcionalidade entre corrente de pico e concentração dos padrões dos analitos. Na TABELA

6.3 são apresentados os dados obtidos para avaliação do desempenho do método analítico aplicado.

TABELA 6.3. Principais resultados obtidos empregando SPE-BDD com SWASV com FBA e o PG004 desenvolvido.

Determinação individual		Determinação simultânea	
^a P _d	Pb ²⁺	Cd ²⁺	^f Cd ²⁺ /Pb ²⁺
^b S	1,24	0,48	0,70/ 2,52
^c r	0,991	0,997	0,990/ 0,993
LD	0,18	0,50	0,18/ 0,08
LQ	0,59	1,70	0,59/ 0,27
^d FL	1,30 – 6,40	6,30 – 50,4	6,30 – 50,4/ 3,20 – 22,2
^e Rep	4,1 %/ 3,20	1,5 %/ 25,2	3,2% / 18,9 3,7 %/ 6,40

^a Parâmetros de desempenho analítico. ^b Sensibilidade analítica em $\mu\text{A} / \mu\text{g L}^{-1}$. ^c Coeficiente de regressão linear. ^d Faixa linear em $\mu\text{g L}^{-1}$. ^e Repetibilidade empregando RSD com $n = 3$ / concentração do analito em $\mu\text{g L}^{-1}$. ^f Determinação simultânea de Cd²⁺ e Pb²⁺, com os resultados obtidos para cada íon metálico separado por "/".

Como pode ser analisado pelos dados contidos na TABELA 6.3, o PG004 empregado possibilitou a obtenção de resultados tão satisfatórios quanto os obtidos empregando-se o Autolab PGSTAT128N (Metrohm Autolab®, Suíça), como apresentado no capítulo 5. Esta comparação pode ser feita, uma vez que os mesmos SPEs-BDD com FBA e ASV foram empregados. Contudo, mesmo utilizando um tempo de deposição de apenas 60 s, os resultados foram satisfatórios, com uma frequência de amostragem de 30 determinações h⁻¹.

6.4.11 - Análises *in situ* de íons metálicos eletroativos empregando o PG004

As amostras foram bombeadas para a célula eletroquímica em fluxo, e ao mesmo tempo, filtradas empregando-se a μP6 e um filtro de 0,45 μm de porosidade inserido na linha de transmissão do sistema FBA. A temperatura superficial da água variou de 20 a 27 °C durante o dia de trabalho

para as análises na represa do Lago Monjolinho. Alíquotas de 100 e 200 μL de amostras foram inseridas na célula eletroquímica empregando-se 2 e 4 pulsos da μP6 e mantidas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ empregando o sistema termostatizado. Em seguida, testes de adição e recuperação foram executados para realizar a quantificação de Pb^{2+} , Cd^{2+} nestas amostras em modo individual e simultâneo. Após a adição dos padrões dos analitos, procedeu-se a pré-concentração aplicando-se $-1,4\text{ V}$ por 60 s e posteriormente SWASV, utilizando SPE-BDD empregando o PG004.

Na FIGURA 6.35 são mostradas algumas fotografias referentes às instalações dos aparatos pelos analistas e do local de análise. Nas TABELAS 6.4 e 6.5 são apresentados os resultados obtidos das determinações *in situ* de Pb^{2+} , Cd^{2+} . Nos apêndices (A V) são apresentadas mais algumas fotografias dos procedimentos *in situ* com as coordenadas geográficas obtidas e dados enviados com GPRS via *modem* 3G.



FIGURA 6.35. Análises em campo empregando o PG004. Em (A) têm-se o local de análise, em (B) fotografia do PG004 com o módulo de fluxo, e baterias alternativas (C) sendo recarregadas empregando-se as placas solares. Em (D) filtro de 0,45 μm acoplado ao sistema em fluxo para a captação das amostras superficiais de águas e filtração *on-line*. Medida da temperatura das amostras (E). Frasco de descarte (F) com 30 mL de resíduo gerado após 14 determinações (10 mL), inclusos os volumes devido aos procedimentos de limpeza (20 mL).

TABELA 6.4. Determinação *in situ* de íons Pb^{2+} e Cd^{2+} em modo individual empregando o método de adição e recuperação nas amostras de água.

^a A	Adicionado/ $\mu g L^{-1}$		Encontrado/ $\mu g L^{-1}$		Recuperação / %	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	^b R ₁	^b R ₂
A1	6,3	3,2	6,4 ± 0,6	3,5 ± 0,2	101	109
A2	12,6	4,4	12,3 ± 0,2	4,7 ± 0,9	97,8	107
A3	18,9	6,4	19,8 ± 0,4	5,9 ± 0,8	105	93,3

^aAmostras, ^b Recuperação para os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} , com $n = 3$.

TABELA 6.5. Determinação *in situ* de íons Pb^{2+} e Cd^{2+} em modo simultâneo empregando o método de adição e recuperação.

Adição de padrão	Adicionado/ $\mu g L^{-1}$		Encontrado/ $\mu g L^{-1}$		Recuperação / %	
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	^b R ₁	^b R ₂
^a A						
A1	3,2	12,6	3,3±0,5	12,6±0,4	103	100,0
A2	9,5	25,2	9,2±0,7	24,3±0,2	96,8	96,4

^aAmostras, ^b Recuperação para os íons Pb^{2+} e Cd^{2+} , com $n = 3$.

Como pode ser observado pelos resultados obtidos (TABELA 6.4 e 6.5), o método desenvolvido pode ser utilizado para a determinação de íons metálicos eletroativos *in situ*. De fato, adições e recuperações em torno de 93,3 a 109 %, e os baixos desvios obtidos reforçam o bom desempenho do PG004 e do procedimento analítico desenvolvido.

Mesmo sujeito a variações de temperatura, o PG004 apresentou um bom comportamento, com controle de temperatura dentro da faixa estabelecida de $25 \pm 1^{\circ}C$ utilizando EFC2 termostaticada. O sistema de bombeamento com o filtro em linha (*on-line*) foi eficientemente empregado conferindo total automação ao método analítico desenvolvido. Além disso, as placas solares forneceram maior autonomia de energia, haja vista que ao longo de aproximadamente 8 h de análises em campo, as baterias foram recarregadas adequadamente sem interrupção no fornecimento de energia para o PG004. Além disso, baixos níveis de resíduos (total de 90 mL) foram gerados e mesmo assim, estes foram adequadamente armazenados e conduzidos ao laboratório para posterior envio para a UGR-UFSCar (unidade de gestão de resíduos da UFSCar), visando o adequado tratamento. Dados

foram enviados por *email* utilizando o *modem* 3G. Informações das coordenadas geográficas do local de análise foram obtidas com o receptor de GPS, as quais são mostrados nos apêndices (A V), referentes à região 1 analisada no mapa.

6.5- CONCLUSÕES

O PG004 apresentou boa portabilidade, baixo nível de ruído e autonomia de mais de 18 h, quando operado potenciostaticamente, e aproximadamente 6 h galvanostaticamente. Transmissão de dados em campo empregando GPRS com *modem* 3G ou Wi-Fi[®] quando detectada alguma rede disponível no raio de 300 m foi realizada a contento. Aquisição de dados das coordenadas geográficas pelo receptor de GPS e comunicação *wireless* com dispositivos que permitem enviar dados via Bluetooth[®], como exemplo *smartphone*, também foi realizada satisfatoriamente. Além disso, o módulo de fluxo com multicomutação permitiu uma completa automação do procedimento analítico desenvolvido e as placas solares foram importantes para geração de energia limpa durante as análises *in situ*.

De acordo com os dados obtidos, o PG004 apresentou um desempenho compatível com os equipamentos portáteis comerciais e até mesmo com aqueles de bancada, com o diferencial das tecnologias supracitadas e também pelo emprego de uma célula eletroquímica com controle termostático eficiente e maior automação empregando análises em fluxo. Assim, acreditamos que o PG004 é uma ferramenta útil com bons recursos tecnológicos que propiciam uma completa e automatizada análise *in situ*, sem necessidade de outros aparatos externos, além daqueles utilizados no próprio dispositivo construído. Além disso, não apenas íons metálicos eletroativos como também compostos orgânicos poderão ser eventualmente determinados empregando-se o PG004, haja vista que o instrumento apresentou voltamogramas bem definidos e com boa resolução.

6.6- REFERÊNCIAS

1. BARD, A.J.; & FAULKNER, L.R. *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed2001, New York: JOHN WILEY & SONS, INC.

2. BRETT, C.M.A.; & BRETT, A.M.O. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, 1994, Coimbra: Oxford university press.
3. Metrohm-Pensalab. *Potenciostatos/galvanostatos comerciais de bancada*. 2013. Disponível em : <http://www.metrohm.com.br/Produtos/Laboratorio/Eletoquimica/Potencio statoGalvanostato.html>.
4. Interprise. *Potenciostato/galvanostato*. 2013. Disponível em : <http://www.interprise.com.br/produto.php?ID=OTk0Mzg=>.
5. Metrohm-Pensalab. *Potenciostatos portáteis*. 2013. Disponível em : <http://www.metrohm.com.br/Produtos/Laboratorio/Eletoquimica/Potencio statosPortateis.html>.
6. Digi-lvy. *Potenciostatos portáteis*. 2013. Disponível em : <http://www.digi-ivy.com/dy2100.php>.
7. Uniscan-Instruments. *Potenciostatos portáteis*. 2013. Disponível em : <http://www.uniscan.com/electrochemistry-instruments/potentiostat/>.
8. WAWRZY尼亚K, R. & WASIAK, W. "Chromatographic, spectrophotometric and electrochemical methods in determination of biogas component". *Ecological Chemistry and Engineering S-Chemia I Inzynieria Ekologiczna S*, **18**(4): 537, 2011.
9. RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; DE ALDA, M.J.L.; MARCO, M.P. & BARCELO, D. "Biosensors for environmental monitoring - A global perspective". *Talanta*, **65**(2): 291, 2005.
10. National-Instruments. 2013. Disponível em : <http://sine.ni.com/nips/cds/view/p/lang/pt/nid/203224>.
11. BARRY, R.C.; LIN, Y.; WANG, J.; LIU, G. & TIMCHALK, C.A. "Nanotechnology-based electrochemical sensors for biomonitoring chemical exposures". *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, **19**(1): 1, 2009.
12. YANTASEE, W.; LIN, Y.; HONGSIRIKARN, K.; FRYXELL, G.E.; ADDLEMAN, R. & TIMCHALK, C. "Electrochemical sensors for the detection of lead and other toxic heavy metals: The next generation of personal exposure biomonitors". *Environmental Health Perspectives*, **115**(12): 1683, 2007.
13. VELOSO, A.J.; NAGY, P.M.; ZHANG, B.; DHAR, D.; LIANG, A.; IBRAHIM, T.; MIKHAYLICHENKO, S.; AUBERT, I. & KERMAN, K. "Miniaturized electrochemical system for cholinesterase inhibitor detection". *Analytica Chimica Acta*, **774**: 73, 2013.
14. MAXWELL, E.J.; MAZZEO, A.D. & WHITESIDES, G.M. "Paper-based electroanalytical devices for accessible diagnostic testing". *Mrs Bulletin*, **38**(4): 309, 2013.
15. ZOU, Z.-X.; WANG, J.; WANG, H.; LI, Y.-Q. & LIN, Y. "An integrated electrochemical device based on immunochromatographic test strip and enzyme labels for sensitive detection of disease-related biomarkers". *Talanta*, **94**: 58, 2012.
16. XU, H.; PAN, Y.; WANG, Y.; LI, G.; CHEN, Y. & YE, Y. "An all-solid-state screen-printed carbon paste reference electrode based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as solid contact transducer". *Measurement Science & Technology*, **23**(12), 2012.
17. RUEDA-HOLGADO, F.; BERNALTE, E.; PALOMO-MARIN, M.R.; CALVO-BLAZQUEZ, L.; CERECEDA-BALIC, F. & PINILLA-GIL, E. "Miniaturized voltammetric stripping on screen printed gold electrodes for field

- determination of copper in atmospheric deposition". *Talanta*, **101**: 435, 2012.
18. HUANG, C.Y.; WANG, Y.C.; CHEN, H.C. & HO, K.C., "Design of a portable potentiostat for electrochemical sensors. Proceedings of the 2004 Intelligent Sensors". Sensor Networks & Information Processing Conference, ed. M. Palaniswami;B. Krishnamachari &S. Challa2004. 331.
 19. HUANG, C.-Y.; SYU, M.-J.; CHANG, Y.-S.; CHANG, C.-H.; CHOU, T.-C. & LIU, B.-D. "A portable potentiostat for the bilirubin-specific sensor prepared from molecular imprinting". *Biosensors & Bioelectronics*, **22**(8): 1694, 2007.
 20. HUANG, C.-Y.; LEE, M.-H.; WU, Z.-H.; TSENG, H.-Y.; HUANG, Y.-C.; LIU, B.-D. & LIN, H.-Y., "A Portable Potentiostat with Molecularly Imprinted Polymeric Electrode for Dopamine Sensing". IEEE Circuits and Systems International Conference on Testing and Diagnosis, ed. B. Long &W. Li2009. 529.
 21. BLANCO, J.R.; FERRERO, F.J.; CAMPO, J.C.; ANTON, J.C.; PINGARRON, J.M.; REVIEJO, A.J.; & MANSO, J. "Design of a low-cost portable potentiostat for amperometric biosensors, in 2006". *IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference Proceedings, Vols 1-5*2006. p. 690.
 22. CHRISTIDIS, K.; GOW, K.; ROBERTSON, P. & POLLARD, P. "Intelligent potentiostat for identification of heavy metals in situ". *Review of Scientific Instruments*, **77**(1), 2006.
 23. MARTINEZ-OLMOS, A.; BALLESTA-CLAVER, J.; PALMA, A.J.; DEL CARMEN VALENCIA-MIRON, M. & FERMIN CAPITAN-VALLVEY, L. "A Portable Luminometer with a Disposable Electrochemiluminescent Biosensor for Lactate Determination". *Sensors*, **9**(10): 7694, 2009.
 24. WANG, J. "Electrochemical biosensors: Towards point-of-care cancer diagnostics". *Biosensors & Bioelectronics*, **21**(10): 1887, 2006.
 25. SCHNEIDER, A.; TILEMANN, L.; SCHERMER, T.; GINDNER, L.; LAUX, G.; SZECSENYI, J. & MEYER, F.J. "Diagnosing asthma in general practice with portable exhaled nitric oxide measurement - results of a prospective diagnostic study". *Respiratory Research*, **10**, 2009.
 26. LIU, G.; LIN, Y.-Y.; WANG, J.; WU, H.; WAI, C.M. & LIN, Y. "Disposable electrochemical immunosensor diagnosis device based on nanoparticle probe and immunochromatographic strip". *Analytical Chemistry*, **79**(20): 7644, 2007.
 27. LONCARIC, C.; TANG, Y.; HO, C.; PARAMESWARAN, M.A. & YU, H.-Z. "A USB-based electrochemical biosensor prototype for point-of-care diagnosis". *Sensors and Actuators B-Chemical*, **161**(1): 908, 2012.
 28. NMEA Data. Disponível: <http://www.gpsinformation.org/dale/nmea.htm>.
 29. NMEA.Org. Disponível em: <http://www.nmea.org/>.
 30. ME componentes e equipamentos eletrônicos LTDA. Disponível em: <http://www.mecomp.com.br/trilha21.html>.
 31. 24TIME ZONE. Disponível em: http://24timezones.com/world_directory/current_sao_paulo_time.php
 32. WIKIPEDIA. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Bluetooth>.

Capítulo 7:

Conclusões finais

7.1- CONCLUSÕES

Em linhas gerais, procedimentos analíticos completamente automatizados foram executados, empregando-se uma instrumentação robusta, versátil e com elevado grau de inovação e tecnologia, desenvolvida para aplicações em *in situ*. Sendo aplicada satisfatoriamente na determinação de cátions metálicos eletroativos em diversas amostras de águas, contudo, sua aplicação não se restringe aos estudos descritos nesta tese. Abaixo são descritas algumas conclusões pontuais.

Células eletroquímicas em fluxo termostatizadas a seco foram desenvolvidas, com desempenhos devidamente comprovados pelos diversos testes realizados, permitindo a aplicação tanto de procedimentos com parada de fluxo para detecção com ASV ou com fluxo contínuo para detecção com MPA.

Os SPEs-BIF *ex situ* e *in situ* eletroquimicamente produzidos e os SPEs-BDD confeccionados apresentaram comportamento adequados com boa sensibilidade analítica quando empregados com as técnicas de ASV. SPEs-BDD quando utilizados em detecção por MPA permitiram determinações simultâneas com frequências de amostragem 5 vezes maiores (75 determinações h^{-1}) em comparação aos procedimentos com parada de fluxo, com apenas 700 μL de geração de resíduo por determinação.

O PG004 propiciou um controle completo do procedimento analítico, com o módulo de fluxo acoplado, controle termostático das soluções, obtenção de voltamogramas e amperogramas não ruidosos, com boa resolução, transmissão de dados analíticos por Wi-Fi[®], Bluetooth[®], GPRS via 3G e uso de GPS. Além disso, placas de captação de energia solar permitiram o emprego de fontes de energia renováveis, limpas que propiciaram o desenvolvimento de procedimentos analíticos sustentáveis.

Assim acreditamos que a instrumentação desenvolvida foi comprovadamente validada quanto às determinações dos analitos em campo, sendo potencialmente útil para diversos fins analíticos além daqueles declarados e empregados neste trabalho, com uma conscientização ambiental constante permeada nas entrelinhas de toda esta tese.

APÊNDICES

APÊNDICES – A I

TABELA A1. Parâmetros instrumentais utilizados no ICP OES.

Parâmetros	Configurações instrumentais
Frequência do gerador / MHz	40
Detector	CCD
Configuração da tocha	Axial
Potência aplicada de RF / kW	1,2 para <i>rapid quant</i> 1,0 em condições robustas
Vazão do gás do plasma / L min ⁻¹	15,0
Vazão do gás auxiliar / L min ⁻¹	1,5
	0,9 para <i>rapid quant</i>
Vazão do gás do nebulizador / L min ⁻¹	0,75 em condições robustas
Vazão da amostra / mL min ⁻¹	0,8
Diâmetro interno da tocha / mm	2,3
Nebulizador	V-groove
Câmara do Spray	Sturman–Masters
Linhas de emissão λ / nm	Zn (I) 213,857 Zn (II) 202,548 ^a Cd (II) 214,439 Pb (II) 220,353

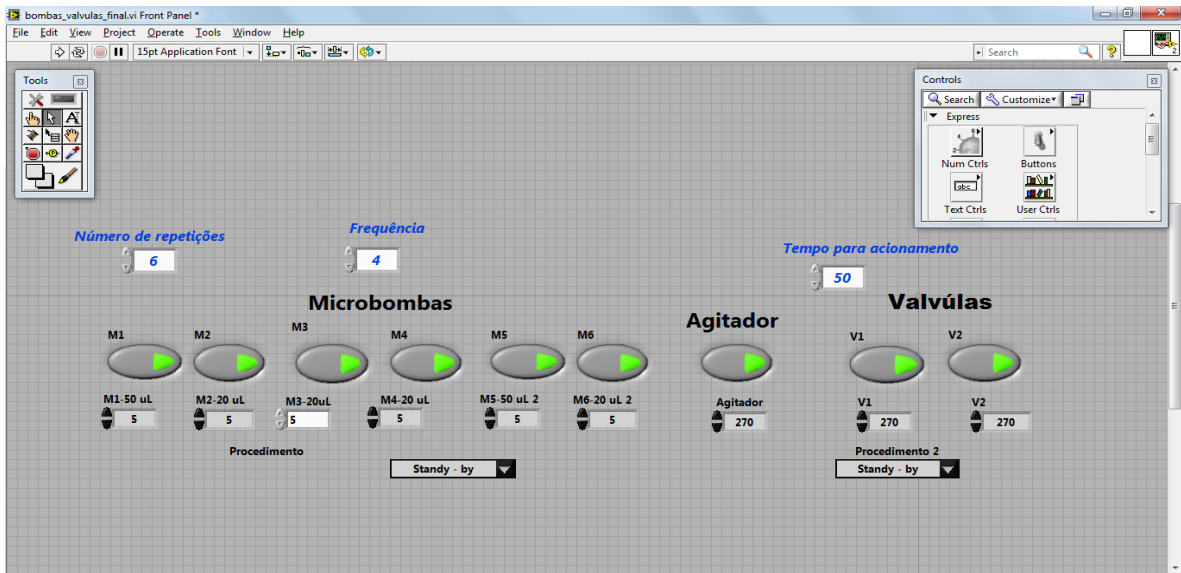
^a Linha de emissão com maior sensibilidade.

TABELA A2. Parâmetros instrumentais utilizados no ICP-MS.

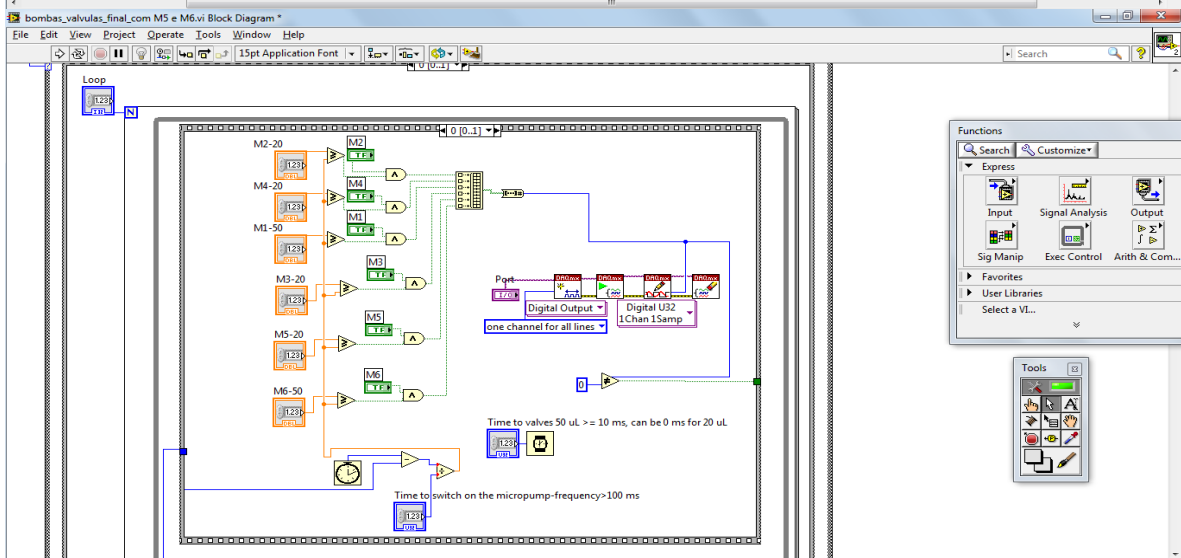
Frequência do gerador / MHz	27
Diâmetro interno da tocha / mm	2,0
Potência aplicada de RF / kW	1,4
Vazão do gás do plasma / L min ⁻¹	18
Vazão do gás auxiliar / L min ⁻¹	1,8
<i>Sheath gas</i> / L min ⁻¹	0,18
Vazão do gás do nebulizador / L min ⁻¹	1,0
Vazão da bomba / rpm	6,0
Alinhamento da tocha / mm (profundidade de amostragem)	5,5
Modo de aquisição	Pico
Número de réplicas	5
Tempo entre amostras / s	60
Interface reacional de colisão (CRI), H ₂ (g)	Medidas com CRI e sem CRI
<i>Skimmer</i> / mL min ⁻¹	60
	Zn64
Isótopo com maior sinal	Cd114
	Pb206

APÊNDICES – A II

A



B



C

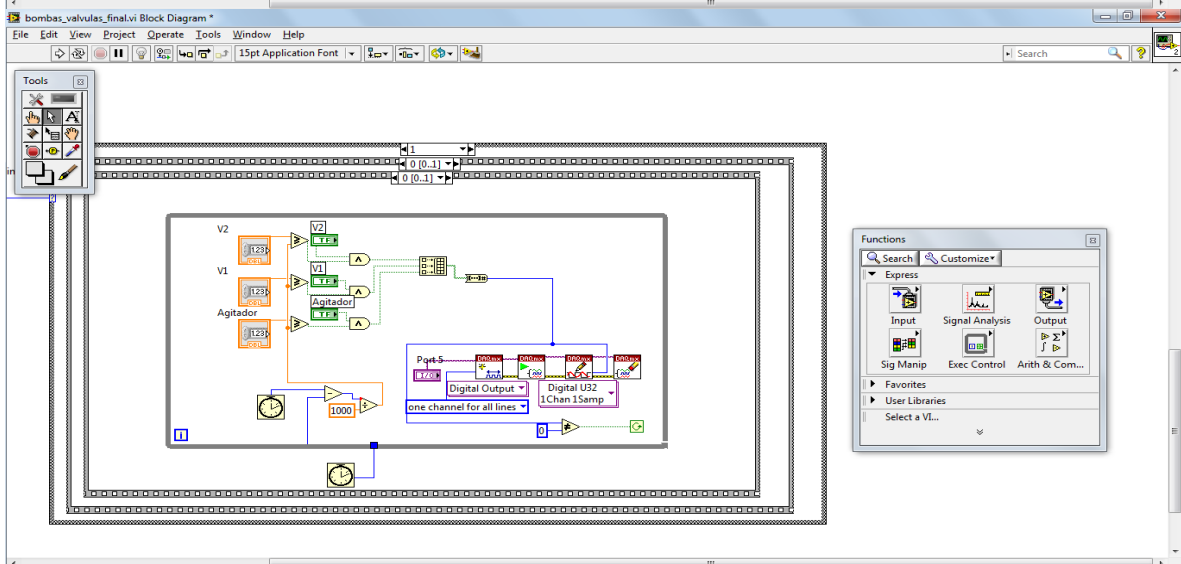


FIGURA A1. Telas do programa para acionamento do módulo em fluxo.

APÊNDICES – A II

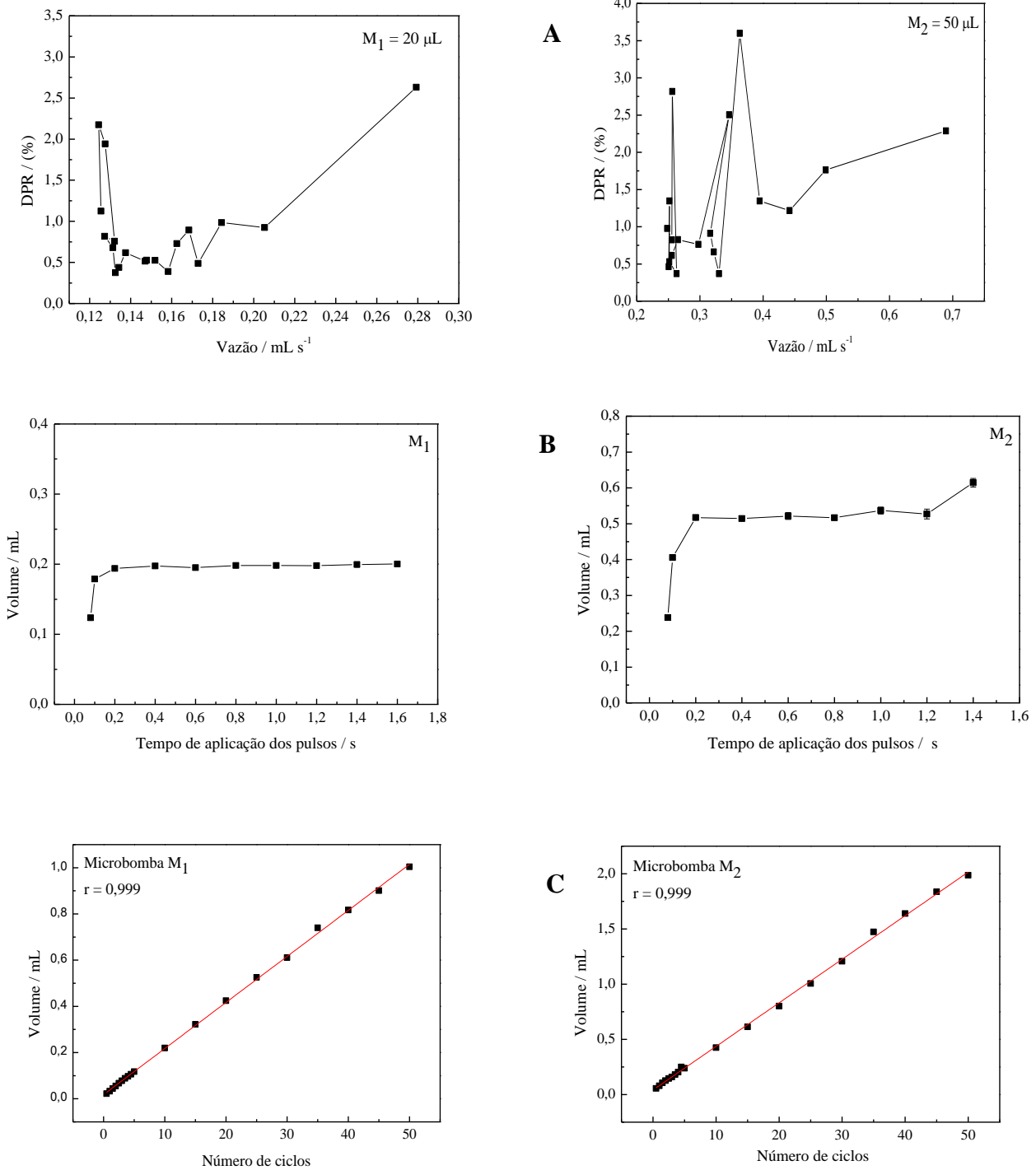


FIGURA A2. Gráficos dos estudos das vazões da microbomba (M1 e M2) em função do desvio padrão relativo (A). Estudo da influência do tempo de acionamento das microbomba solenoide (B). Gráficos obtidos da relação entre o número de ciclos de acionamento e o volume bombeado pelas microbomba de 20 μL (M1) e 50 μL (M2) para $n = 6$ (C).

APÊNDICES – A III

TABELA A3. Calibração do potenciostato com resistor de 1 k ohm.

Potencial: 200 mV

R	I_ (+) Amperímetro / mA			V_ (+) saída_Conversor I / V			Média	SD	RSD	I (+)_potenciostato/ mA			Média	SD	RSD	Erro relativo / %			Média
1k	0.1880	0.1880	0.1890	0.2040	0.2050	0.2050	0.2047	0.0006	0.2821	0.2040	0.2050	0.2050	0.2047	0.0006	0.2821	8.5106	9.0426	8.4656	8.6729
10k	0.1270	0.1250	0.1220	1.2890	1.2860	1.2800	1.2850	0.0046	0.3566	0.1289	0.1286	0.1280	0.1285	0.0005	0.3566	1.4961	1.2598	4.9180	2.5580
100k	0.0330	0.0330	0.0320	3.0480	3.0510	3.0450	3.0480	0.0030	0.0984	0.0305	0.0305	0.0305	0.0305	0.0000	0.0984	-7.6364	-7.5455	-4.8438	-6.6752

Potencial: 400 mV

R	I_ (+) Amperímetro / mA			V_ (+) saída_Conversor I / V			Média	SD	RSD	I (+)_potenciostato/ mA			Média	SD	RSD	Erro relativo / %			Média
1k	0.3800	0.3800	0.3780	0.3930	0.3930	0.3920	0.3927	0.0006	0.1470	0.3930	0.3930	0.3920	0.3927	0.0006	0.1470	3.4211	3.4211	3.7037	3.5153
10k	0.2590	0.2580	0.2570	2.5640	2.5650	2.5640	2.5643	0.0006	0.0225	0.2564	0.2565	0.2564	0.2564	0.0001	0.0225	-1.0039	-0.9653	-0.2335	-0.7342
100k	0.0650	0.0680	0.0660	6.0340	6.0380	6.0360	6.0360	0.0020	0.0331	0.0603	0.0604	0.0604	0.0604	0.0000	0.0331	-7.1692	-11.205	-8.5455	-8.9735

Potencial: 600 mV

R	I_ (+) Amperímetro / mA			V_ (+) saída_Conversor I / V			Média	SD	RSD	I (+)_potenciostato/ mA			Média	SD	RSD	Erro relativo / %			Média
1k	0.5540	0.5570	0.5530	0.5850	0.5850	0.5840	0.5847	0.0006	0.0987	0.5850	0.5850	0.5840	0.5847	0.0006	0.0987	5.5957	5.0269	5.6058	5.4095
10k	0.3800	0.3820	0.3810	3.8620	3.8620	3.8640	3.8627	0.0012	0.0299	0.3862	0.3862	0.3864	0.3863	0.0001	0.0299	1.6316	1.6316	1.4173	1.5602
100k	0.0950	0.0920	0.0930	8.1720	8.1750	8.1720	8.1730	0.0017	0.0212	0.0817	0.0818	0.0817	0.0817	0.0000	0.0212	-13.978	-11.141	-12.129	-12.4164

Potencial: 800 mV

R	I_ (+) Amperímetro / mA			V_ (+) saída_Conversor I / V			Média	SD	RSD	I (+)_potenciostato/ mA			Média	SD	RSD	Erro relativo / %			Média
1k	0.7350	0.7330	0.7360	0.7630	0.7620	0.7630	0.7627	0.0006	0.0757	0.7630	0.7620	0.7630	0.7627	0.0006	0.0757	3.8095	3.9563	3.6685	3.8114
10k	0.5050	0.5060	0.5010	5.0640	5.0590	5.0550	5.0593	0.0045	0.0891	0.5064	0.5059	0.5055	0.5059	0.0005	0.0891	0.2772	0.1782	0.8982	0.4512

Potencial: 1 V

R	I_ (+) Amperímetro / mA			V_ (+) saída_Conversor I / V			Média	SD	RSD	I (+)_potenciostato/ mA			Média	SD	RSD	Erro relativo / %			Média
1k	0.9180	0.9180	0.9190	0.9490	0.9490	0.9490	0.9490	0.0000	0.0000	0.9490	0.9490	0.9490	0.9490	0.0000	0.0000	3.3769	3.3769	3.2644	3.3394
10k	0.6300	0.6280	0.6310	6.2830	6.2840	6.2860	6.2843	0.0015	0.0243	0.6283	0.6284	0.6286	0.6284	0.0002	0.0243	-0.2698	-0.2540	-0.3803	-0.3014

APÊNDICES – A III

TABELA A4. Calibração do Galvanostato com resistor de 1 R ohm.

Potencial: 100 mV																			
R	I_ (+) Amperímetro / mA			V (+) saída_Conversor I/V			Média	SD	RSD	I (+)_Galvanostato/ mA			Média	SD	RSD	Erro relativo / %			Média
1	-111.097	-111.264	-111.873	0.116	0.116	0.115	0.116	0.001	0.499	116.000	116.000	115.000	115.667	0.577	0.499	-4.413	-4.257	-2.795	-3.822
2.7	-45.656	-45.422	-45.156	0.121	0.121	0.122	0.121	0.001	0.476	44.815	44.815	45.185	44.938	0.214	0.476	1.842	1.337	-0.065	1.038
4.8	-26.887	-26.845	-26.809	0.120	0.120	0.121	0.120	0.001	0.480	25.000	25.000	25.208	25.069	0.120	0.480	7.018	6.873	5.971	6.621
10	-12.610	-12.642	-12.661	0.137	0.136	0.137	0.137	0.001	0.422	13.700	13.600	13.700	13.667	0.058	0.422	-8.644	-7.578	-8.206	-8.143
100	-1.253	-1.257	-1.256	0.134	0.134	0.134	0.134	0.000	0.000	1.340	1.340	1.340	1.340	0.000	0.000	-6.943	-6.603	-6.688	-6.745
1000	-0.144	-0.147	-0.148	0.134	0.134	0.135	0.134	0.001	0.430	0.134	0.134	0.135	0.134	0.001	0.430	6.944	8.844	8.784	8.191
Potencial: 600 mV																			
R	I_ (+) Amperímetro / mA			V (+) saída_Conversor I/V			Média	SD	RSD	I (+)_Galvanostato/ mA			Média	SD	RSD	Erro relativo / %			Média
2.7	-220.563	-220.784	-220.665	0.603	0.603	0.604	0.603	0.001	0.096	223.333	223.333	223.704	223.457	0.214	0.096	-1.256	-1.155	-1.377	-1.263
4.8	-131.748	-131.640	-131.567	0.608	0.609	0.608	0.608	0.001	0.095	126.667	126.875	126.667	126.736	0.120	0.095	3.857	3.620	3.725	3.734
10	-61.787	-61.773	-61.742	0.618	0.619	0.618	0.618	0.001	0.093	61.800	61.900	61.800	61.833	0.058	0.093	-0.021	-0.206	-0.094	-0.107
100	-6.370	-6.361	-6.359	0.624	0.623	0.623	0.623	0.001	0.093	6.240	6.230	6.230	6.233	0.006	0.093	2.041	2.059	2.029	2.043
1000	-0.687	-0.686	-0.688	0.622	0.622	0.622	0.622	0.000	0.000	0.622	0.622	0.622	0.622	0.000	0.000	9.461	9.329	9.593	9.461
Potencial entrada 1000 mV																			
R	I_ (+) Amperímetro / mA			V (+) saída_Conversor I/V			Média	SD	RSD	I (+)_Galvanostato/ mA			Média	SD	RSD	Erro relativo / %			Média
1	-874.040	-873.710	-873.590	0.973	0.972	0.972	0.972	0.001	0.059	973.000	972.000	972.000	972.333	0.577	0.059	-11.32	-11.25	-11.26	-11.27
2.7	-361.970	-362.180	-362.320	1.001	1.001	1.002	1.001	0.001	0.058	370.741	370.741	371.111	370.864	0.214	0.058	-2.423	-2.364	-2.426	-2.404
10	-101.074	-100.931	-100.871	1.012	1.012	1.012	1.012	0.000	0.000	101.200	101.200	101.200	101.200	0.000	0.000	-0.125	-0.267	-0.326	-0.239
100	-10.405	-10.410	-10.395	1.020	1.019	1.020	1.020	0.001	0.057	10.200	10.190	10.200	10.197	0.006	0.057	1.970	2.113	1.876	1.986
1000	-1.125	-1.123	-1.122	1.019	1.019	1.019	1.019	0.000	0.000	1.019	1.019	1.019	1.019	0.000	0.000	9.422	9.261	9.180	9.288
Potencial: 3000 mV																			
R	I_ (+) Amperímetro / mA			V (+) saída_Conversor I/V			Média	SD	RSD	I (+)_Galvanostato/ mA			Média	SD	RSD	Erro relativo / %			Média
1	-1299.000	-1297.000	-1298.000	1.415	1.415	1.418	1.416	0.002	0.122	1415.000	1415.000	1418.000	1416.000	1.732	0.122	-8.930	-9.098	-9.245	-9.091
2.7	-1059.000	-1059.000	-1060.000	2.904	2.903	2.905	2.904	0.001	0.034	1075.556	1075.185	1075.926	1075.556	0.370	0.034	-1.563	-1.528	-1.502	-1.531
4.8	-634.070	-634.300	-634.390	2.945	2.946	2.946	2.946	0.001	0.020	613.542	613.750	613.750	613.681	0.120	0.020	3.238	3.240	3.254	3.244
10	-297.036	-297.058	-297.156	2.976	2.977	2.977	2.977	0.001	0.019	297.600	297.700	297.700	297.667	0.058	0.019	-0.190	-0.216	-0.183	-0.196
100	-30.545	-30.554	-30.556	3.005	3.005	3.004	3.005	0.001	0.019	30.050	30.050	30.040	30.047	0.006	0.019	1.621	1.650	1.689	1.653
1000	-3.331	-3.333	-3.332	3.005	3.004	3.004	3.004	0.001	0.019	3.005	3.004	3.004	3.004	0.001	0.019	9.787	9.871	9.844	9.834
Potencial: 5000 mV																			
R	I_ (+) Amperímetro / mA			V (+) saída_Conversor I/V			Média	SD	RSD	I (+)_Galvanostato/ mA			Média	SD	RSD	Erro relativo / %			Média
1	-1322.000	-1321.000	-1321.000	1.429	1.427	1.426	1.427	0.002	0.107	1429.000	1427.000	1426.000	1427.333	1.528	0.107	-8.094	-8.024	-7.949	-8.022
2.7	-1103.000	-1102.000	-1102.000	2.998	2.997	2.997	2.997	0.001	0.019	1110.370	1110.000	1110.000	1110.123	0.214	0.019	-0.668	-0.726	-0.726	-0.707
4.8	-905.020	-905.200	-905.800	4.171	4.167	4.166	4.168	0.003	0.063	868.958	868.125	867.917	868.333	0.551	0.063	3.985	4.096	4.182	4.088
10	-491.120	-491.260	-491.410	4.918	4.919	4.919	4.919	0.001	0.012	491.800	491.900	491.900	491.867	0.058	0.012	-0.138	-0.130	-0.100	-0.123
100	-50.541	-50.482	-50.468	4.988	4.987	4.988	4.988	0.001	0.012	49.880	49.870	49.880	49.877	0.006	0.012	1.308	1.212	1.165	1.228
1000	-5.530	-5.530	-5.531	4.989	4.989	4.990	4.989	0.001	0.012	4.989	4.989	4.990	4.989	0.001	0.012	9.783	9.783	9.781	9.782
Potencial: 7000 mV																			
R	I_ (+) Amperímetro / mA			V (+) saída_Conversor I/V			Média	SD	RSD	I (+)_Galvanostato/ mA			Média	SD	RSD	Erro relativo / %			Média
1	-1318.000	-1318.000	-1317.000	1.426	1.427	1.427	1.427	0.001	0.040	1426.000	1427.000	1427.000	1426.667	0.577	0.040	-8.194	-8.270	-8.352	-8.272
2.7	-1098.000	-1097.000	-1097.000	2.986	2.987	2.986	2.986	0.001	0.019	1105.926	1106.296	1105.926	1106.049	0.214	0.019	-0.722	-0.847	-0.814	-0.794
4.8	-907.500	-907.050	-906.740	4.183	4.182	4.180	4.182	0.002	0.037	871.458	871.250	870.833	871.181	0.318	0.037	3.972	3.947	3.960	3.959
10	-597.750	-597.330	-597.120	5.953	5.951	5.951	5.952	0.001	0.019	595.300	595.100	595.100	595.167	0.115	0.019	0.410	0.373	0.338	0.374
100	-70.810	-70.796	-70.781	6.953	6.953	6.952	6.953	0.001	0.008	69.530	69.530	69.520	69.527	0.006	0.008	1.808	1.788	1.782	1.792
1000	-7.734	-7.735	-7.733	6.965	6.964	6.964	6.964	0.001	0.008	6.965	6.964	6.964	6.964	0.001	0.008	9.943	9.968	9.944	9.952

APÊNDICES – A IV

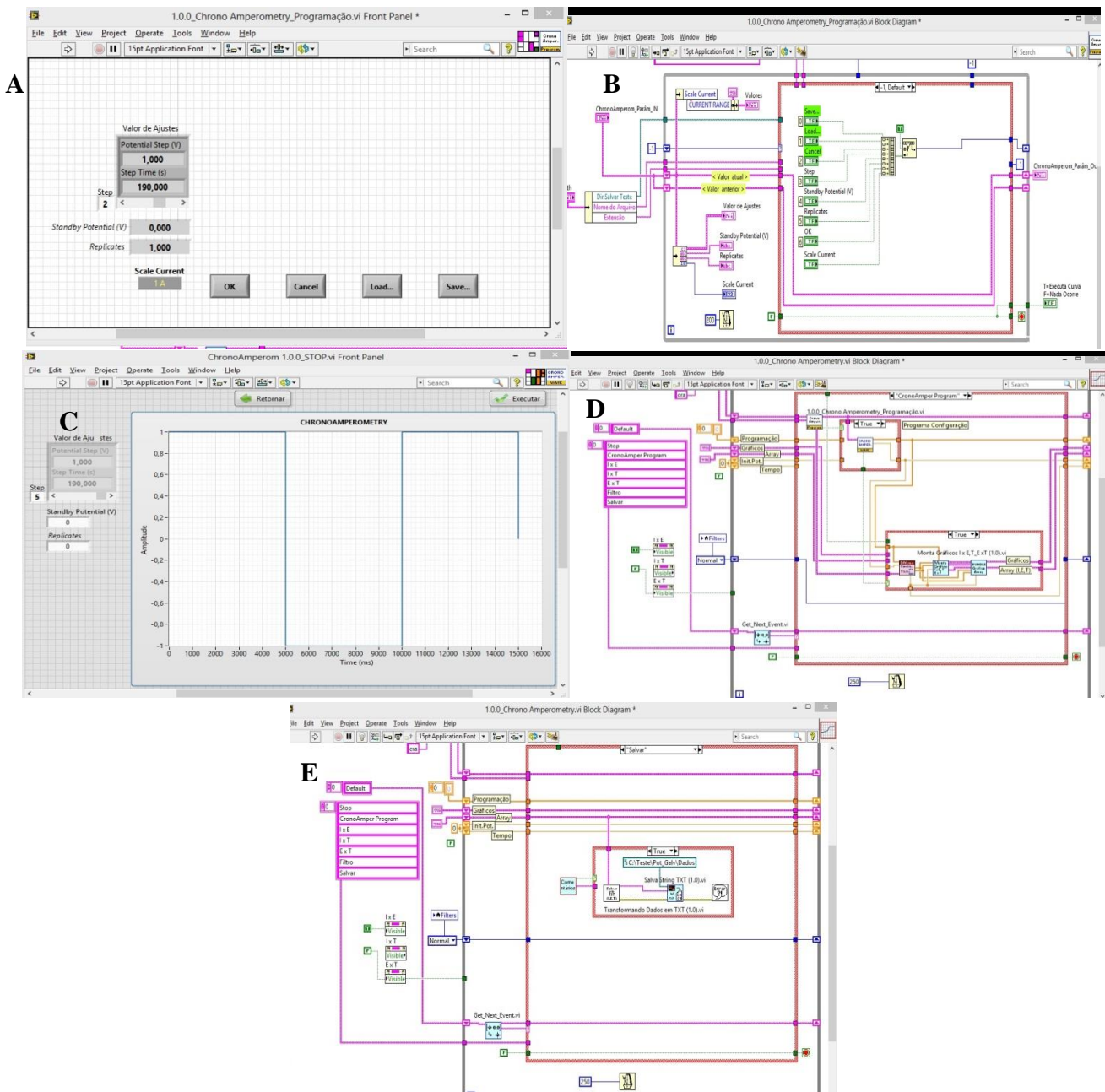


FIGURA A3. Tela de programação da técnica cronoamperométrica (A). Armazenamento dos dados em matrizes para a composição da rampa de potencial (B). Rampa de potencial (C). Aquisição de dados (D). Separação e armazenamento dos dados para geração dos gráficos de I vs. E , I vs. T e E vs T , com dados *string* em códigos ASCII, armazenados em formato txt (E).

APÊNDICES – A IV

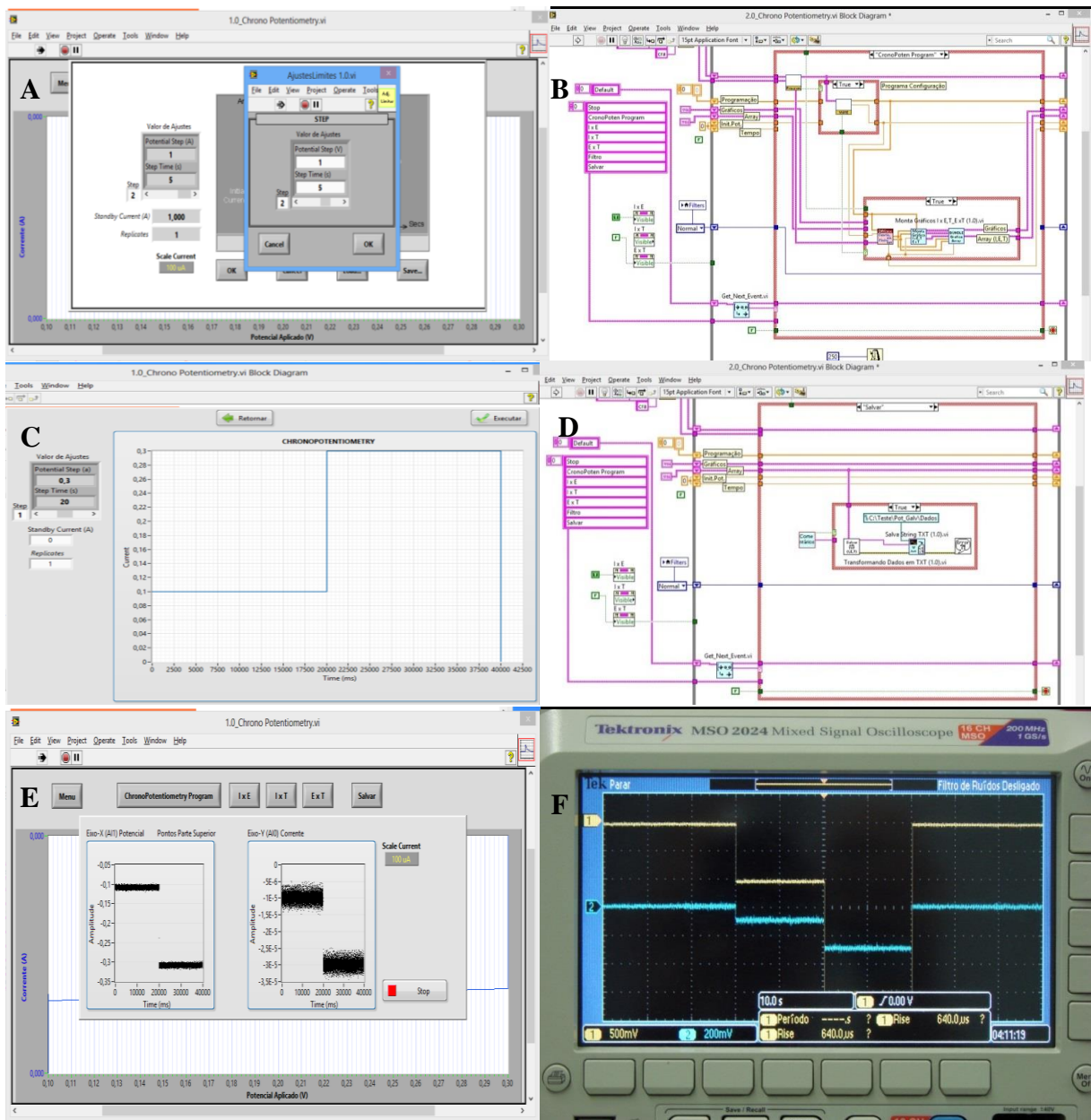


FIGURA A4. Tela de programação da técnica cronopotenciométrica (A). Armazenamento dos dados em matrizes para a composição da rampa de corrente (B). Rampa de corrente (C). Separação e armazenamento dos dados para geração dos gráficos de I vs. E , I vs. T e E vs T , com dados *string* em códigos ASCII, armazenados em formato txt (D). Passos de corrente aplicadas e corrente medida no PG004 (E). O mesmo que no caso anterior, porém com leitura no osciloscópio (F).

APÊNDICES – A IV

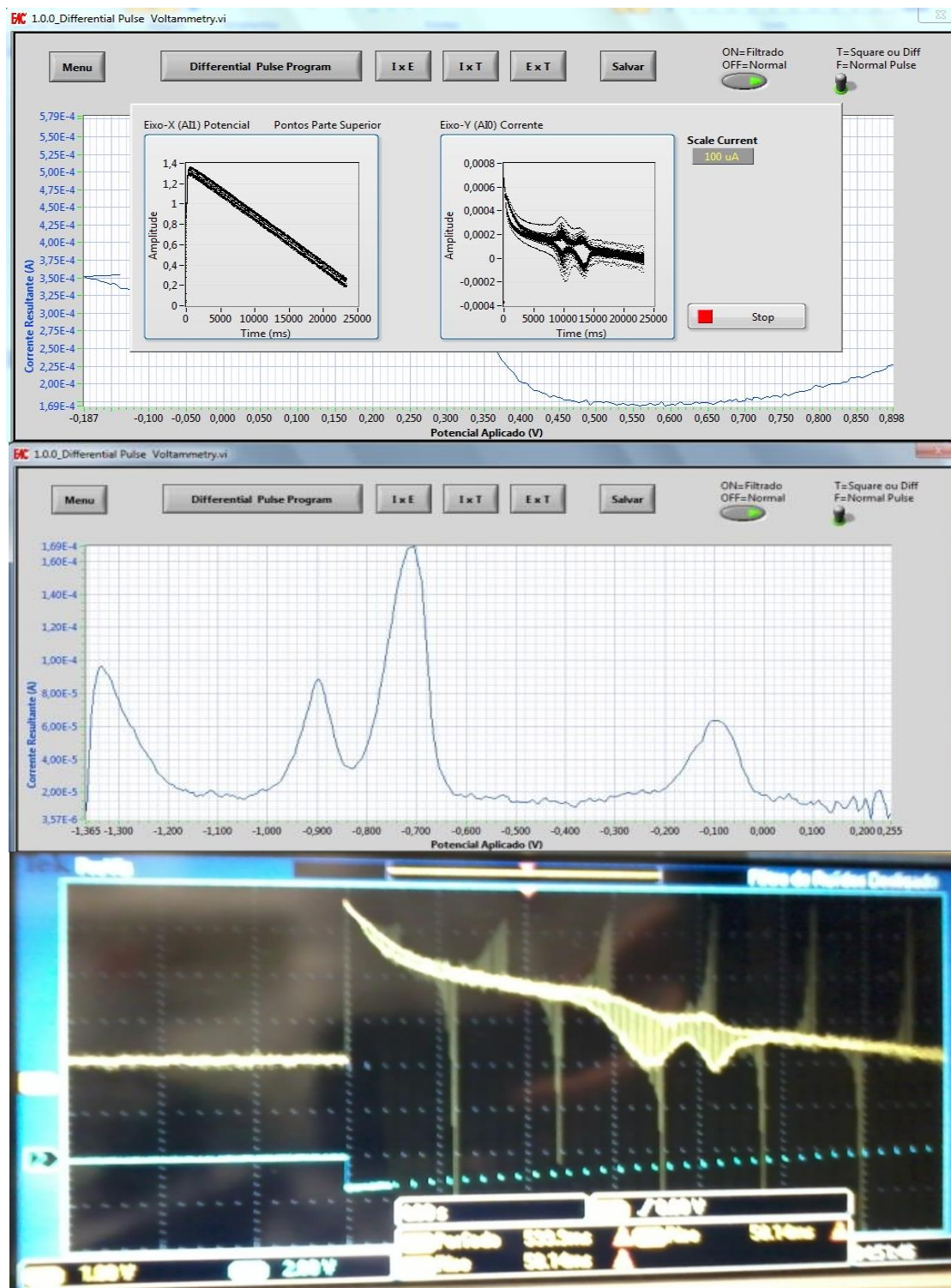


FIGURA A5. Curvas de DPASV com determinação simultânea de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} , empregando o PG004 e SPE-BDD desenvolvidos e simultânea leitura no osciloscópio.

APÊNDICES – A IV



FIGURA A6. Curvas cronoamperométricas para redução de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} .

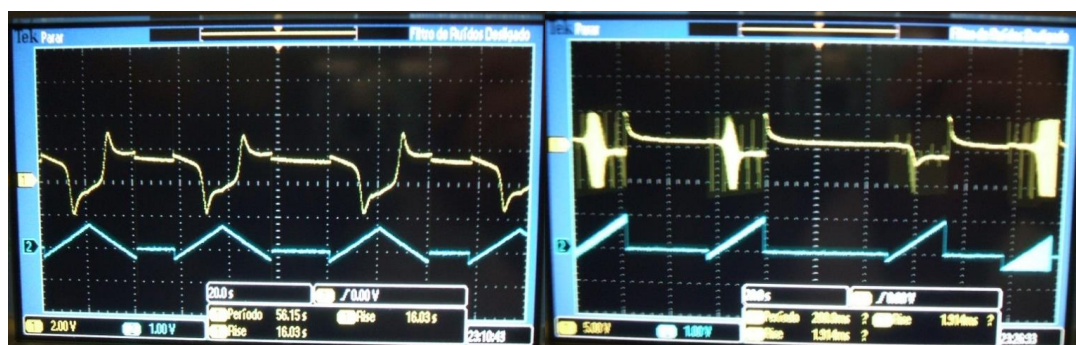


FIGURA A7. Curvas de voltametria cíclica para $n = 4$. Curvas voltamétricas de onda quadrada, pulso diferencial, voltametria linear e pulso normal obtidas com o PG004 e SPE-BDD registrado sequencial no osciloscópio para uma solução de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hexacianoferrato (III) de potássio em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

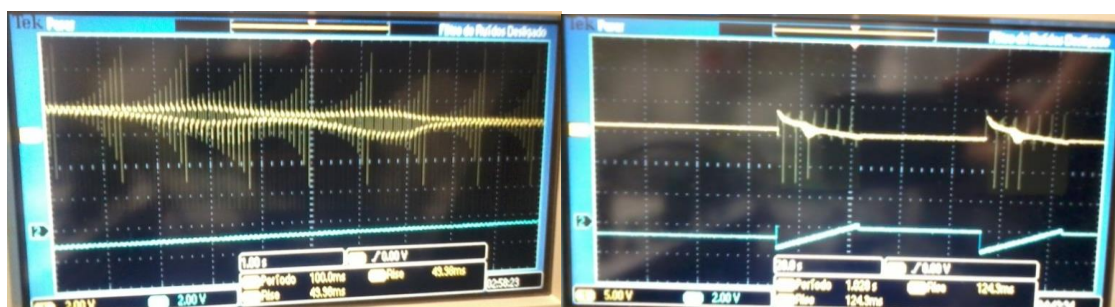


FIGURA A8. Curvas de voltametria de onda quadrada para a determinação simultânea de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} . Duas medições sequenciais de pulso diferencial utilizando o PG004 e SPE-BDD.

APÊNDICES – A V

The image shows a screenshot of a mobile device screen. At the top, there is a status bar with 'TIM Communicator' and '2G (EDGE)'. Below that, a navigation bar contains 'Conexão', 'SMS', 'Contato', 'Recarga', 'TIM Wi-Fi', and 'Configurações'. A red button labeled 'DESCONECTAR' and the text 'Você está Conectado!' are visible. The main content area features a large blue advertisement for 'TIMTIM POR TIMTIM' with the text 'SIGA O @TIMTIMporTIMTIM NO TWITTER E FIQUE POR DENTRO DO NOSSO MUNDO!' and the TIM logo. A network information popup is open on the right, showing details for 'Rede Móvel TIM', including 'Tráfego Total' (592.5 KB sent, 1.9 MB received), 'Velocidade Atual' (6.9 Kbps sent, 32.1 Kbps received), and other technical specifications. Below the advertisement, there are social media icons and a 'Powered by' logo. The bottom part of the screen shows a Gmail interface with a search bar, a notification 'Sua mensagem foi enviada.', and an email from 'Vagner Bezerra' with an attachment 'SWV_sinal tratado.jpg'.

FIGURA A9. Aplicação do *modem* 3G empregando *chip* de empresa de telefonia móvel para transmissão de dados via *internet* para um endereço de *email* cadastrado.

APÊNDICES – A V



(1) 21°59.1655'S; 47°52.9343'W; (2) 21°59.1203'S; 47°52.9038'W; (3) 21°59.1763'S; 47°52.8790'W



FIGURA A10. Algumas fotografias referentes às pesquisas e/ou análises em campo utilizando todos os aparatos, instrumentos e procedimentos desenvolvidos nesta tese. Nas maletas conduzidas pelos analistas encontram-se o módulo do PG004 e do sistema em fluxo.

APÊNDICES – A VI

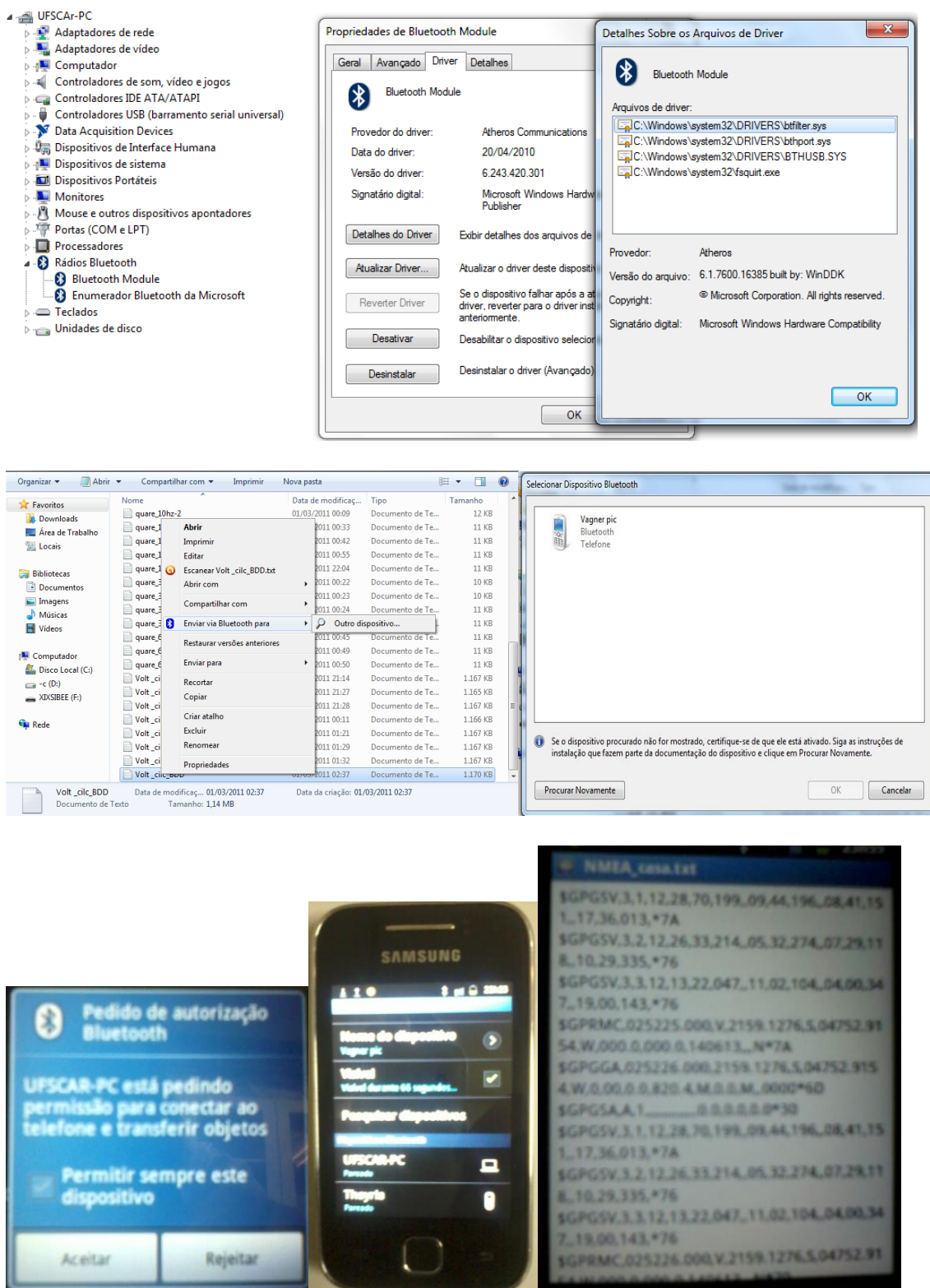


FIGURA A11. Transmissões de dados empregando Bluetooth[®]. Primeiramente instalou-se o *hardware* e o *driver* na CPU do PG004. Depois, selecionou-se o arquivo, e procurou-se o dispositivo para comunicação. Após envio de uma mensagem de confirmação, com posterior aceitação do dispositivo (*smartphone*), iniciou-se a transmissão. Dados obtidos do receptor de GPS do PG004 em protocolo NMEA[®] foram transmitidos e recebidos a contento.