

Carlos Manuel de Melo Pereira
Licenciado em Química (U.P.)

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES VOLTAMÉTRICOS COM BASE EM
MICROINTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO SUPORTADAS EM
MEMBRANAS

CARACTERIZAÇÃO DOS SENSORES
OPTIMIZAÇÃO DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

Dissertação para Doutoramento em Química na
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Departamento de Química
Faculdade de Ciências do Porto

Porto
1997

Carlos Manuel de Melo Pereira
Licenciado em Química (U.P.)

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES VOLTAMÉTRICOS COM BASE EM
MICROINTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO SUPORTADAS EM
MEMBRANAS

CARACTERIZAÇÃO DOS SENSORES
OPTIMIZAÇÃO DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

Dissertação para Doutoramento em Química na
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Departamento de Química
Faculdade de Ciências do Porto

Porto
1997

À Amélia
À Vivi e ao Rui

Aos meus Pais

Resumo

O objectivo principal deste trabalho foi o mostrar a aplicabilidade de conjuntos de microinterfaces líquido-líquido como sensores amperométricos na determinação de espécies iónicas.

Como primeiro passo do trabalho realizado para atingir esse objectivo descreve-se o processo utilizado na preparação de microorifícios ou conjuntos de microorifícios, indicando-se os parâmetros de operação do laser, de radiação ultravioleta, para a obtenção de orifícios com as dimensões pretendidas, em face das características dos filmes de poliéster utilizados.

Procedeu-se à caracterização dos conjuntos de microinterfaces utilizando técnicas voltamétricas e a espectroscopia de impedância electroquímica. Utilizando-se como modelo a transferência do anião perclorato, concluiu-se que as microinterfaces se comportam como microelctrodos quando a razão entre o diâmetro do microorifício e a distância entre dois microorifícios consecutivos é igual ou superior a 10.

As experiências realizadas usando a espectroscopia de impedância electroquímica permitiram confirmar que os conjuntos de microinterfaces têm um comportamento idêntico ao dos microelctrodos.

Analisaram-se as variáveis distância entre microorifícios, tempo de medição e forma da perturbação de modo a optimizar as condições de máxima sensibilidade analítica das técnicas voltamétricas utilizadas neste trabalho (voltametria normal de impulsos, diferencial de impulsos e de onda quadrada).

Concluiu-se o trabalho, estudando o efeito de eventuais interferências na determinação do anião perclorato, utilizando a voltametria de onda quadrada e em conjuntos de 100 microinterfaces com um afastamento de 140 μm .

Abstract

The objective of this work was to assess the use of arrays of micro liquid-liquid interfaces as amperometric sensors for ionic species.

The optimization of the experimental conditions for preparation of microholes and arrays of microholes interfaces and the UV-laser set-up are described.

The characterization of the arrays of microinterfaces was carried out using voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy techniques. Using the perchlorate anion as a ion transfer model it was possible to demonstrate that the ratio of microhole diameter to distance between two consecutive microholes for independent behaviour must be higher than 10.

Optimization parameters were assessed for the following techniques: normal pulse, differential pulse and square wave voltammetry. The conclusion was that square wave voltammetry is the best technique for performing amperometric determination of ions using sensors based on ITIES.

Using square wave voltammetry interferences on the amperometric determination of perchlorate ion were assessed and characterized with a procedure similar to potentiometry.

Résumé

L'objectif principal de ce travail a été de démontrer l'utilisation d'ensembles de microinterfaces liquide-liquide comme senseurs amperométriques pour la détermination analytique d'ions.

Les conditions expérimentales pour la préparation de microtrous et réseaux de microtrous dans les films de polyester, en utilisant un laser UV, ont été établies.

La caractérisation des ensembles de microinterfaces a été faite avec usage de techniques voltamétriques et de spectroscopie d'impédance électrochimique. L'anion perchlorate a permis de vérifier que les réseaux de microinterfaces peuvent se comporter comme microélectrodes si le quotient entre le diamètre du microtrou et la distance entre deux microtrous consécutifs est supérieur à 10.

Les mesures de spectroscopie d'impédances électrochimique ont permis de faire la confirmation du comportement des réseaux de microinterfaces comme microélectrodes.

L'analyse de variables, comme la distance entre les microtrous, le temps de mesure et la forme de la perturbation du potentiel, a été faite pour l'optimisation des conditions expérimentales afin d'obtenir la sensibilité maximale des techniques voltamétriques (voltamétrie normale à impulsion, différentielle à impulsion et à onde carrée).

Pour conclure le travail, une étude d'éventuelles interférences de l'analyse de l'ion perchlorate a été réalisée en utilisant la voltamétrie d'onde carrée et des réseaux d'environ 2000 trous avec un écart de 140 μm .

Agradecimentos

Ao Prof. Doutor António Fernando Silva, meu orientador, agradeço todo o apoio e incentivo prestados durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Doutor Hubert Girault, pelas facilidades de trabalho que me foram concedidas e pela amizade que sempre me dispensou.

À João Sottomayor e ao Cosme Moura todo o apoio e solidariedade que sempre me manifestaram.

Ao Pierre-François pelo apoio, indispensável, que me prestou na preparação dos conjuntos de microorifícios.

Ao Brian e ao Shao pela sua amizade e pela forma como me apoiaram.

Aos colegas de laboratório pela amizade e camaradagem.

Aos camaradas da Teórica, pelas boas discussões e amizade.

À JNICT, a concessão de uma bolsa de estudo para doutoramento no País.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, a dispensa de serviço docente.

Índice

Resumo	i
Abstract	iii
Résumé	v
Agradecimentos	vii
Índice	ix
Lista de símbolos e abreviaturas	xiii
Prefácio	xvii

1	Introdução	1
1.1	Electroquímica nas interfaces líquido-líquido	3
1.2	A evolução dos modelos da interface líquido-líquido	6
1.3	A polarização das ITIES	9
1.4	As aplicações analíticas	12
1.4.1	Microinterfaces	14
1.4.1.1	Micropipetas	15
1.4.1.2	Microorifícios	16
1.4.2	Imobilização das interfaces líquido-líquido	17
1.4.3	Interfaces estabilizadas por membranas	19
1.5	Solventes	21
1.6	Electrólitos	23
2	Descrição das condições experimentais	27
2.1	Solventes e Electrólitos	27
2.1.1	Preparação dos electrólitos de suporte da fase orgânica	28
2.2	Células	29
2.2.1	Gelificação da interface de referência	31
2.2.2	Montagem da célula	32
2.2.3	Eléctrodos	33
2.2.4	Montagem das membranas	34
2.2.5	Construção dos suportes da fase aquosa	34
2.3	Instrumentação	37
2.3.1	Potencióstato de quatro eléctrodos	37
2.3.2	Medição da corrente em sistemas com dois eléctrodos	40
2.3.3	Medições da impedância de sistemas electroquímicos	41
2.3.4	Sistema de aquisição de dados	42

2.3.4.1	Programa de controlo da placa de aquisição de dados	44
3	Preparação de conjuntos de microorifícios	47
3.1	Escolha do material para a preparação das membranas	48
3.2	Laser EXCIPLEX	49
3.2.1	Constituição de um laser Excimer	53
3.2.2	Modo de operação de um Laser Excimer	54
3.2.3	Montagem experimental	55
3.2.4	Perfuração das membranas	57
3.2.5	Condições de operação do laser	58
3.3	Conclusões	61
4	Conjuntos de microinterfaces	63
4.1	Camadas de difusão em conjuntos de microeléctrodos	64
4.2	Disposição dos microeléctrodos num conjunto.	69
4.3	Sensibilidade analítica dos conjuntos de microeléctrodos	71
4.4	Resultados Experimentais	72
4.4.1	Conjuntos de duas microinterfaces líquido-líquido	72
4.4.2	Conjuntos de cem microinterfaces líquido-líquido	76
4.4.3	Voltametria de onda quadrada	78
4.5	Conclusões	80
5	Impedância electroquímica	83
5.1	A impedância	83
5.1.1	A impedância das interfaces líquido-líquido	92
5.1.2	Análise dos resultados experimentais	92
5.1.3	Impedância em sistemas com difusão não-linear	93
5.1.4	Tratamento dos dados resultantes das medições de impedância em sistemas complexos	96
5.2	Resultados Experimentais	97
5.2.1	Determinação da capacidade interfacial de uma macrointerface	97
5.2.2	Efeito da distância entre o conjunto de microinterfaces e o eléctrodo de referência da fase orgânica	98
5.2.3	Efeito do potencial sobre a impedância dos conjuntos de microinterfaces	101
5.3	Conclusões	108
6	Voltametria cíclica	109
6.1	Efeito da velocidade de varrimento sobre a resposta voltamétrica de conjuntos de microeléctrodos	114
6.2	A voltametria cíclica como técnica analítica	116
7	Voltametria normal de impulsos	119
7.1	Parâmetros experimentais da voltametria normal de impulsos	123
7.1.1	Estimativa do erro entre medições	123
7.1.2	Escolha do potencial inicial	126
7.1.3	Subtracção da linha de base	128
7.1.4	1ª derivada do voltamograma normal de impulsos	129

7.1.5	Velocidade de varrimento	131
7.1.6	Tempo entre impulsos	133
7.1.7	Tempo de duração dos impulsos	134
7.1.8	Efeito do sentido do varrimento	136
7.1.9	Função de calibração	138
7.1.10	Limites de detecção	139
7.2	Conclusões	141
8	Voltametria diferencial de impulsos	143
8.1	Parâmetros experimentais da voltametria diferencial de impulsos	151
8.1.1	Subtração da linha de base	152
8.1.2	Efeito da subtração da linha de base sobre o resultado analítico	154
8.1.3	Estudo do efeito do tempo de estabilização	155
8.1.4	Efeito do sentido do varrimento de potencial	158
8.1.5	Estudo da variação dos limites de potencial	161
8.1.5.1	Variação do potencial menos positivo (varrimento no sentido crescente dos potenciais)	161
8.1.5.2	Variação do potencial mais positivo (varrimento no sentido decrescente de potenciais)	162
8.1.6	Efeito da amplitude dos impulsos de potencial	163
8.1.7	Efeito da velocidade de varrimento	167
8.1.8	Efeito do tempo de duração do impulso	169
8.1.9	Efeito do tempo entre impulsos	176
8.1.10	Efeito da amplitude dos saltos de potencial	177
8.2	Função de calibração	179
8.3	Conclusões	182
9	Voltametria de onda quadrada	185
9.1	Teoria da voltametria de onda quadrada	187
9.1.1	O comportamento dos microelctrodos na voltametria de onda quadrada	190
9.1.2	Largura do pico a meia altura	193
9.1.3	A voltametria de onda quadrada como técnica de diagnóstico da reversibilidade do processo de transferência iónico	195
9.2	Parâmetros experimentais da voltametria de onda quadrada	197
9.2.1	Subtração da linha de base	201
9.2.2	Efeito da amplitude dos saltos de potencial	202
9.2.3	Efeito da amplitude dos impulsos da onda quadrada	206
9.2.4	Efeito da frequência da onda quadrada	209
9.2.5	Macrointerfaces líquido-líquido	212
9.3	Função de calibração	220
9.4	Conclusões	225
10	Estudo de interferências	227
10.1	Efeito do volume da fase aquosa	228

10.2	Efeito da concentração dos electrólitos de suporte	228
10.3	Natureza do electrólito da fase orgânica	229
10.4	Efeito de aniões presentes na fase aquosa	230
10.5	Conclusões	237
11	Considerações finais	237
	Apêndices	241
	Bibliografia	255

Lista de símbolos e abreviaturas

A	área (m ²)
$a_i(\alpha)$	actividade da espécie i na fase α
Acol ⁺	catião acetilcolínio((CH ₃) ₃ N ⁺ CH ₂ CH ₂ OOCCH ₃)
BTPA ⁺	catião bis(trifenil)fosforanilideno de amónio
Cv ⁺	catião cristal violeta
c	concentração
c_i	concentração da espécie i
C_i	capacidade interfacial (F)
C_d	capacidade da dupla camada
D	coeficiente de difusão (m ² s ⁻¹)
DdS ⁻	anião dodecilsulfato
ΔE	amplitude do impulso
ΔE_s	salto de potencial
ΔE_{oq}	amplitude do impulso da onda quadrada
F	constante de Faraday - 96484,6 Cmol ⁻¹
I	intensidade de corrente (A)
I_1	intensidade de corrente limitada por difusão

I_p	intensidade de corrente de pico
ΔI_p	intensidade de corrente de pico medida em métodos diferenciais
I_t	intensidade de corrente total
k_{ij}^{amp}	coeficiente de selectividade amperométrico da espécie j relativamente à espécie i .
n	número de elementos de um conjunto de microelétrodo
pic^-	anião picrato
R	constante dos gases perfeitos - $8,31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
S	Sensibilidade da resposta analítica
s_b	desvio padrão da linha de base (branco)
T	temperatura; K
TBA^+	catião tetrabutílamónio
TBP^+	catião tetrabutílfosfónio
TEA^+	catião tetraetilamónio
$THxA^+$	catião tetrahexílamónio
$TiPeA^+$	catião tetraisopentílamónio
TMA^+	catião tetrametilamónio
$TPAs^+$	catião tetrafenilarsónio
$TPrA^+$	catião tetrapropílamónio
$TPeA^+$	catião tetrapentílamónio
TPB^-	anião tetrafenilborato
$t_{imp.}$	tempo de impulso
$t_{e.imp.}$	tempo entre impulsos
t_m	tempo de medição
$t_{repouso}$	tempo de repouso, tempo de estabilização
$t_{e.imp.}$	tempo entre impulsos
$v.v.; v$	velocidade de varrimento (Vs^{-1})
z	carga do ião
$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi$	potencial de transferência da espécie i da fase α para a fase β

$\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha \rightarrow \beta}$	função de Gibbs padrão da transferência da espécie i da fase α para a fase β
α, β	fases α, β
φ^α	potencial de Galvani da fase α
ω	frequência angular ($2\pi f$)

Prefácio

Os processos de transferência iónica através de interfaces entre duas soluções de electrólitos imiscíveis tiveram nas últimas décadas um desenvolvimento considerável, tanto do ponto de vista teórico com a introdução de novos modelos na tentativa de interpretar os resultados experimentais, como do ponto de vista prático com a introdução de novas técnicas que permitir uma abordagem diferente dos problemas de um sistema complexo como o das interfaces líquido-líquido.

Devido às suas características as de interfaces entre duas soluções de electrólitos imiscíveis podem ser usadas para o estudo da transferência de espécies electricamente carregadas através da interface entre os dois líquidos. Este facto permite considerar estes sistemas como base para o desenvolvimento de sensores amperométricos para a determinação de iões, particularmente aqueles electroquimicamente inertes, ou de espécies que formem complexos carregados.

Estas possíveis aplicações analíticas dos sistemas líquido-líquido tem sido mencionadas desde o início da década de 80, porém, não houve até ao presente, uma tentativa de

sistematizar os efeitos das características das interfaces entre dois líquidos imiscíveis sobre a resposta analítica de tais sistemas, nem um estudo que permita escolher a técnica mais adequada à determinação amperométrica de iões e os parâmetros experimentais dessa técnica que melhor se adequam às características de sistemas líquido-líquido.

Foi com o objectivo de tentar encontrar respostas para estas questões que se deu início a este trabalho.

Todos os capítulos são iniciados com um breve resumo de conhecimentos, considerado necessário para a melhor elaboração e compreensão dos resultados que seguem.

Numa primeira parte descrevem-se resumidamente os principais desenvolvimentos e as características mais relevantes das interfaces entre duas soluções de electrólitos imiscíveis, procurando seguir cronologicamente os desenvolvimentos. Faz-se ainda um resumo dos desenvolvimentos considerados mais importantes, para a utilização das interfaces líquido-líquido como sensores iónicos.

Os capítulos 2 e 3 abordam a montagem das células, os processos de medição, e o procedimento adoptado na preparação dos conjuntos de microorifícios a partir de filmes de poliéster, bem como as condições experimentais utilizadas na preparação desses conjuntos.

A escolha das espécies iónicas, utilizadas durante este trabalho como modelo para os estudos de transferência iónica visou caracterizar o comportamento de catiões e de aniões.

A escolha do anião perclorato deveu-se, essencialmente, ao facto de ser uma espécie para a qual não existem muitos métodos de análise. O catião acetilcolínio foi escolhido por ser uma espécie interveniente em processos bioquímicos, e o seu estudo prévio mostrou que o seu comportamento de transferência não trazia qualquer problema adicional.

Nos capítulos 4 e 5 caracterizaram-se os conjuntos de microorifícios, em particular estabeleceram-se as condições em que se verifica o comportamento independente de cada um deles.

Nos capítulos 6 a 9 procede-se a um estudo do comportamento dos conjuntos de microinterfaces quando se utilizam diferentes técnicas voltamétricas, com o objectivo de otimizar os parâmetros experimentais dessas técnicas para a determinação amperométrica de iões.

No capítulo 10 descreve-se o estudo de interferências realizado, que serve para avaliar o comportamento analítico destes procedimento na presença de outros iões em solução, comparando-o com o comportamento de um eléctrodo selectivo a anião perclorato.

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES VOLTAMÉTRICOS COM BASE EM
MICROINTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO SUPORTADAS EM
MEMBRANAS

CARACTERIZAÇÃO DOS SENSORES
OPTIMIZAÇÃO DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

1

Introdução

A extracção por solventes é usada pelos químicos orgânicos há pelo menos duzentos anos ¹ para a separação e purificação dos produtos das sínteses. A primeira utilização, desta técnica, para fins analíticos é atribuída por vários autores ¹⁻³ às observações de Peligot ⁴ referentes à extracção do acetato de uranilo pelo éter. Apesar de haver algumas observações ou utilizações dispersas e sem continuidade ⁵⁻⁷ a extracção líquido-líquido, para fins analíticos, só começou a ter relevo com a necessidade de materiais de elevada pureza para os reactores nucleares ³.

Apesar da importância da extracção líquido-líquido num grande número de determinações analíticas, este procedimento é apenas uma parte do método analítico, desempenhando basicamente duas funções:

- separação selectiva, capaz de manusear macro ou micro quantidades da substância a determinar;
- pré-concentração.

No final da década de 70, a introdução por Samec *et al.* ⁸ do potencióstato de quatro eléctrodos tornou possível um controlo do potencial através da interface entre

duas soluções de electrólitos imiscíveis (ITIES* ou interfaces líquido-líquido), abrindo desta forma o caminho para a utilização das interfaces líquido-líquido como sensores amperométricos.

As possíveis aplicações das ITIES são numerosas, sendo importante realçar o papel que podem desempenhar nas seguintes áreas:

- eléctrodos selectivos de iões;
- construção de sensores amperométricos;
- construção de sistemas de electrodiálise;
- determinação de energias de solvatação;
- determinação de constantes de estabilidade de complexos hidrofóbicos;
- estudo dos mecanismos de transferência iónica assistida por ligandos;
- extracção electroassistida;
- estudo dos processos de catálise por transferência de fase;
- síntese de metais coloidais;
- estudo dos fenómenos de electroadsorção;
- transferência iónica através de membranas;
- estudo de reacções enzimáticas;
- determinação de coeficientes de partição de fármacos;
- implementação de sistemas de administração controlada de fármacos.

As interfaces líquido-líquido podem ser utilizadas para a construção de sensores amperométricos ou potenciométricos, todavia os primeiros oferecem um conjunto de vantagens relativamente aos segundos que os torna mais versáteis. Assim temos como principais vantagens dos métodos amperométricos, relativamente aos potenciométricos:

- relação linear entre a propriedade medida (I) e a concentração;
- possibilidade de determinação simultânea de várias espécies, sem recurso a sistemas de cálculo complexos, desde que as espécies tenham um potencial de transferência suficientemente afastado;
- possibilidade de se obter uma maior sensibilidade.

* ITIES (Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions) é a sigla que internacionalmente é reconhecida para designar os sistemas estudados, razão pela qual ela será usada no decorrer deste trabalho.

1.1 Electroquímica nas interfaces líquido-líquido

Os estudos electroquímicos utilizando interfaces líquido-líquido remontam ao trabalho de Nernst e Riesenfeld ⁹, seguido por trabalhos de Riesenfeld ^{10, 11} em 1902. No primeiro destes trabalhos Nernst e Riesenfeld estabeleceram as equações que permitem resolver o problema do transporte de iões através de uma interface líquido-líquido (água e fenol), na ausência de electrólito de suporte e em condições de intensidade de corrente constante.

Estes autores observaram que fazendo passar uma intensidade de corrente (de 1 a 3 mA) entre os eléctrodos da célula esquematizada na figura 1.1, a intensidade da coloração de uma solução aquosa de triiodeto de potássio diminuía, aumentando a intensidade da cor na solução orgânica. Invertendo o sentido da corrente o processo de transporte ocorria em sentido inverso.

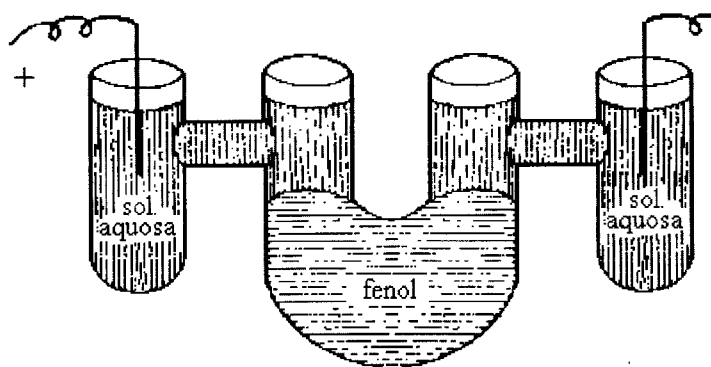


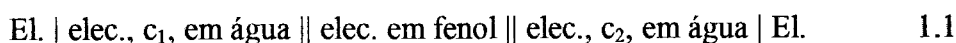
Figura 1.1

Representação esquemática da célula usada por Nernst e Riesenfeld.

Figura retirada da referência [9].

Com base nas equações de transporte, deduzidas por Nernst e Riesenfeld ⁹, Riesenfeld ¹⁰ calculou os números de transporte do iodeto, brometo e cloreto de potássio e o do cloreto de lítio em fenol.

Outro processo usado na determinação dos números de transporte foi a medição de diferenças de potencial ¹¹ através da interface entre água e o fenol, usando a seguinte célula electroquímica:



onde El. representam eléctrodos reversíveis a um dos iões do electrólito (Riesenfeld utilizou eléctrodos de mercúrio|halogeneto de dimercúrio) e c_1 , c_2 as concentrações do electrólito (elect.) nas duas fases aquosas.

Os trabalhos que se seguiram, utilizaram um procedimento idêntico ao desenvolvido nos trabalhos de Riesenfeld ¹¹ para estudar as diferenças de potencial das interfaces líquido-líquido na presença de vários electrólitos ¹²⁻¹⁶.

Em 1956 Dupeyrat e Guastalla ¹⁷ estudaram as variações de potencial produzidas quando se passa uma intensidade de corrente constante através de uma interface entre água e nitrobenzeno. Nesse mesmo ano Guastalla ¹⁸ realizou os primeiros estudos sobre a variação da tensão interfacial das interfaces líquido-líquido sob o efeito de uma diferença de potencial. Os fenómenos observados por Guastalla passaram a ser designados por electroadsorção, ou seja a adsorção interfacial de espécies iónicas pelo efeito de um campo eléctrico. Blank ¹⁹ também estudou o efeito da passagem de uma corrente eléctrica através das interfaces água-nitrobenzeno na presença de sais tensioactivos (brometo de cetiltrimetilamónio), particularmente quando a este é adicionado um electrólito inerte (KCl). Para explicar os fenómenos ocorridos, Blank ¹⁹ propõe a formação de micelas e a associação de iões na interface.

Os primeiros estudos realizados em ITIES, por Gavach e Guastalla, fizeram uso de métodos galvanostáticos, com a medição da variação da diferença de potencial no tempo (cronopotenciometria). Os trabalhos ²⁰ visavam o estudo da partição de brometos de tetraalquilamónio (tetraetil, tetrapropil e tetrabutilamónio) entre água e nitrobenzeno. Os resultados destes investigadores ^{21, 22} mostraram a existência de adsorção específica destes sais na interface, particularmente para os grupos alquila de maiores dimensões. Gavach *et al.* ²¹ propuseram que a formação de pares iónicos interfaciais é a causa da adsorção específica observada.

Uma primeira tentativa para determinar curvas de polarização das interfaces líquido-líquido foi efectuada por Gavach *et al.* ²³ em 1968. Em 1969 Guastalla ^{24, 25} mediu a intensidade de corrente que passa através de uma interface entre duas soluções imiscíveis de electrólitos quando se perturba o sistema com uma onda triangular de potencial. Na figura 1.2 encontra-se representado um voltamograma cíclico obtido por Guastalla. Como Guastalla trabalhou sem controlo potencioestático as curvas potencial-corrente por ele obtidas encontravam-se muito distorcidas, mas o grande mérito deste trabalho foi a utilização, pela primeira vez, de electrólitos hidrofílicos na fase aquosa (KCl) e hidrofóbicos na fase orgânica (picrato de tetradeciltrimetilamónio).

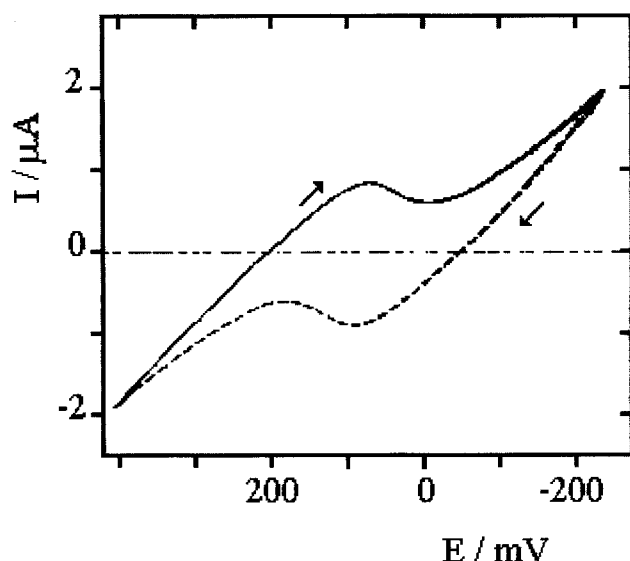


Figura 1.2

Voltamograma cíclico obtido por Guastalla para a interface entre uma solução aquosa de KCl 10 mM e uma solução 3 mM de picrato de tetradeciltrimetilamónio em nitrobenzeno. Figura retirada da referência [24].

O aspecto do voltamograma da figura 1.2 é condicionado por dois factores, a inexistência de compensação de queda óhmica e a utilização de um sal na fase orgânica com uma solubilidade em fase aquosa que não pode ser desprezada.

Com a década de 70 surgiu um renovado interesse no estudo electroquímico das interfaces entre duas soluções de electrólitos imiscíveis, com os trabalhos do grupo de Montpellier, liderado por Gavach^{20-22, 26-33} e pelos grupos checoslovacos de Koryta e colaboradores³⁴⁻³⁶ e de Samec^{8, 37-42}.

Os resultados obtidos pelo grupo de Gavach são de particular importância porque as curvas electrocapilares dos sistemas estudados²² correspondem às obtidas por integração das cargas, calculadas a partir da teoria de Gouy-Chapman. Os resultados do grupo de Gavach foram confirmados por Boguslavsky *et al.*^{43, 44} e Reid *et al.*⁴⁵.

Os grupos checos introduziram o eléctrodo gotejante de electrólito³⁴ e dirigiram os seus trabalhos no sentido de conseguir as condições que permitissem polarizar as ITIES e desta forma estudar os processos de transferência iónica³⁷ e electrónica através dessas interfaces⁴¹, tendo também procurado electrólitos de suporte com o objectivo de alargar o intervalo de polarização das interfaces³⁵. Desde então ocorreram progressos significativos, especialmente na última década em que mais de três centenas de artigos foram publicados, vários dos quais de revisão⁴⁶⁻⁵⁰.

Os passos mais marcantes no desenvolvimento do estudo das ITIES foram, talvez, a introdução:

- do eléctrodo gotejante de electrólito ^{34, 37}, que permitiu realizar experiências polarográficas com ITIES;
- do potencióstato de quatro eléctrodos ⁸;
- do estudo de transferência electrónica através das ITIES ³⁸⁻⁴⁰;
- do estudo da transferência de iões assistida por espécies complexantes ⁵¹;
- do estudo de transferência de carga fotoinduzida ⁵²⁻⁵⁸;
- de microinterfaces ⁵⁹⁻⁶⁵;
- da gelificação de uma das fases ⁶⁶⁻⁷³;
- de membranas para separar as duas fases ⁷⁴⁻⁷⁸;
- de sistemas em fluxo baseados nas ITIES ^{69, 70, 73, 75};
- de trabalhos de simulação ⁷⁹⁻⁸⁵;
- de novas técnicas como Geração de Segundos Harmónicos (SHG - “Second Harmonic Generation”) ⁸⁶⁻⁹¹, reflexão total infravermelho ⁹², reflectividade de neutrões ⁹³, microscopia electrónica de varrimento (SEM) ⁹⁴⁻⁹⁶, microscopia RAMAN ⁹⁷, reflexão de raios X ⁹⁸, fotofluorvoltametria ⁹⁹⁻¹⁰¹ e a fotoabsortovoltametria ^{102, 103}.

1.2 A evolução dos modelos da interface líquido-líquido

A compreensão dos resultados experimentais está normalmente ligada aos modelos existentes para descrever a estrutura dos sistemas em estudo. Apesar das ITIES serem estudadas há quase um século, a sua estrutura ainda está envolta em alguma controvérsia.

O primeiro modelo teórico conhecido para as interfaces líquido-líquido foi elaborado por Verwey e Nielsen no final dos anos 30 ^{104, 105}. De acordo com este modelo a diferença de potencial interfacial através das ITIES pode ser dividida num potencial superficial, devido à presença de dipolos orientados na interface, e um potencial de dupla camada relacionado com a presença de cargas iónicas (especialmente distribuídas). Este modelo consiste numa adaptação da teoria da dupla camada de Gouy-Chapman ^{106, 107} às ITIES, ou seja, a introdução de duas camadas difusas lado a lado para representar a existência de duas soluções de electrólitos (figura 1.3).

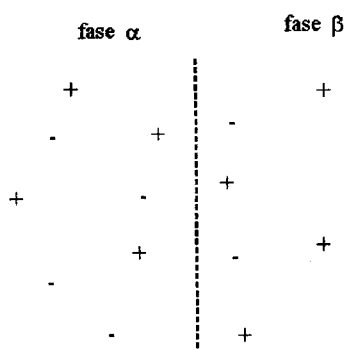


Figura 1.3

Representação esquemática do modelo de Verwey-Niessen.

Mais tarde Gavach *et al.*²¹ modificaram esse modelo introduzindo o conceito de camada compacta (“compact layer”) para as ITIES. Esta camada compacta consiste em dipolos moleculares orientados (moléculas dos solventes) separando as duas camadas difusas. Este modelo é normalmente conhecido como Verwey-Niessen Modificado (MVN) e foi baseado nas modificações introduzidas por Stern¹⁰⁸ no modelo de Gouy-Chapman (figura 1.4).

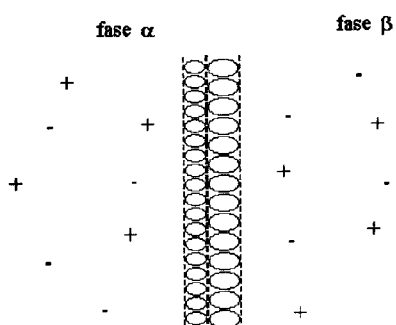


Figura 1.4

Representação esquemática do modelo modificado de Verwey-Niessen.

Mais tarde Schiffrin e Girault^{109, 110} usando uma técnica de vídeo¹¹⁰, para a medição da tensão interfacial entre solventes orgânicos e soluções aquosas de electrólitos, concluíram que os iões penetram na região interfacial, levando-os a considerar a existência de uma camada mista de solventes resultante de uma interpenetração das duas soluções.

Uma das grandes dúvidas neste momento consiste em saber se existe ou não adsorção específica nas ITIES. Com base num conjunto de trabalhos realizados por Kakiuchi e Senda¹¹¹⁻¹¹³ e por Samec *et al.*¹¹⁴⁻¹¹⁷, estes autores concluíram que não existe qualquer evidência da presença de pares iónicos adsorvidos na interface. Pelo contrário, os trabalhos publicados por Girault e Schiffrin¹¹⁸, Koczorowski *et al.*^{119, 120} e mais recentemente por Cheng *et al.*¹²¹ e Silva *et al.*¹²² usam a formação de pares iónicos interfaciais para explicar os resultados experimentais.

O conceito de camada interna como uma camada compacta de moléculas de solvente orientadas parece não ser verosímil. Os trabalhos de Henderson *et al.*¹²³ apontam para o facto da camada interna ser tão espessa como a camada difusa. Estes autores concluem que os resultados da teoria de GC apresentam erros muito grandes quando fazem previsões para valores de carga elevados ou para concentrações elevadas, tornando-se esses erros mais significativos quando se estudam sistemas com iões de valências mais elevadas ou quando se introduzem solventes orgânicos.

Os trabalhos de simulação das interfaces líquido-líquido permitem concluir que, na interface, podem formar-se capilares com comprimento até 8 Å⁸¹. Todavia o comprimento desses capilares está constantemente a ser alterado, resultando numa superfície bem definida, quando se calcula o valor médio do comprimento para tempos longos. Os resultados de Benjamin^{79, 124} parecem indicar que o processo limitante, para a velocidade da transferência iónica, é a mudança da camada de solvatação dos iões, uma vez que os resultados obtidos por este autor mostram que os iões (pelo menos os de menor dimensão) tendem a manter a esfera de solvatação intacta, mesmo na interface. Outro resultado interessante é o que indica que, apesar de haver algumas camadas de (2-3) moléculas de solvente com os seus dipolos orientados, paralelos à interface, este não deve ser o processo responsável pela existência da barreira de energia à transferência através da interface. Os resultados da simulação da interface sob a influência de um campo eléctrico mostram que a forma da interface se modifica com a força do campo eléctrico aplicado⁸².

Um dos grandes problemas dos procedimentos utilizados nos cálculos teóricos efectuados para simular as ITIES é o afastamento das condições usadas, relativamente à realidade experimental, nomeadamente por:

- não ser ainda possível incluir iões nos cálculos;
- a dimensão do sistema (o número de partículas envolvidas nos cálculos) ser baixa;
- não ser permitida a miscibilidade dos dois solventes;
- a intensidade do campo eléctrico usada ser muito superior⁸² ao que vulgarmente se encontra nas experiências de ITIES.

Para tentar fugir a estes problemas Schmickler e colaboradores¹²⁵⁻¹²⁷ tentaram usar um modelo mais simples, baseado no modelo de uma “rede cristalina gasosa” (gas lattice)¹²⁸. Os cálculos efectuados¹²⁵ mostram que existe um efeito pronunciado das interacções entre os dois solventes na composição da interfase. Quando existe uma pequena interacção entre os dois solventes a interface é bem definida, sendo a sobreposição das duas fases inferior a 10 Å (valores da ordem de grandeza dos encontrados nas simulações das ITIES⁸²). Quando a interacção é maior, a interpenetração dos solventes pode ser muito maior, afectando desta forma as características dos sistemas¹²⁵. Este modelo foi utilizado para interpretar, com sucesso, resultados experimentais obtidos para diferentes solventes¹²⁶. A versatilidade do modelo permitiu ainda explicar o efeito da associação interfacial dos iões sobre as curvas de capacidade das ITIES¹²⁷.

Um outro modelo interessante, e que pode ser usado para explicar os resultados obtidos, consiste em considerar a interface como sendo elástica, o que permite em simultâneo uma pequena interacção entre os dois solventes e uma interpenetração dos iões devido à existência de rugas na interface¹²⁹.

1.3 A polarização das ITIES

Quando duas soluções imiscíveis de electrólitos são colocadas em contacto, tal como se verifica com as interfaces entre soluções aquosas e eléctrodos metálicos, podemos encontrar dois comportamentos electroquímicos distintos, elas podem comportar-se como interfaces não-polarizáveis ou como interfaces polarizáveis.

As interfaces não-polarizáveis podem surgir nas seguintes formas:



ou:



ou ainda:



Por definição nas interfaces não-polarizáveis ¹³⁰ uma pequena passagem de intensidade de corrente faz com que o sistema se afaste do seu potencial de equilíbrio. Em sistemas em que se controla a diferença de potencial através da interface, um pequeno afastamento da diferença de potencial do sistema, do seu valor de equilíbrio, tem como consequência a passagem de intensidade de corrente em grande extensão ¹³¹.

Como resultado dos equilíbrios de partição, estabelece-se uma diferença de potencial através da interface que pode ser calculada, nos casos em que apenas existe um ião comum às duas soluções (I^z), pela seguinte expressão ^{35, 49}:

$$\Delta_{\text{org}}^{\text{aq}} \varphi = \Delta_{\text{org}}^{\text{aq}} \varphi_{I^z} = \Delta_{\text{org}}^{\text{aq}} \varphi_{I^z}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\gamma_z^{\text{org}}}{\gamma_z^{\text{aq}}} \right) + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_{I^z}^{\text{org}}}{c_{I^z}^{\text{aq}}} \right) \quad 1.5$$

onde $\Delta_{\text{org}}^{\text{aq}} \varphi = \varphi^{\text{org}} - \varphi^{\text{aq}}$, φ^{org} e φ^{aq} são, respectivamente, os potenciais de Galvani da fase orgânica e da fase aquosa.

Quando apenas existe um sal, distribuído pelos dois solventes, a expressão para a diferença de potencial através da interface é ¹³²:

$$\Delta_{\text{org}}^{\text{aq}} \varphi = \frac{\Delta_{\text{org}}^{\text{aq}} \varphi_{R^+}^0 + \Delta_{\text{org}}^{\text{aq}} \varphi_{X^-}^0}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\gamma_+^{\text{aq}} \gamma_-^{\text{org}}}{\gamma_+^{\text{org}} \gamma_-^{\text{aq}}} \right) \quad 1.6$$

uma vez que, para um sistema em equilíbrio $\Delta_{\text{org}}^{\text{aq}} \varphi_{M^+} = \Delta_{\text{org}}^{\text{aq}} \varphi_{X^-}$.

Estes resultados mostram a possibilidade de utilização destes sistemas como eléctrodos selectivos ^{131, 133, 134}, ou ainda como eléctrodos de referência da fase orgânica em estudos de ITIES.

Quando as soluções aquosas e orgânicas são constituídas, respectivamente, pelos sais MX, muito hidrofílico, e RY muito hidrofóbico:



se os electrólitos não se distribuírem entre os dois solventes, apenas existindo na fase em que foram dissolvidos, a interface pode ser caracterizada como idealmente polarizável, sendo a diferença de potencial do sistema fixada pelo processo de carga da dupla

camada e não havendo qualquer efeito das actividades dos iões ⁴⁹. Porém, não existem sais hidrofílicos totalmente insolúveis na fase orgânica, nem sais hidrofóbicos completamente insolúveis na fase aquosa o que tem como consequência a existência de um limite ao comportamento polarizável da interface, sendo este limite designado por intervalo de polarização.

Os intervalos de polarização são definidos pelos valores dos potenciais de transferência dos iões usados como electrólitos de suporte das ITIES. Os parâmetros que tradicionalmente são considerados responsáveis pela definição da energia de transferência iónica ¹³⁵, e consequentemente os intervalos de polarização, são a natureza dos solventes ¹³⁶⁻¹³⁸ (devido à relação entre o potencial de transferência e a constante dieléctrica do meio ¹³⁵), a carga, o raio iónico e a hidrofobicidade ou hidrofilicidade dos iões do electrólito de suporte.

Num trabalho recente ¹³⁶ os resultados experimentais apontam para que a amplitude da janela de potencial dependa fortemente de parâmetros físicos dos dois solventes, em particular na intermiscibilidade dos solventes utilizados. O aumento da solubilidade do solvente orgânico na água, ou da água no solvente orgânico, vai ter como consequência uma melhor solvatação dos iões hidrofóbicos, no primeiro caso, e dos hidrofílicos, no segundo, o que facilita a transferência dos iões de um solvente para o outro. Sendo menor a energia que terá de se fornecer para que a transferência ocorra, menor será o intervalo de polarização. Este trabalho mostra ainda que parâmetros como a densidade dos solventes, a sua viscosidade e mesmo o valor da constante dieléctrica não são facilmente correlacionáveis com a amplitude da janela de potencial.

Na figura 1.5 encontra-se representado graficamente o potencial de transferência, de alguns iões, da fase aquosa para a fase orgânica (1,2-dicloroetano no caso representado). Se considerarmos que se utiliza cloreto de lítio e tetrafenilborato de tetrahexilamónio como electrólitos de suporte da fase aquosa e orgânica, respectivamente, as linhas verticais a tracejado permitem determinar os iões responsáveis pelos limites do intervalo de polarização.

É a existência do intervalo de polarização ou “janela de potencial”, como normalmente é designado, que permite a utilização das ITIES na determinação voltamétrica de iões. Para ser possível a sua determinação voltamétrica é necessário que o potencial de transferência do ião esteja compreendido entre o dos iões que compõem os electrólitos de suporte. Ou seja, só é possível a determinação voltamétrica daqueles

iões cujo potencial de transferência se encontra entre as barras verticais, a tracejado, da figura 1.5.

A importância do grau de polarizabilidade das interfaces entre duas soluções imiscíveis de electrólitos vai depender dos métodos de medição utilizados, tendo um maior efeito quando se pretendem estudar as características da interface utilizando técnicas de corrente alterna ¹³⁹.

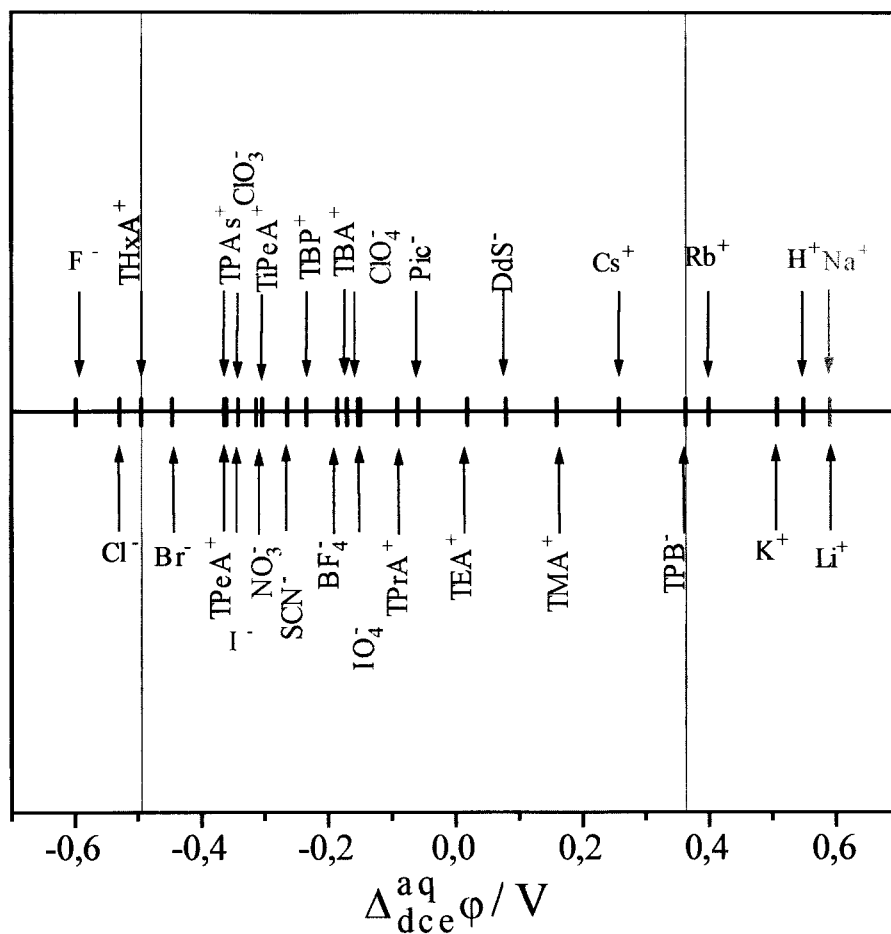


Figura 1.5 Representação dos potenciais de transferência da fase aquosa para a orgânica (1,2-dicloroetano). Os dados usados para elaboração deste gráfico encontram-se no apêndice A.1.

1.4 As aplicações analíticas

Apesar de cedo ³⁵ se ter anunciado as potencialidades analíticas destes sistemas, e de muitos dos artigos mostrarem claramente que os resultados podem ser usados com fins analíticos, o primeiro artigo com esse objectivo foi publicado em 1981 por

Marecek *et al.*¹⁴⁰. O artigo descreve a determinação do catião acetilcolínio por voltametria diferencial de impulsos, com redissolução, usando um eléctrodo de gota de electrólito suspensa. Desde este primeiro artigo o número de publicações descrevendo aplicações analíticas das ITIES aumentou, todavia a um ritmo menor do que poderia ser esperado. O gráfico da figura 1.6 mostra a evolução, na última década, do número de artigos dedicados ao estudo de interfaces L/L, colocando-se em evidência o número de publicações relacionadas com aplicações analítica destas interfaces.

Entre as razões que podem justificar o pequeno número de publicações com aplicações analíticas, baseadas no uso das ITIES, estão certamente o pequeno número de grupos envolvidos nos estudos destes sistemas bem como as dificuldades experimentais que se encontram associadas ao trabalho com duas soluções líquidas.

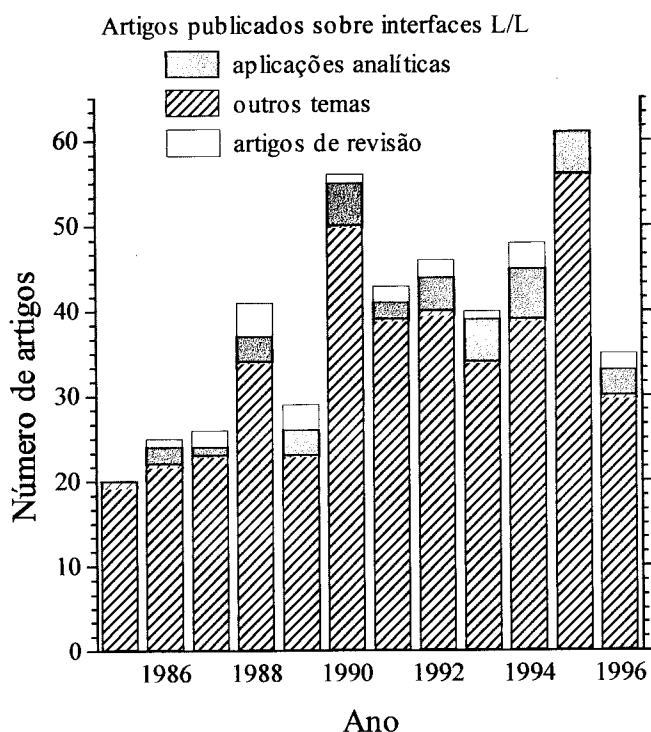


Figura 1.6

Evolução do número de publicações sobre ITIES na última década.

Essas dificuldades experimentais estão relacionadas com:

- a elevada resistência dos sistemas;
- a dificuldade em preparar áreas reprodutíveis;
- a instabilidade mecânica das interfaces;
- a toxicidade dos solventes não aquosos normalmente usados;
- a baixa selectividade conseguida.

Os problemas atrás enunciados poderão ser ultrapassados utilizando diferentes estratégias. O uso de microinterfaces líquido-líquido permite a redução do efeito da resistência da solução, nas células de maior área este efeito pode ser conseguido pela redução das dimensões da célula e uma maior proximidade entre os capilares de Luggin. O segundo e terceiro pontos poderão ser resolvidos através da utilização de membranas e (ou) da gelificação do solvente orgânico. Fazendo uso de procedimentos que permitam a sua mecanização será possível aumentar a reprodutibilidade do processo de fabrico.

A pesquisa e síntese de novos solventes não aromáticos irá seguramente levar à descoberta de solventes que permitam obter um intervalo de polarização satisfatório e, simultaneamente, com uma toxicidade inferior à dos solventes normalmente usados em estudos de interfaces líquido-líquido. A baixa selectividade é, provavelmente, o problema mais difícil de ultrapassar, todavia resultados mais recentes sugerem que a transferência de iões assistida por ligandos pode, em alguns casos, permitir o desenvolvimento de sensores específicos. Outro modo de lidar com este problema poderá ser a utilização de um método de separação antes de se proceder à detecção.

De seguida descrevem-se os resultados mais importantes obtidos no sentido de ultrapassar os problemas inerentes às ITIES de modo a tornar estes sistemas adequados à construção de sensores amperométricos reprodutíveis e fiáveis.

1.4.1 Microinterfaces

Um dos processos utilizados para reduzir os efeitos da queda óhmica consiste no uso de interfaces líquido-líquido de pequenas dimensões ($\phi < 100 \mu\text{m}$). Para além da redução do efeito da queda óhmica, as microinterfaces permitem um incremento da sensibilidade por haver alteração do processo de transferência de massa do seio da solução para a interface (efeito da difusão não-linear), o uso de potencióstato de quatro eléctrodos pode ser evitado simplificando-se a instrumentação utilizada.

Basicamente foram introduzidos dois tipos de microinterfaces líquido-líquido, as micropipetas e os microorifícios.

1.4.1.1 Micropipetas

O uso de ITIES formadas na extremidade de micropipetas foi iniciado, independentemente, por Taylor *et al.* ⁵⁹ e por Ohkouchi *et al.* ⁶⁰. Estes autores utilizaram a tecnologia e procedimentos usados na preparação de micropipetas de vidro para estudos fisiológicos intracelulares ¹⁴¹⁻¹⁴³, onde se utilizam as micropipetas para a construção de sensores potenciométricos.

Utilizando equipamento apropriado é possível preparar micropipetas com pontas de dimensões inferiores a 1 μm . Beattie *et al.* ¹⁴⁴ mostraram que, nestes casos, o sistema se torna demasiado resistivo (uma pipeta de 0,6 μm tem uma resistência de 0,8 M Ω). O valor elevado da resistência deve-se, provavelmente, ao processo de construção das micropipetas. Para diminuir a dimensão do orifício a ponta da pipeta é também alongada, havendo duas contribuições para o aumento da resistência (o diâmetro do orifício e o comprimento da secção mais estreita da pipeta).

Uma particularidade interessante das micropipetas é a assimetria existente nos processos de transporte de massa ⁵⁹, sendo o transporte de massa do interior da pipeta para o exterior efectuado por difusão linear. No sentido inverso a difusão das espécies é não-linear, como se pode observar na figura 1.7. Esta assimetria foi utilizada por Stewart *et al.* ⁶¹ para identificar as espécies responsáveis pelos limites das “janela de potencial”.

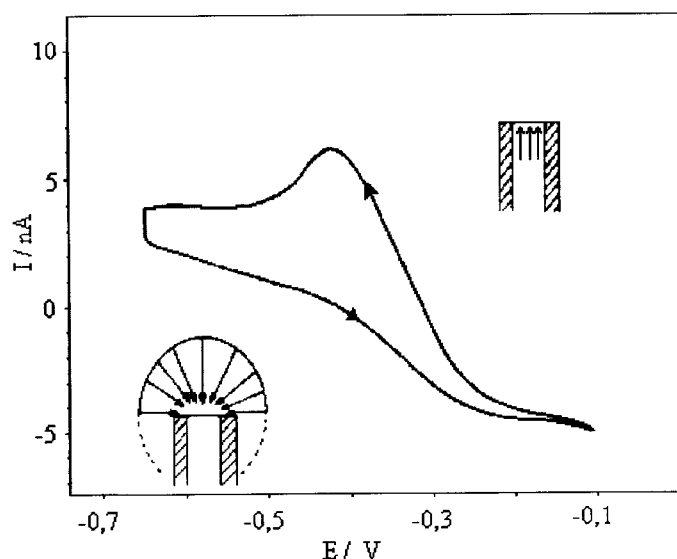


Figura 1.7

Voltamograma cíclico da transferência do catião tetraetilamónio através de uma microinterface entre soluções aquosas e de 1,2-dicloroetano.

Figura retirada da referência [59].

Após o trabalho pioneiro de Taylor *et al.* ⁵⁹ vários outros se seguiram ⁶¹⁻⁶⁵, contudo a maior parte destes artigos foram dirigidos ao estudo da cinética do processo

de transferência iónica em ITIES ⁶⁴. O primeiro artigo que mostra uma aplicação analítica deste tipo de eléctrodo foi apresentado por Ohkouchi *et al.* ⁶³ e descreve a determinação de catiões acetilcolínio e colínio por voltametria, usando uma micropipeta de 10 µm de diâmetro, mais recentemente surgiu um artigo que descrevia a determinação de vitamina B1 usando uma micropipeta ¹⁴⁵.

As micropipetas não têm um uso generalizado devido à dificuldade de preparação destes eléctrodos, principalmente porque a reprodutibilidade na sua preparação é muito baixa.

Recentemente foi publicado um trabalho ¹⁴⁶ utilizando um novo tipo de microinterface. A microinterface é formada utilizando uma microcavidade criada pela solubilização química de uma porção limitada de um microeléctrodo de prata. O fio de prata que fica em contacto com a microcavidade é oxidado numa solução contendo anião cloreto, formando desta forma um eléctrodo de referência de prata|cloreto de prata. Antes de ser usada a microcavidade é cheia com uma solução aquosa que depois é colocada em contacto com a fase orgânica da ITIES.

1.4.1.2 Microorifícios

Girault e os seus colaboradores ^{147, 148} foram os pioneiros na preparação e utilização de microorifícios para a realização de estudos das interfaces líquido-líquido. Mais tarde Vanýsek *et al.* ^{149, 150} tentaram preparar microinterfaces líquido-líquido suportadas por orifícios de dimensões reduzidas.

Enquanto Girault e colaboradores utilizam filmes de poliéster para servir como base de perfuração dos microorifícios, usando uma técnica de fotoablação laser ¹⁴⁸, Vanýsek *et al.* ^{149, 150} tentaram utilizar uma fina placa de vidro como suporte das microinterfaces, usando para o efeito a perícia de um soprador de vidro ¹⁴⁹, ou uma descarga de alta voltagem ¹⁵⁰.

O processo de construção de microfuros utilizado por Girault e colaboradores permite produzir orifícios de um modo reprodutível e de dimensões reduzidas, podendo ser totalmente automatizado permitindo ainda a construção de conjuntos de microorifícios.

Os métodos usados por Vanýsek *et al.* têm como desvantagens o facto das dimensões e a forma dos orifícios não serem bem controladas no processo de fabrico. Outro inconveniente das técnicas usadas por Vanýsek *et al.* é não ser possível obter orifícios de diâmetros inferiores a 50 μm . Vanýsek *et al.* tentaram ainda utilizar Teflon como material de suporte para os microorifícios¹⁵⁰.

Silva *et al.*¹⁵¹ utilizaram conjuntos de microinterfaces líquido-líquido para fins analíticos. Nesse trabalho mostra-se a possibilidade de utilizar conjuntos de microinterfaces líquido-líquido, em conjugação com a voltametria de onda quadrada, para a determinação de espécies iónicas.

Mais recentemente Osborne *et al.*¹⁵²⁻¹⁵⁴ utilizaram microinterfaces líquido-líquido para desenvolver sensores para o catião amónio¹⁵³, creatinina¹⁵² e ureia¹⁵⁴. Estes trabalhos baseiam-se na transferência do catião amónio assistida por ligandos¹⁵³. O método usado na determinação da creatinina e ureia consiste, numa primeira fase, na conversão destas espécies em amoníaco, através de uma enzima apropriada. Este, em meio ácido, é transferido para a fase orgânica (1,2-dicloroetano) assistida pelo dibenzo-18-coroa-6. Para diminuir as interferências de outros iões, entre a solução aquosa e a microinterface é colocada uma membrana permeável a gases¹⁵⁴.

Com base num conjunto de microITIES (formadas entre água e nitrobenzeno), Wilke *et al.*¹⁵⁵ construíram um sensor amperométrico para a detecção de metais pesados em cromatografia de pares iónicos.

1.4.2 Imobilização das interfaces líquido-líquido

Um processo utilizado para estabilizar as interfaces líquido-líquido consiste em gelificar as soluções. A solidificação pode ser conseguida, quer por gelificação da fase aquosa como da orgânica, ou ainda as duas em simultâneo.

O primeiro trabalho referindo a solidificação de uma ITIES foi publicado em 1984 por Osakai *et al.*⁶⁶, e descreve a gelificação da fase orgânica (solução de tetrafenilborato de tetrabutilamónio em nitrobenzeno) com PVC e a fase aquosa (solução de cloreto de lítio) com ágar-ágar. Estes autores verificaram que a transferência dos iões picrato e tetrametilamónio não é afectada pela presença de uma fase gelificada.

Marecek *et al.* ⁷¹ publicaram um artigo onde descrevem a determinação de ligandos orgânicos, com interesse bioquímico (monensina e lasalocida) utilizando uma solução aquosa gelificada com ágar-ágar. O gel aquoso é preparado dissolvendo, a quente, cerca de 0,03g de ágar-ágar (ou gelatina) por ml de solução aquosa.

O gel orgânico mais utilizado é o de PVC-nitrobenzeno. Este gel é preparado dissolvendo, a quente, PVC numa solução de electrólitos em nitrobenzeno. O procedimento recomendado ⁶⁷ para a preparação do gel consiste na utilização de $\approx 0,2$ g de polímero em 1 ml de solvente orgânico.

A gelificação das ITIES permitiu a sua utilização em sistemas de fluxo. O primeiro trabalho a relatar a utilização de uma interface gelificada, com fins analíticos, foi publicado por Marecek *et al.* ⁶⁷ e descreve a determinação do catião acetilcolínio, por voltametria diferencial de impulsos, usando como fase estacionária um gel de PVC-nitrobenzeno. Utilizando o mesmo gel, Marecek e Colombini ⁶⁸ estudaram o processo de transferência de vários iões (acetilcolínio, metilviologénio, cézio, picrato e perclorato), determinando o coeficiente de difusão destes iões na fase gelificada.

Wang e colaboradores ^{69, 70} também utilizaram o gel de PVC-nitrobenzeno para construir um detector para análise em fluxo. Este método foi utilizado para a determinação de diversas espécies iónicas ⁶⁹ (tetrametilamónio, acetilcolínio, perclorato, perrenato, e periodato) e antibióticos ⁷⁰ (terramicina e tetraciclina). Estes trabalhos mostram que o gel entre PVC e o nitrobenzeno tem uma boa estabilidade mesmo quando os caudais são da ordem de 1 ml/min. Todavia os autores referem uma diminuição da intensidade de corrente com o aumento do caudal, esta diminuição da intensidade de corrente (cerca de 10% quando o caudal é aumentado de 0,3 para 1,2 ml/min) foi justificada pelo controlo do processo de transporte de massa dos iões pela difusão na fase gelificada.

As interfaces gelificadas também foram usadas em estudos da cinética de transferência de iões através das ITIES como é exemplo o trabalho de Dvorák *et al.* ⁷². Estes autores utilizam medições da impedância electroquímica para determinar a constante de velocidade para a transferência de vários iões da fase aquosa para um gel de PVC-nitrobenzeno.

Recentemente foi publicado um artigo ⁷³ que descreve a utilização de um gel preparado com éter o-nitrofeniloctílico (o-NPOE) e 1,3:2,4-dibenzilidenosorbitol (DBS). A utilização do gel o-NPOE-DBS é um passo importante porque pela primeira

vez utiliza-se na preparação de um gel um solvente e um polímero inócuos. Os resultados deste trabalho mostram que a estabilidade do sistema, e o seu comportamento electroquímico, são idênticos ao descrito na literatura para outras ITIES gelificadas.

1.4.3 Interfaces estabilizadas por membranas

Uma abordagem diferente para o problema da estabilidade das interfaces consiste na utilização de membranas para separar as duas fases líquidas. Este método foi primeiro utilizado na construção de eléctrodos selectivos de iões ¹⁵⁶ mas também foi usado com sucesso no estudo de transferência iónica através das ITIES ^{74, 75}. Na escolha das membranas devem ser considerados os seguintes aspectos:

- facilidade de preparação e manuseamento
- resistência à ruptura
- estabilidade
- características físicas

As membranas utilizadas podem ser classificadas como:

$$\text{Membrana} \begin{cases} \text{hidrofóbica} & \text{PET}^{76} \text{ (polietileno teraftalato)} \\ \text{hidrofílica} & \begin{cases} \text{celulose}^{75} \\ \text{acetato de celulose}^{74} \end{cases} \end{cases}$$

As membranas hidrofóbicas utilizadas em medições com ITIES são constituídas por polietileno teraftalato, com 10µm de espessura e com poros cilíndricos de 160 nm de diâmetro ⁷⁶. Como as membranas de PET são hidrofóbicas, a interface é formada na superfície da membrana que está em contacto com a fase aquosa. O facto da membrana absorver a solução orgânica faz com que estes sistemas sejam mais resistivos do que aqueles que se baseiam na utilização de membranas hidrofílicas. Este conjunto experimental foi utilizado, com sucesso, na construção de um detector para medições em fluxo ⁷⁶.

As membranas hidrofílicas são mais fáceis de preparar e manusear, sendo menos permeáveis ao solvente orgânico, todavia a espessura da membrana pode aumentar

cerca de quatro vezes por absorção da solução aquosa ⁷⁵. A espessura das membranas utilizadas varia entre 10 e 30 μm ^{74, 75, 77}, sendo as dimensões dos poros das membranas da ordem dos 200 nm ⁷⁵.

Um parâmetro importante é o tempo de vida das membranas. As membranas hidrofílicas utilizadas em sistemas de fluxo podem ser utilizadas durante cerca de dois meses ⁷⁵. O tempo de vida de um sensor preparado com base num gel orgânico é de cerca de uma semana, mas verifica-se um decréscimo no sinal analítico ao longo desse tempo ⁶⁹.

Várias espécies iónicas podem ser determinadas utilizando ITIES estabilizadas por membranas, os trabalhos publicados referem-se à determinação de espécies como o perclorato ⁷⁴⁻⁷⁶, tiocianato ^{75, 76}, iodeto ⁷⁶, nitrato ⁷⁵⁻⁷⁷, brometo ⁷⁶, cloreto ^{75, 76}, sódio ⁷⁷, potássio ⁷⁷, célio ⁷⁷ e tálio ⁷⁷.

Osakai *et al.* ¹⁵⁷ usaram membranas de Teflon, permeáveis a gases, para construir um sensor amperométrico para a determinação do catião amónio, ou de amoníaco. O papel da membrana permeável a gases é de eliminar a interferência dos catiões sódio e potássio porque a transferência do catião amónio é assegurada pela transferência assistida por um ligando (dibenzo-18-coroa-6) que também forma complexos com aqueles catiões alcalinos. Este processo foi utilizado noutros trabalhos em que são necessários sensores amperométricos para o catião amónio ^{152, 154, 158, 159}.

As membranas também são usadas para a realização de trabalhos em fluxo ^{75, 76}, sendo os caudais utilizados da ordem de 1 ml/min, tal como no caso dos trabalhos com gel orgânico.

Wilke *et al.* ¹⁶⁰ elaboraram um procedimento matemático que permite calcular os perfis de concentração de uma espécie que se transfere de uma fase aquosa para uma fase orgânica, tendo a separá-las uma membrana hidrofílica. Com base neste modelo Wilke *et al.* ¹⁶⁰ mostraram que, utilizando um sistema em fluxo, a resposta amperométrica é mais elevada, e mais rápida que a resposta potenciométrica. Os resultados experimentais ⁷⁸, para a determinação de tiocianato, iodeto e dodecilsulfato, parecem confirmar os resultados obtidos pelo modelo teórico.

1.5 Solventes

Os solventes orgânicos usados nos estudos de ITIES desempenham um papel importante no estabelecimento e eficiência dos processos de transferência. Os problemas práticos que limitam a escolha do solvente são a sua toxicidade, valor da constante dielétrica, solubilidade dos electrólitos de suporte no solvente, a solubilidade mútua das duas soluções de electrólitos em contacto (fase aquosa e fase orgânica), os valores relativos das suas densidades e a volatilidade dos solventes.

A maior parte dos estudos em ITIES foram efectuados em solventes como o 1,2-dicloroetano e o nitrobenzeno que são solventes de toxicidade elevada, o que torna difícil a sua aplicação em operações de grande escala ou mesmo na produção de sensores, numa altura em que as preocupações ambientais se tornam, cada vez mais, um factor de decisão importante.

De acordo com Koryta *et al.*⁴⁷ um bom solvente para estudos de ITIES deve ter os seguintes atributos:

- a solubilidade do solvente na água e da água no solvente devem ser baixas;
- o solvente orgânico deve ser suficientemente polar, para que o electrólito de suporte usado se encontre dissociado numa grande extensão e a condutividade da solução não seja muito baixa;
- a densidade do solvente deve diferir significativamente da água, para se obter uma interface estável.

Apesar dos problemas mencionados, o 1,2-dicloroetano e o nitrobenzeno continuam a ser os solventes que melhor se ajustam aos requisitos anteriormente referidos. Todavia, a procura de novos solventes tem sido uma preocupação dos grupos que fazem investigação nesta área científica, como é evidente pelo grande número de trabalhos publicados sobre este tema^{136, 161-173}. Na tabela 1.1 é apresentada uma compilação das propriedades mais importantes dos solventes cuja aplicação em ITIES já foi estudada, indicando o intervalo de polarização de cada um dos solventes.

Outros trabalhos publicados^{164, 174-177} fazem uso de misturas de solventes orgânicos com o objectivo de alterar as características da fase orgânica que afectam a função de Gibbs de transferência ou a cinética de transferência iónica. Os benefícios da

Tabela 1.1 Lista de algumas características físico-químicas de solventes utilizados em estudos de interfaces entre duas soluções imiscíveis de eletrólitos.

solvente	$\epsilon^{\#}$	solubilidade [#] do solv. da água em água no solv.		$\rho^{\#}$ g/ml	$\eta^{\#}$ cP	toxicidade a)	$\Delta\Phi$ mV
nitrobenzeno ¹³⁶	34,8	0,19	0,34	1,20	1,98	MT	660 [‡]
o-difluorobenzeno ¹³⁶	13,8	0,12	----	1,1	0,66	T, INF	450 [‡]
o-diclorobenzeno ^{163, 164}	9,93	0,01	----	1,305	1,27*	T, I	680 [‡]
anilina ¹⁶³	6,71 ⁺	3,38 ⁺	4,76 ⁺	1,02*	3,77 ⁺	MT, PAC	240 [‡]
o-cloroanilina ¹⁶³	13,4 ⁺	0,88 ⁺	0,56 ⁺	1,21 [‡]	2,92 ⁺	T, I	540 [‡]
m-cloroanilina ¹⁶³	13	----	----	1,22 [‡]	----	T, I	510 [‡]
benzonitrilo ¹⁶³	26,5	1	----	1,00	1,2*	I	250 [°]
o-nitrotolueno ¹⁷¹	27,4	0,065	----	1,16 [‡]	2,37(20°C) [‡]	MT, I	500 [‡]
fenilisotiocianato ¹⁶⁴	10	0,19	----	1,14	----	C, L	----
benzilcianeto ¹⁶⁴	19,0	0	----	1,02	1,93*	MT, I	250 [°]
diclorometano ¹⁶⁸	9,14*	1,60	0,24	1,33*	0,441*	T, I	----
clorofórmio ^{163, 169}	4,72*	0,82	0,06	1,49*	0,555*	TM, PAC	330 [‡]
1,2-dicloroetano ¹³⁶	10,4	0,84	0,16	1,25	0,84	PAC, INF	550 [‡]
1,3-dibromobutano ¹³⁶	----	----	----	1,92	----	I	513 [‡]
1,3-dibromopropano ¹³⁶	4,37	----	----	1,98	----	I	500 [‡]
1,3-dicloropropano ¹³⁶	8,92	----	----	1,19	----	INF, I	409 [‡]
1-nitropropano ¹⁶³	23,2 ⁺	1,4 ⁺	0,5 ⁺	1,01*	0,84 ⁺	INF, T	640 [‡]
2-nitropropano ¹⁶³	25,5 ⁺	1,7 ⁺	0,6 ⁺	0,99 [‡]	0,77 ⁺	INF, PAC	620 [‡]
nitrometano ¹³⁶	35,9*	9,7	1,9	1,13*	0,627*	INF	200 [‡]
nitroetano ¹⁷²	30,3	4,5	0,9	1,05	0,75	INF, I	230 [°]
2-heptanona ^{136, 164, 173, 178}	11,9	0,44	1,31	0,82	0,85(15°C)*	I	275 [‡]
2-octanona ^{136, 173, 178}	10,39	0,09	0,6	0,82 [‡]	1,02	SEN	400 [‡]
acetofenona ¹⁶²	17,4	0,55	1,65	1,03	1,68	I	275 [‡]
2-hidroxiacetofenona ¹³⁶	----	----	----	1,13 [‡]	----	I	400 [‡]
propiofenona ¹⁶⁴	----	0	----	1,01	----	SEN	100 [°]
metilciclohexanona ¹⁶⁴	12	1,5	3	0,92	1,7	SEN	50 [°]
ciclohexanona ¹⁶⁴	18,3	2,3	8,0	0,94	2,45 (15°C)*	C, T	230 [‡]
isobutilmetilcetona ^{136, 164, 170}	13,1	2,04	2,41	0,8	0,59	INF, I	300 [‡]
o-nitroanisol ¹³⁶	5,23 ⁺	0,17 ⁺	----	1,25	----	SEN	450 [‡]
éter bis(2-cloroetilico) ¹⁶³	21,2 ⁺	1,02 ⁺	0,1 ⁺	1,93	2,41 ⁺	----	650 [‡]
éter o-nitrofeniloctílico ¹⁶⁵⁻¹⁶⁷	24,2	2e-6	0,046	1,04	13,8	SEN	575 [‡]
éter o-nitrofenilfenílico ¹⁶⁷	----	----	----	----	----	I	----
éter 2-fluoro-2'-nitrodifenílico ¹⁶⁷	----	----	----	----	----	----	----

[†] Li₂SO₄ 10mM, CVTPB 2mM¹⁷¹ [‡]LiCl 50mM, TBATPB 50mM¹⁷² [‡] THATPB 10mM, LiCl 10mM¹³⁶, [°] TBATPB 10mM, LiCl 10mM¹⁶⁴, [‡] CVTPB 50mM

---- - não foram encontradas quaisquer dados; [‡] da referência [179], ⁺ da referência [180],
[#] da referência [181], * da referência [182].

a) catálogo da Aldrich: MT - muito tóxico; T - tóxico; C- corrosivo; I - irritante; INF - inflamável;
PAC - potencial agente cancerígeno; SEN - sem efeitos nocivos conhecidos

utilização de misturas de solventes orgânicos não são muito elevados porque, de uma maneira geral, a janela de potencial dos sistemas têm uma amplitude que, nos casos mais favoráveis, corresponde a um valor intermédio do intervalo de polarização dos dois solventes puros. O trabalho de Koczorowski e colaboradores ¹⁷⁶ mostra que a janela de potencial das misturas de benzonitrilo com nitrobenzeno têm um valor inferior à do nitrobenzeno puro (mas superior à do benzonitrilo). Estes sistemas podem ter utilidade na determinação de espécies que tenham valores de função de Gibbs de transferência muito próximos num solvente e que a alteração das propriedades do solvente permita introduzir uma maior diferenciação. Outro aspecto em que o uso de misturas de solventes pode ter importância é o de fazer uso de solventes que de outro modo não seria possível utilizar em estudos de ITIES como é o caso do 1-butanol ou do clorobenzeno ¹⁶⁴.

Recentemente Suzuki ^{137, 138} substituiu a fase aquosa por solventes como 1,2-etanodiol e formamida e estudou o efeito destes solventes, e suas misturas com água, na transferência de vários iões. Os resultados obtidos foram correlacionados com as diferenças da solvatação dos iões nos solventes e misturas estudadas. Suzuki ¹³⁷ mostra ainda que existe uma relação linear dos valores da função de Gibbs de transferência e o volume de van der Waals dos iões. Importante é também o facto de existir uma relação linear entre o valor da função de Gibbs de transferência e a densidade da energia de coesão do solvente, definida por $(\Delta H_v - RT)/V_M$ em que ΔH_v é a entalpia de vaporização e V_M o volume molar do solvente. Este parâmetro tem sido extensivamente usado para avaliar a força intermolecular e o grau de associação das moléculas do solvente, e o seu efeito pode ser explicado pela importância da energia necessária para a formação de cavidades no novo solvente. O valor desta energia é tanto maior quanto mais fortes forem as interacções existentes entre as moléculas dos solventes (existência de por exemplo ligações de hidrogénio).

1.6 Electrólitos

Para além da escolha do solvente a amplitude de potencial disponível para trabalho depende ainda dos electrólitos presentes e da sua concentração. Destes, o papel mais importante é talvez o dos electrólitos da fase orgânica, por esta ser a fase mais

resistiva. Na fase aquosa os iões mais usados como electrólitos são o catião lítio e os aniões cloreto e sulfato por serem estes os que proporcionam uma maior janela de potencial. A utilização de catiões alcalino-terrosos pode, se necessário, permitir o alargamento da janela de potencial, todavia quando se realiza a transferência de iões, assistida por ligandos, esses catiões têm grande tendência para formar complexos, o que torna uma desvantagem o seu uso.

As características mais importantes dos iões que constituem os electrólitos da fase orgânica e que influenciam as dimensões da janela de potencial e a decisão de os usar são, o tamanho do ião ou a solubilidade do ião na fase aquosa (quanto maior for o ião mais hidrofóbico este será), a solubilidade do ião no solvente orgânico e finalmente o preço.

A tabela 1.2 apresenta alguns valores de janelas de potencial obtidas para os electrólitos de suporte mais utilizados.

Tabela 1.2 - Resumo das janelas de potencial obtidas para um conjunto de soluções de electrólitos

fase orgânica		fase aquosa	
EVTPB (10mM)	470 †		
CVTPB (10mM)	500 †	LiCl (10mM)	450¢
CPTPB (10mM)	450 †	NaCl (10mM)	410¢
THDATPB (10mM)	400 †	KCl (10mM)	407¢
TOATPB (10mM)	550 ‡	MgCl ₂ (10mM)	427¢
THATPB (10mM)	450 ‡	Li ₂ SO ₄ (10mM)	455¢
PNPTPB (10 mM)	600*	MgSO ₄ (10mM)	450¢
TBATPB (10mM)	300 †		
TBATPBCL (1mM)	610 ø		
TBADCC	450 •		
BTTPATPB (1mM)	560 ø		
BDMHATPB	250 °		
TPAsDPA (50mM)	660 ⁺		

* 100 mM MgSO₄ ⁷⁷

• 10mM LiBr ¹⁸³

† 10mM LiCl ¹⁶⁴

⁺ LiCl 50mM+MgSO₄ 1M ¹⁶³

ø LiCl 10 mM ⁶¹

‡ LiCl 10 mM ¹³⁶

° (NB, c=?) ¹⁸⁴

¢ fase orgânica: solução de THATPB 10 mM em 1,2-dicloroetano.

Na fase orgânica os iões mais usados são os catiões violeta de etilo (EV⁺), cristal violeta (CV⁺), cetilpiridínio (CP⁺), triheptildodecilamónio (THDA⁺), tetraoctilamónio (TOA⁺), tetrabutylamónio (TBA⁺), tetrahexilamónio (THA⁺), bis

(trifenilfosforanilidene)amónio (BTTPA⁺), μ -nitrido-bis(trifenilfósforo) (PNP⁺), tetrafenilarsónio (TPAs⁺), benzildimetilhexadecilamónio (BDMHA⁺) e os aniões tetrafenilborato (TPB⁻), tetraquis(4-clorofenil)borato (TPBCl⁻), 3,3-como-bis(undecahidro-1,2-dicarba-3-cobalto-closododecarborato (DCC⁻), dipicrilaminato (DPA⁻).

A maior parte destes sais encontra-se disponível comercialmente ou podem ser facilmente preparados e purificados a partir de sais disponíveis comercialmente.

2

Descrição das condições experimentais

2.1 Solventes e Electrólitos

A seguinte lista reúne os sais e solventes usados durante a execução deste trabalho, sendo ainda indicada a sua proveniência e qualidade:

Cloreto de lítio, Merck, p.a.

Perclorato de lítio, Aldrich

Perclorato de sódio, Merck, p.a.

Iodeto de sódio, Merck, p.a.

Tiocianato de sódio, Merck, p.a.

Iodato de sódio, Merck, p.a.

Periodato de sódio, Merck, p.a.

Nitrato de sódio, Merck, p.a.

Ácido perclórico, Merck, Suprapur

Cloreto de sódio, Merck, p.a.

Cloreto de tetrahexilamónio, Aldrich

Brometo de tetrahexilamónio, Aldrich

Cloreto de bis(trifenilfosforanilideno)amónio, Aldrich

Cloreto de acetilcolínio, Aldrich

Tetraquis(4-clorofenil)borato de potássio, Lancaster Synthesis

Tetrafenilborato de sódio, 99,5%, Aldrich

1,2-Dicloroetano, 99,8%, Aldrich, HPLC Grade

Acetona, Merck, p.a.

Etanol, Merck, p.a.

Etanol, Proanalab

A água utilizada na preparação das soluções e na lavagem das células, foi previamente desmineralizada e destilada e, por fim, passada por um sistema de purificação Millipore-Milli-Q.

As soluções de 1,2-dicloroetano (DCE) foram preparadas usando o solvente sem qualquer tratamento prévio.

2.1.1 Preparação dos electrólitos de suporte da fase orgânica

No decorrer deste trabalho foi utilizado, essencialmente, o tetrafenilborato de tetrahexilamónio (THxATPB), como electrólito da fase orgânica. Não se encontrando comercialmente disponível, houve a necessidade de efectuar a síntese deste sal hidrófobo, a partir dos sais existentes, apresentando-se de seguida o modo de preparação do THxATPB, assim como o processo de preparação de outros sais usados como electrólitos de suporte da fase orgânica, apesar de terem sido utilizados esporadicamente no decurso do trabalho experimental.

Tetrafenilborato de Tetrahexilamónio.

A preparação do sal (THxATPB) consiste na mistura de duas soluções aquosas equimolares de tetrafenilborato de sódio (NaTPB) e brometo de tetrahexilamónio (THxABr). Estas soluções foram preparadas por pesagem do sal e dissolução numa

mistura água/etanol 1:1. Preferiu-se usar o brometo de tetrahexilamônio ao cloreto do mesmo ião devido ao menor custo dos brometos.

Após a mistura das duas soluções obtém-se um precipitado branco (THxATPB) que é filtrado sob pressão reduzida e depois recristalizado. A recristalização foi realizada por dissolução do composto em acetona aquecendo a mistura em banho-maria. Após dissolução deixa-se a solução algum tempo no banho-maria para evaporação de algum solvente (redução de volume de cerca de 1/3). O gobelé com a solução é removido do banho-maria, procedendo-se imediatamente à filtração do precipitado então formado. Depois de lavado com água, o filtrado é colocado na estufa (60-70°C) durante 3 dias e por fim colocado num exsiccador.

Na preparação do tetrafenilborato de cristal violeta (CvTPB), do tetrafenilborato de bis(trifenilfosforanilideno)amônio (BTPPATPB) e tetraquis(4-clorofenil)borato de tetrabutylamônio (TBATPBCl) segue-se um procedimento idêntico ao descrito para o THxATPB com as seguintes exceções:

- a solução de cloreto de bis(trifenilfosforanilideno)amônio foi preparada em acetona;
- tetraquis(4-clorofenil)borato de potássio foi dissolvido numa mistura água/etanol 1:1.

2.2 Células

A célula utilizada nas experiências com macrointerfaces encontra-se esquematizada na figura 2.1. Esta célula tem uma área interfacial de 0,28 cm².

A célula utilizada com os conjuntos de microinterfaces encontra-se representada na figura 2.2. A construção desta célula resultou da necessidade de utilização de um suporte para a fixação da membrana. A célula usada só apresenta um capilar de Luggin, colocado entre a fase de referência da fase orgânica e esta última. Verificou-se que era necessário manter a presença desse capilar para se reduzir ao mínimo a resistência do sistema. Na fase aquosa, devido à menor resistência da solução, não foi utilizado um

capilar de Luggin, todavia verificou-se que é importante manter o eléctrodo de referência da fase orgânica o mais próximo possível da fase aquosa. Os resultados experimentais (por medição da impedância electroquímica do sistema) mostram que a resistência das ITIES é, em geral, menor quando se utilizam conjuntos de microinterfaces do que quando se faz uso de uma macrointerface líquido-líquido. Para este facto também contribui a proximidade da membrana relativamente ao capilar que, no caso da célula representada na figura 2.2 pode ser ajustada, permitindo desta forma manter a distância a menor possível. Verificou-se experimentalmente que pequenas variações da posição da membrana relativamente ao capilar de Luggin da fase orgânica não afectam grandemente a resistência do sistema.

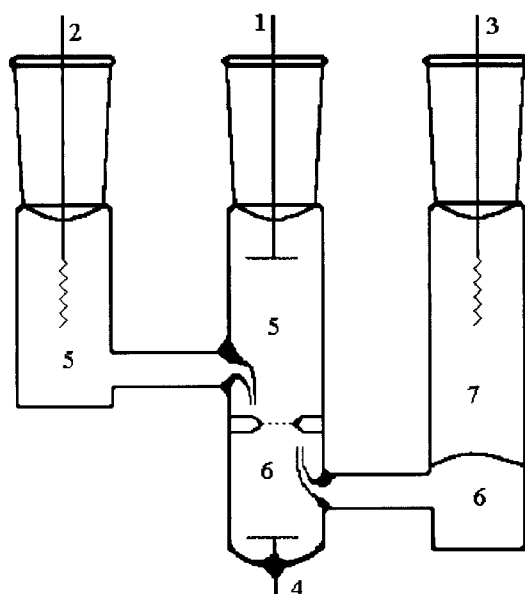


Figura 2.1

Representação da célula electroquímica utilizada em experiências com macro-interfaces, onde:

- 1, 4- eléctrodos auxiliares de Pt;
- 2, 3- eléctrodos de referência de Ag|AgCl;
- 5 - fase aquosa;
- 6- fase orgânica;
- 7- solução aquosa de referência.

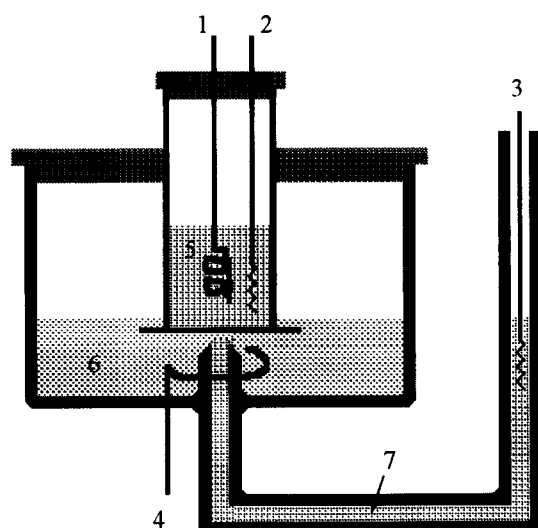


Figura 2.2

Representação da célula electro-química utilizada em experiências com microinterfaces, onde:

- 1, 4- eléctrodos auxiliares de Pt;
- 2, 3- eléctrodos de referência de Ag|AgCl;
- 5- fase aquosa;
- 6- fase orgânica;
- 7- solução aquosa de referência.

O arranjo da figura 2.2, por vezes, traz alguns problemas resultantes da evaporação da fase orgânica que se torna evidente ao fim de algumas horas de trabalho (4 - 5 horas). O facto de existir uma grande área de contacto entre o solvente orgânico, 1,2-dicloroetano (DCE), e o ar facilita a evaporação do solvente. Este problema é agravado pela realização das experiências dentro de uma hotte. Um processo utilizado para reduzir este problema consiste na cobertura da solução orgânica com uma camada de solução aquosa. Todavia, neste trabalho não se adoptou esta estratégia para evitar o contacto do exterior da membrana com uma solução aquosa para, deste modo, se poder garantir que não ocorre qualquer escoamento da fase aquosa através da membrana (verifica-se que, se o exterior da membrana se encontrar molhado, com uma solução aquosa, ao fim de alguns minutos observa-se o escoamento da solução existente no interior do suporte).

O procedimento adoptado para reduzir a evaporação do solvente orgânico consistiu no uso de uma tampa de Teflon que era colocada, sob pressão, na parte superior da célula de vidro. Para melhorar a estanquicidade, entre a tampa e a célula era usada uma tira de Parafilm.

2.2.1 Gelificação da interface de referência

Pequenas alterações do volume de solvente orgânico podem provocar a variação da posição da interface de referência, fazendo-a subir e desta forma danificar o sistema electroquímico.

Para evitar a variação da interface de referência procedeu-se à sua gelificação com ágar-ágar, tendo-se usado uma solução aquosa de cloreto de tetrahexilamónio (THxACl) 10 mM com 1 % em ágar-ágar. Esta solução é colocada no reservatório da solução de referência enquanto quente, sendo necessário esperar pela sua gelificação antes de se continuar o processo de enchimento da célula. A interface de referência gelificada tem um comportamento indistinguível da interface anteriormente usada, tendo como vantagem o facto de se poder utilizar durante vários dias sem qualquer alteração na sua resposta. O seu tempo de vida não foi determinado, porque o procedimento usado na limpeza da célula por vezes removia uma porção do gel e, neste caso,

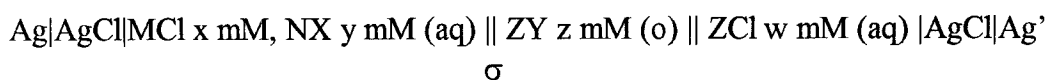
procedia-se à remoção de todo o gel (normalmente, isto verificava-se ao fim de 2 - 3 dias de uso).

2.2.2 Montagem da célula

A montagem da célula era efectuada na hotte, com as soluções não equilibradas. Os volumes das soluções aquosa e orgânica eram medidos rigorosamente (utilizando pipeta volumétrica) tentando, desta forma, controlar as condições experimentais.

A limpeza da célula é um aspecto importante devido à grande sensibilidade da interface líquido - líquido à presença de impurezas. Assim o procedimento de limpeza era constituído por vários passos, o primeiro dos quais consistia numa passagem com álcool etílico comercial, com a finalidade de remover os restos de solvente orgânico, seguido de lavagem abundante com água e por fim com acetona, p.a.. Quando alguma impureza se torna mais difícil de remover (verificado pelo aparecimento de picos indesejáveis no voltamograma do electrólito de suporte) torna-se necessário a lavagem da célula com ácido sulfúrico p.a.. Neste processo a célula permanece cheia com ácido sulfúrico durante uma noite e depois é lavada abundantemente com água corrente e, por fim, com água desmineralizada.

As células electroquímicas podem ser esquematizadas por:



onde:

- M** pode representar os catiões sódio ou lítio;
- NX** pode representar perclorato de lítio, perclorato de sódio, iodeto de sódio, tiocianato de sódio, iodato de sódio, nitrato de sódio, ácido perclórico;
- ZY** pode representar THxATPB, CvTPB, BTPPATPB, TBATPBCl e TBATPB;
- x, y, z e w** representam as concentrações das diferentes espécies químicas;
- σ** representa a interface de trabalho.

2.2.3 Eléctrodos

Nas experiências que envolveram a utilização de macrointerfaces líquido - líquido, ou conjuntos de microinterfaces foram utilizados quatro eléctrodos:

- dois eléctrodos de referência Ag/AgCl que se encontram mergulhados na solução de electrólito de suporte da fase aquosa e na solução de electrólito de referência da fase orgânica;
- dois eléctrodos auxiliares de platina mergulhados em cada uma das fases, orgânica e aquosa.

Quando se realizaram experiências com microeléctrodos apenas se utilizaram os dois eléctrodos de referência.

Os eléctrodos de referência foram preparados por electrodeposição de cloreto de prata sobre um fio de prata (ânodo) mergulhado numa solução de cloreto de sódio 1 M. Na electrodeposição foi usado um cátodo de prata, a diferença de potencial entre os eléctrodos era conseguida pela utilização de uma pilha de 9 V. Entre o polo positivo da pilha e o ânodo era colocada uma resistência de 100 k Ω de modo a manter a intensidade de corrente com um valor baixo (cerca de 90 μ A). Esta intensidade de corrente era mantida durante 48 h. Era depois efectuado um tratamento final, com a duração de cerca de 5 minutos, em que a resistência anteriormente utilizada era substituída por uma de 1 k Ω . Sempre que se suspeitava do funcionamento do eléctrodo era efectuada uma recobertura deste, efectuando uma electrodeposição, nas condições anteriormente descritas, durante a noite (cerca de 12 horas). As suspeitas do mau funcionamento do eléctrodo eram levantadas pela observação do aspecto do eléctrodo, ou pela medição regular da diferença de potencial entre os eléctrodos de referência utilizados. Sempre que a diferença entre os eléctrodos era superior a 5 mV, era efectuada a deposição de uma nova camada de cloreto de prata. Quando este tratamento não resultava, era efectuada uma limpeza prévia do eléctrodo, com a remoção do depósito. Esta remoção poderia ser efectuada quimicamente, mergulhando os eléctrodos numa solução de amoníaco, ou fisicamente utilizando uma lixa.

2.2.4 Montagem das membranas

No decorrer deste trabalho utilizou-se sempre a fase aquosa suportada pela membrana porque a baixa viscosidade das soluções orgânicas não permite que estas sejam suportadas pelas membranas. Nas tentativas que foram efectuadas nesse sentido, verificou-se o escoamento muito rápido da solução orgânica através da membrana perfurada, mesmo no caso de a parte inferior da membrana já se encontrar em contacto com a solução aquosa. Pelo contrário, não se verifica qualquer escoamento da fase aquosa durante o período de utilização desses sistemas (cerca de 10 horas) existindo reprodutibilidade nos resultados mesmo quando as medições são efectuadas com 2 horas de intervalo. Todavia, quando, durante a montagem da célula, a fase orgânica atravessa a membrana, torna-se necessário lavá-la e secá-la antes de nova utilização. As membranas podem ser usadas durante vários meses sem alterações assinaláveis de comportamento. De um modo geral a sua substituição era requerida após algum tempo de utilização ou por rompimento, devido a acidentes, ou ao danificar a membrana com a borracha de silicone, durante as operações de fixação da membrana no suporte de vidro.

2.2.5 Construção dos suportes da fase aquosa

Inicialmente o suporte da fase aquosa consistia na colagem da membrana, contendo o conjunto de microorifícios, a um suporte de vidro com borracha de silicone (730 RTV, Dow Corning) como se encontra exemplificado na figura 2.3. O processo de

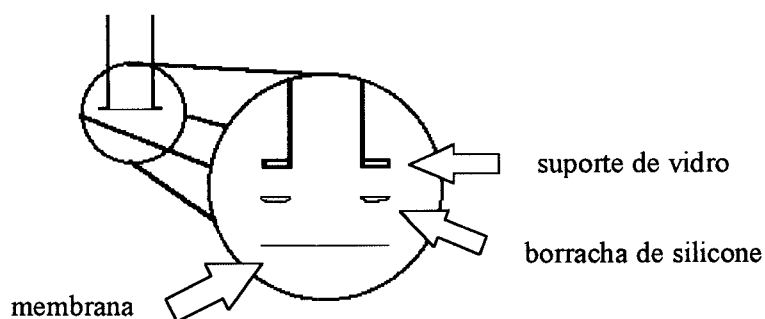


Figura 2.3

Representação esquemática da montagem da membrana de poliéster no suporte de vidro.

fixação usado não era permanente, devido à natureza do solvente orgânico usado e à fraca aderência do silicone ao vidro. Ao fim de um ou dois dias de utilização começava a notar-se fugas de solução aquosa sendo necessário remover a membrana e proceder

novamente à sua colagem. Este processo é repetido até que ocorra uma ruptura da membrana que impossibilite a sua reutilização. A inutilização da membrana também pode ocorrer durante a operação de remoção da membrana que ainda permanece agarrada ao suporte de vidro.

Posteriormente procedeu-se à preparação de um suporte em Teflon que eliminasse a necessidade de cola de silicone para a fixação das membranas. Neste caso as membranas eram comprimidas entre duas peças de Teflon (suporte e anel) ficando a vedação assegurada pela pressão exercida entre os dois corpos de Teflon pela membrana de poliéster (ver figura 2.4). Todavia, verificou-se que, mesmo com este procedimento, houve necessidade de se recorrer à utilização da cola de silicone para fazer aderir as membranas ao suporte de Teflon. Apesar da membrana ser colocada sob pressão, o peso da solução colocada sobre a membrana era suficiente para a deformar, tornando-a convexa. Esta alteração da forma da membrana afecta os resultados experimentais, pois observou-se que os voltamogramas se apresentavam inclinados, como se ilustra na figura 2.5-a. Apesar dessa inclinação, continuava a ser possível observar a variação da intensidade de corrente com a concentração de anião perclorato (figura 2.5-b), todavia não é possível usar esses valores por não se poder ter a certeza de se terem mantido as condições experimentais, como a área da interface.

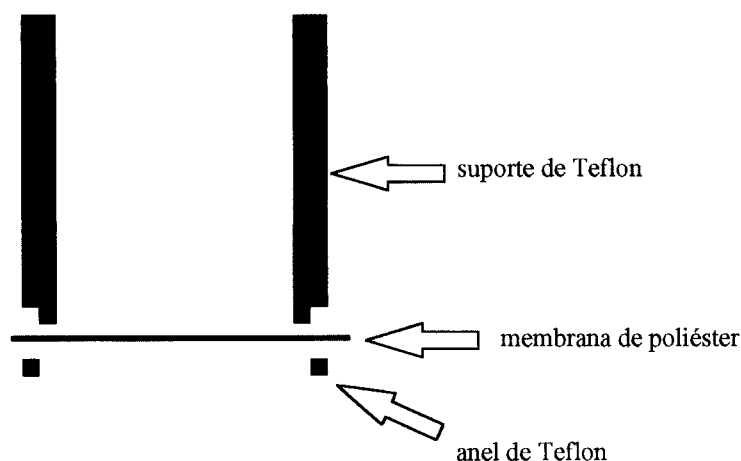


Figura 2.4

Representação esquemática da montagem da membrana de poliéster no suporte de Teflon.

Após a fixação da membrana, com borracha de silicone, aos bordos do suporte de Teflon foi possível voltar a obter os voltamogramas cíclicos sem qualquer inclinação, como se pode observar na figura 2.5-c.

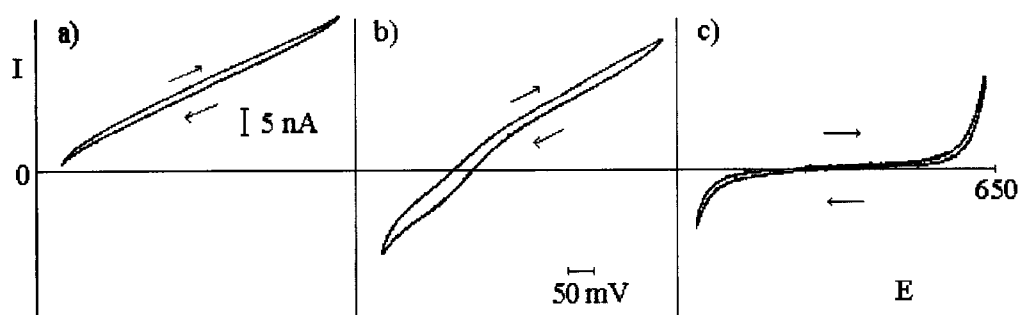


Figura 2.5 Efeito do processo de montagem da membrana nas respostas voltamétricas dos sistemas líquido-líquido. Condições experimentais: LiCl 10 mM; THATP 10 mM; conjuntos de microinterfaces; b) $|\text{ClO}_4^-| = 0,14 \text{ mM}$.

No decorrer do trabalho foram usados diferentes tipos de conjuntos de microorifícios, de acordo com as disponibilidades do grupo do Prof. Hubert Girault, que fornecia esse material. Só numa fase final foi possível preparar um conjunto de orifícios, do modo que posteriormente se irá apresentar (capítulo 3). Assim, para facilitar a interpretação dos resultados, procedeu-se à atribuição de um código para designar os diferentes tipos de membranas utilizadas no decorrer do trabalho. Na tabela 2.1 encontram-se descritas as características dos diferentes conjuntos de microorifícios utilizados.

Tabela 2.1 Descrição dos diferentes conjuntos de microorifícios utilizados.

Designação da membrana	nº de orifícios	diâmetro / μm	área interfacial / cm^2	distância entre orifícios / μm	espessura do filme / μm
A	4100	20	$1,3 \times 10^{-2}$	100	12
B	1039	20	$3,3 \times 10^{-3}$	100	12
C	2708	15	$4,8 \times 10^{-3}$	140	12
D	100	10	$7,9 \times 10^{-3}$	variável	8

As membranas designadas por A e B são constituídas por grupos circulares contendo cerca de 176 orifícios. Os orifícios, dentro de cada grupo, estão dispostos de acordo com um arranjo hexagonal. Nas membranas tipo C e D, os orifícios também se

encontram dispostos num arranjo hexagonal mas tendo apenas um grupo de forma quadrangular.

2.3 Instrumentação

Para a realização de grande parte do trabalho com conjuntos de microinterfaces líquido-líquido utilizou-se um potencióstato de quatro eléctrodos construído no Departamento de Física da FCUP.

Nos trabalhos efectuados com uma única microinterface utilizou-se um seguidor de corrente construído no laboratório.

Nos ensaios envolvendo conjuntos de microorifícios com um menor número de orifícios (membranas do tipo D) foi utilizada uma interface electroquímica, Solartron, modelo SI 1287 que entretanto tinha sido adquirida. Este sistema era controlado por um computador Topis 286 através de uma placa GPIB.

Os voltamogramas cíclicos, medidos utilizando o potencióstato da Solartron foram registados, num registador X-Y, Philips, modelo PM 8141.

As impedâncias foram medidas usando um analisador de resposta em frequência, Solartron, modelo SI 1250 acoplado a um computador Topis 286 através de uma placa GPIB.

A necessidade de efectuar o controlo do potencióstato SI 1287 e do analisador de frequências SI 1250 de um modo expedito levou à elaboração de um programa informático que permite efectuar a selecção dos parâmetros experimentais.

2.3.1 Potencióstato de quatro eléctrodos

O potencióstato de quatro eléctrodos utilizado foi construído de acordo com o esquema representado na figura 2.6. Este potencióstato caracteriza-se principalmente pela sua simplicidade de construção, e consequentemente baixo preço.

Para melhorar o seu comportamento dinâmico, principalmente para se conseguir tempos de resposta curtos, foram usados amplificadores operacionais

(OPAMP) com o menor tempo de resposta encontrado no mercado. Os circuitos integrados 6 e 8 foram acrescentados ao circuito original, por se ter encontrado dificuldades de compatibilidade entre o sistema de controlo do potencial e o de aquisição de dados. Com a introdução destes amplificadores passou a ser possível integrar os dois sistemas sem problemas. Com os circuitos integrados 6 e 8 pretende-se introduzir elementos com elevada impedância nos pontos de saída de informação, de um modo idêntico ao OPAMP (1) que existe na entrada do sinal externo.

Para facilitar a utilização do referido potencióstato, e impedir que o sistema se encontre em circuito aberto, foi introduzido um interruptor electromecânico que permite ligar as entradas dos amplificadores 1, 3, 4 e 7 alternadamente à célula electroquímica ou a uma célula de calibração, constituída por três resistências de 100 k Ω , 10 k Ω e 1 k Ω . A resistência mais elevada encontrava-se entre os amplificadores 1 e 3, a intermédia entre 3 e 4 e a menor entre os amplificadores operacionais 4 e 7.

Este potencióstato pode ser descrito brevemente como sendo constituído por 4 sistemas:

- o primeiro desses sistemas é formado pelo conjunto de integrados 3 a 6 (este conjunto tem por finalidade medir a diferença de potencial que existe através da interface, pelo que os amplificadores 3 e 4 se encontram ligados aos eléctrodos de referência que existem em cada uma das fases);
- o segundo sistema é constituído pelos amplificadores operacionais 1 e 2 (o OPAMP 1 aplica uma diferença de potencial entre os eléctrodos auxiliares de modo a que a intensidade de corrente que atravessa a célula electroquímica crie, entre os eléctrodos de referência, a diferença de potencial aplicada exteriormente no OPAMP 2. O sistema é controlado por um processo de retroacção negativa, quando a diferença de potencial entre os eléctrodos de referência (V_r) é igual e de sinal contrário ao potencial aplicado exteriormente ($V_{entrada}$) o estímulo do OPAMP 2 sobre o OPAMP 1 é anulado. Este sistema é dinâmico, sendo importante que o tempo de resposta seja muito curto, doutra forma o circuito eléctrico do potencióstato poderá interferir no processo de medição dos fenómenos electroquímicos que se pretendem seguir);

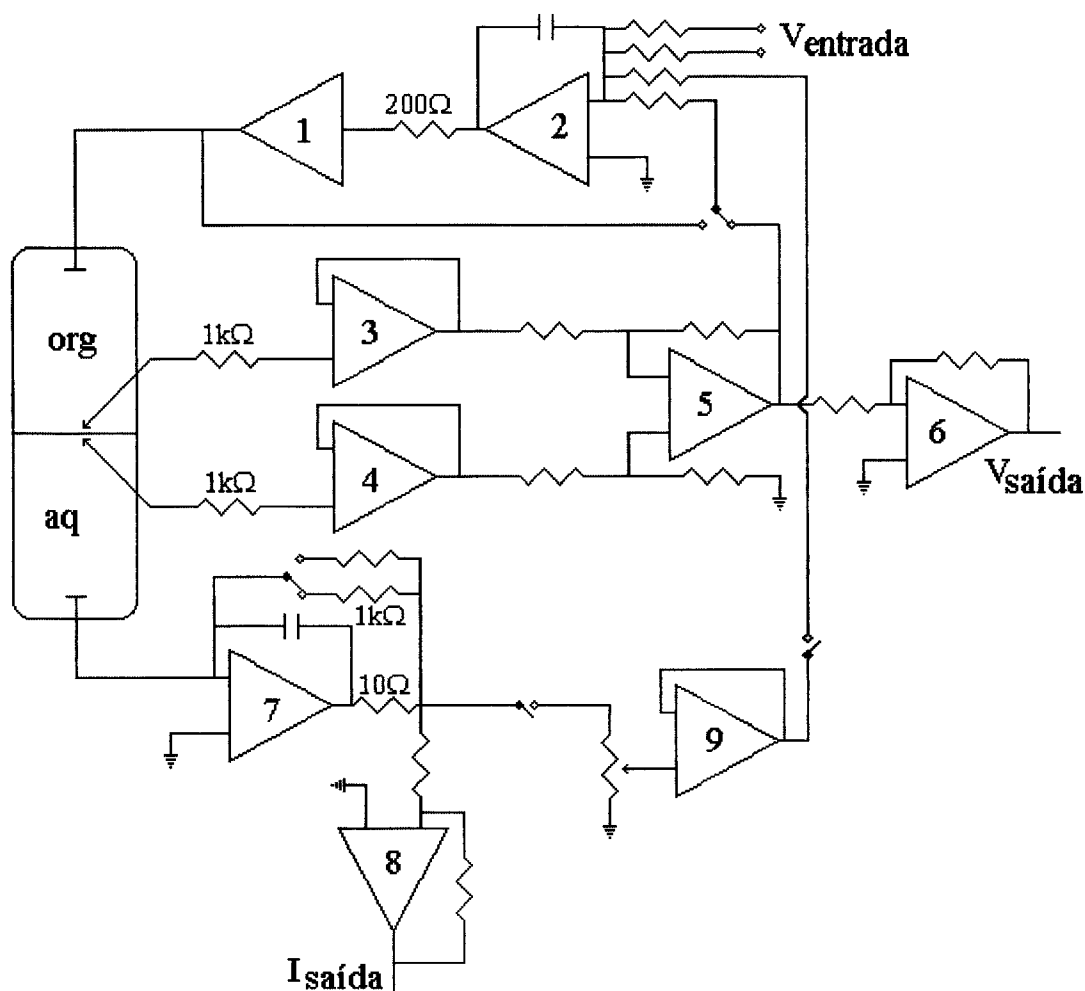


Figura 2.6 Esquema do potenciômetro de quatro eléctrodos construído para o estudo voltamétrico das interfaces entre duas soluções imiscíveis.

1 OPAMP OP-633BM (Burr-Brown), 2 a 9 , amplificadores OPA42FZ da PMI (Precision Monolithics Inc.); resistências de 10 kΩ, excepto para os casos indicados; -||- = condensadores de 22 pF.

- o terceiro sistema, composto neste caso pelos amplificadores 7 e 8, é usado para medir a intensidade de corrente que passa através da interface (o conjunto do amplificador 7 com as resistências associadas é o que se designa por um seguidor de corrente, sendo a diferença de potencial que existe à saída do OPAMP resultante da queda de tensão provocada pela corrente através da resistência. O OPAMP 8 é um seguidor de potencial de ganho unitário que tem por objectivo eliminar os efeitos do circuito externo de medição sobre o sinal medido);

- finalmente o OPAMP 9 faz parte do circuito de compensação de queda óhmica (A compensação da queda óhmica é efectuada através da utilização de um sistema de retroacção positiva, ou seja, o sinal introduzido no OPAMP 2 tem o mesmo sinal do potencial externo. Se o valor da compensação for exagerado, o sistema electrónico fica desregulado podendo a célula electroquímica ser sujeita a uma diferença de potencial de 15 V -positivos ou negativos, dependendo do valor do potencial aplicado externamente-).

2.3.2 Medição da corrente em sistemas com dois eléctrodos

Quando se efectuaram medições usando apenas uma microinterface líquido-líquido, a sensibilidade do potenciostato descrito anteriormente não permite a realização dessas experiências, tendo sido necessário utilizar o sistema representado na figura 2.7.

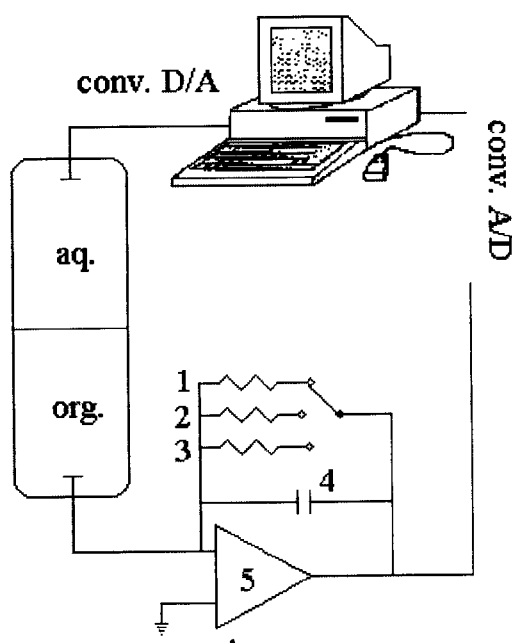


Figura 2.7

Esquema do sistema de medição usado nos estudos voltamétricos das microinterfaces entre duas soluções imiscíveis.
 1 a 3 resistências de precisão de 10 M Ω , 1 M Ω e 100 k Ω , respectivamente;
 4 capacidades de 1 nF;
 5 OPAMP OPA104 BM (Burr-Brown).

este consiste num amplificador de alto ganho que é colocado entre o eléctrodo de referência da fase orgânica e o conversor analógico-digital (A/D) da placa de aquisição de dados. O eléctrodo de referência da fase aquosa encontra-se ligado directamente à saída do conversor digital-analógico (D/A).

2.3.3 Medições da impedância de sistemas electroquímicos

No decorrer deste trabalho não foi efectuado qualquer ajuste das condições experimentais para as medições de impedâncias. Os parâmetros utilizados foram escolhidos com base na experiência já adquirida, havendo apenas alguns ajustes no que se refere aos limites de frequência utilizados, uma vez que as microinterfaces permitem usar frequências acima de 1 kHz, o que não acontece no caso das macrointerfaces onde o valor máximo de frequência possível é cerca de 300 Hz, podendo ser ligeiramente superior no caso das soluções mais concentradas.

O limite inferior de frequências usado também foi diferente para o caso das micro e das macrointerfaces. Enquanto no segundo caso o limite inferior era de 1 Hz, nas microinterfaces o varrimento de frequências ia até 0,1 Hz. Esta diferença deve-se sobretudo à necessidade de ter que estender o intervalo de frequências no caso das microinterfaces para melhorar o processo de ajuste dos resultados experimentais ao circuito equivalente apropriado para estes sistemas. No caso das microinterfaces o modelo usado para ajuste dos pontos experimentais é mais complexo do que o usado no caso das macrointerfaces, sendo por essa razão mais difícil de ajustar.

De seguida apresentam-se os parâmetros utilizados nas medições da impedância electroquímica:

- varrimento de frequência $\left\{ \begin{array}{l} \text{micro interfaces} - 60 \text{ kHz} - 0,1 \text{ Hz} \\ \text{macro interfaces} - 300 \text{ Hz} - 1 \text{ Hz} \end{array} \right.$
- varrimento de frequência logarítmico
- número de pontos por década de frequência - 8
- amplitude do potencial ac - 20 mV
- tempo de integração - automático
- modo de integração - longo (no modo de integração longo, o tempo de integração é definido como o tempo necessário para que o desvio padrão das leituras seja igual ou inferior a $\pm 1,0 \%$)
- tempo de espera entre medições de frequência - 5 s
- tempo de estabilização após os saltos de potencial - 30 s
- saltos de potencial - 50 mV.

Os limites de potencial utilizados nas medições de impedância eram obtidos por análise do voltamograma cíclico dos sistemas a estudar.

2.3.4 Sistema de aquisição de dados

A inexistência de instrumentação que permitisse um estudo das interfaces líquido-líquido utilizando diferentes técnicas voltamétricas levou à construção de um sistema de medição, a partir de um potenciostato de baixo custo e de um computador com uma interface de aquisição de dados. A adopção desta estratégia deveu-se em parte à necessidade de realização de um estudo exaustivo dos efeitos dos diferentes parâmetros das técnicas voltamétricas, mas também ao reconhecimento, por diversos autores, da importância do papel que o computador pode desempenhar num laboratório, em particular na execução de métodos electroquímicos¹⁸⁵⁻¹⁹⁵. As principais vantagens da utilização de tais sistemas podem resumir-se nos seguintes aspectos:

- baixo preço do sistema computador - placa de aquisição de dados;
- armazenamento dos dados numa forma digital;
- possibilidade de amaciamento dos dados *a posteriori*;
- facilidade de automatização do processo de medição;
- facilidade de alteração do programa de modo a introduzir novos procedimentos;
- facilidade de programação das funções de perturbação;
- possibilidade de melhoramento do desempenho do sistema de medição com a evolução dos computadores.

As desvantagem da utilização destes sistemas podem ser resumidas do seguinte modo:

- introdução de ruídos adicionais;
- introdução de erros nos processos de conversão analógico-digital e digital-analógica¹⁹⁶;
- introdução de erros por uma programação inadequada.

Para além dos aspectos referidos, a grande desvantagem deste processo é, sem dúvida, o tempo dispendido na elaboração e teste dos programas necessários para o bom funcionamento do sistema.

O controlo das condições experimentais e aquisição de dados foi efectuado utilizando um computador pessoal com uma interface de aquisição de dados PC-Labcard PCL 818.

Esta interface tem um conversor analógico-digital (A/D) de 12 bits e permite a leitura sequencial de dados analógicos através de 8 canais diferenciais. O processo de conversão do sinal analógico em digital é o das aproximações sucessivas. A velocidade máxima de aquisição é de 100 kHz, ou seja, o correspondente a uma leitura cada 10 μ s. Esta placa de aquisição possui ainda duas saídas analógicas (conversor D/A) unipolares de 12 bits com um tempo de estabilização de 5 μ s. Para além destas características, a placa tem incorporados três canais de temporizadores de 16 bits, fornecidos por um integrado Intel 8254, uma entrada digital de dados de 16 bits, bem como uma saída digital de 16 bits. Estas saídas/entradas digitais são compatíveis com os pulsos TTL e foram utilizadas para, através de um interruptor programável, colocar o potenciômetro em modo de medição ou em modo de calibração.

Devido às características das saídas analógicas, esta placa de aquisição de dados só permite trabalhar com intervalos de potencial de $0 \rightarrow +5$ V ou $0 \rightarrow +10$ V usando o potencial de referência interno da placa (-5 V ou -10 V). Caso se use um potencial de referência externo de X V o intervalo de trabalho será $0 \rightarrow -X$ V.

Como as saídas analógicas da placa de aquisição de dados são unipolares, e muito frequentemente em electroquímica é necessário lidar com potenciais tanto positivos como negativos, geralmente na mesma experiência, foi necessário elaborar um processo que nos permitisse criar uma saída bipolar utilizando a interface D/A existente. Para o efeito foi construído o circuito representado na figura 2.8. O sistema é de simples construção e baseia-se na particularidade do sinal de referência da placa de aquisição de dados ser de sinal contrário ao da saída D/A. Nesse circuito, o sinal de referência (-5 V) é reduzido utilizando um divisor de potencial (conjunto de resistências 5 e 6 ou 7 e 8, conforme se pretende uma diminuição do valor de potencial num factor de 3,6 ou de 2,6 vezes).

O sinal à saída do divisor de potencial, expresso relativamente às resistências 5 e 6 da figura 2.8, pode ser calculado por:

$$V_{saída} = \frac{R_6}{R_6 + R_5} V_{entrada} \quad 2.1$$

O sinal resultante é então introduzido num somador (circuito constituído pelo amplificador 4 e as resistências 1 a 3) juntamente a uma rampa de potencial gerada por computador, sendo o potencial resultante aplicado ao potenciômetro. Para eliminar os efeitos de possíveis flutuações do sinal de referência este era medido antes de cada experiência.

No conjunto havia ainda um sistema de amplificação (OPAMP 11) que podia ser usado quando era necessário amplificar a saída de corrente.

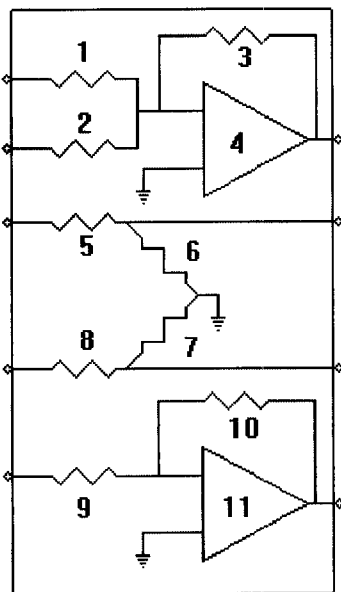


Figura 2.8

Esquema do sistema de conversão da saída unipolar do conversor D/A numa saída bipolar e de um amplificador de corrente.

- 1, 2, 3 e 10 resistências de precisão de 10 kΩ;
- 5 e 8 resistências de 6,4 kΩ;
- 7, resistência de 4 kΩ;
- 6, resistência de 2,5 kΩ;
- 9, resistência de 1 kΩ;
- 4 e 11 amplificadores operacionais OP42FZ da PMI.

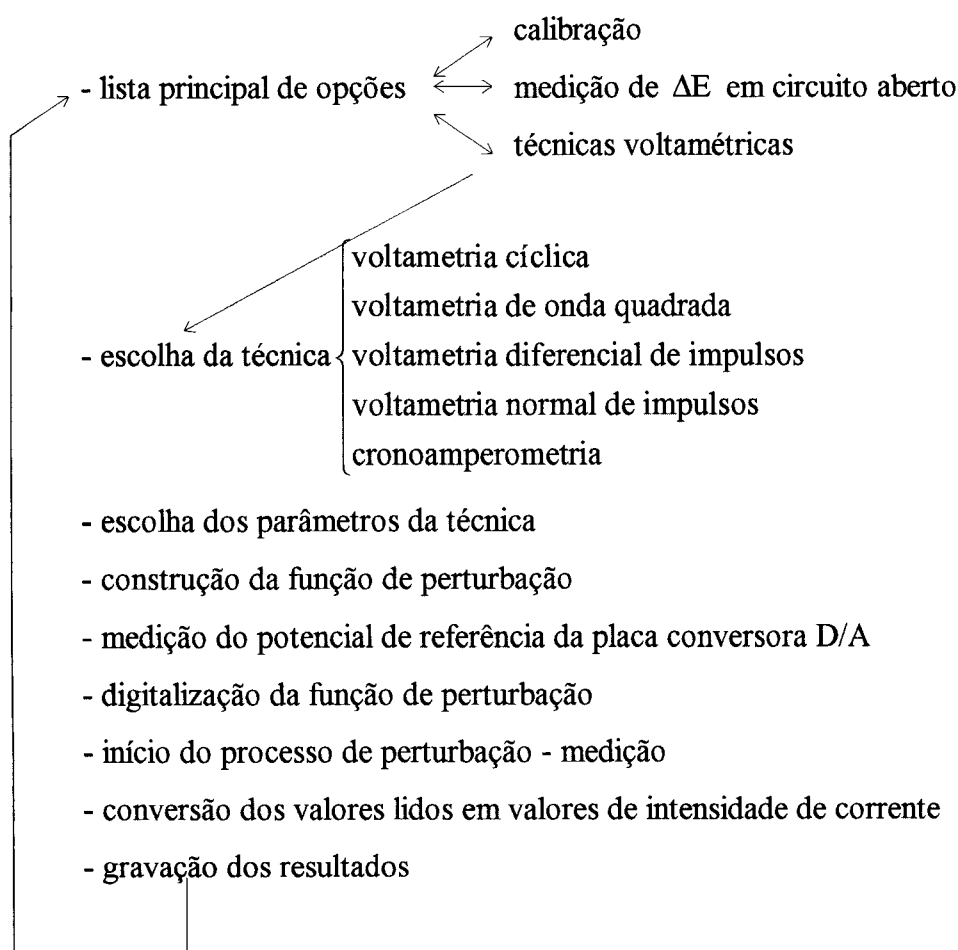
2.3.4.1 Programa de controlo da placa de aquisição de dados

O controlo da interface de aquisição de dados foi realizado através de software elaborado para o efeito. Este programa tem como objectivo controlar a placa de aquisição de dados nas suas múltiplas vertentes:

- imposição de uma função de potencial;

- leitura do sinal resultante da perturbação aplicada ao sistema;
- ligar e desligar a célula electroquímica e servir como interface para permitir alterar facilmente as condições de trabalho, como a escolha dos métodos voltamétricos, definição dos parâmetros desses métodos, visualização dos dados recolhidos, gravação dos dados recolhidos;
- armazenamento dos resultados experimentais sob uma forma que pode ser facilmente utilizável para apresentação dos resultados ou seu tratamento posterior.

De um modo resumido o programa pode ser representado pelo seguinte esquema:



A listagem do programa não é fornecida devido à sua extensão.

O programa informático sofreu várias alterações ao longo do trabalho, à medida que era necessário introduzir melhorias nos métodos, principalmente no aumento do número de pontos e da velocidade de aquisição de dados. No início havia um único programa para executar todas as tarefas, quando houve necessidade de aumentar o número de pontos e a velocidade de aquisição, e devido a limitações da memória, foi necessário dividir o programa em subprogramas para as diferentes tarefas tais como:

- escolha dos parâmetros;
- medições;
- conversão em valores de intensidade de corrente;
- gravação dos dados.

Os benefícios que se podem obter da abordagem utilizada, são a grande flexibilidade do sistema que permite uma rápida adequação às exigências experimentais e o baixo custo de implementação e manutenção de tais sistemas.

3

Preparação de conjuntos de microorifícios

A divulgação das aplicações analíticas das interfaces entre duas soluções imiscíveis de electrólitos passa necessariamente pelo desenvolvimento de sistemas de medição de fácil utilização, de células e sistemas de medição versáteis, permitindo por exemplo o uso de métodos de adição de padrão, essenciais na maior parte dos procedimentos de análise. As células tradicionalmente usadas em estudos de ITIES não permitem uma fácil implementação desses procedimentos porque no sistema, após a sua montagem, existe num equilíbrio de forças delicado que vai ser perturbado com a adição de uma solução ou com a simples remoção do contraelectrodo. Na melhor das hipóteses o incremento de volume de uma das fases vai provocar um aumento de pressão que pode ter como resultado a alteração da forma da interface e, por vezes, uma alteração da sua posição. A alteração destas condições afecta as características do sistema pois provoca a alteração da área e da resistência do sistema. Acresce não ser fácil obter resultados reprodutíveis com estas células, o que se torna uma desvantagem quando se pretende dar um fim analítico às medições*.

* Além das causas acima mencionadas pode ainda haver uma deficiente homogeneização da solução após a adição da solução padrão devido à geometria da célula. Outra possível causa para a dificuldade em obter resultados reprodutíveis reside no facto de ser muito difícil medir com rigor o volume da solução aquosa.

Dos sistemas usados em estudos de ITIES os que parecem permitir um melhor desempenho em medições para fins analíticos fazem uso de células com eléctrodos gotejantes de electrólitos. Todavia estas células são de uma maior complexidade e os volumes de solução usados são elevados.

Soluções mais práticas para o uso analítico das ITIES, e que podem garantir a reprodutibilidade dos resultados, apontam para a separação das duas interfaces por membranas, existindo já um conjunto de resultados promissores na utilização destes sistemas. Todavia as membranas comerciais existentes não permitem controlar as dimensões dos poros nem a sua distribuição e têm resistência elevada. Na sequência de trabalhos publicados por Girault *et al.* ^{147, 148}, onde aparecem pela primeira vez microelctrodos construídos com base num microorifício feito numa membrana de poliéster, tentou-se a utilização de conjuntos de microorifícios para fins analíticos.

O desenvolvimento de sensores baseados neste tipo de interfaces líquido-líquido requer um estudo do efeito, no resultado analítico, de vários parâmetros, nomeadamente:

- área de contacto entre os solventes;
- número de orifícios;
- dimensões dos orifícios;
- distribuição dos orifícios.

3.1 Escolha do material para a preparação das membranas

A escolha do material das membranas deve ser efectuada tendo em conta as seguintes características:

- deve ser inerte aos solventes utilizados em trabalhos de ITIES (o que restringe grandemente o leque de materiais a utilizar);
- deve absorver na região do ultra-violeta (UV) de modo a poder ser "trabalhado" pelo laser Excimer.

O vidro ou Teflon são materiais com características de resistência química que os tornariam o material indicado para servirem de suporte na preparação de membranas. No decorrer dos ensaios de utilização do laser Excimer fizeram-se alguns ensaios com o objectivo de verificar a possível utilização de vidro ou Teflon na preparação de membranas. Para o efeito utilizou-se o laser na sua máxima potência (≈ 500 mJ) concentrando-se o feixe num ponto com cerca de $30\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro e efectuando uma série de 600 disparos a uma cadência de 10 Hz. Apesar de várias tentativas, não se conseguiu observar qualquer dano no material, utilizando-se para o efeito um microscópio óptico. A placa de vidro utilizado tinha cerca de $200\text{ }\mu\text{m}$ de espessura e a de Teflon cerca de $30\text{ }\mu\text{m}$.

A ausência de resultados satisfatórios ficou possivelmente a dever-se a dois factores. O primeiro poderá ser a utilização de um comprimento de onda da radiação em que a absorção, por parte do material, não é máxima (de acordo com dados existentes o comprimento de onda do feixe laser apropriado para trabalhar o Teflon é o de 157 nm^{197}). O segundo poderá estar relacionado com a espessura do material usado, sendo possível que a utilização de amostras com menor espessura pudesse alterar os resultados obtidos.

Por oposição ao Teflon, o poliéster é facilmente perfurado usando o laser. As membranas utilizadas consistem num filme de PET (polietileno teraftalato) usualmente designado por poliéster (Melinex, ICI ou Mylar, DuPont) no qual são efectuados um número predefinido de furos usando fotoablação do material por raio laser.

Ao fim de algumas horas de utilização da membrana, quando em contacto com uma solução de 1,2-dicloroetano, verifica-se que esta fica enrugada. Contudo, este facto parece não ter consequências no sinal analítico nem na reprodutibilidade dos resultados como se mostrará posteriormente.

3.2 Laser EXCIPLEX

EXCIPLEX é um acrónimo de “excited complex” (complexo excitado) e serve para designar um conjunto de lasers que operam com misturas de gases nobres e halogenetos a alta pressão e caracterizam-se por emissão de radiação na região do ultravioleta. Apesar da designação anteriormente apresentada ser considerada a mais

correcta ¹⁹⁸, estes lasers são normalmente designados por EXCIMER (dímero excitado) e será esta a designação que passaremos a utilizar na descrição deste trabalho.

De um modo simplificado pode-se descrever o processo de funcionamento destes lasers como sendo constituído por dois passos, a formação de um complexo excitado entre o gás nobre e o halogeneto, após uma descarga entre dois eléctrodos (estado B) e o decaimento desse complexo ao fim de alguns nanossegundos, com a emissão da correspondente radiação ultravioleta como se encontra ilustrado na figura 3.1 para o caso do laser KrF.

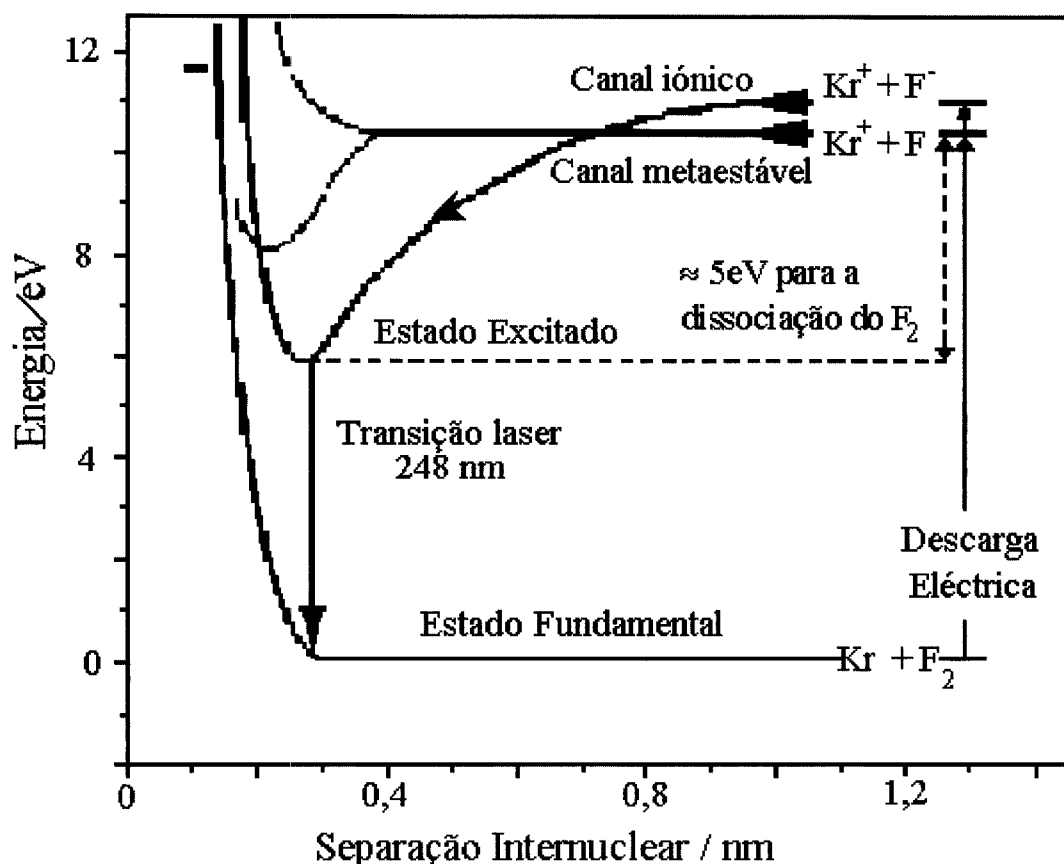


Figura 3.1 Energia de ligação em função da separação das moléculas de halogénio e gás nobre no caso da mistura de kriptón e flúor (retirado da referência [199], página 165).

Na tabela 3.1 encontram-se descritas as diferentes misturas que podem ser usadas nestes lasers, bem como as características da radiação produzida em cada caso. Os valores da energia por pulso, duração do pulso e o número de pulsos por segundo dependem do fabricante e modelo do aparelho.

Uma grande vantagem deste tipo de instrumentação está directamente relacionada com o facto de o comprimento de onda da radiação emitida por estes laser

ser pequeno, o que permite obter imagens uniformes de objectos muito pequenos, daí a sua utilização em microlitografia ou micromaquinação de materiais para relojoaria ou electrónica.

Tabela 3.1 Descrição das características das diferentes misturas gasosas utilizadas no enchimento dos lasers Excimer ¹⁹⁸.

mistura	λ / nm	Energia / mJpulso ⁻¹	pulsos por segundo / Hz	duração do pulso / ns
F ₂	157	10-25	0-100	-----
ArF	193	150-600	0-500	10-25
KrCl	222	5-200	1-140	5-15
KrF	248	20-5000	0-1000	0,03-1000
XeCl	308	0,1-5000	0-1000	0,04-1000
XeF	351	1-5000	0-1000	8-1000

A utilização destes lasers de alta energia permite ainda realizar um número muito grande de aplicações em medicina (operações à córnea, tratamento das paredes das artérias, remoção de tumores e tecidos danificados, cortes em material ósseo e dentário ²⁰⁰), no tratamento de superfícies (hidrofilização de material polimérico, enrugamento de superfícies, limpeza de superfícies ou marcação de objectos ²⁰⁰), fabrico de novos materiais (preparação de ligas, fabrico de filmes de reduzida espessura por técnicas de projecção do material polimérico para o substrato desejado ²⁰⁰), espectrometria de massa ²⁰¹, ICP - plasma acoplado indutivamente - ²⁰². Na tabela 3.2 apresenta-se uma listagem de materiais poliméricos que podem ser trabalhados utilizando uma fonte de radiação ultravioleta.

Como já foi mencionado, os lasers Excimer podem trabalhar a vários comprimentos de onda (ver tabela 3.1), bastando para o efeito alterar a composição da mistura que enche a câmara do laser. Todavia, o procedimento para alterar o comprimento de onda de trabalho é complicado e demorado, para além de implicar uma alteração de todo o material óptico que nesta região do espectro não pode ser usado numa grande banda de comprimentos de onda. Para operar nos comprimentos de onda

Tabela 3.2 Breve lista de materiais que podem ser perfurados usando um laser Excimer e os respectivos intervalos de comprimento de onda²⁰³ de ablação.

material	λ / nm
acetato de celulose	193 ²⁰⁰
alumina	193-308 ²⁰⁰
borracha de silicone	193
carbeto de silício	193-308 ²⁰⁰
celulose	193-248 ²⁰⁰
cloreto de polivinilo (PVC)	193-248 ²⁰⁰
nitrocelulose	193-351
nitreto de silício	193-308 ²⁰⁰
poliacetileno	193 ²⁰⁰
poliamida (PA)	193-248 ²⁰⁰
policarbonato	193-248 ²⁰⁰
poliestireno	193
polietileno	193 ²⁰⁰
polietileno tereftalato (PET)	193-308
poliéterétercetona (PEEK)	193-308 ²⁰⁰
poliimida (Kapton)	193-351
poli(ciclohexilmetilsilano)	308-626
poli(diciclohexilsilano)	308-626
poli(di-n-pentilsilano)	308-626
poli(isopropilmetilsilano-co-n-propilmetilsilano)	308-626
poli(α -metilestireno)	193
poli(metil metacrilato) (PMMA)	193-308
poli(tetrafluoroetileno) (Teflon)	157 ¹⁹⁷
poliuretano	248 ²⁰⁰
vidro de borosilicato	193 ²⁰⁰

mais baixos também é aconselhável usar uma câmara fechada e em atmosfera de azoto, devido à absorção de radiação pelas moléculas de oxigénio e consequente formação de ozono. Esta reacção leva a uma perda de potência do feixe laser que pode limitar a sua aplicabilidade.

No presente trabalho foi usada uma mistura ArF, o que corresponde à utilização de um comprimento de onda de 193 nm.

A mistura na câmara de ressonância do laser, para se obter o máximo de energia, é dependente do laser utilizado. No caso do presente trabalho a mistura aconselhada pelo fabricante do laser é constituída por:

- 110 mbar de uma mistura a 5% de F₂ em He;
- 250 mbar de Ar;
- 3300 mbar de He.

A pureza dos gases utilizados é de grande importância para o desempenho do laser, afectando de um modo muito marcante a energia disponível nos impulsos laser. As especificações dos gases utilizados são respectivamente F₂ (95%) em He (99,9%), Ar (99,995)% e Ne (99,99%)*.

3.2.1 Constituição de um laser Excimer

O laser Excimer pode ser descrito, de um modo simplificado, como sendo constituído pelos seguintes componentes:

- a) Câmara selada contendo um sistema óptico de ressonância instável. As lentes colocadas em cada um dos extremos dessa câmara são de MgF₂ recobertos com uma camada de alumínio. A abertura de saída do feixe tem as dimensões de 12x23 mm, sendo variável com o modelo e o fabricante.
- b) Thyratron, a fonte de tensão do laser, é um sistema electrónico que permite ter disponível uma tensão, máxima, de 24 kV entre os eléctrodos existentes na câmara do laser.

* Um dos grandes problemas existentes com este tipo de lasers é a presença de água na mistura de gases pois esta vai afectar dramaticamente as especificações do feixe, provocando a formação de arcos voltaicos entre os dois eléctrodos do laser reduzindo deste modo as características de uniformidade do feixe laser e a sua energia.

- c) Dois eléctrodos metálicos (níquel no caso do laser utilizado) entre os quais é aplicada a descarga eléctrica que vai excitar os átomos e moléculas gasosos existentes na mistura. No caso da mistura argon - flúor, após as descargas eléctricas forma-se um complexo excitado Ar-F e o decaimento desse complexo ocorre com a emissão de radiação de comprimento de onda 193 nm (ver figura 2.1).
- d) Sistema de controle de gases para permitir a evacuação e enchimento da câmara de ressonância.
- e) Circuito de arrefecimento para manter uma temperatura de funcionamento baixa. A temperatura da água do sistema de arrefecimento deve ser inferior a 20°C, a pressão inferior a 3 bar e com um fluxo da ordem dos 4 l/min.

3.2.2 Modo de operação de um Laser Excimer

Neste trabalho foi utilizado um laser Lambda Physic modelo LPX205i. Durante as sessões de preparação dos orifícios foi usado o modo de energia constante para que as condições experimentais se mantivessem do início ao fim do trabalho. Neste modo de operação a energia dos pulsos era mantida constante, variando a tensão aplicada aos eléctrodos durante as experiências. Ao recomeçar um dia de trabalho, sempre que o laser parava mais do que oito horas, ou quando as condições de funcionamento não permitiam a obtenção da energia por pulso definida, era necessário proceder à mudança dos gases existentes na câmara do laser. Para o efeito, efectuava-se em primeiro lugar a evacuação da câmara e depois voltava-se a encher o sistema com a mistura anteriormente mencionada*.

No caso do laser funcionando com a mistura Ar-F₂, o fabricante estima que o número de pulsos possíveis de obter entre cada passivação é de cerca de 200000 e que para o caso de KrF ou XeF este número de pulsos é de 500000.

Para a obtenção de conjuntos de microorifícios existem essencialmente dois processos. Um método de contacto, em que a radiação do laser é enviada contra o material do qual se quer formar a imagem, estando este em contacto com o suporte onde se pretende obter a imagem fazendo-se ou não a redução das dimensões do feixe

* Se após a renovação da mistura a energia dos pulsos não melhorava era necessário proceder à passivação da câmara. A passivação é um procedimento destinado a melhorar as características de emissão do feixe laser e que estarão relacionadas com a existência nas paredes da câmara do laser de uma quantidade de partículas responsáveis pelas transições electrónicas que dão origem aos impulsos laser. Este processo tem que ser levado a cabo sempre que a quantidade dessas partículas é inferior a um nível crítico ou sempre que se pretende alterar o comprimento de onda da radiação.

de acordo com as necessidades. Este método é eficaz quando se pretende obter imagens de um objecto de dimensões relativamente grandes (cerca de 200 μm de diâmetro) pois este método está limitado às dimensões dos orifícios na máscara usada. É possível obter máscaras de dimensões mais reduzidas mas de um modo geral os seus preços são demasiado elevados para se poder ter um conjunto de máscaras suficientemente extenso para se poder variar as características do produto final.

O outro procedimento usado na obtenção de imagens de pequenas dimensões consiste na redução do tamanho do feixe laser, após este ter atravessado o objecto, por meio de um sistema de lentes apropriado. Este método tem a vantagem de se poder controlar o factor de redução da imagem, controlando o factor de redução das lentes telescópicas usadas, permitindo ainda uma concentração da energia do feixe, ou parte do feixe, numa área reduzida facilitando o processo de perfuração. A utilização deste procedimento obriga a um grande cuidado no alinhamento do sistema óptico, bem como na escolha do material usado, para que a imagem obtida seja de boa qualidade.

3.2.3 Montagem experimental

Na figura 3.2 encontra-se representado um esquema da montagem experimental usada durante a perfuração das membranas. Para que o feixe laser possa ser utilizado na obtenção de orifícios de boa qualidade é necessário utilizar um sistema óptico complexo tanto em qualidade e variedade de material como no seu alinhamento. Este sistema tem por objectivo:

- diminuir as dimensões do feixe[†];
- deduzir o efeito de divergência do feixe[‡];
- concentrar o feixe num ponto com as dimensões pretendidas.

[†] O raio laser tem, à saída do aparelho as dimensões de 5x3 cm. Normalmente as dimensões do feixe são reduzidas, antes da sua utilização, devido ao facto de a distribuição da sua energia não ser constante mas sim de perfil gaussiano.

[‡] Esta redução tem por objectivo melhorar a forma de distribuição de energia, de modo a obter uma imagem perfeita do objecto

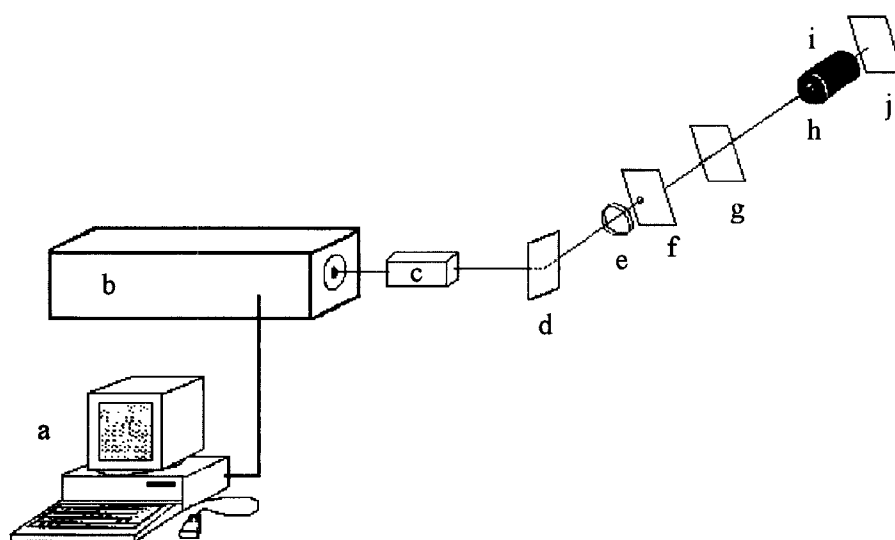


Figura 3.2 Representação esquemática do sistema utilizado para a preparação das membranas com microorifícios.

a) computador; b) laser; c) atenuador de potência do feixe laser; d) espelho; e) lente de campo; f) objecto; g) orifício; h) diafragma; i) lente telescópica; j) alvo.

O conjunto óptico é constituído pelos seguintes elementos:

- atenuador colocado à saída do laser[§].
- espelho para desviar a direcção do feixe laser^{**}.
- lente de campo com um ponto focal de 1,3 m^{††}.
- objecto do qual se pretende criar a imagem^{‡‡}.
- orifício com diâmetro de 1 mm^{§§}.
- lente telescópica^{***}.
- alvo^{†††}.

[§] Consiste num conjunto de dois espelhos que permitem, variando o ângulo entre eles, controlar a quantidade de energia que passa através do sistema.

^{**} Quando não é possível usar o sistema em linha recta devido às dimensões da montagem.

^{††} Esta lente destina-se a reduzir o efeito da divergência do raio laser.

^{‡‡} Conjunto de microorifícios ou neste caso um orifício com o diâmetro de 100 μm . A máscara, no caso do presente trabalho, era de cobre

^{§§} Utilizado para remover os harmónicos da imagem do objecto.

^{***} A lente usada tinha uma abertura de 0,1 e um factor de redução de 10x, sendo usada para permitir reduzir as dimensões da imagem do objecto.

^{†††} O alvo utilizado consistia numa placa de alumínio fixa nos braços da mesa XY (Micro-controle ITL09). A amostra que se pretende perfurar encontra-se segura ao alvo por electricidade estática.

3.2.4 Perfuração das membranas

Na preparação dos conjuntos de microorifícios utilizou-se uma máscara contendo um único orifício. Durante este processo houve a necessidade de utilizar a mesa XY para, através da deslocação do filme de poliéster, se preparar o conjunto de orifícios com a geometria pretendida. Devido ao facto de a máscara utilizada só conter um orifício, o número de furos em cada conjunto preparado foi fixado em 100. Este valor apesar de não ser o ideal, pareceu um número que permitiria obter uma razoável amplificação da intensidade de corrente. Usar um maior número de furos tornaria o tempo de preparação de cada conjunto demasiado longo (demora cerca de 200 s a preparar um conjunto de 100 orifícios). Para esse efeito, como o controlo manual da mesa seria extremamente fastidioso (cada conjunto a preparar consistia em 100 orifícios dispostos em 10 linhas de 10 orifícios) e propenso a erros, procedeu-se à elaboração de um programa em linguagem C que permitia o controle da mesa XY através de um computador fazendo uso de uma interface GPIB. O programa permite estabelecer os diferentes parâmetros para a definição dos conjuntos de microorifícios como:

- geometria dos conjuntos;
- número de orifícios;
- número de linhas;
- distância entre orifícios.

o programa pode ser esquematicamente descrito de seguinte modo:

- definição das variáveis utilizadas;
- teste da disponibilidade da interface GPIB: limpeza dos ponteiros;
- definição da forma do conjunto (quadrada, hexagonal, aleatória);
- definição do número de orifícios por linha;
- definição do número de linhas do conjunto;
- conversão das características do conjunto em comandos a enviar para a mesa XY;
- colocação do posicionador na sua posição inicial (0,0);
- controlo do deslocamento do posicionador;
- fim.

No tempo disponível, não foi possível estabelecer o controlo simultâneo do laser e da mesa XY, pelo que a preparação das membranas foi efectuada num modo semi-automático sendo a ordem de disparo do laser efectuada manualmente.

3.2.5 Condições de operação do laser

Após se ter efectuado o alinhamento dos componentes ópticos do sistema de perfuração, foi necessário proceder ao estudo das condições de trabalho para se poder obter os orifícios de 10 mm de diâmetro nos filmes de poliéster, isto é, verificar os seguintes parâmetros:

- frequência de tiro;
- modo de operação do laser (energia ou voltagem constante);
- número de pulsos.

A escolha do modo de operação foi efectuada com o fim de se obter uma uniformidade nas características dos pulsos laser e isso só poderia ser conseguido usando a mesma energia por pulso. No modo voltagem constante a energia dos pulsos vai diminuindo ao longo da utilização, à medida que se vão deteriorando as características da mistura gasosa da câmara do laser. A frequência foi fixada em 10 Hz porque, devido às características do aparelho utilizado esta é a frequência mais elevada que permite a utilização do máximo de potência do laser⁺⁺⁺. Por outro lado, verificou-se que usando frequências de impulso superiores o processo de fixação do alvo deixava de ser eficaz, provocando a deslocação do mesmo (mesmo com a utilização de outros processos de fixação podia-se observar a vibração da membrana que estava a ser perfurada o que provocava uma deficiente perfuração da membrana). Nas tabelas 3.3 e 3.4 apresentam-se os resultados obtidos nos estudos da fotoablação dos filmes de poliéster com o laser Excimer.

O número de pulsos a utilizar também é importante. Como se verifica por análise da figura 3.3, aumentando o número de pulsos aumenta o diâmetro da

⁺⁺⁺ Para frequências até 10 Hz o laser permite trabalhar com descargas de potencial de 24 kV, para frequências superiores o potencial máximo permitido é de 22 kV.

perfuração conseguida, esta relação parece ser linear entre os 100 e os 160 pulsos (esta é uma região em que o processo de ablação está a limitar o processo de perfuração), mas a partir dos 160 pulsos observa-se uma diminuição do declive daquela relação muito provavelmente devido à influência dos efeitos térmicos dos pulsos laser no material polimérico. A partir deste limite o aumento do diâmetro do orifício deve-se à fusão do material polimérico.

Tabela 3.3 Efeito do número de pulsos laser no diâmetro do orifício produzido num filme poliéster (Mylar, DuPont) de 12 μm de espessura. (Modo de operação: energia constante; energia dos pulsos: 520 mJ; frequência dos pulsos: 10 Hz; $\lambda = 193 \text{ nm}$, laser ArF).

ϕ do orifício / μm	5	6,6	8,3	9,8	10,5	11,5	11,9	13,1
número de pulsos laser	100	120	140	160	180	200	220	240

Tabela 3.4 Efeito da espessura do filme de poliéster (Mylar, DuPont) no número de pulsos laser necessários para perfuração de orifício com 10 μm . (Modo de operação: energia constante; energia dos pulsos: 520 mJ; frequência dos pulsos: 10 Hz; $\lambda = 193 \text{ nm}$, laser ArF).

Espessura do filme / μm	2	3	6	8	12	19	23	30
número de pulsos laser	20	30	80	100	180	300	400	600

Para que os resultados sejam reproduzíveis é aconselhável que se trabalhe numa região em que os efeitos térmicos não sejam muito elevados porque isso irá ter consequências na forma dos orifícios obtidos (quando os efeitos térmicos se fazem notar pode-se observar ao microscópio que os bordos do orifício parecem derretidos).

Com o objectivo de preparar conjuntos de microorifícios utilizando filmes de diferentes espessuras, foi efectuado um estudo do efeito do número de pulsos necessários para produzir um orifício de 10 μm , quando se utilizam filmes de poliéster de diferentes espessuras (tabela 3.4). Para facilitar a leitura dos resultados estes encontram-se representados na figura 3.4 podendo verificar-se que o número de pulsos aumenta significativamente com a espessura do filme.

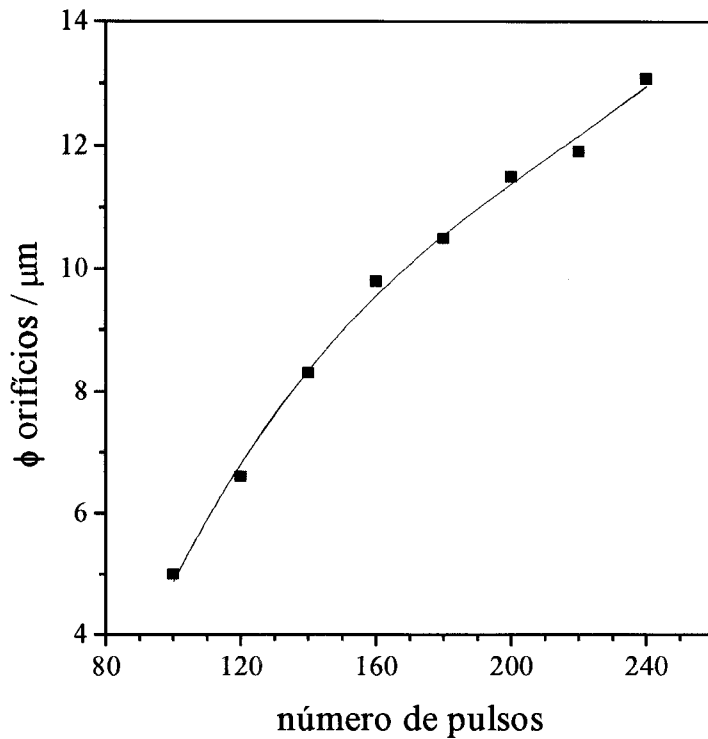


Figura 3.3

Efeito do número de pulsos laser na perfuração de um filme de poliéster (Mylar, DuPont) com $12\ \mu\text{m}$ de espessura. Condições de operação mencionadas na tabela 3.3.

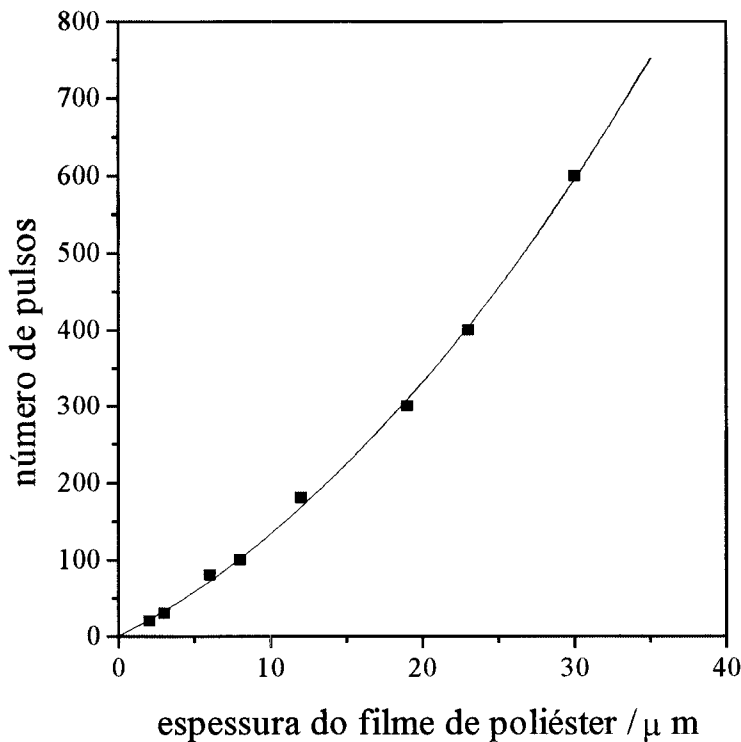


Figura 3.4

Efeito da espessura do filme de poliéster (Mylar, DuPont) no número de pulsos laser para perfuração de orifício com $10\ \mu\text{m}$. (Modo de operação: descrito na tabela 3.4).

Com base nos resultados obtidos é possível proceder-se à escolha do número de impulsos a utilizar na preparação de conjuntos de microorifícios com as dimensões requeridas, em conformidade com as características do filme utilizado.

Na figura 3.5 mostra-se uma vista parcial de um conjunto de microorifícios preparado numa membrana de poliéster, com 12 μm de espessura. O padrão hexagonal deste conjunto encontra-se evidenciado nesta figura.

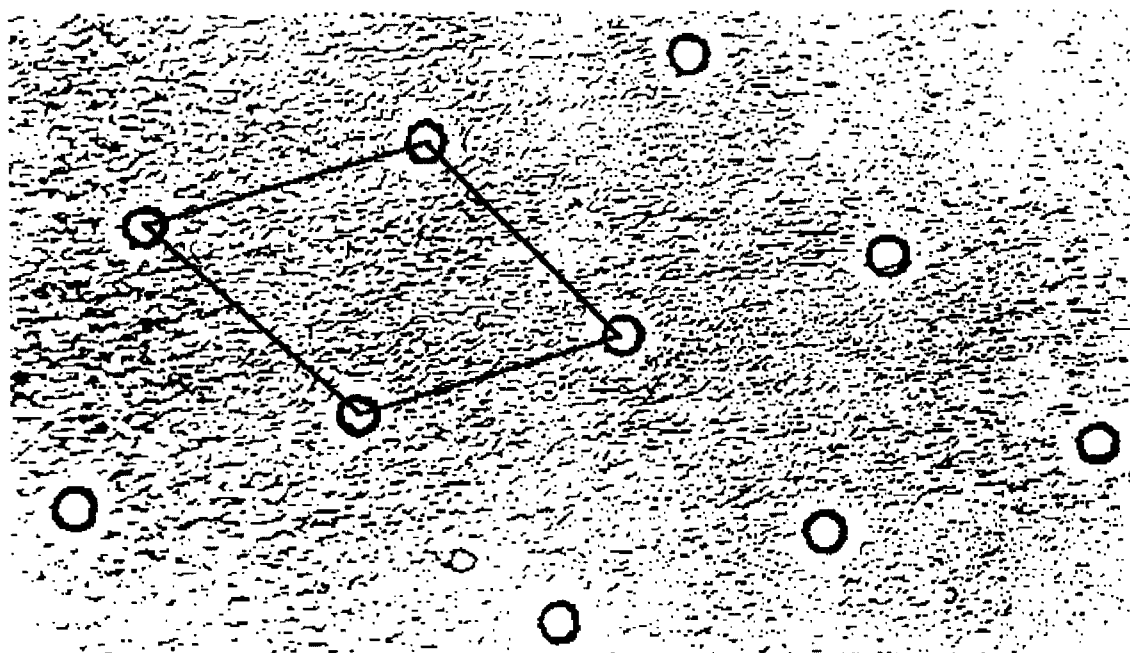


Figura 3.5 Vista parcial de um conjunto de microorifícios num filme de poliéster (Mylar S, ICI, GB), com a espessura de 12 μm , orifícios com 15 μm de diâmetro e 100 μm de distância entre os centros dos orifícios.

3.3 Conclusões

Os resultados apresentados mostram que é possível preparar conjuntos de microorifícios em membranas de poliéster. Como resultados deste estudo, apresentam-se os valores dos diferentes parâmetros, necessários para a preparação dos conjuntos de microorifícios. Embora os valores das variáveis experimentais possam depender do laser utilizado, bem como do enchimento e sistema óptico usados, o conjunto de valores aqui apresentados pode servir como guia no estabelecimento das novas condições experimentais.

Da experiência adquirida, importa salientar a importância da obtenção de um bom alinhamento do sistema óptico para a obtenção de bons orifícios.

4

Conjuntos de microinterfaces

A utilização de conjuntos de microeléctrodos tem por objectivo a obtenção dos benefícios dos microeléctrodos ^{204, 205} sem contudo estar sujeito às dificuldades experimentais que envolvem a utilização de tais sistemas electroquímicos, nomeadamente os problemas inerentes à medição de intensidades de corrente muito baixas (nano ou picoamperes)*. Os principais benefícios da utilização de conjuntos de microeléctrodos são uma amplificação da intensidade de corrente, que depende do número de elementos do conjunto, e a manutenção de uma densidade de corrente elevada, juntamente com um efeito diminuto da queda óhmica ²⁰⁶. Os resultados de Reller *et al.* ²⁰⁷, para conjuntos de microeléctrodos, mostram que o contributo da queda óhmica de potencial, tal como no caso de microeléctrodos, é inferior ao observado nas macrointerfaces.

Todavia, a utilização de conjuntos de microeléctrodos traz um problema adicional que é o de saber qual é o afastamento entre os microeléctrodos do conjunto para que estes tenham um comportamento independente e, deste modo, se poder tirar partido de todas as vantagens dos microeléctrodos. Acresce que a optimização do

* A razão sinal / ruído pode ser aumentada uma vez que o sinal é proporcional à área total do conjunto enquanto o ruído é proporcional à área activa do eléctrodo ²⁰⁷.

afastamento poderá ser dependente da técnica usada como consequência das diferentes escalas de tempo de utilização.

4.1 Camadas de difusão em conjuntos de microeléctrodos

Só no caso dos microeléctrodos funcionarem de uma forma independente é possível calcular a intensidade de corrente do conjunto como o somatório da intensidade de corrente dos microeléctrodos que o compõe. Neste caso a expressão da intensidade de corrente pode ser escrita da seguinte forma:

$$I_d = \sum_{i=1}^n I_{d,i} = \sum_{i=1}^n k_z F D c^* \quad 4.1$$

em que $k = 2\pi$ ou $k = 4$, conforme se considere um conjunto de microhemisferas ou de microdiscos.

A resposta ao problema da independência dos microeléctrodos num conjunto não é simples, nem única, uma vez que o tipo de resposta a esta questão varia com a escala de tempo utilizada, sendo esta definida pela técnica experimental que se utilizar. Assim, teoricamente qualquer conjunto de microeléctrodos pode funcionar como o somatório da resposta individual dos seus constituintes se for efectuada a escolha correcta do tempo de medição da intensidade de corrente e da forma da perturbação utilizada.

Esta questão tem que ser analisada em três períodos de tempo distintos. Para tempos muito curtos, os eléctrodos comportam-se independentemente um dos outros, todavia, a sua camada de difusão ainda não se expandiu para fora dos limites dos microeléctrodos (figura 4.1-a), sendo a difusão das espécies electroactivas para a superfície do eléctrodo predominantemente perpendicular ao eléctrodo (difusão linear). Para tempos mais longos começa a existir a contribuição da difusão não-linear (radial ou convergente), aumentando os limites da camada de difusão. A transição da difusão linear para a difusão radial ocorre quando se observa a seguinte condição ²⁰⁸:

$$(2Dt)^{1/2} > r \quad 4.2$$

Os eléctrodos só terão um comportamento independente até à justaposição das duas camadas de difusão como se mostra na figura 4.1-b. A partir desse momento, existe uma sobreposição das duas camadas de difusão como se pode observar na figura 4.1-c, deixando os microeléctrodos de ter um comportamento independente e a intensidade de corrente deixará de poder ser calculada pela equação 4.1. Por fim, para tempos muito longos é impossível distinguir as duas camadas de difusão como o representado na figura 4.1-d.

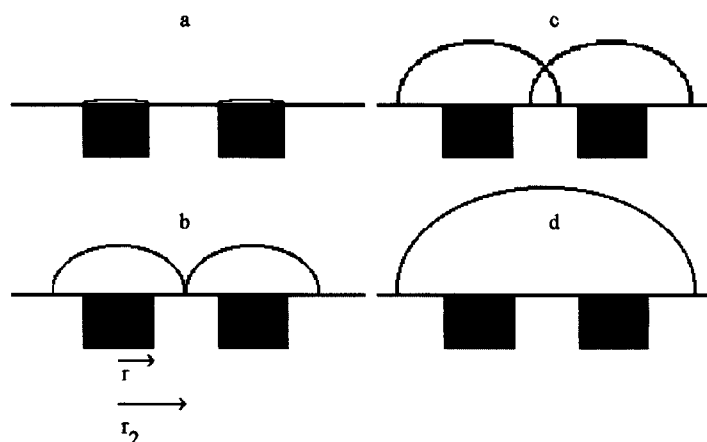


Figura 4.1.
Representação
esquemática da evolução,
no tempo, das camadas
de difusão de uma espécie
electroactiva

O tempo ao fim do qual ocorre a sobreposição das camadas de difusão é estimado de diferentes formas por vários autores. Segundo Reller *et al.*²⁰⁷ este valor pode ser calculado por:

$$Dt \geq 11,46(r_2 - r)^2 \quad 4.3$$

para Shoup e Szabo²⁰⁹ esta expressão será:

$$Dt = 0,167(r_2 - r)^2 \quad 4.4$$

onde r e r_2 são, respectivamente, os raios da região electroactiva do microeléctrodo e o raio da máxima expansão da camada de difusão de um microeléctrodo antes da sobreposição dessa camada com a do(s) eléctrodo(s) mais próximo(s) (ver figura 4.1 para melhor esclarecimento).

Vários autores estudaram este problema²⁰⁹⁻²¹⁴, efectuando simulações para tentar interpretar os resultados. O trabalho de Shoup e Szabo²⁰⁹ mostra que, para

tempos longos, o conjunto se comporta como se toda a área do eléctrodo fosse electroactiva. A importância deste trabalho reside ainda no facto de estabelecer uma função analítica que descreve o comportamento, no tempo, da intensidade de corrente de um conjunto de microeléctrodos. A função deduzida por Shoup e Szabo pode ser escrita como:

$$f(\tau, \theta) = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\tau}} + \frac{\pi}{4} + \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \exp\left[\frac{-B\theta^2(3-2\theta)}{\sqrt{\tau}}\right] - \frac{\exp\left[\frac{\frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) + B\left(1 - \frac{\pi}{4}\right)\theta^2(3-2\theta)}{\sqrt{\tau}}\right]}{1 + \frac{3\sqrt{\pi}\theta^3}{2\tau(1-\theta)}} \quad 4.5$$

onde $B = 0,7823$, $\tau = \frac{4Dt}{r^2}$ e $\theta = 1 - \left(\frac{r}{r_2}\right)^2$, representa a fracção da área que é inerte electroquimicamente.

Segundo estes autores, a intensidade de corrente, em cada instante, pode ser calculada a partir da função $f(\tau, \theta)$ do seguinte modo:

$$I = 4nDrzFcf(\tau, \theta) \quad 4.6$$

onde n representa o número de microdiscos[†].

Com base nestas equações calcularam-se respostas cronoamperométricas para conjuntos de microeléctrodos, para tentar analisar o efeito do coeficiente de difusão e da concentração da espécie electroactiva na resposta amperométrica deste tipo de sistemas. Os resultados encontram-se representados nas figuras 4.2 a 4.4. Estes resultados mostram um notório efeito do afastamento entre os dois microeléctrodos sobre as curvas da intensidade de corrente em função do tempo, contudo, quando as distâncias entre os microeléctrodos são suficientemente grandes (essa distância depende dos parâmetros experimentais do sistema) pode-se considerar que as curvas amperométricas são independentes da separação. Havendo interacção entre os eléctrodos do conjunto o valor de I_d diminui acentuadamente podendo atingir-se valores 20 vezes inferiores aos encontrados na ausência de sobreposição das camadas de difusão.

[†] O caso de eléctrodos hemisféricos pode ser resolvido substituindo a constante 4 por 2π , para valores

de $t \gg \frac{r^2}{D}$ o problema de um disco e de uma hemisfera de raio $\frac{2r}{\pi}$ resumem-se a um só²¹⁵.

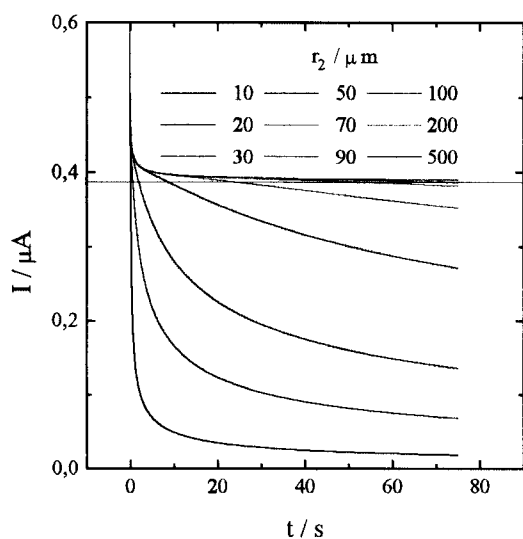


Figura 4.2

Curvas cronoamperométricas calculadas a partir das equações 4.5 e 4.6 utilizando os seguintes parâmetros:

$D = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $r = 5 \times 10^{-6} \text{ m}$; $n = 4000$; $c = 0,1 \text{ mM}$.

A linha representa o valor de I_d calculado utilizando a equação 4.1.

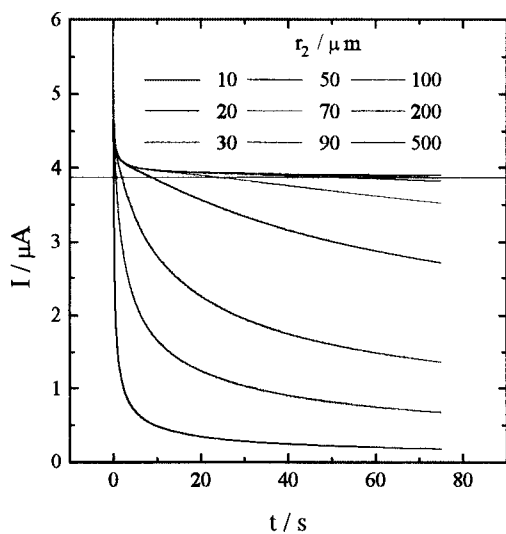


Figura 4.3

Curvas cronoamperométricas calculadas a partir das equações 4.5 e 4.6 utilizando os seguintes parâmetros:

$D = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r = 5 \times 10^{-6} \text{ m}$; $c = 1 \text{ mM}$; $n = 4000$.

A linha representa o valor de I_d calculado utilizando a equação 4.1.

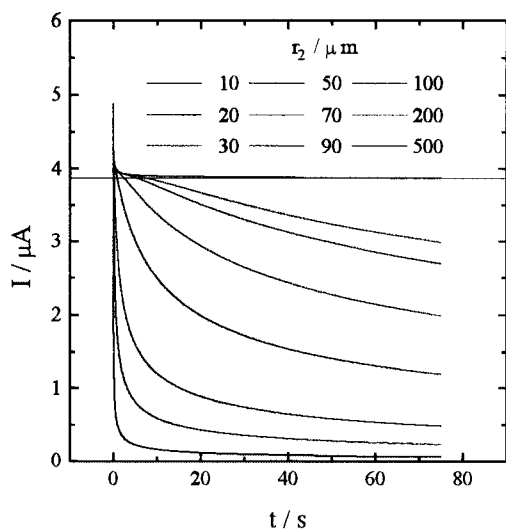


Figura 4.4

Curvas cronoamperométricas calculadas a partir das equações 4.5 e 4.6 utilizando os seguintes parâmetros:

$D = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $r = 5 \times 10^{-6} \text{ m}$; $n = 4000$; $c = 0,1 \text{ mM}$.

A linha representa o valor de I_d calculado utilizando a equação 4.1.

Para distâncias suficientemente grandes (ou valores de $\frac{r}{D} > 2 \times 10^5$), o tempo necessário para que a intensidade de corrente desça abaixo do valor de I_d é também muito elevado ($t > 60$ s), o que equivale a dizer que, para a maioria das técnicas voltamétricas utilizadas, os microelétrodos, nestas condições, comportam-se como elementos independentes no conjunto.

Por comparação entre as figuras 4.2 e 4.3 pode verificar-se que não existe qualquer diferença entre as duas curvas representadas, para além do natural aumento da intensidade de corrente por um factor de dez. Com base nestas figuras é possível concluir que não existe qualquer efeito da concentração da espécie electroactiva sobre a influência da distância, entre os microelétrodos, na resposta cronoamperométrica.

Variando o valor do coeficiente de difusão verifica-se que, para além do aumento da intensidade de corrente, existe uma modificação do efeito da distância entre os microelétrodos, começando a verificar-se a sobreposição da camada de difusão mais cedo. Quando o microeléctrodo tem 5 μm de raio e o coeficiente de difusão é igual a $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, só os eléctrodos com um afastamento superior a 200 μm têm um comportamento independente para tempos longos ($t > 60\text{s}$). Para valores de coeficiente de difusão da ordem de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\dagger$, é suficiente uma distância de 90 μm entre dois microelétrodos de 5 μm de raio para se observar um comportamento independente dos eléctrodos.

Do ponto de vista de prático interessa verificar de que modo é que os resultados de diferentes técnicas analíticas poderão ser afectados pela distância de separação dos microelétrodos num conjunto. Para simular este efeito representaram-se, na figura 4.5, as intensidades de corrente medidas, nas curvas das figuras 4.2 a 4.4, em dois instantes de tempo. As intensidades de corrente medidas são representadas em função do afastamento entre os microelétrodos de um conjunto, a dependência da intensidade de corrente no coeficiente de difusão da espécie electroactiva e da sua concentração também estão representados nesta figura.

Como se pode observar na figura 4.5, para tempos curtos (50 ms) a resposta é praticamente constante, só no caso de distâncias de 10 μm , para uma espécie com o

$\dagger$ Valor da mesma ordem de grandeza dos encontrados para a transferência iónica em interfaces líquido-líquido.

coeficiente de difusão de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, e $10\text{-}20 \mu\text{m}$, numa espécie com o coeficiente de difusão de $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, é que se observa uma dependência da intensidade de na distância entre os microelctrodos. Para tempos muito longos a resposta é independente da distância entre os microelctrodos quando o afastamento entre estes é superior a $125 \mu\text{m}$ ($D = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) ou superior a $190 \mu\text{m}$ ($D = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

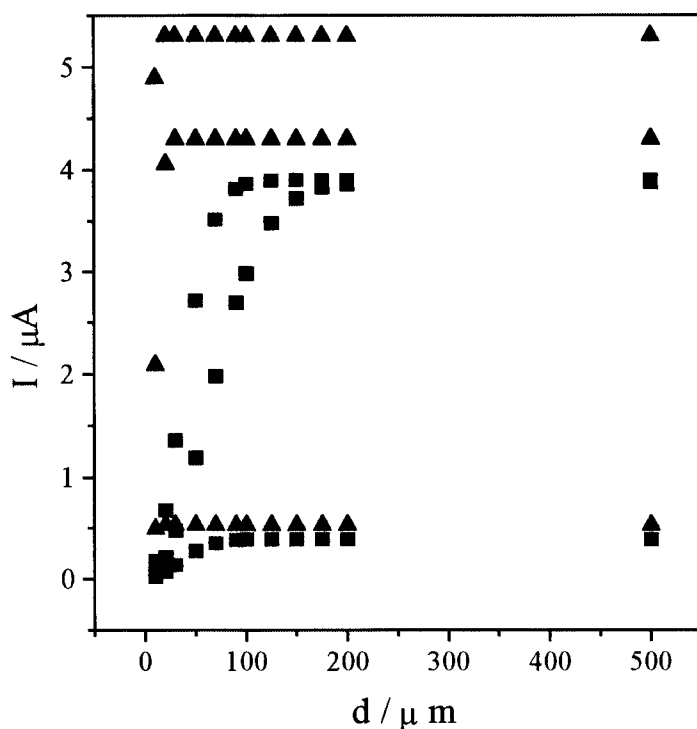


Figura 4.5

Efeito do tempo de medição e da distância entre os microelctrodos, num conjunto de microelctrodos, sobre a intensidade de corrente.

t / s		$D / \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	c / mM
0,05	75		
▲	■	5×10^{-9}	0,1
▲	■	5×10^{-10}	1,0
▲	■	5×10^{-10}	0,1

Um comportamento idêntico ao aqui descrito foi obtido por Alfred *et al.*²¹¹, para um conjunto de dois microelctrodos hemisféricos, todavia, nesse artigo não é tratado o efeito do coeficiente de difusão sobre a dependência da intensidade de corrente limite na distância entre os elctrodos num conjunto.

4.2 Disposição dos microelctrodos num conjunto

Outro aspecto a considerar nos conjuntos de microelctrodos é o da geometria desses aglomerados. As geometrias mais estudadas são a quadrada, hexagonal e aleatória. Este último arranjo pode ser encontrado no caso de elctrodos em que não existe nenhum controlo sobre a preparação da superfície, a nível microscópico, como no

caso de eléctrodos de pasta de carbono ²¹⁰, carbono vítreo reticulado ²¹⁶ ou de KEL-F-grafite ²¹⁷.

Simulações efectuadas por Reller *et al.* ²⁰⁷ mostram que não existem diferenças significativas entre os conjuntos de microeléctrodos com geometria quadrada ou hexagonal no caso de eléctrodos hemisféricos, não sendo de esperar qualquer alteração no caso de microdiscos.

Um estudo exaustivo do efeito da geometria dos conjuntos de microeléctrodos foi efectuado por Scharifker ^{212, 213}. Este autor mostra que as diferenças existentes entre as diferentes disposições de eléctrodos nos conjuntos é muito pequena, existindo apenas em condições em que a difusão das espécies para a superfície do eléctrodo é não linear. Para tempos de medição muito curtos e para tempos muito longos a intensidade de corrente é a mesma quer se esteja a considerar um arranjo quadrado ou hexagonal para o conjunto de microeléctrodos. Na figura 4.6 mostra-se a variação da intensidade de corrente adimensional em função do tempo. Como se pode observar nesta figura só numa região muito restrita (quando se começa a observar a sobreposição das camadas de difusão dos eléctrodos adjacentes) é que existem diferenças entre o arranjo quadrado e hexagonal para os conjuntos de microeléctrodos.

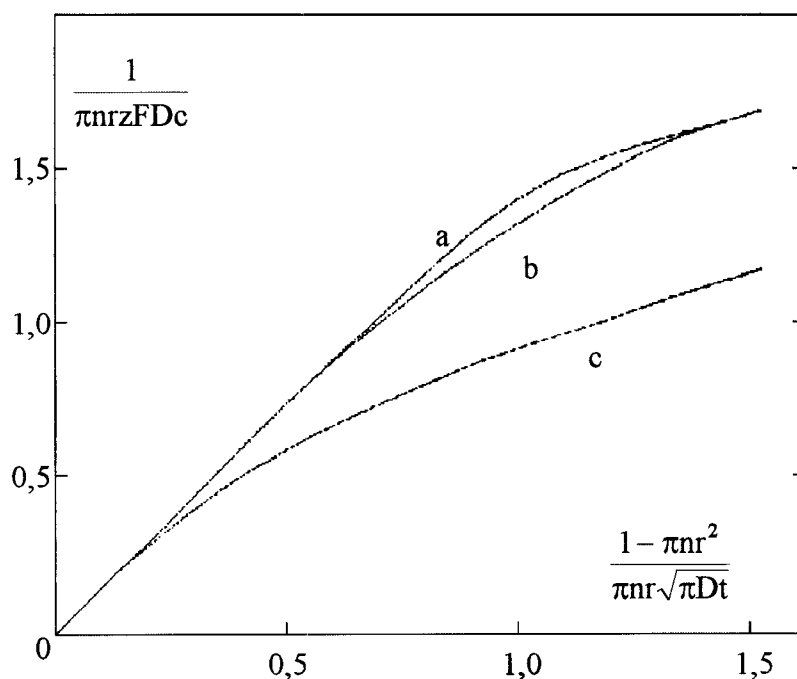


Figura 4.6

Representações adimensionais da intensidade de corrente em função de $t^{-1/2}$, figura retirada da referência [213], para as seguintes disposições dos elementos do conjunto:
a - hexagonal;
b - quadrada;
c - aleatória.

No caso dos conjuntos em que a disposição dos eléctrodos é aleatória, o comportamento é idêntico aos dois outros casos para tempos curtos (quando o regime

de difusão ainda é linear) mas a partir daí a intensidade de corrente é sempre inferior aos outros casos mencionados.

4.3 Sensibilidade analítica dos conjuntos de microellectrodos

Reller *et al.* ²⁰⁷ mostraram que a sensibilidade analítica (S) dos conjuntos de microellectrodos é uma combinação de dois factores:

- as reduzidas dimensões dos elementos dos conjuntos;
- o curto tempo de medição.

Na figura 4.7 mostra-se o efeito, sobre a sensibilidade do método analítico, do raio do microellectrodo num conjunto. O efeito foi calculado usando três distâncias entre os ellectrodos. A sensibilidade representada é uma sensibilidade relativa, calculada como a razão do limite de detecção teórico (estimado a partir da equação de Cottrell) e o limite de detecção da voltametria normal de impulsos. Por análise desta figura verifica-se

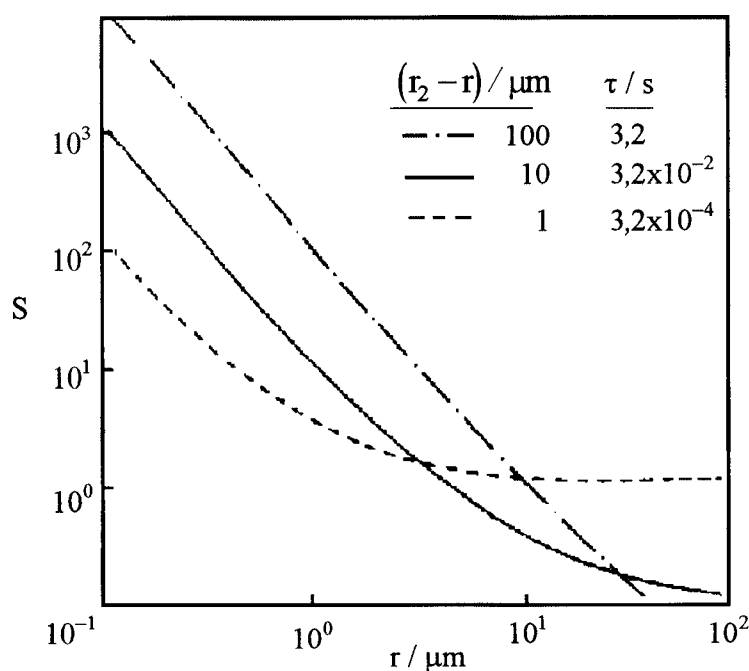


Figura 4.7

Efeito da dimensão do microellectrodo sobre a sensibilidade do método analítico. Figura retirada da referência [207].

que quanto menor forem as dimensões dos microellectrodos maior será a sensibilidade e, para um raio constante, a sensibilidade aumenta com o aumento da distância entre os microellectrodos do conjunto. Esta observação só é válida quando o raio dos ellectrodos é inferior a 5 μm . Para valores de raio superiores, verifica-se que deixa de existir um

aumento da sensibilidade, ocorrendo mesmo, em alguns casos uma diminuição da sensibilidade relativa.

4.4 Resultados Experimentais

4.4.1 Conjuntos de duas microinterfaces líquido-líquido

Conjuntos com apenas dois microelectrodos são a forma mais simples de conjuntos de microelectrodos ²¹¹. Optou-se por efectuar um estudo, inicial, apenas com dois microelectrodos para se evitar as complicações adicionais devidas ao possível efeito da disposição dos microorifícios. Todavia esta opção teve os seus custos em termos de ruído, uma vez que as intensidades de corrente medidas são da ordem dos nanoamperes (ou mesmo pA), sendo por vezes difícil obter voltamogramas em boas condições de razão sinal/ruído, especialmente para as concentrações mais baixas da espécie electroactiva.

Na figura 4.8 representam-se voltamogramas cíclicos, a diferentes velocidades de varrimento, para a transferência de anião perclorato através de duas microinterfaces líquido-líquido, com uma distância de 15 μm a separar os dois microorifícios.

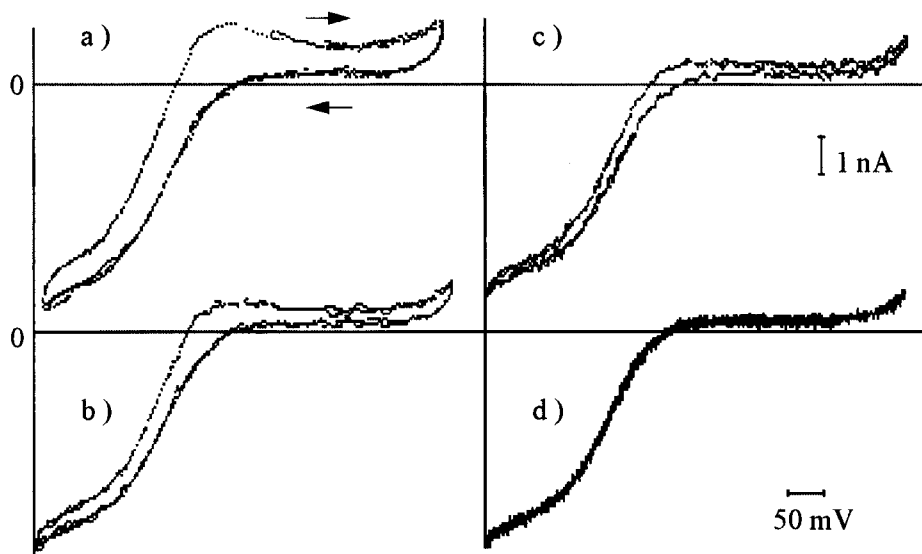


Figura 4.8 Voltamogramas cíclicos para a transferência de anião perclorato através de um conjunto de duas microinterfaces. Condições experimentais: LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 1,4 \text{ mM}$; $r = 5 \mu\text{m}$; $r_2 = 7,5 \mu\text{m}$; $n = 2$; a) 500 mVs^{-1} ; b) 200 mVs^{-1} ; c) 100 mVs^{-1} e d) 10 mVs^{-1} .

Um aspecto importante a realçar destes resultados experimentais é que, qualquer que seja a distância entre as duas interfaces, para velocidades de varrimento superiores a 500 mVs^{-1} observa-se um pico no voltamograma. Todavia, este só se observa no varrimento de retorno, provavelmente, este pico corresponde a uma alteração do regime de difusão de não-linear para linear. Resultados obtidos para a transferência iónica de outras espécies (tanto catiónicas como aniónicas) confirmam esta observação. O pico obtém-se sempre no varrimento de retorno, quando a espécie que se transfere existe preferencialmente na fase aquosa.

Na figura 4.9, encontram-se representadas as intensidades de corrente limite dos voltamogramas da figura 4.8. Apesar da imprecisão no valor da intensidade de corrente limite, resultante do ruído dos voltamogramas, o valor de I_d parece ser independente da velocidade de varrimento, comportamento esperado caso os eléctrodos

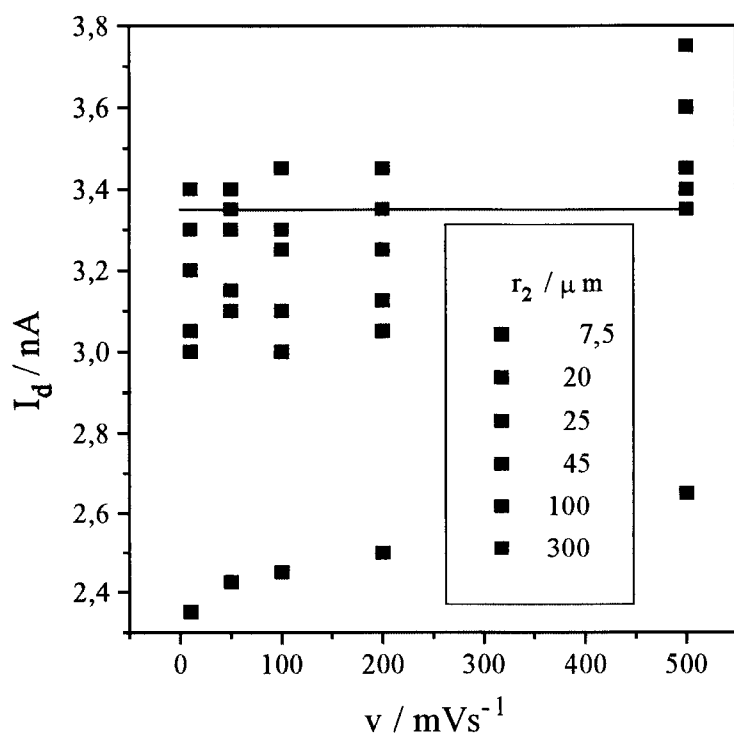


Figura 4.9

Estudo do efeito da velocidade de varrimento sobre a intensidade de corrente limite. A linha corresponde a I_d , calculada usando na equação 4.1.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 1,4 \text{ mM}$; $r = 5 \mu\text{m}$; $n = 2$.

do conjunto se comportem de um modo independente. As únicas excepções verificam-se para a velocidade de varrimento de 500 mVs^{-1} , mas para este valor de velocidade de varrimento já se faz sentir o efeito da difusão linear, e por essa razão deixa de poder ser analisada segundo o mesmo pressuposto, e no caso da distância menor ($r_2 = 7,5 \mu\text{m}$), onde se observa uma nítida dependência da intensidade de corrente limitada por difusão

na velocidade de varrimento. Neste último caso estamos na situação em que existe uma influência da sobreposição das camadas de difusão dos eléctrodos do conjunto.

Na figura 4.10 encontra-se representada a variação da intensidade de corrente limite, em função da distância entre os eléctrodos no conjunto. As curvas, representadas neste gráfico, têm um aspecto idêntico ao verificado na figura 4.5. De realçar o facto de, para as velocidades de varrimento utilizadas (entre 10 e 500 mVs^{-1}), a sobreposição das camadas de difusão só ocorrer para valores de r_2 inferiores a 35 μm .

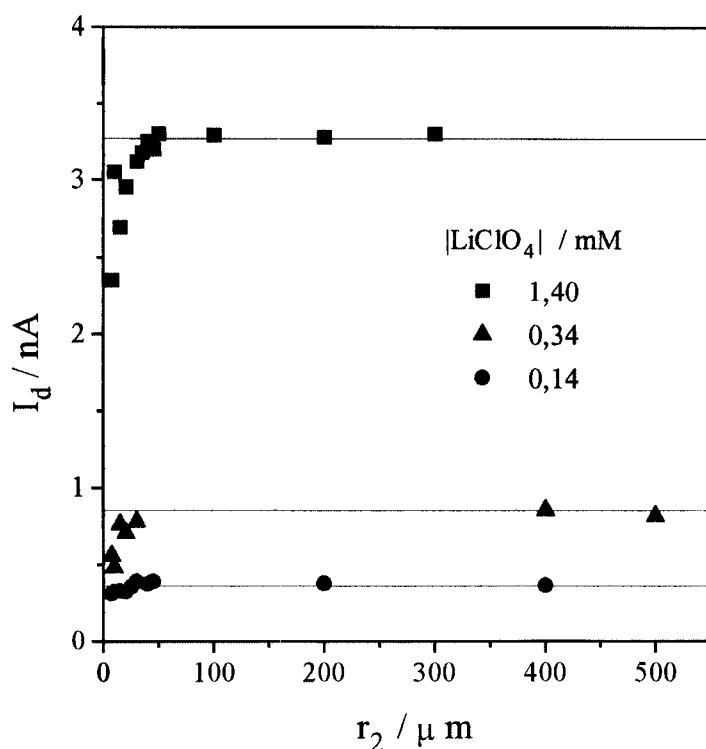


Figura 4.10

Intensidade de corrente limite em função da distância entre os eléctrodos num conjunto de duas microinterfaces.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $r = 5 \mu\text{m}$; $n = 2$. As intensidades de corrente foram medidas nos voltamogramas cíclicos obtidos a uma velocidade de varrimento de 10 mVs^{-1} .

Na figura 4.11 mostram-se cronoamperogramas obtidos para a transferência de anião perclorato, em conjuntos de duas microinterfaces líquido-líquido, quando se varia a distância entre os microorifícios. O comportamento observado para estas curvas é semelhante ao obtido para a função teórica descrita pela equação 4.6, todavia quando se tenta ajustar aquela equação aos resultados experimentais não se consegue obter uma boa correlação para valores de distâncias inferiores a 50 μm . Este facto fica a dever-se, provavelmente, a uma parametrização inadequada da função teórica. Na tabela 4.1 encontram-se representados os parâmetros obtidos através do ajuste da função descrita em 4.5 e 4.6 aos resultados experimentais.

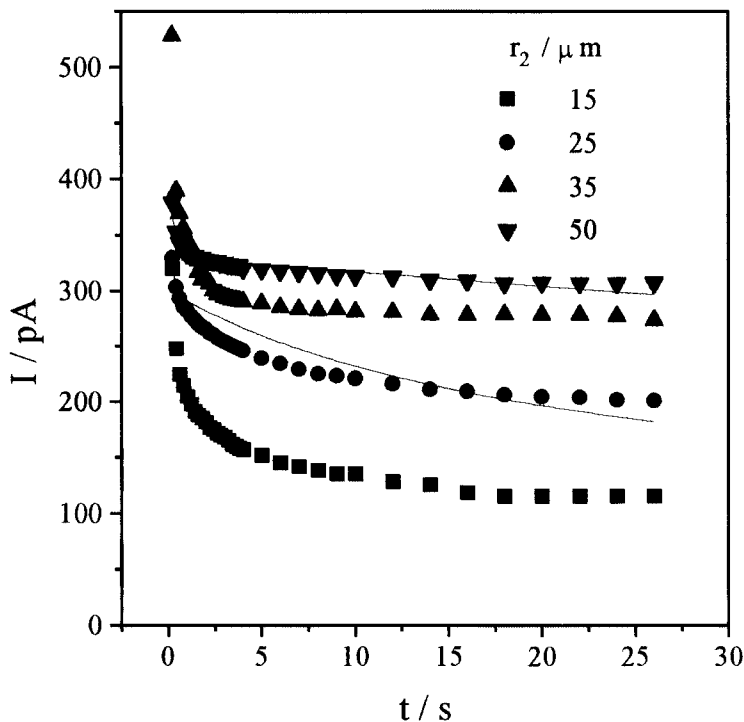


Figura 4.11
Cronoamperogramas obti-
dos para a transferência de
ânion perclorato através de
um conjunto de duas
microinterfaces. As linhas
correspondem às curvas
teóricas, calculadas usando
a equação 4.6.
Condições experimentais:
LiCl 10 mM; THATPB
10 mM; $|\text{ClO}_4^-| =$
0,14 mM; $r = 5 \text{ }\mu\text{m}$; $n = 2$;
 $E_i = 400 \text{ mV}$; $E_f =$
150 mV.

Tabela 4.1 Parâmetros usados no ajuste dos cronoamperogramas da figura 4.11 usando a equação 4.6.

$r / \mu\text{m}$	$r_2 / \mu\text{m}$	θ		$D \times 10^{10} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
		calculado	ajustado	
5	50	0,99	0,993	5,8
5	25	0,96	0,975	5,5

Foram efectuadas algumas tentativas para usar a voltametria de onda quadrada com os conjuntos de duas microinterfaces, todavia, não foi possível obter resultados que pudessem ser tratados devido aos baixos valores da intensidade de corrente e do nível de ruído ser muito elevado. Para ultrapassar esta dificuldade tentou-se usar um conjunto com um maior número de microinterfaces.

4.4.2 Conjuntos de cem microinterfaces líquido-líquido

Os conjuntos de cem microinterfaces têm um comportamento idêntico ao observado para o caso de duas microinterfaces, apresentado anteriormente. A grande vantagem de ter um maior número de orifícios é o aumento da intensidade de corrente, por um factor de 50, relativamente ao conjunto de duas microinterfaces sendo, por esta razão, possível aumentar a razão sinal/ruído.

Na figura 4.12 representa-se a intensidade de corrente limite em função de razão entre r_2 e o raio das microinterfaces. Para valores da razão mais elevados, a intensidade de corrente limite pode ser considerada constante, observando-se interacções entre os eléctrodos do conjunto para razões inferiores a 10. Este valor, apesar de ser um pouco mais elevado que o observado anteriormente no estudo de dois eléctrodos, deverá ser o mais correcto devido aos maiores erros envolvidos na medição da intensidade de corrente nos conjuntos de duas microinterfaces.

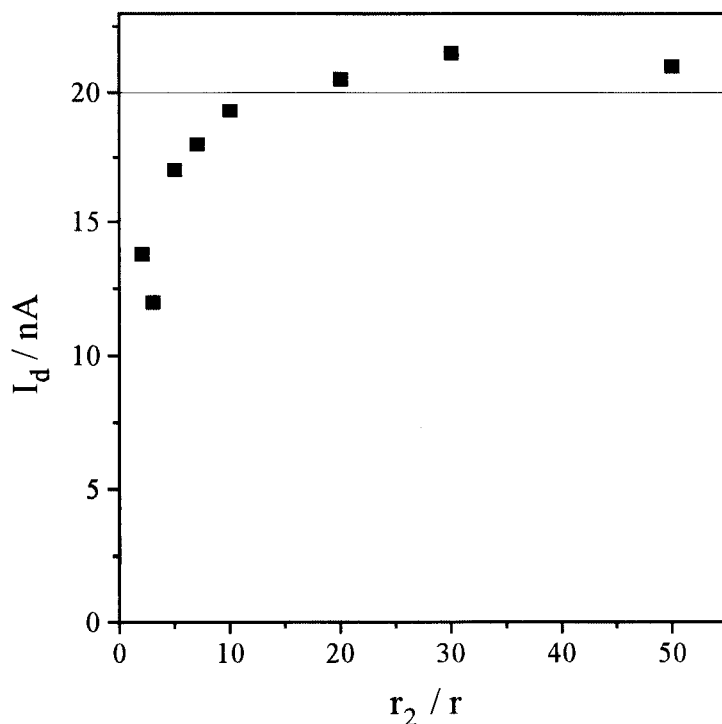


Figura 4.12

Intensidade de corrente limite em função de r_2/r . A linha representa a intensidade de corrente esperada teoricamente (calculada usando a equação 4.1). Condições experimentais: $n = 100$; $r = 5 \mu\text{m}$; LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 0,14 \text{ mM}$; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Na figura 4.13 encontra-se representada uma tentativa de ajuste dos resultados experimentais, utilizando uma equação empírica encontrada por Alfred e Oldham para o

caso de dois microelectrodos hemisféricos²¹¹. A função utilizada pode ser representada da seguinte forma:

$$\frac{I}{I_d} = \frac{ar_2}{br_2 + r} + \exp\left(\frac{-cr_2}{r}\right) \quad 4.7$$

em que r e r_2 têm o significado anteriormente introduzido e a , b e c são parâmetros empíricos com os seguintes valores: $a = 4$; $b = 2$ e $c = 2,9$ ²¹¹.

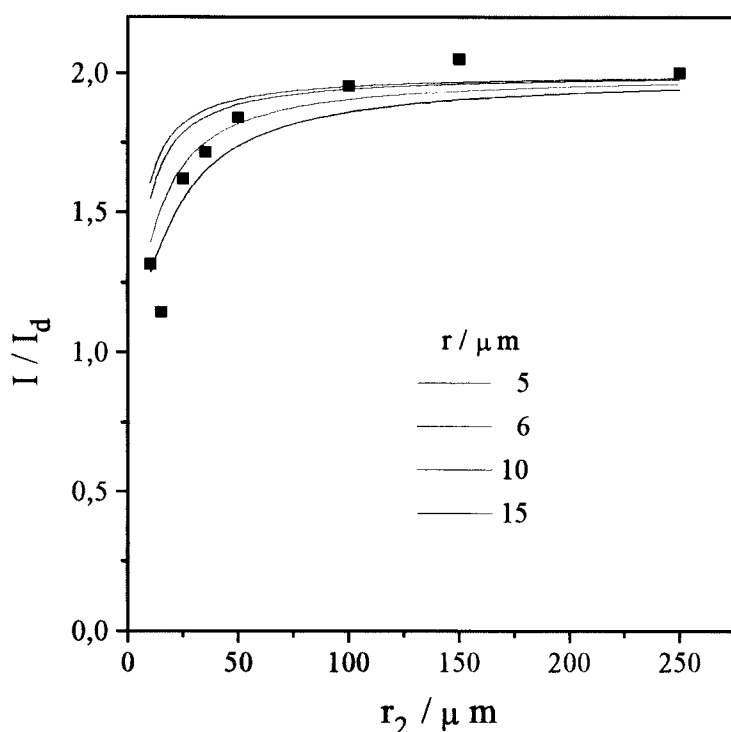


Figura 4.13

Razão entre a intensidade de corrente limite e a intensidade de corrente limite teórica para um microorifício, em função de r_2 . As linhas representam curvas calculadas teoricamente com base na equação 4.7 com $a = 4$, $b = 2$, $c = 2,9$. Mesmas condições experimentais da figura 4.12.

Para se conseguir um ajuste não-linear dos resultados experimentais, utilizando a equação 4.7, houve a necessidade de otimizar o valor de r . Os resultados não foram satisfatórios, o melhor ajuste conseguido é para $r = 10 \mu m$, valor incompatível com as características dos orifícios utilizados (uma vez que os diâmetros dos orifícios foram medidos através de um microscópio, um erro de 1 ou 2 μm nesse valor seria aceitável, um erro de 100 % não o é). Tentou-se efectuar um ajuste não-linear dos parâmetros a , b e c , contudo, não foi possível obter valores aceitáveis para essas variáveis, talvez devido ao reduzido número de pontos.

4.4.3 Voltametria de onda quadrada

A utilização de uma segunda técnica voltamétrica permite confirmar os resultados e verificar a existência de um possível efeito da variável tempo nos resultados experimentais. A escolha da voltametria de onda quadrada deve-se, principalmente, à rapidez de execução e sensibilidade desta técnica.

Na figura 4.14 encontra-se representada a intensidade de corrente de pico como função da meia distância entre dois orifícios no conjunto. A resposta obtida é idêntica à obtida quando se utiliza a voltametria cíclica (figuras 4.10 e 4.12). Quando a concentração da espécie electroactiva é mais baixa, (0,14 e 0,049 mM) é difícil observar qualquer efeito da distância entre os microorifícios, sendo necessário um estudo mais pormenorizado, e com um sistema de medição com melhor razão sinal / ruído, para se poder concluir se este comportamento é real ou se é devido aos erros experimentais introduzidos no processo de medição da intensidade de corrente.

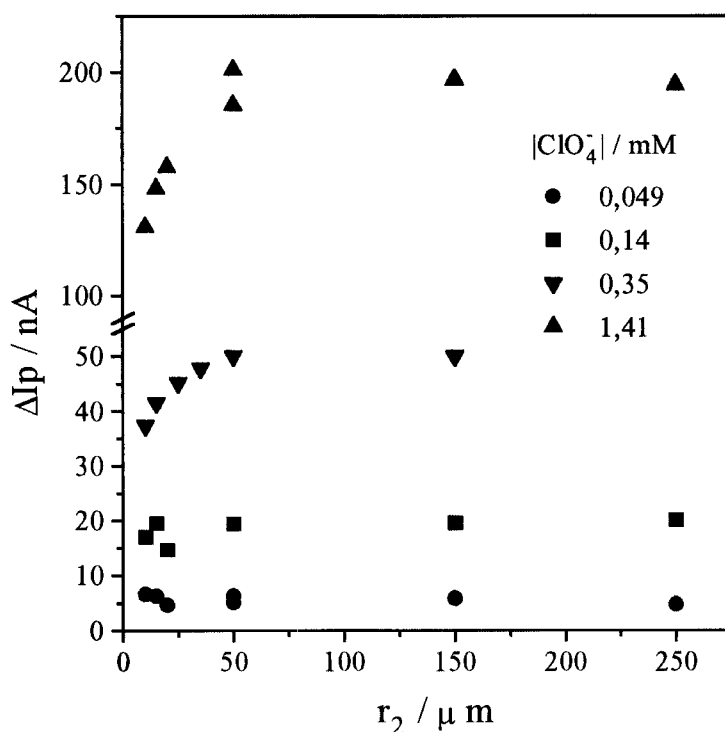


Figura 4.14

Intensidade de corrente de pico, da voltametria de onda quadrada, em função de r_2 .

Condições experimentais:
 $n = 100$; $r = 5 \mu m$; LiCl 10 mM; THATPB 10 mM;
 $f = 120$ Hz; $\Delta E_{oq} = 50$ mV;
 $\Delta E_s = 10$ mV.

A figura 4.15 consiste numa outra representação da figura 4.14. Todavia é importante esta nova escolha de variáveis pois permite-nos verificar que, apesar de existir a sobreposição entre as camadas de difusão, utilizando uma frequência de onda quadrada de 120 Hz, continua a existir uma relação linear entre a intensidade de

corrente de pico e a concentração da espécie que se transfere. Na tabela 4.2 mostram-se os parâmetros extraídos para as rectas de calibração obtidas para os valores de r_2 utilizados.

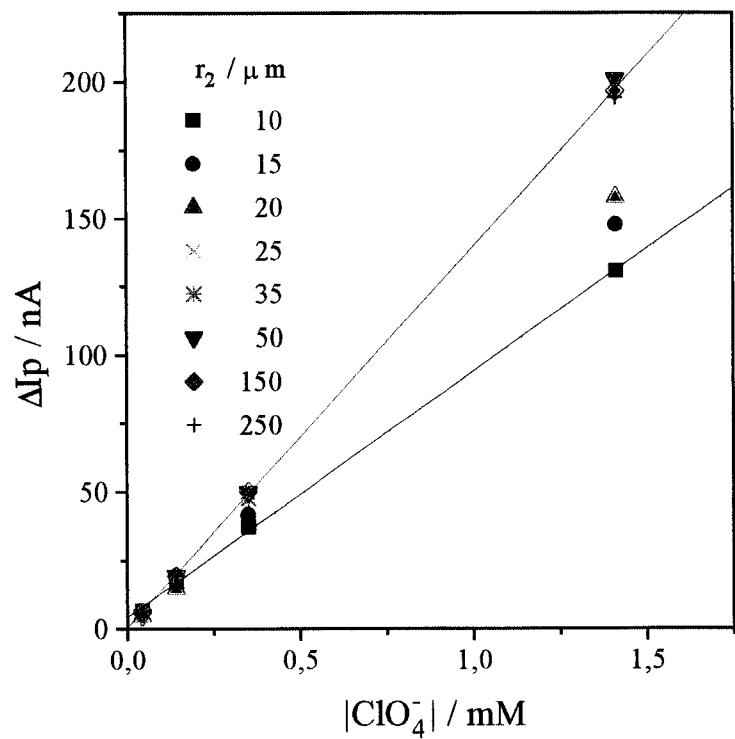


Figura 4.15
Intensidade de corrente de pico, da voltametria de onda quadrada, em função da concentração da concentração do anião perclorato. Condições experimentais: $n = 100$; $r = 5 \mu\text{m}$; $\text{LiCl } 10 \text{ mM}$; $\text{THATPB } 10 \text{ mM}$; $f = 120 \text{ Hz}$; $\Delta E_{\text{oq}} = 50 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$.

Tabela 4.2 Parâmetros das funções de ajuste linear de $\Delta I_p = a + b|\text{ClO}_4^-|$, para diferentes valores de r_2 .

$r_2 / \mu\text{m}$	10	15	20	50	150	250
b / nAmM^{-1}	89,9	102,2	112,2	142,9	139,3	138,0
a / nA	4,3	4,2	2,0	0,9	0,3	-0,4
coef. corr.	0,9997	0,9996	0,99999	0,99999	0,99997	0,99996
nº ensaios	4	4	3	4	4	3

Foram ainda efectuados ensaios para verificar o efeito da frequência da onda quadrada na resposta voltamétrica dos conjuntos de microinterfaces, quando se varia a distância entre os eléctrodos. Na figura 4.16 encontram-se representadas duas curvas obtidas para a distância de 30 e 300 μm . Os resultados obtidos mostram que, para frequências de onda quadrada compreendidas entre 5 e 500 Hz, existe linearidade entre

a intensidade de corrente de pico e a frequência, para as duas distâncias consideradas. Outros ensaios efectuados mostram que a linearidade da intensidade de corrente de pico na concentração do anião perclorato ocorre para valores de frequência de onda quadrada entre 5 e 500 Hz.

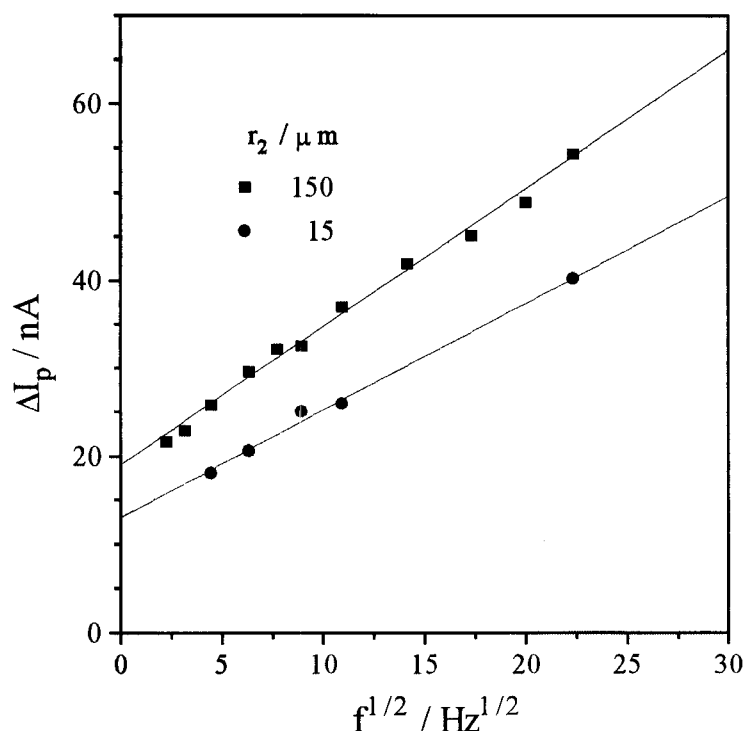


Figura 4.16

Intensidade de corrente de pico, da voltametria de onda quadrada, em função da raiz quadrada da frequência da onda quadrada. Condições experimentais: $n = 100$; $r = 5 \mu\text{m}$; $\text{LiCl } 10 \text{ mM}$; $\text{THATPB } 10 \text{ mM}$; $|\text{ClO}_4^-| = 0,14 \text{ mM}$; $f = 120 \text{ Hz}$; $\Delta E_{\text{oq}} = 50 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$.

4.5 Conclusões

A conclusão mais importante a retirar destes resultados é que, para as separações entre orifícios aqui estudadas, os conjuntos de microinterfaces têm um comportamento independente quando se utilizam as técnicas voltamétricas mais comuns. A interacção entre os diferentes eléctrodos dos conjuntos só se torna evidente quando se utilizam técnicas cronoamperométricas, ou quando a técnica utilizada é muito lenta.

É importante esclarecer o efeito da concentração sobre a resposta voltamétrica quando se faz variar a distância entre os dois eléctrodos. De acordo com os modelos teóricos existentes, não se devem observar quaisquer efeitos da concentração quando se analisa o efeito da distância, entre os microeléctrodos, na resposta voltamétrica. Os resultados experimentais não permitiram tirar qualquer conclusão, devido

essencialmente à impossibilidade em remover o ruído eléctrico, presente no processo de medição da intensidade de corrente.

Os resultados mostram que, apesar de haver uma diminuição da intensidade de corrente com a diminuição do afastamento dos microeléctrodos no conjunto, devido à sobreposição das camadas de difusão, a linearidade da resposta voltamétrica com a concentração mantém-se, bem como todas as outras características esperadas para as técnicas utilizadas. Estes dados são importantes porque, apesar de haver uma diminuição da sensibilidade, em casos em que seja necessário aumentar a razão sinal / ruído por aumento do sinal, diminuir distância entre os eléctrodos pode ser uma estratégia a seguir para resolver este problema.

5

Impedância electroquímica

5.1 A impedância

A impedância electroquímica, ou espectroscopia de impedância como é designada por alguns autores, é uma técnica de valor ímpar para a estudo e caracterização de sistemas electroquímicos principalmente por ser uma técnica não destrutiva. Esta técnica é utilizada em áreas tão diversas como em estudos de corrosão²¹⁸, caracterização de eléctrodos selectivos de iões^{219, 220}, cinética de transferência electrónica^{221, 222} e iónica²²³, transporte de iões através de membranas^{224, 225}, caracterização de filmes poliméricos²²⁶ ou de semicondutores^{227, 228}, estudo de modelos de electropolimento^{229, 230}, entre muitas outras aplicações.

Esta técnica baseia-se na aplicação, ao sistema em estudo, de uma perturbação sinusoidal de pequena amplitude e na subsequente medição do modo como o sistema responde à perturbação, quando este se encontra em estado estacionário.

Se a perturbação aplicada for definida como

$$E(t) = \Delta E \sin(\omega t)$$

5.1

a intensidade de corrente que passa através da interface será da seguinte forma:

$$I(t) = \Delta I \sin(\omega t + \phi) \quad 5.2$$

em que ϕ representa o ângulo de fase da resposta.

A resposta à perturbação pode sofrer efeitos na sua amplitude e no ângulo de fase, dependendo das características e dos processos que ocorrem na interface.

No estudo de estímulos sinusoidais, a propriedade do sistema que resulta da relação entre a intensidade de corrente e o potencial aplicado é denominada a impedância, podendo ser definida como:

$$Z = \frac{dE}{dI} \quad 5.3$$

Existem duas formas de representar a impedância, uma escalar, fazendo uso de números complexos, onde a impedância é definida como:

$$Z = Z' - iZ'' \quad 5.4$$

em que Z' e Z'' são, respectivamente as componentes real e imaginária da impedância.

A grandeza da impedância pode ser calculada de acordo com a seguinte equação:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (-iZ'')^2} \quad 5.5$$

A outra representação habitual é a vectorial, utilizando um sistema de eixos cartesianos. Na figura 5.1 encontra-se uma representação esquemática do vector impedância.

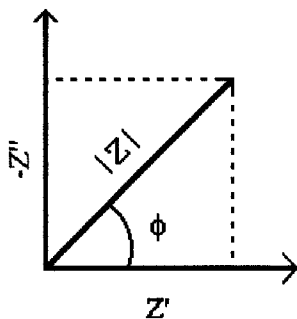


Figura 5.1

Representação vectorial da impedância.

Neste sistema de eixos é possível decompor a impedância nos seus componentes, projectando o vector sobre cada um dos eixos. A projecção sobre o eixo das ordenadas, corresponde à componente imaginária da impedância, Z'' , a projecção efectuada sobre as abcissas corresponde à parte real da impedância, Z' , ou seja:

$$Z' = |Z| \cos \phi \text{ e } Z'' = |Z| \sin \phi \quad 5.6$$

O valor de ϕ pode ser calculado da seguinte forma:

$$\phi = \arctg \frac{Z''}{Z'} \quad 5.7$$

A interpretação dos resultados experimentais é efectuada ajustando os resultados experimentais a um circuito eléctrico equivalente (ou mais vulgarmente circuito equivalente) que mimetize as características ou os processos que ocorrem nos sistemas em estudo. Estes circuitos equivalentes contêm os componentes correspondentes aos vários processos (macroscópicos) físicos ou químicos que se esperam observar em determinado sistema.

Na figura 5.2, encontra-se representado o circuito de Randles ^{114, 231}, que representa o equivalente eléctrico de um processo de transferência de carga reversível.

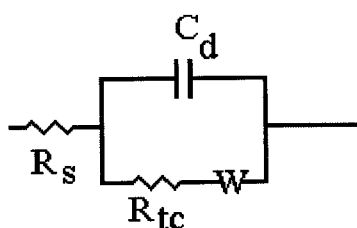


Figura 5.2

Circuito equivalente de Randles, onde: R_s representa a resistência da solução, C_d a capacidade da dupla camada, R_{tc} a resistência de transferência de carga e W a impedância de Warburg.

A impedância de um sistema é o resultado da adição (vectorial) da impedância de cada um dos componentes que fazem parte do sistema. Os componentes que normalmente são utilizados para a simulação de resultados de impedância dos processos que ocorrem em sistemas líquido-líquido encontram-se representados na figura 5.2.

No circuito da figura 5.2, R_s representa a resistência da solução, R_{tc} a resistência de transferência de carga, componente que está associado à cinética do

processo de transferência electrónica ou iónica. O seu valor pode ser relacionado com a velocidade específica do processo de transferência de uma reacção de 1ª ordem, segundo ^{223, 232}:

$$R_{tc} = \frac{RT}{z^2 F^2 A \kappa^0 c} \quad 5.8$$

A impedância associada a uma resistência, Z_R , é definida por:

$$Z_R = R \quad 5.9$$

No mesmo circuito, W representa a impedância de Warburg que está relacionada com os processos de transporte de carga controlados por difusão. Apesar da sua expressão analítica geral ser complicada, normalmente utiliza-se na sua forma simplificada ²³¹:

$$Z_w = (1 - i) \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad 5.10$$

onde ω representa a frequência angular.

Nos processos de transferência iónica reversíveis, σ pode ser calculado utilizando a seguinte equação ^{114, 231}:

$$\sigma = \frac{4RT}{z^2 F^2 A \sqrt{2} (c_{aq} \sqrt{D_{aq}} + c_o \sqrt{D_o})} \cosh^2 \left[\frac{zF}{2RT} (E - E_{1/2}) \right] \quad 5.11$$

ou, no potencial de equilíbrio, quando não ocorre qualquer processo transferência de carga ²³¹:

$$\sigma = \frac{RT}{z^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{c_{aq} \sqrt{D_{aq}}} + \frac{1}{c_o \sqrt{D_o}} \right) \quad 5.12$$

O valor de σ , para a transferência iónica através de ITIES, é o resultado da soma dos coeficientes de Warburg, da espécie que se transfere, na fase aquosa, σ_{aq} , e na fase orgânica, σ_o . Experimentalmente é impossível obter cada um dos parâmetros em separado, excepto no caso de um deles ser muito maior que o outro.

A resistência de transferência de carga, R_{tc} , e a impedância de Warburg, Z_w , estão associadas em série porque os processos ocorrem em sequência, o primeiro referente à transferência de carga através da interface e o segundo ao transporte de massa das espécies electroactivas do seio da solução até à interface.

Em paralelo com estes dois componentes encontra-se a capacidade da interface, C_d , representando a distribuição de carga na dupla camada eléctrica.

A impedância da capacidade é definida como:

$$Z_c = \frac{-i}{C\omega} \quad 5.13$$

O cálculo da impedância total rege-se pelas leis dos circuitos eléctricos. Quando as impedâncias Z_1 e Z_2 se encontram em série, a impedância total, Z_t , é igual a:

$$Z_t = Z_1 + Z_2 \quad 5.14$$

Se os componentes se encontram em paralelo, Z_t é calculada por:

$$Z_t = \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad 5.15$$

Tendo em consideração estes aspectos, a impedância total do circuito equivalente de Randles pode ser calculada de acordo com as seguintes equações¹³⁰:

$$Z' = R_s + \frac{R_{tc} + \sigma\omega^{-1/2}}{(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{tc} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad 5.16$$

$$Z'' = -i \frac{\omega C_d (R_{tc} + \sigma \omega^{-1/2})^2 + \sigma \omega^{-1/2} (1 + C_d \sigma \omega^{1/2})}{(C_d \sigma \omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{tc} + \sigma \omega^{-1/2})^2} \quad 5.17$$

Na figura 5.3 encontra-se representado um espectro de impedâncias, ou representação de Nyquist (também designado por diagrama de Argand). Os resultados foram obtido com base numa simulação efectuada a partir do circuito equivalente de Randles.

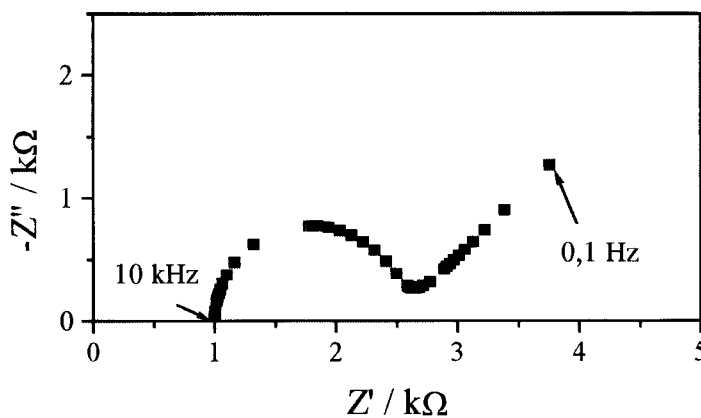


Figura 5.3

Espectro de impedâncias calculado a partir do circuito de Randles, usando os seguintes valores para os diferentes componentes:

$R_s = 1000 \, \Omega$; $R_{tc} = 1500 \, \Omega$;
 $\sigma = 1000 \, \Omega s^{-1/2}$; $C_d = 1 \, \mu F$.

Usando os dados da figura 5.3 é possível construir outras representações, como as que se encontram na figura 5.4. Estas representações têm a designação de diagramas de Bode ²³⁰, e podem ser apresentadas na forma log-log (5.4-a; representação do logaritmo de $|Z|$ em função do logaritmo da frequência angular) ou representando o ângulo de fase, ϕ , em função do logaritmo da frequência angular (5.4-b). Estes diagramas têm como principal função permitir uma estimativa do número e natureza dos componentes do circuito equivalente, quando não existe qualquer informação prévia sobre o sistema. Numa situação ideal, é possível identificar o tipo de elementos que integram o circuito equivalente. Assim, na figura 5.4 é possível distinguir a existência de quatro componentes na representação gráfica. Na representação log-log, dos diagramas de Bode, a presença de rectas paralelas ao eixo das abcissas revela a existência de resistências, ou de outros componentes que só tenham contribuições para a componente em fase da impedância.

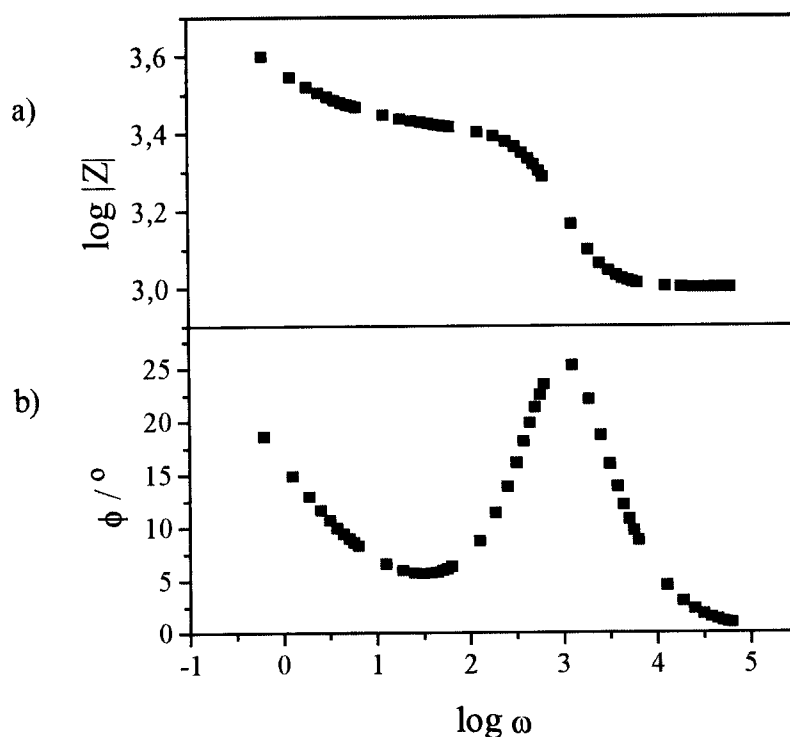


Figura 5.4

Diagramas de Bode para o conjunto de resultados da figura 5.3.

A identificação da presença da resistência de transferência de carga é uma tarefa difícil, devido ao efeito do coeficiente da impedância de Warburg. Este coeficiente tem uma contribuição não nula para a componente real da impedância, podendo sobrepor-se à resistência.

À medida que o valor da impedância de Warburg aumenta, vai-se tornando cada vez mais difícil diferenciar os componentes, porque a sua influência estende-se para valores de frequências mais elevadas como se pode observar na figura 5.5. Este facto traduz-se no aumento do declive da função $\log|Z| = f(\log(\omega))$ para as frequências mais baixas. No gráfico que nos mostra a dependência na frequência do ângulo de fase observa-se a existência de um patamar para um ângulo ϕ de 45° , correspondente à impedância de Warburg*.

Por sua vez, o aumento da capacidade, faz deslocar a contribuição deste componente para valores de frequências mais baixas, convergindo no mesmo sentido do aumento do coeficiente da impedância de Warburg. No gráfico $\phi = f(\log(\omega))$, o pico que se observa em a) desloca-se para a esquerda e funde-se com o patamar devido à impedância de Warburg. A resistência de transferência de carga, que ainda se podia

* Nas condições da experiência a) o patamar só seria atingido para valores de frequência menores.

observar na representação log-log, desaparece quando se aumenta o valor da impedância de Warburg.

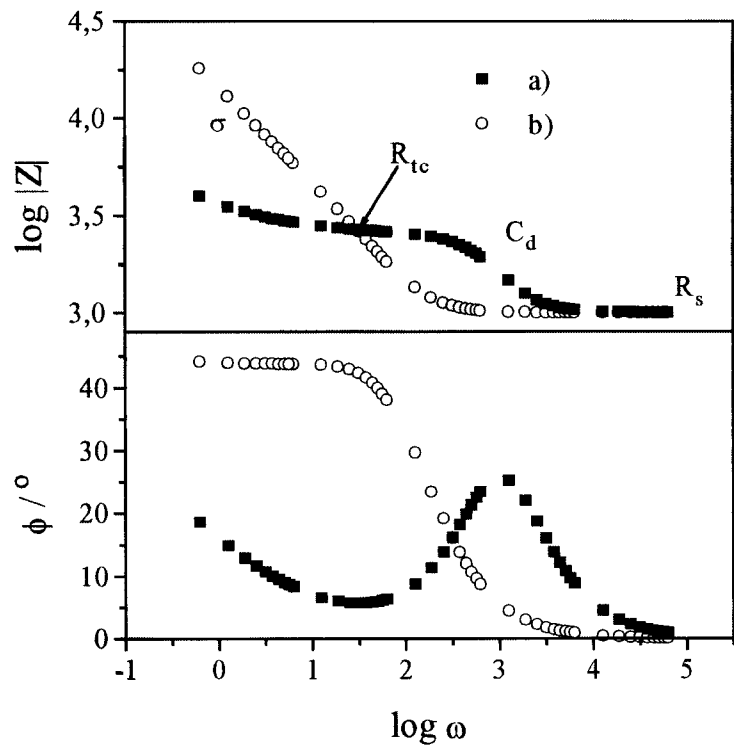


Figura 5.5
Efeito da alteração dos valores dos componentes do circuito equivalente de Randles sobre os diagramas de Bode.
a) $R_s = 1000 \, \Omega$; $R_{tc} = 1500 \, \Omega$; $\sigma = 1 \times 10^3 \, \Omega s^{-1/2}$; $C_d = 1 \times 10^{-6} \, F$;
b) $R_s = 1000 \, \Omega$; $R_{tc} = 1500 \, \Omega$; $\sigma = 1 \times 10^4 \, \Omega s^{-1/2}$; $C_d = 1 \times 10^{-5} \, F$.

Para uma mais fácil interpretação dos diagramas de Bode, elaborou-se a tabela 5.1, onde se encontram as características dos componentes mais utilizados nos circuitos equivalentes usados na avaliação das características das interfaces líquido-líquido. Quando existe interacção entre dois ou mais elementos, o resultado final terá uma contribuição dos elementos intervenientes.

Tabela 5.1 Valores característicos dos diagramas de Bode para alguns componentes usados na construção de circuitos equivalentes.

componentes	$\phi / ^\circ$	$\log Z $	
		o.o.	dec.
R	0	$\log R$	0
C	90	$-\log C$	-1
σ	45	$\log (\sqrt{2}\sigma)$	-0,5

Com este breve resumo pretende-se salientar o facto de, apesar dos efeitos acima descritos e quando se utilizam estes modelos, ser possível teoricamente efectuar a determinação dos diferentes parâmetros sem erros exagerados. Todavia, quando se pretendem ajustar resultados experimentais, a existência de erros associados à medição, mesmo que aleatórios ou devidos ao simples ruído eléctrico, torna a tarefa de ajuste, em alguns casos, praticamente impossível.

Na determinação dos parâmetros experimentais é utilizado o processo inverso ao aqui descrito. Fundamental, para o sucesso da tarefa, é o estabelecimento de um procedimento interactivo entre os resultados experimentais e o modelo, efectuado através do ajuste não-linear complexo por mínimos quadrados dos resultados aos elementos do circuito equivalente²³³.

Um aspecto subjacente ao tratamento dos dados através de circuitos equivalentes é que para o mesmo conjunto de dados é possível encontrar dois, nalguns casos mais, circuitos cuja distribuição dos componentes é distinta, como se ilustra na figura 5.6. Nestes casos a escolha do circuito mais apropriado terá que ser feita com base no conhecimento prévio do sistema.

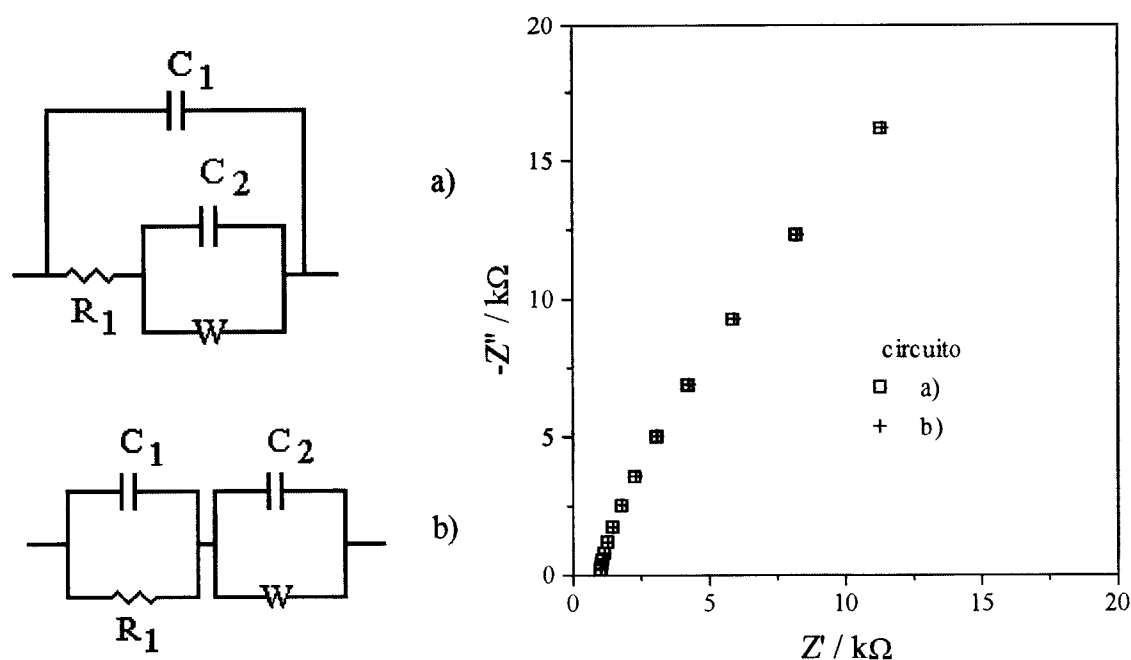


Figura 5.6 Diagrama de impedâncias para dois circuitos **a** e **b**. $R_1 = 1000 \Omega$; $C_1 = 10 \text{ nF}$; $C_2 = 1 \mu\text{F}$; $\sigma = 1 \times 10^6 \Omega \text{ s}^{-1/2}$, frequências entre 1 e 1000 Hz.

5.1.1 A impedância das interfaces líquido-líquido

Como já foi referido, a impedância é uma técnica importante na caracterização de sistemas interfaciais, sendo a sua utilização corrente no estudo das ITIES. O primeiro trabalho que descreve a utilização de técnicas ac em interfaces líquido-líquido foi publicado em 1981 por Samec *et al.*¹¹⁴. Neste trabalho descreve-se a determinação da capacidade interfacial para a interface água-nitrobenzeno, estudando-se o efeito da concentração dos electrólitos sobre as curvas $C(E)$. Este trabalho foi seguido por outros com o objectivo de melhor compreender a estrutura das ITIES^{117, 121, 122, 234, 235}.

O modelo eléctrico equivalente utilizado para o ajuste dos resultados experimentais é um circuito derivado do circuito de Randles (fig. 5.2). No caso da ausência de qualquer processo de transferência iónica a interface pode ser descrita por um modelo simplificado que se representa na figura 5.7, contudo, alguns autores continuam a introduzir a resistência de transferência de carga em série com a impedância de Warburg^{223, 235}. Os resultados experimentais mostram que no caso de se estar apenas a considerar a presença do electrólito de suporte, a resistência de transferência de carga pode ser desprezada relativamente à impedância de Warburg¹¹⁴. Do ponto de vista do tratamento dos dados, a sua inclusão por vezes não permite a determinação dos outros parâmetros, levando à divergência do ajuste não-linear.

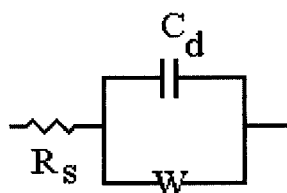


Figura 5.7

Representação esquemática do circuito equivalente utilizado para o ajuste dos resultados experimentais de macrosistemas líquido-líquido, na ausência de transferência iónica.

5.1.2 Análise dos resultados experimentais

Numa primeira fase do desenvolvimento da impedância como técnica de estudo de reacções de eléctrodo, o processo de análise dos resultados experimentais recorria essencialmente a métodos gráficos, baseados no comportamento do circuito equivalente da figura 5.2. Este tratamento baseia-se no facto de, para frequências elevadas, a impedância electroquímica ser dominada pela resistência da solução e de transferência

de carga, enquanto que para frequência baixas são os processos capacitivos e (ou) de difusão que regem o comportamento da impedância^{114, 117, 130, 223}.

Silva e Moura²³⁶ chamaram a atenção para as limitações do método, principalmente quando não são tidos em conta os efeitos da capacidade geométrica do arranjo experimental, bem como da possível existência de outros artefactos relacionados com o processo de controlo potenciostático da experiência. Só mais tarde se reconheceu a importância desses factos^{237, 238} e se realizaram estudos do comportamento²³⁹⁻²⁴¹ e implementaram modificações nos potenciostatos para lidar com esses problemas^{240, 242}.

Em trabalhos recentes^{233, 243-245} ficou reconhecida a importância de se utilizarem métodos de ajuste não-linear para minimizar os erros introduzidos na determinação dos parâmetros dos circuitos equivalentes, bem como a introdução de procedimentos de teste para a validação dos resultados experimentais^{246, 247}.

5.1.3 Impedância em sistemas com difusão não-linear

A expansão da utilização dos microeléctrodos levou ao seu uso em medições de impedância ac, os primeiros trabalhos a debruçar-se sobre estas questões foram publicados em 1986 por Baranski²⁴⁸ e por Hepel *et al.*²⁴⁹. O trabalho de Hepel *et al.* foi realizado num conjunto de microeléctrodos de crómio com raio de 375 nm e distâncias entre eléctrodos de 10 μm , todavia os processos de eléctrodo descritos são mais complexos que os da simples transferência electrónica por envolverem a formação de camadas de passivação. Baranski²⁴⁸, por seu lado, caracteriza o comportamento dos microeléctrodos utilizando a voltametria ac, e discute as possibilidades de aplicação de técnicas ac quando usadas conjuntamente com microeléctrodos.

A procura de um novo modelo, para ajudar na interpretação dos dados de impedâncias obtidos com microeléctrodos, surge devido às diferenças existentes entre estes sistemas e as macrointerfaces, especialmente na região de baixas frequências, quando o efeito da difusão não-linear se faz sentir mais intensamente²⁵⁰. O primeiro circuito equivalente para estes sistemas foi proposto por Bezegh *et al.*²⁵¹ onde, por analogia com o trabalho de Gerischer²⁵² para a impedância de processos de difusão em eléctrodos hemisféricos, em paralelo com a impedância de Warburg é colocada uma impedância de difusão hemisférica. O circuito equivalente proposto por Gerischer encontra-se representado na figura 5.8.

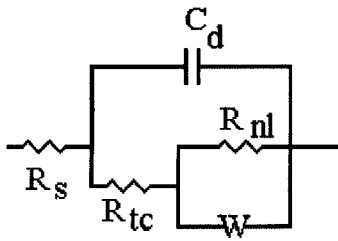


Figura 5.8

Representação esquemática do circuito equivalente utilizado para descrever a impedância de um microeléctrodo.

Este o circuito é utilizado para descrever o comportamento, em impedâncias, de microeléctrodos, nos processos de transferência electrónica ²⁵³ bem como, posteriormente, nos processos de transferência iónica ²³².

Fleischman e Pons ²⁵⁴ expandem as soluções para os casos de microdiscos e microanéis, substituindo a impedância de Warburg, e a resistência em paralelo, por uma impedância de difusão do microeléctrodo ("diffusional impedance"). No trabalho de Fleischman e Pons ²⁵⁴ são ainda apresentadas as equações que permitem o cálculo da impedância de difusão. Segundo estes autores, as componentes da impedância, devidas ao processo de transporte de massa, podem ser escritas da seguinte forma:

$$Z'_{\text{dif}} = \frac{4RT}{\pi z^2 F^2 D^{1/2} r^2 c} \Phi_4 \left(\frac{r^2 \omega}{D} \right) \quad 5.18$$

$$Z''_{\text{dif}} = \frac{4RT}{\pi z^2 F^2 D^{1/2} r^2 c} \Phi_5 \left(\frac{r^2 \omega}{D} \right) \quad 5.19$$

As funções $\Phi_4 \left(\frac{r^2 \omega}{D} \right)$ e $\Phi_5 \left(\frac{r^2 \omega}{D} \right)$ encontram-se tabeladas no referido artigo,

por não haver solução exacta para as equações que traduzem as relações entre os componentes reais e imaginários da impedância de difusão e a frequência da perturbação ac, para o caso dos microeléctrodos.

Os resultados experimentais publicados por Abrantes *et al.* ²⁵⁵, vieram validar o modelo proposto por Fleischman e Pons ²⁵⁴.

Bruce *et al.* ²⁵³ mostram que, usando condições fronteira de fluxo constante, é possível escrever a impedância de difusão para microeléctrodos como uma resistência em paralelo com a impedância de Warburg, dando origem ao circuito equivalente da

figura 5.8. A resistência é denominada, neste caso, resistência não-linear, por traduzir o efeito da difusão não-linear, podendo ser escrita da seguinte forma:

$$R_{nl} \approx \frac{0,54RT}{z^2 F^2 D_{rc}} \quad 5.20$$

sendo a impedância de Warburg calculada de acordo com a equação 5.10.

Mais recentemente Lhotský *et al.*²⁵⁰ apresentaram um novo circuito equivalente para descrever a resposta, em impedâncias, da transferência iônica através de uma microinterface. Todavia o circuito equivalente apresentado (ver figura 5.9) tem um número de elementos bastante elevado o que implica a necessidade de se utilizar um intervalo de frequências também elevado para se poder determinar cada um dos parâmetros com uma precisão razoável.

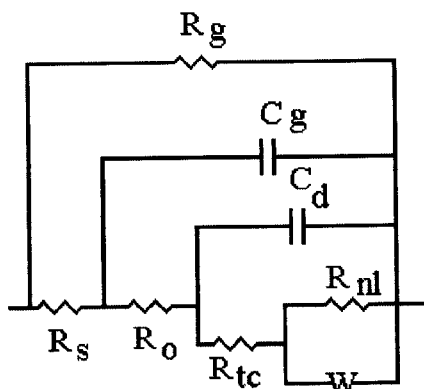


Figura 5.9

Representação esquemática do circuito equivalente proposto por Lhotský *et al.*²⁵⁰ para descrever a impedância de uma microinterface. Onde : R_g , C_g - componentes com origem na geometria da célula e R_o - resistência do orifício; os outros termos têm o significado habitual.

Utilizando os parâmetros propostos por estes autores, chega-se à seguinte expressão para o valor da resistência não-linear:

$$R_{nl} = \frac{0,76RT}{z^2 F^2 D_{rc}} \quad 5.21$$

que é formalmente idêntica à equação 5.20. A diferença no valor da constante deve-se, provavelmente, a diferenças no método de cálculo utilizado no tratamento das funções que surgem nas equações 5.18 e 5.19.

No trabalho de Lhotský *et al.*²⁵⁰ encontra-se ainda deduzida a expressão que permite calcular a resistência de transferência de carga através de uma interface de geometria quadrada.

5.1.4 Tratamento dos dados resultantes das medições de impedância em sistemas complexos

De um modo geral é necessário colocar um cuidado extremo quando se pretende ajustar os resultados experimentais de sistemas complexos. No caso particular deste trabalho esses cuidados têm de ser redobrados por causa da resistência da fase orgânica dos sistemas com microinterfaces líquido-líquido.

Devido à natureza do método de ajuste dos dados, é importante dar ao programa de ajuste um conjunto de parâmetros iniciais próximos dos valores reais. Caso isto não suceda, o sistema iterativo de ajuste diverge facilmente causando o colapso do processo de iteração. Uma vez que nem sempre é possível ter boas estimativas para os valores iniciais, o procedimento a adoptar deverá consistir no uso inicial de um modelo mais simples. Para que o tratamento dos resultados experimentais fosse bem sucedido, o primeiro passo consistiu na utilização do sistema da figura 5.10, onde se mantinha constante o valor da resistência da solução, R_s , e se eliminava a capacidade geométrica, C_g . Após este ajuste procedia-se à introdução de C_g , mantendo ainda fixo o valor de R_s .

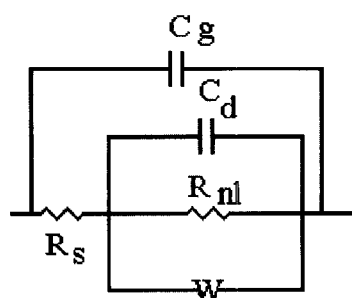


Figura 5.10

Representação esquemática do circuito equivalente utilizado para o ajuste dos resultados experimentais de microsistemas líquido-líquido, na ausência de transferência iónica.

Só num terceiro passo se permitia a minimização simultânea de todos os parâmetros. Quando o potencial aplicado se aproxima dos limites, superiores ou inferiores, do voltamograma, o circuito da figura 5.10 já não é suficiente para ajustar os pontos experimentais sendo necessário utilizar o da figura 5.11, que inclui uma resistência de transferência de carga resultante do aumento da transferência de iões do electrólito de suporte.

O procedimento adoptado para o cálculo dos parâmetros, na presença de uma resistência de transferência de carga, é idêntico ao anteriormente apresentado para o

ajuste dos parâmetros do circuito da figura 5.10, sendo a inclusão da resistência de transferência de carga o último passo a efectuar.

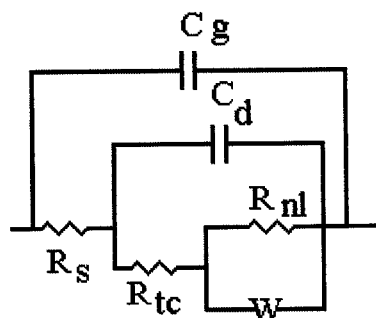


Figura 5.11

Representação esquemática do circuito equivalente utilizado para o ajuste dos resultados experimentais de microsistemas líquido-líquido, quando não pode ser desprezada a contribuição da transferência iônica.

5.2 Resultados Experimentais

5.2.1 Determinação da capacidade interfacial de uma macrointerface

Apesar do número de sistemas estudados ser muito elevado, ainda não foi publicado qualquer resultado relativo às interfaces formadas entre soluções aquosas de cloreto de lítio e soluções de THATPB em 1,2-dicloroetano.

Na figura 5.12 encontram-se representados diagramas de impedâncias, obtidos a diferentes valores de potencial, para o sistema referido.

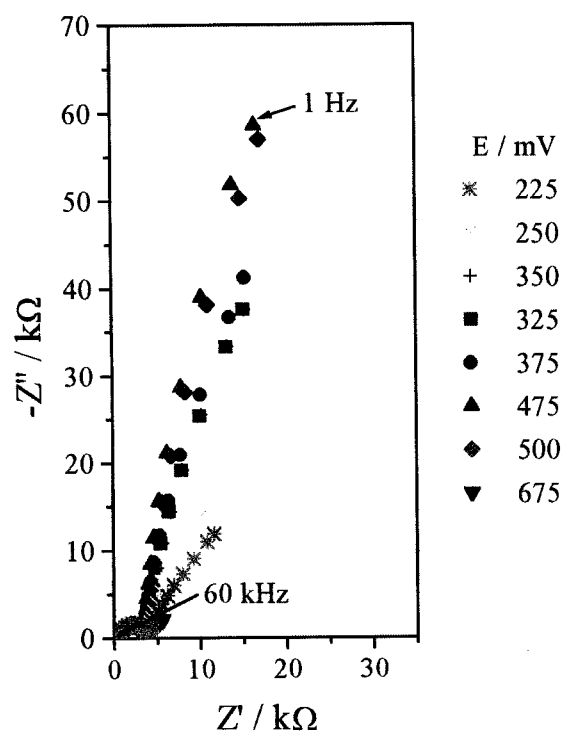


Figura 5.12

Diagramas de impedância obtidos para diferentes valores de E.

Condições experimentais:
THATPB 10 mM; LiCl 10 mM; macrointerface com a área de 0,28 cm².

A resistência da solução, nas condições experimentais do sistema da figura 5.12, encontra-se dentro do intervalo 3500 - 4000 Ω .

Após tratamento, utilizando um método de ajuste não-linear, foi possível construir a curva $C_d(E)$ da figura 5.13. O circuito equivalente utilizado para o ajuste dos resultados experimentais é o que se encontra representado na figura 5.7.

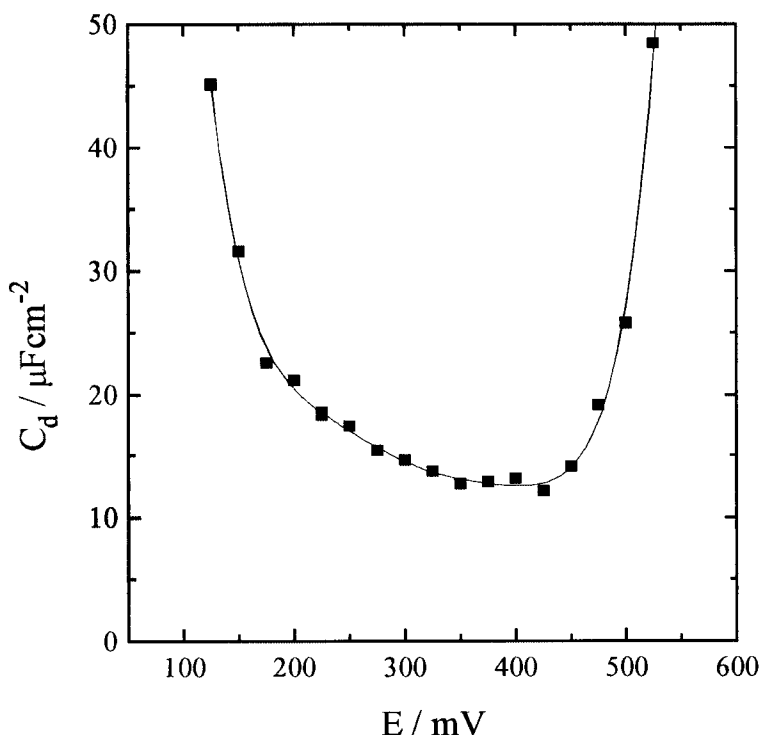


Figura 5.13

Variação da capacidade interfacial em função da diferença de potencial através da interface.

Condições experimentais: THATPB 10 mM; LiCl 10 mM; macrointerface com área de 0,28 cm².

Estes resultados são idênticos aos descritos para as interfaces entre soluções aquosas de cloreto de lítio e soluções em DCE de outros electrólitos de suporte ¹²².

5.2.2 Efeito da distância entre o conjunto de microinterfaces e o eléctrodo de referência da fase orgânica

Nos sistemas líquido-líquido é a resistência da fase orgânica que, normalmente, define a resistência global da solução. Sendo a resistência da solução um parâmetro que pode ter influência na determinação dos outros parâmetros do sistema, é importante saber se é possível ter controlo experimental sobre o valor da resistência da solução. Uma vez que a forma da célula permite controlar a distância entre a membrana e o capilar de Luggin da fase orgânica, estudou-se o efeito da variação desse parâmetro

sobre a resistência da solução. Na figura 5.14, encontram-se representados os diagramas de impedância obtidos para um conjunto de microinterfaces líquido-líquido, quando se faz variar a distância entre a membrana e o local de medição do potencial da fase orgânica.

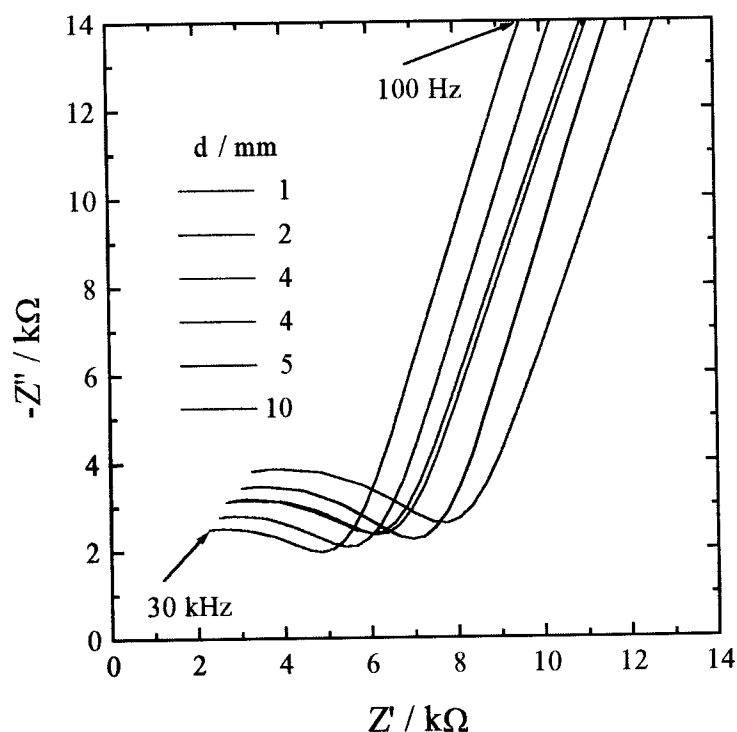


Figura 5.14

Diagramas de impedância obtidos com diferentes distâncias entre a membrana e o capilar de Luggin da fase orgânica.

Condições experimentais:
THATPB 10 mM; LiCl 10 mM; $\Delta E = 300$ mV;
conjunto de microinterfaces
(membrana tipo C).

Os valores dos diferentes parâmetros obtidos a partir dos diagramas de impedância, representados na figura 5.14, encontram-se na tabela 5.2

Tabela 5.2 Estudo da variação dos parâmetros do circuito equivalente com a distância entre a membrana e o capilar de Luggin da fase orgânica.

d / mm	R_s / $k\Omega$	ϵ / %	$C_d \times 10^8$ / F	ϵ / %	R_{nl} / Ω	$\sigma \times 10^{-6}$ / $\Omega s^{-1/2}$	ϵ / %
1	5000	3,9	1,92	4,3	1×10^{12}	1,61	3,6
2	5500	3,8	2,33	4,9	1×10^{12}	1,56	4,0
4	6500	3,6	1,04	4,0	1×10^{12}	1,71	3,0
4	6600	3,7	1,27	4,3	1×10^{12}	1,66	3,2
5	7000	3,6	2,89	4,4	1×10^{12}	1,44	3,4
10	8000	3,5	1,59	4,4	1×10^{12}	1,65	3,2

Na figura 5.15 encontra-se representada a resistência da solução em função da distância entre a membrana e o capilar de Luggin. Tal como seria de esperar ²³¹, existe uma relação linear entre o afastamento dos eléctrodos de referência e a resistência da solução.

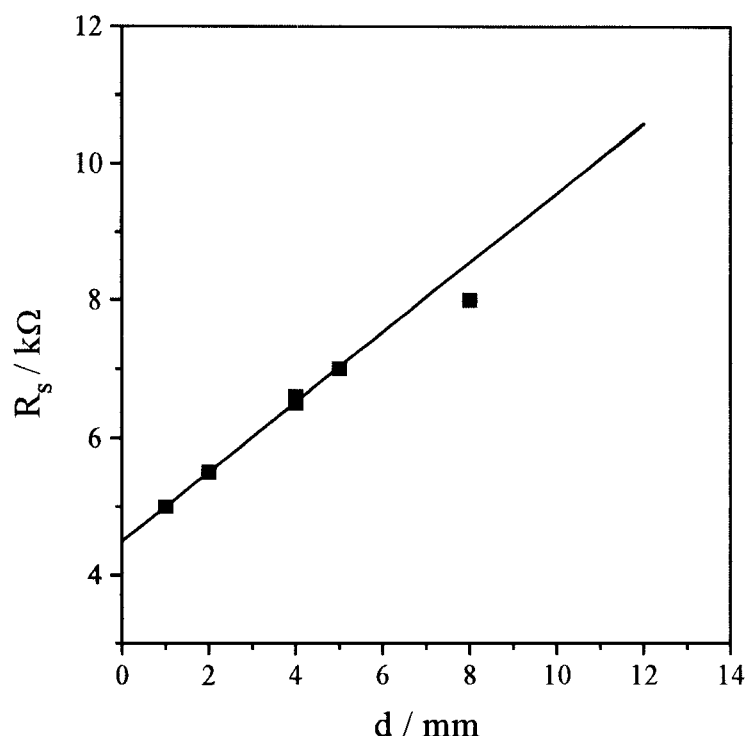


Figura 5.15

Variação da resistência da solução com a distância entre a membrana e o capilar de Luggin da fase orgânica.

Condições experimentais:
THATPB 10 mM; LiCl 10 mM; $\Delta E = 300$ mV; conjunto de microinterfaces (membrana tipo C). Declive = $4333 \text{ } \Omega\text{cm}^{-1}$

Não foi possível utilizar distâncias menores porque o ajuste da distância era efectuado manualmente. Para minimizar o efeito da resistência da solução é conveniente que a membrana seja colocada o mais próximo possível do capilar de Luggin da fase orgânica, todavia, devido a dificuldades inerentes ao processo de colocação do suporte da membrana, normalmente a distância entre esta e o capilar de Luggin é da ordem dos 2-3 mm.

Na figura 5.16 foram representados a capacidade interfacial e o coeficiente da impedância de Warburg para o sistema estudado. Desta representação podemos concluir que a variação da distância entre a membrana e o capilar de Luggin não afecta o segundo parâmetro, enquanto que, como se pode observar, existe uma variação bastante acentuada nos valores da capacidade interfacial, mas que não reflectem mais do que a incerteza na determinação do valor da capacidade (para um grau de confiança de 95% $C_d = 18 \pm 6$ nF). O valor da capacidade interfacial, normalizado para a área, é de $4 \text{ } \mu\text{Fcm}^{-2}$, valor da mesma ordem de grandeza dos encontrados para as macrointerfaces ¹²².

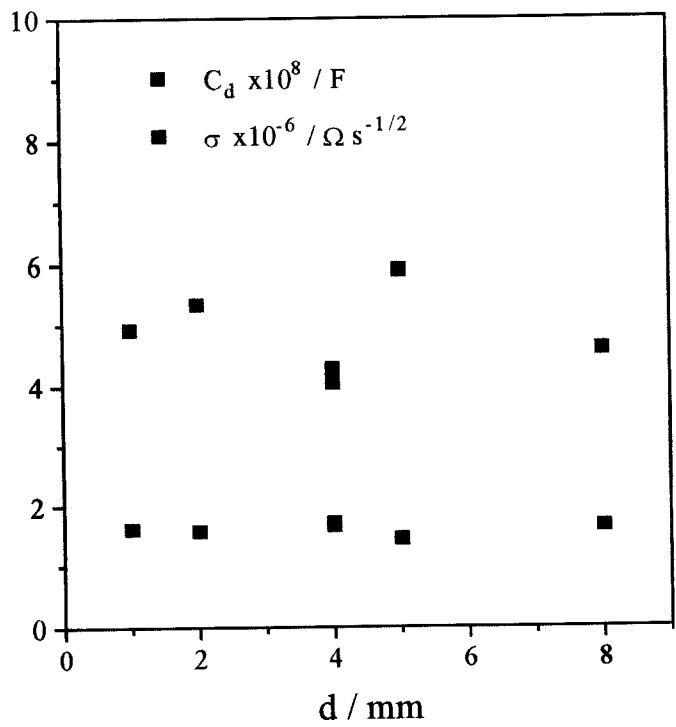


Figura 5.16

Varição dos valores da capacidade interfacial e do coeficiente da impedância de Warburg com a distância entre a membrana e o capilar de Luggin da fase orgânica. Condições experimentais: THATPB 10 mM; LiCl 10 mM; $\Delta E = 300$ mV; conjunto de microinterfaces (membrana tipo C).

5.2.3 Efeito do potencial sobre a impedância dos conjuntos de microinterfaces

A figura 5.17 mostra os diagramas de impedância obtidos com um conjunto de microinterfaces líquido-líquido entre uma solução aquosa de cloreto de lítio e uma solução em DCE de THATPB.

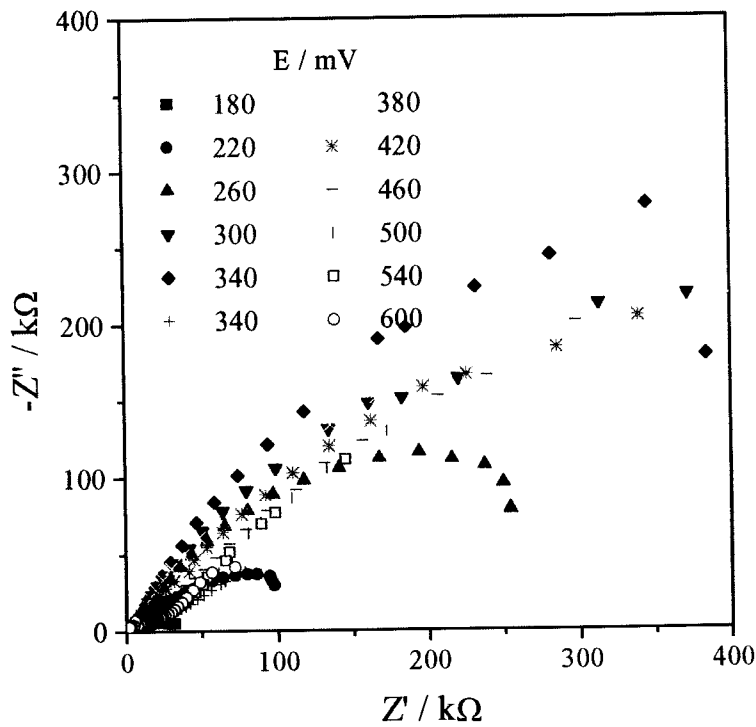


Figura 5.17

Diagramas de impedância obtidos para diferentes valores de potencial. Condições experimentais: THATPB 10 mM; LiCl 10 mM; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

Os valores dos vários parâmetros extraídos, por regressão não-linear, dos espectros de impedância da figura 5.17 encontram-se listados na tabela 5.3.

Tabela 5.3 Valores dos vários parâmetros de ajuste dos resultados experimentais da figura 5.17 ao circuito equivalente das figuras 5.10 e 5.11.

E / mV	R_s / Ω	C_g / nF	C_d / nF	$R_{nl} / \text{M}\Omega$	$\sigma / \text{M}\Omega\text{s}^{-1/2}$	R_{tc} / Ω
220	6239	1,37	9,1	0,49	20,55	916
260	6058	1,25	24,3	1,10	9,11	---
300	6084	1,25	17,3	1,81	5,54	---
340	6333	1,21	14,5	2,22	4,51	---
380	5941	1,26	13,2	1,85	5,4	---
420	5829	1,26	12,4	1,13	8,84	---
460	6089	1,36	8,5	0,61	16,47	5653
500	6327	1,40	16,0	0,33	30,1	7704
540	6452	1,44	16,3	0,25	40,44	8236
600	6358	1,50	8,7	0,15	66,14	8203

Os resultados, apesar de obtidos em condições idênticas à da figura 5.12, mostram um comportamento distinto. Em primeiro lugar, os valores das impedâncias (na suas amplitudes máximas) são cerca de 7 vezes superiores aos obtidos na referida figura. Outro aspecto que os diferencia é o da forma das representações $Z'' = f(Z')$. No caso das microinterfaces a forma dos diagramas é curva na generalidade dos valores de potencial medidos enquanto que, nas macrointerfaces, nos valores de potencial onde o comportamento da interface é predominantemente capacitivo, o diagrama de impedâncias é quase paralelo ao eixo das ordenadas. Esta diferença aponta para uma contribuição, importante, da difusão não-linear.

No caso das macrointerfaces pode utilizar-se com sucesso o circuito da figura 5.7 enquanto que, para as microinterfaces, é necessário considerar a contribuição da difusão não linear, utilizando-se para o efeito os circuitos equivalentes das figuras 5.8 ou 5.10, dependendo da região de potencial que se está a estudar.

A partir dos resultados experimentais tabelados em 5.3 foram elaborados os gráficos das figuras 5.18 a 5.22, onde se representa o efeito do potencial sobre os vários parâmetros utilizados no circuito equivalente.

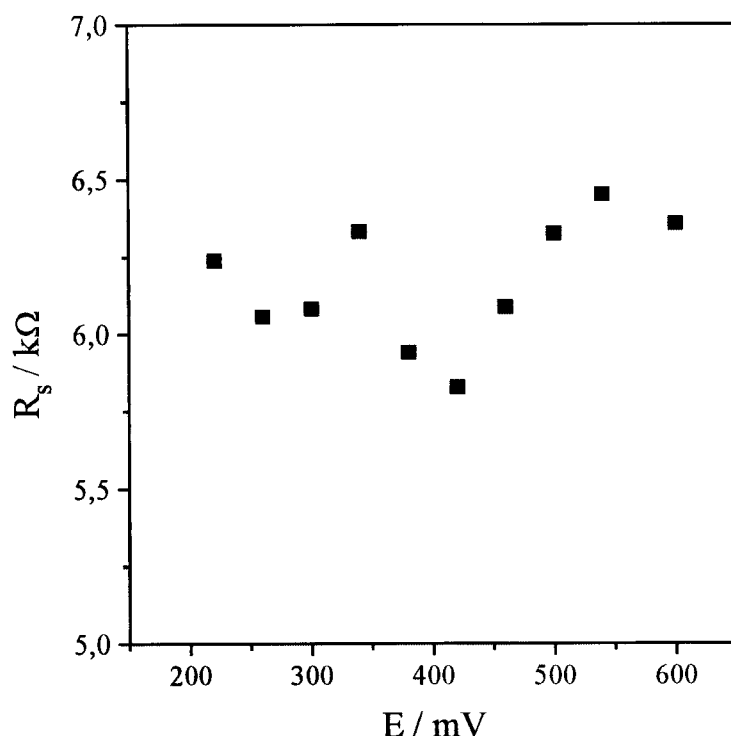


Figura 5.18

Variação dos valores da resistência da solução com a diferença de potencial através da interface.

Condições experimentais: THATPB 10 mM; LiCl 10 mM; conjunto de microinterfaces (membrana tipo C).

Na figura 5.18, pode observar-se a variação da resistência da solução ao longo das medições de impedância. Não é possível dizer se as variações da resistência são apenas devidas a erros aleatórios ou se haverá também o efeito de pequenas oscilações da posição da membrana, durante o varrimento de potencial. Todavia, considerando as variações aleatórias, calculou-se o intervalo de confiança para o valor médio, tendo-se encontrado o seguinte resultado:

$$\overline{R}_s = 6,2 \pm 0,1 \text{ k}\Omega$$

utilizando um grau de confiança de 95%.

A representação da resistência não-linear em função do potencial (figura 5.19) mostra que existe uma relação de dependência entre estes dois parâmetros. Na bibliografia não foi encontrado qualquer tipo de referência a este efeito. Uma explicação possível para o facto pode ser a dependência, da resistência não-linear, no fluxo mássico que se verifica, estando a sua variação relacionada com aquela que se observa no parâmetro σ da impedância de Warburg, (representado na figura 5.20). As grandes oscilações que se observam no valor de R_{nl} , estão também associadas à dificuldade que se teve em ajustar este parâmetro experimental.

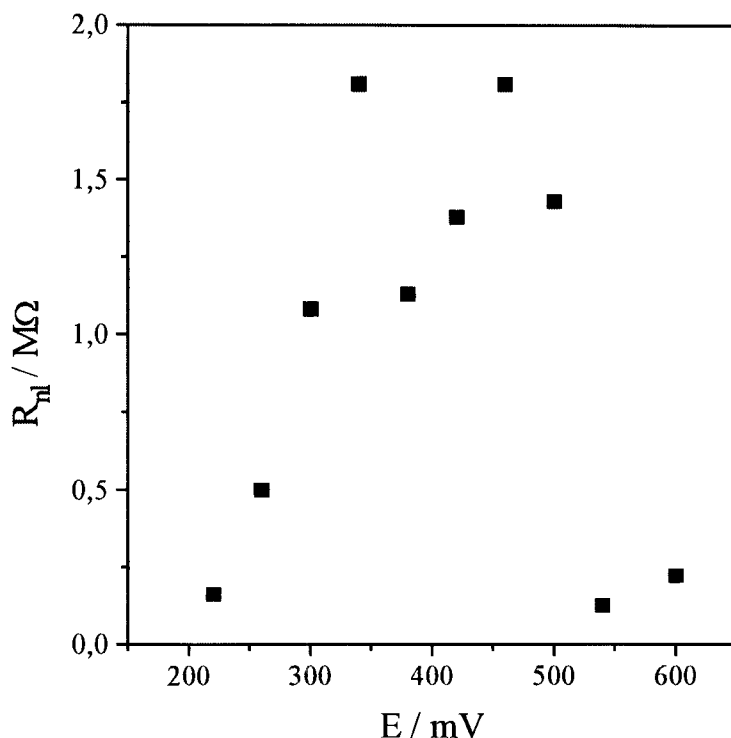


Figura 5.19

Variação dos valores da resistência não-linear, com a diferença de potencial através da interface.

Condições experimentais: THATPB 10 mM; LiCl 10 mM; conjunto de microinterfaces (membrana tipo C).

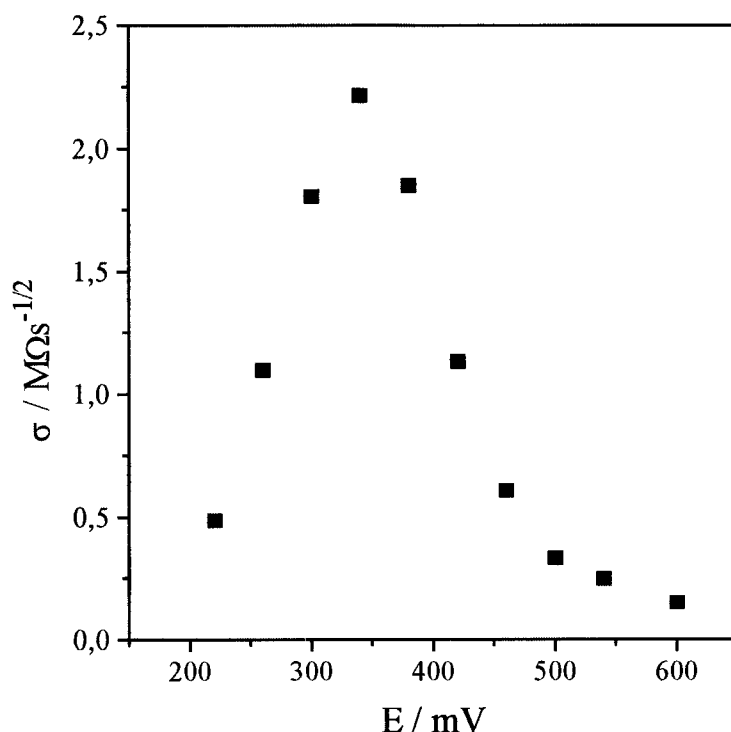


Figura 5.20

Variação dos valores do coeficiente da impedância de Warburg, com a diferença de potencial através da interface.

Condições experimentais: THATPB 10 mM; LiCl 10 mM; conjunto de microinterfaces (membrana tipo C).

Na figura 5.20, encontra-se representada a variação do coeficiente de Warburg com o potencial. A dependência entre estes dois parâmetros encontra-se definida pelas equações 5.11 ou 5.12. A forma da curva da figura 5.20 não é a que seria de esperar para um co-seno hiperbólico, podendo o achatamento observado ser devido aos erros envolvidos na determinação deste parâmetro, nos extremos do intervalo de polarização.

A assimetria da curva pode ainda dever-se ao facto das espécies responsáveis pelo transporte da carga, nos dois extremos da curva, serem diferentes, possuindo valores de coeficiente de difusão e, ou, concentrações distintas.

Na figura 5.21 encontra-se representada a variação da capacidade interfacial como função da diferença de potencial através da interface. A forma da curva obtida é semelhante à que se encontra representada na figura 5.13. Nos limites da curva, o valor da capacidade tem um comportamento distinto do esperado, decaindo em vez de aumentar. Estes resultados poderão ser explicados considerando que, aquilo que denominámos como capacidade interfacial, é na realidade a resultante da capacidade interfacial em paralelo com a capacidade do filme de poliéster que serve de suporte às microinterfaces. Estando estas capacidades em paralelo, quando a capacidade interfacial aumenta passamos a observar o efeito da capacidade do filme, que deverá manter-se constante durante as medições²³². O valor da capacidade do filme poderá ser da ordem dos 5 nF. Outra possibilidade para justificar o sucedido é a dificuldade de ajustar os parâmetros experimentais aos espectros de impedância, nos limites da “janela” de potencial.

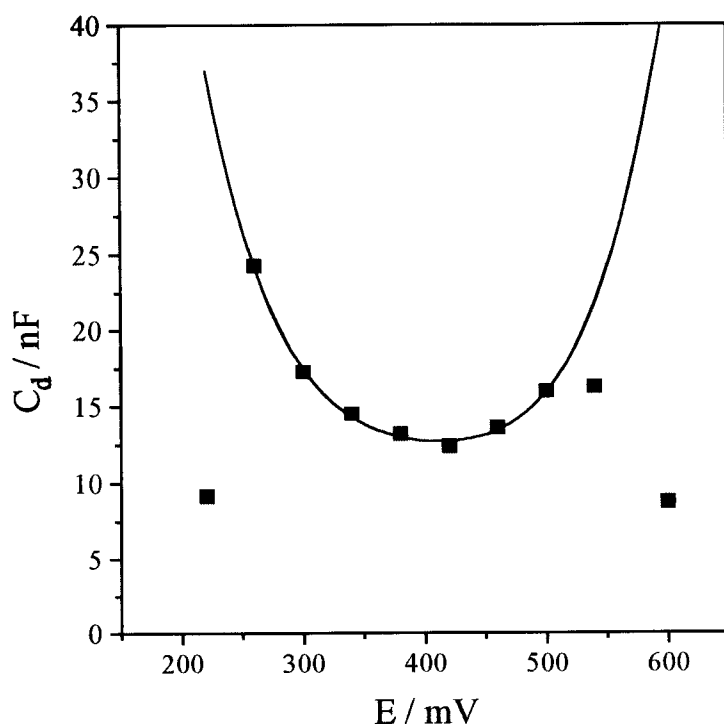


Figura 5.21

Curva capacidade em função do potencial.
Condições experimentais:
THATPB 10 mM; LiCl 10 mM; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

O ajuste dos resultados experimentais ao circuito equivalente não permite efectuar a introdução de uma capacidade extra para representar a capacidade do filme.

Foram efectuadas algumas tentativas de ajuste dos resultados a um circuito contendo a capacidade do filme, em paralelo com a capacidade interfacial contudo, não se obteve qualquer resultado positivo.

Na figura 5.22 encontra-se representada a capacidade geométrica em função da diferença de potencial através da interface. Os valores deste parâmetro permanecem sensivelmente constantes ao longo das medições, todavia talvez seja possível encontrar nos resultados uma tendência de diminuição da capacidade quando nos aproximamos do centro do intervalo de polarização. Estas variações poderão estar relacionadas com ligeiras variações na posição da interface, ou mesmo na forma da membrana que suporta as interfaces.

Na tentativa de verificar a possibilidade de se utilizar as medições de impedância electroquímica dos conjuntos de microinterfaces líquido-líquido, suportadas em membranas de poliéster, para a determinação da capacidade interfacial realizaram-se ensaios noutros conjuntos de microinterfaces com uma área interfacial maior. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 5.4.

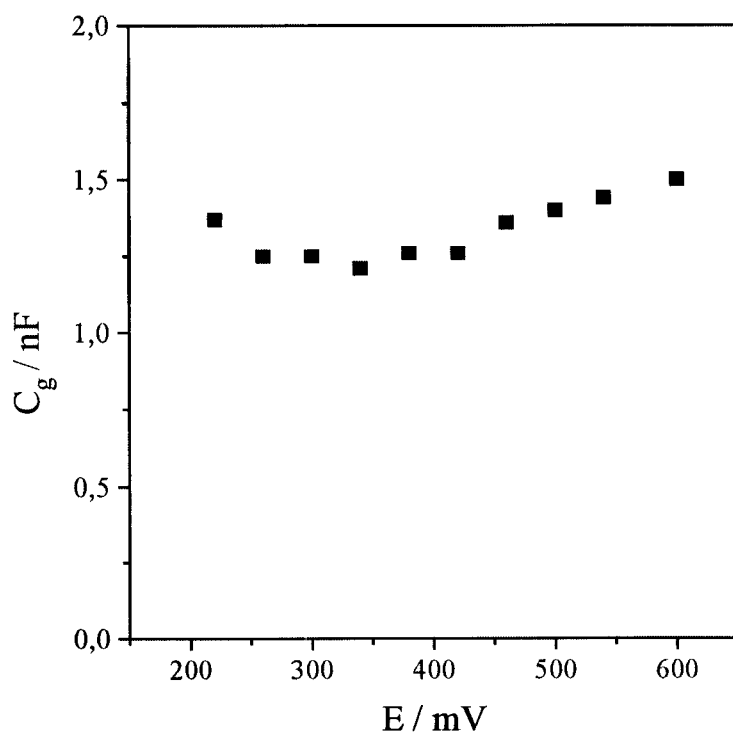


Figura 5.22

Variação da capacidade geométrica com o valor de potencial aplicado à interface.

Condições experimentais:
THATPB 10 mM; LiCl 10 mM; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

O comportamento do conjunto de microinterfaces líquido-líquido com maior área é semelhante ao descrito anteriormente. A capacidade geométrica é superior ao do estudo anterior porque a membrana utilizada é maior que a anterior e a distribuição dos

Tabela 5.4 Valores dos vários parâmetros de ajuste dos resultados experimentais de um sistema constituído por um conjunto de microinterfaces com uma área total de $1,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ (membrana tipo A), utilizando os electrólitos de suporte da experiência descrita na figura 5.17.

E / mV	R_s / Ω	C_g / nF	C_d / nF	$\log(R_{nl})$	$\sigma / \text{M}\Omega\text{s}^{-1/2}$	R_{tc} / Ω
100	4210	6,79	114,0	4,7	0,06	1160
200	4724	7,51	103,8	7,4	0,46	---
300	4725	8,49	66,4	7,4	1,04	---
350	4479	8,68	61,0	15,0	1,14	---
400	4756	6,64	80,4	15,0	1,04	---
450	4687	7,6	83,8	15,0	0,88	---
500	4804	6,42	113,7	15,0	0,81	---
600	4743	6,58	143,1	6,7	0,48	451
650	4504	6,7	136,5	5,8	0,34	1371

orifícios na membrana é distinta. O valor da capacidade interfacial é maior, o que seria de esperar, devido ao aumento da área interfacial. Para se poder comparar os dois sistemas, representaram-se na figura 5.23 os valores da capacidade interfacial para os dois casos. Para melhor avaliar o comportamento destes sistemas, também se representou na mesma figura a curva de capacidades obtida com uma macrointerface.

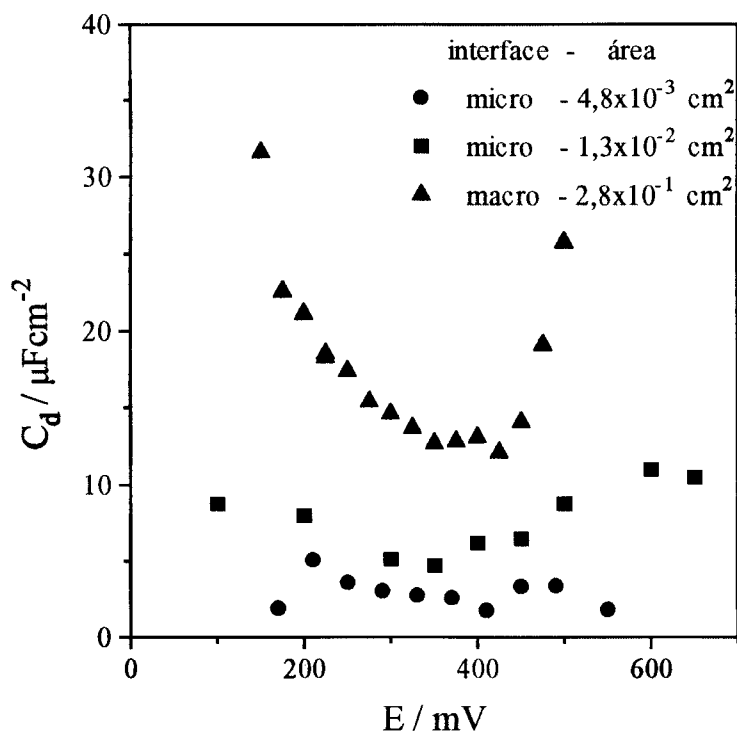


Figura 5.23

Comparação dos valores de capacidade, calculados usando o circuito da figura 5.7 para a macroITIES e os das figuras 5.10 e 5.11, no caso das microITIES.

Como se pode observar, apesar de um aumento da capacidade interfacial do conjunto contendo um maior número de orifícios, este ainda se encontra abaixo do valor das macrointerfaces. Destes resultados pode-se concluir que aumentando a razão área dos

orifícios / área do filme é possível aproximar os valores da capacidade do sistema dos da capacidade interfacial.

Este facto poderá ser vantajoso na utilização destes sistemas como sensores amperométricos, pois capacidades interfaciais mais baixas originam correntes capacitivas também mais baixas o que constitui uma vantagem, especialmente quando se pretendem usar técnicas electroquímicas rápidas.

5.3 Conclusões

Deste estudo pode concluir-se que o comportamento da capacidade interfacial e da resistência da solução é idêntico quando se comparam micro e macrointerfaces. Todavia, as microinterfaces têm algumas vantagens sobre as macrointerfaces, devido ao arranjo da célula é possível um melhor controlo sobre a resistência da solução e devido à sua menor área a capacidade é menor, havendo uma menor interferência desse parâmetro sobre os resultados experimentais, especialmente quando se pretendem utilizar técnicas com velocidades de amostragem elevadas ($< 0,01$ s).

Com base nos resultados obtidos é possível afirmar que os conjuntos de microinterfaces têm um comportamento indistinguível dos microorifícios isolados.

Com os conjuntos de microinterfaces utilizadas não foi possível fazer a distinção entre a capacidade do filme e a capacidade interfacial, não se podendo usar este processo para a medição deste último parâmetro. É previsível que aumentando o número de orifícios, mantendo constante a área do filme, seja possível efectuar a avaliação da capacidade interfacial utilizando conjuntos de microinterfaces líquido-líquido.



Voltametria

cíclica

A voltametria cíclica é, talvez, a técnica voltamétrica mais utilizada nos estudos electroquímicos das interfaces entre duas soluções imiscíveis de electrólitos. O seu uso tem sido dirigido à determinação de parâmetros termodinâmicos, cinéticos e em estudos de mecanismos de reacções de transferência electrónica ^{256, 257}. No caso particular das interfaces líquido-líquido, a voltametria cíclica é utilizada como técnica de diagnóstico, para definição dos limites de trabalho (por exemplo antes da realização de medições de impedância electroquímica), determinação da estequiometria ²⁵⁸ dos complexos formados ou determinação das energias de transferência dos iões ^{162, 183, 259-264}. Apesar de existirem alguns exemplos do uso da voltametria cíclica em determinações analíticas usando interfaces líquido-líquido ²⁶⁵, estes casos são raros, sendo o interesse analítico nesta técnica limitado pelas seguintes razões:

- a sensibilidade da técnica é inferior às técnicas de impulsos, principalmente por não ser possível uma eliminação efectiva da corrente capacitiva;
- a resposta obtida tem forma de onda o que diminui a resolução desta técnica, quando comparada com métodos voltamétricos diferenciais;
- é mais difícil efectuar as medições da intensidade de corrente limite do que de intensidade de corrente de pico.

A figura 6.1 mostra um voltamograma cíclico, típico de um sistema electroquímico baseado numa interface líquido-líquido, utilizando uma macrointerface. Os voltamogramas cíclicos, quando efectuados apenas na presença dos electrólitos de suporte, podem ser divididos em três regiões bem definidas (ver figura 6.1):

- A e C onde se verifica um aumento brusco da intensidade de corrente, devido à transferência de um ião ou iões do electrólito de suporte;
- B onde não ocorre qualquer processo faradaico, a intensidade de corrente observada deve-se apenas a uma corrente residual que estará ligada aos processos capacitivos da interface e assegurados pelo transporte iónico dos iões do electrólito de suporte ^{111, 114, 117, 139}.

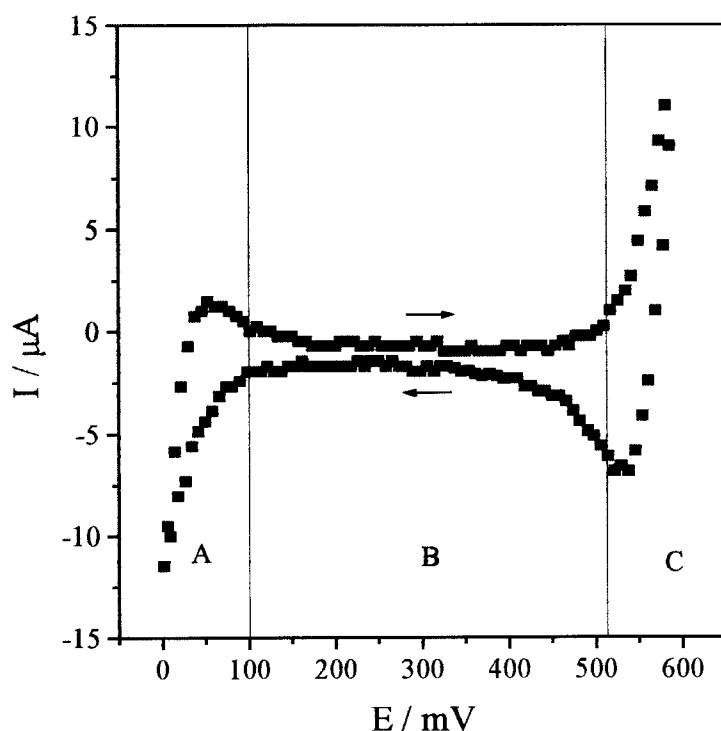


Figura 6.1

Voltamogramas cíclicos na presença e na ausência de transferência iónica.

Condições experimentais:
LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$; interface com a área de $0,28 \text{ cm}^2$.

A predominância de um efeito capacitivo na região B pode ser verificado pela dependência na velocidade de varrimento da corrente residual. Esta região pode ser definida como a região idealmente polarizável da interface, sendo a sua amplitude normalmente designada por “janela de potencial”. A utilização de técnicas voltamétricas para determinações analíticas em ITIES encontra-se limitada à área B.

Nas regiões A e C as interfaces entre duas soluções imiscíveis de electrólitos comportam-se como interfaces não-polarizáveis.

A utilização analítica da voltametria cíclica pode ser efectuada com base na relação entre a intensidade de corrente de pico e a concentração da espécie que se transfere. A figura 6.2 mostra um voltamograma cíclico para a transferência de catião acetilcolínio, observando-se a formação de um pico, dentro da janela de potencial, que corresponde à transferência do catião acetilcolínio da fase aquosa para a fase orgânica. O voltamograma cíclico representado foi obtido numa macrointerface, o que se pode confirmar pela onda, em forma de pico, que se observa na região de transferência do ião.

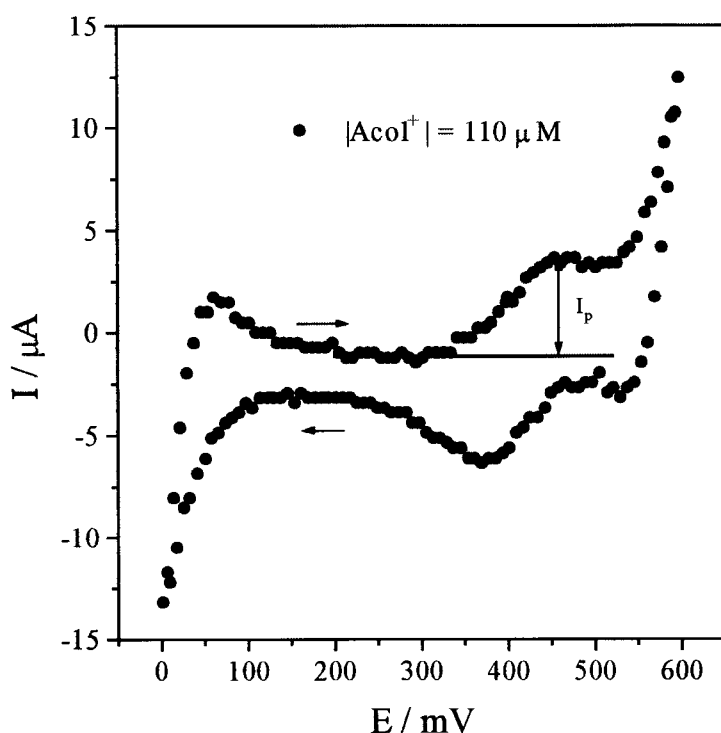


Figura 6.2

Voltamogramas cíclicos, para a transferência do catião acetilcolínio.

Condições experimentais:
LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$; macrointerface com a área de $0,28 \text{ cm}^2$.

Para o caso de um processo de transferência reversível e limitada por difusão que ocorra numa macrointerface líquido-líquido e expressão que permite o cálculo da intensidade de corrente de pico, normalmente conhecida como a equação de Randles-Sevcik, pode ser escrita como ¹³⁰:

$$I_p = 0,4463(zF)^{3/2} \left(\frac{Dv}{RT} \right)^{1/2} A c^* \quad 6.1$$

Na figura 6.2 encontra-se ainda representada a forma de medição da intensidade de corrente de pico. Para o efeito traça-se uma tangente à intensidade de corrente, na região onde não ocorre transferência iónica, e mede-se a intensidade de corrente ao potencial de pico. Para o pico de regresso, utiliza-se o mesmo procedimento, todavia, quando a transferência ocorre próximo de um dos limites da janela de potencial é difícil definir a linha de base, neste caso é preferível aumentar um pouco mais o limite do varrimento do potencial o que vai permitir uma melhor definição do pico formado quando os iões do electrólito de suporte regressam à fase inicial. É importante, contudo, que não se aumente muito esse limite sob risco de se danificar irreversivelmente a interface, provocando a precipitação de sais numa das fases (dependendo dos iões que são responsáveis pela transferência).

Os voltamogramas cíclicos, quando obtidos em microinterfaces, ou em conjuntos de microinterfaces, têm um aspecto ligeiramente diferente, sendo mais fácil notar essas diferenças quando se comparam as ondas correspondentes à transferência iónica. Na figura 6.3 encontram-se representados os voltamogramas na presença e na ausência de transferência iónica. Como se pode observar, a onda correspondente à transferência iónica tem uma forma sigmóide, em vez da forma de pico que se obtém nos estudos efectuados com macrointerfaces.

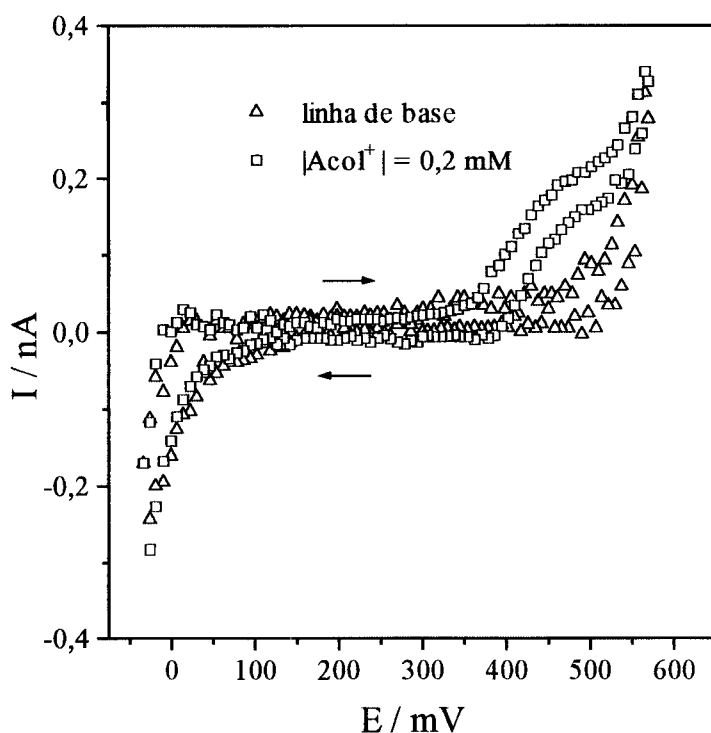


Figura 6.3

Voltamogramas cíclicos na presença e na ausência de transferência iónica.

Condições experimentais:
LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$; microinterface com 10 μm de diâmetro.

No caso de microinterfaces, estas podem tomar diferentes geometrias e uma vez que a intensidade de corrente depende da geometria do eléctrodo, iremos apresentar as expressões para as geometrias mais vulgares neste tipo de interfaces. Assim, para a transferência iónica, reversível, quando a corrente é limitada por difusão convergente no caso de um microdisco ^{62, 147, 266} tem a seguinte forma:

$$I_d = 4zFDrc^* \quad 6.2$$

no caso do eléctrodo ser hemisférico a intensidade de corrente pode ser calculada de acordo com a seguinte expressão ^{62, 266}:

$$I_d = 2\pi zFDrc^* \quad 6.3$$

Um aspecto importante destas expressões é o facto da intensidade de corrente limitada por difusão não depender da velocidade de varrimento e a dependência no coeficiente de difusão ser linear.

A medição da intensidade de corrente limite é efectuada do modo idêntico ao indicado para o caso das macrointerfaces, todavia, no presente caso, o potencial escolhido deverá ser um valor para o qual a intensidade de corrente seja limitada por difusão. Por vezes o voltamograma apresenta um ligeiro declive na onda de transferência, efeito que se deve ao facto das ondas se encontrarem muito próximo dos limites da janela de potencial ou devido a um efeito da queda óhmica, que por vezes não se consegue eliminar completamente. Nestes casos o processo adoptado para efectuar as medições de intensidade de corrente consiste na escolha de um valor de potencial que se mantém para todas as medições. Quando se pretendem efectuar comparações entre sistemas montados em dias distintos, o valor de potencial a escolher deverá ser o potencial de meia onda.

6.1 Efeito da velocidade de varrimento sobre a resposta voltamétrica de conjuntos de microeléctrodos

Os voltamogramas da figura 6.4 mostram o efeito da velocidade de varrimento na intensidade de corrente de um sistemas líquido-líquido onde ocorre a transferência de anião perclorato. A intensidade de corrente de pico, para estes voltamogramas segue a relação estabelecida na equação 6.1, como se pode observar por análise da figura 6.5. No caso da utilização de microeléctrodos, ou conjuntos de microeléctrodos, de acordo com as equações 6.2 ou 6.3   de esperar que a velocidade de varrimento não afecte a intensidade de corrente limite.

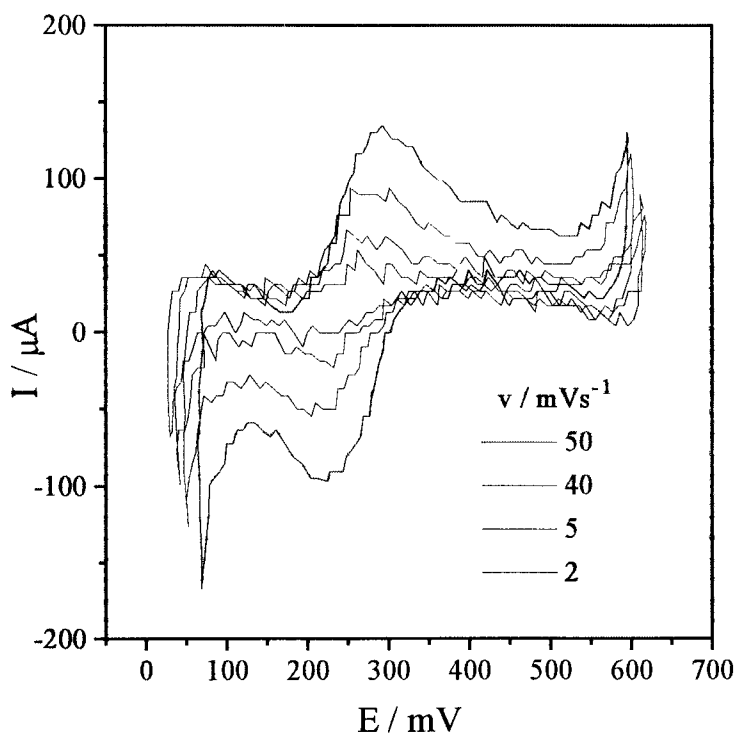


Figura 6.4

Efeito da velocidade de varrimento sobre os voltamogramas cíclicos da transferência i nica do anião perclorato. Condições experimentais: LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 0,20$ mM; THATPB 10 mM; macrointerface com a área de $0,28 \text{ cm}^2$.

Na figura 6.6 mostram-se alguns voltamogramas cíclicos obtidos para a transferência de anião perclorato. A forma dos voltamogramas   típica do comportamento de microinterfaces, com uma forma sigmóide, e, apesar de existir um aumento da corrente capacitiva, com o aumento da velocidade de varrimento não se observa qualquer dependência da intensidade de corrente limite na velocidade de varrimento, como se pode verificar por observação da figura 6.7.

Um aspecto importante, a realçar da figura 6.6 é o facto de, mesmo para velocidades de varrimento de 500 mVs^{-1} não se observar a formação de qualquer pico

nos voltamogramas cíclicos. A formação dos picos resulta do facto de, mesmo no caso dos microelctrodos, para velocidades de varrimento muito elevadas, ou seja tempos muito curtos, o perfil da camada de difusão ser sobretudo dominado pela difusão linear das espécies que se transferem para a superfície da interface²⁰⁸.

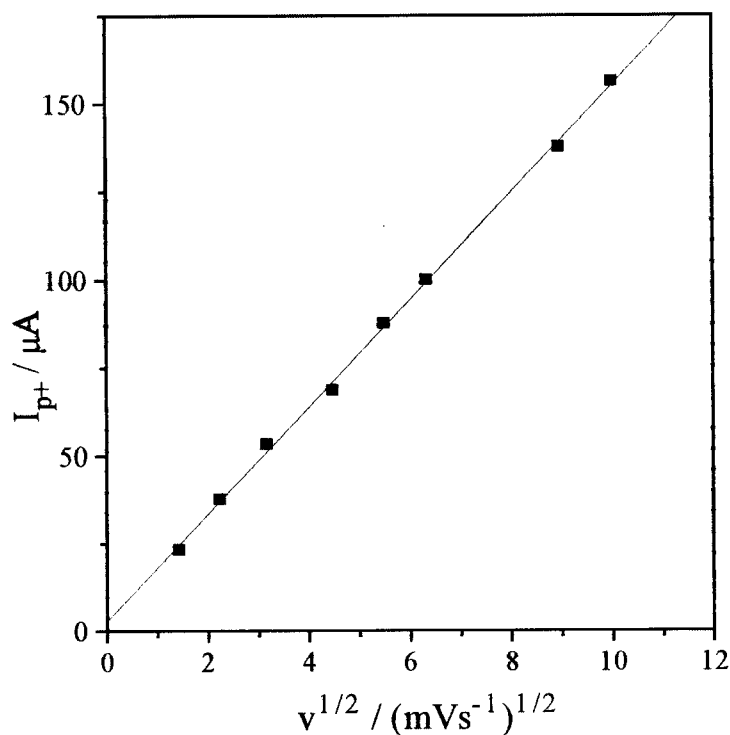


Figura 6.5

Dependência da intensidade de corrente de pico, para a transferência de anião perclorato, na raiz quadrada da velocidade de varrimento.

Mesmas condições experimentais da figura 6.4.

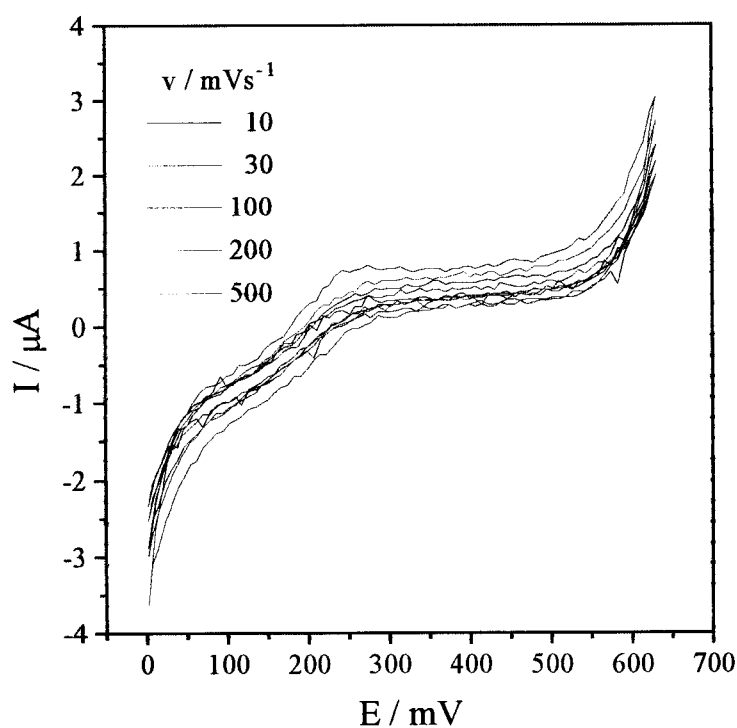


Figura 6.6

Efeito da velocidade de varrimento sobre os voltamogramas cíclicos da transferência iónica do anião perclorato, obtidos utilizando um.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 0,20 \text{ mM}$; THATPB 10 mM; conjunto de microinterfaces (membrana tipo C).

No caso dos conjuntos dos microeléctrodos para além daquele facto natural ainda existe a possibilidade da sobreposição das diferentes camadas de difusão, passando o conjunto dos microeléctrodos a operar como se de um macroel ctrodo se tratasse. Estes resultados mostram que, mesmo para velocidades de varrimento de 10 mVs^{-1} , os conjuntos de microinterfaces utilizados se comportam como conjuntos de microinterfaces independentes, o que quer dizer que   possível calcular a intensidade de corrente como sendo igual ao somatório das intensidades de corrente dos microeléctrodos existentes no conjunto^{212, 213}. A velocidade de varrimento mais baixa utilizada foi de 1 mVs^{-1} . Para velocidades de varrimento mais elevadas a formação de picos começa a fazer-se sentir a partir dos 700 mVs^{-1} .

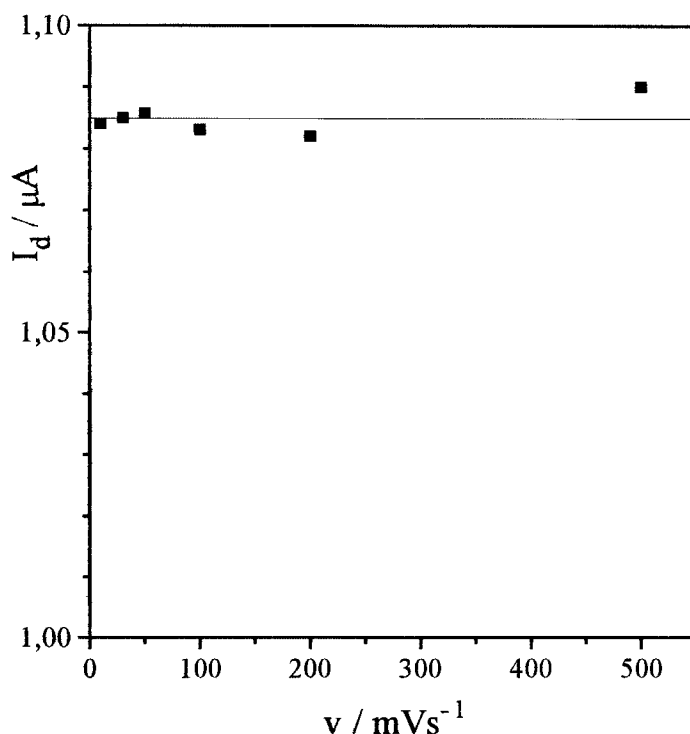


Figura 6.7

Dependência da intensidade de corrente limite, para a transferência de anião perclorato, na velocidade de varrimento. Mesmas condições experimentais da figura 6.6.

6.2 A voltametria cíclica como técnica analítica

A dependência da intensidade de corrente na concentração, para a voltametria cíclica, decorre das equações 6.1 a 6.3, dependendo das interfaces utilizadas. Contudo, qualquer que seja a interface usada, a relação entre a intensidade de corrente medida e a concentração é linear, como se pode observar nas curvas de calibração representadas na figura 6.8

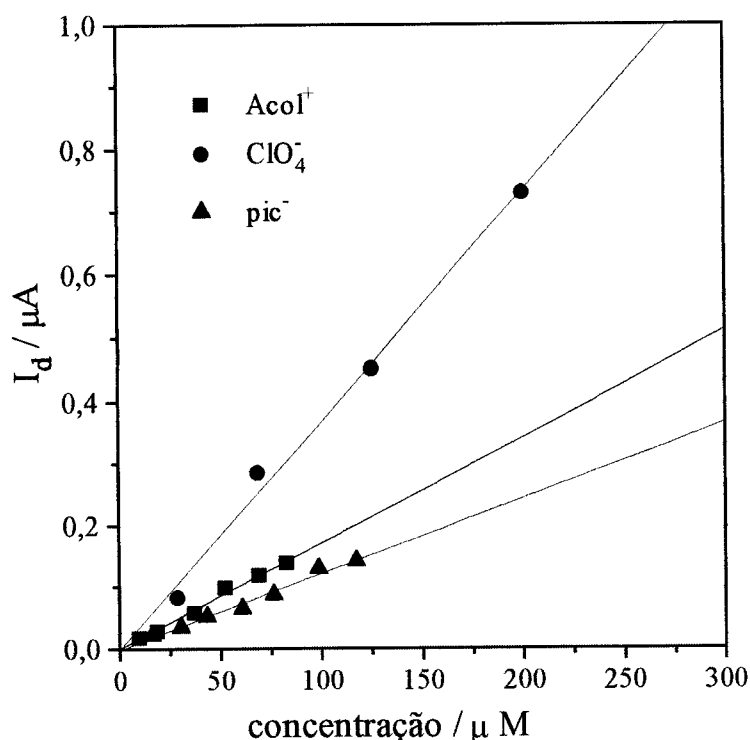


Figura 6.8

Curvas de calibração para diferentes iões obtidas utilizando conjuntos de microinterfaces líquido-líquido.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$; conjuntos de microinterfaces (membranas tipo A).

Os parâmetros das funções de calibração, retirados da figura 6.8, encontram-se na tabela 6.1. De realçar o facto de uma maior sensibilidade corresponder, caso as outras condições experimentais se mantenham constantes, às espécies com maior valor de coeficiente de difusão.

Tabela 6.1 Valores dos parâmetros extraídos do ajuste linear das curvas de calibração, para os sistemas representados na figura 6.8. Valores obtidos pelo método de mínimos quadrados.

espécie iónica	declive / AM^{-1}	ord. na origem / μA	coef. corr.	$D_w / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$
perclorato	$0,0037 \pm 0,0002$	$-0,002 \pm 0,006$	0,996	$4,8 \times 10^{-6}$
acetilcolínio	$0,0017 \pm 0,0001$	$-0,001 \pm 0,002$	0,995	$2,2 \times 10^{-6}$
picrato	$0,0012 \pm 0,0001$	$-0,001 \pm 0,002$	0,991	$1,6 \times 10^{-6}$

As funções de calibração obtidas a partir dos voltamogramas cíclicos, representadas na figura 6.8, são lineares entre 10 e 200 μM , todavia é quase impossível utilizar esta técnica para a determinação de espécies com concentrações inferiores aos 10 μM porque a variação da intensidade de corrente de pico não permite fazer uma boa distinção da intensidade de corrente da linha de base.

7

Voltametria normal de impulsos

A voltametria normal de impulsos é uma técnica voltamétrica derivada da polarografia normal de impulsos, tendo esta surgido ^{267, 268} na sequência do trabalho de Barker sobre a polarografia de onda quadrada ²⁶⁹. A voltametria normal de impulsos é uma técnica voltamétrica que consiste em manter o sistema a um potencial inicial, E_i , onde não ocorre qualquer processo de eléctrodo e aplicar ao sistema impulsos de potencial de valor crescente e com duração constante.

A forma da função de potencial utilizada neste conjunto de experiências, e que normalmente é utilizada na voltametria normal de impulsos, encontra-se representada na figura 7.1. Contudo, existem algumas variantes possíveis no que se refere à forma do impulso de potencial, podendo o potencial ser mantido constante durante a duração do impulso, procedimento que é seguido pela maioria dos autores ²⁷⁰, ou variar linearmente durante a aplicação do impulso ²⁶⁸.

Nos procedimentos normalmente utilizados, a intensidade de corrente é medida cerca de 10 a 15 milisegundos, antes do fim do impulso ²⁶⁸, neste trabalho a intensidade de corrente é medida imediatamente antes do fim do impulso. Este procedimento destina-se apenas a manter a rotina de medição com a maior simplificação possível.

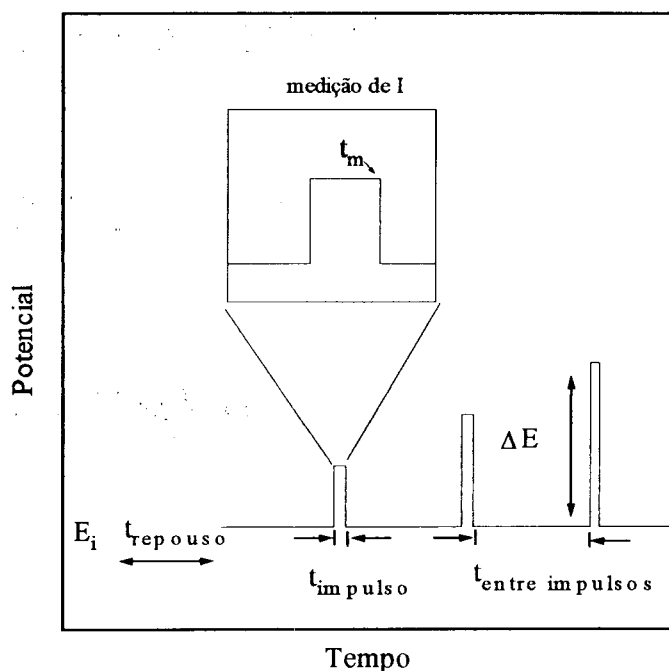


Figura 7.1

Representação esquemática da forma da função, de potencial, utilizada nas experiências de voltametria normal de impulsos.

Quando o potencial inicial corresponde a um valor onde ocorre o processo de eléctrodo (ou, no casos das ITIES, transferência iónica) esta técnica tem o nome de voltametria de impulsos inversos²⁷¹⁻²⁷⁴.

A dependência, no tempo, da intensidade de corrente que se observa como resposta a um impulso de potencial, no caso de um eléctrodo plano de grandes dimensões e para um processo que é limitado por difusão, é dado pela equação de Cottrell:

$$I(t) = zFAc\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad 7.1$$

No caso de um eléctrodo circular, de pequenas dimensões, devido ao efeito da difusão não-linear, a equação de Cottrell deixa de poder representar, integralmente, a dependência, no tempo, da intensidade de corrente. Na literatura podem encontrar-se diferentes soluções para o problema do cálculo da intensidade de corrente para um processo reversível e que ocorra à superfície de um microeléctrodo.

Segundo Sinru *et al.* ²⁷¹ a relação $I(t)$ pode ser descrita pela seguinte equação:

$$I(t) = 4zrFDcf(P) \quad 7.2$$

para tempos curtos, a função $f(P)$ pode ser calculada do seguinte modo:

$$f(P) = \left(\frac{\pi}{4P}\right)^{1/2} + \frac{\pi}{4} + 0,094P^{1/2} \quad 7.3$$

para tempos mais longos a função tem a seguinte forma:

$$f(P) = 1 + 0,71835P^{-1/2} + 0,05626P^{-3/2} \quad 7.4$$

em que $P = \frac{4Dt}{r^2}$

Quando $0,82 < P < 1,44$ ²⁷⁵ a diferença entre os valores calculados por 7.3 e 7.4 é inferior a 0,5%, sendo estes, por consequência, os limites de validade das duas formas em que se apresenta a função $f(P)$.

De acordo com Ewing *et al.* ²⁷⁶ a intensidade de corrente num microeléctrodo poderá ser representada da seguinte forma:

$$I(t) = zFAc\sqrt{\frac{D}{\pi t}} + 5,5zrFDc \quad 7.5$$

equação que é idêntica à expressão apresentada por Oldham ²¹⁵ para a intensidade de corrente num microdisco:

$$I(t) = zFAc\sqrt{\frac{D}{\pi t}} + \pi zrFDc \quad 7.6$$

Para valores de t muito pequenos as equações 7.2, 7.5 e 7.6 são iguais a 7.1. Para valores de tempo mais elevados as respostas amperométricas esperadas dependem

grandemente do modelo escolhido, como se pode verificar através das diferenças entre as curvas da figura 7.2. Apesar das discrepâncias existentes (que podem ser superiores a 50% para tempos longos), todos estes modelos prevêem um aumento da intensidade de corrente relativamente ao que seria de esperar através da equação de Cottrell (para tempos mais longos - da ordem dos 10 s - o aumento verificado pode ser de 20 a 45 vezes ou, no caso dos tempos de duração de impulsos usados, de 2,7 a 4 vezes, dependendo do modelo usado no cálculo da intensidade de corrente).

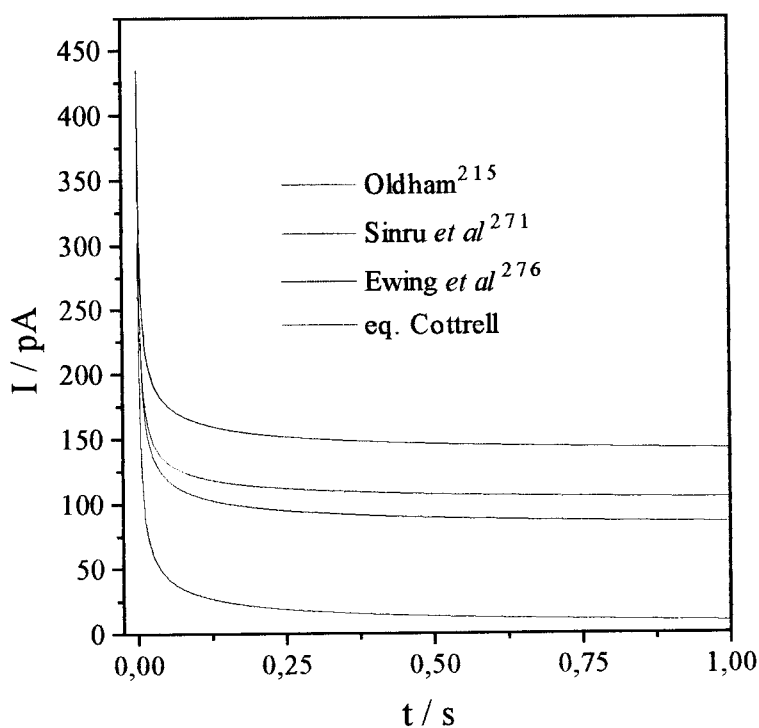


Figura 7.2

Curvas $I = f(t)$, calculadas segundo diferentes modelos elaborados para descrever o comportamento amperométrico de microelétrodos. Comparação com os resultados obtidos usando a equação de Cottrell.

Condições de cálculo:

$d = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $z = 1$;
 $r = 5 \text{ } \mu\text{m}$; $c = 0,10 \text{ mM}$.

A relação entre a intensidade de corrente e o potencial pode ser expressa da seguinte forma^{268, 271}:

$$I(E) = \frac{I_d}{1 + \exp\left(\frac{zF(E - E_{1/2})}{RT}\right)} \quad 7.7$$

ou, rescrevendo a equação 7.7 em termos da relação entre o potencial e a intensidade de corrente:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \log\left(\frac{I_d - I(E)}{I(E)}\right) \quad 7.8$$

Estas expressões são utilizadas para verificar a reversibilidade do processo electroquímico e na determinação dos valores de potencial de meia onda.

A voltametria normal de impulsos pode ser utilizada com vários fins, como a determinação de coeficientes de difusão ²⁷⁷, estudos de mecanismos de reacções com microellectrodos na ausência de electrólito de suporte ²⁷⁴, estudos da reversibilidade de processos de eléctrodo ²⁷⁸ ou mesmo em experiências *in vivo* ou *in vitro* utilizando microellectrodos ²⁷⁹.

7.1 Parâmetros experimentais da voltametria normal de impulsos

Apesar de ser uma técnica menos sensível que a voltametria de onda quadrada ou a voltametria diferencial de impulsos, decidiu-se verificar a aplicabilidade desta técnica aos sistemas líquido-líquido, principalmente porque a utilização de pulsos de potencial é um processo muito utilizado na detecção amperométrica e a optimização de uma técnica permite a optimização da outra.

Para a caracterização das potencialidades analíticas da voltametria normal de impulsos, quando aplicada a interfaces líquido-líquido torna-se necessário uma optimização dos parâmetros experimentais. Os parâmetros da voltametria normal de impulsos aqui estudados são:

- velocidade de varrimento;
- tempo de duração do impulso;
- tempo entre impulsos;
- sentido de varrimento;
- variação do potencial positivo (varrimento no sentido negativo);
- variação do potencial negativo (varrimento no sentido positivo).

7.1.1 Estimativa do erro entre medições

Para se poder efectuar a utilização correcta de uma técnica voltamétrica, nomeadamente para se poder tirar conclusões com base nos resultados obtidos, é

imprescindível efectuar uma avaliação do erro envolvido nas medições. Um dos componentes desse erro é o que provém da variabilidade dos ensaios.

O processo usado aqui para estimar o erro envolvido nas repetições foi o de calcular o desvio padrão relativo (s_r), sendo este valor uma indicação da dispersão encontrada entre os ensaios efectuados. A representação deste valor, expresso em percentagem, em função do potencial, é importante para se poder detectar qualquer correlação que possa existir entre estes dois parâmetros.

$$s_r(\%) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} * 100 \quad 7.9$$

Na figura 7.3 encontra-se representada a distribuição do erro relativo com o potencial. Por observação dessa figura é possível concluir que os erros mais elevados ocorrem nos instantes iniciais (o varrimento foi efectuado de 600 para 0 mV). Este facto é sempre observado, tendo origem, possivelmente, numa deficiente estabilização dos sistemas nos instantes iniciais após a aplicação de uma diferença de potencial externa. Na figura 7.4 mostra-se a relação entre o erro relativo entre vários ensaios, quando se realizou um varrimento entre 0 e 600 mV na ausência de qualquer espécie passível de ser transferida. Nesta figura pode observar-se claramente que os erros mais elevados ocorrem no início do varrimento, verificando-se que após os instantes iniciais o valor do erro desce para uma faixa inferior a 1 %. A diferença encontrada para a grandeza do erro, após estabilização, nas figuras 7.3 e 7.4 poderá ser devida à existência de uma ligação eléctrica deficiente ou a um maior ruído introduzido pela rede eléctrica.

A figura 7.5 mostra um histograma com a distribuição dos erros relativos encontrados para os ensaios representados na figura 7.3, sendo possível verificar que, apesar de uma ocorrência significativa de erros entre 2 e 4%, a maior frequência verifica-se para os erros entre 0 e 1,5 %, valores esses que são da mesma ordem de grandeza dos encontrados no caso do estudo representado na figura 7.4.

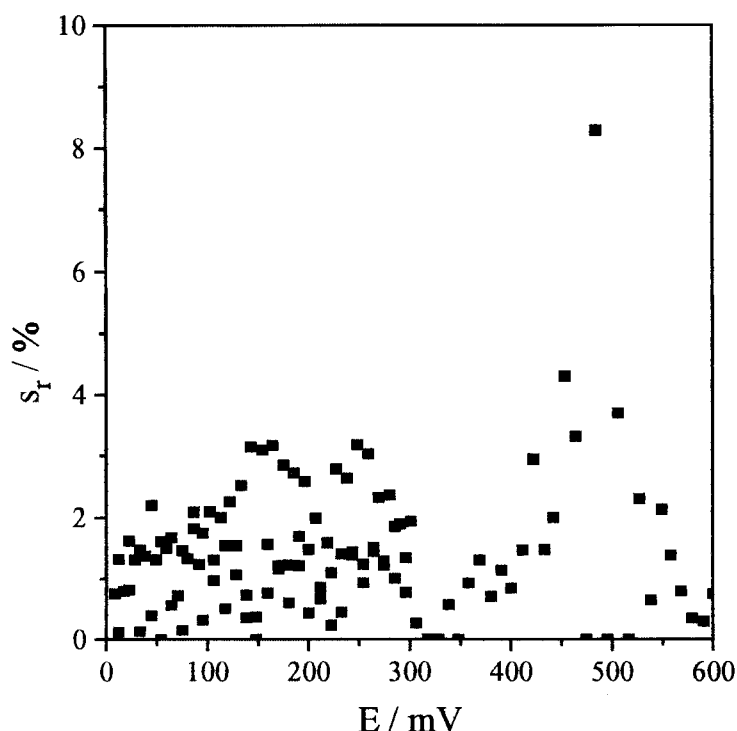


Figura 7.3

Dependência, no potencial, do erro entre ensaios. Resultado obtido por tratamento de três ensaios. Condições experimentais: $E_i = 600$ mV; $E_f = 0$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{imp.} = 50$ ms, $t_{e.imp.} = 1$ s; LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $|Acol^+| = 0,20$ mM; conjuntos de microelétrodos (membrana tipo B).

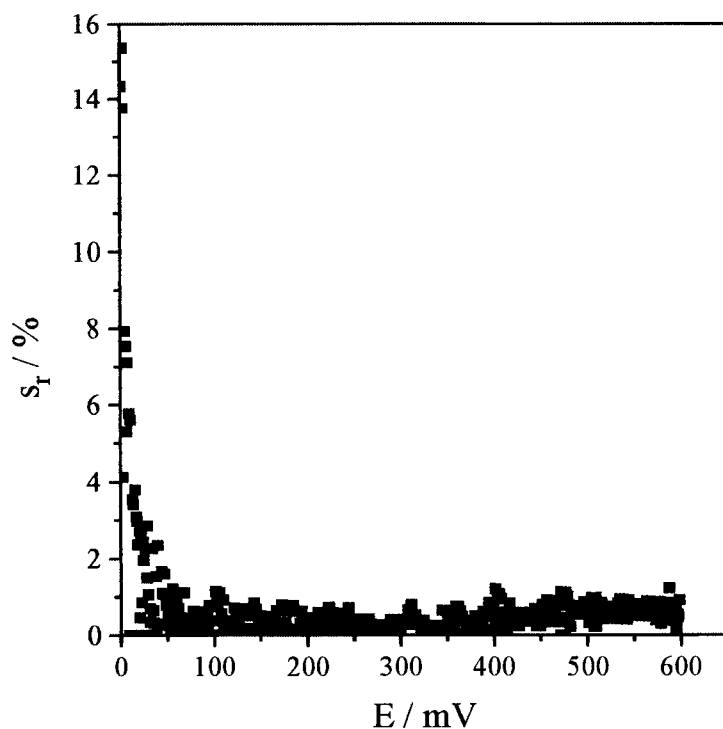


Figura 7.4

Dependência, no potencial, do erro entre ensaios. Resultado obtido por tratamento de três ensaios. Condições experimentais: $E_i = 0$ mV; $E_f = 600$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{imp.} = 50$ ms, $t_{e.imp.} = 1$ s; LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; conjuntos de microelétrodos (membrana tipo B)

A figura 7.5 mostra-nos também a evolução da frequência cumulativa, expressa em percentagem, como função dos erros encontrados. Esta figura permite-nos ter uma estimativa da distribuição dos erros. Uma análise cuidada da figura 7.5 mostra que 92% dos erros obtidos são inferiores a 3 % e que 50 % dos erros são inferiores a 1,5 %.

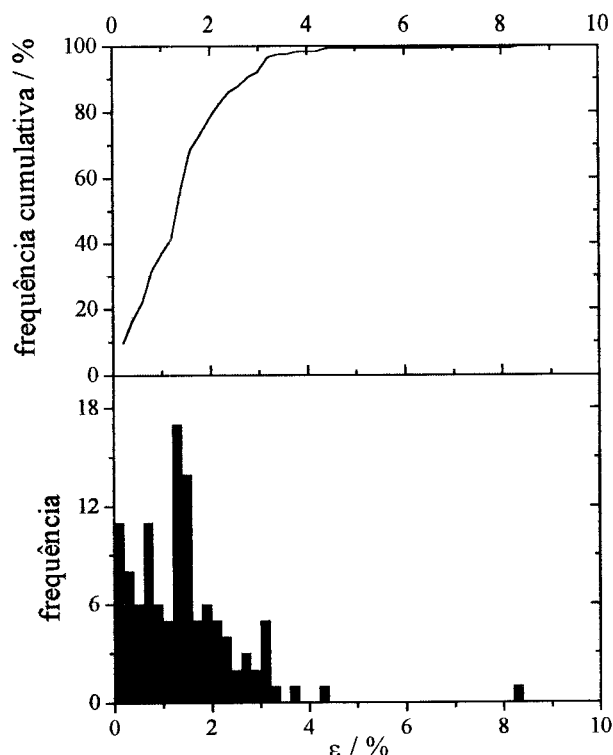


Figura 7.5

Histograma da frequência dos erros entre os ensaios da figura 7.3. Representação da frequência cumulativa em função do erro entre vários ensaios.

Mesmas condições da figura 7.3.

7.1.2 Escolha do potencial inicial

Normalmente, a escolha do potencial inicial, na voltametria normal de impulsos, é efectuada usando como critério a utilização de um potencial onde não ocorra qualquer reacção de eléctrodo. Todavia, no caso dos estudos com interfaces líquido-líquido, devido ao pequeno intervalo de polarização que se encontra disponível, e em alguns casos devido ao potencial de transferência da espécie em estudo, torna-se necessário utilizar potenciais que se encontram na região em que ocorre transferência do electrólito de suporte. Apesar de não ser a situação ideal, os resultados experimentais mostram que os valores obtidos são perfeitamente reprodutíveis, tendo apenas como consequência a existência de um declive acentuado das curvas voltamétricas, que dificulta a medição da intensidade de corrente limite.

Na figura 7.6 mostra-se o efeito da variação do potencial inicial sobre a forma dos voltamogramas normais de impulsos. Apesar do declive observado quando se inicia o varrimento em 50 mV, e que desaparece quando se dá início ao varrimento aos 200 mV, na maior parte das aplicações essa diferença de 150 mV é importante para a

técnica poder ser utilizada. Na figura 7.7 pode observar-se o mesmo efeito sobre a transferência do anião perclorato através de uma interface líquido-líquido.

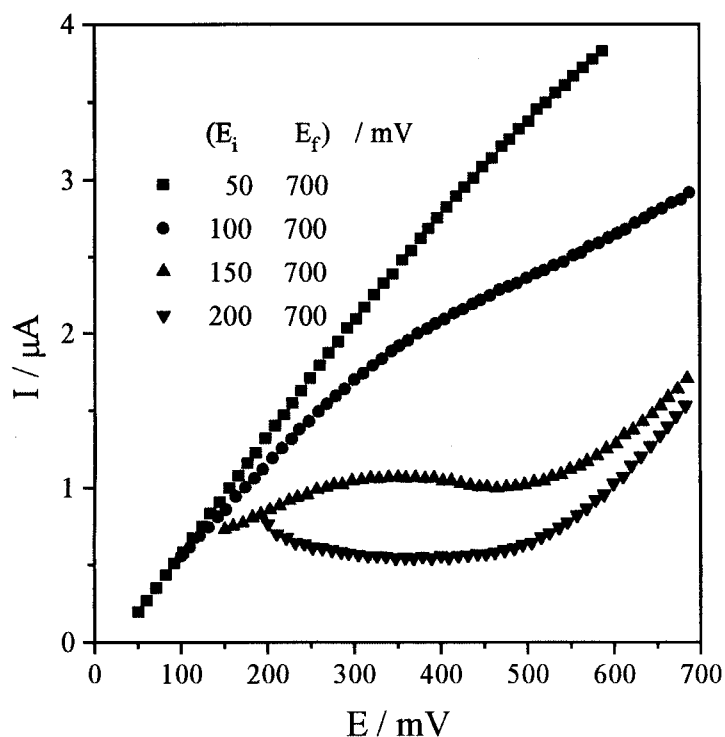


Figura 7.6

Efeito da variação do potencial inicial sobre a linha de base de um voltamograma normal de impulsos.

Condições experimentais:
 $v = 10 \text{ mV/s}$; $t_{\text{imp.}} = 50 \text{ ms}$,
 $t_{\text{e.imp.}} = 1 \text{ s}$ LiCl 10 mM;
 BTPPATPB 10 mM;
 conjunto de microinter-
 faces (membrana tipo B).

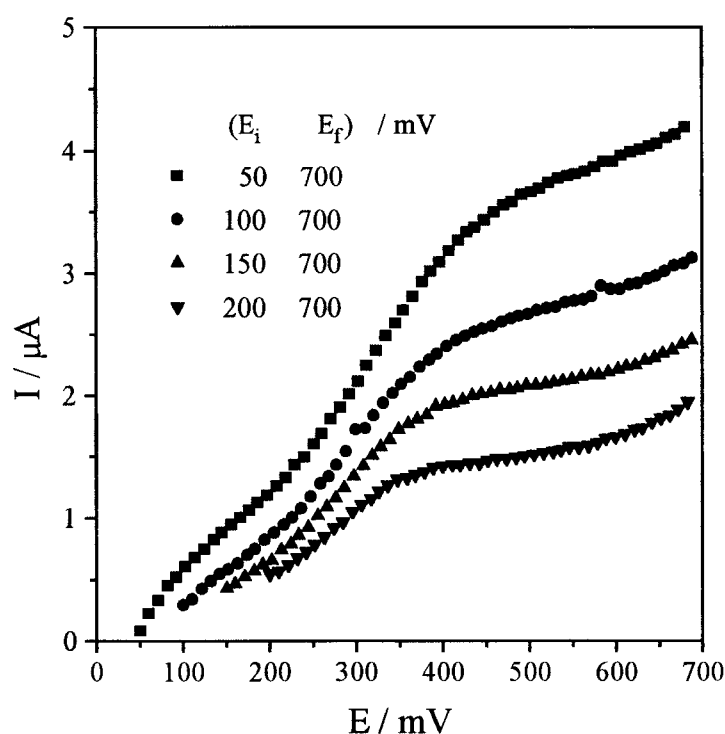


Figura 7.7

Efeito da variação do potencial inicial sobre a transferência de anião perclorato usando a voltametria normal de impulsos.

Condições experimentais:
 $v = 10 \text{ mV/s}$; $t_{\text{imp.}} = 50 \text{ ms}$,
 $t_{\text{e.imp.}} = 1 \text{ s}$; LiCl 10 mM;
 BTPPATPB 10 mM;
 $|\text{ClO}_4^-| = 0,20 \text{ mM}$;
 conjunto de microinter-
 faces (membrana tipo B).

Com base nestes resultados podemos concluir que existe um efeito do potencial inicial sobre o voltamograma. Esse efeito tem como consequência a dificuldade na

medição da intensidade limite, razão pela qual se torna necessário encontrar processos de reduzir, e eventualmente eliminar, o fenómeno observado na figura 7.7.

7.1.3 Subtracção da linha de base

Um processo que poderá ser usado para diminuir o efeito do declive apresentado pelos voltamogramas normais de impulsos é o de subtrair a linha de base.

Na figura 7.8 encontram-se representados voltamogramas normais de impulsos para a linha de base, para a transferência de catião acetilcolínio e a diferença entre os dois. Como se pode observar o voltamograma resultante apresenta um patamar praticamente paralelo às abcissas, todavia, a fase inicial do voltamograma ainda apresenta um certo declive. Por vezes a parte inicial do voltamograma, mesmo após a correcção do efeito da transferência do electrólito de suporte, não permite uma correcta medição da intensidade de corrente limitada por difusão.

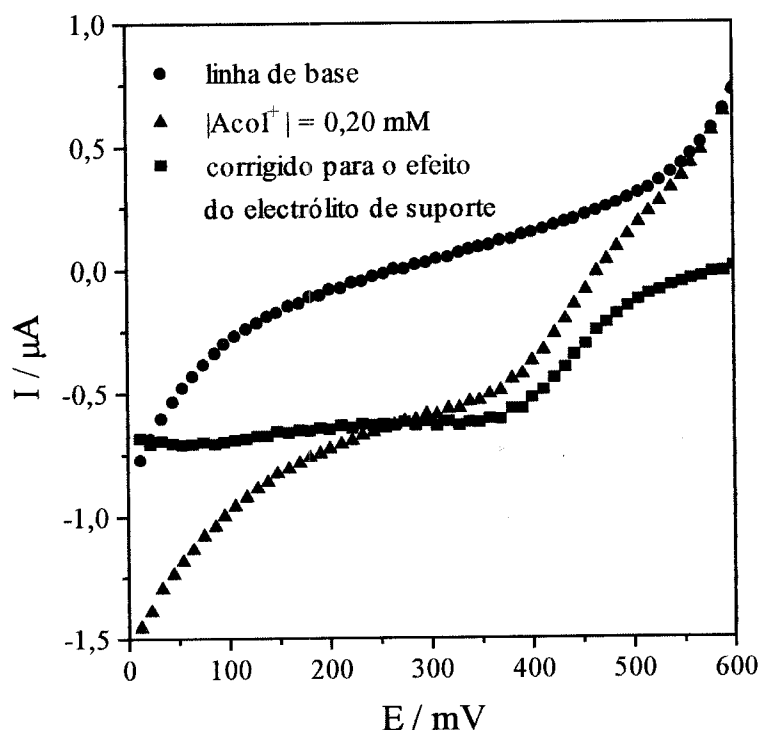


Figura 7.8

Efeito da subtracção da linha de base na forma do voltamograma normal de impulsos.

Condições experimentais:
 $v = 10 \text{ mV/s}$; $t_{\text{imp.}} = 50 \text{ ms}$,
 $t_{\text{e. imp.}} = 1$; varrimento entre
 600 e 0 mV; LiCl 10 mM;
 THATPB 10 mM; conjunto
 de microinterfaces
 (membrana tipo B).

Outro problema que por vezes surge, e que leva a uma deficiente correcção da linha de base, está relacionado com a natureza das membranas utilizadas para suportar as microinterfaces. O facto do poliéster ser flexível pode levar a uma variação da forma do suporte, durante a realização das experiências, modificando o comportamento dos

voltamogramas relativamente à linha de base original. Esta variação da forma da interface pode ser provocada por variações no volume da solução (quando se utiliza o método da adição de solução padrão) ou a uma variação de temperatura.

7.1.4 1ª derivada do voltamograma normal de impulsos

Nos casos em que existe maior dificuldade na medição da intensidade de corrente limite, é possível efectuar o cálculo numérico da 1ª derivada do voltamograma normal de impulsos e, deste modo, como o resultado final tem a forma de um pico, poderá ser possível diminuir os efeitos anteriormente descritos. Tal procedimento é mencionado por alguns autores²⁸⁰⁻²⁸², todavia não teve grande sucesso talvez porque esta modificação da voltametria normal de impulsos, embora aproxime o resultado final da forma dos voltamogramas diferenciais de impulsos, não permite qualquer ganho na sensibilidade porque a técnica de diferenciação *a posteriori* não permite a correcção de efeitos capacitivos²⁸¹, como o que se obtém na voltametria diferencial de impulsos.

A figura 7.9 mostra as derivadas dos voltamogramas, para a transferência do ião acetilcolínio, representados na figura 7.8. A forma de pico obtida para a derivada dos voltamogramas normais de impulsos torna mais fácil a medição da intensidade de corrente limite, quer no caso em que se efectua a subtracção da linha de base, quer na ausência desse procedimento. As alturas dos dois picos são idênticas (dentro de um erro de 2 %), todavia, o processo de medição da altura do pico, no caso de não ser possível efectuar a correcção da linha de base, não pode ser o tradicionalmente utilizado*, devendo preferir-se traçar uma linha paralela às abcissas e tangente à base do pico.

Na figura 7.10 encontra-se representada uma curva de calibração para o estudo da transferência do anião perclorato, mostrando que existe uma relação entre a altura do pico, obtida por derivação do voltamograma normal de impulsos, e a concentração do anião perclorato.

* O método normalmente utilizado, quando se está na presença de um pico, costuma ser o traçado de uma linha entre as duas bases dos picos, correspondendo a altura ao valor medido entre o pico e a intersecção da referida linha.

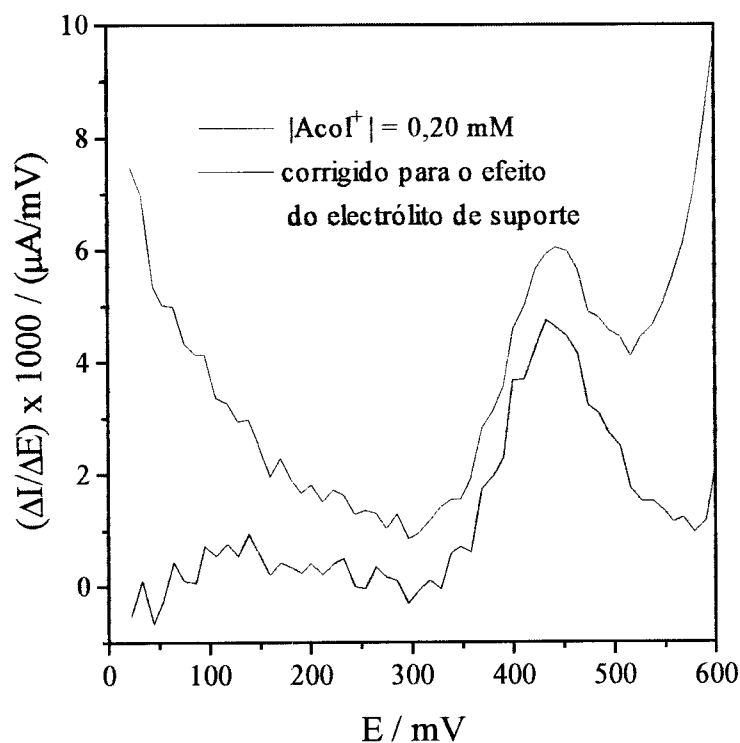


Figura 7.9

Derivadas numéricas dos voltamogramas para a transferência do ião acetilcolínio antes e após a subtração da linha de base.

Mesmas condições experimentais que as da figura 7.8.

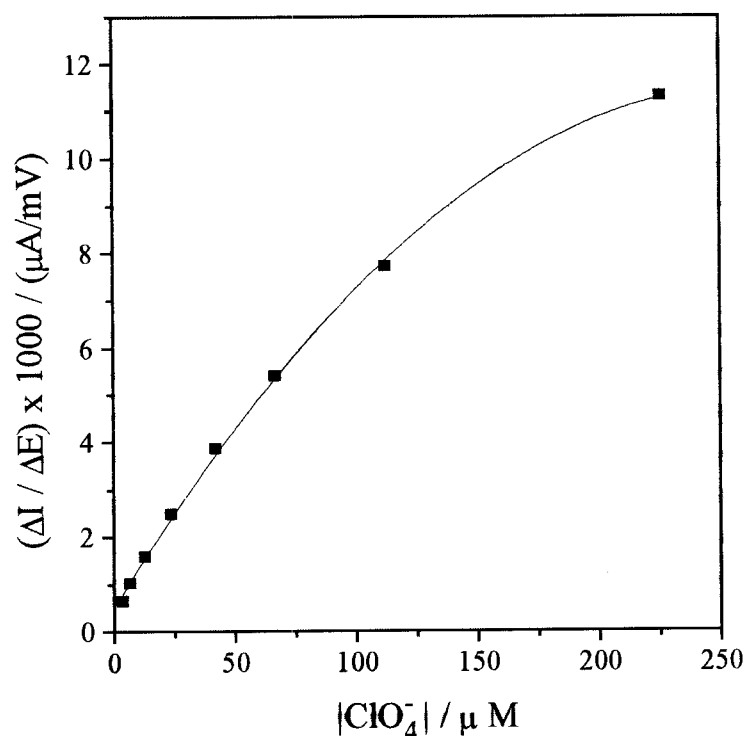


Figura 7.10.

Curva de calibração, para transferência do anião perclorato.

Condições experimentais:

$v = 10 \text{ mVs}^{-1}$; $t_{e,imp.} = 1 \text{ s}$;

$t_{imp.} = 50 \text{ ms}$; $\text{LiCl } 10 \text{ mM}$;

$\text{BTPPATPB } 10 \text{ mM}$;

conjunto de microinterfaces (membrana tipo B).

Como se pode observar, ao contrário do que se poderia esperar, a relação existente não é linear, sendo antes descrita por uma função de 2º grau. Este resultado poderá estar relacionado com a forma dos voltamogramas normais de impulsos no caso dos estudos com ITIES, sendo a sua origem provável a utilização de um potencial inicial para o qual se observa a transferência de iões do electrólito de suporte. Na bibliografia consultada

280-282 não se encontra menção deste efeito, todavia, também não são apresentadas quaisquer curvas de calibração, não sendo possível tirar qualquer conclusão definitiva relativamente a este aspecto.

7.1.5 Velocidade de varrimento

A velocidade de varrimento utilizada na voltametria normal de impulsos, ou mesmo na voltametria diferencial de impulsos é, normalmente, mantida a valores da ordem dos 10 mVs^{-1} . Este procedimento é adoptado para se reduzir, ao mínimo, o aumento da corrente capacitiva[†] induzida pelo varrimento linear.

Os resultados obtidos mostram que, no caso das interfaces líquido-líquido, o efeito da velocidade de varrimento não parece ser muito pronunciado nos limites estudados, ou seja, entre 1 e 30 mVs^{-1} . Esta conclusão está patente na figura 7.11, onde se podem observar vários voltamogramas normais de impulsos, obtidos para o estudo da transferência do anião perclorato.

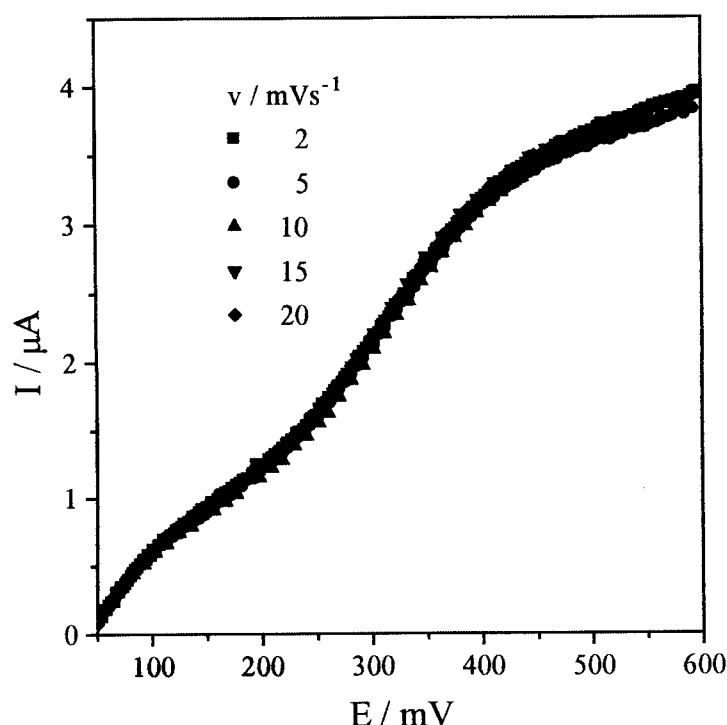


Figura 7.11

Voltamogramas normais de impulsos para a transferência do anião perclorato.

Condições experimentais:
 $t_{\text{imp.}} = 50 \text{ ms}$; $t_{\text{e. imp.}} = 1 \text{ s}$;
 varrimento de 50 a 600 mV; LiCl 10 mM;
 BTPPATPB 10 mM;
 $|\text{ClO}_4^-| = 0,20 \text{ mM}$;
 conjunto de microinter-
 faces (membrana tipo B).

[†] Introduzida pelo varrimento linear. A sua contribuição aumenta com o incremento da velocidade de varrimento.

As observações anteriores podem ser confirmadas por análise da figura 7.12, onde se representa a derivada dos voltamogramas representados na figura 7.11.

A velocidade da voltametria normal de impulsos não pode ser aumentada indefinidamente, uma vez que o número de pontos depende dos parâmetros experimentais utilizados, nomeadamente, da velocidade de varrimento. O número de pontos da voltametria normal de impulsos pode ser estimado utilizando a seguinte equação:

$$n^{\circ} \text{ pontos} = \frac{E_i - E_f}{v(t_{\text{imp.}} + t_{\text{e. imp.}})} \quad 7.10$$

Para uma velocidade de 30 mVs^{-1} , num sistema com uma janela de potencial de 550 mV e usando $t_{\text{imp.}} = 50 \text{ ms}$ e $t_{\text{e. imp.}} = 1$ o número de pontos é 17, valor muito baixo para se poder obter uma boa definição do voltamograma normal de impulsos.

O uso de velocidades de varrimento muito lentas ($< 10 \text{ mVs}^{-1}$) não traz qualquer vantagem uma vez que não há qualquer melhoria no voltamograma nem na sensibilidade, havendo um incremento do ruído (que é claramente demonstrado na figura 7.12) e um aumento do tempo de análise.

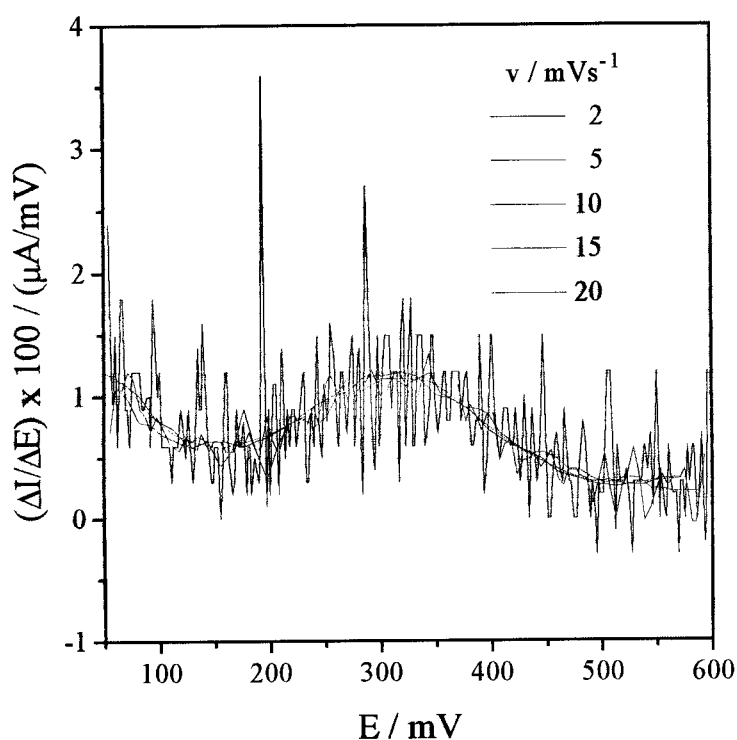


Figura 7.12

1ª derivada do voltamograma normal de impulsos. Mesmas condições experimentais que as da figura 7.11.

7.1.6 Tempo entre impulsos

O tempo entre impulsos, tal como a velocidade de varrimento, pode definir o número de pontos medidos durante um varrimento da voltametria normal de impulsos (equação 7.10). Tradicionalmente, o tempo entre impulsos usado na voltametria normal de impulsos é de 1 s. Uma questão importante é a de saber se é possível reduzir o tempo entre impulsos, permitindo deste modo o aumento da velocidade de varrimento, sem a perda de definição do voltamograma.

A resposta a esta questão encontra-se nas figuras 7.13 e 7.14 onde se representam voltamogramas normais de impulsos, para diferentes tempos entre impulsos, obtidos, respectivamente, na ausência e na presença de transferência iónica.

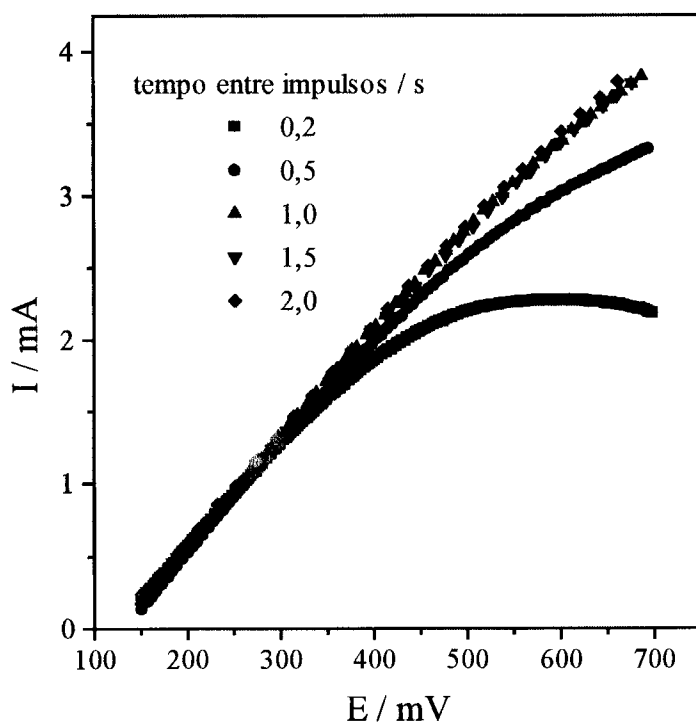


Figura 7.13

Efeito do tempo entre impulsos sobre os voltamogramas normais de impulsos. Estudo da linha de base.

Condições experimentais:
 $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$; $t_{\text{imp.}} = 50 \text{ ms}$;
 varrimento de 150 a 700 mV;
 LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; macrointerface com área de $0,28 \text{ cm}^2$.

Os resultados experimentais parecem mostrar que, para tempos de espera, entre impulsos, superiores a 1 s, não se observa qualquer distinção entre os voltamogramas, quer na presença, quer na ausência de transferência iónica.

Para tempos de espera inferiores a 1 s, existe diminuição da intensidade de corrente limite com a diminuição do tempo entre impulsos, como se pode observar na figura 7.14. Esta diminuição é devida a não haver um tempo de espera suficiente para o sistema estabilizar, após o regresso ao valor inicial de potencial. Apesar de, em

condições normais, 200 ms ser suficiente para o sistema estabilizar, a utilização de um valor inicial de potencial em que ocorre a transferência de íons do electrólito de suporte talvez torne mais demorado o processo de estabilização.

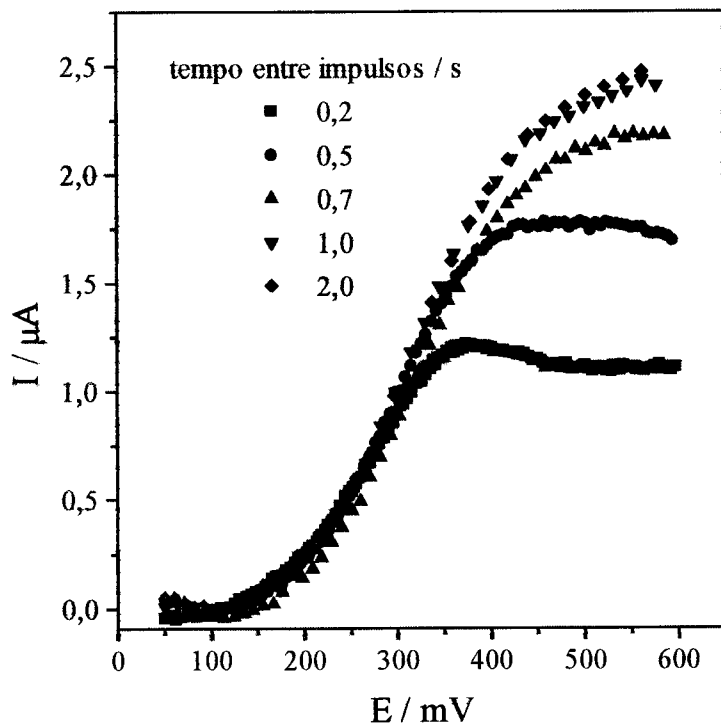


Figura 7.14

Efeito do tempo entre impulsos sobre os voltamogramas normais de impulsos para a transferência do íon perclorato.

Condições experimentais:

$v = 10 \text{ mVs}^{-1}$; $t_{\text{imp.}} = 50 \text{ ms}$; varrimento de 50 a 600 mV; LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 0,20 \text{ mM}$; conjunto de microinterfaces (membrana tipo B).

7.1.7 Tempo de duração dos impulsos

Nas figuras 7.15 e 7.16 encontra-se representado o efeito do tempo de duração do impulso sobre a forma dos voltamogramas normais de impulsos na ausência e na presença de transferência iónica.

Os resultados mostram que quanto menor for o tempo de duração do impulso, maior é o valor da intensidade de corrente medida, o que está de acordo com a equação de Cottrell.

Os voltamogramas da figura 7.16 foram obtidos após a subtracção da linha de base (fig. f130). A figura 7.16 mostra que aumentando o tempo de impulso, os valores da intensidade de corrente limite vão-se aproximando, até atingirem um valor que não depende do tempo de duração do impulso. Estes resultados são ainda uma confirmação de que, a utilização de um potencial inicial em que ocorre transferência iónica, leva a um aumento do tempo necessário para o sistema atingir a intensidade de corrente de estado

estacionário. De um modo geral, nos sistemas líquido-líquido estudados, um tempo de duração de impulso de 100 ms é suficiente para se atingir uma intensidade de corrente limite.

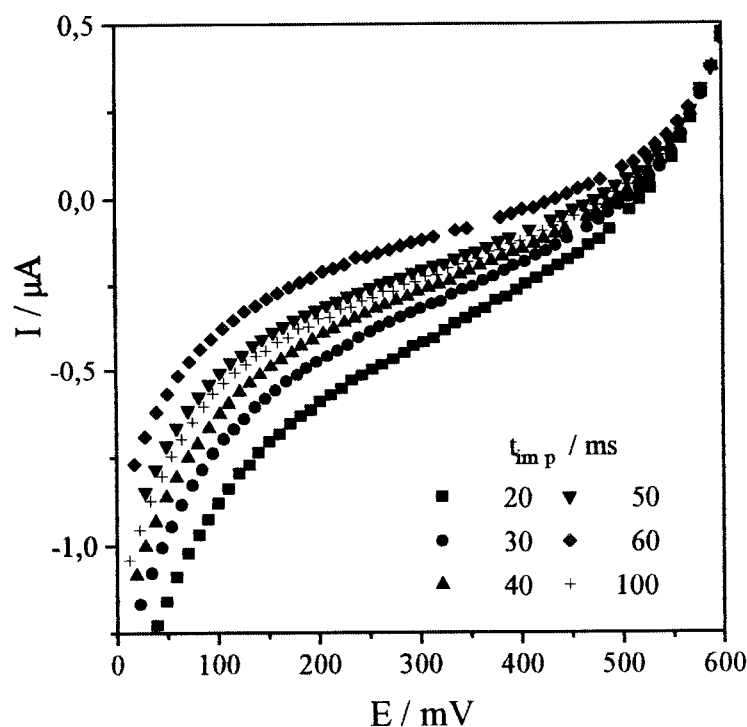


Figura 7.15.

Efeito do tempo entre impulsos sobre os voltamogramas normais de impulsos para a linha de base.

Condições experimentais:
 $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$; $t_{\text{e.imp.}} = 1 \text{ s}$;
 varrimento de 600 a 0 mV;
 LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; conjunto de microinterfaces (membrana tipo B).

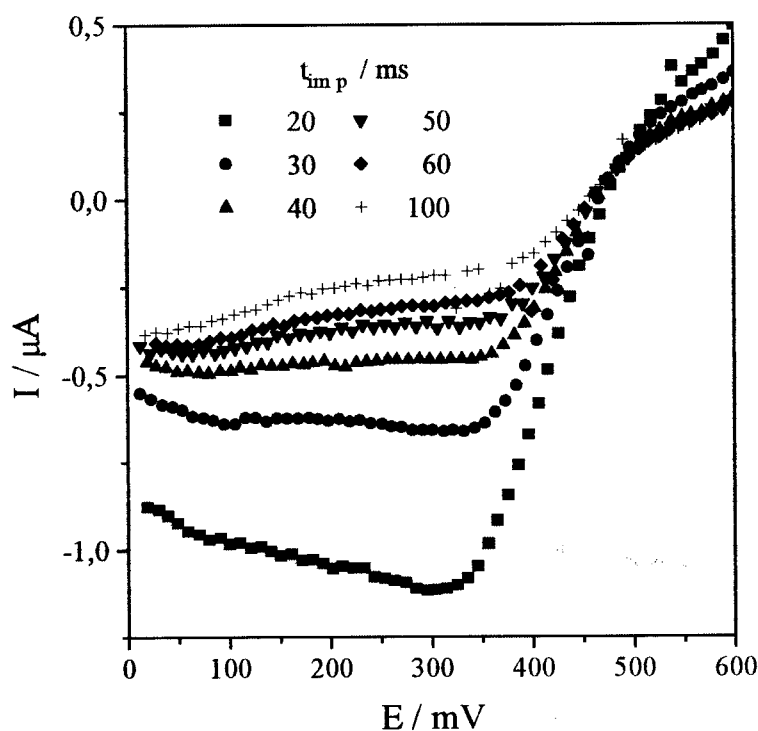


Figura 7.16

Efeito do tempo de duração dos impulsos sobre os VNI para a transferência do ião perclorato.

Condições experimentais:
 $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$; $t_{\text{e.imp.}} = 1 \text{ s}$;
 varrimento de 600 a 0 mV;
 LiCl 10 mM; $|\text{Acol}^+| = 0,20 \text{ mM}$; THATPB 10 mM; conjunto de microinterfaces (membrana tipo B).

Do ponto de vista analítico, quanto maior for o valor da intensidade de corrente limite, maior será a sensibilidade do método. Todavia quando o valor do tempo do impulso é muito pequeno a forma dos voltamogramas nem sempre permite uma boa definição da intensidade de corrente limite, como se pode observar na figura 7.16 para os casos dos voltamogramas correspondentes a tempos de impulsos de 20 e 30 ms. Para além do pormenor anteriormente referido, é mais difícil efectuar as medições com grande precisão quando os tempos a medir são menores, devido às limitações existentes no processo de medição, e desta forma os valores estão mais sujeitos à introdução de erros experimentais durante o processo de medição.

7.1.8 Efeito do sentido do varrimento

Na figura 7.17 encontram-se representados dois voltamogramas, obtidos em varrimentos efectuados em sentidos opostos. Como é possível observar, a altura do pico, quando o varrimento é efectuado no sentido dos potenciais mais positivos, apresenta um valor de intensidade de corrente limite superior ao voltamograma efectuado no sentido inverso.

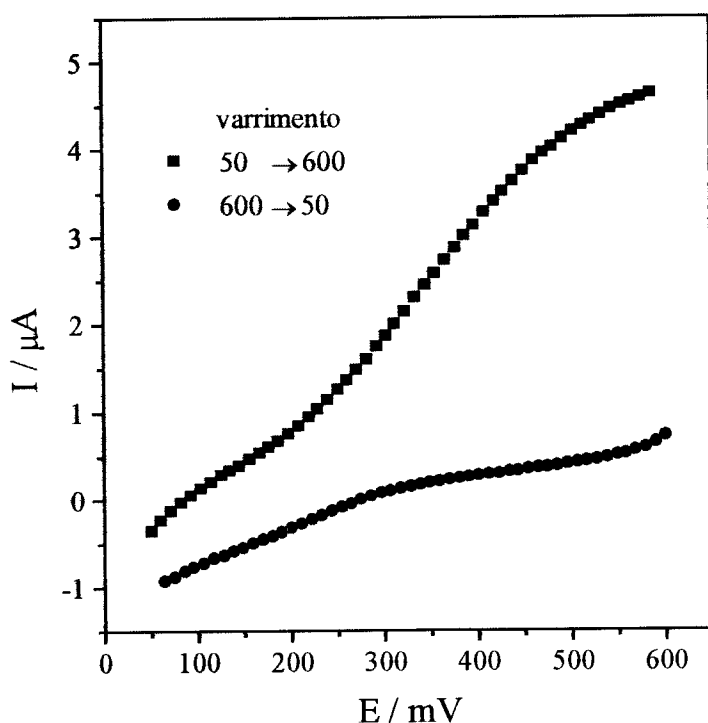


Figura 7.17

Efeito do sentido do varrimento de potencial, sobre os VNI para a transferência do ião perclorato.

Condições experimentais:

$v = 10 \text{ mVs}^{-1}$; $t_{\text{e.imp.}} = 1 \text{ s}$;

$t_{\text{imp.}} = 50 \text{ ms}$; LiCl

10 mM ; BTPPATPB

10 mM ; $|\text{ClO}_4^-| =$

$0,23 \text{ mM}$; conjunto de

microinterfaces (membrana tipo B).

Os resultados obtidos mostram claramente uma desigualdade no processo de transferência do perclorato da fase aquosa para a fase orgânica e no processo inverso. Quando o varrimento é efectuado no sentido positivo dos potenciais, o potencial da fase orgânica é tornado mais positivo, facilitando a transferência do anião da fase aquosa para a fase orgânica. Quando o potencial é varrido no sentido negativo (o potencial da fase orgânica é tornado mais negativo), a transferência observada é a do perclorato existente na fase orgânica que se transfere para a fase aquosa. No caso da espécie transferida ter carga positiva e ser solúvel na fase aquosa verifica-se o oposto do que atrás foi referido[‡]. Tendo em consideração o que foi referido, as diferenças observadas podem ter as seguintes origens:

- diferença nos valores do coeficiente de difusão, quando a transferência ocorre da fase aquosa para a fase orgânica ou vice-versa;
- diferença no regime de transporte de massa quando os varrimentos são efectuados em sentidos opostos;
- diferença na concentração das espécies nas duas fases, o que reflecte a solubilidade da espécie em cada uma das soluções como resultado de uma partição.

O resultado observado deverá ser o produto da contribuições de todos os efeitos mencionados.

Não foi possível observar qualquer efeito de acumulação da espécie que se transfere, uma vez que, nas células electroquímicas usadas, a razão entre os volumes das fases é desfavorável à observação de tais efeitos. O volume da fase orgânica mínimo, para se conseguir trabalhar, é de 10 ml, geralmente o dobro do volume da fase aquosa. Estas relações entre volumes de fases estão, como é evidente, muito longe das que se encontram quando se usam, por exemplo, os eléctrodos de mercúrio ou nos estudos envolvendo ITIES os eléctrodos de gotas de electrólito suspensas.

[‡] No caso dos estudos de transferência do catião acetilcolínio, a maior sensibilidade observa-se quando os varrimento são efectuados no sentido dos potenciais mais negativos (ou menos positivos).

7.1.9 Função de calibração

A utilização, em sistemas interfaciais líquido-líquido, da voltametria normal de impulsos como técnica analítica requer, necessariamente, a verificação da existência de uma relação entre a intensidade de corrente limitada por difusão e a concentração, bem como a determinação da sensibilidade desta técnica.

A figura 7.18 apresenta duas curvas de calibração, obtidas em ensaios separados, para os iões acetilcolínio e perclorato. As curvas apresentam um maior declive para o caso do anião perclorato. Este resultado é devido ao facto do perclorato ter um coeficiente de difusão maior do que o catião acetilcolínio, pelo que a sensibilidade desta técnica para o primeiro ião é maior do que para a determinação do catião acetilcolínio, como resulta da leitura das equações 7.1, 7.2 ou 7.5.

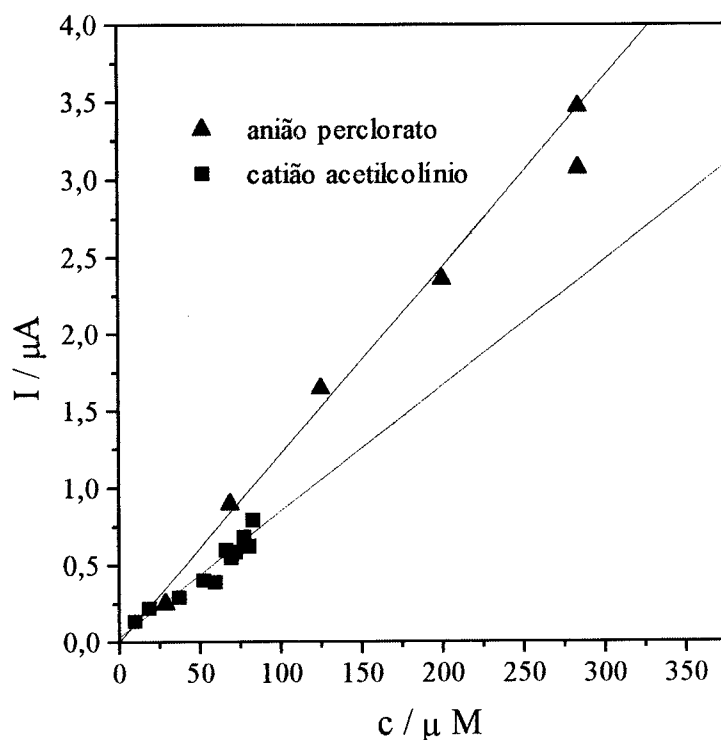


Figura 7.18

Curvas de calibração para o anião perclorato e para o catião acetilcolínio.

Condições experimentais:
 $v.v. = 10 \text{ mVs}^{-1}$; $t_{e.\text{imp.}} = 1 \text{ s}$;
 $t_{\text{imp.}} = 50 \text{ ms}$; LiCl
 10 mM ; BTPPATPB
 10 mM (no caso do anião
 perclorato) e THATPB
 10 mM (no caso do catião
 acetilcolínio); conjunto de
 microinterfaces (membra-
 na tipo B).

Os resultados obtidos encontram-se descritos, de uma forma mais detalhada, na tabela 7.1.

Tabela 7.1 Valores dos parâmetros do ajuste linear das curvas de calibração, para os sistemas representados na figura 7.18. Valores obtidos pelo método de mínimos quadrados.

espécie iónica	declive / AM^{-1}	ord. na origem / μA	coef. corr.
perclorato	$0,0124 \pm 0,0007$	$0,002 \pm 0,001$	0,997
acetilcolínio	$0,0082 \pm 0,001$	$0,03 \pm 0,05$	0,987

Para além da comparação entre duas espécies iónicas, efectuou-se uma comparação entre os diferentes tipos de interfaces estudadas. Os resultados da figura 7.19 mostram que a intensidade de corrente limite, depois de normalizada para a área, é igual, a menos dos erros experimentais, para os conjuntos de microinterfaces e para a microinterface isolada. Surpreendentemente, os estudos efectuados utilizando uma macrointerface apresentam uma sensibilidade maior que aqueles efectuados utilizando microinterfaces. Este resultado poderá, eventualmente, estar relacionado com o facto de se estar a utilizar um potencial inicial em que ocorre a transferência dos iões do electrólito de suporte, contudo não se encontrou qualquer explicação para os factos observados. Este aumento de sensibilidade verifica-se tanto para o caso dos estudos efectuados com acetilcolínio como no caso dos estudos com perclorato.

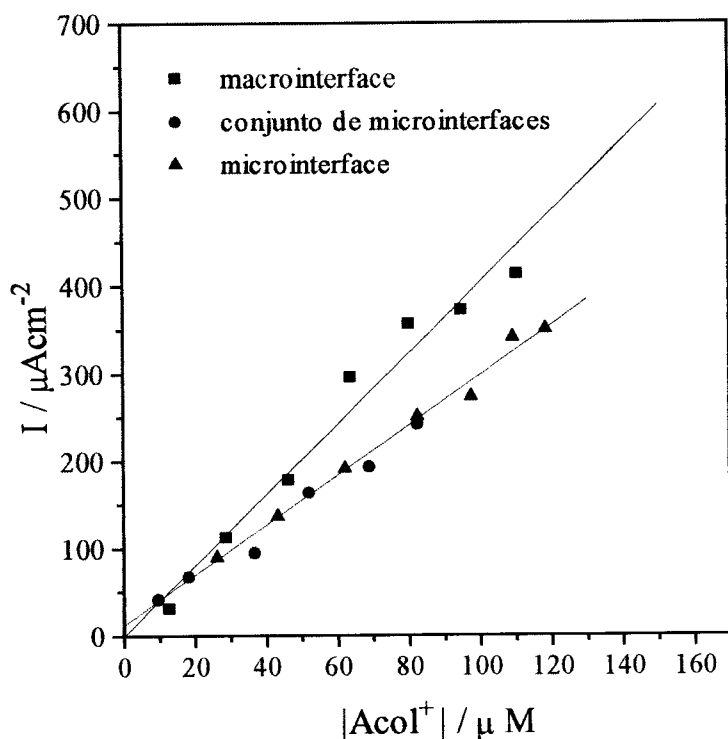


Figura 7.19

Curvas de calibração, normalizadas para a área, para transferência do catião acetilcolínio.

Condições experimentais:
 $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$; $t_{\text{e,imp.}} = 1 \text{ s}$;
 $t_{\text{imp.}} = 50 \text{ ms}$.

7.1.10 Limites de detecção

Por definição, o limite de detecção é a quantidade mínima de uma substância, estatisticamente diferente do branco, que pode ser determinada utilizando um método de análise. O parâmetro estatístico utilizado para o cálculo do limite de detecção é o desvio

padrão dos ensaios com o branco. Os valores obtidos para o limite de detecção reflectem a variabilidade dos resultados experimentais obtidos para a linha de base. Todavia este parâmetro foi usado por diferentes autores de diferentes formas, o que levou a IUPAC a introduzir uma uniformização na nomenclatura bem como na recomendação do procedimento a adoptar no cálculo de limite de detecção ²⁸³.

De acordo com alguns autores ²⁸⁴ o valor aconselhado pela IUPAC envolve, provavelmente, uma sobrestimativa do valor do verdadeiro limite de detecção porque o critério utilizado não entra em linha de conta com o conhecimento que pode existir sobre o comportamento do sistema em estudo.

Neste trabalho optou-se por utilizar, como critério para o cálculo do limite de detecção, o valor $3s_b$ ^{283, 285- 288}, onde s_b representa o desvio padrão da linha de base. O uso deste critério corresponde ao cálculo do limite de detecção com um grau de confiança de 99,87% ²⁸⁶.

Na tabela 7.2 encontram-se os valores dos limites de detecção encontrados para a determinação de catião acetilcolínio e anião perclorato, utilizando interfaces líquido-líquido. Os valores dos limites de detecção não são muito baixos, mas esse facto

Tabela 7.2 Limites de detecção para a determinação de diferentes espécies por voltametria normal de impulsos.

espécies iónicas	$c_{L(k=3)} / \mu\text{M}$	Observações
catião acetilcolínio	7	conjuntos de microinterfaces
	10	idem (fase orgânica gelificada)
	9	um microorifício com diâmetro de 10 μm
	24	macrointerface
anião perclorato	3	conjuntos de microinterfaces
	5	macrointerface

está relacionado com uma variância da linha de base um pouco elevada. É de salientar que na preparação das curvas de calibração se utilizaram soluções padrão com concentração da ordem dos 3 μM e que foi possível efectuar a medição da intensidade de corrente de pico sem qualquer dificuldade. Este facto serve para afirmar que a utilização de um sistema de medição com uma melhor razão sinal / ruído certamente irá ter como consequência imediata a redução dos limites de detecção.

7.2 Conclusões

A principal conclusão a tirar dos resultados aqui apresentados é que a voltametria normal de impulsos pode ser utilizada, como uma técnica analítica, em estudos de transferência iónica através de interfaces líquido-líquido. Para a obtenção de bons resultados, utilizando esta técnica, é aconselhável que a onda de transferência se encontre afastada, pelo menos, 150 mV do limite da janela de potencial. Quando este requisito não é observado, caso dos iões aqui estudados, continua a ser possível efectuar os doseamentos, todavia, nessas circunstâncias os voltamogramas apresentam um declive muito acentuado e os ensaios podem não permitir a medição correcta da intensidade de corrente limite.

Outra conclusão importante é que o comportamento das microinterfaces é em tudo idêntico ao observado para as macrointerfaces. Os valores dos parâmetros experimentais utilizados, e que permitem uma optimização da voltametria normal de impulsos como técnica analítica, são idênticos aos usados em estudos de transferência electrónica, talvez exceptuando a velocidade de varrimento que, nos ensaios realizados, parece poder ser um pouco mais elevada do que o valor habitualmente utilizado no caso de estudos envolvendo eléctrodos metálicos.

8

Voltametria diferencial de impulsos

A voltametria diferencial de impulsos (VDI) é uma técnica que consiste na aplicação de um impulso de potencial de curta duração (≈ 50 ms), e de amplitude constante, sobre uma rampa de potencial que é variada lentamente*. A rampa de potencial pode ser contínua ou em escada, sendo o primeiro modo utilizado em instrumentação analógica e o segundo utilizado quando a onda é digitalizada, o que acontece com a crescente utilização de microcomputadores na aquisição de dados e controlo das condições experimentais ou quando os aparelhos fazem uso da electrónica digital, caso dos aparelhos mais recentes. Apesar de ser uma técnica electroquímica clássica (tendo o primeiro trabalho referenciado sido publicado por Barker²⁸⁹ em 1958), continua a merecer por parte dos investigadores uma considerável atenção, nomeadamente na tentativa de melhor adequar a instrumentação aos sistemas

* Esta técnica está limitada a velocidades de varrimento baixas porque o aumento da velocidade de varrimento é contraproducente. Nesta técnica há dois efeitos capacitivos com resultados antagónicos o aumento da corrente capacitiva com o incremento linear do potencial e o rápido decréscimo da corrente capacitiva após a aplicação de um impulso de potencial. Para que a técnica consiga ter efeitos na redução da influência da corrente capacitiva é necessário que o primeiro processo não se sobreponha ao segundo, sendo por isso a velocidade de varrimento um factor limitativo do desempenho desta técnica.

electroquímicos que são tema de estudo ^{185, 186, 290}, na resolução dos novos problemas causados pelo uso de eléctrodos de dimensões micrométricas ¹⁸⁵ e na simulação de problemas concretos ²⁹¹.

Nesta técnica, a intensidade de corrente é medida em dois instantes de tempo, um imediatamente antes da aplicação do impulso e outro perto do fim do impulso, sendo a diferença entre estas intensidades de corrente representada em função do potencial aplicado. Na figura 8.1 encontra-se representada a forma de onda utilizada durante as medições efectuadas usando a voltametria diferencial de impulsos.

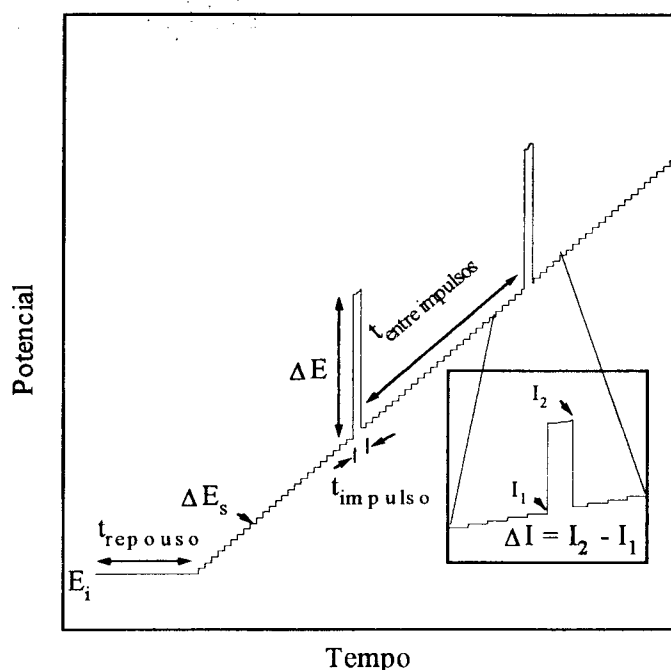


Figura 8.1

Representação esquemática da forma da função utilizada nas experiências de voltametria diferencial de impulsos.

A forma da onda pode diferir um pouco no caso desta ser gerada de uma forma analógica ou de forma digital ²⁹². No primeiro caso a variação do potencial no tempo é linear enquanto que em instrumentos digitais a variação do potencial no tempo é efectuada de forma descontínua, por pequenos saltos de potencial. Em alguns casos, os impulsos são efectuados para um valor de potencial que se mantém durante a duração do impulso ²⁹². Neste trabalho optou-se, por fazer variar o potencial durante o impulso de potencial.

Os voltamogramas diferenciais de impulsos caracterizam-se pela presença de um pico correspondente ao processo de eléctrodo, no caso de interfaces metal-solução, ou à transferência de um ião através da interface, no caso das ITIES. A forma de pico do voltamograma, resulta da relação existente entre os potenciais aplicados durante os períodos de medição da intensidade de corrente. Assim, para

potenciais mais positivos ou mais negativos que aqueles onde se observa um aumento de intensidade de corrente devido à transferência, a intensidade de corrente medida nos dois instantes é idêntica, sendo por isso a variação da intensidade de corrente (ΔI) pequena. Quando pelo menos um dos potenciais se encontra na região de transferência, ΔI aumenta, sendo maior quanto mais próximo estiver do potencial de meia onda, a menos de uma constante ($\frac{\Delta E}{2}$).

Na figura 8.2 apresenta-se a resposta, em intensidade de corrente, a uma perturbação idêntica à representada na figura 8.1. Como se pode observar a resposta é semelhante a uma curva de estado estacionário (se excluirmos a intensidade de corrente medida nos instantes iniciais dos impulsos de potencial). Nesta figura podem ser identificados os limites de polarizabilidade da interface e a região em que ocorre a transferência do anião perclorato. Se dirigirmos a nossa atenção para os limites exteriores da figura (a vermelho), podemos ainda distinguir a forma de um voltamograma cíclico típico das interfaces líquido-líquido.

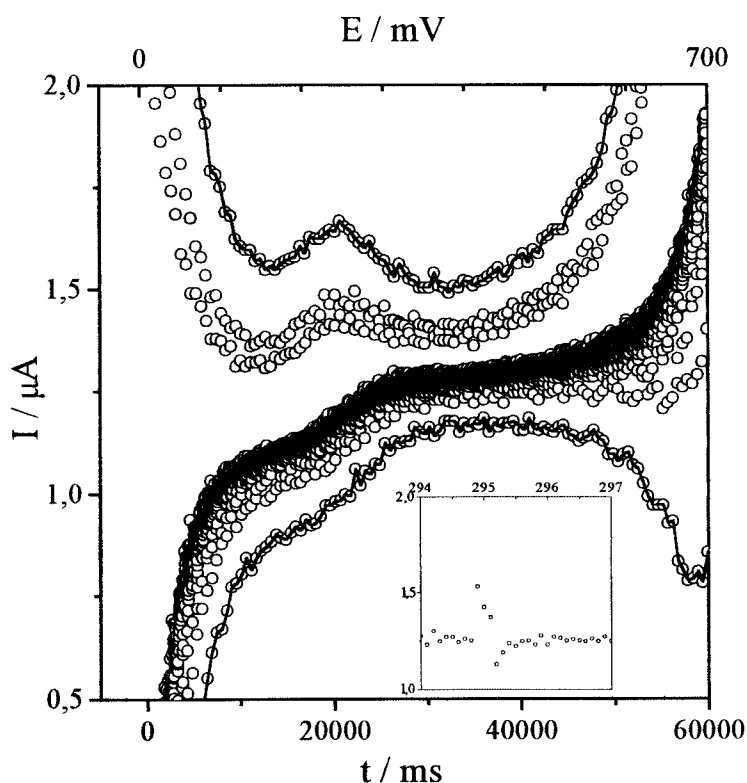


Figura 8.2

Representação da curva $I = f(E, t)$ para a transferência de anião perclorato.

Condições experimentais:

LiCl 10 mM; THATPB 10

mM; $|\text{ClO}_4^-| = 6,99 \times 10^{-5}$ M;

$\Delta E = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV;

$v = 10$ mV/s; $t_{\text{repouso}} = 60$ s;

$t_{\text{e.imp.}} = 500$ ms; $t_{\text{imp.}} =$

30 ms; conjuntos de micro-interfaces (membrana tipo C).

Após o tratamento dos dados (cálculo de ΔI) a curva intensidade de corrente - potencial toma a forma representada na figura 8.3, isto é, um voltamograma diferencial de impulsos, obtido neste caso para a transferência de anião perclorato da

fase aquosa para a fase orgânica. Este resultado mostra que as interfaces líquido-líquido podem ser estudadas utilizando as ferramentas que se encontram disponíveis para as interfaces metal-solução.

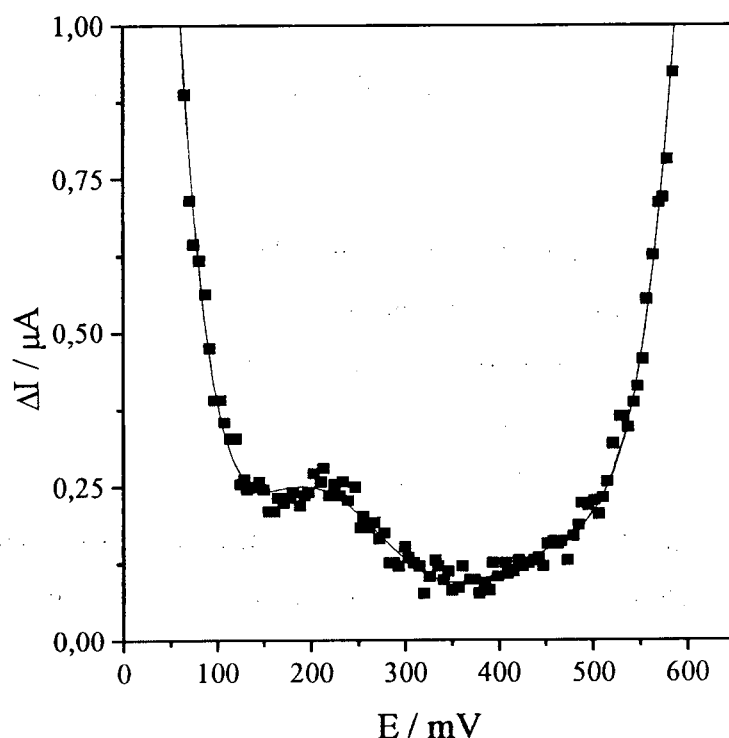


Figura 8.3

Representação de um voltamograma diferencial de impulsos para a transferência de anião perclorato.

As condições experimentais são iguais às referidas para a figura 8.2.

Seguidamente faz-se uma breve descrição teórica, focando os resultados mais relevantes para o tratamento e interpretação dos resultados obtidos fazendo referência a alguns trabalhos onde se pode encontrar descrito, em pormenor, o tratamento teórico da VDI ^{130, 267, 293-295}.

Parry *et al.* ²⁹³ mostraram que, na voltametria diferencial de impulsos, a relação entre ΔI e o potencial aplicado, considerando que o processo de eléctrodo é reversível e os coeficientes das duas espécies é igual, pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\Delta I = zFAc \sqrt{\frac{D}{\pi t_{\text{imp}}}} \left(\frac{P_A \sigma^2 - P_A}{\sigma + P_A \sigma^2 + P_A + P_A^2 \sigma} \right) \quad 8.1$$

onde $P_A = e^{\frac{zF}{RT} \left(\frac{E_1 + E_2}{2} - E_{1/2} \right)}$ e $\sigma = e^{\frac{zF}{RT} \left(\frac{E_2 - E_1}{2} \right)}$ em que E_1 corresponde ao potencial na base do impulso e E_2 à soma de E_1 com a amplitude do impulso, logo $\Delta E = E_2 - E_1$.

Do ponto de vista analítico, o máximo desta função é um dos parâmetros mais importantes da VDI, porque permite estabelecer uma relação com a concentração da espécie electroactiva (ou no caso particular das ITIES, da concentração da espécie que

se transfere). O valor da intensidade de corrente de pico pode ser obtida por diferenciação de ΔI em ordem ao potencial e é dado pela seguinte expressão ²⁹³:

$$\Delta I_p = zFAC \sqrt{\frac{D}{\pi t_{\text{imp}}}} \left(\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \right) \quad 8.2$$

Esta equação mostra que o valor da diferença de intensidades de corrente de pico é linearmente dependente da concentração da espécie que se transfere, da amplitude do impulso de potencial e do tempo entre as medições da intensidade de corrente (que, em termos práticos, pode ser considerado o tempo do impulso). A dependência de ΔI_p em ΔE tem uma forma complexa, mas que tende assintoticamente para $zFAC \sqrt{\frac{D}{\pi t_{\text{imp}}}}$, como se depreende de 8.2.

No caso da utilização de microelétrodos, tendo em consideração a forma da equação de Cottrell para a situação de difusão não-linear ²⁷⁶, a dependência da intensidade de pico na concentração deverá ser dada pela seguinte equação:

$$\Delta I_p = zFAC \left(\sqrt{\frac{D}{\pi t_{\text{imp}}}} + \frac{gD}{\pi r} \right) \left(\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \right) \quad 8.3$$

em que g é um factor dependente da geometria do microeléctrodo, tomando o valor de 5,5 para o caso de um microdisco e de 2,75 para uma microhemisfera ²⁷⁶.

Esta expressão é semelhante à encontrada quando se introduz o efeito da esfericidade do eléctrodo ²⁹⁴. Da análise da equação 8.3 resulta que, no caso da utilização dos microelétrodos, é de esperar um aumento da intensidade de corrente, relativamente à utilização de macrointerfaces.

Apesar de haver uma alteração na intensidade de corrente medida, a forma dos voltamogramas diferenciais de impulsos, ou seja a relação $I(E)$ mantém-se, uma vez que não há qualquer efeito da geometria do eléctrodo sobre a função dependente do potencial.

Na figura 8.4 encontra-se representada a relação entre a diferença de intensidades de corrente de pico adimensional e a amplitude do impulso de potencial, sendo o parâmetro adimensional definido de acordo com:

$$\Psi_p = \frac{\Delta I_p}{zFAc \sqrt{\frac{D}{\pi t_{imp}}}}$$

8.4

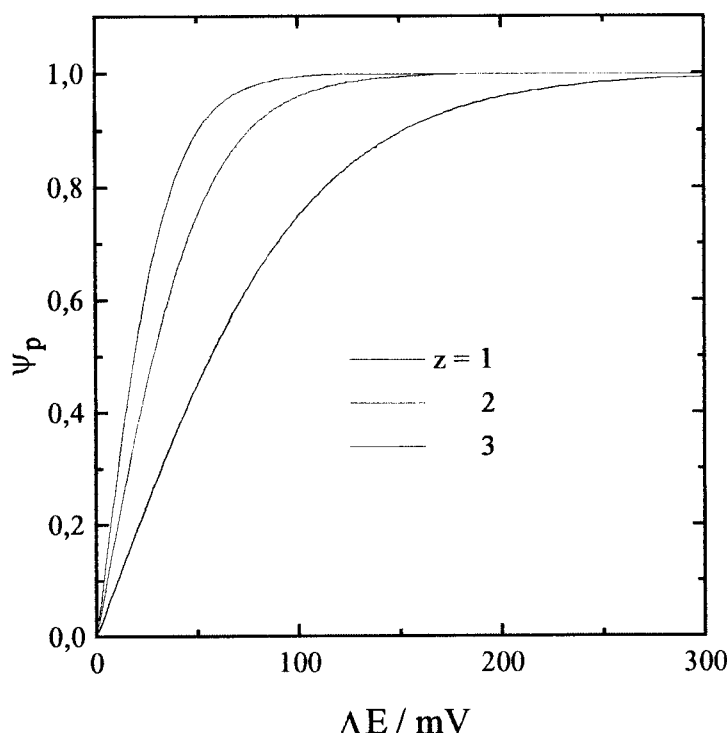


Figura 8.4

Gráfico da diferença de intensidades de corrente adimensional em função da amplitude dos impulsos de potencial da VDI para vários valores de carga, z , da espécie transferida.

Através de uma simples leitura deste gráfico é possível verificar que, no caso da transferência de uma espécie com $z = 1$, o valor máximo da função só é atingido para amplitudes do impulso de potencial superiores a 300 mV (o valor para o qual se atinge o máximo da função é 390 mV), valor esse que não é usado em experiências de VDI porque o aumento de ΔE se vai reflectir na resolução desta técnica. A resolução na voltametria diferencial de impulsos pode ser parametrizada em função da largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$). Para se verificar o modo como a amplitude do impulso afecta o valor de $W_{1/2}$ é útil definir a dependência destes dois parâmetros e que pode ser expressa por ²⁶⁷:

$$W_{1/2} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_\sigma + \sqrt{P_\sigma^2 - 4\sigma^2}}{P_\sigma - \sqrt{P_\sigma^2 - 4\sigma^2}} \quad 8.5$$

onde $P_\sigma = \sigma^2 + 4\sigma + 1$.

Na figura 8.5 mostra-se o efeito da amplitude dos impulsos de potencial da VDI na largura do pico a meia altura, para três valores de carga da espécie transferida.

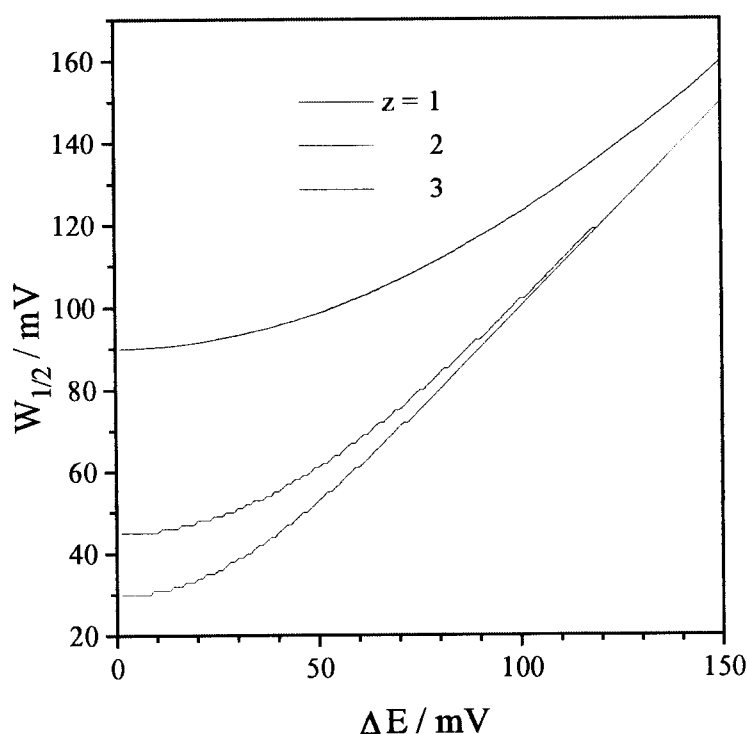


Figura 8.5

Gráfico da largura do pico a meia altura em função da amplitude dos impulsos de potencial da VDI para vários valores de carga da espécie transferida. Cálculos efectuados utilizando a equação 8.5.

Como se pode observar, existe uma região em que o efeito da amplitude do impulso não afecta a resolução desta técnica, correspondendo aos valores mais baixos da amplitude do impulso de potencial, como o previsto por Barker *et al.*²⁸⁹.

No caso de uma espécie de carga unitária, este facto verifica-se até valores de amplitude de impulso da ordem dos 50 mV. O efeito da variação do impulso torna-se mais acentuado a partir desse valor. No caso de iões com cargas mais elevadas ($z = 2$ ou 3) a evolução é semelhante mas os efeitos começam a ser mais pronunciados para valores de ΔE mais baixos (≈ 20 mV para $z = 3$ e ≈ 35 mV para $z = 2$). Para melhor sintetizar os efeitos contraditórios da amplitude dos impulsos de potencial nestes dois parâmetros apresenta-se na figura 8.6 um gráfico da razão entre a largura do pico a meia altura e a intensidade de corrente adimensional, em função de ΔE .

Nesta representação verifica-se que há um ganho evidente da sensibilidade do método (diminuição da razão entre a largura do pico a meia altura e a intensidade de corrente de pico adimensional) quando ΔE aumenta de zero até ≈ 34 , ≈ 52 e ≈ 104 mV para valores de $z = 3$, 2 e 1 respectivamente. A partir destes valores de mínimo da função, um aumento de ΔE não acarreta um aumento da sensibilidade, fazendo-se sentir fortemente a perda de resolução do método, não sendo pois de aconselhar o uso de valores de amplitude do impulso superiores aos mencionados.

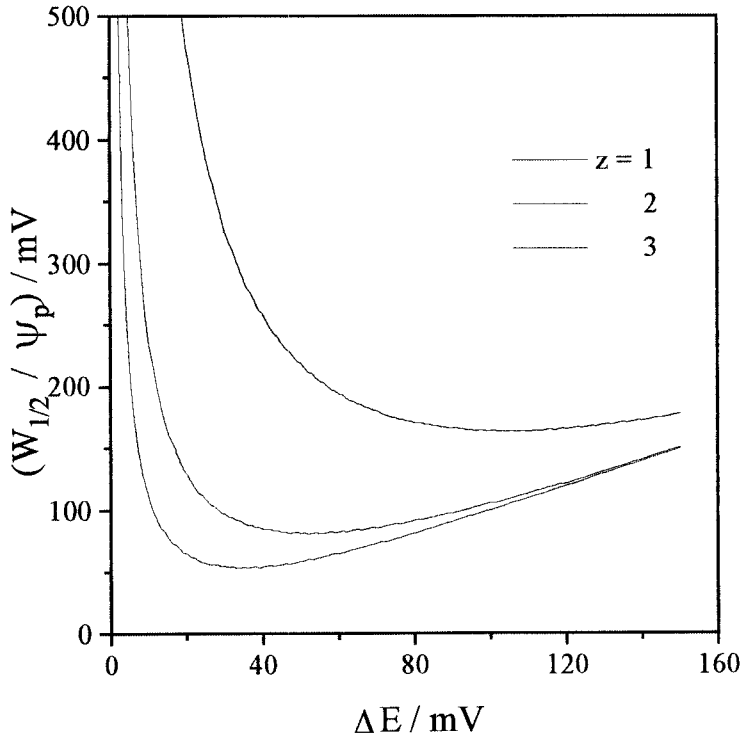


Figura 8.6

Representação do quociente entre a largura do pico a meia altura e a intensidade de corrente de pico adimensional, em função da amplitude dos impulsos de potencial da VDI, para vários valores de carga da espécie transferida.

No caso de se usar amplitudes de potencial pequenas (i.e. quando $\Delta E < \frac{RT}{zF}$, ou seja se ΔE for inferior a 26 mV para uma espécie com carga +1 ou -1) a expressão que relaciona ΔI com o potencial aplicado pode ser simplificada adquirindo a seguinte forma*:

$$\Delta I = \frac{z^2 F^2}{RT} A c \Delta E \sqrt{\frac{D}{\pi t_{\text{imp}}}} \frac{P}{(1 + P)^2} \quad 8.6$$

onde $P = e^{\frac{zF}{RT}(E - E_{1/2})}$, sendo o máximo desta função dado por:

$$\Delta I_p = \frac{z^2 F^2}{4RT} A c \Delta E \sqrt{\frac{D}{\pi t_{\text{imp}}}} \quad 8.7$$

Esta relação mostra uma dependência linear de ΔI_p com a amplitude dos impulsos de potencial, relação essa que pode ser ilustrada pela variação dos traçados iniciais das curvas representadas na figura 8.4, onde para baixos valores de ΔE a relação entre as duas grandezas é linear.

* quando ΔE é pequeno podemos dizer que $\frac{E_1 + E_2}{2} \approx E$ e que $\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \approx \frac{zF\Delta E}{4RT}$

A partir da equação 8.1 e da expressão para ΔI_p é possível ainda obter a seguinte relação entre o potencial do pico e o potencial de meia onda ²⁹³:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2} \quad 8.8$$

Esta relação é importante por permitir utilizar o valor de potencial de meia onda para a determinação dos parâmetros termodinâmicos da transferência, ou simplesmente para verificação dos resultados experimentais.

8.1 Parâmetros experimentais da voltametria diferencial de impulsos

A voltametria diferencial de impulsos continua a ser largamente usada em estudos electroanalíticos sendo, das técnicas de impulsos, aquela que é mais utilizada em estudos de ITIES ^{67, 140, 296-299}. Embora a divulgação crescente da voltametria de onda quadrada (VOQ), reiniciada a partir do fim da década de setenta pelos trabalhos do grupo de R. Osteryoung ^{300, 301}, parecesse o prenúncio do fim da utilização intensiva da voltametria diferencial de impulsos, esse facto não se verificou. A VDI continuou a ter algumas vantagens relativamente à VOQ principalmente devido ao facto do número de instrumentos comerciais que permitem a implementação desta última técnica ser ainda em número reduzido mas também, do ponto de vista electroquímico, porque a VOQ não apresenta vantagens relativamente à VDI quando o processo de transferência electrónico é lento ³⁰².

Embora seja uma técnica muitas vezes utilizada em estudos que envolvem as interfaces líquido-líquido não foi ainda realizado um estudo exaustivo do efeito dos diferentes parâmetros experimentais, da voltametria diferencial de impulsos, na resposta analítica em ITIES.

Os parâmetros experimentais da voltametria diferencial de impulsos, sobre os quais é possível actuar de modo a otimizar a resposta desta técnica para os estudos de interfaces líquido-líquido, são:

- amplitude do impulso;

- velocidade de varrimento;
- tempo de duração do impulso;
- tempo entre impulsos;
- amplitude do salto de potencial;
- sentido de varrimento;
- tempo de estabilização.

8.1.1 Subtracção da linha de base

A forma das curvas experimentais nem sempre permite uma análise expedita, por exemplo quando apresentam um certo grau de deformação que pode ser causado por efeitos capacitivos, ser o resultado da queda óhmica da solução ou ainda devido a um posicionamento do pico de transferência muito próximo dos limites do intervalo de polarização.

Na figura 8.7 encontram-se representados um conjunto de voltamogramas diferenciais de impulsos, para diferentes concentrações de anião perclorato, onde se podem identificar alguns dos problemas enumerados anteriormente, como a proximidade do pico de transferência, relativamente à transferência dos iões do electrólito de suporte.

Os problemas anteriormente mencionados tornam-se mais graves quando a concentração da espécie que se transfere é baixa, particularmente quando se encontra próxima dos limites de detecção do método usado.

Uma das formas de tentar resolver estes problemas é efectuar a subtracção da linha de base. Na figura 8.8 encontram-se representados os mesmos voltamogramas da figura 8.7 após a subtracção da linha de base verificando-se que os picos, devidos à transferência do anião perclorato, se tornam mais nítidos.

Por análise da figura 8.8 é possível constatar que a subtracção da linha de base pode não ser efectiva. Este resultado, que normalmente não se observa em outras interfaces, está relacionado com a natureza particular deste tipo de sistemas com duas fases líquidas. Neste caso, a manutenção das condições experimentais, ao longo de um conjunto de ensaios, é mais difícil, estando facilmente sujeita a alterações nas condições experimentais, que podem dever-se à variação do volume das fases, por adição de

soluções padrão, a uma variação da temperatura ao longo dos ensaios ou à existência de fugas não detectáveis por uma simples análise visual dos sistemas suporte / membrana.

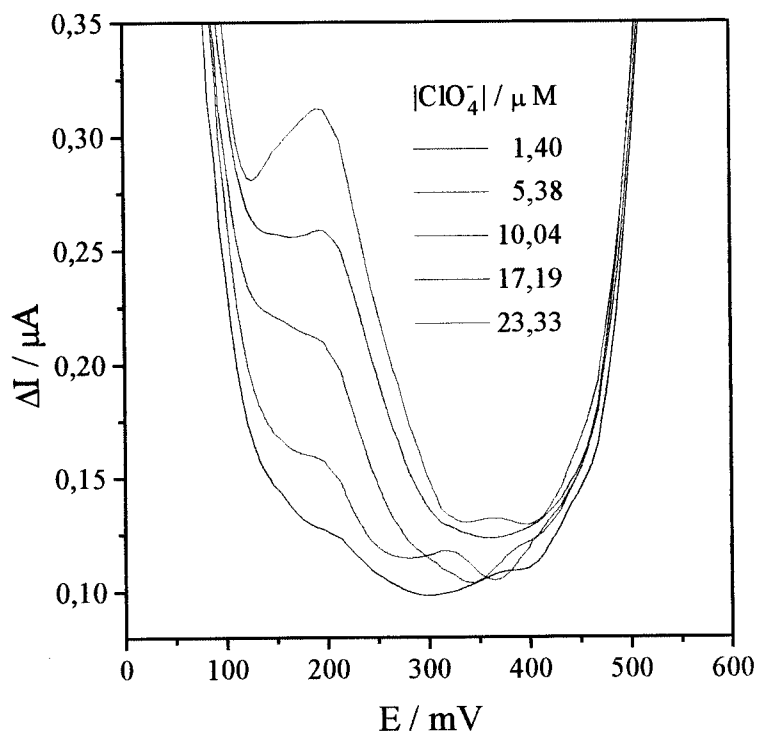


Figura 8.7

Voltamogramas diferenciais de impulsos, obtidos para diferentes concentrações de anião perclorato.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $\Delta E = 50 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$; $v = 10 \text{ mV/s}$; $t_{\text{e,imp.}} = 0,5 \text{ s}$; $t_{\text{imp.}} = 5 \text{ ms}$; conjunto de microinterfaces (membrana tipo C).

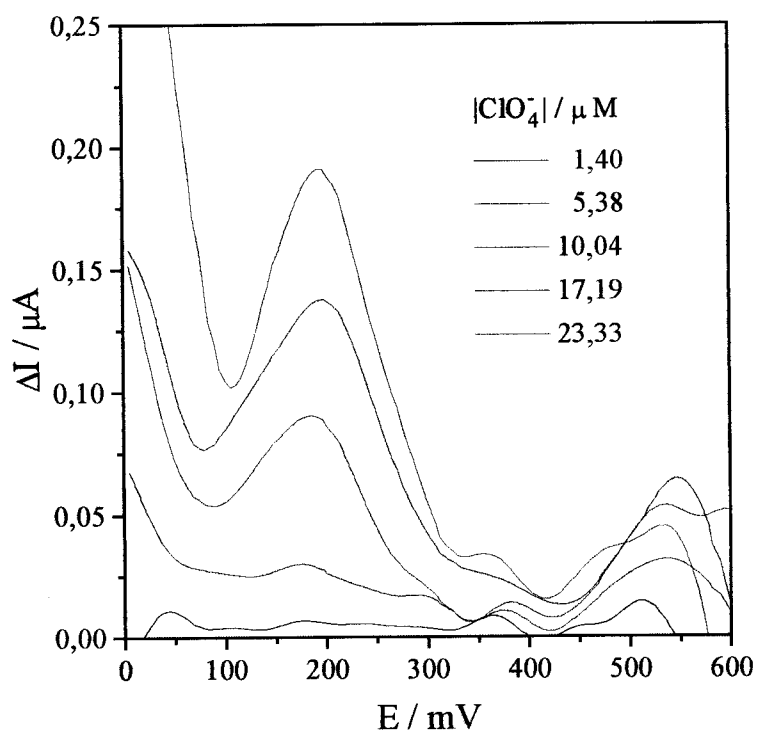


Figura 8.8

Voltamogramas diferenciais de impulsos, obtidos para diferentes concentrações de anião perclorato, após subtracção da linha de base.

Mesmas condições da figura 8.7.

8.1.2 Efeito da subtracção da linha de base sobre o resultado analítico

Nos casos em que existe dificuldade na medição da altura dos picos, como nos resultados representados na figura 8.7, é normal que o valor da intensidade de corrente de pico possa ser subavaliado.

A figura 8.9 mostra as diferenças existentes entre os dois processos de obtenção das intensidades de corrente de pico. O valor das ordenadas é calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\varepsilon = 100 \frac{\Delta I_{p1} - \Delta I_{p2}}{\Delta I_{p2}} \quad 8.9$$

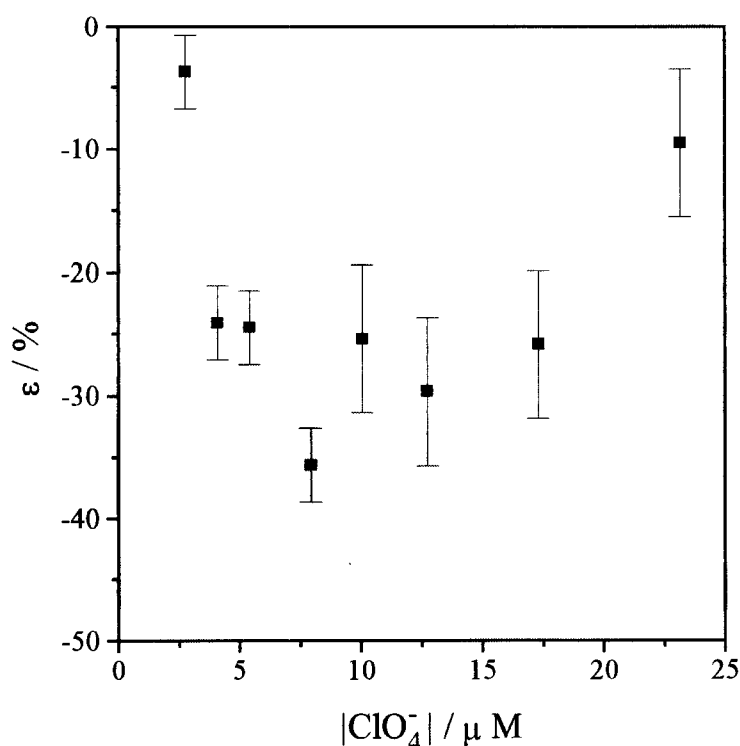


Figura 8.9

Estimativa das diferenças introduzidas no valor da intensidade de corrente de pico quando se efectua ou não a subtracção da linha de base.

Mesmas condições experimentais da figura 8.7.

em que ΔI_{p1} é a intensidade de corrente de pico medida sem subtracção da linha de base e ΔI_{p2} o valor obtido após a correcção para a linha de base.

Estes resultados foram obtidos comparando um conjunto de cinco ensaios independentes o que possibilitou a construção de intervalos de confiança para os resultados experimentais, tendo sido utilizado um grau de confiança de 95%.

Os resultados, representados na figura 8.9, permitem afirmar que o erro introduzido é sensivelmente constante e da ordem dos 25%.

Na figura 8.10 foram representadas as curvas de calibração, construídas com base nos resultados das figuras 8.7 e 8.8, respectivamente, sem e com subtracção da linha de base. Os resultados mostram que tanto num caso como no outro se obtêm funções de calibração lineares, todavia quando se efectua a correcção para a linha de base os valores de ΔI_p são mais elevados e a dispersão dos resultados experimentais menor. Para valores de concentração menores, a diferença entre os valores da intensidade de corrente torna-se menor, talvez pelas razões anteriormente apresentadas. O incremento observado na sensibilidade é de 20%, sensivelmente o valor do erro cometido nas leituras das intensidades de corrente de pico.

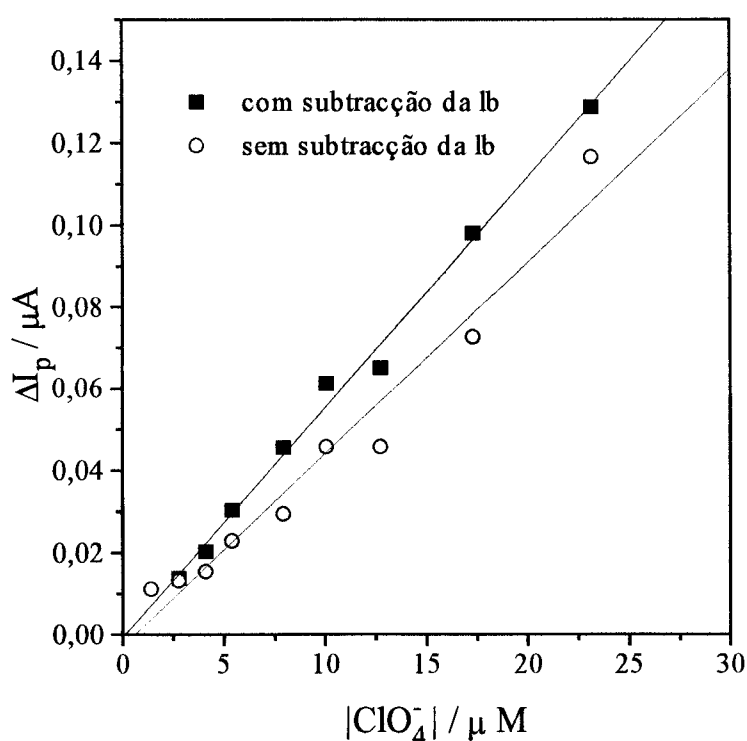


Figura 8.10

Rectas de calibração obtidas a partir dos voltamogramas das figuras 8.7 e 8.8.

8.1.3 Estudo do efeito do tempo de estabilização

A estratégia seguida nos primeiros ensaios consistiu em, após a aplicação do potencial inicial, deixar o sistema estabilizar, dando início ao ensaio quando ΔI_p atingisse um valor constante, e tentando, sempre que possível, que os valores da intensidade de corrente iniciais fossem idênticas de ensaio para ensaio. Este processo foi usado porque se verificou que se obtinham menores variações entre ensaios quando se partia de intensidades de corrente iniciais idênticas, porém não é prático, é um critério

subjectivo, limita a liberdade de acção do analista e impede uma automatização total do procedimento de medição.

Considerou-se então que o melhor processo seria o de deixar o sistema estabilizar durante um período de tempo pré-estabelecido. Para o efeito, é necessário definir o período de tempo, mínimo, para a estabilização do sistema e deste modo permitir leituras reprodutíveis. Com o objectivo de otimizar o tempo de estabilização, efectuou-se o estudo do efeito desta variável sobre os voltamogramas diferenciais de impulsos e sobre o sinal analítico.

Na figura 8.11 encontram-se representados voltamogramas obtidos com diferentes tempos de repouso, antes da realização da VDI. A avaliação da reprodutibilidade dos ensaios, para os diferentes tempos de estabilização, foi efectuada

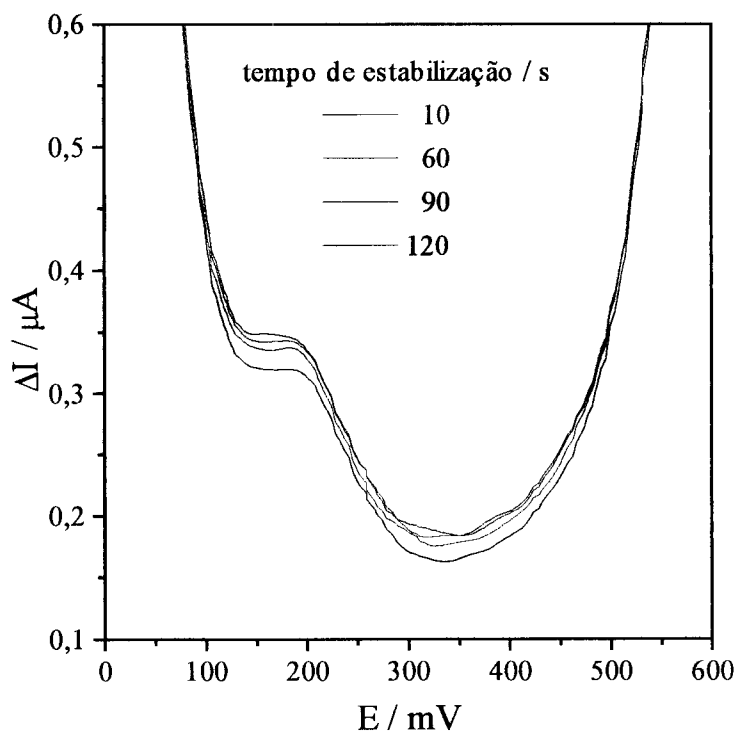


Figura 8.11

Efeito do tempo de estabilização do sistema electroquímico nos voltamogramas diferenciais de impulsos.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $\Delta E = 50$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{e.imp.} = 0,3$ s; $t_{imp.} = 50$ ms, $|\text{ClO}_4^-| = 6,99 \times 10^{-5}$ M; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

calculando o desvio padrão entre cinco ensaios efectuados sucessivamente.

A figura 8.12 mostra a variação do desvio padrão, em percentagem, ao longo do voltamograma, para os diferentes tempos de estabilização. Por análise da figura verifica-se facilmente que para tempos de estabilização curtos o desvio padrão é muito mais elevado no início do varrimento, tendendo depois a estabilizar num valor de, aproximadamente, 1,5 %. A partir de 60 s de tempo de estabilização, as flutuações do desvio padrão ao longo do ensaio já não são tão pronunciadas, mantendo-se a amplitude da variação sensivelmente constante do início ao fim do ensaio.

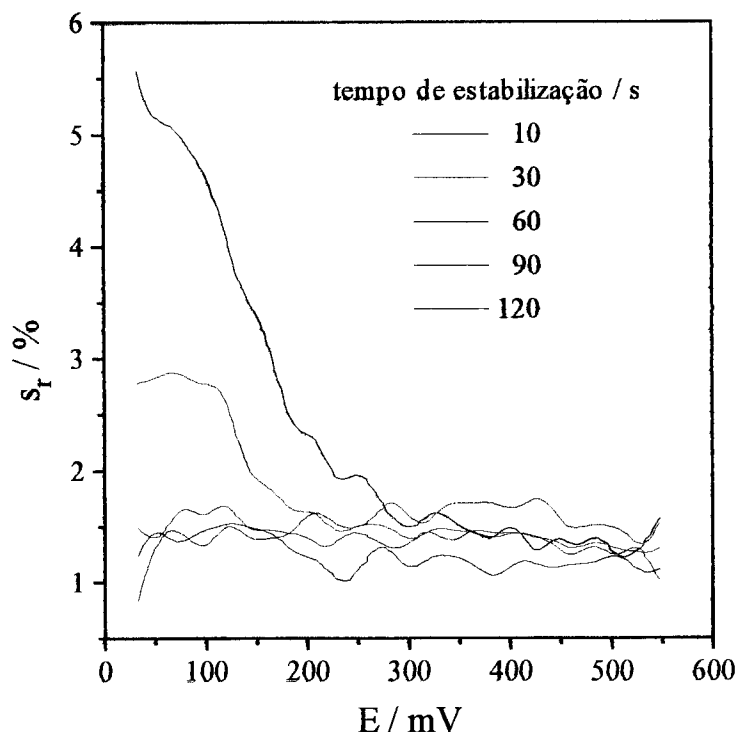


Figura 8.12

Efeito do tempo de estabilização do sistema electroquímico na variação do desvio padrão relativo, entre ensaios, ao longo do varrimento de potencial. Mesmas condições de 8.11.

Outra vertente considerada nesta análise foi a comparação entre os resultados para os diferentes tempos de estabilização. Na figura 8.13 representa-se o desvio padrão dos resultados em função do potencial quando se considera a globalidade dos resultados, ou quando se restringe o estudo aos ensaios realizados com um tempo de repouso superior a 60 s. No primeiro caso, os valores de s_r encontram-se compreendidos

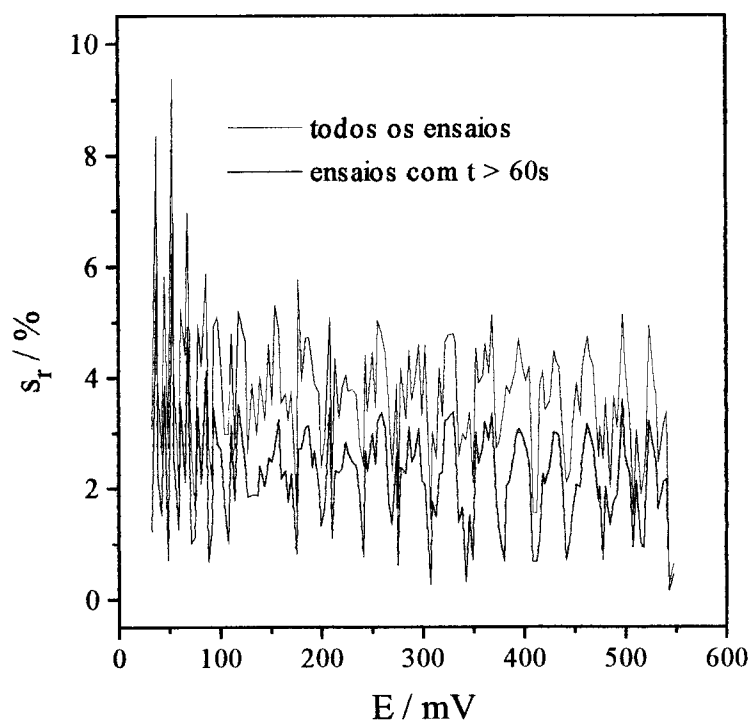


Figura 8.13

Comparação da variação do desvio padrão, em função do potencial do sistema, quando se comparam ensaios com diferentes tempos de estabilização. Mesmas condições da figura 8.11.

entre $3,70 \pm 1,23$ %, enquanto que para tempos de estabilização superiores a 60 s estes valores passam a estar compreendidos entre $2,25 \pm 0,98$ %.

De uma análise mais detalhada dos resultados pode constatar-se que:

- como se pode observar na figura 8.11, não é evidente qualquer efeito do tempo de estabilização sobre o potencial de pico;
- a diferença existente entre as intensidades de corrente de pico é um pouco superior a 1%, enquanto noutros casos estudados o máximo encontrado foi de 2,5 %;
- o desvio padrão, entre os ensaios efectuados com diferentes tempos de repouso, encontra-se centrado em $2,36 (\pm 1,43)$ % para os ensaios com tempo de estabilização de 10 s e $1,25 (\pm 0,40)$ % para o ensaio com um tempo de repouso de 120 s;
- quando se consideram apenas os ensaios com tempo de estabilização superior a 60 s o desvio padrão passa a estar centrado em $1,39 \pm 0,75$ %;
- os ensaios realizados mostram que o efeito do tempo de espera, antes da realização de cada ensaio, é independente do sentido com que se efectua o varrimento de potencial.

8.1.4 Efeito do sentido do varrimento de potencial

Efectuou-se um estudo de um eventual efeito do sentido do varrimento de potencial no processo de transferência. Os resultados obtidos encontram-se representados nas figuras 8.14 e 8.15, para duas situações distintas, uma em que se utiliza uma macrointerface líquido-líquido e na outra faz-se uso de um conjunto de microorifícios.

No caso das macrointerfaces não existe qualquer efeito do sentido em que se efectua o varrimento, como se pode concluir por análise da figura 8.14. Existe uma pequena diferença nos potenciais de pico mas que não é relevante, podendo ter sido originada por erros experimentais introduzidos no processo de aquisição de dados. As diferenças encontradas nos limites de potencial são normais, sendo difícil controlar as condições experimentais de modo a fazer desaparecer tais variações.

No caso das microinterfaces, para além das diferenças observadas nos limites da janela de potencial e de um ligeiro aumento da intensidade de corrente residual, verifica-se que a intensidade de corrente de pico depende do sentido em que é efectuado o varrimento de potencial. No caso da transferência do anião perclorato, a intensidade de corrente de pico, obtida pela VDI, é maior quando o varrimento é efectuado no sentido positivo. O incremento verificado depende da concentração podendo variar dos 10 a 20%.

Esta diferença poderá estar relacionada com o comportamento observado em outras microinterfaces líquido-líquido. Em trabalhos publicados ^{59, 61} mostra-se que, utilizando micropipetas, a forma dos voltamogramas é sensível ao sentido do varrimento de potencial (ver como exemplo a figura 1.7). A explicação dada para as assimetrias observadas é baseada no efeito da geometria da interface sobre o processo de difusão. A concorrência entre a difusão não-linear e a difusão linear dá origem, conforme o processo dominante, à forma dos voltamogramas. Da análise dos resultados da voltametria diferencial de impulsos, em microinterfaces, é possível observar a existência de uma assimetria nos voltamogramas (ver, por exemplo, a fig. 8.2) que talvez possa ser justificada pela ocorrência deste fenómeno.

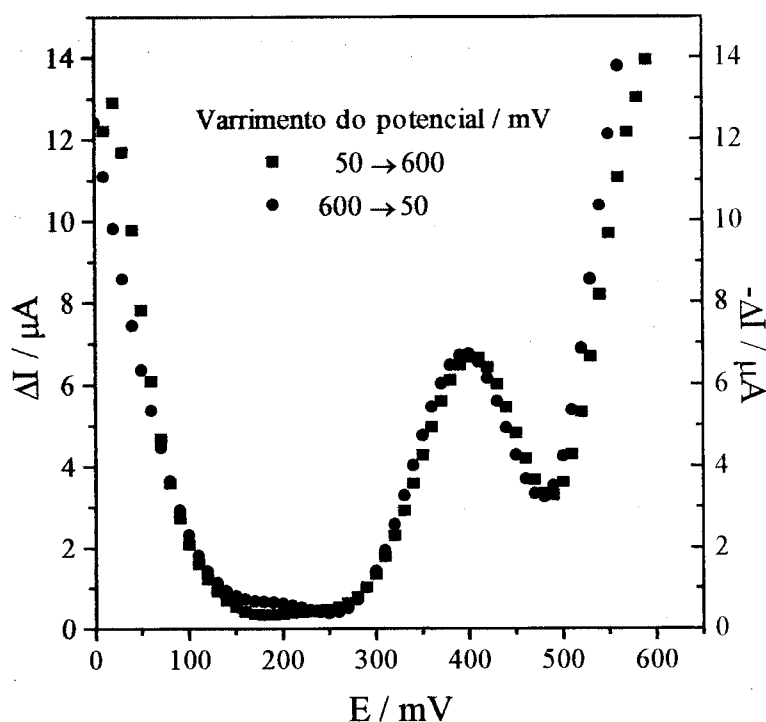


Figura 8.14

Representação de voltamogramas diferenciais de impulsos obtidos com varrimentos de potencial em sentidos opostos.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTTPATPB 10 mM; $\Delta E = 30$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{\text{repouso}} = 30$ s; $t_{\text{e.imp.}} = 1$ s; $t_{\text{imp.}} = 50$ ms, $|A_{\text{col}}^+| = 1,10 \times 10^{-4}$ M, macrointerface com área de $0,28 \text{ cm}^2$.

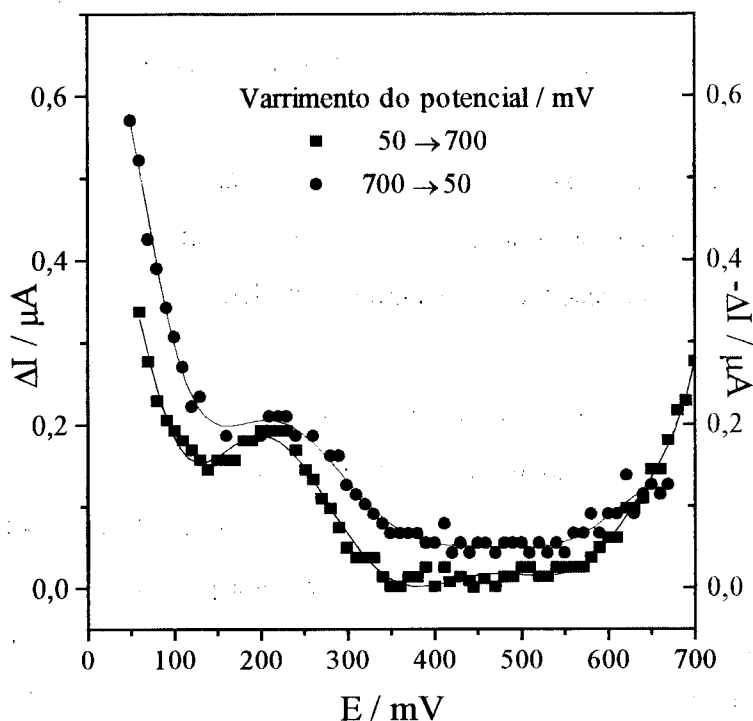


Figura 8.15

Representação de voltamogramas diferenciais de impulsos obtidos com varrimentos de potencial em sentidos opostos.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; $\Delta E = 30$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{\text{repouso}} = 30$ s; $t_{\text{e.imp.}} = 1$ s; $t_{\text{imp.}} = 50$ ms, $|\text{ClO}_4^-| = 0,11$ mM; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

Estes resultados parecem indicar que, no caso das técnicas de impulsos, também é possível observar os fenômenos já descritos para as micropipetas. É possível que, quando termina a aplicação do impulso, se observe um processo de difusão no sentido inverso ao que ocorre durante a aplicação do impulso. Neste momento, como não houve tempo suficiente para a espécie se difundir para o seio da solução orgânica, o processo de difusão que se observa é linear e não esférico. Outra possibilidade seria a da formação de gotas à superfície do filme, todavia, para que se verifique o comportamento observado, teriam que se formar gotas de fase orgânica dentro do suporte contendo a fase aquosa o que não parece plausível.

Na figura 8.16 mostra-se um esquema contendo processos de difusão que é possível encontrar nos estudos de transporte de íons através de microinterfaces líquido-líquido suportadas em membranas. Nas figuras 8.16-a e 8.16-b encontram-se duas situações em que é possível encontrar a difusão linear:

- quando a velocidade de varrimento é muito elevada, o tempo de duração do impulso pequeno ou a espécie iônica não teve tempo para se difundir para longe da interface (figura 8.16-a);
- quando o transporte das espécies iônicas se encontra limitado pela difusão dessas espécies no interior da membrana (figura 8.16-b).

Na figura 8.16-c encontra-se representado esquematicamente o processo de difusão não-linear das espécies do seio da solução para a interface.

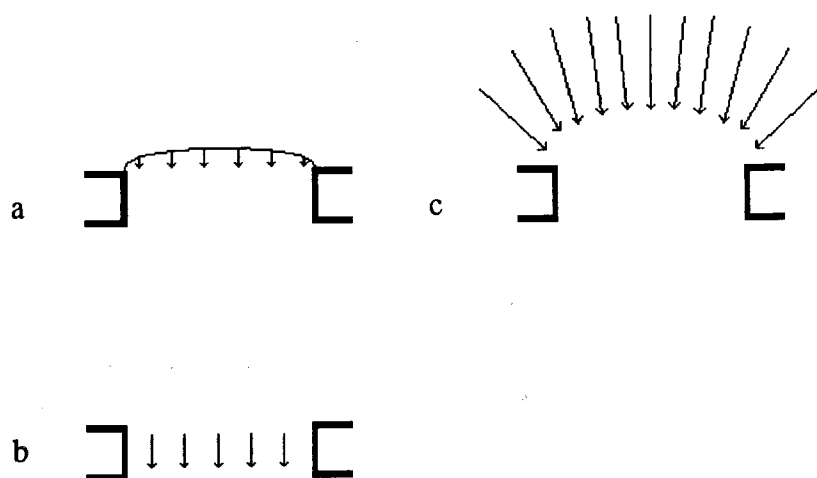


Figura 8.16

Representação dos processos de difusão que podem ocorrer no transporte de íons através de microinterfaces suportadas em membranas.

a e b - difusão linear
c - difusão não-linear.

8.1.5 Estudo da variação dos limites de potencial

Relacionado com o estudo do sentido do varrimento foi ainda estudado o efeito da variação dos valores iniciais de potencial no voltamograma diferencial de impulsos para se avaliar se estes valores influenciam o resultado analítico. Com este estudo pretende-se também avaliar um possível efeito da transferência dos íons do electrólito de suporte sobre a resposta analítica.

Com este propósito efectuaram-se estudos da variação do valor inicial quando o varrimento é efectuado nos sentidos positivo e negativo.

8.1.5.1 Variação do potencial menos positivo (varrimento no sentido crescente dos potenciais)

A figura 8.17 mostra que não existe qualquer efeito sobre a resposta analítica do sistema quando se varia o limite menos positivo, desde que o valor inicial de potencial seja suficiente para favorecer a transferência do ião. Deste resultado pode

concluir-se que, efectuando o varrimento no sentido positivo, o potencial inicial não é um parâmetro de grande importância desde que o seu valor seja suficiente para que ocorra a transferência do ião em estudo.

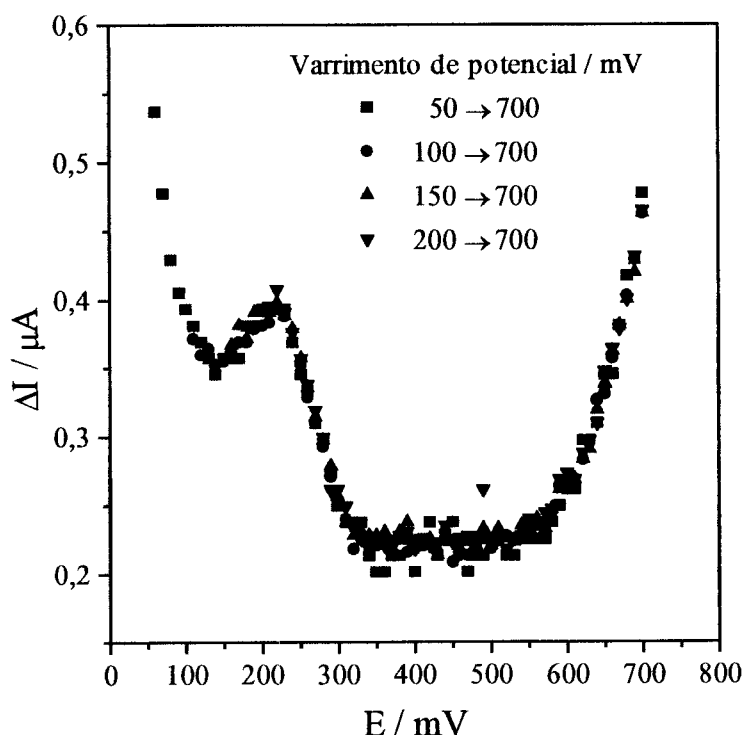


Figura 8.17

Estudo do efeito da variação do limite mais negativo, sobre os voltamogramas diferenciais de impulsos, quando o varrimento é efectuado no sentido positivo.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; $\Delta E = 30$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{\text{repouso}} = 30$ s; $t_{\text{e.imp.}} = 1$ s; $t_{\text{imp.}} = 50$ ms, $|\text{ClO}_4^-| = 0,11$ mM; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

8.1.5.2 Variação do potencial mais positivo (varrimento no sentido decrescente de potenciais)

A figura 8.18 mostra que, ao contrário do que se observa quando se efectua o varrimento no sentido positivo, existe um efeito do potencial inicial sobre a resposta analítica do sistema quando se varia o limite mais positivo. Este efeito faz-se sentir através da intensidade de corrente de pico quando o valor inicial se desloca para valores menos positivos. Daqui pode-se concluir que a realização de varrimentos no sentido decrescente do potencial pode trazer dificuldades adicionais por haver um efeito do valor inicial sobre a intensidade de corrente de pico. Este factor é importante porque em sistemas como os líquido-líquido é vulgar haver ligeiras variações nos potenciais do sistema, o que pode provocar efeitos indesejáveis caso se use o varrimento no sentido decrescente dos potenciais (como por exemplo a diminuição da sensibilidade do método por escolha inadequada do potencial inicial).

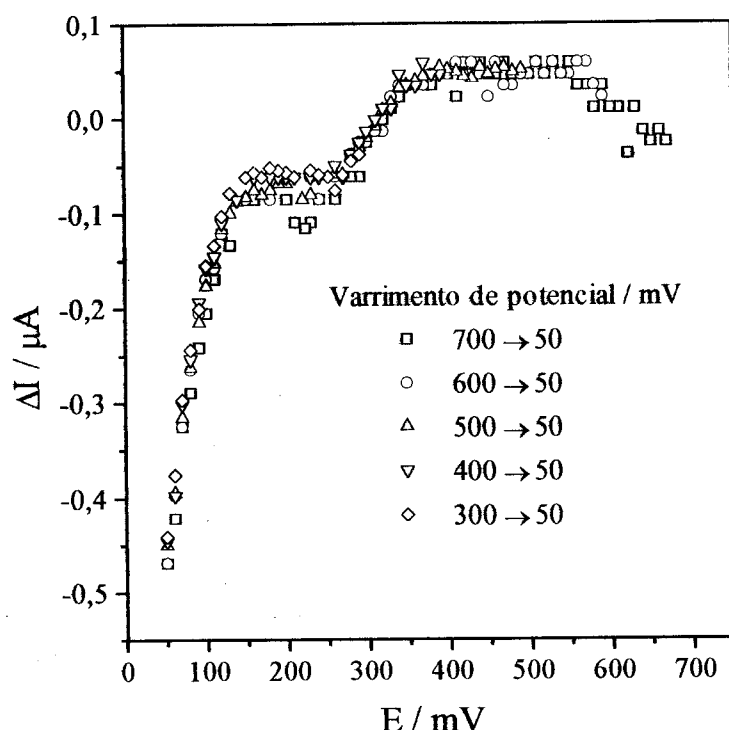


Figura 8.18

Estudo do efeito da variação do limite mais positivo, sobre VDI.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; $\Delta E = 30 mV$; $\Delta E_s = 2 mV$; $v = 10 mV/s$; $t_{repouso} = 30 s$; $t_{e.imp.} = 1 s$; $t_{imp.} = 50 ms$, $|ClO_4^-| = 0,11 mM$; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

8.1.6 Efeito da amplitude dos impulsos de potencial

De acordo com os resultados apresentados na introdução da voltametria diferencial de impulsos, a sensibilidade do método aumenta com o aumento da amplitude dos impulsos de potencial. Todavia, como foi referido anteriormente, esse aumento de sensibilidade não é ilimitado, havendo a necessidade de verificar experimentalmente qual é o comportamento de sistemas líquido-líquido suportados em conjuntos de microorifícios.

Este estudo foi realizado usando duas concentrações distintas do anião perclorato. Foram utilizados dois conjuntos de experiências como estratégia de confirmação dos resultados. Outro aspecto importante que resulta deste procedimento é o de ser possível o estudo do comportamento destes sistemas, utilizando a VDI, quando a concentração da espécie a analisar se encontra próximo dos limites de detecção.

Como se pode observar na figura 8.19, no caso da ausência de transferência iónica, o efeito da amplitude do impulso de potencial faz-se sentir de uma forma mais pronunciada nos limites da janela de potencial, provocando uma diminuição do intervalo de polarização. Para além de diminuir a região de potencial disponível para

determinação voltamétrica, verifica-se um indesejável aumento da intensidade de corrente residual.

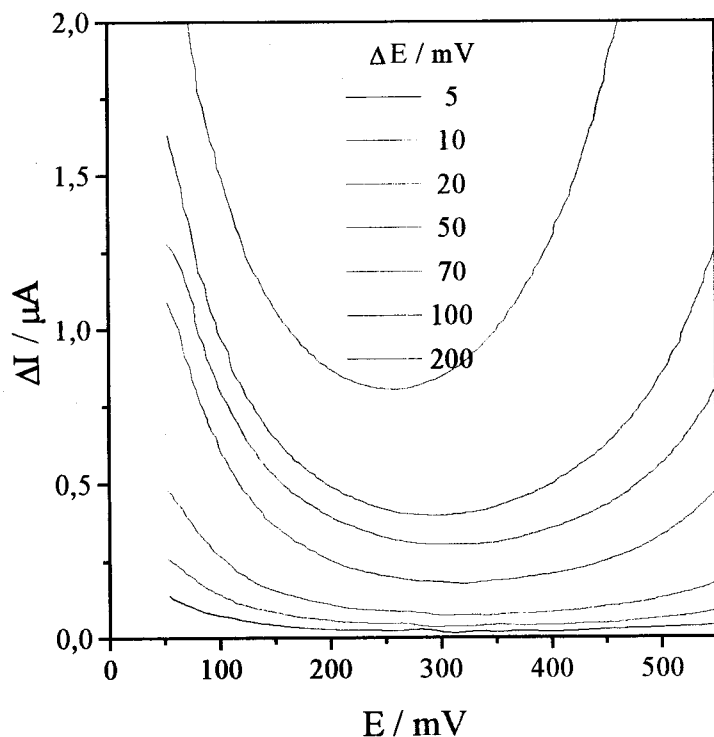


Figura 8.19

Efeito da amplitude do impulso na resposta voltamétrica do sistema.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; varrimento de 50 a 700 mV, $\Delta E_s = 1$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{imp.} = 30$ ms; $t_{repouso} = 60$ s; $t_{e.imp.} = 0,6$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

Na figura 8.20 encontra-se representada a resposta, de um sistema com transferência iônica, à variação da amplitude de potencial do impulso. Como se pode observar, os efeitos fazem-se sentir de modo idêntico ao relatado para os VDI traçados na ausência de qualquer espécie passível de sofrer transferência.

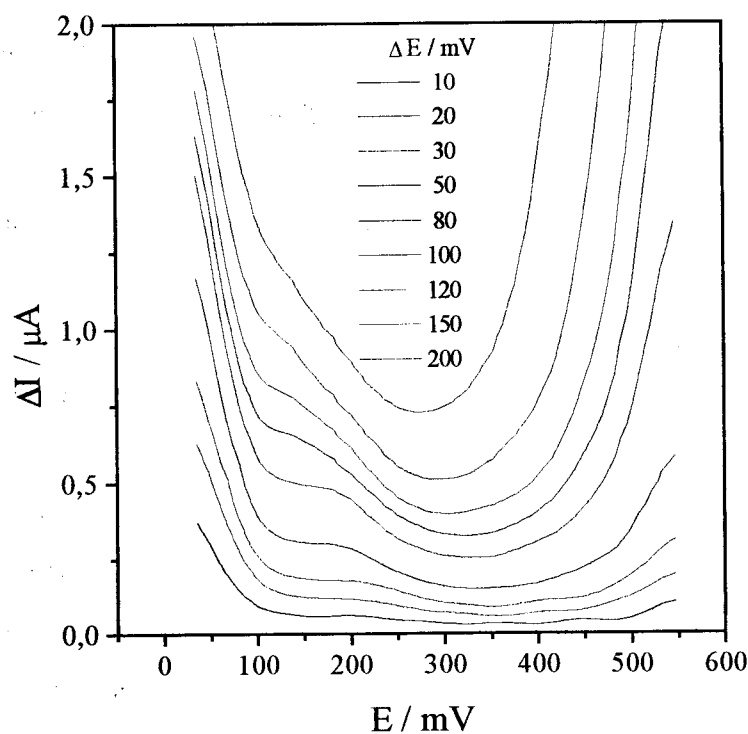


Figura 8.20

Efeito da amplitude do impulso na resposta voltamétrica de ITIES.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; LiClO₄ 6,99x10⁻⁵ M; THATPB 10 mM; varrimento de 50 a 700 mV, $\Delta E_s = 1$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{imp.} = 30$ ms; $t_{repouso} = 60$ s; $t_{e.imp.} = 0,6$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C):

A análise dos voltamogramas, para a solução mais diluída em anião perclorato, mostra claramente o aumento da sensibilidade (aumento da onda de transferência) até que, para valores de amplitudes de impulso superiores a 100 mV a onda de transferência parece “esbatida” no voltamograma. Estes efeitos estão claramente demonstrados nas figuras 8.21 e 8.22, onde se comparam os resultados experimentais com o resultado teórico calculado usando a expressão 8.2. Na figura 8.21 é possível observar que, para amplitudes de impulsos superiores a 100 mV, há um decréscimo da intensidade de corrente de pico. Este decréscimo é, muito provavelmente, ocasionado por um efeito da corrente capacitiva do sistema que, no caso de soluções muito diluídas da espécie transferida, “mascara” o aumento, esperado, da corrente faradaica.

Outra explicação possível pode ser a de um aumento significativo da transferência do electrólito de suporte, que para estes valores de amplitude de potencial começa a ter uma contribuição muito grande no resultado final. Este aumento poderá acarretar uma diminuição da razão entre o sinal analítico e o sinal da linha de base. Estes resultados poderão ainda ser devidos ao facto de se estar a trabalhar perto dos limites de sensibilidade da técnica. Para valores de concentração de anião perclorato mais elevados, já não se verifica o decréscimo da intensidade de corrente de pico atrás referido, encontrando-se os valores mais próximos do resultado esperado.

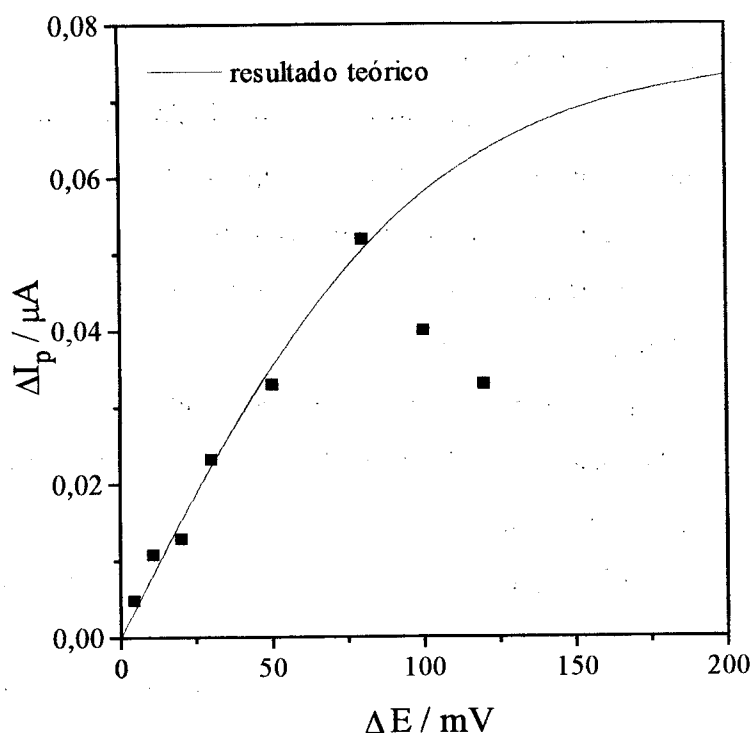


Figura 8.21

Efeito da amplitude do impulso na intensidade de corrente de pico. Mesmo sistema da figura 8.20.

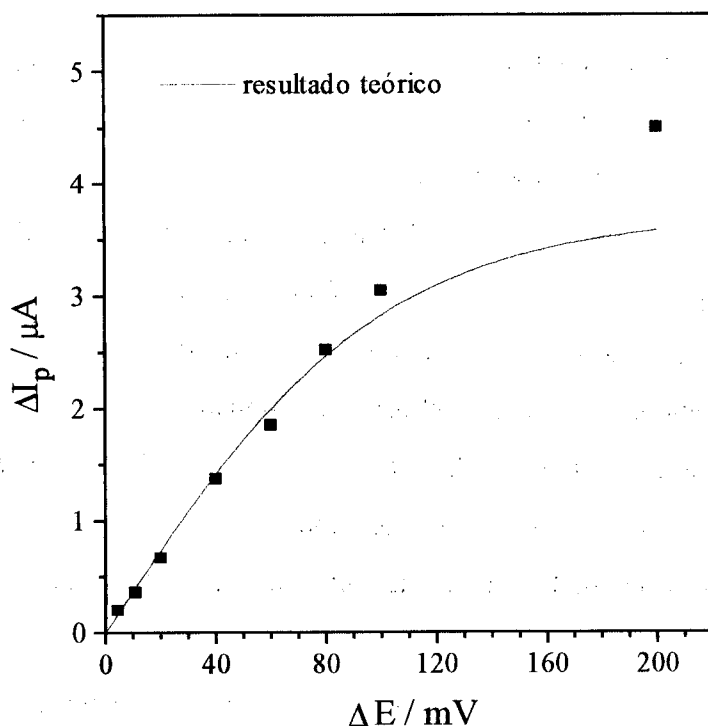


Figura 8.22

Efeito da amplitude do impulso na intensidade de corrente de pico. As condições são idênticas às referidas na figura 8.20, excepto a concentração do anião perclorato que, neste caso, é igual a 2,79 mM.

De acordo com o que seria de esperar teoricamente, para amplitudes do impulso pequenas, a relação entre ΔI_p e ΔE é linear.

Os valores de ΔI_p referentes aos impulsos de potencial de 150 e 200 mV não foram representados no gráfico da figura 8.21 devido à impossibilidade de efectuar a medição com rigor, todavia os valores são inferiores aos obtidos para $\Delta E = 100$ mV.

Na figura 8.23, podemos observar o efeito da amplitude dos impulsos de potencial na resolução do método, devido ao efeito deste parâmetro sobre a largura do pico a meia altura. Mais uma vez se verifica o afastamento dos resultados experimentais do valor esperado para amplitudes de impulsos iguais ou superiores a 100 mV. O comportamento da resolução da técnica, em função da amplitude do impulso de potencial, não é afectado pela concentração da espécie transferida, não se verificando qualquer alteração na forma da função representada na figura 8.23.

Na figura 8.24 evidencia-se o efeito da amplitude dos impulsos de potencial sobre o potencial de pico da VDI (equação 8.8). Como pode ser observado nessa figura, apesar de haver alguma variabilidade nos pontos experimentais, a relação entre ΔE e E_p é linear, com um declive $-0,50 \pm 0,03$ (o que está de acordo com o valor esperado para o declive, segundo a relação estabelecida entre estes dois parâmetros pela equação 8.8) e ordenada na origem 225 ± 2 mV, sendo este último valor correspondente ao potencial de meia onda para a transferência do anião perclorato nestes sistemas.

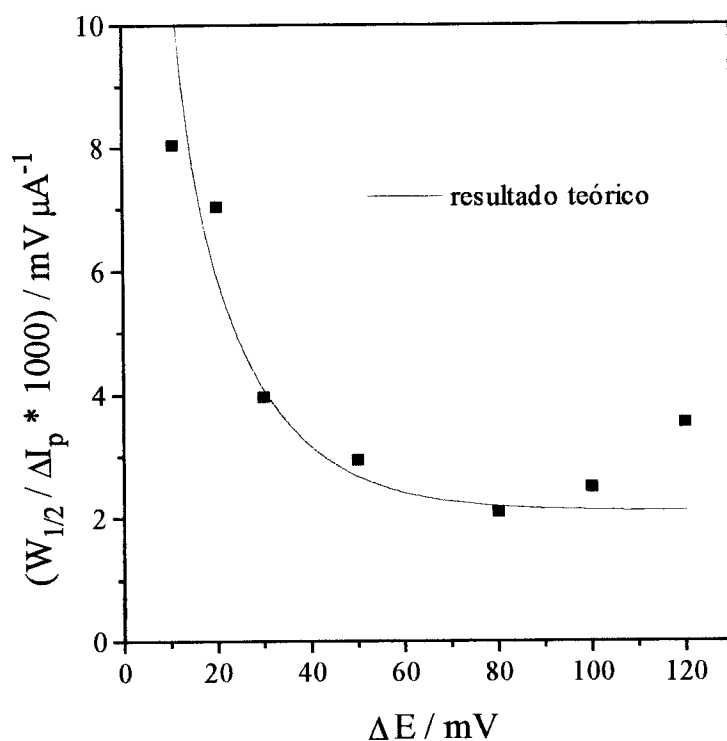


Figura 8.23

Efeito da amplitude do impulso na resolução da voltametria diferencial de impulsos. Mesmo sistema da figura 8.20.

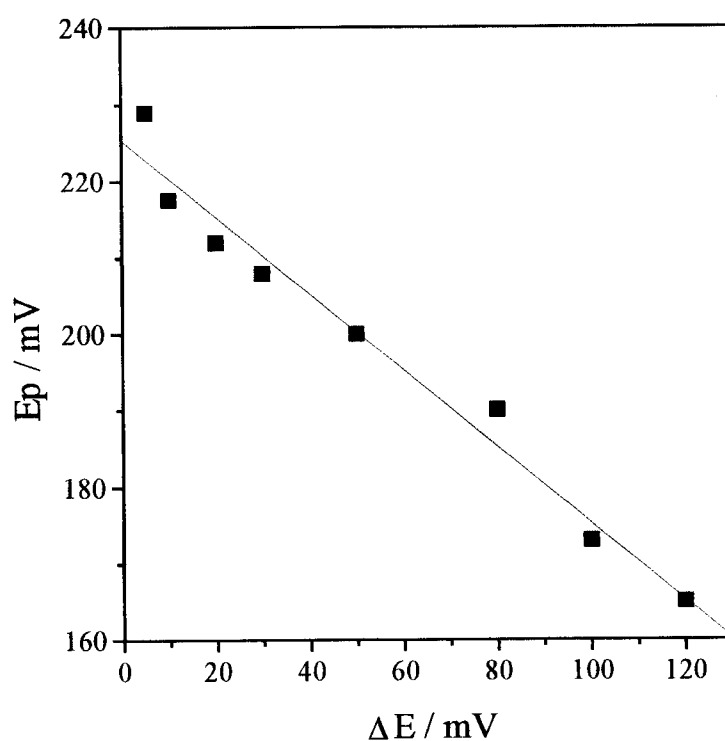


Figura 8.24

Efeito da amplitude do impulso no potencial de pico da transferência de uma espécie iônica, estudada por voltametria diferencial de impulsos. Mesmo sistema da figura 8.20

8.1.7 Efeito da velocidade de varrimento

A velocidade de varrimento, de acordo com as previsões da teoria subjacente à voltametria diferencial de impulsos, não deveria afectar a intensidade de corrente do processo faradaico.

Os resultados experimentais, obtidos para a transferência de anião perclorato com duas concentrações diferentes, parecem confirmar a teoria pois, como se pode observar na figura 8.25, a velocidade de varrimento não afecta o valor de ΔI_p .

Realizaram-se estes estudos com duas concentrações de anião perclorato porque, no caso da solução mais diluída, obtém-se um sinal analítico mais próximo dos limites de detecção, sendo por vezes difícil efectuar a medição dos parâmetros voltamétricos.

A análise da figura 8.25 mostra que a intensidade de corrente de pico se mantém praticamente constante, oscilando em relação a um valor médio que se encontra representado por uma linha horizontal. A linha foi traçada usando a média das seis leituras. A dispersão observada, nos pontos experimentais, pode ter origem no efeito capacitivo induzido pelo varrimento de potencial. Este efeito capacitivo, para além de um aumento da corrente residual, pode levar à distorção da forma da onda de transferência. Outro efeito a ter em conta é o facto da velocidade de varrimento afectar o número de pontos adquiridos (maior velocidade de varrimento corresponde a um menor número de pontos*) o que leva a uma pior definição da curva e por consequência uma perda de precisão na medição dos parâmetros que se podem extrair da VDI, nomeadamente a intensidade de corrente de pico e o potencial de pico.

Na figura 8.26 encontram-se representados voltamogramas diferenciais de impulsos obtidos com diferentes velocidades de varrimento. Como se pode observar, existe um ligeiro efeito, mas que incide sobre a corrente residual, não afectando o valor da intensidade de corrente de pico. Com base nestes resultados é possível concluir que, no intervalo estudado, não há qualquer efeito da velocidade de varrimento nos voltamogramas diferenciais de impulsos.

* O número de pontos adquiridos durante a experiência pode ser calculado usando a seguinte expressão:

$$n^{\circ} \text{ pontos total} = \frac{|E_i - E_f|}{v(t_{e.med.})}$$

O tempo entre medições pode, em certos casos, ser inferior ao tempo de duração do impulso. O número de pontos do voltamograma diferencial é dado pela seguinte expressão:

$$n^{\circ} \text{ pontos} = \frac{|E_i - E_f|}{v(t_{imp.} + t_{e.imp.})}$$

Devido a problemas de memória do programa usado como fonte, o número de pontos medidos durante cada experiência encontra-se limitado a 13500 (treze mil e quinhentos).

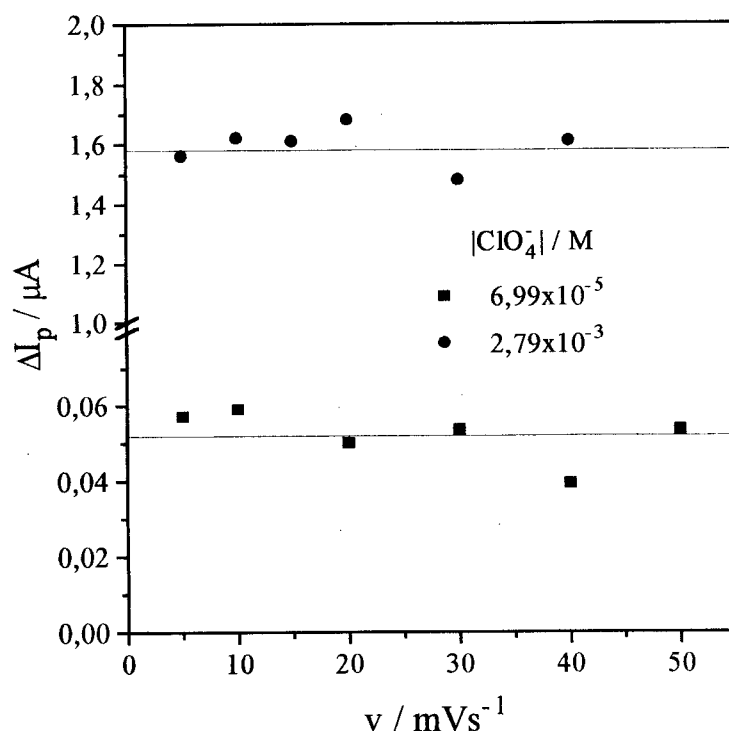


Figura 8.25

Efeito da velocidade de varrimento da VDI na resposta voltamétrica.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $\Delta E = 50$ mV, $\Delta E_s = 1$ mV; $t_{imp.} = 30$ ms; $t_{repouso} = 60$ s; $t_{e.imp.} = 0,3$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

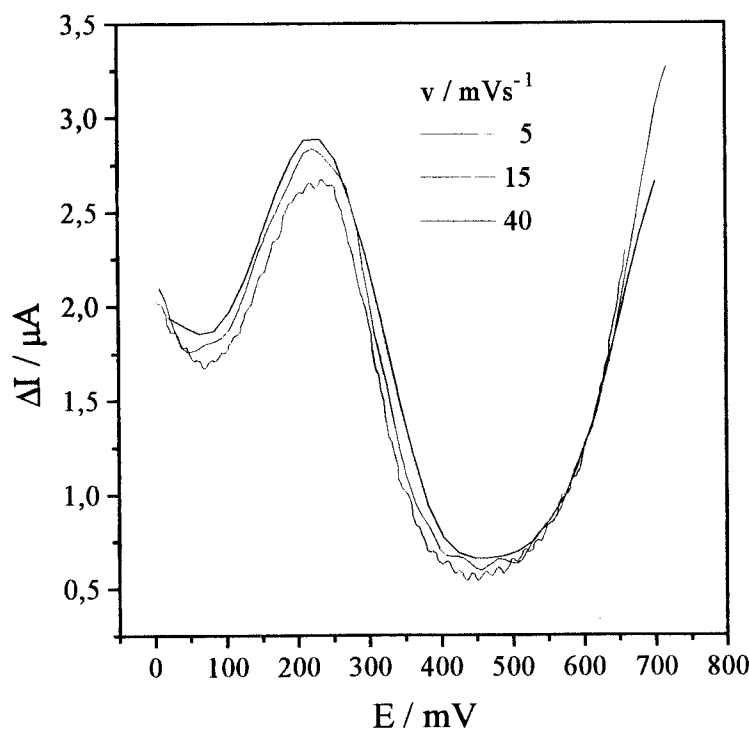


Figura 8.26

Voltamogramas obtidos a diferentes velocidades de varrimento.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; LiClO₄ 2,79x10⁻³ M; THATPB 10 mM; varrimento de 0 a 700 mV; $\Delta E = 50$ mV; $\Delta E_s = 1$ mV; $t_{imp.} = 30$ ms; $t_{repouso} = 60$ s; $t_{e.imp.} = 0,3$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

8.1.8 Efeito do tempo de duração do impulso

Nas relações teóricas apresentadas no início deste capítulo, verifica-se que deverá existir uma dependência de ΔI e ΔI_p com o inverso da raiz quadrada do tempo de

impulso (equações 8.1 e 8.2). Estudou-se o efeito do tempo de duração do impulso em aplicações da VDI a ITIES e procurou-se avaliar a possível optimização deste parâmetro de modo a aumentar a sensibilidade desta técnica, continuando a ter uma função analítica de fácil utilização.

Nas figuras 8.27 e 8.28 encontram-se representados voltamogramas diferenciais de impulsos obtidos, na ausência de transferência iónica, para diferentes tempos de impulso. Com base nestes resultados é possível concluir que existe um forte efeito do tempo de duração do impulso sobre a intensidade de corrente residual. Saliente-se que à medida que aumentam os tempos do impulso as diferenças entre as curvas tornam-se menores, até que o efeito deste parâmetro se torna negligenciável, como mostram os resultados da figura 8.28, onde os tempos de impulso são superiores a 20 ms.

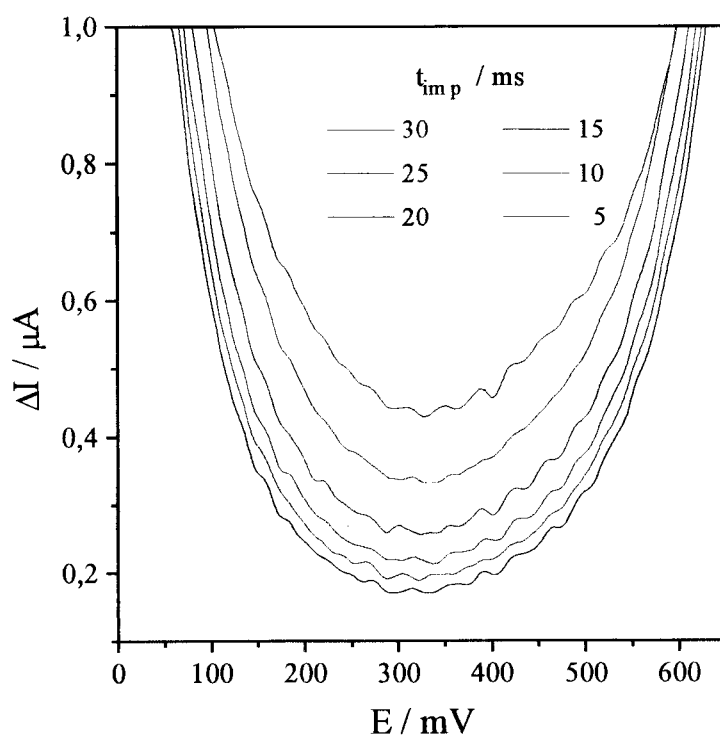


Figura 8.27

Efeito do tempo de duração do impulso na resposta voltamétrica das ITIES.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; varrimento de 50 a 700 mV; $\Delta E = 50$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{\text{repouso}} = 30$ s; $t_{\text{e.imp.}} = 0,3$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

Estes resultados evidenciam a aplicabilidade da equação 8.1 às ITIES, sendo o efeito do tempo de duração do impulso independente do sentido com que é efectuado o varrimento.

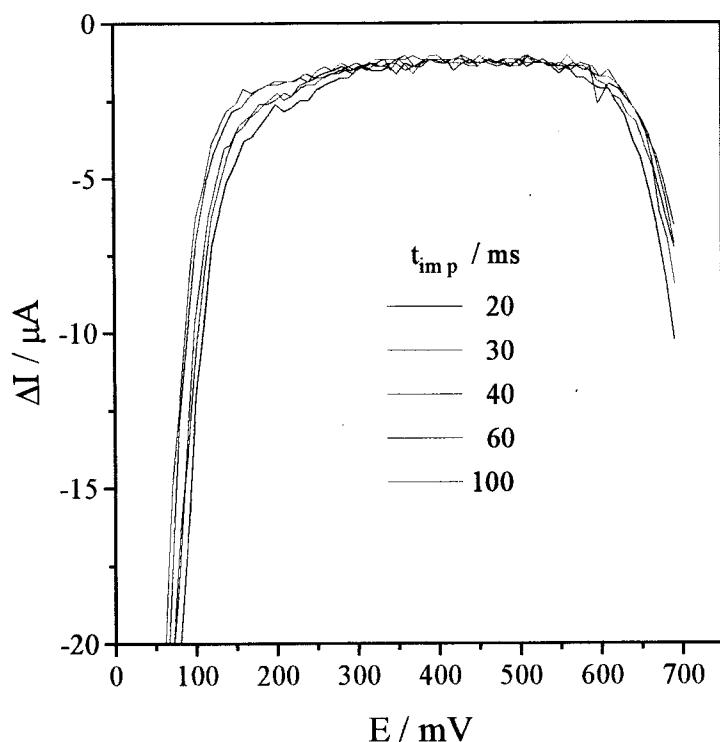


Figura 8.28

Efeito do tempo de duração do impulso na resposta voltamétrica das ITIES.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTTPATPB 10 mM; varrimento de 750 a 50 mV, $\Delta E = 50$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{\text{repouso}} = 30$ s; $t_{\text{e.imp.}} = 1$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

Os resultados obtidos, na presença de transferência iônica, podem observar-se na figura 8.29. A análise destes resultados leva-nos a concluir que o efeito da variação do tempo do impulso é idêntico ao anteriormente descrito sendo maior quando o tempo de duração do impulso é inferior a 20 ms. Para valores superiores a 20 ms, o efeito existente apesar de afectar a intensidade de corrente residual (figuras 8.27 e 8.29) não

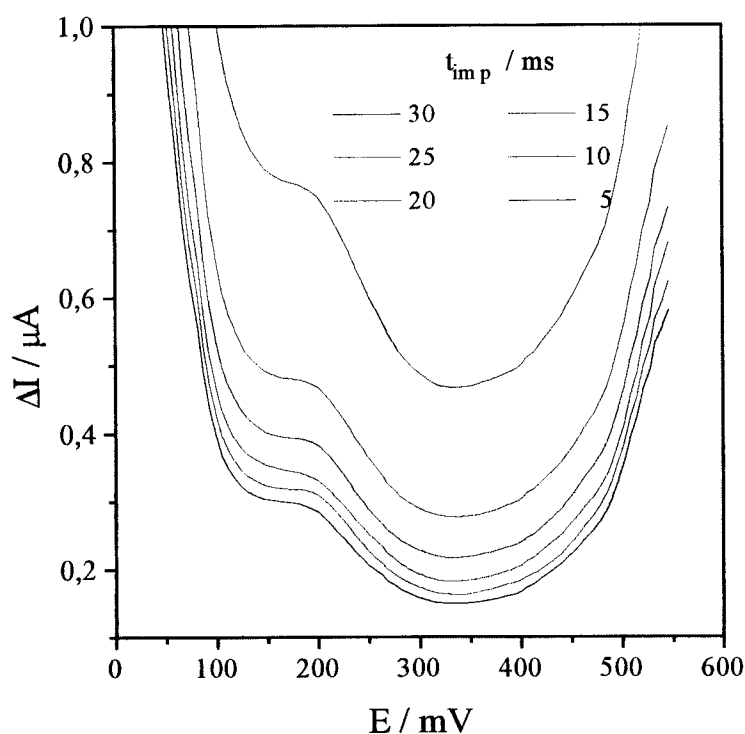


Figura 8.29

Efeito do tempo de duração do impulso na resposta voltamétrica das ITIES.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; ClO_4^- $6,99 \times 10^{-5}$ M; THATPB 10 mM; varrimento de 30 a 550 mV, $\Delta E = 50$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{\text{repouso}} = 30$ s; $t_{\text{e.imp.}} = 0,6$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

parece exercer qualquer influência sobre a intensidade de corrente de pico, como se mostra na figura 8.30. Nesta figura representa-se a variação da intensidade de corrente de pico com o tempo do impulso, para diferentes amplitudes do impulso. As formas das curvas apresentadas são idênticas para os diferentes valores de amplitude do impulso, verificando-se um incremento do valor de ΔI_p com o aumento da amplitude do impulso, comportamento que está de acordo com os resultados representados nas figuras 8.21 e 8.22. A inversão que se regista no comportamento dos valores de ΔI_p , para valores de amplitude de impulsos de 100 e 120 mV, deve-se provavelmente a um forte efeito da corrente capacitiva na resposta voltamétrica que torna difícil uma correcta avaliação do valor de ΔI_p .

As curvas representadas na fig. 8.30 mostram que para tempos de impulso iguais ou superiores a 20 ms os valores de ΔI_p são sensivelmente constantes. Estes resultados evidenciam que, nas condições experimentais utilizadas, um tempo de duração de impulsos de 20 ms é um valor apropriado para o estudo do processo de transferência do anião perclorato por VDI.

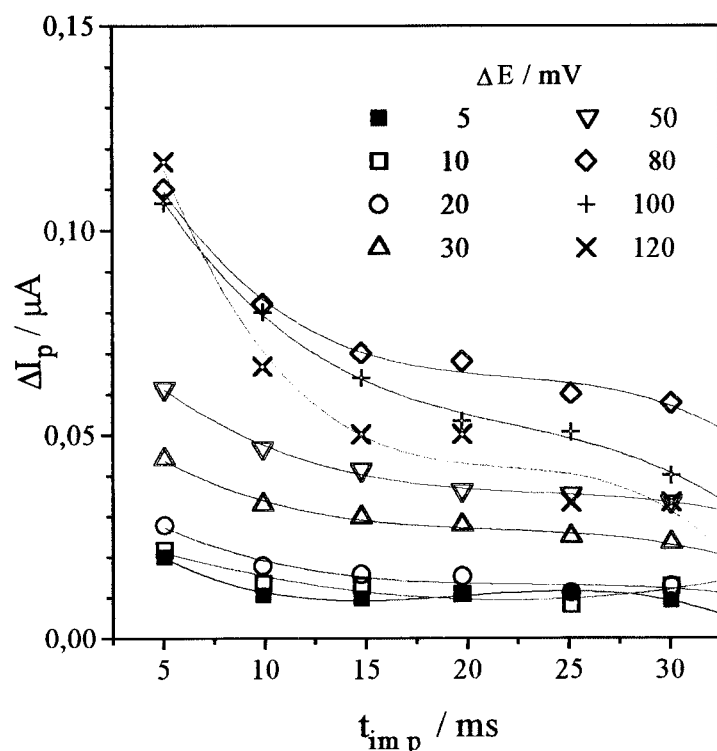


Figura 8.30

Variação da intensidade de corrente de pico como função do tempo de duração do impulso, para diferentes amplitudes do impulso de potencial, na resposta voltamétrica das ITIES.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; ClO_4^- $6,99 \times 10^{-5}$ M; THATPB 10 mM; varrimento de 30 a 650 mV, $\Delta E_s = 2$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{\text{repouso}} = 30$ s; $t_{\text{e.imp.}} = 0,6$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

Foi efectuada uma tentativa de interpretar os resultados obtidos no estudo da variação do tempo de duração do impulso. Para o efeito, utilizaram-se os valores da

intensidade de corrente, medida no fim do impulso de potencial, para tentar reconstruir uma curva de resposta amperométrica para a transferência do anião perclorato. Os valores da intensidade de corrente foram representados em função do inverso da raiz quadrada do tempo (que corresponde ao tempo de duração do impulso) para vários valores de amplitude do impulso de potencial constituindo deste modo a figura 8.31. Como se pode observar, a resposta obtida é linear o que indica que o processo de transferência de carga estudado se encontra limitado por difusão. Para o tempo de 5 ms verifica-se um afastamento ao comportamento linear, mostrando um efeito da corrente capacitiva sobre o sinal medido.

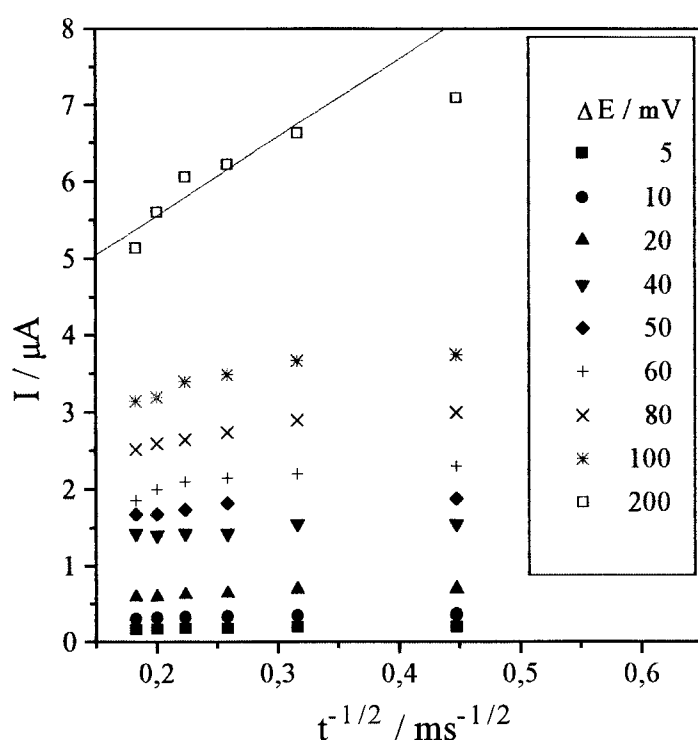


Figura 8.31

Variação da intensidade de corrente de pico como função do tempo de duração do impulso, para diferentes amplitudes do impulso de potencial, na resposta voltamétrica das ITIES.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; LiClO₄ 2,79 mM; THATPB 10 mM; varrimento de 50 a 700 mV, $\Delta E_s = 2$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{\text{repouso}} = 30$ s; $t_{\text{e.imp.}} = 0, 5$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

Como já foi salientado anteriormente, do ponto de vista analítico, para além da sensibilidade do método é importante que a selectividade do processo usado na detecção seja satisfatória, sendo um dos parâmetros usados para avaliação da selectividade a largura do pico a meia altura. O efeito do tempo de duração do impulso em $W_{1/2}$ encontra-se na figura 8.32, utilizando amplitudes de impulsos de 30 mV, todavia os resultados experimentais obtidos para outros valores de ΔE mostram um comportamento idêntico.

Os resultados mostram que, para tempos de impulso curtos (< 20 ms), existe um aumento acentuado da amplitude da onda a meia altura com a diminuição do tempo de duração do impulso. Para tempos de impulso mais longos o valor permanece

sensivelmente constante, oscilando em torno do valor esperado para esse parâmetro. A variação de $W_{1/2}$, para pequenos valores de tempo de impulso, pode ficar a dever-se à detecção de uma eventual irreversibilidade no processo de transferência quando o tempo de impulso é muito pequeno. Esta hipótese pode ser apoiada no facto da irreversibilidade do sistema aumentar o valor da amplitude da onda a meia altura ^{130, p. 196}

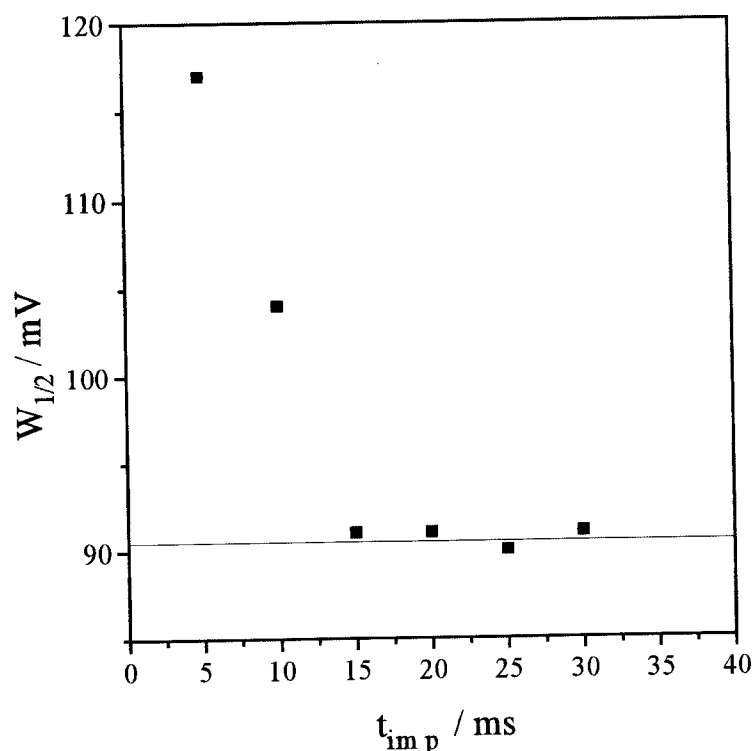


Figura 8.32

Efeito sobre a largura da onda a meia altura do tempo de duração do impulso.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; $LiClO_4$ $6,99 \times 10^{-5}$ M; THATPB 10 mM varrimento de 30 a 650 mV, $\Delta E = 30$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{repouso} = 30$ s; $t_{e.imp.} = 0,6$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

A influência do tempo de duração do impulso na função analítica, para a voltametria diferencial de impulsos, é evidenciada pelos resultados representados nas figuras 8.33 e 8.34. Na figura 8.34 coloca-se em destaque a convergência que existe entre as curvas obtidas para tempos de impulso superiores a 20 ms. Na figura 8.34 representam-se ainda as bandas de confiança dos resultados, para um grau de confiança de 95%.

Nestas figuras devemos salientar três aspectos, a linearidade das curvas de calibração para todos os valores de tempo de impulso, a ordenada na origem negativa, e a justaposição das curvas para tempos de impulso superiores (figura 8.34). Na tabela 8.1 encontram-se representados os valores dos diferentes parâmetros extraídos do ajuste das diferentes curvas usando um método de mínimos quadrados.

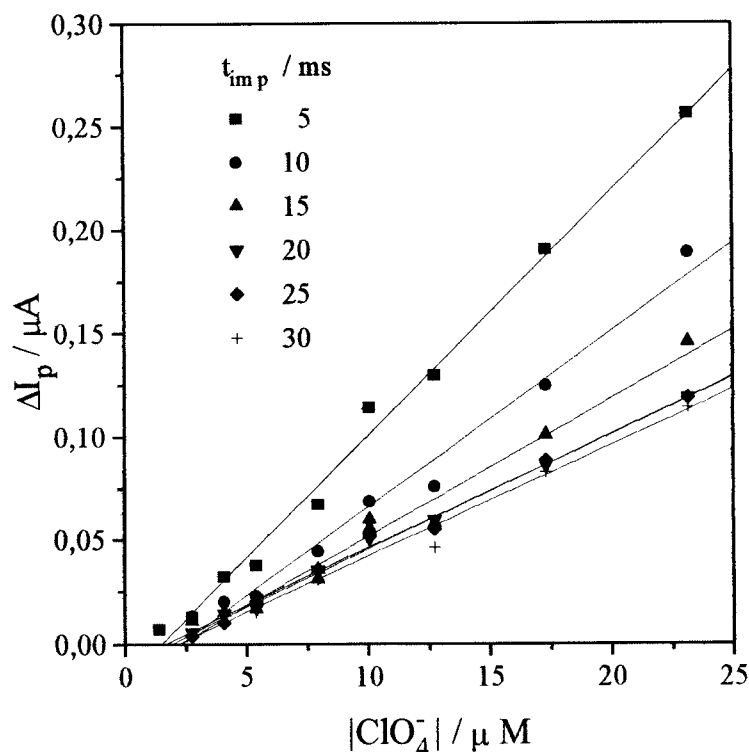


Figura 8.33

Efeito da duração do impulso sobre as rectas de calibração para o processo de transferência do anião perclorato.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; LiClO_4 $6,99 \times 10^{-5}$ M; THATPB 10 mM; varrimento de 30 a 650 mV, $\Delta E = 30$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{\text{repouso}} = 30$ s; $t_{e,imp.} = 0,6$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

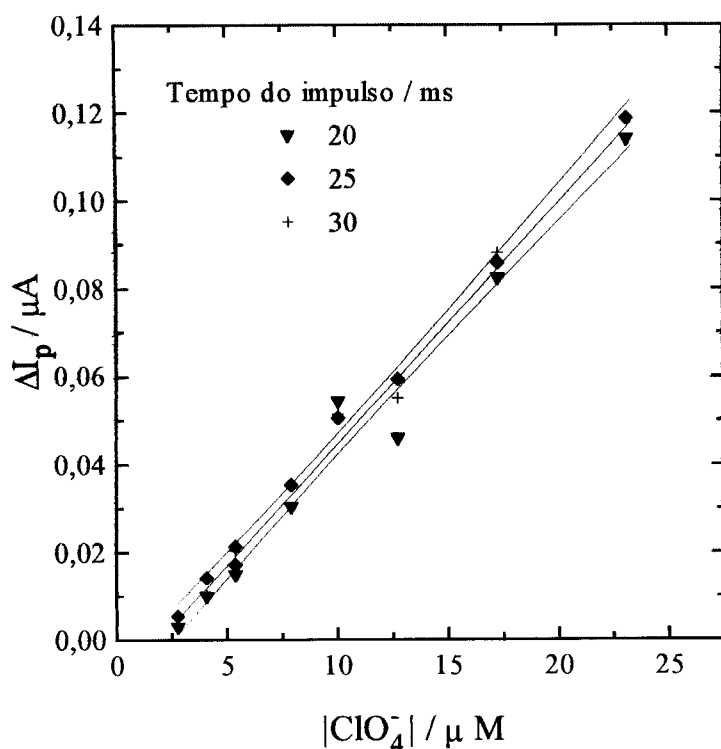


Figura 8.34

Efeito da duração do impulso sobre as rectas de calibração para o processo de transferência do anião perclorato.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; LiClO_4 $6,99 \times 10^{-5}$ M; THATPB 10 mM; varrimento de 30 a 650 mV, $\Delta E = 30$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{\text{repouso}} = 30$ s; $t_{e,imp.} = 0,6$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

A tracejado encontram-se representados os intervalos de confiança, para um grau de confiança de 95%.

Os resultados apresentados mostram que é possível utilizar analiticamente os resultados da voltametria diferencial de impulsos, para baixos tempos de duração de impulsos com um evidente ganho de sensibilidade (aumento de 114% na sensibilidade). Este ganho de sensibilidade poderá não ser relevante se houver perda da selectividade mas, em casos que permitam a sua utilização, pode ser um aspecto a considerar. Os

dados mostram que a linearidade da função é independente do tempo de duração do impulso, nestas condições experimentais.

Tabela 8.1 Parâmetros extraídos do ajuste linear das curvas de calibração, do sistema representado na figura 8.33, Ajuste efectuado pelo método de mínimos quadrados.

$t_{\text{imp.}} / \text{ms}$	o. o. / μA	dec. / $\mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}$	Correlação linear
5	-0,018	0,012	0,997
10	-0,020	0,0086	0,992
15	-0,015	0,0067	0,990
20	-0,009	0,0055	0,998
25	-0,011	0,0056	0,997
30	-0,012	0,0054	0,990

A existência de valores de ordenada na origem negativos reflecte as dificuldades de compensação da corrente da linha de base, o que pode ter como consequência a subavaliação dos valores da intensidade de corrente de pico.

8.1.9 Efeito do tempo entre impulsos

Na figura 8.35 encontra-se ilustrado o efeito da duração do tempo entre impulsos nos voltamogramas diferenciais de impulsos para dois tempos de duração do impulso. Com base nestes resultados é possível concluir que, nestas condições experimentais, não existe qualquer efeito deste parâmetro sobre o resultado final. É de salientar o facto que mesmo para tempos de espera, entre impulsos, cerca de três vezes superiores ao tempo de duração do impulso, não existe qualquer efeito sobre os voltamogramas. É provável que, para tempos de espera entre impulsos inferiores aos aqui estudados, se verifiquem efeitos desse parâmetro sobre a forma dos voltamogramas, contudo, não foi possível efectuar esses estudos por dificuldades na armazenagem dos pontos experimentais. Este resultado mostra que é possível utilizar tempos entre impulsos mais baixos do que os tradicionalmente usados, o que pode

trazer benefícios por permitir uma maior amostragem durante a realização das experiências, permitindo uma melhor resolução dos voltamogramas.

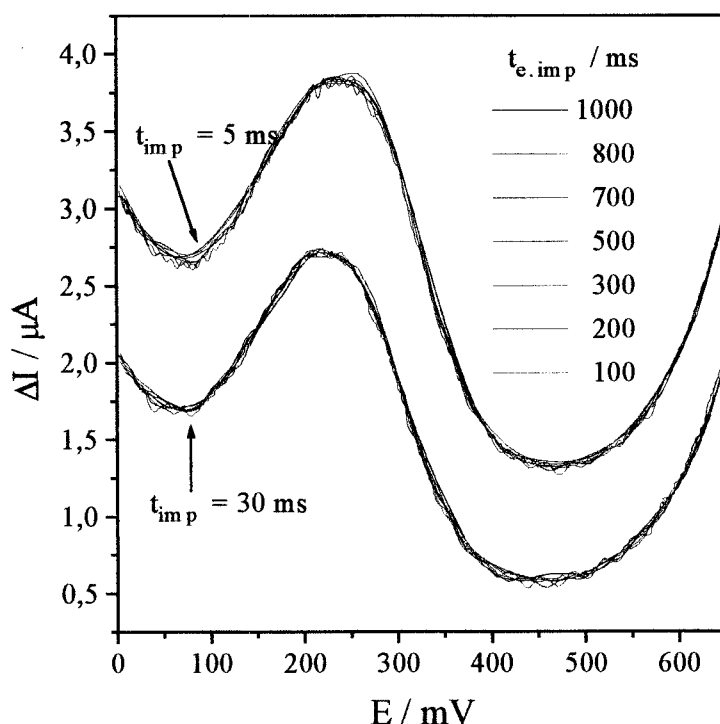


Figura 8.35

Efeito do tempo entre impulsos de potencial, na resposta voltamétrica das ITES.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; LiClO₄ 2,79x10⁻³ M; THATPB 10 mM; varrimento de 0 a 670 mV, ΔE = 50 mV; ΔE_s = 2 mV; t_{imp} 30 ms; v = 10 mV/s; t_{repouso} = 30 s; t_{e.imp.} = 1 s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

Este factor pode ser importante caso seja necessário efectuar um amaciamento dos resultados após a aquisição dos dados, no caso de sistemas com uma razão sinal ruído baixa. Nestes casos quanto maior for o número de pontos experimentais menor serão os erros introduzidos no processo de amaciamento.

8.1.10 Efeito da amplitude dos saltos de potencial

Como se referiu anteriormente, a utilização de sistemas computadorizados para a realização de técnicas voltamétricas tem como consequência o uso de funções em escada para a realizar os varrimentos de potencial. Estudos efectuados mostram que só para saltos de potencial em que $z\Delta E \leq 0,26$ mV se verifica a coincidência entre o comportamento electroquímico dos dois métodos^{303, 304}. Com base nesta informação, torna-se necessário verificar o efeito introduzido na resposta electroquímica pelos saltos de potencial na voltametria diferencial de impulsos.

A figura 8.36 mostra o efeito da variação da amplitude do salto de potencial na resposta voltamétrica dos sistemas líquido-líquido. Apesar de se verificar uma variação da intensidade de corrente de pico com a amplitude do salto de potencial, essa variação não é muito elevada, como se pode observar por análise dos resultados da tabela 8.2. Para a amplitude do salto de potencial mais elevada (5 mV), verifica-se um maior afastamento, em relação aos outros três valores, que poderá ter sido causado por um qualquer erro introduzido durante o processo de medição. Outra hipótese é a de que, para estes valores de salto de potencial, o efeito sobre o voltamograma diferencial de impulsos deixa de ser negligenciável.

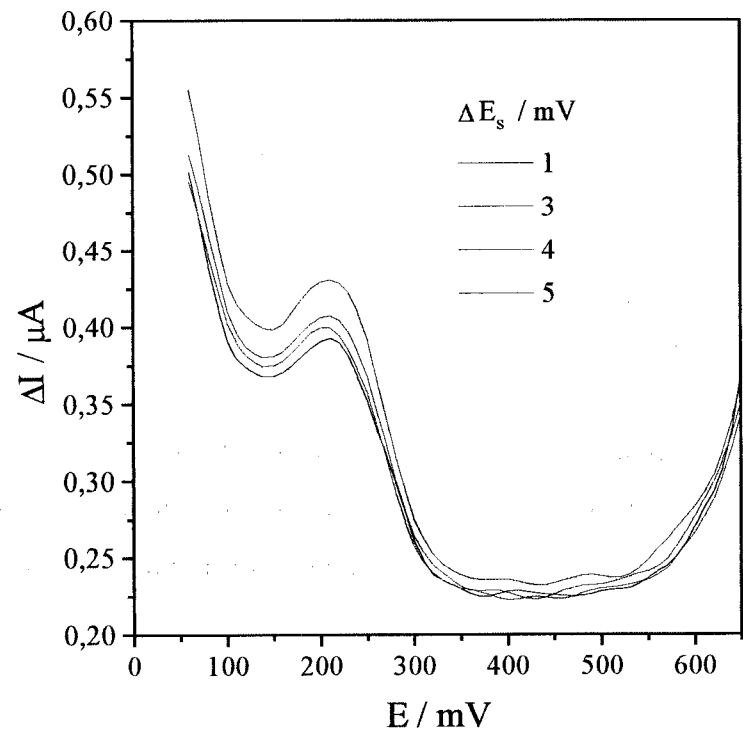


Figura 8.36
Efeito da amplitude dos saltos de potencial na resposta voltamétrica das ITIES.
Condições experimentais: LiCl 10 mM; LiClO₄ 2,0x10⁻⁴ M; BTPPATPB 10 mM; varrimento de 50 a 700 mV, ΔE = 30 mV; t_{imp} 50 ms; v = 10 mV/s; t_{repouso} = 30 s; t_{e.imp.} = 1 s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

Tabela 8.2 Variação da intensidade de corrente de pico com a amplitude dos saltos de potencial. Parâmetros extraídos da figura 8.36.

ΔE _s / mV	1	3	4	5
ΔI _p / μA	0,080	0,079	0,080	0,094

Na figura 8.36 pode ainda observar-se a existência de um efeito da amplitude do salto de potencial sobre a intensidade de corrente residual, o que resulta numa translação, paralela ao eixo das abcissas, da curva de intensidade de corrente - potencial.

Do conjunto de resultados pode concluir-se que, apesar de não existir um efeito significativo dos saltos de potencial sobre ΔI , é conveniente manter o seu valor o mais baixo possível para evitar o aumento da corrente residual. Todavia, o seu valor mínimo está condicionado pela resolução da interface D/A utilizada. Para saltos de potencial inferiores a 1 mV pode surgir outro impedimento relacionado com a memória disponível pois o número de pontos a adquirir pode deixar de estar limitado pelo tempo de impulso para passar a estar limitado pela amplitude de impulsos. Esta mudança verificar-se-á quando:

$$\frac{\Delta E_s}{v} < t_{\text{imp.}} \quad 8.10$$

8.2 Função de calibração

Na figura 8.37 encontram-se representadas as curvas de calibração para três espécies iónicas, os aniões perclorato e picrato e o catião acetilcolínio. Estas curvas de calibração foram obtidas em conjuntos de experiências distintos.

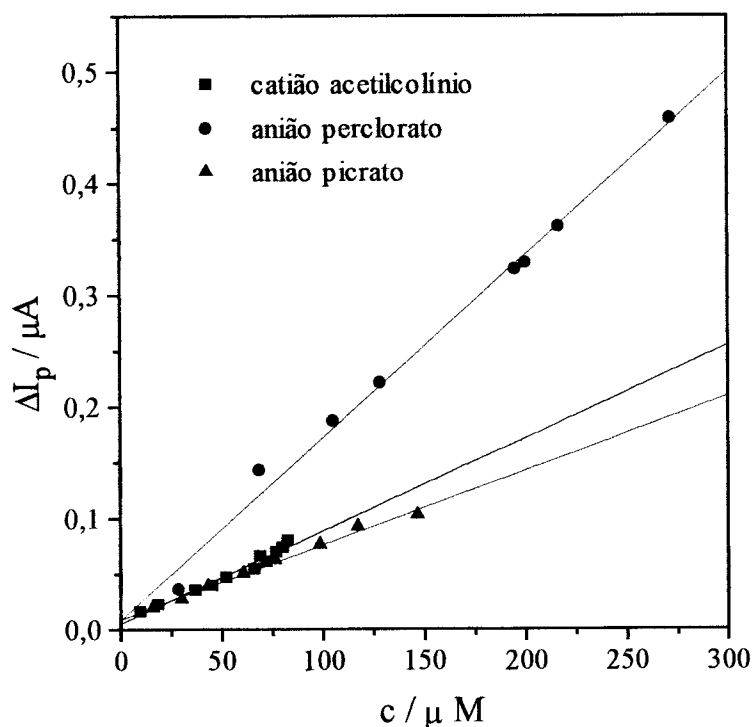


Figura 8.37

Curvas de calibração obtidas para diferentes espécies iónicas.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; $\Delta E = 30$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV; $v = 10$ mV/s; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; $t_{\text{e.imp.}} = 500$ ms; $t_{\text{imp.}} = 30$ ms; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo A).

Na tabela 8.3 podem encontrar-se os parâmetros mais importantes para a definição das curvas de calibração das diferentes espécies analisadas. Para estas espécies, no intervalo de concentração estudado, é possível observar a existência de uma

relação linear entre a intensidade de corrente de pico e a concentração. As diferenças existentes no declive destas funções podem ser facilmente explicadas pelas diferenças entre os valores dos coeficientes de difusão das espécies. Os valores encontrados obedecem, dentro do erro experimental, à relação existente entre a intensidade de corrente de pico e a concentração, expressa na equação 8.2

Tabela 8.3 Valores dos parâmetros extraídos do ajuste linear, pelo método de mínimos quadrados, das curvas de calibração para os sistemas representados na figura 8.37.

espécie iónica	declive / mAM^{-1}	ord. na origem / nA	coef. corr.	$D_w \times 10^6 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
ânion perclorato	$1,64 \pm 0,06$	8 ± 10	0,998	$17,9^{74}$
catião acetilcolínio	$0,83 \pm 0,05$	6 ± 3	0,986	$5,2^{147}$
ânion picrato	$0,67 \pm 0,03$	9 ± 2	0,996	$2,3^{305}$

Os valores da ordenada na origem, apesar de serem positivos, encontram-se próximo de zero. A diferença poderá ser explicada pela ocorrência de erros aleatórios, e também, certamente, por uma deficiente correcção da linha de base.

Quando se comparam as respostas das diferentes interfaces usadas (macrointerface, único microorifício, conjuntos de microinterfaces com e sem a fase orgânica gelificada), obtêm-se as curvas de calibração da figura 8.38. Nesta figura representa-se a banda de confiança de 95%, para os resultados obtidos com os conjuntos de microorifícios (declive = $0,072 \pm 0,002 \text{ AM}^{-1} \text{cm}^{-2}$, ordenada na origem = $0,2 \pm 0,1 \mu\text{Acm}^{-2}$, coeficiente de correlação = 0,991). Destes resultados, o aspecto mais importante a realçar, é o comportamento dos conjuntos de microorifícios que não se distingue do que se obtém para um único microorifício, quando normalizado para o efeito da área. A diferença existente entre o comportamento dos sistemas com microinterfaces e aqueles com macrointerface pode resultar da conjugação de três efeitos:

- a área interfacial da macrointerface pode estar sobreavaliada devido a uma possível variação da forma da interface durante as várias adições;
- a área da interface formada quando se usam os microfuros pode estar subavaliada;

- pode haver um ligeiro aumento da sensibilidade do procedimento analítico, no caso das macrointerfaces, devido a uma melhor razão sinal/ruído.

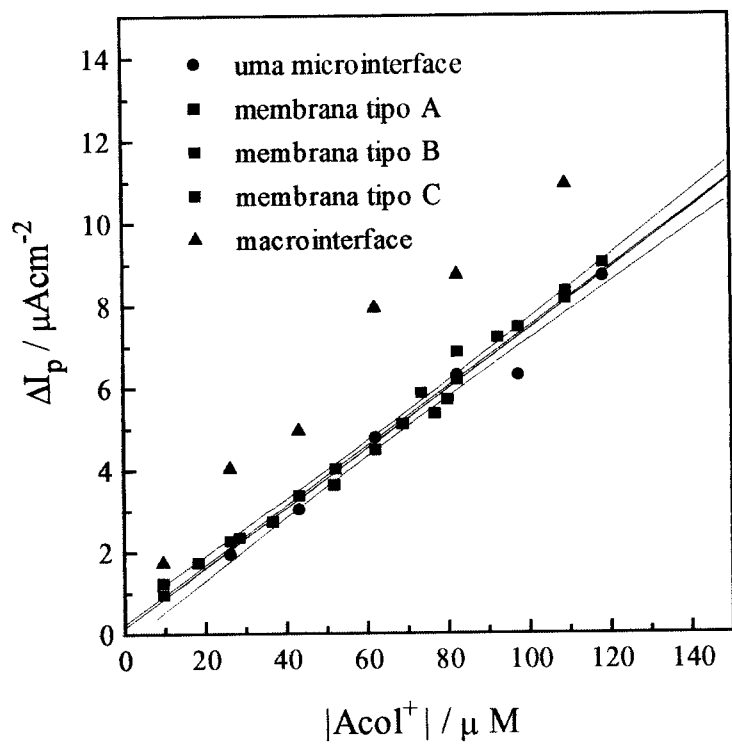


Figura 8.38

Curvas de calibração, para a transferência do catião acetilcolínio, obtidas para diferentes arranjos geométricos da interface.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; $\Delta E = 30\text{ mV}$; $\Delta E_s = 2\text{ mV}$; $v = 10\text{ mV/s}$; $t_{\text{repouso}} = 60\text{ s}$; $t_{\text{e.imp.}} = 500\text{ ms}$; $t_{\text{imp.}} = 30\text{ ms}$.

Utilizando o critério, previamente estabelecido para o cálculo do limite de detecção, obtiveram-se os valores recolhidos na tabela 8.4.

Tabela 8.4 Limites de detecção para a determinação de diferentes espécies por voltametria diferencial de impulsos.

espécies iónicas	$c_{L(k=3)} / \mu\text{M}$	Observações
catião acetilcolínio	18	conjuntos de microinterfaces
	26	uma microinterface com diâmetro de 10 μm
	0,4	macrointerface
anião perclorato	13	conjuntos de microinterfaces
anião picrato	18	conjuntos de microinterfaces

Os limites de detecção calculados reflectem a influência da variância da linha de base. Esse valor é devido, em grande parte, aos erros introduzidos nos resultados experimentais pelo ruído eléctrico do sistema de medição. É de salientar o facto do valor do limite de detecção encontrado para as macrointerfaces ser significativamente inferior

ao dos outros sistemas. Este resultado deve-se, essencialmente, a um menor efeito dos erros aleatórios devido a uma melhor razão sinal /ruído.

O aumento do limite de detecção quando a medição é efectuada com um único microorifício deve-se à maior dificuldade da redução do ruído neste sistemas, devido ao grande factor de amplificação introduzido (saliente-se que as intensidades de corrente medidas são da ordem de grandeza dos nanoampères).

O menor limite de detecção encontrado para o anião perclorato, relativamente aos outros dois iões, deve-se apenas ao facto da sensibilidade ser maior para a determinação do ião perclorato.

Apesar da sensibilidade da voltametria diferencial de impulsos ser maior para o catião acetilcolínio do que para o anião picrato, o limite de detecção é igual. Este valor não é estranho uma vez que a diferença de sensibilidade, relativamente aos dois iões, é muito pequena (figura 8.37), para concentrações baixas não se verificam grandes diferenças entre as duas curvas de calibração, logo não será de esperar que existam grandes diferenças entre os dois limites de detecção.

8.3 Conclusões

Os resultados apresentados mostram que a voltametria diferencial de impulsos pode ser usada, com sucesso, na determinação de espécies iónicas cuja transferência iónica através de uma interface líquido-líquido possa ser observada dentro do intervalo de polarização.

Os resultados mostram ainda a importância de se efectuar uma boa correcção para a linha de base, de modo a facilitar o processo de medição dos valores da intensidade de corrente de pico e para se obter o máximo de sensibilidade possível.

Os valores dos diferentes parâmetros são idênticos aos utilizados em estudos efectuados com eléctrodos sólidos, excepto no que diz respeito ao tempo de duração do impulso que, no caso da utilização de conjuntos de microorifícios pode ser reduzido a cerca de 20 ms, que poderá ser um pouco maior (30 ms) para concentrações mais elevadas, da espécie que sofre transferência iónica.

No que se refere aos valores da amplitude do impulso, o valor a usar deverá ser inferior a 80 mV. Os resultados mostram que, no caso de soluções muito diluídas, a

utilização de valores de ΔE superiores poderá ter um efeito contraproducente, provavelmente devido a uma sobreposição dos efeitos capacitivos relativamente ao aumento da corrente faradaica.

Apesar dos valores dos limites de detecção não serem muito atraentes eles são, contudo, bastante promissores. A modificação, radical, dos sistemas de aquisição de dados, utilizando sistemas que introduzam menos ruído eléctrico nas medições poderá certamente melhorar substancialmente estes valores. Note-se que, apesar dos limites de identificação obtidos, os resultados mostram que é possível distinguir a presença de iões com concentrações da ordem do micromolar (figura 8.8).

Um processo que poderia ser usado para diminuir os erros nas determinações, e deste modo melhorar os limites de detecção, consiste no aumento do número de varrimentos, para através do cálculo da média dos resultados se conseguir uma diminuição dos erros aleatórios. Todavia, este método não é o mais adequado por levar a um aumento considerável do tempo de análise, o que torna menos atraente o uso da técnica.

9

Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada foi inicialmente introduzida pelos trabalhos de Barker^{306, 307} durante a década de 50. Nesta técnica uma onda quadrada de potencial é sobreposta a uma rampa ou a uma escada de potencial. Na figura 9.1 representa-se a forma típica de um varrimento de onda quadrada.

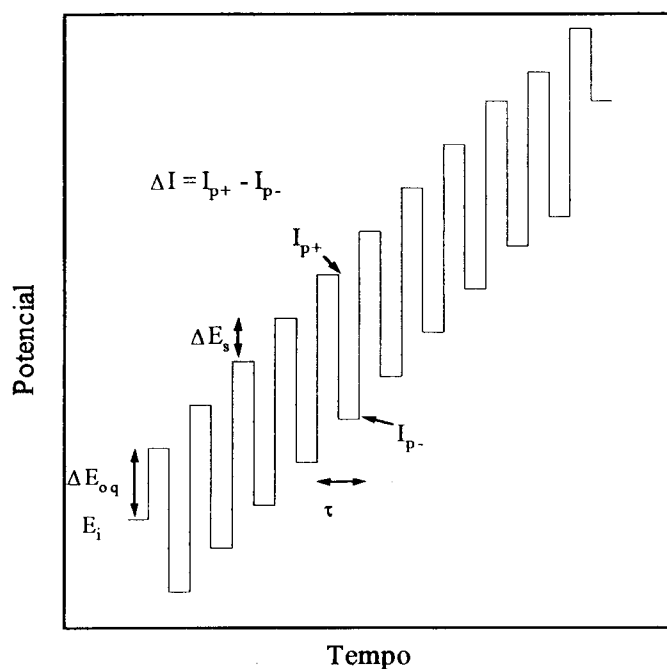


Figura 9.1

Representação esquemática da forma da função utilizada nas experiências de voltametria de onda quadrada.

Nesta figura encontram-se representados os parâmetros mais importantes da voltametria de onda quadrada como a amplitude da onda quadrada, ΔE_{oq} , a amplitude dos saltos de potencial, ΔE_s , o período da onda quadrada, τ , que é igual ao inverso da frequência da onda quadrada, f . Na figura é ainda indicado o modo de medição da intensidade de corrente, que é efectuada no fim dos impulsos de potencial. A intensidade de corrente da onda quadrada é calculada como a diferença entre a intensidade de corrente medida no impulso efectuado no sentido do varrimento e a medida no impulso em sentido inverso. As vantagens desta técnica, relativamente às outras técnicas voltamétricas, são:

- maior rapidez de execução;
- maior sensibilidade;
- menores limites de detecção.

às quais se junta o sinal analítico em forma de pico, que é característico das técnicas diferenciais.

A rapidez de execução desta técnica permite, por exemplo, a realização de um varrimento completo durante o tempo de vida de uma gota de mercúrio³⁰². Um outro exemplo da rapidez desta técnica é o dado por J. Osteryoung³⁰² que mostra que um ensaio efectuado usando a voltametria de onda quadrada é 25 vezes mais rápido do que o mesmo ensaio usando a voltametria diferencial de impulsos. A maior rapidez de execução oferece ainda uma outra vantagem, a de permitir a redução da razão sinal / ruído por tornar possível, em tempo útil, um maior número de repetições dos ensaios.

Nos sistemas líquido-líquido, considerando uma “janela” de potencial de 600 mV, uma frequência de 120 Hz e uma amplitude do salto de potencial de 10 mV, o tempo de duração de cada ensaio é de apenas 0,5 s.

A maior sensibilidade deste método advém do facto de, como se mencionou anteriormente, esta técnica permitir um aumento da razão sinal / ruído. Outra vantagem provém do facto da intensidade de corrente medida corresponder à diferença de intensidades de corrente obtidas para saltos de potenciais simétricos relativamente ao potencial da rampa.

Desde o seu aparecimento a voltametria de onda quadrada (ou polarografia de onda quadrada, na sua forma inicial) sofreu algumas modificações. Inicialmente^{306, 307} a técnica consistia na sobreposição de uma onda quadrada de pequena amplitude a uma rampa de potencial lenta (cerca de 0,3 a 2 mV/s segundo Krause *et al.*³⁰⁸) sendo a frequência da onda quadrada de 225 Hz. Um pouco mais tarde Saito *et al.*³⁰⁹ usa uma maior velocidade de varrimento, mas os resultados obtidos são semelhantes aos da polarografia convencional devido ao aumento do efeito da corrente capacitiva, resultante da rápida variação da diferença de potencial. Krause *et al.*³⁰⁸ sobrepõem uma rampa de potencial em escada à onda quadrada, conseguindo deste modo trabalhar a velocidades de varrimento dos 5 aos 100 mV/s, a frequência da onda quadrada usada é de 200 Hz e este trabalho tem a particularidade de efectuar o primeiro salto de potencial no sentido de potenciais mais negativos (ou menos positivos).

Mais tarde o grupo de J. Osteryoung³⁰¹ introduziu uma alteração, na forma da onda quadrada desenhada por Krause, invertendo o sentido do primeiro salto de potencial, que neste caso passa a ser positivo. Para além desta alteração a onda quadrada passa a ter uma amplitude mais elevada, usando-se normalmente uma amplitude de impulso de $\frac{50}{z}$ mV, em que z corresponde ao número de electrões trocados na reacção de eléctrodo (ou a carga do ião que é transferido através da interface). Alguns aparelhos comerciais (Metrohm e Sycopel) apresentam uma variante da voltametria de onda quadrada, que consiste em fazer vários impulsos de onda quadrada por cada patamar da “rampa” de potencial em escada. Deste modo é possível aumentar a razão sinal / ruído, por se trabalhar com a média do sinal, para cada valor de potencial.

9.1 Teoria da voltametria de onda quadrada

As expressões matemáticas que relacionam a diferença de intensidades de corrente entre o impulso positivo e o impulso negativo foram deduzidas para diferentes condições experimentais^{300, 310-315}. No caso de processos de transferência reversíveis, admitindo que os coeficientes de difusão, da espécie que se transfere, na fase orgânica e

na fase aquosa são iguais e que inicialmente só existe a espécie na fase aquosa, ΔI , pode ser expressa da seguinte forma ^{310, 311}:

$$\Delta I = zFc * H(A, m, \tau)G(\zeta) \quad 9.1$$

para além dos símbolos habituais, $H(A, m, \tau)$ representa uma “função geométrica” que depende do tipo de eléctrodo usado, mas é independente do potencial. Por sua vez, $G(\zeta)$ é uma função do potencial, mas independente da geometria do eléctrodo ³¹⁰. A função geométrica pode ser calculada através da seguinte expressão ^{310, 311}:

$$H(A, m, \tau) = A \left\{ 2 \left[\sum_{j=1}^{2m} (-1)^{j-1} f\left(\frac{j}{2}\tau\right) \right] + f\left(\left(m + \frac{1}{2}\right)\tau\right) \right\} \quad 9.2$$

em que, para as diferentes geometrias do eléctrodo, o valor da função $f(t)$ pode ser calculada do seguinte modo ³¹⁰:

eléctrodo plano e de grandes dimensões:

$$f(t) = \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} \quad 9.3$$

eléctrodo esférico:

$$f(t) = \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} + \frac{D}{r} \quad 9.4$$

eléctrodo cilíndrico:

$$f(t) = \frac{D}{r} \left\{ (\pi\theta)^{-1/2} + 0,422 + 0,0675\log(\theta) + 0,0058\operatorname{sgn}[\log(\theta) - 1,47](\log(\theta) - 1,47)^2 \right\}$$

$$\text{para } 0 < \theta \leq 10^6 \quad 9.5$$

disco de pequenas dimensões:

$$f(t) = \frac{D}{r} \left\{ (\pi\theta)^{-1/2} + 1 + \left(\frac{4}{\pi}\right) \exp\left(-\frac{0,3911}{\sqrt{\pi}}\right) \right\} \quad 9.6$$

onde θ representa um tempo adimensional (definido como $\frac{Dt}{r^2}$), $\operatorname{sgn} []$, designa o sinal do argumento e m é um inteiro, normalmente inferior a 10 ³¹⁰ e que está relacionado

com o número de ciclos da onda quadrada a partir do qual os erros das simplificações efectuadas são negligenciáveis. As “funções geométricas” só têm expressão rigorosa nos dois primeiros casos, sendo as outras duas aproximações³¹⁰. Outro aspecto importante é que, à medida que θ se torna menor, os resultados das diferentes geometrias aproximam-se da dos eléctrodos planos de grandes dimensões (essas condições observam-se para tempos muito curtos -frequências de onda quadrada muito elevadas-, aumento do raio ou diminuição do valor do coeficiente de difusão). Também importante, é a independência da forma da curva $I(E)$ relativamente à geometria do eléctrodo, uma vez que não existe qualquer interdependência entre as duas funções.

Como já foi referido, só existem expressões exactas para a intensidade de corrente da onda quadrada nos casos dos eléctrodos planares e esféricos. No caso de um eléctrodo plano de grandes dimensões³¹¹:

$$H(A, \infty, \tau) = 0,9653A \left(\frac{D}{\tau} \right)^{1/2} \quad 9.7$$

para o eléctrodo esférico:

$$H(A, \infty, \tau) = A \left\{ 0,9653 \left(\frac{D}{\tau} \right)^{1/2} + \frac{2D}{r} \right\} \quad 9.8$$

A função dependente do potencial tem a seguinte forma:

$$G(\zeta) = \frac{\sinh(\zeta_{oq})}{\cosh(\zeta) + \cosh(\zeta_{oq})} \quad 9.9$$

em que:

$$\zeta_{oq} = \frac{zF\Delta E_{oq}}{RT} \text{ e } \zeta = \frac{zF}{RT} (E_i + k\Delta E_s - E^0)$$

onde k é igual ao inteiro de $\frac{j}{2}$ da equação 9.2, E_i é o potencial inicial.

Com base nestas expressões, é possível calcular a intensidade de corrente de pico. Este valor corresponde ao máximo da expressão 9.1, que se obtém quando $E = E^0$, ou seja quando $\zeta = 0$. De acordo com Aoki *et al.*³¹⁰, a expressão geral para a intensidade de corrente de pico pode ser calculada por:

$$\Delta I_p = zFc * H(A, m, \tau) \tanh\left(\frac{\zeta_{oq}}{2}\right) \quad 9.10$$

No caso particular de um eléctrodo plano de grandes dimensões,

$$\Delta I_p = 0,9653zFAC * \left(\frac{D}{\tau}\right)^{1/2} \tanh\left(\frac{\zeta_{oq}}{2}\right) \quad 9.11$$

e:

$$\Delta I_p = 0,9653zFAC * \tanh\left(\frac{\zeta_{oq}}{2}\right) \left\{ \left(\frac{D}{\tau}\right)^{1/2} + \frac{2,071D}{r} \right\} \quad 9.12$$

para um eléctrodo esférico.

A intensidade de corrente de pico para os microeléctrodos foi estimada num trabalho recente como ³¹³:

$$\Delta I_p = zFAC * \left\{ 0,465 \left(\frac{D}{\tau}\right)^{1/2} + 0,996 \frac{D}{r} \right\} \tanh\left(\frac{\zeta_{oq}}{2}\right) \quad 9.13$$

Os aspectos mais importantes, do que anteriormente foi exposto, são os seguintes:

- a intensidade de corrente de pico só depende da frequência da onda quadrada, f , ($f = \tau^{-1}$), e da amplitude dos impulsos;
- no caso dos eléctrodos onde se espera um efeito da difusão não-linear, a intensidade de corrente de pico é diferente de zero ^{312, 313} quando se extrapola para zero a função $\Delta I_p = f(f)$.

9.1.1 O comportamento dos microeléctrodos na voltametria de onda quadrada

A expressão 9.13 permite-nos estimar qual deverá ser o incremento em sensibilidade conseguido com a utilização dos microeléctrodos. Segundo essa equação a diferença, entre a intensidade de corrente de pico num microeléctrodo e num eléctrodo

de dimensões macroscópicas, reside no efeito da frequência da onda quadrada, da dimensão do eléctrodo e do coeficiente de difusão, que têm contribuições distintas, quando se passa de um sistema limitado pela difusão linear a um sistema em que a contribuição da difusão não-linear não pode ser negligenciável. Na figura 9.2 mostra-se o efeito dos dois primeiros parâmetros na intensidade de corrente de pico de um voltamograma de onda quadrada. Como se pode observar, o efeito da frequência é muito acentuado. Considerando o raio do microeléctrodo igual a $10\text{ }\mu\text{m}$, e para um valor de frequência da onda quadrada igual a 1 Hz , o incremento no valor de ΔI_p é de 478% , enquanto que para uma frequência de 100 Hz o incremento é de 47% e a 1000 Hz o aumento é de apenas 15% . Estes valores são menores quando se aumenta o raio do eléctrodo, podendo no entanto conseguir-se maiores amplificações diminuindo a dimensão do eléctrodo.

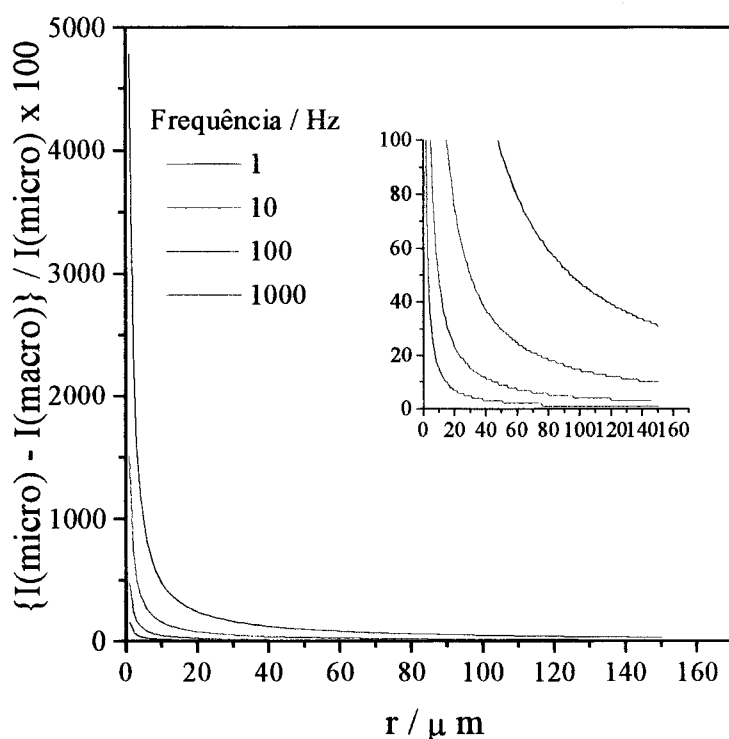


Figura 9.2

Efeito do raio do microeléctrodo e da frequência da onda quadrada sobre a sensibilidade da voltametria de onda quadrada. Parâmetros usados: $T = 298\text{ K}$; $z = 1$; $c = 1\text{ mM}$; $\Delta E_{\text{oq}} = 50\text{ mV}$; $D = 5 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Quando se pretende avaliar o eventual efeito do coeficiente de difusão sobre a sensibilidade da VOQ (ou seja a diferença de sensibilidade que se pode encontrar quando se modifica a espécie responsável pela transferência iónica), D pode ser considerado como factor multiplicativo da frequência (se baixarmos 10 vezes o valor do coeficiente de difusão isso corresponde, sensivelmente, a multiplicar por 10 o valor da frequência).

Destes resultados pode concluir-se que para tirar o maior partido das características dos microeléctrodos, usando a VOQ,   necessário trabalhar com frequências baixas. Todavia, essa vantagem é aparente, ao trabalhar a frequências baixas há uma perda de sensibilidade que   idêntica ao incremento que se obt m por se usarem microeléctrodos.

Outra particularidade, da utilização de microeléctrodos na voltametria de onda quadrada, pode ser encontrada na equação 9.13. Ao contrário do que se obt m para macrointerfaces, a relação entre a intensidade de corrente e a frequência da onda quadrada tem um valor diferente de zero. Na figura 9.3 encontra-se representado o efeito do valor do coeficiente de difusão, raio do eléctrodo e amplitude da onda quadrada, na ordenada, na origem, da equação 9.13. Desta representação pode concluir-se que, para valores de amplitude de onda quadrada elevados, superiores a 75 mV, não se observa qualquer efeito sobre o valor da ordenada na origem, não resultando qualquer ganho adicional pela utilização de microeléctrodos.

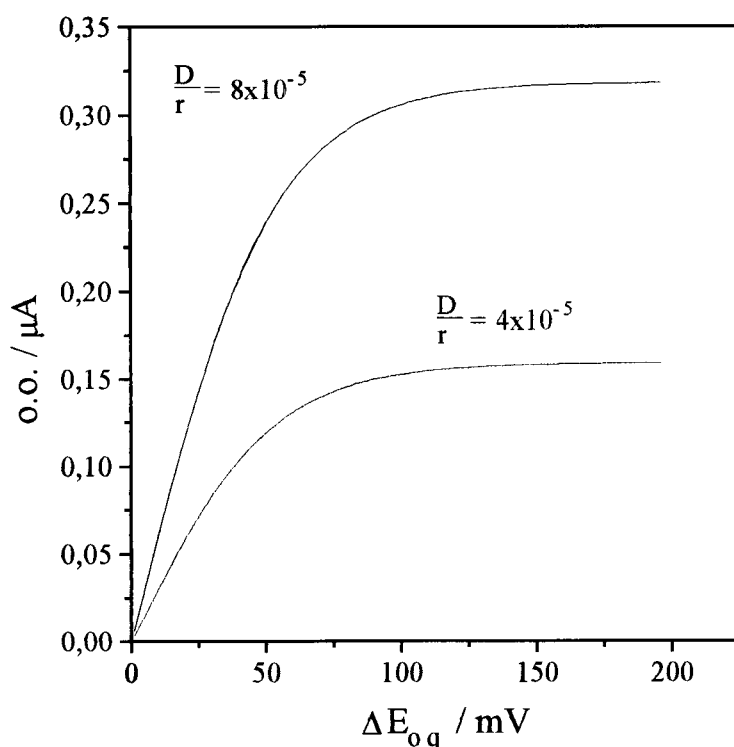


Figura 9.3

Efeito da amplitude da onda quadrada sobre a ordenada na origem da expressão 9.13, para diferentes valores da razão D/r . Parâmetros utilizados: $D = 6,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $z = 1$; $c = 85,1 \text{ } \mu\text{M}$; $T = 298 \text{ K}$.

O efeito da difusão não-linear faz-se sentir mais fortemente quanto maior for a razão $\frac{D}{r}$, ou seja, será tanto maior quanto maior for o coeficiente de difusão da espécie em estudo ou quanto menor for o raio do microeléctrodo utilizado.

9.1.2 Largura do pico a meia altura

A largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$) pode ser estimada, para um processo de transferência reversível e limitado por difusão, através da seguinte expressão ³¹⁰:

$$W_{1/2} = \frac{RT}{zF} \left(3,53 + \frac{3,46\zeta_{oq}^2}{\zeta_{oq} + 8,1} \right) \quad 9.14$$

ou seja, a largura do pico a meia altura depende unicamente da amplitude de potencial da onda quadrada e da carga dos iões que se transferem (ou do número de electrões trocados na reacção de eléctrodo).

Para além de se poder usar como diagnóstico da reversibilidade dos sistemas electroquímicos, o valor de $W_{1/2}$ é também importante para o estudo analítico dos processos de transferência iónica porque está associado à resolução da técnica.

Na figura 9.4 encontra-se representada a variação da largura do pico a meia altura para diferentes cargas da espécie que se transfere. Um aspecto a salientar desde logo é o facto das curvas para as diferentes cargas se cruzarem (a 70 mV, no caso das curvas $z = 1$ e $z = 3$ e 81 mV no caso das curvas para iões de carga 1 e 2). Recorde-se que no caso da voltametria diferencial de impulsos as curvas convergem mas não se cruzam.

As equações 9.11 a 9.13 mostram que, na voltametria de onda quadrada, a sensibilidade da técnica aumenta com o aumento da amplitude da onda quadrada. Esta observação, todavia, não pode ser levada até valores extremos de amplitudes da onda quadrada porque, como se mostra na figura 9.4, o aumento de sensibilidade referido é acompanhado com a perda de resolução. Pelas razões anteriormente expostas, é importante otimizar este parâmetro. A escolha do valor óptimo para ΔE_{oq} pode ser efectuada analisando a representação gráfica da razão entre a intensidade de corrente de pico e a largura do pico a meia altura em função da amplitude da onda quadrada, este gráfico encontra-se na figura 9.5. Para facilitar a representação utiliza-se uma intensidade de corrente de pico adimensional com uma expressão semelhante aquela que foi definida para a voltametria diferencial de impulsos (equação 8.4), mas que no caso da voltametria de onda quadrada toma a seguinte forma ³¹²:

$$\Psi_p = \frac{\Delta I_p}{zFAc\sqrt{\frac{D}{\pi f}}}$$

9.15

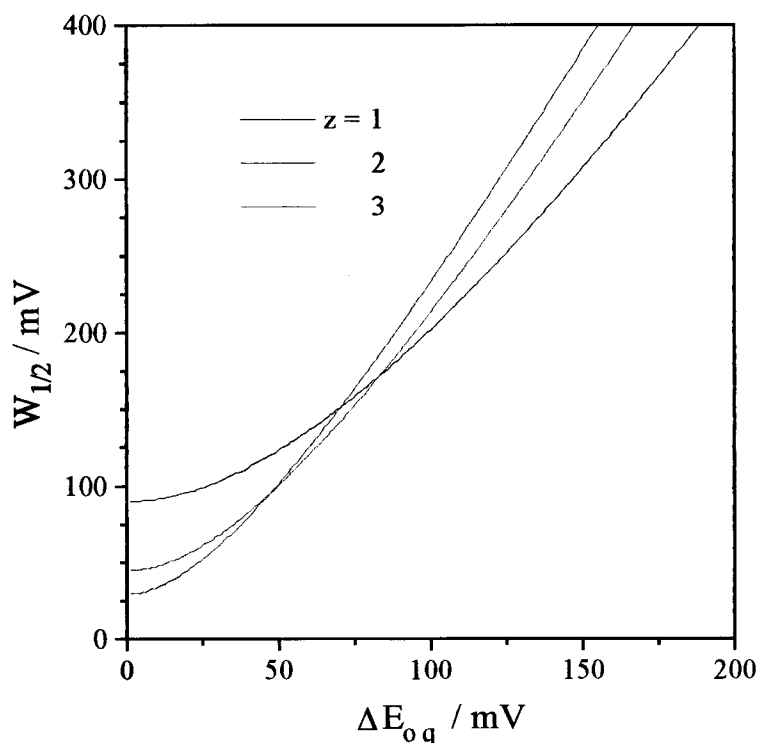


Figura 9.4

Efeito da amplitude dos impulsos de potencial da onda quadrada sobre a largura do pico a meia altura. Valores calculados utilizando a equação 9.14. Parâmetros utilizados: $T = 298 \text{ K}$.

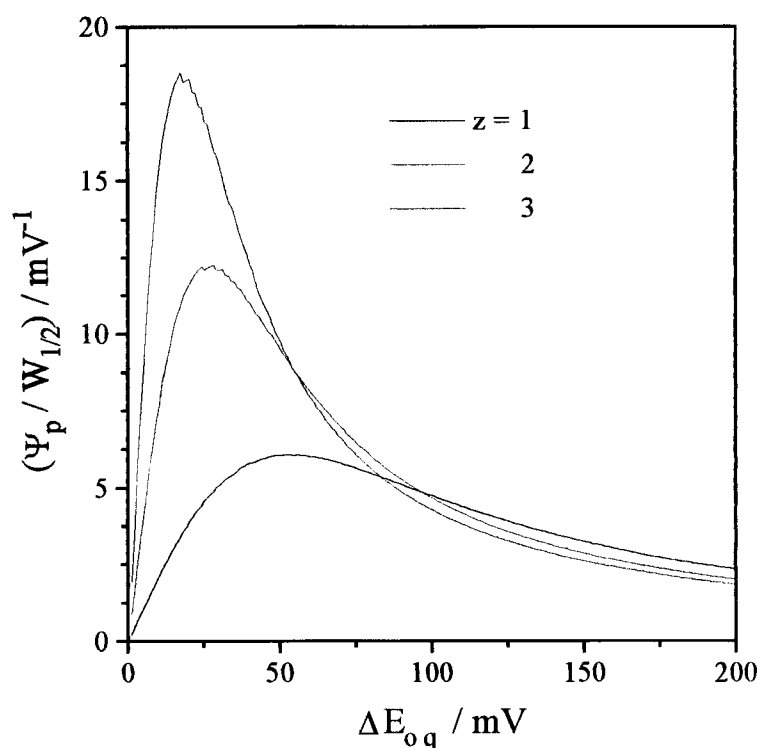


Figura 9.5

Efeito da amplitude dos impulsos de potencial da onda quadrada sobre o quociente entre a intensidade de corrente de pico adimensional e a largura do pico a meia altura. Cálculos efectuados utilizando as equações 9.11, 9.14 e 9.15. Parâmetros utilizados: $T = 298 \text{ K}$.

Nesta figura pode-se observar que as funções de otimização têm um máximo bem definido, para qualquer das cargas consideradas, e que o valor de ΔE_{oq} ótimo se torna menor quanto maior é a carga do ião (tabela 9.1), comportamento idêntico ao

observado na representação equivalente da voltametria diferencial de impulsos. Se considerarmos o facto de que, na onda quadrada, o valor do impulso ser na realidade o dobro de ΔE_{oq} * os valores obtidos são idênticos aos da voltametria diferencial de impulsos.

Tabela 9.1 Valores optimizados da amplitude do impulso da onda quadrada, para diferentes cargas das espécies que se transferem.

carga	ΔE_{oq} óptimo / mV	ΔE óptimo (VDI) / mV
1	53	104
2	27	52
3	17	34

As funções representadas na figura 9.5 são válidas para descrever o comportamento de macro e microelectrodos. Dependendo da forma como se define a intensidade de corrente adimensional (com inclusão ou não das constantes), as curvas podem ter valores relativos maiores ou menores, mas os máximos encontram-se situados nos mesmos valores de ΔE_{oq} .

Como conclusões destes resultados ^{310, 312} é possível afirmar que, na voltametria de onda quadrada, as relações existentes entre ΔE_s e ΔE_{oq} e os parâmetros da onda quadrada como o potencial de pico (E_p), largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$) e a densidade de corrente adimensional (Ψ) são independentes da geometria dos electrodos e das suas dimensões, sendo os erros cometidos por estas aproximações da ordem de grandeza dos erros experimentais cometidos.

9.1.3 A voltametria de onda quadrada como técnica de diagnóstico da reversibilidade do processo de transferência iónico

A voltametria de onda quadrada também se mostra de grande utilidade para a determinação do potencial normal de uma reacção pois, como já foi mencionado, o

* Só no impulso inicial o valor efectivo da amplitude de impulso corresponde a ΔE_{oq} .

máximo do pico ocorre a um potencial igual a E^0 , sendo esta relação independente da geometria e dimensões dos eléctrodos^{310, 312}.

Um outro teste usado, para verificar a idealidade da resposta voltamétrica, consiste numa representação gráfica, idêntica à semi-logaritmica da polarografia. Segundo o trabalho de Aoki *et al.*³¹¹ a relação entre o potencial e a intensidade de corrente, na voltametria de onda quadrada e para sistemas reversíveis, pode ser representada pelas seguintes equações:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \left[z - \sqrt{z^2 - 1} \right] \quad 9.16$$

para valores de $E < E^0$ e:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \left[z + \sqrt{z^2 - 1} \right] \quad 9.17$$

para valores de $E > E^0$ onde $z = \frac{\Delta I_p}{\Delta I} (1 + \cosh \zeta) - \cosh \zeta$

Na figura 9.6 encontra-se representado o valor do $\log \left[z \pm \sqrt{z^2 - 1} \right]$ como função do potencial, para a onda de transferência do anião perclorato através de conjuntos de microinterfaces líquido-líquido. A partir deste gráfico, onde se apresentam as barras de erros dos resultados experimentais, para um nível de confiança de 95%, é possível concluir que a transferência do anião perclorato através das microinterfaces entre água e 1,2-dicloroetano é reversível. Apesar de alguns desvios, para valores mais baixos de frequência e para potenciais mais afastados do potencial de meia onda, o ajuste linear é bom, obtendo-se uma recta com declive 0,019 década / mV e com coeficiente de correlação 0,999. O inverso do declive, 53 mV / década é próximo do valor esperado para o declive (57 mV / década a 17 °C), o que confirma estarmos na presença de um processo de transferência iónica reversível.

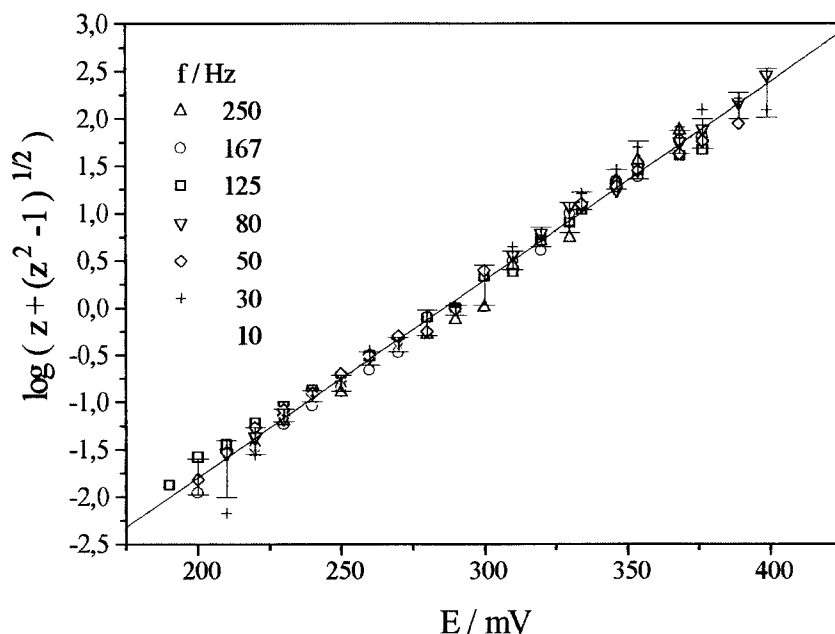


Figura 9.6 Representação do valor de $\log\left[z \pm \sqrt{z^2 - 1}\right]$ como função do potencial, para a transferência de anião perclorato através de conjuntos de microinterfaces líquido-líquido. Condições experimentais: LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 8,51 \times 10^{-5} \text{ M}$; $\Delta E_{\text{oq}} = 50 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$; $t_{\text{repouso}} = 60 \text{ s}$; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

9.2 Parâmetros experimentais da voltametria de onda quadrada.

Apesar de ser uma técnica cujo interesse e utilização tem aumentado ao longo dos últimos anos, o uso da VOQ em estudos de interfaces entre soluções de electrólitos imiscíveis praticamente não existe, referenciando-se apenas dois trabalhos que utilizam esta técnica em sistemas ITIES^{151, 242}. O segundo trabalho mencionado apenas utiliza a voltametria de onda quadrada como teste de um sistema de compensação de queda ôhmica.

Podem existir duas explicações para este facto. Por um lado a inexistência, como já foi referida, de equipamento adequado ao estudo destes sistemas e que possibilite o uso da voltametria de onda quadrada. A segunda razão está certamente relacionada com os primeiros passos que ainda estão a ser dados no sentido da utilização das ITIES como sensores e no desenvolvimento de procedimentos analíticos fazendo uso desses sistemas.

Na figura 9.7 encontra-se representado um voltamograma de onda quadrada da transferência de anião perclorato entre duas soluções de electrólitos imiscíveis. Nesta figura é possível observar a variação da intensidade de corrente medida, no fim dos impulsos positivos e negativos da onda quadrada, I_{p+} e I_{p-} , respectivamente.

A resposta aos impulsos no sentido positivo, I_{p+} , apresenta um pico para a transferência do ião, enquanto que I_{p-} tem a forma de patamar, típica da resposta dos microelctrodos (ou microinterfaces). A assimetria aqui verificada poderá estar relacionada com uma assimetria no processo de difusão predominante, quando o impulso é efectuado no sentido directo (positivo) e no sentido inverso (negativo). Este efeito é idêntico ao observado na voltametria diferencial de impulsos e na voltametria cíclica, quando se utilizam velocidades de varrimento muito elevadas.

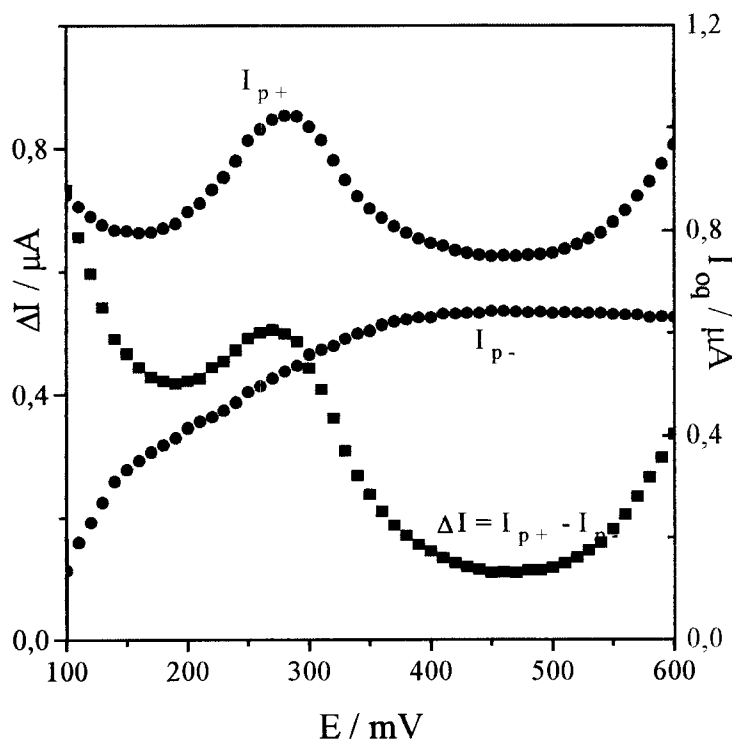


Figura 9.7

Voltamograma de onda quadrada da transferência de anião perclorato.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 3,93 \times 10^{-5}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_{\text{oq}} = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 30$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

Os parâmetros que podem ser controlados na voltametria de onda quadrada são:

- amplitude do impulso;
- frequência da onda quadrada;
- amplitude dos saltos de potencial;
- tempo de estabilização.

Os resultados que seguidamente irão ser discutidos foram obtidos com conjuntos de microinterfaces líquido-líquido. Tudo o que se irá referir para estes

conjuntos de microinterfaces é válido para uma única microinterface, todavia, devido ao facto dos valores de intensidade de corrente serem muito baixos, o nível de ruído no sistema de medição utilizado atinge valores bastante elevados.

Na figura 9.8 mostra-se a variação do desvio padrão relativo, entre ensaios para voltamogramas de onda quadrada utilizando uma microinterface com o diâmetro de 10 μm , na presença e na ausência de transferência iónica. O comportamento das duas curvas é similar, apresentando valores de s_r iniciais (para valores de potencial inferiores a 100 mV) e finais (para potenciais superiores a 500 mV) relativamente baixos (inferiores a 5 %). Este facto fica-se a dever aos valores elevados de intensidade de corrente para esses intervalos de potencial. Na região onde ocorre a transferência do ião acetilcolínio, o erro é da ordem de 15 - 20 %.

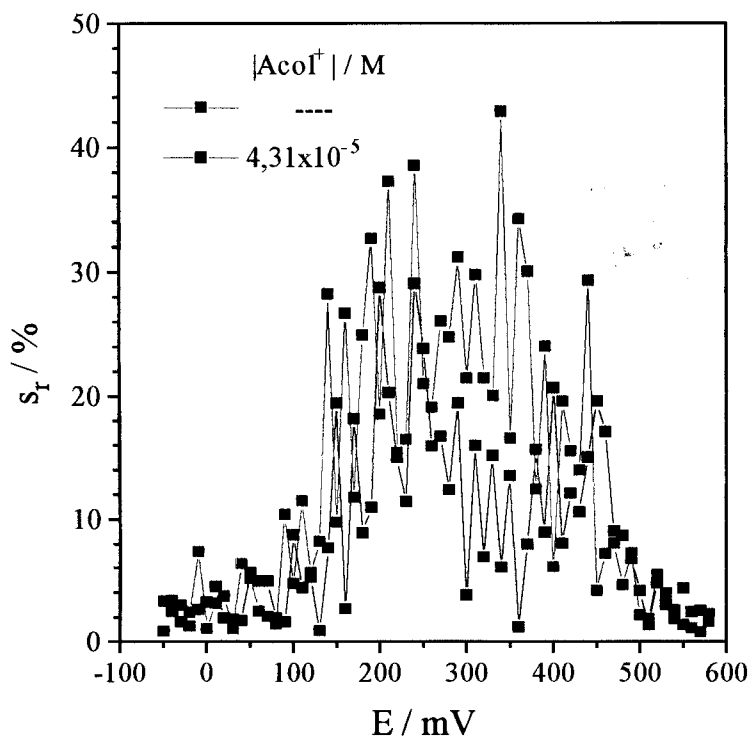


Figura 9.8

Erro médio quadrático de um voltamograma de onda quadrada, obtida usando um microorifício com diâmetro de 10 μm . Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; $\Delta E_{\text{oq}} = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s.

Na figura 9.9 mostra-se a variação de s_r , de um voltamograma de onda quadrada, quando se utiliza um conjunto de microorifícios (com cerca de 2000 orifícios). Da comparação, entre as curvas representadas nas figuras 9.8 e 9.9, pode concluir-se que o valor do desvio padrão tem um comportamento similar, nos dois casos aqui apresentados, diminuindo nos extremos da janela de potencial como foi anteriormente referido. Outro aspecto evidente na comparação destas duas figuras é o da diminuição do valor do desvio padrão entre ensaios, quando se utilizam conjuntos de

microinterfaces. Esta diminuição resulta de um menor erro na medição da intensidade de corrente, devido ao aumento da razão sinal / ruído.

A utilização de membranas com um microorifício tem outros problemas práticos, como a montagem da membrana que necessita ser efectuada com o auxílio de um microscópio. Todavia, mesmo com a ajuda do microscópio, nem sempre era fácil encontrar o orifício (de 10 μm) na membrana, ainda que a área de procura seja de 1 cm^2 .

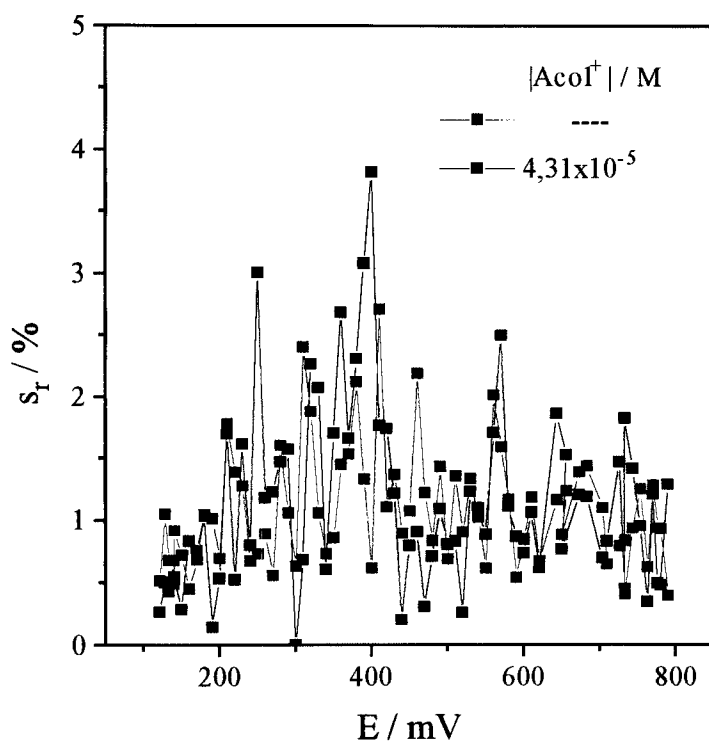


Figura 9.9

Erro médio quadrático de um voltamograma de onda quadrada.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; $\Delta E_{\text{oq}} = 50 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$; $f = 120 \text{ Hz}$; $t_{\text{repouso}} = 60 \text{ s}$; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo A).

Outro problema que pode ocorrer, na utilização de membranas com um único microorifício, é a sua colmatagem. Esta ocorrência é fatal no caso de um microorifício isolado, mas sem grandes consequências quando se utilizam conjuntos com um número de orifícios superior a cem.

Na figura 9.10 encontra-se representada a média de 5 voltamogramas de onda quadrada obtidos na presença e na ausência do catião acetilcolínio. Nos voltamogramas desta figura, os pontos experimentais foram amaciados através da utilização de um ajuste polinomial, no caso concreto um polinómio de grau 9.

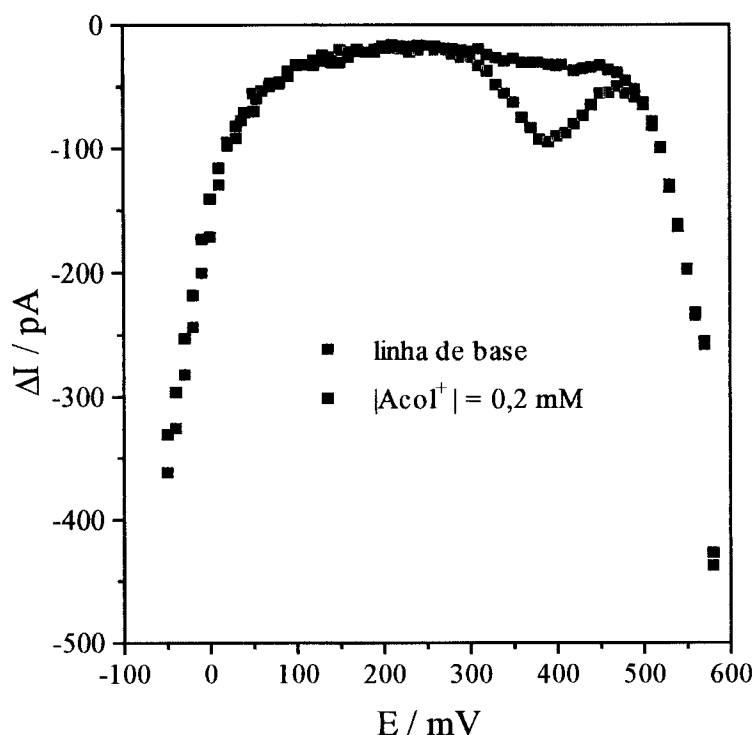


Figura 9.10

Voltamogramas de onda quadrada na presença e na ausência de transferência de ião acetilcolínio. Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; $\Delta E_{\text{oq}} = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; microorifício com 10 μm de diâmetro.

9.2.1 Subtracção da linha de base

O efeito da subtracção da linha de base sobre as intensidades de corrente medidas é idêntico ao referido para o caso da voltametria diferencial de impulsos, isto é, o erro é tanto maior quanto menor for a intensidade de corrente medida, e que se encontra bem saliente na figura 8.9.

Relativamente aos desvios entre as diferentes curvas, observados nos limites da janela de potencial, estes mantêm-se na voltametria de onda quadrada como se pode verificar por observação da figura 9.11. Estes afastamentos devem-se sobretudo ao facto das intensidades de corrente nos extremos terem valores mais elevados que na região central do voltamograma. Devido a este facto, uma pequena variação (em percentagem) das intensidades de corrente vai ter um grande efeito sobre a diferença dos valores de intensidades de corrente dos dois voltamogramas. A razão destas diferenças poderá ainda estar em factores anteriormente mencionados, como a natureza instável dos sistemas preparados com base nas interfaces líquido-líquido suportadas em membranas de poliéster, com a consequente alteração das características dos sistemas.

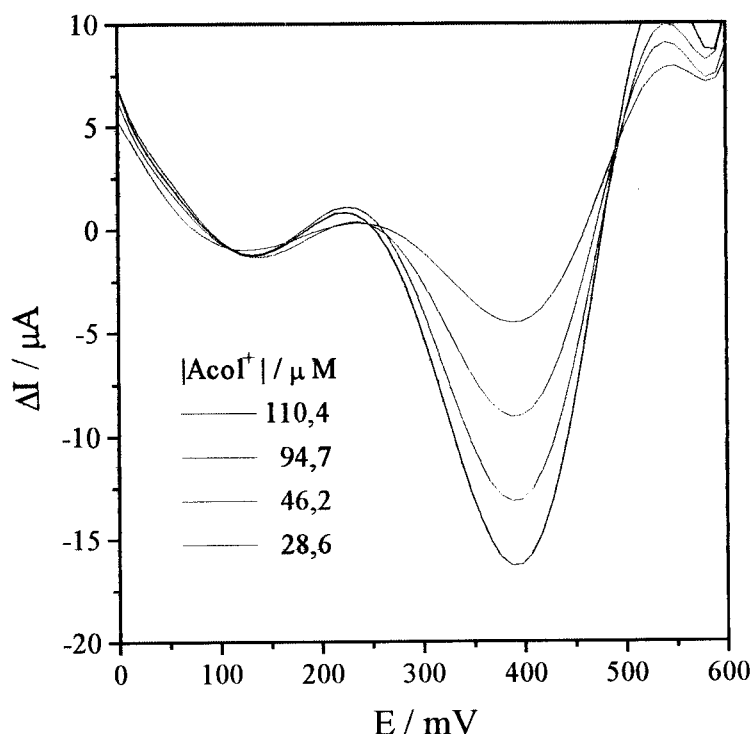


Figura 9.11

Voltamogramas de onda quadrada, após subtração da linha de base, relativos à transferência de íão acetilcolínio.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; $\Delta E_{oq} = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 30$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; macrointerface com uma área de $0,28 \text{ cm}^2$.

9.2.2 Efeito da amplitude dos saltos de potencial

A amplitude dos saltos de potencial afecta duas características da voltametria de onda quadrada, a velocidade do varrimento (ou o tempo de ensaio) e a definição da curva.

O tempo do ensaio pode ser calculado através da seguinte expressão:

$$t_{\text{ensaio}} = \frac{|E_f - E_i|}{\Delta E_s f} \quad 9.18$$

Por sua vez o número de pontos da curva que define o voltamograma é dado pela seguinte equação:

$$n^{\circ} \text{ de pontos} = \frac{|E_f - E_i|}{\Delta E_s} \quad 9.19$$

O efeito da amplitude dos saltos de potencial faz-se sentir sobre o valor da função de potencial $G(\zeta)$ em conformidade com a equação 9.9, todavia, como é possível observar na figura 9.12, não se verifica qualquer efeito de ΔE_s sobre o valor da função de potencial, o que implica a inexistência de qualquer efeito deste parâmetro sobre a intensidade de corrente.

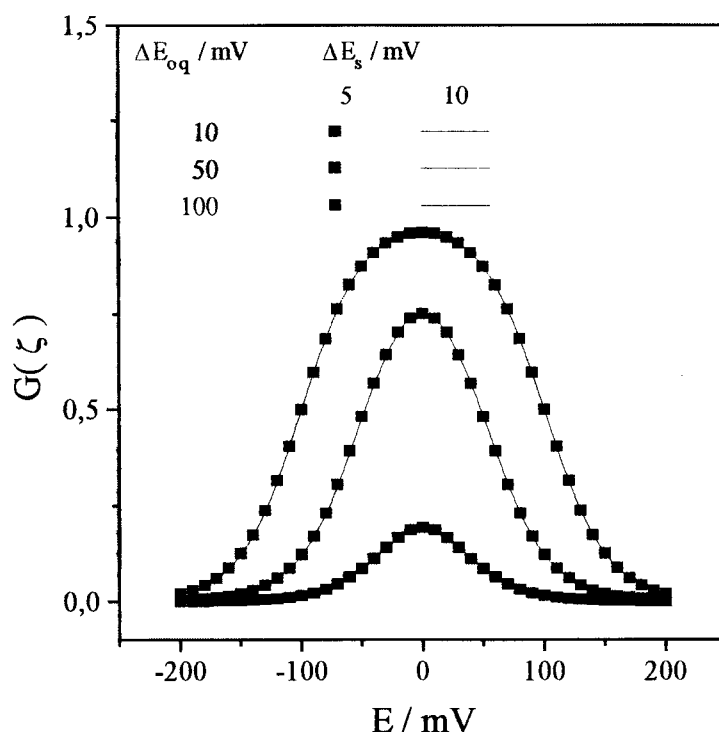


Figura 9.12

Efeito de ΔE_s e ΔE_{oq} sobre a função de potencial, $G(\zeta)$, da voltametria de onda quadrada. Cálculos realizados utilizando a equação 9.9 com os seguintes parâmetros: $T = 298 \text{ K}$; $z = 1$; $E^0 = 0 \text{ V}$.

Experimentalmente, no casos das interfaces líquido-líquido, verifica-se que o valor de ΔE_s afecta os voltamogramas de onda quadrada. Na figura 9.13 mostram-se vários voltamogramas de onda quadrada, obtidos com diferentes valores de ΔE_s . Como se pode observar, quando a amplitude dos saltos de potencial é mais elevada (20 e 30 mV), existe um afastamento das curvas relativamente aos ensaios realizados com saltos de potencial mais baixos. Esta diferença poderá ser devida a um efeito da corrente capacitiva que só se começa a fazer sentir quando ΔE_s é elevado e próximo do valor da amplitude da onda quadrada. As variações encontradas entre as três primeiras curvas, correspondentes a valores de ΔE_s entre 2 e 10 mV, são inferiores a 3%, encontrando-se dentro dos limites do erro experimental.

Quando ocorre transferência, o comportamento é idêntico ao verificado na ausência de transferência, todavia, efectuando a subtracção da linha de base, verifica-se que as diferenças existentes são insignificantes, como se pode observar na figura 9.14.

Este resultado parece confirmar a hipótese de que o efeito de ΔE_s se manifesta através da corrente capacitiva destes sistemas altamente resistivos e de comportamento não completamente ideal.

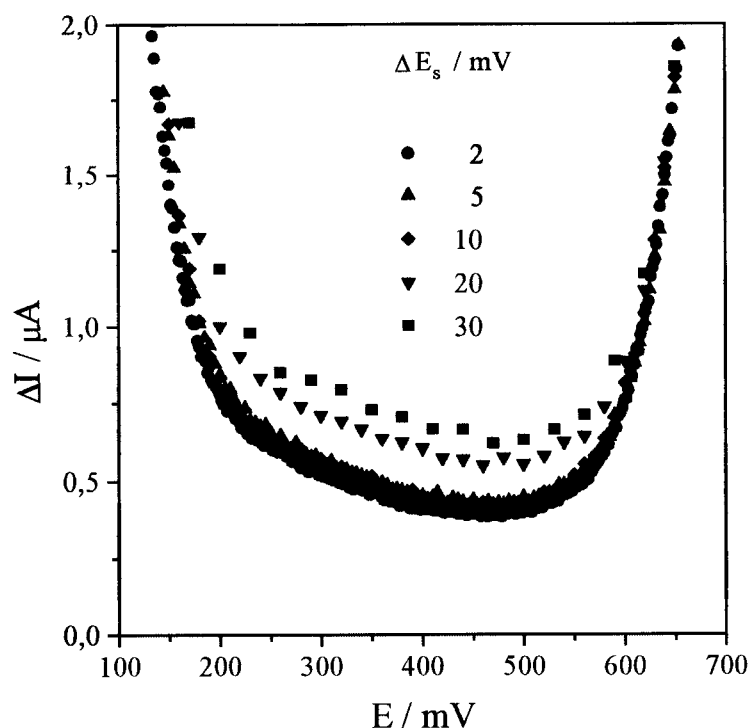


Figura 9.13

Voltamogramas de onda quadrada obtidos com diferentes amplitudes do salto de potencial.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $\Delta E_{oq} = 50$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

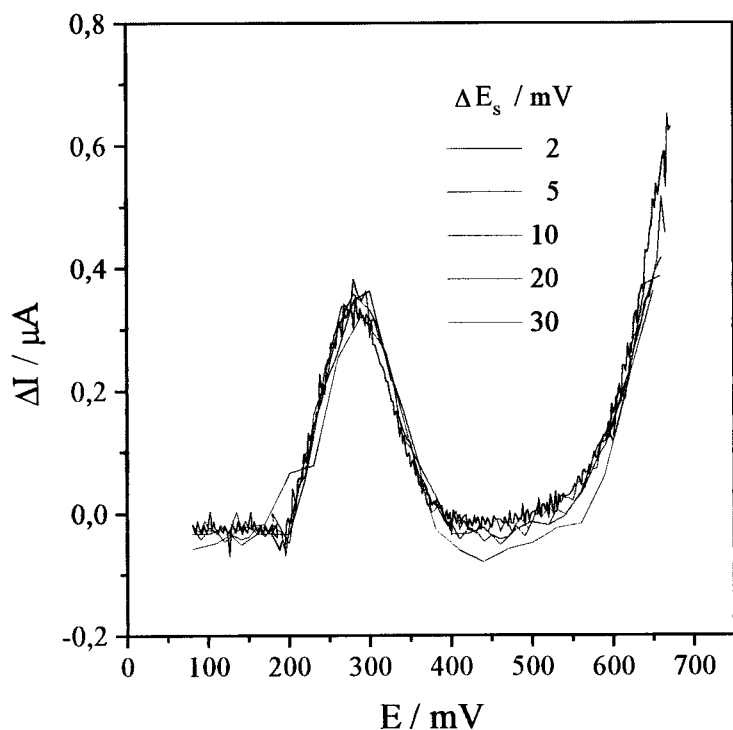


Figura 9.14

Voltamograma de onda quadrada da transferência de anião perclorato. Efeito dos saltos de potencial.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 8,51 \times 10^{-5}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_{oq} = 50$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

Apesar de não se verificarem grandes variações nos valores da intensidade de corrente de pico, observa-se um maior afastamento, das curvas obtidas com amplitudes do salto de potencial mais elevadas, relativamente aos outros ensaios. Este facto deve-se

mais uma vez à menor definição da curva (menor número de pontos experimentais), o que as torna mais vulneráveis ao efeito do ruído.

O efeito de ΔE_s sobre a intensidade de corrente de pico, para vários valores de ΔE_{oq} encontra-se evidenciado na figura 9.15. Com base nestes resultados, e nos apresentados na figura 9.14, é possível concluir que o efeito da amplitude dos saltos de potencial sobre a intensidade de corrente de pico não é significativo (as variações existentes encontram-se dentro do erro experimental), comportamento esse que está de acordo com o previsto teoricamente para a voltametria de onda quadrada em eléctrodos sólidos.

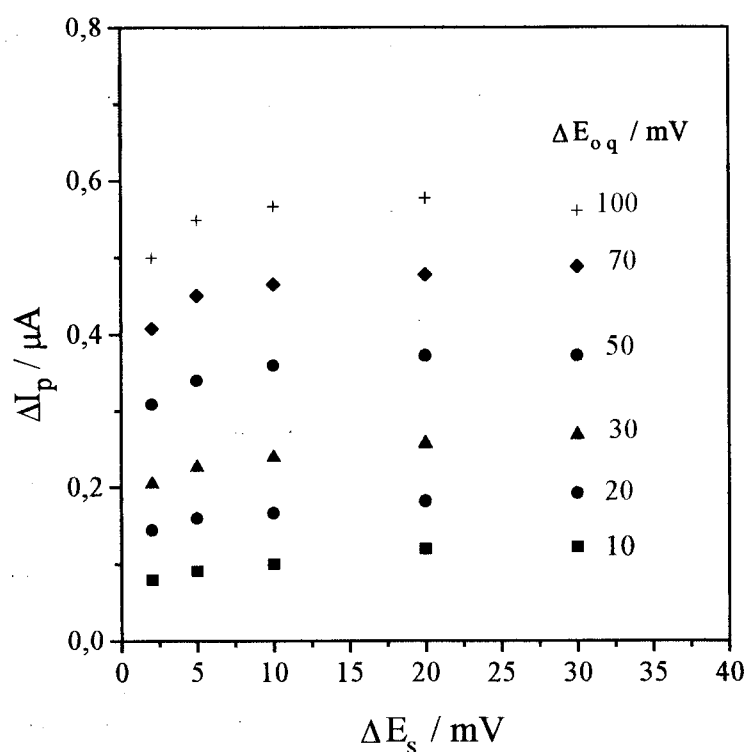


Figura 9.15

Intensidade de corrente de pico em função da amplitude dos saltos de potencial.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 8,51 \times 10^{-5}$ M; THATPB 10 mM; $f = 120$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

No que se refere ao efeito de ΔE_s sobre a intensidade de corrente, os resultados obtidos em microinterfaces e nas macrointerfaces são idênticos, não havendo qualquer diferença a assinalar.

A escolha de um valor óptimo de amplitude dos saltos de potencial deverá ser efectuada com base nas características do sistema e do fim a que se propõem os ensaios. Como se verifica por análise das expressões 9.18 e 9.19, o tempo e o número de pontos do ensaio dependem do valor de ΔE_s . A utilização da amplitude dos saltos de potencial para diminuir o tempo de realização do ensaio pode ser contraproducente, o aumento da

velocidade do ensaio[‡] acarreta a diminuição da sua resolução (devido à diminuição do número de pontos). A escolha de um valor apropriado deverá ser efectuada através de um balanço destes dois efeitos.

Em qualquer caso, um valor de ΔE_s compreendido entre 10 e 15 mV é aceitável, não comprometendo a rapidez do ensaio nem o número de pontos recolhidos. Para sistemas com um nível de ruído mais elevado, ou de menor amplitude de janela de potencial, dever-se-à escolher um valor de ΔE_s inferior.

9.2.3 Efeito da amplitude dos impulsos da onda quadrada

A amplitude dos impulsos da onda quadrada é, como já se referiu anteriormente, um dos parâmetros da voltametria de onda quadrada que pode ser utilizado para aumentar a sensibilidade deste método.

Na figura 9.16 pode observar-se o efeito da amplitude do impulso da onda quadrada sobre a intensidade de corrente de uma interface líquido-líquido. O efeito faz-se sentir com um aumento da intensidade de corrente residual. Este incremento poderá

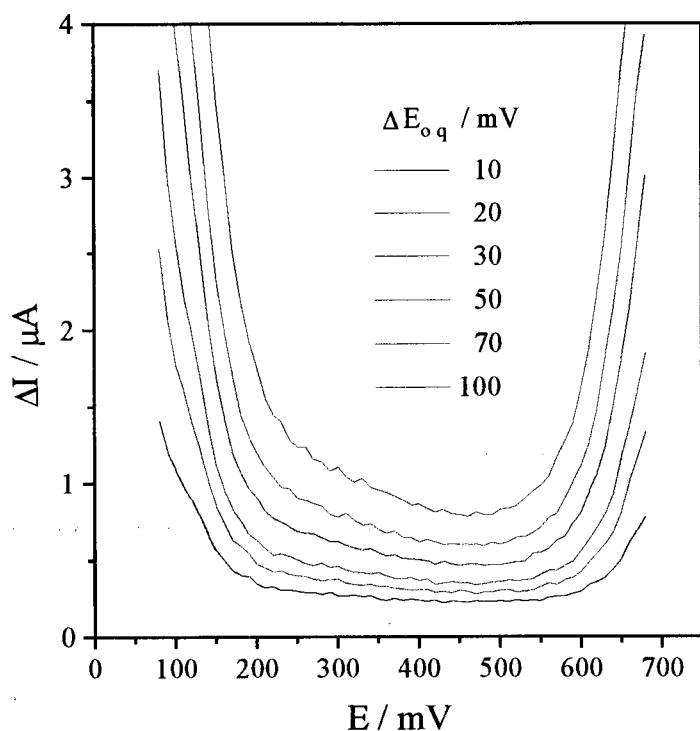


Figura 9.16

Efeito da amplitude dos impulsos de potencial sobre os voltamogramas de onda quadrada para a linha de base.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

[‡] Sem melhorias na sensibilidade do método, podendo mesmo ter efeitos nefastos devido ao aumento da corrente capacitiva.

estar relacionado com uma maior influência da corrente capacitiva bem como a um aumento da transferência dos iões do electrólito de suporte. Na presença de uma espécie que possa sofrer transferência através da interface, os resultados obtidos encontram-se representados na figura 9.17.

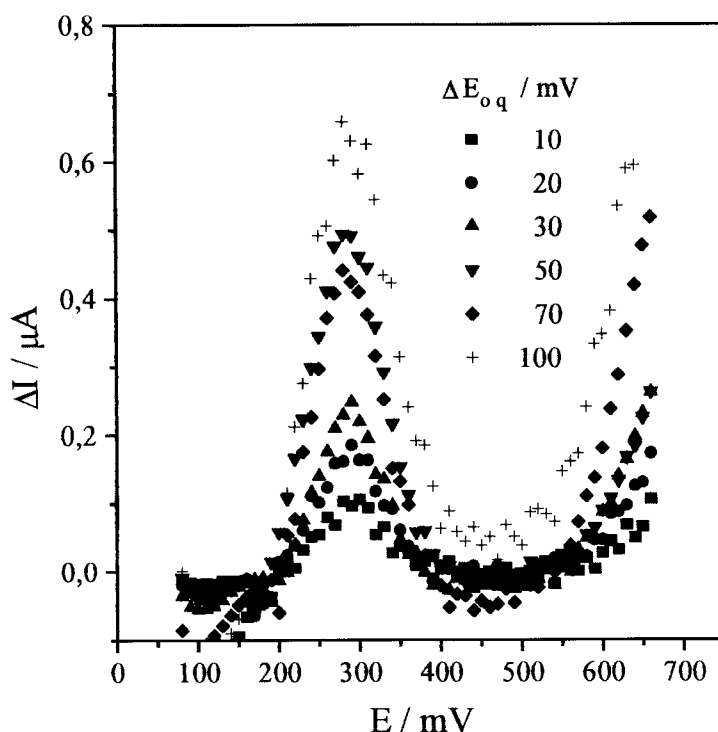


Figura 9.17

Voltamogramas de onda quadrada, após subtracção da linha de base, em função da amplitude dos impulsos de potencial.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 8,51 \times 10^{-5}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

Os resultados mostram um aumento da intensidade de corrente residual, com o incremento da amplitude do impulso de potencial, este aumento vai tornar mais difícil a obtenção de uma boa compensação da linha de base. Na figura 9.18 pode comparar-se o comportamento da intensidade de corrente de pico em função da amplitude do impulso. A intensidade de corrente de pico, como esperado, aumenta com o ΔE_{oq} , conseguindo-se um bom ajuste dos resultados experimentais utilizando a equação 9.13 para descrever o sistema em estudo.

O aumento da amplitude do impulso da onda quadrada exerce dois efeitos contrários no voltamograma de onda quadrada. O acréscimo da amplitude provoca uma melhoria da sensibilidade mas, simultaneamente, provoca um alargamento do pico da transferência, diminuindo a resolução da técnica (este efeito pode ser observado na figura 9.12). Na figura 9.19 encontra-se representada a variação da largura do pico a meia altura em função da amplitude dos impulsos da onda quadrada. Um aspecto importante a realçar é o facto dos valores experimentais se afastarem da curva teórica,

para os valores mais elevados de ΔE_{oq} . Este facto parece indicar que o comportamento desta técnica, em sistemas líquido-líquido, se afasta da idealidade para estes valores de amplitude do impulso. Para valores de ΔE_{oq} inferiores a 70 mV, os valores experimentais encontram-se próximo dos teóricos, podendo-se concluir que, nestas condições, o sistema pode ser descrito pela equação 9.14.

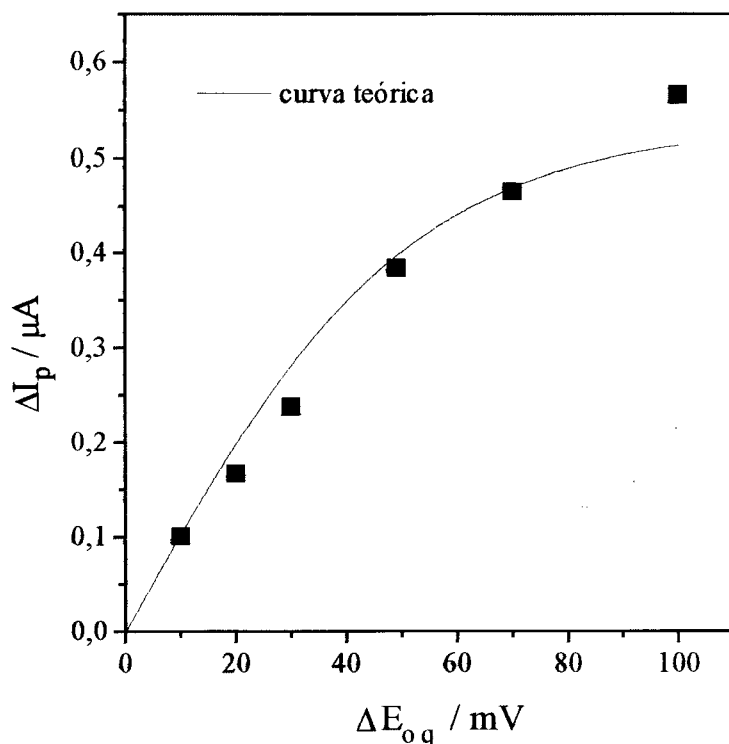


Figura 9.18

Intensidade de corrente de pico em função da amplitude dos impulsos de potencial.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 8,51 \times 10^{-5}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

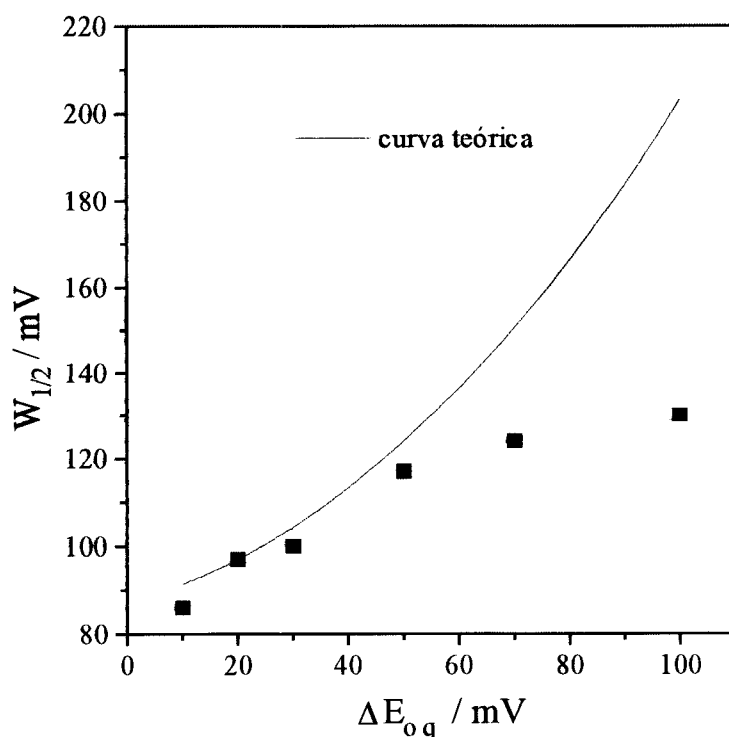


Figura 9.19

Variação da largura do pico a meia altura em função da amplitude dos impulsos de potencial.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 8,51 \times 10^{-5}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

Na tentativa de otimizar o valor da amplitude da onda quadrada, representou-se (figura 9.20) o valor da razão entre a intensidade de corrente de pico e a largura do pico a meia altura, como função de ΔE_{oq} . O desvio observado para valores mais elevados de ΔE_{oq} é resultado dos desvios encontrados para o valor de $W_{1/2}$ do pico relativo à transferência iônica (figura 9.19), não tendo sido possível encontrar qualquer explicação para o sucedido. Este comportamento verifica-se qualquer que seja a frequência utilizada para efectuar as medições de $W_{1/2}$.

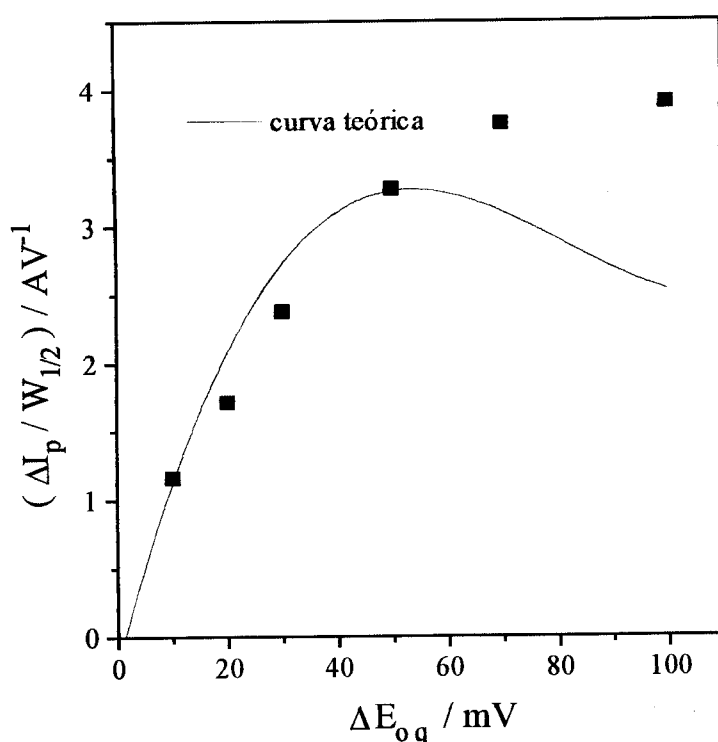


Figura 9.20

Variação da largura do pico a meia altura em função da amplitude dos impulsos de potencial.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 8,51 \times 10^{-5}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

9.2.4 Efeito da frequência da onda quadrada

A intensidade de corrente de pico, de acordo com as equações 9.11 a 9.13 depende linearmente da raiz quadrada da frequência da onda quadrada. Na figura 9.21 representou-se o efeito da frequência da onda quadrada sobre os voltamogramas obtidos para a transferência do anião perclorato. Nesta figura verifica-se, para além do aumento da intensidade de corrente de pico, um deslocamento dos voltamogramas paralelo ao eixo das abcissas. Este aumento está associado à componente capacitiva da interface

como se pode verificar na figura 9.22, onde a intensidade de corrente (medida para $E = 400$ mV) é representada em função da frequência da onda quadrada, obtendo-se uma relação linear. A função obtida está de acordo com a expressão da corrente capacitiva, considerando a impedância de um circuito R(CW) (ver figura 5.7):

$$I'' = \frac{V''}{Z''} \quad 9.20$$

e, no caso do condensador, Z'' pode ser calculado da seguinte forma:

$$Z'' = \frac{1}{2\pi fC} \quad 9.21$$

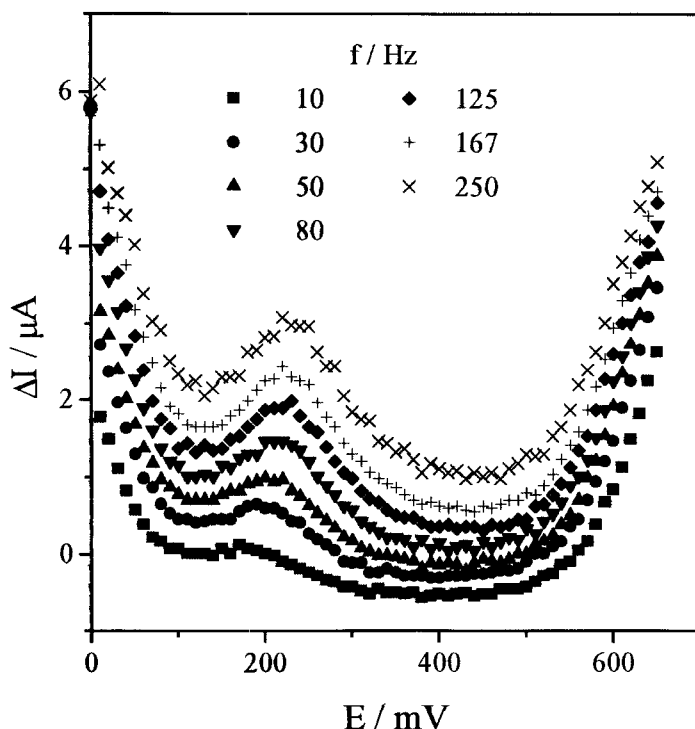


Figura 9.21

Efeito da frequência da onda quadrada sobre a intensidade.

Condições experimentais:

LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 8,51 \times 10^{-5}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_s = 10$ mV; $\Delta E_{oq} = 50$ mV; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; conjuntos de micro-interfaces (membrana tipo B).

Substituindo a equação 9.21 em 9.20 obtém-se uma relação linear entre a intensidade de corrente capacitiva e a frequência. Deve-se salientar que esta relação só é válida quando o efeito da difusão é pequeno, caso contrário deverá ser adicionado um outro termo na equação 9.21 referente à parte imaginária da impedância de Warburg. Para eliminar este termo as medições da intensidade de corrente foram efectuadas a um valor de potencial (400 mV) em que o processo capacitivo é preponderante.

O efeito sobre um voltamograma da linha de base (i.e. unicamente na presença de electrólito de suporte) é idêntico ao observado para o caso atrás relatado.

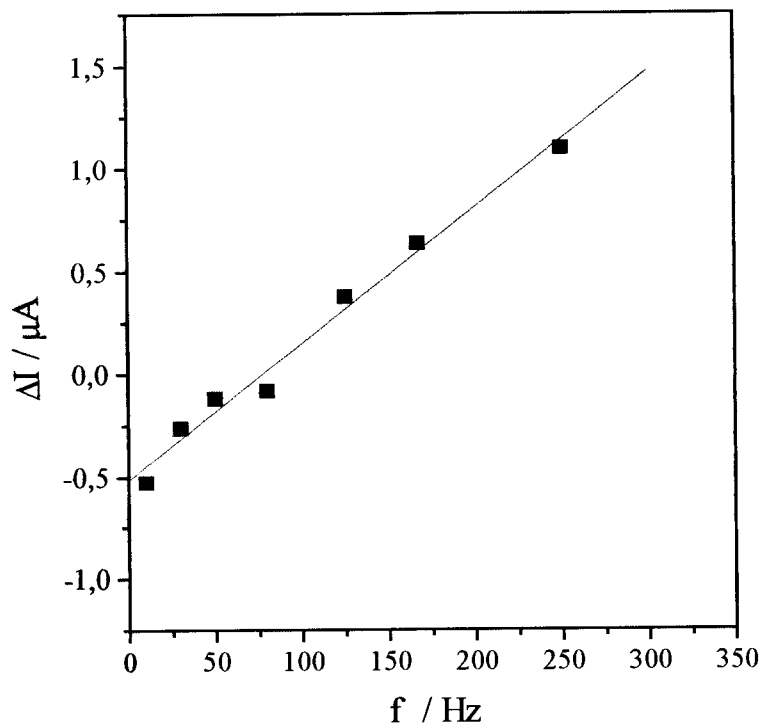


Figura 9.22

Efeito da frequência da onda quadrada sobre a intensidade de corrente, na ausência de transferência iónica, de um voltamograma de onda quadrada. Mesmas condições experimentais da figura 9.21.

Quando se estuda a influência da frequência da onda quadrada sobre a intensidade de corrente de pico, verifica-se a existência de uma relação linear entre a intensidade de corrente de pico e a raiz quadrada da frequência, como pode ser observado na figura 9.23, para diferentes valores da amplitude da onda quadrada.

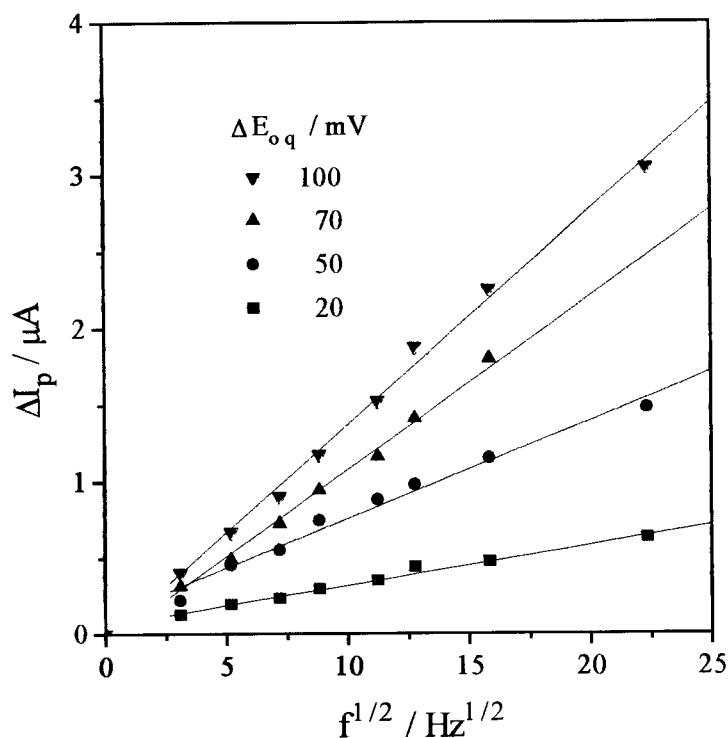


Figura 9.23

Efeito da frequência da onda quadrada sobre a intensidade de corrente de pico para a transferência de anião perclorato.

Condições experimentais:

LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 8,51 \times 10^{-5}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_s = 10$ mV; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo B).

Na tabela 9.2 encontram-se os valores do declive, ordenada na origem e coeficiente de correlação das curvas representadas na figura 9.23.

Tabela 9.2 Parâmetros da dependência da intensidade de corrente de pico na frequência da onda quadrada. (Condições experimentais da figura 9.23).

$\Delta E_{oq} / \text{mV}$	20	50	70	100
ordenada na origem / μA	0,098	0,14	-0,070	-0,031
declive / $\mu\text{A.s}$	0,026	0,064	0,113	0,141
coeficiente de correlação	0,993	0,990	0,996	0,998
o.o. teórica calculada usando a eq. 9.13 / μA	0,12	0,24	0,28	0,31

A ordenada na origem, correspondente às curvas representadas na figura 9.23, apresentam valores positivos para amplitudes da onda quadrada de 20 e 50 mV, sendo os valores deste parâmetro negativos para os outros dois valores de amplitude da onda quadrada usados. Para melhor interpretação destes resultados calculou-se o valor esperado, para a ordenada na origem da representação acima referida, utilizando a equação 9.13. Tendo em consideração os erros que envolvem a determinação destes parâmetros, os valores calculados e os experimentais encontram-se muito próximos, no caso dos valores de ΔE_{oq} de 20 e 50 mV. Para valores de ΔE_{oq} de 70 e 100 mV seria de esperar um aumento da ordenada na origem, todavia os valores obtidos experimentalmente são negativos, apesar da relação entre a intensidade de corrente de pico e a frequência da onda quadrada continuar a ser linear.

Considerando o erro associado à leitura dos valores de intensidade de corrente, é provável que os valores da ordenada na origem possam ser nulos, ou seja, o conjunto comporta-se como um eléctrodo onde não se fazem sentir os efeitos da difusão não linear.

9.2.5 Macrointerfaces líquido-líquido

Ao contrário do que se verifica na voltametria diferencial de impulsos, e na voltametria normal de impulsos, as macrointerfaces líquido-líquido têm um

comportamento distinto das microinterfaces quando estudadas utilizando a voltametria de onda quadrada. Estas diferenças residem apenas na resposta destes sistemas à frequência da onda quadrada, como se irá tentar mostrar de seguida. Assim, todos os outros parâmetros mencionados anteriormente, como a amplitude da onda quadrada, amplitude do salto da onda quadrada e largura do pico a meia altura têm um comportamento dentro do esperado para a voltametria de onda quadrada.

Na figura 9.24 mostra-se um voltamograma de onda quadrada obtido para a transferência de anião perclorato através de uma macrointerface. Comparando com a figura 9.7 estas parecem idênticas, todavia, essa identidade é apenas aparente. Numa análise mais cuidada pode observar-se que na figura 9.24 as intensidades de corrente medidas no sentido directo do varrimento e no inverso têm a forma de um pico, enquanto que, no caso da figura 9.7, para I_p a curva apresenta um patamar, na região da transferência do anião perclorato. Esta diferença deve-se ao facto de no primeiro caso estarmos em presença de uma macrointerface e, no segundo, de uma microinterface. Apesar desta diferença, continua a observar-se uma assimetria nos picos de I_{p+} e I_{p-} , que é devida aos saltos de potencial, no sentido do varrimento e no sentido inverso, não terem a mesma amplitude³⁰⁰ (o do sentido inverso é sempre subtraído do valor de ΔE_s).

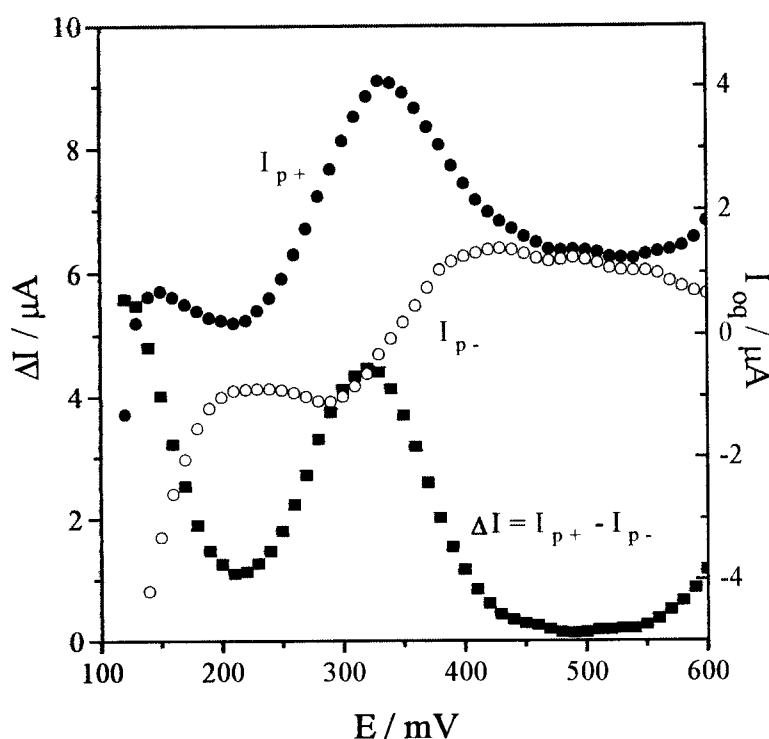


Figura 9.24

Voltamograma de onda quadrada da transferência de anião perclorato.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 1,40 \times 10^{-4}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_{\text{oq}} = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 1$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; macrointerface com a área de $0,28 \text{ cm}^2$.

Ao variarmos a frequência de onda quadrada, numa macrointerface líquido-líquido, verifica-se que, para valores de frequência mais elevados (superiores a

20 Hz), a forma dos picos se vai “deteriorando”, para a partir de certo valor de frequência deixar de haver a formação de um pico de transferência, sendo a resposta uma linha recta.

Como exemplo do que foi afirmado representou-se na figura 9.25 a variação da intensidade de corrente com o potencial para a transferência do anião perclorato, usando diferentes valores de frequência da onda quadrada. A análise desta figura leva a concluir que para valores de frequência da onda quadrada inferiores a 20 Hz o comportamento das curvas é idêntico ao obtido nos estudos da transferência iónica em microinterfaces líquido-líquido. Nestes casos, verifica-se um aumento da intensidade de corrente residual com o aumento da frequência da onda quadrada e uma consequente translação dos voltamogramas relativamente às abcissas. Simultaneamente observa-se o aumento da intensidade e corrente de pico.

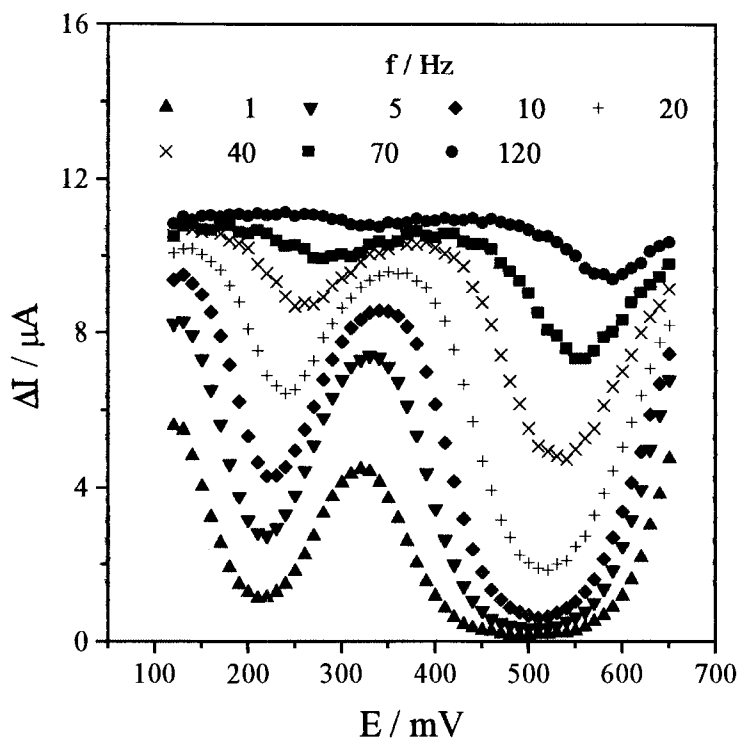


Figura 9.25

Voltamograma de onda quadrada da transferência de anião perclorato.

Condições experimentais:

LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 1,40 \times 10^{-4}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_{\text{oq}} = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; macrointer-face com a área de $0,28 \text{ cm}^2$.

Para frequências superiores a 20 Hz torna-se evidente uma distorção da onda correspondente à transferência iónica, deixando de ser possível observar essa onda, para valores de frequência mais elevados, como no caso da curva obtida a 120 Hz.

Na tentativa de averiguar se o efeito observado se deve apenas à frequência, ou se existem outros factores responsáveis pelos resultados obtidos, estudou-se o efeito da amplitude dos saltos de potencial e a amplitude da onda quadrada sobre a intensidade de

corrente de pico, para várias frequências de onda quadrada. Os resultados deste estudo encontram-se representados nas figuras 9.26 e 9.27.

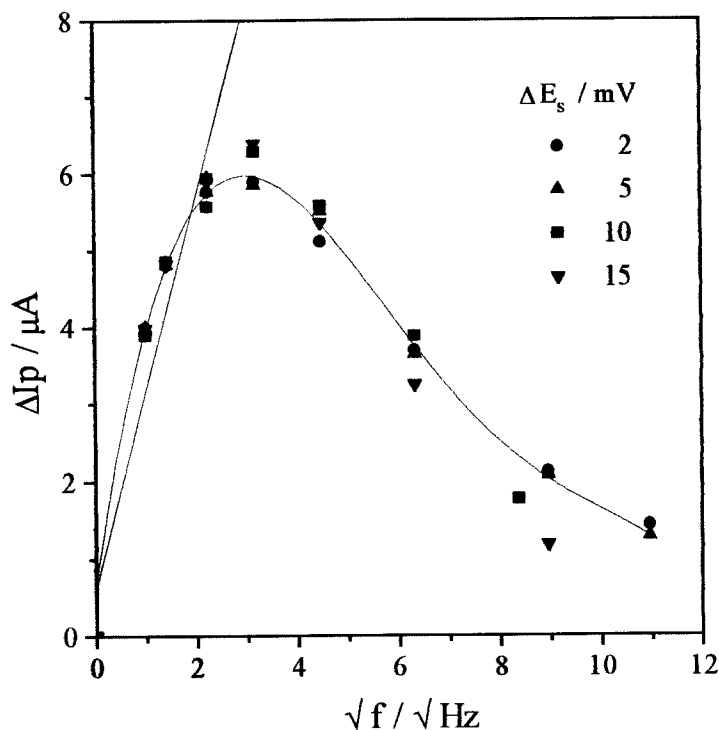


Figura 9.26

Efeito da frequência da onda quadrada, para diferentes valores da amplitude do salto de potencial, na intensidade de corrente de pico para a transferência de anião perclorato.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 1,40 \times 10^{-4}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_{oq} = 50$ mV; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; macrointerface com a área de $0,28 \text{ cm}^2$.

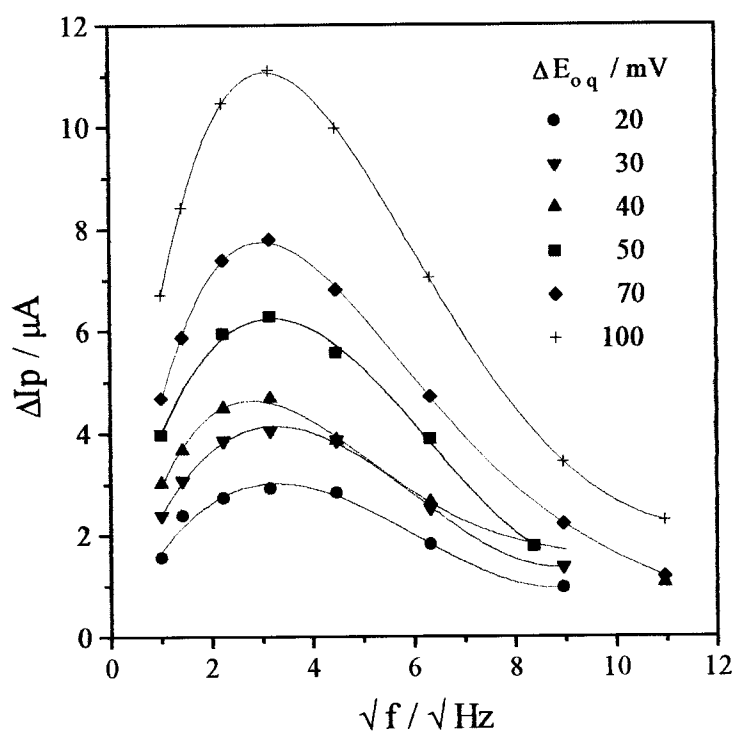


Figura 9.27

Efeito da frequência da onda quadrada, para diferentes valores da amplitude da onda quadrada, na intensidade de corrente de pico para a transferência de anião perclorato.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 1,40 \times 10^{-4}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_s = 10$ mV; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; macrointerface com a área de $0,28 \text{ cm}^2$.

Destas representações ressalta o seguinte:

- tal como no caso das microinterfaces, o efeito de ΔE_s não se faz sentir, excepto para as frequências mais elevadas;
- a figura 9.27 mostra-nos que ΔE_{oq} também não é o factor determinante do comportamento electroquímico destes sistemas. A diminuição de ΔI_p , para altas frequências, verifica-se em toda o intervalo de amplitudes estudadas. Essa diminuição é tanto maior quanto maior é a amplitude do potencial;
- A figura 9.27 mostra ainda que, para as frequências mais baixas, a intensidade de corrente de pico aumenta com a amplitude de potencial da onda quadrada.

Para melhor tentar compreender as causas deste comportamento representaram-se os componentes da onda quadrada para dois valores de frequência, um valor intermédio, 20 Hz, e um valor limite, 120 Hz. Estes voltamogramas encontram-se representados nas figuras 9.28 e 9.29, respectivamente.

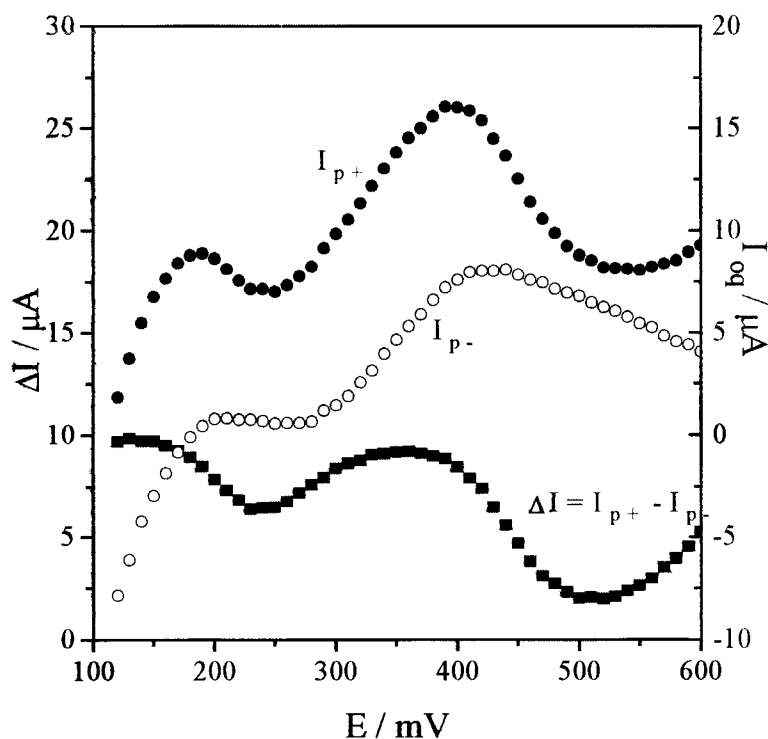


Figura 9.28

Voltamograma de onda quadrada da transferência do anião perclorato. Condições experimentais: LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 1,40 \times 10^{-4}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_{oq} = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 20$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; macrointerface com a área de $0,28 \text{ cm}^2$.

Por análise destes gráficos e comparando-os com o representado na figura 9.24 é possível observar que, à medida que se aumenta a frequência da onda quadrada as componentes da intensidade de corrente tornam-se paralelas. Para valores de frequência

da onda quadrada mais elevados (por exemplo a 120 Hz) a diferença entre as duas leituras de intensidade de corrente é praticamente constante. Este facto poderá evidenciar o efeito da resistência da solução sobre o resultado global.

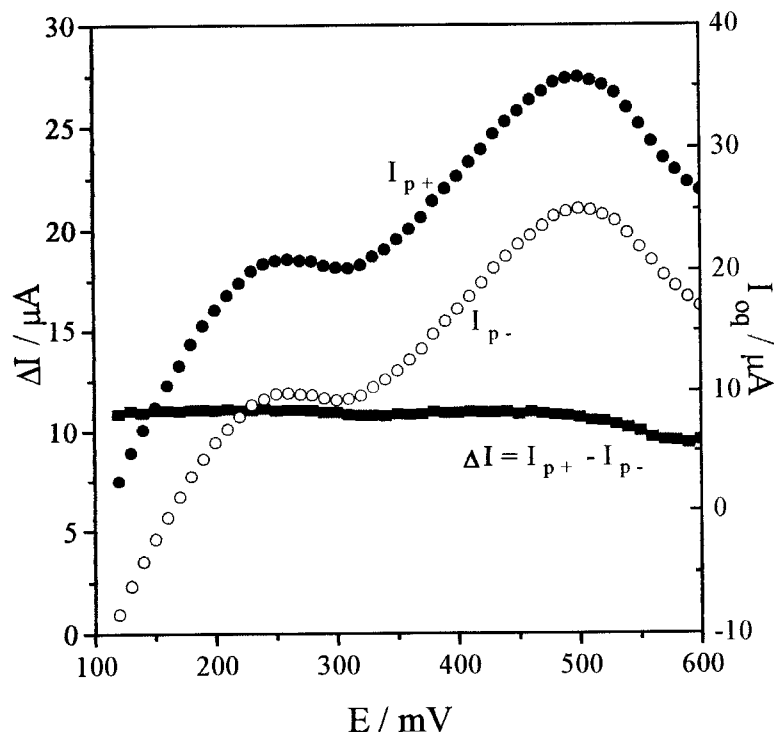


Figura 9.29

Voltamograma de onda quadrada da transferência do anião perclorato. Condições experimentais: LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 1,40 \times 10^{-4}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_{\text{oq}} = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; macrointerface com a área de $0,28 \text{ cm}^2$.

O efeito da queda óhmica sobre os resultados da voltametria de onda quadrada, quando se estudam as macrointerfaces líquido-líquido, é mais extenso do que à partida se poderia esperar, fazendo-se sentir mesmo para frequências inferiores a 20 Hz.

Na figura 9.30 está representada a intensidade de corrente de pico como função da amplitude da onda quadrada. Para comparação com os resultados experimentais também se mostra o comportamento teórico, calculado utilizando a 9.11. Os resultados mostram que apenas para o ensaio realizado com a frequência de onda quadrada de 1 Hz se obtém o ajuste razoável entre os valores teóricos e os resultados experimentais. Para as outras frequências apresentadas, os valores experimentais são muito inferiores aos teóricos. Nesta figura verifica-se que, para a amplitude de onda quadrada de 100 mV, os pontos experimentais são muito superiores aos valores esperados, resultado esse que também se verificou aquando dos estudos realizados com conjuntos de microorifícios, não se tendo encontrado nenhuma explicação plausível para este facto.

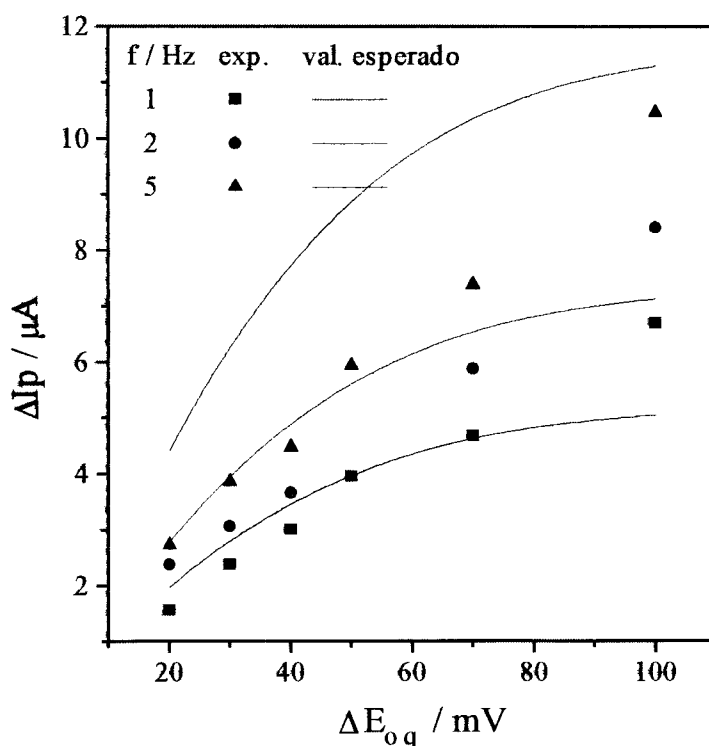


Figura 9.30

Efeito da amplitude da onda quadrada sobre a intensidade de corrente de pico de transferência de anião perclorato, para diferentes valores da frequência da onda quadrada. Os valores esperados (linhas) são apresentados como factor de comparação.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 1,40 \times 10^{-4}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_s = 10$ mV; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; macrointerface com a área de $0,28 \text{ cm}^2$.

Para verificar se o efeito observado se deve, ou não à queda óhmica da solução, foi elaborado um procedimento que consiste em corrigir o potencial para o efeito da queda óhmica. A diferença de potencial, através da interface, pode ser calculado do seguinte modo:

$$\Delta E_r = \Delta E_{\text{apl}} - RI \quad 9.22$$

Após o cálculo do valor de potencial, corrigido para o efeito da resistência da solução, é efectuado um ajuste polinomial da intensidade de corrente como função do potencial e recalculada a intensidade de corrente para os valores de potencial aplicado, ΔE_{apl} .

Após este processo inicial é novamente calculada a diferença entre as intensidades de corrente dos impulsos directos e inversos. Na figura 9.31 encontram-se representados os voltamogramas de onda quadrada obtidos após correcção do efeito da resistência da solução. Depois de efectuada a correcção da queda óhmica pode verificar-se que a dependência na frequência, dos voltamogramas de onda quadrada, já tem o aspecto esperado. Outro aspecto que se deve salientar é que, ao contrário da figura 9.25, nesta figura o potencial de pico é constante para os voltamogramas obtidos a diferentes frequências de onda quadrada.

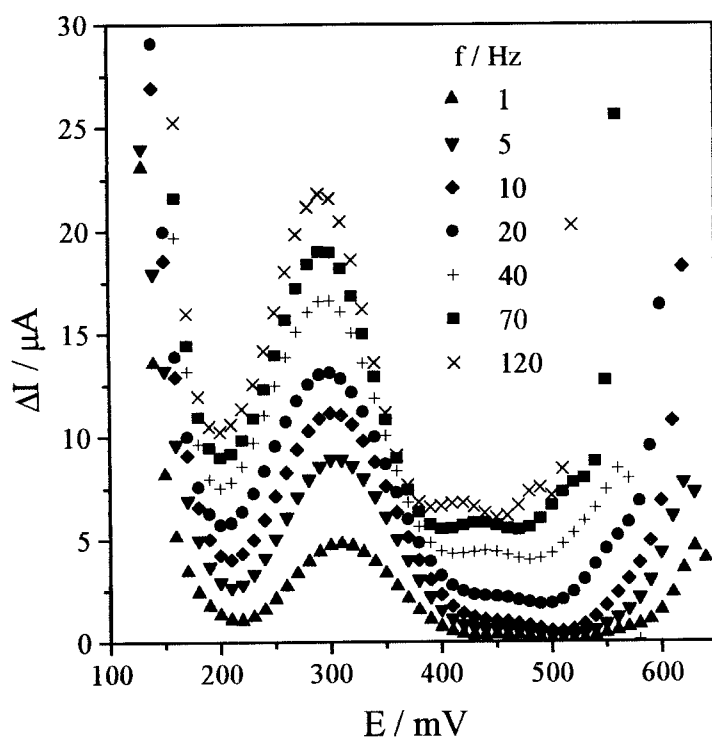


Figura 9.31

Voltamograma de onda quadrada, em função da frequência da onda quadrada após a compensação da queda óhmica da solução.

Condições experimen-tais:

LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 1,40 \times 10^{-4}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_{\text{oq}} = 50$ mV;

$\Delta E_s = 10$ mV; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; macrointerface com a área de $0,28 \text{ cm}^2$.

Todavia, como se pode observar na figura 9.32, o processo utilizado para correcção da queda óhmica não é totalmente eficaz. Apesar de ter havido um aumento da intensidade de corrente de pico, este aumento não é suficiente para que os valores corrigidos se aproximem dos valores esperados para as condições experimentais utilizadas. Este facto pode dever-se à perda de “representatividade” dos pontos experimentais relativamente às características dinâmicas do sistema, ou, como segunda

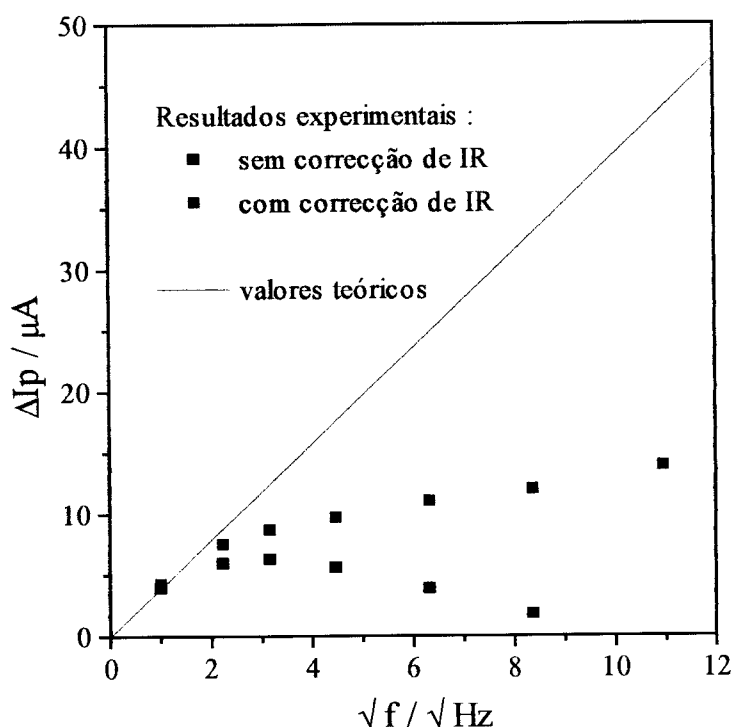


Figura 9.32

Intensidade de corrente de pico como função da raiz quadrada da frequência da onda quadrada, antes e após a compensação da queda óhmica da solução.

Condições experimen-tais:

LiCl 10 mM; $|\text{ClO}_4^-| = 1,40 \times 10^{-4}$ M; THATPB 10 mM; $\Delta E_{\text{oq}} = 50$ mV;

$\Delta E_s = 10$ mV; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; $R = 5000 \Omega$; macrointerface com a área de $0,28 \text{ cm}^2$.

hipótese, a um problema inerente aos sistemas em estudo, devido à componente capacitiva da intensidade de corrente. Um dos processos que se poderá utilizar para a validar a primeira hipótese colocada é utilizar um sistema potenciostático que possibilite a utilização de compensação da resistência da solução e comparar o resultado da compensação de queda óhmica electrónica com o obtido pelo processo numérico.

9.3 Função de calibração

A função de calibração é um aspecto importante que vai definir a aplicabilidade analítica dos métodos de análise. Neste trabalho optou-se por preparar uma função de calibração pelo método da adição de padrão. Um dos aspectos a ter em conta, quando se procede à adição de uma solução padrão é o do tempo necessário para se estabelecer o equilíbrio, após a adição da solução padrão. Na figura 9.33 encontra-se representada a variação, no tempo, da intensidade de corrente de pico, para a transferência do catião acetilcolínio. Como se pode verificar, ao fim de 30 s já se atinge um valor estável para ΔI_p . Este resultado mostra claramente que a homogeneização destes sistemas é bastante rápida, não havendo necessidade de recorrer à agitação da solução para acelerar este processo.

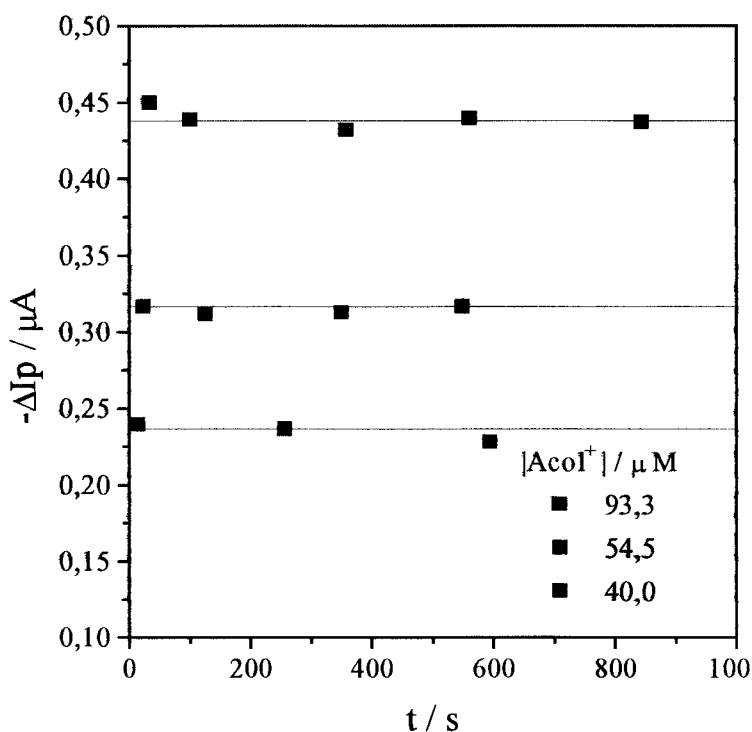


Figura 9.33

Variação, no tempo, do sinal analítico, após a adição da solução padrão, para a determinação do catião acetilcolínio por VOQ.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTTPATPB 10 mM; $\Delta E_{oq} = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; varrimento $600 \rightarrow 0$ mV; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo A).

Na figura 9.34, encontram-se representadas curvas de calibração para algumas espécies iónicas. Este resultado mostra que é possível efectuar a determinação destas espécies utilizando interfaces líquido-líquido como sensor amperométrico. Na tabela 9.3 apresentam-se os parâmetros analíticos, das curvas de calibração da figura 9.34.

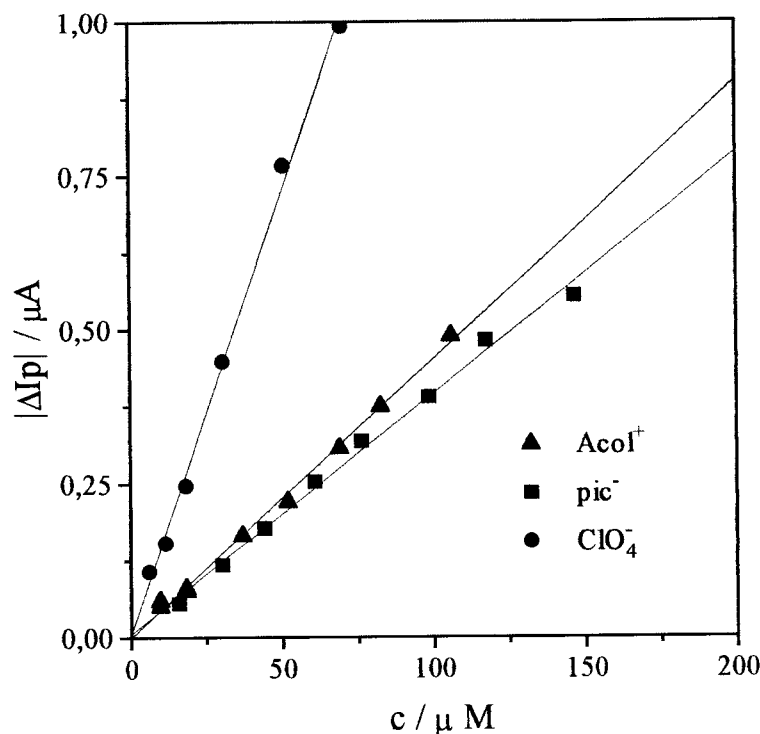


Figura 9.34

Funções de calibração para a determinação de diferentes iões por VOQ. Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; $\Delta E_{oq} = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{repouso} = 60$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo A).

Tabela 9.3 Valores dos parâmetros extraídos do ajuste linear das curvas de calibração, para os sistemas representados na figura 9.34. Valores obtidos pelo método de mínimos quadrados.

espécie iónica	declive / AM^{-1}	ord. na origem / μA	coef. corr.	$D_w \times 10^6 / cm^2 s^{-1}$
perclorato	$0,0143 \pm 0,0004$	$0,006 \pm 0,01$	0,998	6,1
acetilcolínio	$0,0045 \pm 0,0001$	$0,001 \pm 0,006$	0,998	1,1
picrato	$0,0039 \pm 0,0001$	$0,006 \pm 0,01$	0,997	0,8

Na figura 9.35 encontram-se representadas curvas de calibração, para o catião acetilcolínio, obtidas em diferentes condições experimentais, utilizando a mesma interface. As experiências 1 e 2 foram realizadas em dois dias consecutivos. Como se pode observar as duas curvas são idênticas, encontrando-se os pontos experimentais obtidos no primeiro dia dentro das bandas de confiança, traçadas para o segundo conjunto de valores, para um grau de confiança de 95%.

O conjunto de experiências, designado por (2), também se encontra representado na figura 9.36 para melhor compreensão dos resultados obtidos. Nestes ensaios é feita a adição de uma solução padrão de catião acetilcolínio, após o que se

adiciona uma solução padrão de anião perclorato. Nestas últimas adições a concentração do catião sofre um decréscimo por diluição. Os resultados obtidos permitem concluir que não existe qualquer interacção entre as duas espécies e que as funções de calibração destas são independentes, resultado esse que permite prever a possibilidade do doseamento simultâneo destas espécies iónicas, usando técnicas voltamétricas e interfaces líquido-líquido.

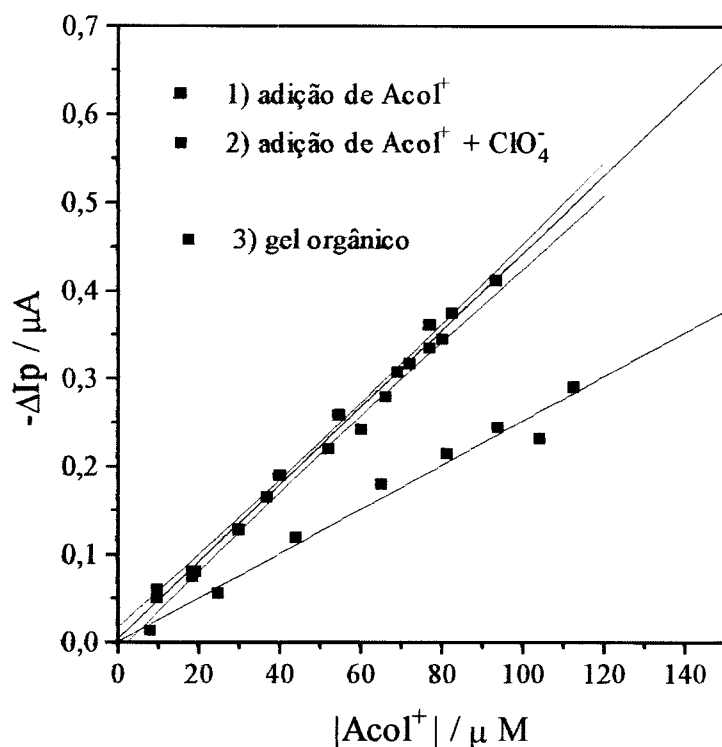


Figura 9.35

Curvas de calibração do catião acetilcolínio.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; $\Delta E_{oq} = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{repouso} = 60$ s; varrimento $600 \rightarrow 0$ mV; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo A).

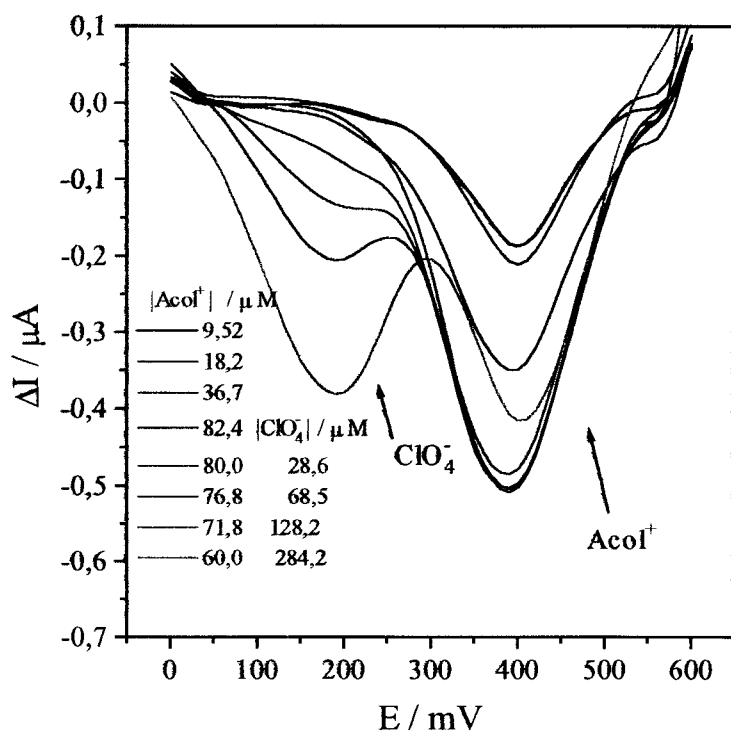


Figura 9.36

Voltamogramas de onda quadrada para a transferência do catião acetilcolínio e do anião perclorato.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; $\Delta E_{oq} = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{repouso} = 60$ s; varrimento $600 \rightarrow 0$ mV; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo A).

Os resultados da figura 9.36 mostram ainda que, apesar da dimensão da janela de potencial ser reduzida, é possível a análise dos voltamogramas de onda quadrada em condições de excesso de catião ($|AcoI^+| \cong 3x|ClO_4^-|$) até este se encontrar em defeito ($|ClO_4^-| \cong 5x|AcoI^+|$), mantendo-se a linearidade da curva de calibração.

No terceiro conjunto, é feita a comparação com a curva de calibração obtida utilizando um gel orgânico para aumentar a estabilidade da interface. Apesar de haver o referido aumento de estabilidade, existe simultaneamente uma diminuição da sensibilidade da curva de calibração. Este resultado é devido à diminuição do coeficiente de difusão da espécie que se transfere, provavelmente causado pelo aumento da viscosidade da fase orgânica.

Na figura 9.37 compara-se a intensidade de corrente de pico, normalizada para a área, para diferentes tipos de interfaces. Dos resultados é possível concluir que a resposta das macrointerfaces é um pouco menos sensível que os conjuntos de microinterfaces, quando se usa a voltametria de onda quadrada. Esta diferença poderá ser explicada pelo efeito da queda óhmica da solução. É provável que, para valores de frequência mais baixos, a diferença entre as macro e microinterfaces seja menos acentuada.

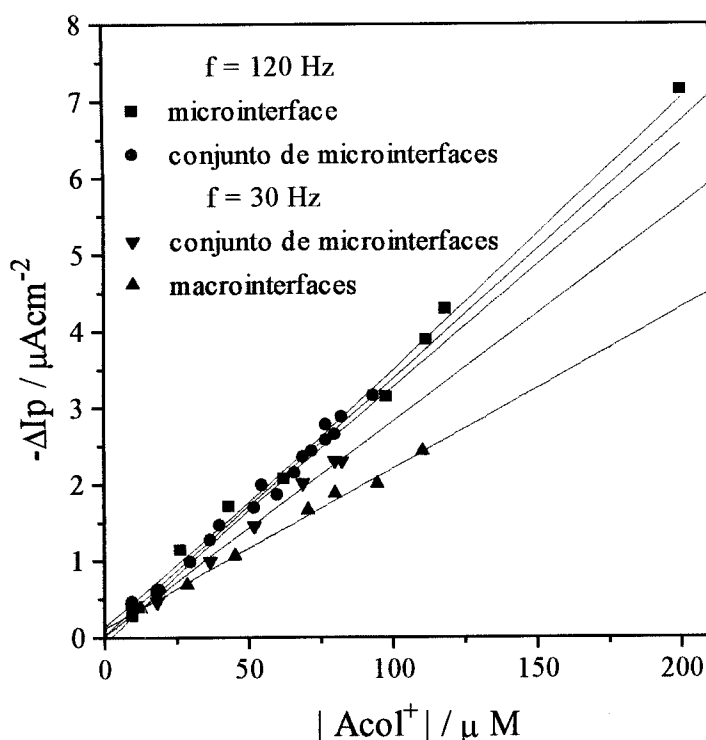


Figura 9.37

Comparação da resposta da voltametria de onda quadrada, utilizando três tipos de interfaces.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; BTPPATPB 10 mM; $\Delta E_{oq} = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV; $t_{repouso} = 60$ s; varrimento $600 \rightarrow 0$ mV.

Estes resultados servem ainda para confirmar que os conjuntos de microinterfaces se comportam como um somatório de microinterfaces independentes,

pois, como é possível observar na figura 9.37, não existe uma diferença significativa entre os resultados destas duas experiências depois de normalizadas para a área (ver parâmetros na tabela 9.4).

Tabela 9.4 Valores dos parâmetros extraídos do ajuste linear das curvas de calibração, para os sistemas representados na figura 9.37. Valores obtidos pelo método de mínimos quadrados.

interface	declive / $\text{AM}^{-1}\text{cm}^{-2}$	ord. na origem / $\mu\text{A cm}^{-2}$	coef. corr.
micro (120 Hz)	$0,351 \pm 0,011$	$0,3 \pm 1,1$	0,997
conjunto de micro (120 Hz)	$0,335 \pm 0,007$	$0,34 \pm 0,40$	0,996
conjunto de micro (30 Hz)	$0,280 \pm 0,008$	$0,24 \pm 0,58$	0,997
macro (30 Hz)	$0,210 \pm 0,010$	$0,13 \pm 0,54$	0,997

Na tabela 9.5 mostram-se os dados relativos ao limite de detecção, quando se utiliza a voltametria de onda quadrada como técnica analítica. Em primeiro lugar deve-se salientar a obtenção de limites de detecção inferiores aos da voltametria diferencial de impulsos, embora da mesma ordem de grandeza. Este resultado, apesar de aparentemente ser contraditório com a melhoria esperada, pela utilização de uma técnica mais sensível, confirma que os limites de detecção estão grandemente dependentes do nível de ruído e não exclusivamente da sensibilidade da técnica.

Tabela 9.5 Limites de detecção para a determinação de diferentes espécies por voltametria de onda quadrada.

espécies iónicas	$c_{L(k=3)} / \mu\text{M}$	Observações
catião acetilcolíneo	5,9	conjuntos de microinterfaces; $f = 120 \text{ Hz}$
	7,6	conjuntos de microinterfaces; $f = 30 \text{ Hz}$
	9,1	gel orgânico, $f = 120 \text{ Hz}$
	6,0	uma microinterface com diâmetro de $10 \mu\text{m}$; $f = 120 \text{ Hz}$
	9,0	macrointerface; $f = 30 \text{ Hz}$
anião perclorato	1,0	conjuntos de microinterfaces; $f = 120 \text{ Hz}$
picrato	6,0	conjuntos de microinterfaces; $f = 120 \text{ Hz}$

Apesar destes limites de detecção serem superiores a $1 \mu\text{M}$, os resultados experimentais sugerem que ainda é possível melhorar estas características melhorando, por exemplo, a qualidade do equipamento de medição.

9.4 Conclusões

Os resultados apresentados mostram que a voltametria de onda quadrada pode ser usada, com sucesso, na determinação de espécies iónicas que se transfirmam através de uma interface líquido-líquido. As microITIES parecem ser mais apropriadas à utilização da voltametria de onda quadrada do que as macrointerfaces. Estas últimas estão limitadas à utilização de frequências de onda quadrada baixas (inferiores a 20 Hz) o que se torna numa grande desvantagem pois não é possível beneficiar do potencial incremento de sensibilidade que seria possível obter a frequências mais elevadas. Uma estratégia a utilizar para tentar solucionar esta limitação é o de encontrar um novo tipo de células que reduza consideravelmente a capacidade e a resistência dos sistemas.

Os valores dos diferentes parâmetros são idênticos aos utilizados em estudos efectuados com eléctrodos sólidos, tal como o que se verificou no estudo da voltametria diferencial de impulsos. Para valores da amplitude de impulso de potencial elevados (superiores a 60 mV) o comportamento das ITIES parece afastar-se do previsto teoricamente.

A escolha do valor dos saltos de potencial terá que ser efectuada tendo em consideração dois aspectos, a resolução da curva e o tempo de análise. A utilização de ΔE_s de 5 mV parece ser uma escolha razoável.

O abaixamento do limite de detecção para valores inferiores a 1 μM será, certamente, um desafio fácil de ultrapassar com a utilização de instrumentação com uma melhor razão sinal/ruído.

10

Estudo de interferências

O grau de interferência ou, utilizando o termo de uso corrente na potenciometria, a selectividade de um sensor^{316, 317} é um aspecto fundamental no valor analítico de um procedimento baseado na sua utilização. Para que se possa conhecer a selectividade de um sensor torna-se necessário estudar a influência de outras espécies, iónicas ou não, sobre a resposta do sensor. Existem tentativas de adaptar o processo de avaliação da selectividade dos sensores potenciométricos³¹⁸ para os sensores amperométricos. Num trabalho recente, J. Wang³¹⁹ propôs a seguinte expressão para a avaliação dos coeficientes de selectividade de um sensor amperométrico:

$$I_t = S(c_i + \sum k_{ij}^{amp} c_j) \quad 10.1$$

onde S representa a sensibilidade do método e k_{ij}^{amp} a constante de selectividade amperométrica do ião j em relação à determinação do ião i .

10.1 Efeito do volume da fase aquosa

O desenho da célula electroquímica utilizada só permite a utilização de volumes de solução orgânica relativamente elevados. Na tentativa de verificar a existência de um efeito do volume da fase orgânica sobre a resposta analítica, realizou-se um conjunto de ensaios cujos resultados se encontram representados na figura 10.1.

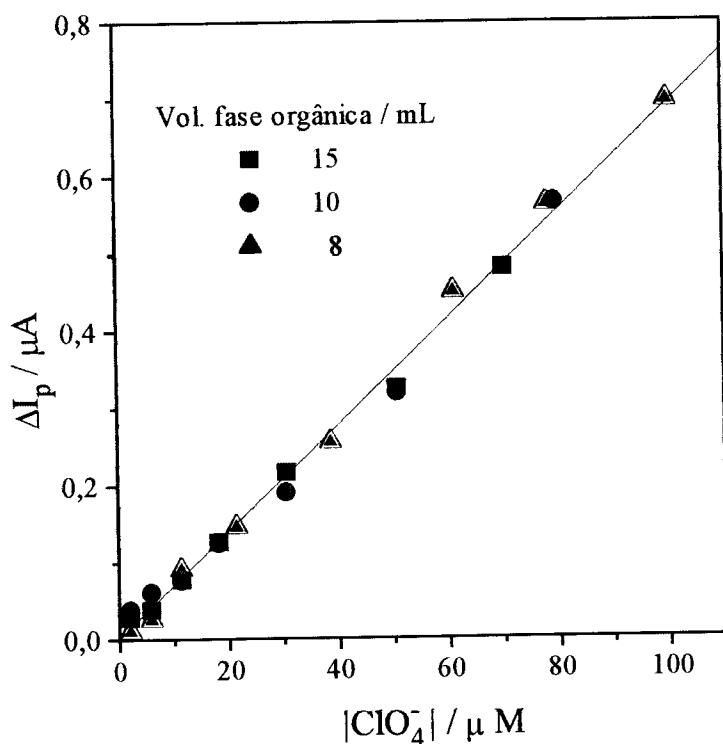


Figura 10.1

Efeito da variação do volume da fase orgânica sobre a resposta analítica, ao anião perclorato, das microinterfaces líquido-líquido suportadas em membranas de poliéster. Técnica utilizada: Voltametria de onda quadrada. Condições experimentais: LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $\Delta E_{oq} = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{repouso} = 60$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

Os resultados da figura 10.1 mostram que não existe qualquer efeito do volume da fase orgânica sobre as curvas de calibração do anião perclorato.

10.2 Efeito da concentração dos electrólitos de suporte

Para avaliar o efeito da variação da capacidade diferencial nas determinações de iões utilizando as ITIES, realizou-se um estudo da influência da concentração dos electrólitos de suporte sobre as rectas de calibração do anião perclorato. Os resultados obtidos encontram-se representados na figura 10.2.

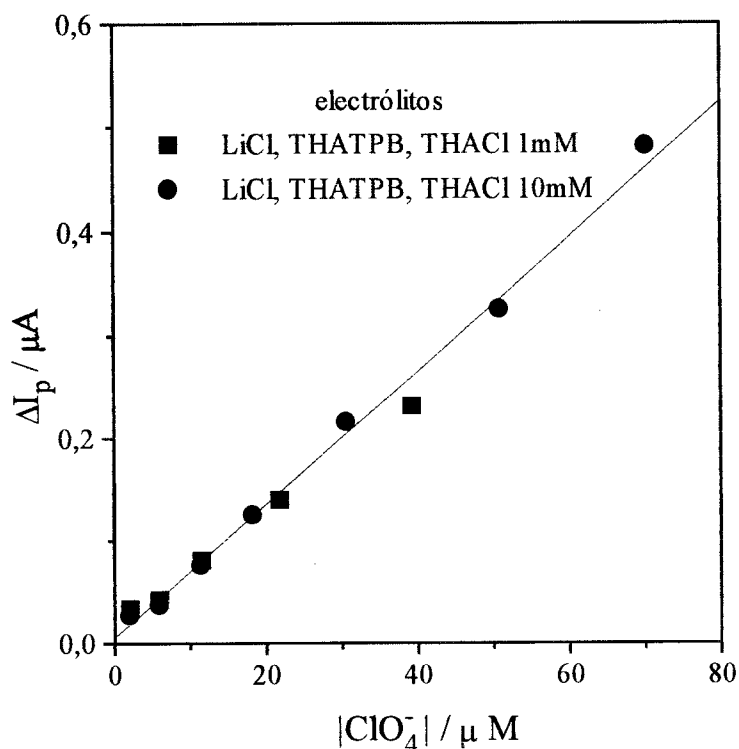


Figura 10.2

Efeito da concentração dos eletrólitos.

Técnica utilizada: Voltametria de onda quadrada.

Condições experimentais:
 $\Delta E_{\text{oq}} = 50 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$; $f = 120 \text{ Hz}$;
 $t_{\text{repouso}} = 60 \text{ s}$; conjuntos de microinterfaces (membrana do tipo C).

Com base nestes resultados pode concluir-se que, quando se varia a concentração do eletrólito de suporte da fase orgânica de 1 para 10 mM, não se observa qualquer efeito sobre o sinal analítico para a determinação do anião perclorato.

10.3 Natureza do eletrólito da fase orgânica

O eletrólito da fase orgânica pode afectar o resultado das determinações analíticas em ITIES, por exemplo, através da formação de pares iónicos com a espécie que se pretende estudar. No caso da transferência do anião perclorato interessa-nos pois observar o efeito do catião do eletrólito de suporte da fase orgânica. Na figura 10.3 encontram-se as curvas de calibração para a determinação de anião perclorato, obtidas utilizando THATPB, CvTPB e BTPATPB como eletrólitos de suporte da fase orgânica.

Os resultados mostram que, para os eletrólitos representados na figura 10.3, não existe qualquer interferência da natureza do eletrólito de suporte da fase orgânica na determinação do anião perclorato.

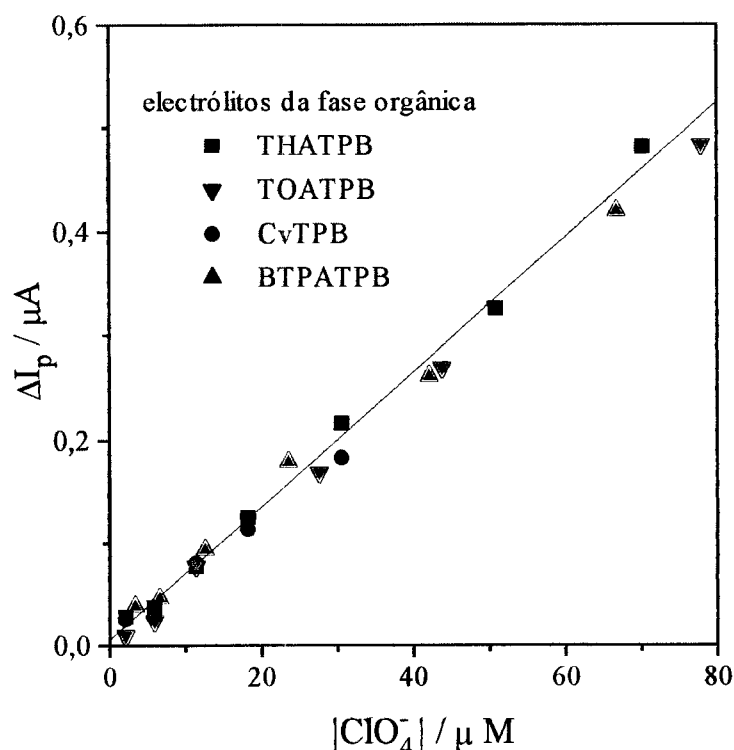


Figura 10.3

Efeito da natureza do eletrólito da fase orgânica.

Técnica utilizada: Voltametria de onda quadrada.

Condições experimentais: LiCl 10 mM; XTPB 10 mM; $\Delta E_{oq} = 50$ mV; $\Delta E_s = 10$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{repouso} = 60$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

Também foi tentada a utilização do TBATPB como eletrólito de suporte da fase orgânica, todavia, devido à menor energia de transferência do catião tetrabutilamônio, não foi possível efectuar as medições da intensidade de corrente de pico, correspondentes às diferentes concentrações do anião perclorato, porque, nestas condições o pico de transferência do anião perclorato se sobrepõe com o do eletrólito de suporte.

10.4 Efeito de aniões presentes na fase aquosa

A potenciometria é o método electroquímico normalmente utilizado para o doseamento de aniões ou catiões electroinactivos, ou cujos processos de oxidação-redução à superfície de eléctrodos não é favorável. Podendo os sensores amperométricos baseados em interfaces líquido-líquido tornar-se um processo alternativo ao doseamento dessas espécies, deverá comparar-se o desempenho destes com o dos sensores potenciométricos. No que se refere à determinação de anião perclorato, as espécies cuja interferência é maior, no caso dos eléctrodos selectivos a anião perclorato^{320, 321}, são o iodeto, iodato, nitrato, brometo e cloreto, embora outros

iões possam interferir mas em menor extensão. O modo de preparação³²⁰ do eléctrodo selectivo a anião perclorato também afecta os valores dos coeficientes de selectividade.

Para além dos referidos iões estudou-se ainda a interferência dos aniões periodato e tiocianato por estes apresentarem um potencial de transferência próximo do perclorato (ver apêndice A.1), podendo, por esta razão, representar um problema a determinação de anião perclorato na presença desses iões.

A avaliação das interferências foi efectuada adicionando diferentes volumes de solução padrão, da espécie em avaliação, a uma solução contendo 0,48 mM de perclorato de sódio em cloreto de sódio 10 mM. Para reduzir os efeitos da adição da nova solução sobre a concentração de anião perclorato e do cloreto de sódio, as soluções padrão das diferentes espécies foram preparadas usando a solução de perclorato de sódio em cloreto de sódio. Na figura 10.4 encontram-se representados os voltamogramas de onda quadrada para a transferência de anião perclorato na presença e na ausência de anião iodeto.

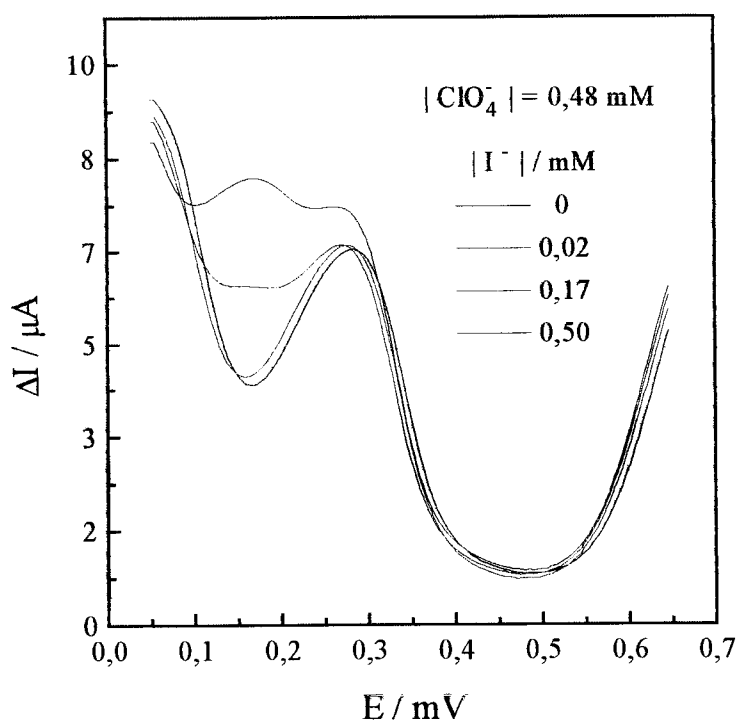


Figura 10.4

Efeito da adição de uma solução padrão de anião iodeto a uma solução contendo anião perclorato. Condições experimentais da VOQ: LiCl 10 mM; THATPB 10 mM; $\Delta E_{\text{eq}} = 50$ mV; $\Delta E_s = 5$ mV; $f = 120$ Hz; $t_{\text{repouso}} = 60$ s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

O aumento da quantidade de anião iodeto provoca um ligeiro aumento da intensidade de corrente de pico, quando a concentração de anião iodeto em solução é comparável à de anião perclorato. Quando a concentração de anião iodeto é inferior à de anião perclorato, as variações da intensidade de corrente de pico não são detectáveis.

Com base nos resultados da figura 10.4 e os obtidos para os outros iões estudados elaborou-se a tabela 10.1, a partir da qual se construiu um gráfico da intensidade de corrente de pico em função da concentração da espécie interferente (figura 10.5). A partir desta representação procedeu-se ao cálculo da constante de selectividade amperométrica, de acordo com a função proposta por Wang ³¹⁹ (equação 10.1).

Tabela 10.1 Valores da intensidade de corrente de pico para a transferência do anião perclorato em presença de possíveis interferentes. Mesmas condições experimentais da figura 10.4

SCN ⁻	c / mM	0	0,013	0,127	
	$\Delta I_p / \mu A$	4,85	4,67	5,03	
IO ₄ ⁻	c / mM	0	0,023	0,23	0,675
	$\Delta I_p / \mu A$	4,40	4,50	6,10	8,80
Br ⁻	c / mM	0	0,03	0,249	0,73
	$\Delta I_p / \mu A$	4,81	4,7	4,86	4,87
I ⁻	c / mM	0	0,056	0,561	1,65
	$\Delta I_p / \mu A$	4,86	4,14	5,14	7,14
	c / mM	0	0,017	0,17	0,5
	$\Delta I_p / \mu A$	4,78	4,75	4,78	6,47
IO ₃ ⁻	c / mM	0	0,013	0,127	0,372
	$\Delta I_p / \mu A$	5,22	5,50	5,98	6,41
NO ₃ ⁻	c / mM	0	0,017	0,167	0,491
	$\Delta I_p / \mu A$	4,85	4,58	4,92	5,53

O anião periodato é o que interfere mais fortemente com a determinação do anião perclorato, o que seria de esperar pelo facto dos potenciais de transferência das duas espécies serem iguais. A partir dos resultados da figura 10.5 elaborou-se a tabela 10.2, onde se encontram os valores da constante de selectividade amperométrica para as espécies aqui estudadas.

Para confirmação dos valores da constante de selectividade amperométrica, e para eliminar possíveis erros devido a uma deficiente medição dos valores da intensidade de corrente de pico, procedeu-se à subtracção das curvas pelo voltamograma de onda quadrada relativo à transferência de anião perclorato na ausência de interferentes. Os resultados obtidos encontram-se na figura 10.6.

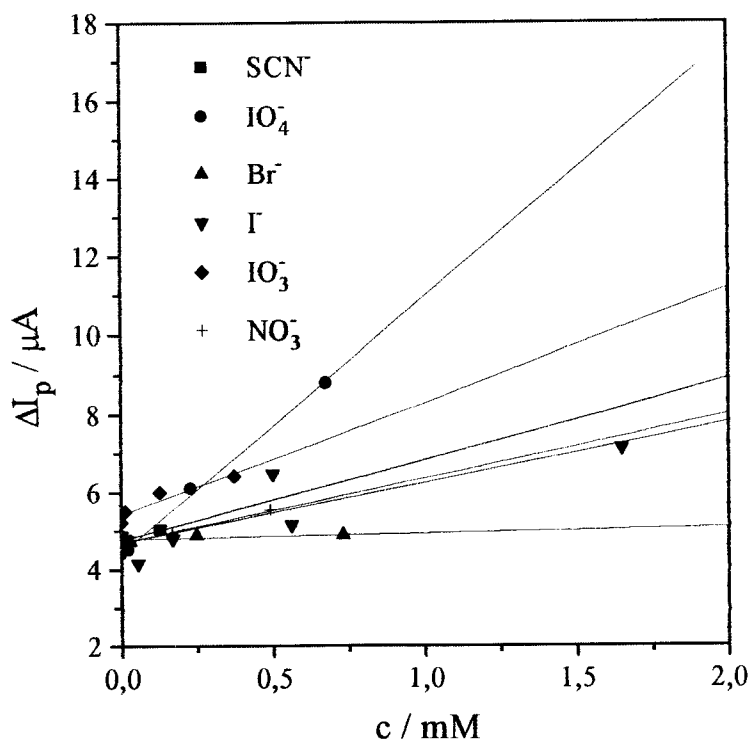


Figura 10.5
Efeito da concentração de interferente sobre a intensidade de corrente de pico correspondente à transferência do anião perclorato.
Condições experimentais: NaCl 10 mM; NaClO₄ 0,48 mM; THATPB 10 mM; ΔE_{oq} = 50 mV; ΔE_s = 5 mV; f = 120 Hz; t_{repouso} = 60 s; conjuntos de microinterfaces (membrana tipo C).

Tabela 10.2 Valores da constante de selectividade amperométrica para algumas espécies iónicas.

	SCN ⁻	Br ⁻	I ⁻	IO ₄ ⁻	IO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
o.o. / μA	4,75	4,77	4,68	4,43	5,40	4,69
dec. / μAmM ⁻¹	2,08	0,15	1,57	6,55	2,90	1,66
K ^{amp} _{ClO₄j}	0,21	0,02	0,16	0,71	0,26	0,17

A partir das funções representadas na figura 10.6, elaborou-se uma nova tabela (tabela 10.3) com os valores da constante de selectividade amperométrica. Neste conjunto de dados, ressalta o facto de a espécie com uma maior interferência ser agora o anião tiocianato. O valor da constante de selectividade do anião brometo também aumentou significativamente, indicando que a alteração da forma dos voltamogramas não permitiu uma avaliação correcta do efeito destes iões, quando se usou a curva do cloreto de sódio como linha de base.

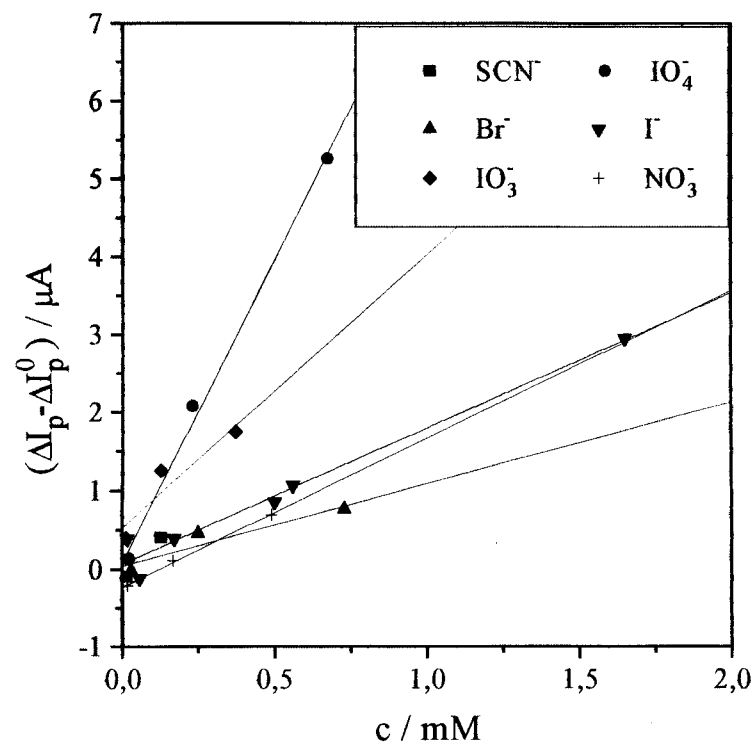


Figura 10.6

Efeito da concentração de interferente sobre a intensidade de corrente de pico correspondente à transferência do anião perclorato, após subtracção do voltamograma de onda quadrada da transferência de ClO₄⁻ na ausência de interferentes. Mesmas condições experimentais da figura 10.5.

Tabela 10.3 Valores da constante de selectividade amperométrica para algumas espécies iónicas, após a subtracção do VOQ da transferência de anião perclorato na ausência de interferentes.

	SCN ⁻	Br ⁻	I ⁻	IO ₄ ⁻	IO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
o.o. / μA	-0,52	0,4	0,07	0,09	0,53	-0,23
dec. / μAmM ⁻¹	12,1	1,05	1,74	7,74	3,50	1,90
K ^{amp} _{ClO₄⁻,j}	1,21	0,10	0,17	0,77	0,35	0,19

A subtracção dos VOQ pela curva relativa à transferência do anião perclorato veio melhorar as condições de leitura dos valores de ΔI_p. Relativamente aos valores das constantes de selectividade para as outras espécies, as variações no valor da constante obtidas através dos dois métodos não é significativa.

Para comparação com os valores de K^{amp}_{ClO₄⁻,j} obtidos, apresentam-se na tabela 10.4 valores da constante de selectividade potenciométrica, de um eléctrodo selectivo a anião perclorato, relativamente a algumas espécies iónicas. Os valores de K^{pot}_{ClO₄⁻,j} são, em geral, inferiores aos obtidos para as constantes amperométricas de selectividade.

Apesar de mais elevados, o facto das constantes de selectividade amperométricas serem um factor aditivo na resposta amperométrica faz com que a eliminação destas interferências seja mais fácil do que no caso das determinações potenciométricas, bastando para o efeito a utilização de um método da adição de padrão.

Tabela 10.4 Valores da constante de selectividade potenciométrica para algumas espécies iónicas. Valores retirados da referência [320]

	SCN^-	Br^-	I^-	IO_4^-	IO_3^-	Cl^-	NO_3^-
$K_{\text{ClO}_4^-,j}^{\text{pot}}$	---	0,07	0,39	---	0,35	0,002	0,01

10.5 Conclusões

Estes resultados permitem concluir que é possível a determinação voltamétrica do anião perclorato em presença de espécies interferentes. Quando a concentração do interferente é dez vezes inferior à do perclorato é possível efectuar o doseamento do anião perclorato sem que se cometa um erro muito elevado.

O erro máximo que se pode cometer é de 77% no caso da interferência de anião periodato, quando as duas espécies têm igual concentração. Este valor era esperado porque, como já foi referido, estas duas espécies têm sensivelmente o mesmo valor de potencial de transferência, da fase aquosa para uma solução de 1,2-dicloroetano (vide apêndice A.1).

Em alguns casos, como por exemplo na presença dos aniões nitrato, brometo e iodeto, é possível efectuar uma determinação simultânea do perclorato e um destes iões. A presença destes interferentes poderá ainda ser evitada através da utilização de uma separação antes da análise.

11

Considerações finais

O estudo do comportamento de conjuntos de microinterfaces líquido-líquido descrito neste trabalho permite salientar o seguinte:

- Foi demonstrado através dos resultados obtidos nas medições de impedância electroquímica e nas técnicas voltamétricas (voltametria cíclica e de onda quadrada) em conjuntos de dois microorifícios, em que se variou a distância entre eles que estes se comportam como conjuntos de microinterfaces líquido-líquido independentes pelo que a intensidade de corrente do sistema será igual ao somatório da intensidade de corrente de cada uma das microinterfaces integrando o conjunto.
- Verificou-se que a diminuição da distância entre as microinterfaces, num conjunto, provoca a diminuição da sensibilidade das técnicas voltamétricas, embora mantendo a linearidade das funções de calibração.
- Concluiu-se, através dos resultados obtidos, que todas as técnicas electroquímicas estudadas, podem ser utilizadas com sucesso em estudo analíticos utilizando interfaces entre duas soluções imiscíveis de electrólitos.
- O tempo de estabilização do sinal após a adição de soluções padrão é baixo, normalmente obtido ao fim de 30 - 60 s, não tendo sido usada convecção forçada para obter esses valores.
- A optimização dos parâmetros experimentais das técnicas de impulsos, mostram que os valores encontrados são semelhantes aos que se encontram

nos estudos electroquímicos à superfície de eléctrodos metálicos. No caso dos estudos em interfaces líquido-líquido é possível utilizar velocidades de varrimento do potencial, da voltametria normal e diferencial de impulsos, superiores a 10 mVs^{-1} (até 50 mVs^{-1}) sem que o resultado analítico seja afectado.

- A comparação entre micro e macrointerfaces indica que não existem diferenças significativas nos parâmetros de optimização das técnicas voltamétricas para as duas interfaces. A única excepção regista-se na voltametria de onda quadrada onde, devido ao efeito da capacidade e da resistência da solução.
- Das técnicas utilizadas aquela que revela um maior potencial para a aplicação em estudos de transferência iónica para fins analíticos é a voltametria de onda quadrada. A utilização da voltametria normal de impulsos, apesar de apresentar uma maior sensibilidade analítica, revela-se difícil de optimizar e de discriminar o sinal analítico quando mais do que uma espécie se transfere. Acresce ainda que nesta situação a função analítica não é linear.

Todavia subsistem ainda alguns problemas experimentais que obrigam à realização de trabalho futuro. O elevado nível de ruído encontrado reduz a sensibilidade e limites de detecção, podendo ser reduzido com a utilização de um conjunto potencióstato / sistema de aquisição de dados com melhor concepção. A estabilidade mecânica das interfaces poderá ser ultrapassada com a utilização de um gel apropriado. Esta estabilização pode também ser benéfica no desenvolvimento de sensores pois tornará a estabilidade e reprodutibilidade de preparação mais elevada.

As diferenças encontradas nos sinais obtidos, quando o sentido de potencial do varrimento é invertido ainda não tem explicação adequada apontando para a necessidade de estudar este problema que poderá revelar-se útil nomeadamente para :

- redução da interferência do sinal provocado pela transferência de outra espécie (de carga oposta);
- obtenção de valores da constante de partição da espécie iónica.

Como já foi referido o desenvolvimento de sensores utilizando as características das ITIES passa pela gelificação de, pelo menos, uma das fases, a introdução de ligandos para aumentar a selectividade e a utilização de sistemas em fluxo. Todos estes aspectos estão já a ser estudados no laboratório com o objectivo de otimizar as condições experimentais, mas ainda é necessário concentrar esforços na tentativa de aumentar a reprodutibilidade dos resultados experimentais.

Para aumentar a sensibilidade e limites de detecção, uma via possível será a utilização da electroquímica em camada fina de solventes orgânicos.

A utilização de técnicas ópticas e electroquímicas acopladas, poderá ser uma via de trabalho para melhorar os limites de detecção e a selectividade do processo de determinação de espécies iónicas. Apesar de já existirem alguns estudos realizados neste sentido, por outros grupos de investigação, ainda existem vários parâmetros experimentais que podem ser melhorados, como por exemplo a correcção, em tempo real, da linha de base.

A utilização de microeléctrodos selectivos para a determinação e controlo do potencial é uma necessidade, de modo a ultrapassar algumas dificuldades até agora encontradas.

Apêndices

Solvente: 1,2-dicloroetano

Ião	$\Delta G_r^{0,aq \rightarrow org} / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta \phi_{org}^{aq} / \text{V}$	Refê- rência
brometo	43	-0,446	[261]
	35,5	-0,368	[322]
	38,4	-0,398	[323]
	39,3	-0,407	[324]
césio	24,9	0,258	[263]
	30,1	0,312	[260]
	34,7	0,360	[324]
	35	0,363	[262]
	37,3	0,387	[260]
clorato	33	-0,342	[323]
cloreto	45,1	-0,467	[322]
	51	-0,528	[261]
	53,5	-0,554	[324]
dodecilsulfato	7,7	0,080	[325]
fluoreto	57,7	-0,598	[323]
iodeto	33	-0,342	[261]
	23,8	-0,247	[322]
	25,2	-0,261	[324]
	26,3	-0,273	[323]
	26,5	-0,275	[263]
lítio	55,6	0,576	[260]
	57	0,591	[261]
	48,4	0,502	[260]
metilsulfato	33,8	-0,350	[322]
nitrato	30,3	-0,314	[263]

Ião	$\Delta G_r^{0,aq \rightarrow org} / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta \phi_{org}^{aq} / \text{V}$	Refê- rência
nitrato	33,9	-0,351	[323]
paranitrofenolato	25,5	-0,264	[322]
perclorato	14,9	-0,154	[263]
	16,4	-0,170	[326]
	16,9	-0,175	[324]
	17,1	-0,177	[323]
periodato	14,5	-0,150	[263]
picrato	5,5	-0,057	[326]
potássio	49	0,508	[262]
	50	0,518	[261]
	44,7	0,463	[260]
protão	53	0,549	[261]
rubídio	38,6	0,400	[260]
	41,4	0,429	[324]
	42	0,435	[262]
	45,8	0,475	[260]
	50	0,518	[327]
sódio	55,9	0,579	[260]
	57	0,591	[261]
	21,8	0,226	[324]
	47,7	0,494	[324]
	48,7	0,505	[260]
tetrabutilamônio	-16,4	-0,170	[263]
	-17,6	-0,182	[324]
	-19,3	-0,200	[322]

Solvente: 1,2-dicloroetano

Lão	$\Delta G_{tr}^{0,aq \rightarrow org}$ / kJmol^{-1}	$\Delta \phi_{org}^{aq} / \text{V}$	Refe- rência
tetrautilamónio	-21,7	-0,225	[323]
	-21,7	-0,225	[326]
	-22,2	-0,230	[260]
	-29,4	-0,305	[260]
tetrautilfosfónio	-22,6	-0,234	[322]
tetraetilamónio	1,8	0,019	[326]
	4,7	0,049	[324]
	4,2	0,044	[323]
tetrafenilarsónio	-32,5	-0,337	[260]
	-32,5	-0,337	[263]
	-32,6	-0,338	[322]
	-32,6	-0,338	[324]
	-35,1	-0,364	[323]
	-35,2	-0,365	[326]
tetrafenilborato	-39,7	-0,411	[260]
	-25,8	0,267	[260]
	-32,6	0,338	[324]
	-33	0,342	[260]
tetrafenilfosfónio	-35,1	0,364	[323]
tetrafluoroborato	-32,6	-0,338	[324]
tetrahexilamónio	17,9	-0,185	[263]
	-45,1	-0,467	[322]
	-47,7	-0,494	[323]
tetraisopentilamónio	-29,3	-0,304	[322]
tetrametilamónio	15,4	0,160	[324]

Lão	$\Delta G_{tr}^{0,aq \rightarrow org}$ / kJmol^{-1}	$\Delta \phi_{org}^{aq} / \text{V}$	Refe- rência
tetrametilamónio	15,4	0,160	[326]
tetrapentilamónio	17,6	0,182	[323]
	-33	-0,342	[322]
	-34,7	-0,360	[323]
	-33	-0,342	[322]
tetrapropilamónio	-34,7	-0,360	[323]
	-8,8	-0,091	[323]
tiocianato	-8,8	-0,091	[324]
	25,5	-0,264	[323]
tosilato	26,5	-0,275	[263]
	27,2	-0,282	[322]
(tris-2,2'-bipirazina) ruténio	16,8	0,087	[328]
(tris-2,2'-bipiridina) ruténio	-22,7	-0,118	[328]
(tris-2,2'-bipirimidina) ruténio	12,9	0,067	[328]

Solvente: nitrobenzeno

Ião	$\Delta G_r^{0,aq \rightarrow org} / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta \phi_{org}^{aq} / \text{V}$	Ref- rência
amônio	26,8	0,278	[329]
brometo	30,5 36	-0,316 -0,373	[76] [330]
césio	12 15,2 15,4 15,6 17,8	0,124 0,158 0,160 0,162 0,184	[262] [263] [329] [259] [330]
cloreto	38,2 43,8 29,7	-0,396 -0,454 -0,308	[76] [330] [329]
1,1'-dibutyl-4,4'-bipiridínio	-12,5	-0,065	[183]
1,1'-dietil-4,4'-bipiridínio	-1,1	-0,006	[183]
1,1'-diheptilbipiridínio	-20,2	-0,105	[183]
1,1'-dimetil-4,4'-bipiridínio	3,7	0,019	[183]
2,4-dinitrofenolato	7,4	-0,077	[329]
2,6-dinitrofenolato	8	-0,083	[329]
1,1'-dipentil-4,4'-bipiridínio	-18,7	-0,097	[183]
dipicrilaminato	-39,4	-0,408	[329]
1,1'-dipropil-4,4'-bipiridínio	-7,1	-0,037	[183]
hexacianoferrato(III)	86	-0,297	[331]
iodeto	18,8 18,9 19,5 21,9	-0,195 -0,196 -0,202 -0,227	[329] [263] [76] [330]

Ião	$\Delta G_r^{0,aq \rightarrow org} / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta \phi_{org}^{aq} / \text{V}$	Ref- rência
lítio	36	0,373	[262]
lítio	38,2	0,396	[329]
nitrato	24,4 24,4 26,1 26,6	-0,253 -0,253 -0,270 -0,276	[263] [259] [331] [76]
pentaiodeto	-38,8	0,402	[329]
perclorato	7,4 7,7 8	-0,077 -0,080 -0,083	[263] [331] [329]
	8,7 9,2 9,8	-0,090 -0,095 -0,102	[259] [326] [330]
periodato	6,9	-0,072	[263]
picrato	-3,4 -3,6 -4,6	0,035 0,037 0,048	[330] [326] [329]
picril-2,4-dinitronaftilaminato	-44	0,456	[329]
potássio	21 20,9 23,4	0,218 0,217 0,242	[262] [330] [329]
protão	32,5	0,337	[329]
rubídio	19 19,2 19,4	0,197 0,199 0,201	[262] [330] [329]

Solvente: nitrobenzeno

Ião	$\Delta G_{tr}^{0,aq \rightarrow org} /$ kJmol ⁻¹	$\Delta \phi_{org}^{aq} /$ V	Refe- rência
sódio	30 34,2	0,311 0,354	[262] [329]
tetrabutilamónio	-23,5 -24 -26,5	-0,244 -0,249 -0,275	[263] [329] [326]
tetraetilamónio	-4,8 -5,7 -6,4	-0,050 -0,059 -0,066	[330] [329] [326]
tetrafenilarsónio	-30,3 -31,4 -35,9 -36	-0,314 -0,325 -0,372 -0,373	[332] [263] [326] [330]
	36	0,373	[329]
tetraetilborato	-36	0,373	[329]
	-36	0,373	[330]
tetrafenilfosfónio	-37,3	-0,387	[330]
tetrafluoroborato	11	-0,114	[263]
tetrametilamónio	2,9 3,4 4	0,030 0,035 0,041	[326] [329] [330]
tetrapropilamónio	-16,4	-0,170	[330]
tiocianato	16,5 16	-0,171 -0,166	[76] [263]
triiodeto	-2,3	0,024	[329]

Solvente: acetofenona

Ião	$\Delta G_{\text{tr}}^{0,\text{aq} \rightarrow \text{org}} / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta \phi_{\text{org}}^{\text{aq}} / \text{V}$	Ref- rência
clorato	19,3	-0,200	[162]
iodeto	12,3	-0,127	[162]
nitrato	20,4	-0,211	[162]
perclorato	1,8	-0,019	[162]
periodato	1,5	-0,016	[162]
tetrabutílamônio	-15,6	-0,162	[162]
tetrafenilarsônio	-16,2	-0,168	[162]
tetrafenilborato	-16,2	-0,168	[162]
tiocianato	11	-0,114	[162]

Solvente: o-diclorobenzeno

Ião	$\Delta G_{tr}^{0,aq \rightarrow org}$ / kJmol^{-1}	$\Delta \phi_{org}^{aq} / \text{V}$	Referência
clorato	45,2	-0,468	[264]
hexafluorofosfato	15,9	-0,165	[264]
iodeto	39,2	-0,406	[264]
nitrato	47,2	-0,489	[264]
perclorato	25,7	-0,266	[264]
permanganato	20,1	-0,208	[264]
picrato	13	-0,135	[264]
tetrabutilamônio	-12,6	-0,131	[264]
tetraetilamônio	11,2	0,116	[264]
tetrafenilarsônio	-26,3	-0,273	[264]
tetrafenilborato	-26,3	0,273	[264]
tetrafluoroborato	32	-0,332	[264]
tetrametilamônio	26,7	0,277	[264]
tetrapentilamônio	-27,3	-0,283	[264]
tetrapropilamônio	-3,1	-0,032	[264]

Solvente: diclorometano

Ião	$\Delta G_{tr}^{0,aq \rightarrow org} /$ kJmol ⁻¹	$\Delta \phi_{org}^{aq} /$ V	Refê- rência
brometo	39,3	-0,408	[168]
cloreto	46,4	-0,481	[168]
iodeto	26,4	-0,273	[168]
perclorato	21,3	-0,221	[168]
picrato	-6,7	0,069	[168]
tetrabutílamônio	-22,2	-0,230	[168]
tetraetilamônio	4,2	0,044	[168]
tetrahexílamônio	-43,9	-0,455	[168]
tetrametilamônio	18,8	0,195	[168]
tetrapentílamônio	-36,4	-0,377	[168]
tetrapropílamônio	-8,8	-0,091	[168]

Solvente: éter o-nitrofeniloctílico

Ião	$\Delta G_{tr}^{0,aq \rightarrow org}$ / kJmol^{-1}	$\Delta \phi_{org}^{aq}$ / V	Referência
césio	21	0,218	[332]
perclorato	15,4	-0,160	[332]
	13,1	-0,136	[332]
tetrabutílamónio	-23,3	-0,241	[332]
tetraetilamónio	2,6	0,027	[332]
tetrafenilborato	-30,3	0,314	[332]
	-31,5	0,326	[332]
tetrametilamónio	10,7	0,111	[332]
tetrapentílamónio	-31,3	-0,324	[332]
tetrapropílamónio	-8,7	-0,090	[332]

Solvente: 2-heptanona

Ião	$\Delta G_{\text{tr}}^{0\text{aq} \rightarrow \text{org}} / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta \phi_{\text{org}}^{\text{aq}} / \text{V}$	Refe- rência
iodeto	21,9	-0,227	[25]
perclorato	10,9	-0,113	[25]
tetrabutílamônio	-16,9	-0,175	[25]
tetrapropilamônio	-4,9	-0,051	[25]

Solvente: metilisobutilcetona

Ião	$\Delta G_{tr}^{0,aq \rightarrow org}$ / $\Delta \phi_{org}^{aq}$ / $\Delta \phi_{org}^{aq}$ V	Ref- rência
cloreto	50,2 -0,520	[170]
lítio	20,3 0,210	[170]
picrato	11,6 -0,120	[170]
tetrabutílamónio	-19,3 -0,200	[170]
tetraetilamónio	8,7 0,090	[170]

Solvente: 2-octanona

Ião	$\Delta G_{tr}^{0,aq \rightarrow org}$ / kJmol^{-1}	$\Delta \phi_{org}^{29}$ / V	Refe- rência
iodeto	20,7	-0,215	[173]
perclorato	9,2	-0,095	[173]
tetrabutílamônio	-13	-0,135	[173]
tetrapropílamônio	-1	-0,010	[173]

Bibliografia

- 1 M. Valcárcel e M. Silva, "Teoría y práctica de la extracción líquido-líquido", Editorial Alhambra, Madrid, 1984.
- 2 Y. Marcus, *Talanta*, **1976**, 23, 203.
- 3 H. A. Laitinen e W. E. Harris, *Análisis químico*", Editorial Reverté, Barcelona, 1982.
- 4 E. Peligot, *ann. Chim. Phys.*, **1842**, 5, 7.
- 5 W. Skey, *Chem. News*, **1867**, 16, 201.
- 6 T. T. Morrell, *Z. Anal. Chem.*, **1877**, 16, 251.
- 7 J. W. Rothe, *Mitt. Kgl. Tech. Versuchanst.*, **1892**, 10, 132.
- 8 Z. Samec, V. Marecek, J. Koryta e M. W. Khalil, *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, 83, 393.
- 9 W. Nernst e E. H. Riesenfeld, *Ann. Phys.*, **1902**, 8, 600.
- 10 E. H. Riesenfeld, *Ann. Phys.*, **1902**, 8, 609.
- 11 E. H. Riesenfeld, *Ann. Phys.*, **1902**, 8, 616.
- 12 E. Baur e S. Kronman, *Z. Phys. Chem.*, **1917**, 92, 819.
- 13 R. Beutner, *Z. Elektrochem.*, **1913**, 19, 319.
- 14 R. Beutner, *Z. Elektrochem.*, **1913**, 19, 467.
- 15 R. Beutner, *Z. Elektrochem.*, **1918**, 24, 94.
- 16 M. Cremer, *Z. Biologie*, **1906**, 47, 562.
- 17 M. Dupeyrat e J. Guastalla, *J. Chim. Phys.*, **1956**, 53, 469.
- 18 J. Guastalla, *J. Chim. Phys.*, **1956**, 53, 470.
- 19 M. Blank, *J. Coll. Int. Sci.*, **1966**, 22, 51.
- 20 C. Gavach e F. Henry, *J. Electroanal. Chem.*, **1974**, 54, 361.
- 21 C. Gavach, P. Seta e B. D'Epenoux, *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, 83, 225.

- 22 M. Gros, S. Gromb e C. Gavach, *J. Electroanal. Chem.*, **1978**, 89, 29.
- 23 C. Gavach, T. Mlodnicka e J. Guastalla, *Compt. Rend. Acad. Sci. Ser. C*, **1968**, 266, 1196.
- 24 J. Guastalla, *Compt. Rend. Acad. Sci. Ser. C*, **1969**, 269, 1360.
- 25 J. Guastalla, *Nature*, **1970**, 227, 485.
- 26 C. Gavach e B. D'Epenoux, *J. Electroanal. Chem.*, **1974**, 55, 59.
- 27 C. Gavach, B. D'Epenoux e F. Henry, *J. Electroanal. Chem.*, **1975**, 64, 107.
- 28 B. D'Epenoux, P. Seta, G. Amblard e C. Gavach, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 99, 77.
- 29 C. Gavach, P. Seta e F. Henry, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1974**, 1, 329.
- 30 C. Gavach e F. Henry, *Compt. Rend. Acad. Sci. Ser. C*, **1972**, 274, 1545.
- 31 C. Gavach e N. Davion, *Electrochim. Acta*, **1973**, 18, 649.
- 32 C. Gavach, F. Henry e R. Sandeaux, *Compt. Rend. Acad. Sci. Ser. C*, **1974**, 278, 491.
- 33 P. Seta, B. D'Epenoux e C. Gavach, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 95, 191.
- 34 J. Koryta, P. Vanýsek e M. Brezina, *J. Electroanal. Chem.*, **1976**, 67, 263.
- 35 J. Koryta, P. Vanýsek e M. Brezina, *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, 75, 211.
- 36 J. Koryta, *Electrochim. Acta*, **1979**, 24, 293.
- 37 Z. Samec, V. Marecek, J. Weber e D. Homolka, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 99, 385.
- 38 Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 99, 197.
- 39 Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 103, 1.
- 40 Z. Samec, V. Marecek e J. Weber, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 103, 11.
- 41 Z. Samec, V. Marecek e J. Weber, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 96, 245.
- 42 Z. Samec, V. Marecek e J. Weber, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 100, 841.
- 43 L. I. Boguslavsky, A. N. Frumkin e M. I. Gugeshashvili, *Sov. Electrochem.*, **1976**, 12, 799.
- 44 M. A. Manvelyan, G. A. Nevgodova e L. I. Boguslavsky, *Sov. Electrochem.*, **1976**, 12, 1145.
- 45 J. D. Reid, O. R. Melroy e R. P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 147, 71.
- 46 H. H. Girault, "Charge transfer across liquid-liquid interfaces", em "Modern aspects of electrochemistry", Ed. por J. O. Bockris, B. E. Conway e R. E. White, Vol. 25, Plenum Press, New York, **1993**.

- 47 J. Koryta e P. Vanýsek, "Electrochemical phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions", em "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Ed. por Gerischer e C. W. Tobias, Vol. 12, p. 113, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- 48 V. Marecek, Z. Samec e J. Koryta, *Ad. Coll. Interf. Sci.*, **1988**, 29, 1.
- 49 J. Koryta, *Sel. Elec. Rev.*, **1983**, 5, 131.
- 50 P. Vanýsek, *Trends in Anal. Chem.*, **1993**, 12, 357.
- 51 D. Homolka, K. Holub e V. Marecek, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 138, 29.
- 52 I. Willner, W. E. Ford, J. W. Otvos e M. Calvin, *Nature*, **1988**, 244, 27.
- 53 Z. Samec, A. R. Brown, L. J. Yellowlees, H. H. Girault e K. Base, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 259, 309.
- 54 Z. Samec, A. R. Brown, L. J. Yellowlees e H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, 288, 245.
- 55 F. L. Thomson, L. J. Yellowlees e H. H. Girault, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 1547.
- 56 A. R. Brown, L. J. Yellowlees e H. H. Girault, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, 89, 207.
- 57 V. Marecek, A. De Armond e M. K. De Armond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2561.
- 58 V. Marecek, A. De Armond e M. K. De Armond, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 261, 287.
- 59 G. Taylor e H. H. J. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 208, 179.
- 60 T. Ohkouchi, T. Kakutani, T. Osakai e M. Senda, *Rev. Polarogr.*, **1985**, 31, 123.
- 61 A. A. Stewart, Y. Shao, C. M. Pereira e H. H. J. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 305, 135.
- 62 A. A. Stewart, G. Taylor, H. H. Girault e J. McAleer, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, 296, 491.
- 63 T. Ohkouchi, T. Kakutani, T. Osakai e M. Senda, *Anal. Sciences*, **1991**, 7, 371.
- 64 J. A. Campbell, A. A. Stewart e H. H. Girault, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1989**, 85, 843.
- 65 Y. Shao e H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 334, 203.
- 66 T. Osakai, T. Kakutani e M. Senda, *Bunseki Kagaku*, **1984**, 33, E371.
- 67 V. Marecek, H. Jänchenová, M. P. Colombini e P. Papoff, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, 217, 213.
- 68 V. Marecek e M. P. Colombini, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 241, 133.
- 69 E. Wang e H. Ji, *Electroanalysis*, **1989**, 1, 75.
- 70 H. Ji e E. Wang, *Analyst*, **1988**, 113, 1541.
- 71 V. Marecek, H. Jänchenová, M. Brezina e M. Betti, *Anal. Chim. Acta*, **1991**, 244, 15.
- 72 O. Dvorák, V. Marecek e Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, 284, 205.

- 73 A. F. Silva, C. M. Pereira e M. J. Sousa, a aguardar publicação na *Electrochim. Acta*.
- 74 B. Hundhammer, S. K. Dhawan, A. Bekele e H. J. Seidlitz, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, 217, 253.
- 75 S. Wilke, H. Franzke e H. Müller, *Anal. Chim. Acta*, **1992**, 268, 285.
- 76 B. Hundhammer e S. Wilke, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 266, 133.
- 77 B. Hundhammer, T. Solomon, T. Zerihun, M. Abegaz, A. Bekele e K. Graichen, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 371, 1.
- 78 S. Wilke, *Anal. Chim. Acta*, **1994**, 295, 165.
- 79 I. Benjamin, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 6675.
- 80 I. Benjamin, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 577.
- 81 I. Benjamin, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 1432.
- 82 K. J. Schweighofer e I. Benjamin, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 391, 1.
- 83 I. Benjamin, *Science*, **1993**, 261, 1558.
- 84 I. Benjamin, *Chem. Phys.*, **1994**, 180, 287.
- 85 G. M. Torrie e J. P. Valteau, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 206, 69.
- 86 J. C. Conboy, M. C. Messmer e G. L. Richmond, *J. Phys. Chem*, **1996**, 100, 7617.
- 87 P. F. Brevet e H. H. Girault, "Second Harmonic generation at liquid-liquid interfaces", em "Liquid-liquid interfaces: Theory and methods", Ed. por A. G. Volkov e D. W. Deamer, CRC Press, Boca Raton, **1996**.
- 88 S. G. Grubb, M. W. Kim, Th. Raising e Y. R. Shen, *Langmuir*, **1988**, 4, 452.
- 89 J. M. Hicks, K. Kemnitz, K. B. Eisenthal e T. F. Heinz, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 560.
- 90 D. A. Higgins e R. M. Corn, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 489.
- 91 A. A. Tamburello Luca, P. Hébert, P. F. Brevet e H. H. Girault, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, 91, 1763.
- 92 R. P. Sperline e H. Freiser, *Langmuir*, **1990**, 6, 344.
- 93 L. T. Lee, D. Langevin e B. Farnoux, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 67, 2678.
- 94 C. Wei, A. J. Bard e M. V. Mirkin, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 16033.
- 95 T. Solomon e A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **1995**, 99, 16033.
- 96 C. Wei, A. J. Bard, G. Nagy e K. Toth, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 1346.
- 97 H. G. M. Edwards, M. A. Hughes e D. N. Smith, *Vibrational Spectroscopy*, **1996**, 10, 281.

- 98 S. J. Roser, R. Felicim e A. Eaglesham, *Langmuir*, **1994**, *10*, 3853.
- 99 T. Kakiuchi, Y. Takasu e M. Senda, *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 3096.
- 100 T. Kakiuchi e Y. Takasu, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *365*, 293.
- 101 T. Kakiuchi e Y. Takasu, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1853.
- 102 T. Kakiuchi e Y. Takasu, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *381*, 5.
- 103 Z. F. Ding, R. G. Wellington, P. F. Brevet e H. H. Girault, *J. Phys. Chem*, **1996**, *100*, 10658.
- 104 E. J. W. Verwey e K. F. Niessen, *Phil. Mag.*, **1939**, *28*, 435.
- 105 E. J. W. Verwey, "Colloid Science"; Editado por H. R. Kruyt, Vol. 1, pág. 137, Elsevier, Amsterdam, **1952**.
- 106 G. C. Gouy, *R. Acad. Sci.*, **1910**, *149*, 654.
- 107 D. L. Chapman, *Philos. Mag.* **1913**, *25*, 475.
- 108 O. Stern, *Z. Elektrochem.* **1924**, *30*, 508.
- 109 H. H. Girault e D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, *150*, 43.
- 110 H. H. Girault, D. J. Schiffrin e B. D. V. Smith, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **1984**, *101*, 257.
- 111 T. Kakiuchi e M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, *56*, 1322.
- 112 T. Kakiuchi e M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, *56*, 1753.
- 113 T. Kakiuchi e M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, *56*, 2912.
- 114 Z. Samec, V. Marecek e D. Homolka, *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, *126*, 121.
- 115 Z. Samec, V. Marecek e D. Homolka, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **1984**, *77*, 277.
- 116 Z. Samec, V. Marecek, K. Holub, S. Racinsky e P. Hajkova, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *255*, 65.
- 117 P. Hájková, D. Homolka, V. Marecek e Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, *151*, 277.
- 118 H. H. Girault, D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *170*, 127.
- 119 Z. Koczorowski, I. Paleska e J. Kotowski, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *235*, 287.
- 120 I. Paleska, Z. Koczorowski e W. Wawrzynczak, *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, *280*, 439.
- 121 C. Yufei, V. J. Cunnane, D. J. Schiffrin, L. Murtomäki e K. Kontturi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1991**, *87*, 107.
- 122 C. M. Pereira, A. Martins, M. Rocha, C. Silva e F. Silva, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1994**, *90*, 143.
- 123 D. Henderson, L. Blum e M. Lozada-Cassou, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, *150*, 291.

- 124 I. Benjamin, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*, 3698.
- 125 D. J. Henderson e W. Schmickler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1996**, *92*, 3839.
- 126 C. M. Pereira, W. Schmickler, A. F. Silva e M. J. Sousa, *Chem. Phys. Letters*, **1997**, *268*, 13.
- 127 C. M. Pereira, W. Schmickler, A. F. Silva e M. J. Sousa, a aguardar publicação.
- 128 W. Schmickler, "Interfacial electrochemistry", Oxford University Press, New York, **1996**.
- 129 A. V. Indenbom, *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 2985.
- 130 A. J. Bard e L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, Chichester, **1980**.
- 131 T. Kakiuchi e M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, 1801.
- 132 F. M. Karpfen e J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, **1953**, *49*, 823.
- 133 T. Kakiuchi, I. Obi e M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, *58*, 1636.
- 134 M. Senda, *Anal. Sciences*, **1991**, *7*, 585.
- 135 V. S. Markin e A. G. Volkov, *Electrochim. Acta*, **1989**, *34*, 93.
- 136 A. F. Silva, M. J. Sousa e C. M. Pereira, *Elechim. Acta*, **1997**, *42*, 3095.
- 137 M. Suzuki, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *372*, 39.
- 138 M. Suzuki, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *384*, 77.
- 139 T. Kakiuchi e M. Senda, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1991**, *56*, 112.
- 140 V. Marecek e Z. Samec, *Anal. Letters*, **1981**, *14(B15)*, 1241.
- 141 T. E. Andreoli, M. Tilffenberg e C. C. Tosteson, *J. Gen. Physiol.*, **1967**, *50*, 2527.
- 142 J. L. Walker, *Anal. Chem.*, **1971**, *43*, 89A.
- 143 D. Ammann, F. Lanter, R. A. Steiner, P. Schulthess, Y. Shijo e W. Simon, *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 2267.
- 144 P. D. Beattie, A. Delay e H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *40*, 2961.
- 145 B. Huang, B. Yu, P. Li, M. Jiang, Y. Bi e S. Wu, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, *312*, 329.
- 146 V. J. Cunnane, D. J. Schiffrin, D. E. Williams, *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 2943.
- 147 J. A. Campbell e H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *266*, 465.
- 148 M. D. Osborne, Y. Shao, C. M. Pereira e H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *364*, 155.
- 149 P. Vanýsek e I. C. Hernandez, *Anal. Letters*, **1990**, *23*, 771.
- 150 P. Vanýsek, I. C. Hernandez e J. Xu, *Microchem. J.*, **1990**, *41*, 327.
- 151 C. M. Pereira e F. Silva, *Electroanalysis*, **1994**, *6*, 1034.

- 152 M. D. Osborne e H. H. Girault, *Mikrochim. Acta*, **1995**, *117*, 175.
- 153 M. D. Osborne e H. H. Girault, *Electroanalysis*, **1995**, *7*, 425.
- 154 M. D. Osborne e H. H. Girault, *Electroanalysis*, **1995**, *7*, 714.
- 155 S. Wilke, H. M. Wang, M. Muraczewska e H. Muller, *Fres. J. Anal. Chem.*, **1996**, *356*, 233.
- 156 J. W. Ross, *Science*, 1967, *156*, 1378.
- 157 T. Osakai, T. Kakutani e M. Senda, *Anal. Sciences*, **1987**, *3*, 521.
- 158 T. Osakai, T. Kakutani e M. Senda, *Anal. Sciences*, **1988**, *4*, 529.
- 159 M. Senda e Y. Yamamoto, *Electroanalysis*, **1993**, *5*, 775.
- 160 S. Wilke e R. Picht, *Anal. Chim. Acta*, **1994**, *291*, 41.
- 161 D. Homolka, L. Q. Hung, A. Hofmanová, M. W. Khalil, J. Koryta, V. Marecek, Z. Samec, S. K. Sen, P. Vanýsek, J. Weber, M. Brezina, M. Janda e I. Stibor, *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 1606.
- 162 T. Solomon, H. Alemu e B. Hundhammer, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *169*, 303.
- 163 S. Kihara, M. Suzuki, K. Maeda, K. Ogura, S. Umetani, M. Matsui e Z. Yoshida, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 2954.
- 164 Z. Sun e E. Wang, *Electroanalysis*, **1989**, *1*, 507.
- 165 O. Valent, J. Koryta e M. Panoch, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *226*, 21.
- 166 Z. Samec, A. Trojánek e E. Samcová, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *386*, 225.
- 167 S. Sawada, T. Osakai e M. Senda, *Bunseki Kagaku*, **1990**, *39*, 539.
- 168 Z. Samec, D. Homolka, V. Marecek e L. Kavan, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, *145*, 213.
- 169 S. Kihara, M. Suzuki, K. Maeda, K. Ogura e M. Matsui, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, *210*, 147.
- 170 Z. Koczorowski, G. Geblewicz e I. Paleska, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *172*, 327.
- 171 H. Alemu e T. Solomon, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *237*, 113.
- 172 I. Paleska, J. Kotowski, Z. Koczorowski, E. Nakache e M. Dupeyrat, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *278*, 129.
- 173 Y. Cheng e D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, *409*, 9.
- 174 T. Solomon, H. Alemu e B. Hundhammer, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *169*, 311.
- 175 Y. Shao, J. A. Campbell e H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, *300*, 415.
- 176 Z. Koczorowski, I. Paleska e G. Geblewicz, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *164*, 201.
- 177 E. Wang e Z. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *220*, 235.

- 178 Y. Cheng e D. J. Schiffrin, , J. Electroanal. Chem., **1997**, 429, 37.
- 179 "Handbook of Chemistry and Physics", CRC press, 53^a ed., Ohio, **1972**.
- 180 J. A. Riddick, W. B. Bunger e T. K. Sakano, "Organic Solvents - Physical Properties and Methods of Purification", 4^a Edição, John Wiley & Sons, New York, **1986**.
- 181 V. Šedivec e J. Flek, "Handbook of Analysis of Organic Solvents", John Wiley & Sons, Chichester, **1976**.
- 182 G. J. Janz e R. P. T. Tomkins, "Nonaqueous Electrolytes Handbook", Vol. 1, Academic Press, New York, **1992**.
- 183 J. Hanzlík e Z. Samec, Collect. Czech. Chem. Commun., **1987**, 52, 830.
- 184 W. S. Wawrzynczak e Z. Figaszewski, Polish. J. Chem., **1993**, 67, 1805.
- 185 W. Thormann, J. W. Bixler, T. F. Mann e A. M. Bond, J. Electroanal. Chem., **1988**, 241, 1.
- 186 H. E. Keller e R. A. Osteryoung, Anal. Chem., **1971**, 43, 342.
- 187 D. E. Tallman, G. Shepherd e W. J. MacKellar, J. Electroanal. Chem., **1990**, 280, 327.
- 188 P. He e X. Chen, Anal. Chem., **1990**, 62, 1331.
- 189 T. Dehne, Anal. Chem., **1990**, 62, 565A.
- 190 J. E. Anderson e A. M. Bond, Anal. Chem., **1981**, 53, 1394.
- 191 J. E. Anderson e A. M. Bond, Anal. Chem., **1982**, 54, 1575.
- 192 T. Nagaoka, T. Fukunaga e T. Yoshino, Anal. Sciences, **1987**, 3, 301.
- 193 T. Kakizaki, S. Hikima e K. Hasebe, Anal. Sciences, **1989**, 5, 781.
- 194 J. J. Hernández-Brito, P. Cardona-Castellano, J. Pérez-Peña e M. D. Gelado-Caballero, Electroanalysis, **1990**, 2, 401.
- 195 P. He e L. R. Faulkner, J. Electroanal. Chem., **1987**, 224, 277.
- 196 J. R. Matey e M. J. Lauterbach, Comp. in Phys., **1993**, 7, 408.
- 197 S. Kuprer e M. Stuke, Appl. Phys. Lett., **1989**, 54, 4.
- 198 J. H. Moore, C. C. Davis e M. A. Coplan, "Building Scientific Apparatus", Addison-Wesley publishing co., New York, **1989**.
- 199 R. C. Crafer, "Introduction to lasers", em "Laser Processing in Manufacturing", editado por R. C. Crafer e P. J. Oakley, 1^a Edição, Chapman & Hall, London, **1993**.

- 200 M. C. Gower, "Introduction to lasers", em "Laser Processing in Manufacturing", editado por R. C. Crafer e P. J. Oakley, 1ª Edição, Chapman & Hall, London, 1993.
- 201 Lambda Highlights nº 9, editado por U. Brinkmann, Lambda Physik, Göttingen, 1988.
- 202 R. E. Russo, Appl. Spectroscopy, 1995, 49, 14A.
- 203 R. Srinivasan e B. Braren, Chem. Rev., 1989, 89, 1303.
- 204 M. I. Montenegro, Portugaliæ Electrochim. Acta, 1985, 3, 165.
- 205 R. D. Lafleur, J. C. Myland e K. B. Oldham, Electroanalysis, 1990, 2, 223.
- 206 T. Horiuchi, O. Niwa, M. Morita e H. Tabei, J. Electroanal. Chem., 1990, 295, 25.
- 207 H. Reller, E. Kirowa-Eisner e E. Gileadi, J. Electroanal. Chem., 1984, 161, 247.
- 208 Y. Fang e J. Leddy, Anal. Chem., 1995, 67, 1259.
- 209 D. Shoup e A. Szabo, J. Electroanal. Chem., 1984, 160, 19.
- 210 M. S. Freund e A. Brajter-Toth, J. Electroanal. Chem., 1991, 300, 347.
- 211 L. C. R. Alfred e K. B. Oldham, J. Electroanal. Chem., 1995, 396, 257.
- 212 B. R. Scharifker, J. Electroanal. Chem., 1988, 240, 61.
- 213 B. R. Scharifker, "Ensemble of microelectrodes", em "Microelectrodes: Theory and applications", Ed. por M. I. Montenegro, M. A. Queirós e J. L. Daschbach, NATO ASI series, Vol. 197, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
- 214 D. Shoup e A. Szabo, J. Electroanal. Chem., 1984, 160, 27.
- 215 K. B. Oldham, J. Electroanal. Chem., 1981, 122, 1.
- 216 N. Sleszynski, J. Osteryoung e M. Carter, Anal. Chem., 1984, 56, 130.
- 217 D. E. Weisshaar e D. E. Tallman, Anal. Chem., 1983, 55, 1146.
- 218 D. D. Macdonald e M. C. H. McKubre, "Corrosion of Materials", em "Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems", Ed. por J. R. Macdonald, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- 219 R. P. Buck, Ion-selective Electrode Rev., 1982, ,3.
- 220 Y. Matsuda, J. Liu e E. Sekido, J. Electroanal. Chem., 1991, 313, 95.
- 221 Q.-Z. Chen, K. Iwamoto e M. Seno, Electrochim. Acta, 1991, 36, 291.
- 222 Y. Cheng e D. J. Schiffrin, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1993, 89, 199.
- 223 T. Wandlowski, V. Marecek e Z. Samec, J. Electroanal. Chem., 1988, 242, 291.

- 224 R. de Levie, N. G. Seidah e D. Larkin, *J. Electroanal. Chem.*, **1974**, *49*, 153.
- 225 M. L. Iglehart e R. P. Buck, *Talanta*, **1989**, *36*, 89.
- 226 P. Fiordiponti e G. Pistoia, *Electrochim. Acta*, **1989**, *34*, 215.
- 227 P. Fabry e L. Laurent-Yvonnou, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *286*, 23.
- 228 J. L. Diot, J. Joseph, J. R. Martin e P. Clechet, *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, *193*, 75.
- 229 M. Matlosz, *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 393.
- 230 J. Pang, A. Briceno e S. Chander, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*, 3447.
- 231 M. Sluyters-Rebach e J. H. Sluyters, "Sine Wave Methods in the Study of Electrode Processes", Volume 4 de "Electroanalytical Chemistry: A series of advances", Ed. por A. J. Bard, Marcel Dekker, New York, **1970**.
- 232 P. D. Beattie, A. Delay e H. H. Girault, *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 2961.
- 233 J. R. Macdonald, J. Schoonman e A. P. Lehn, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, *131*, 77.
- 234 D. Homolka, P. Hájková, V. Marecek e Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, *159*, 233.
- 235 R. D. Reid, P. Vanýsek e R. P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *161*, 1.
- 236 F. Silva e C. Moura, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *177*, 317.
- 237 M. C. Wiles, D. J. Schiffrin, T. J. VanderNoot e A. F. Silva, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *278*, 151.
- 238 Z. Samec, J. Langmaier e A. Trojánek, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1996**, *92*, 3843.
- 239 C. Koehler, J. Lecomte e J. P. Bellier, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *395*, 29.
- 240 T. J. VanderNoot, D. J. Schiffrin e R. S. Whiteside, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *278*, 137.
- 241 R. D. G. Olphert, A. J. Strike e D. R. Whitehouse, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, *318*, 255.
- 242 S. Wilke, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, *301*, 67.
- 243 J. R. Macdonald, "Data Analysis", em "Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems", Ed. por J. R. Macdonald, John Wiley & Sons, New York, **1987**.
- 244 T. J. VanderNoot e D. J. Schiffrin, *Electrochim. Acta*, **1990**, *35*, 1359.
- 245 X. Wu e W. Zhang, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *383*, 1.
- 246 J.-P. Diard, P. Landaud, J.-M. Le Canut, B. Le Gorrec e C. Montella, *Electrochim. Acta*, **1994**, *39*, 2585.
- 247 B. A. Boukamp, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 1885.

- 248 A. S. Baranski, *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, *133*, 93.
- 249 T. Hepel e J. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, *133*, 752.
- 250 A. Lhotský, K. Holub, P. Nuezil e V. Marecek, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1996**, *92*, 3851.
- 251 A. Bezegh e J. Janata, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, *215*, 139.
- 252 H. Gerischer, *Z. Phys. Chem.*, **1951**, *198*, 286.
- 253 P. G. Bruce, A. Lisowska-Oleksiak, P. Los e C. A. Vincent, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *367*, 279.
- 254 M. Fleischmann e S. Pons, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *250*, 277.
- 255 L. M. Abrantes, M. Fleischmann, L. M. Peter, S. Pons e B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *256*, 229.
- 256 M. I. Montenegro, "Application of microelectrodes in electrosynthesis", em "Microelectrodes: Theory and applications", Ed. por M. I. Montenegro, M. A. Queirós e J. L. Daschbach, NATO ASI series, Vol. 197, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**.
- 257 D. Evans, "Review of voltammetric methods for the study of electrode reactions", em "Microelectrodes: Theory and applications", Ed. por M. I. Montenegro, M. A. Queirós e J. L. Daschbach, NATO ASI series, Vol. 197, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**.
- 258 T. Kakiuchi, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *385*, 135.
- 259 B. Hundammer, T. Solomon e H. Alemu, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, *149*, 179.
- 260 Y. Shao, A. A. Stewart e H. H. Girault, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, *87*, 2593.
- 261 A. Sabela, V. Marecek, Z. Samec e R. Fuoco, *Electrochim. Acta*, **1992**, *37*, 231.
- 262 Z. Samec, V. Marecek e M. P. Colombini, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *257*, 147.
- 263 B. Hundammer e T. Solomon, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, *157*, 19.
- 264 B. Hundammer, C. Müller, T. Solomon e H. Alemu, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, *319*, 125.
- 265 J. Krause e F. Umland, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1989**, *335*, 791.
- 266 K. B. Oldham e C. G. Zoski, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *256*, 11.
- 267 J. Osteryoung e K. Hasebe, *Rev. Polarogr.*, **1976**, *22*, 1.
- 268 M. L. S. S. Gonçalves, "Métodos Instrumentais para análise de soluções. Análise Quantitativa", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **1983**.
- 269 G. C. Barker, *Z. Anal. Chem.*, **1960**, *79*, 173.
- 270 J. A. Turner e R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1978**, *50*, 1496.

- 271 L. Sinru, J. Osteryoung, J. O'Dea e R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 1135.
- 272 N. Fatouros, D. Krulic e M. M. El Belamachi, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *389*, 31.
- 273 Z. Stojek, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *256*, 283.
- 274 M. Ciszowska, Z. Stojek e J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 349.
- 275 K. Aoki e J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *160*, 335.
- 276 A. G. Ewing, M. A. Dayton e R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 1842.
- 277 H. Ikeuchi, H. Uchida e G. P. Satô, *Anal. Sciences*, **1990**, *6*, 239.
- 278 K. B. Oldham e E. P. Parry, *Anal. Chem.*, **1970**, *42*, 229.
- 279 J.-L. Ponchon, R. Cespuglio, F. Gonon, M. Jouvet e J.F. Pujol, *Anal. Chem.*, **1979**, *51*, 1483.
- 280 M. Lovric, J. O'Dea e J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1983**, *55*, 704.
- 281 C. Auerbach, H. L. Finston, G. Kissel e J. Glickstein, *Anal. Chem.*, **1961**, *33*, 1480.
- 282 A. M. Bond e B. S. Grabaric, *Anal. Chim. Acta*, **1978**, *101*, 309.
- 283 "Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities", *Pure & Appl. Chem.*, **1995**, *67*, 1699.
- 284 T. W. Williams e E. D. Salin, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 727.
- 285 H. Kaiser, *Anal. Chem.*, **1970**, *42*, 24A.
- 286 G. L. Long e J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, **1983**, *55*, 713A.
- 287 "Guidelines for data acquisition and data evaluation in environmental chemistry", *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 2242.
- 288 "Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit", *Analyst*, **1987**, *112*, 199.
- 289 G. C. Barker e A. W. Gardner, *At. Energy Res. Establ. (GB)*, AERE Harwell, C/R 2297, **1958**.
- 290 E. Anderson e A. M. Bond, *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 1439.
- 291 J. W. Dillard, J. A. Turner e R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 1246.
- 292 D. A. Skoog, D. M. West e F. J. Holler, "Fundamentals of Analytical Chemistry", Saunders College Publishing, 6ª Edição, **1992**.-voltammetry cap.19.
- 293 E. P. Parry e R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1965**, *37*, 1634.
- 294 R. L. Birke, *Anal. Chem.*, **1978**, *50*, 1489.
- 295 M. Penczek e Z. Stojek, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, *213*, 177.

- 296 V. Marecek e Z. Samec, *Anal. Chim. Acta*, **1983**, *151*, 265.
- 297 V. Marecek e Z. Samec, *Anal. Chim. Acta*, **1982**, *141*, 65.
- 298 V. Marecek, H. Jänchenová, Z. Samec e M. Brezina, *Anal. Chim. Acta*, **1986**, *185*, 359.
- 299 S. N. Tan e H. H. Girault, *Bioelectrochem. e Bioenerg.*, **1992**, *28*, 459.
- 300 J. H. Christie, J. A. Turner e R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 1899.
- 301 J. A. Turner, J. H. Christie, M. Vukovic e R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 1904.
- 302 Editorial, *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 229A.
- 303 M. Penczek, Z. Stojek e J. Buffle, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *270*, 1.
- 304 H. Peixin, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 986.
- 305 D. Homolka e V. Marecek, *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, *112*, 91.
- 306 G. C. Barker e I. L. Jenkins, *Analyst*, **1952**, *77*, 685.
- 307 G. C. Barker, *Anal. Chim. Acta*, **1958**, *18*, 118.
- 308 M. S. Krause e L. Ramaley, *Anal. Chem.*, **1969**, *41*, 1365.
- 309 Y. Saito e K. Okamoto, *Rev. Polarog.*, **1962**, *10*, 227.
- 310 K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda e J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, *207*, 25.
- 311 K. Aoki, K. Maeda e J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *272*, 17.
- 312 D. P. Whelan, J. J. O'Dea, J. Osteryoung e K. Aoki, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, *202*, 23.
- 313 Š. Komorsky-Lovric, M. Lovric e A. M. Bond, *Electroanalysis*, **1993**, *5*, 29.
- 314 J. J. O' Dea e J. G. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 3090.
- 315 J. J. O' Dea, Alvaro Ribes e J. G. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, *345*, 287.
- 316 "Selectivity coefficients of ion-selective: Recommended methods for reporting $K_{A,B}^{pot}$ values", *Pure & Appl. Chem.*, **1995**, *67*, 507.
- 317 M. Maj-Zurawska, T. Sokalski e A. Hulanicki, *Talanta*, **1988**, *35*, 281.
- 318 R. Buck e F. Stover, *Anal. Chim. Acta*, **1978**, *101*, 231.
- 319 J. Wang, *Talanta*, **1994**, *41*, 857.
- 320 "Selectivity coefficients of ion-selective", *Pure & Appl. Chem.*, **1979**, *51*, 1913.
- 321 A. Lewenstam e A. Hulanicki, *Selective Electrode Rev.*, **1990**, *12*, 161.
- 322 J. P. Antoine, I. de Aguirre, F. Janssens e F. Thyron, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1980**, *II*, 207.
- 323 J. Czapkiewicz e B. Czapkiewicz-Tutaj, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1980**, *76*, 1663.

- 324 J. Czapkiewicz e B. Czapkiewicz-Tutaj, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **1980**, 76, 1663.
- 325 A. K. Kontturi, K. Kontturi e Z. Samec, Acta Chim. Scand., **1988**, 442, 192.
- 326 T. Wandlowski, V. Marecek e Z. Samec, Electrochim. Acta, **1990**, 35, 1173.
- 327 A. K. Kontturi, K. Kontturi, J. A. Manzanares, S. Mafe e L. Murtomäki, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **1995**, 99, 1131.
- 328 J. Hanzlik e A. M. Camus, Collect. Czech. Chem. Commun., **1991**, 56, 130.
- 329 J. Rais, Collect. Czech. Chem. Commun., **1970**, 36, 3253.
- 330 A. F. Danil de Namor e T. Hill, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **1983**, 79, 2713.
- 331 S. Wilke, J. Electroanal. Chem., **1991**, 301, 67.
- 332 Z. Samec, J. Langmaier e A. Trojanek, J. Electroanal. Chem., **1996**, 409, 1.