

PAULO JOAQUIM FERREIRA DE ALMEIDA

# APLICAÇÕES ANALÍTICAS DA VOLTAMETRIA COM ADSORÇÃO

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



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
UNIVERSIDADE DO PORTO

2000

PAULO JOAQUIM FERREIRA DE ALMEIDA

# APLICAÇÕES ANALÍTICAS DA VOLTAMETRIA COM ADSORÇÃO

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



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
UNIVERSIDADE DO PORTO

2000

À Susana

À minha família

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Aquiles Araújo Barros, meu orientador, pelo apoio, sugestões e incentivo dados ao longo de todo o trabalho.

Ao Professor Doutor João Cabral e à sua esposa Doutora Fernanda Cabral, pelo acolhimento e atenção que me dispensaram.

Ao José Rodrigues, pela amizade e colaboração ao longo destes anos.

Ao Luís Guido, ao Pedro Rodrigues, ao Rodrigo Santos e a todos os estudantes que estagiaram no laboratório de Investigação de Química Analítica nestes últimos anos, pelo bom ambiente de trabalho proporcionado.

Aos meus colegas do Departamento, e em particular aos meus colegas da secção de Química Analítica, pela solidariedade e salutar convivência.

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

## RESUMO

O âmbito geral deste trabalho insere-se no domínio das aplicações analíticas da voltametria com adsorção, em sistemas estáticos e em sistemas de análise em fluxo com um electrodo de mercúrio de gota suspensa, tendo em vista a determinação de compostos orgânicos e de catiões metálicos.

Os corantes antraquinónicos reactivos de clorotriazina podem ser reduzidos e adsorvidos no eléctrodo de mercúrio, sendo possível a determinação destes corantes por voltametria com adsorção. Utilizando técnicas de varrimento de potencial rápidas, estudou-se a importância de certas condições experimentais e operacionais, como a concentração do electrólito suporte, a presença de tensioactivos e o tempo de duração do impulso de potencial, na resposta voltamétrica de alguns corantes antraquinónicos.

De entre os corantes antraquinónicos estudados, foi usado o Vermelho de Alizarina S, particularmente devido às suas propriedades complexantes, na determinação indirecta dos catiões Al(III) e Cu(II) por voltametria com adsorção, usando um eléctrodo de mercúrio de gota suspensa. Outro agente complexante que adsorve no HMDE, o 2,3-ditiolquinoxalina, foi utilizado na determinação indirecta dos catiões Ni(II) e Co(II). Em ambos os casos, foi estudada a resposta voltamétrica do complexo metálico em relação à rápida adsorção dos ligandos experimentados.

Um outro tipo de eléctrodo - o eléctrodo de pasta de carbono - foi utilizado na determinação do guaiacol, por voltametria com adsorção/extracção. O método desenvolvido foi utilizado na determinação de guaiacol em rolas de cortiça.

Finalmente, foi estudada a possibilidade de aplicar a voltametria com adsorção num sistema de análise em fluxo, usando um eléctrodo de mercúrio de gota suspensa. Neste contexto, um método de determinação do diacetilo por voltametria com adsorção num sistema estático foi adaptado para ser usado num sistema de fluxo. O método de análise em fluxo foi testado, com vista à determinação do diacetilo no vinho.

## ABSTRACT

The general area of this work was in the field of analytical applications of adsorptive stripping voltammetry, in static systems and in flow analysis systems using a hanging mercury drop electrode, for the determination of organic compounds and metal cations.

The anthraquinone-based chlorotriazine reactive dyes can be reduced and adsorbed on mercury electrodes, being possible the determination of these dyes by adsorptive stripping voltammetry. Using powerful and fast voltammetric techniques in which the potential is scanned by pulse, it was evaluated the importance of some experimental and operational conditions, such as the concentration of supporting electrolyte, the presence of surfactants and the current monitoring delay time, on the voltammetric responses of several anthraquinone dyes.

From the anthraquinone dyes studied, Alizarin Red S was used, particularly because of its complexing properties, for the indirect determination of the cations Al(III) and Cu(II) by adsorptive stripping voltammetry, using the hanging mercury drop electrode. Another complexing agent which adsorbs at the HMDE, the 2,3-dithiolquinoxaline, was also used, this time, for the indirect determination of the cations Ni(II) and Co(II). In both cases, the voltammetric response of the metal complex was studied in relation to the fast adsorption of the ligands used.

Another kind of electrode - a carbon paste electrode - was used for determination of guaiacol by adsorptive/extractive stripping voltammetry. The method developed was used for the determination of guaiacol in cork stoppers.

Finally, the possibility of applying the adsorptive stripping voltammetry in a flow analysis system using the hanging mercury drop electrode was investigated. A method for the determination of diacetyl by adsorptive stripping voltammetry in a static system was adapted for use in a flow system. This flow analysis method was tested for use in the determination of diacetyl in wine.

## RESUMÉ

Le sujet générique de ce travail s'insère dans le domaine des applications analytiques de la voltammétrie avec adsorption, dans des systèmes statiques et des systèmes d'analyse en flux utilisant une électrode de goutte de mercure pendante, ayant en vue la détermination de composés organiques et de cations métalliques.

Les colorants anthraquinoniques et réactifs de chlorotriazine peuvent être réduits et adsorbés sur l'électrode de mercure, ce qui permet la détermination de ces colorants par voltammétrie avec adsorption. Utilisant des techniques de balayage de potentiel rapide, on a étudié l'importance de certaines conditions expérimentales et opérationnelles telles que la concentration de l'électrolyte de support, la présence de tensioactifs et la durée de l'impulsion de potentiel dans la réponse voltammétrique de quelques colorants anthraquinoniques.

Parmi les colorants anthraquinoniques étudiés, le Rouge d' Alizarine S a été employé, en raison, particulièrement, de ces propriétés de complexant, pour la détermination indirecte des cations Al(III) et Cu(II) par voltammétrie avec adsorption, utilisant une électrode de goutte de mercure pendante. Un autre agent complexant qui s'adsorbe sur l'électrode mentionnée au dessus, le 2,3-dithioquinoline, a été employé pour la détermination indirecte des cations Ni(II) et Co(II). Dans les deux cas, la réponse voltammétrique du complexe métallique a été étudiée par rapport à l'adsorption rapide des ligands testés.

Un autre genre d'électrode - l'électrode de pâte de carbone - a été employé pour la détermination du guaiacol, par voltammétrie avec adsorption/extraction. La méthode développée a été utilisée dans la détermination de guaiacol dans les bouchons de liège.

Finalement, on a étudié la possibilité d'appliquer la voltammétrie avec adsorption dans un système en flux, faisant usage d'une électrode de goutte de mercure pendante. Dans cet encadrement, on a adapté une méthode pour la détermination du diacétyl par voltammétrie avec adsorption dans un système statique pour l'usage en système de flux. La méthode d'analyse en flux a été testée, ayant en vue la détermination du diacétyl dans le vin.

# ÍNDICE GERAL

	Página
AGRADECIMENTOS . . . . .	VII
RESUMO / ABSTRACT / RESUMÉ . . . . .	IX, XI, XIII
ÍNDICE GERAL . . . . .	XV
ÍNDICE DE FIGURAS . . . . .	XIX
ÍNDICE DE TABELAS . . . . .	XXIX
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS . . . . .	XXXI
PREFÁCIO . . . . .	XXXIII

## 1-A ANÁLISE VOLTAMÉTRICA

1.1- O desenvolvimento da Polarografia . . . . .	1
1.2- A Voltametria - aspectos básicos . . . . .	6
1.3- Os eléctrodos de trabalho . . . . .	7
1.4- Os sistemas de medição electroquímica . . . . .	13
1.5- As técnicas voltamétricas de impulsos . . . . .	16
1.5.1- A voltametria de impulso normal . . . . .	17
1.5.2- A voltametria de impulso diferencial . . . . .	18
1.5.3- A voltametria de onda quadrada . . . . .	21
1.5.4- A voltametria cíclica com varrimento em escada . . . . .	24
1.6- O recurso à pré-concentração . . . . .	25
1.6.1- A pré-concentração envolvendo um processo faradaico . . . . .	26
1.6.2- A pré-concentração envolvendo um processo não-faradaico . . . . .	29
1.6.2.1- A acumulação por adsorção em eléctrodos convencionais . . . . .	30
1.6.2.2- A acumulação em eléctrodos quimicamente modificados . . . . .	32

## 2-A VOLTAMETRIA COM ADSORÇÃO

2.1- Introdução . . . . .	35
2.2- Relações de equilíbrio de adsorção . . . . .	38
2.3- Efeito da adsorção na resposta voltamétrica . . . . .	40
2.3.1- Interpretação da resposta obtida por voltametria de onda quadrada . . . . .	43
2.4- Determinação de compostos orgânicos . . . . .	44
2.5- Determinação de catiões metálicos após complexação . . . . .	46



### 3-ESTUDO DE CORANTES ANTRAQUINÓNICOS REACTIVOS DE CLOROTRIAZINA POR VOLTAMETRIA COM ADSORÇÃO USANDO UM ELÉCTRODO DE MERCÚRIO DE GOTA SUSPensa

3.1-Introdução . . . . .	51
3.2-Mecanismos de redução dos corantes antraquinónicos reactivos de clorotriazina .	54
3.3-Execução experimental . . . . .	55
3.3.1-Instrumentação . . . . .	55
3.3.2-Soluções, material e procedimento-base . . . . .	56
3.4-Ensaio, resultados e discussão . . . . .	58
3.4.1- Estudo preliminar recorrendo à voltametria de onda quadrada . . . . .	58
3.4.2 - Influência da amostragem da intensidade de corrente . . . . .	61
3.4.2.1- Voltametria cíclica . . . . .	62
3.4.2.2- Cronoamperometria . . . . .	64
3.4.2.3-Voltametria de impulso normal . . . . .	67
3.4.2.4-Voltametria de impulso diferencial . . . . .	68
3.4.2.5-Voltametria de onda quadrada . . . . .	70
3.4.3-Influência do electrólito-suporte . . . . .	75
3.4.4-Efeito da adição do tensioactivo Triton X-100 . . . . .	80
3.5- Estudo comparativo por voltametria de onda quadrada do Azul de Procion MX-R e do Vermelho de Alizarina S . . . . .	88
3.5.1- Introdução . . . . .	88
3.5.2- Execução experimental . . . . .	89
3.5.3- Ensaio, resultados e discussão . . . . .	89
3.5.3.1- Estudos preliminares. . . . .	89
3.5.3.2- Influência da amostragem da intensidade de corrente . . . . .	90
3.5.3.3- Influência da amplitude do potencial . . . . .	92
3.5.3.4- Influência da concentração do electrólito suporte . . . . .	94
3.5.3.5- Efeito da adição do tensioactivo Triton X-100 . . . . .	96
3.6- Outros estudos realizados . . . . .	98
3.6.1- Influência do ácido bórico na determinação dos corantes antraquinónicos .	98
3.6.2- Hidrólise alcalina dos corantes antraquinónicos reactivos derivados da triazina . . . . .	102

## 4 - DETERMINAÇÃO DE CATIÕES METÁLICOS, APÓS COMPLEXAÇÃO, POR VOLTAMETRIA COM ADSORÇÃO, USANDO UM ELÉCTRODO DE MERCÚRIO DE GOTA SUSPENSA

4.1-Determinação de catiões metálicos após complexação	
com o Vermelho de alizarina S . . . . .	105
4.1.1 - O catião Al(III) e a sua determinação voltamétrica . . . . .	106
4.1.2 - O catião Cu(II) e a sua determinação voltamétrica . . . . .	108
4.2 – Os catiões Ni(II) e Co(II) e a sua determinação voltamétrica . . . . .	109
4.3 – Execução experimental . . . . .	111
4.3.1 – Instrumentação . . . . .	111
4.3.2 – Soluções e procedimento-base . . . . .	111
4.4 – Ensaio, resultados e discussão. . . . .	112
4.4.1 - Determinação de catião Al(III) . . . . .	112
4.4.2- Determinação do catião Cu(II) . . . . .	119
4.4.3 - Determinação dos catiões Ni(II) e Co(II) . . . . .	122
4.4.3.1 - Selecção de condições experimentais . . . . .	122
4.4.3.2 – A escolha da técnica voltamétrica . . . . .	123

## 5-DETERMINAÇÃO DE GUAIACOL POR VOLTAMETRIA COM ADSORÇÃO/EXTRACÇÃO, USANDO UM ELÉCTRODO DE PASTA DE CARBONO

5.1-Introdução . . . . .	129
5.2-O guaiacol e as rolhas de cortiça . . . . .	130
5.3-Execução experimental . . . . .	132
5.3.1-Instrumentação . . . . .	132
5.3.2-Soluções e amostra . . . . .	133
5.3.3-Procedimento-base . . . . .	133
5.4-Ensaio, resultados e discussão . . . . .	134
5.4.1-Acondicionamento do eléctrodo de pasta de carbono . . . . .	134
5.4.2-Efeito do pH . . . . .	136
5.4.3-Optimização de outros parâmetros . . . . .	139
5.4.4-Determinação do guaiacol em rolhas de cortiça . . . . .	141
5.4.5-Efeito do tempo de duração do impulso diferencial na resposta voltamétrica do guaiacol . . . . .	145

## 6- ANÁLISE EM FLUXO POR VOLTAMETRIA COM ADSORÇÃO USANDO UM ELÉCTRODO DE MERCÚRIO DE GOTA SUSPensa

6.1-Introdução . . . . .	. 147
6.2-Sistemas de fluxo para voltametria e a eliminação da interferência do oxigénio dissolvido na solução . . . . .	. 148
6.3-Estudo realizado para testar o sistema de análise em fluxo . . . . .	. 151
6.3.1 – Execução experimental . . . . .	. 152
6.3.1.1 – Instrumentação . . . . .	. 152
6.3.1.2 – Soluções e amostras . . . . .	. 154
6.3.2 – Ensaio, resultados e discussão . . . . .	. 155
6.3.2.1 – Optimização das condições experimentais . . . . .	. 155
6.3.2.2 – Calibração do diacetilo, após derivatização, por voltametria com adsorção em fluxo . . . . .	. 158
6.3.2.3 – Determinação do diacetilo no vinho . . . . .	. 159
CONSIDERAÇÕES FINAIS. . . . .	. 165
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	. 169

# ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1	Pág.
FIG. 1.1 - Esquema simplificado da interface eléctrodo-solução.	2
FIG. 1.2 - Polarogramas obtidos na análise de uma solução de cloreto de potássio: a) antes da remoção de O <sub>2</sub> da solução; b) após a remoção de O <sub>2</sub> da solução.	4
FIG. 1.3 - Esquema e fotografia do eléctrodo de mercúrio multimodo (MME) da Metrohm. 1- contacto eléctrico para ligação do eléctrodo ao equipamento electroquímico; 2- depósito de mercúrio; 3- entrada do gás inerte (azoto) sob pressão; 4- diafragma que faz movimentar a agulha de aço; 5- agulha de aço; 6- capilar de vidro.	10
FIG. 1.4 - Esquema do eléctrodo de pasta de carbono. 1 - pasta de carbono; 2 - tubo de vidro revestido com silicone; 3 - sistema tipo-parafuso que permite estabelecer o contacto eléctrico e ajustar a quantidade de pasta de carbono.	11
FIG. 1.5 - Evolução dos sistemas de medição electroquímica, englobando equipamento Metrohm, durante o séc. XX.	14
FIG. 1.6 - Esquema de um sistema de medição electroquímica actual controlado por computador. CAD=conversor analógico-digital; CDA=conversor digital-analógico; CSE=controlador de sistemas externos (eléctrodo de mercúrio, bureta automática, etc.).	15
FIG. 1.7 - Forma da relação potencial-tempo na técnica de impulso normal utilizada em equipamento analógico e em equipamento controlado por computador.	17
FIG. 1.8 - Voltamograma típico obtido através da voltametria de impulso normal.	18
FIG. 1.9 - Forma de relação potencial-tempo na técnica de impulso diferencial utilizada em equipamento analógico (A) e em equipamento controlado por computador (B).	19
FIG. 1.10 - Intensidade de corrente em função do tempo, sendo $i(t_1)$ e $i(t_2)$ os valores de intensidade de corrente utilizados na determinação da intensidade de corrente registada no voltamograma: a) antes da redução da espécie; b) durante a redução da espécie; c) após a redução da espécie electroactiva.	20
FIG. 1.11 - Voltamograma típico obtido em voltametria de impulso diferencial. Intensidade de corrente obtida em diferentes fases do voltamograma: a) antes da redução da espécie; b) durante a redução da espécie; c) após a redução da espécie electroactiva.	21
FIG. 1.12 - Formas de onda (I e II) utilizadas na construção da forma da relação potencial-tempo na voltametria de onda quadrada (III).	21
FIG. 1.13 - Intensidade de corrente em função do tempo, sendo $i(t_1)$ e $i(t_2)$ os valores de intensidade de corrente utilizados na determinação da intensidade de corrente registada no voltamograma: a) antes da redução da espécie; b) durante a redução da espécie; c) após a redução da espécie electroactiva.	22
FIG. 1.14 - Voltamograma típico da voltametria em onda quadrada, representando a intensidade de corrente total (—) e as intensidades de corrente no impulso directo e reverso (- - -). Intensidade de corrente obtida em diferentes fases do voltamograma: a) antes da redução da espécie; b) durante a redução da espécie; c) após a redução da espécie electroactiva.	23
FIG. 1.15 - Programa de potencial na voltametria cíclica utilizado em equipamento analógico (a) e em equipamento controlado por computador (b).	24

FIG. 1.16 - Voltamograma obtido por voltametria de redissolução anódica para a análise de uma solução contendo Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) em acetato de sódio 0,1M. 28

FIG. 1.17 - Esquema do programa de potencial utilizado na voltametria de redissolução, indicando as etapas características do processo em geral ao longo do tempo. 29

FIG. 1.18 - Esquema do percurso da espécie química na voltametria com adsorção. 30

## CAPÍTULO 2

FIG. 2.1 - Modelo da dupla camada que inclui: as espécies adsorvidas especificamente (○) as moléculas de solvente (○) e os iões solvatados (○). 36

IHP - plano interno de Helmholtz; OHP - plano externo de Helmholtz.

FIG. 2.2 - Esquema do equilíbrio envolvido na adsorção de A no eléctrodo. A - adsorbato; S - solvente; E - eléctrodo. 37

FIG. 2.3 - Representação gráfica da isotérmica de Langmuir, com indicação de três secções: (I)  $\Gamma$  é proporcional a C; (II)  $\Gamma$  não é directamente proporcional a C; (III) ocorre saturação da superfície do eléctrodo. 39

FIG. 2.4 - Decaimento da intensidade de corrente de adsorção ( $i_{ads}$ ) e de difusão ( $i_{dif}$ ) ao longo do tempo. Para  $t_1 < t_2$ ,  $(i_{ads}/i_{dif})_1 > (i_{ads}/i_{dif})_2$  41

## CAPÍTULO 3

FIG. 3.1 - Fórmulas de estrutura de: a) Azul de Procion MX-R; b) Azul Reactivo 19; c) Azul de Cibacron 3GA. 53

FIG. 3.2 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} M$  em meio tampão: a) fosfato (0,05M, pH=2); frequência: (—) 100; (---) 200; (---) 300Hz; b) acetato (0,05M, pH=5); frequência: (—) 200; (---) 300; (---) 400Hz; c) borato (0,05M, pH=9); frequência: (—) 100; (---) 200; (---) 400Hz; d) carbonato (0,05M, pH=10); frequência: (—) 100; (---) 200Hz; (---) ensaio em branco (tampão carbonato), 100Hz.  $(E_{inicial}, 0V; E_{ac.}, 0V; t_{ac.}, 60s; \Delta E, 20mV; E_{degrau}, 2mV)$ . 59

FIG. 3.3 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução de Azul de Procion MX-R  $5 \times 10^{-7} M$  em: (—) tampão citrato (0,1M, pH=5); (---) em tampão acetato (0,1M, pH=5), usando uma frequência de onda quadrada de: a) 100Hz; b) 500Hz.  $(E_{inicial}, 0V; E_{ac.}, 0V; t_{ac.}, 60s; \Delta E, 20mV; E_{degrau}, 2mV)$ . 60

FIG. 3.4 - Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução: (—) do grupo antraquinona; (---) do grupo diclorotriazina em função do tempo de acumulação, obtida através da análise voltamétrica de uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} M$  em tampão acetato (0,1M e pH=5).  $(E_{inicial}, 0V; E_{ac.}, 0V; \Delta E, 20mV; E_{degrau}, 2mV; \text{frequência}, 100Hz)$ . 61

FIG. 3.5 - Voltamogramas cíclicos obtidos usando uma solução de Azul de Procion MX-R  $8 \times 10^{-7} M$ , em tampão acetato (0,1M, pH=5) para velocidades de varrimento de potencial de: a) 100mV/s; b) 1V/s; c) 10 V/s. Sequência de ciclos: (—) 1.º; (---) 2.º; (---) 3.º;  $(E_{inicial}, 0V; E_{ac.}, 0V; t_{ac.}, 30s; E_{degrau}, 2mV)$ . 63

- FIG. 3.6 - Cronoamperogramas obtidos utilizando a solução tampão de acetato (0,1M e pH=5), sendo o impulso de potencial desde 0V até: (—) -500mV; (—) -540mV; (—) -600mV; (—) -700mV. 64
- FIG. 3.7 - Cronoamperogramas obtidos utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R de concentração: a)  $1 \times 10^{-6} \text{M}$ ; b)  $5 \times 10^{-6} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M e pH=5), sendo o impulso de potencial desde 0V até: (—) -500mV; (—) -540mV; (—) -600mV; (—) -700mV. 66
- FIG. 3.8 - Cronoamperogramas obtidos utilizando uma solução tampão de acetato (0,1M e pH=5), cuja concentração de Azul de Procion MX-R é: (—) 0; (—)  $1 \times 10^{-6} \text{M}$ ; (—)  $5 \times 10^{-6} \text{M}$ ; Impulso de potencial desde 0V até -600mV. 67
- FIG. 3.9 - Voltamogramas obtidos utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R  $4 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M e pH=5), por voltametria de impulso normal cuja duração do impulso é: (—) 5ms; (—) 10ms; (—) 50ms. ( $E_{\text{inicial}}$ , -0,4V;  $E_{\text{base}}$ , -0,4V;  $E_{\text{ac.}}$ , -0,4V;  $t_{\text{ac.}}$ , 60s;  $E_{\text{degrau}}$ , 5mV; intervalo entre impulsos, 1s). 68
- FIG. 3.10 - Representação gráfica ilustrando o efeito do tempo de duração do impulso na intensidade de corrente medida na redução da antraquinona (●) e da diclorotriazina (■), para uma solução de Azul de Procion MX-R  $5 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M, pH=5).  
Quadro: Voltamogramas obtidos por impulso diferencial para dois valores de tempo de duração do impulso: (—) 4ms; (—) 2ms. ( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 50mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 5mV; intervalo entre impulsos, 0,5s). 69
- FIG. 3.11 - Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução do grupo antraquinona obtida para a frequência de: (—) 100Hz, (—) 300Hz, e do grupo diclorotriazina, para frequência de: (—) 100Hz; (—) 300Hz, em função do tempo de acumulação, para a análise voltamétrica de uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,1M e pH=5).  
( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV). 70
- FIG. 3.12 - Representação gráfica da intensidade de corrente resultante da redução do: (-■-) grupo antraquinona e do (-●-) grupo diclorotriazina, obtidas usando uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M e pH=5), em função da frequência de onda quadrada.  
( $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV). 71
- FIG. 3.13 - Voltamogramas obtidos por onda quadrada utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R,  $1 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M e pH=5); intensidade de corrente: (—) total; (—) catódica; (—) anódica.  
(frequência: a) 200Hz; b) 500Hz; c) 1000Hz;  $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV). 72
- FIG. 3.14 - Representação gráfica da intensidade de corrente resultante da redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, usando soluções de Azul de Procion MX-R de concentração: (—)  $1 \times 10^{-7} \text{M}$ ; (—)  $5 \times 10^{-7} \text{M}$ ; (—)  $9 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M, pH=5).  
( $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 30s sem agitação;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV). 73
- FIG. 3.15 - Representação gráfica da intensidade de corrente resultante da redução do grupo antraquinona e obtida, usando soluções  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  de: (-■-) Azul de Procion MX-R; (-●-) Azul de Cibacron 3GA; (-▲-) Azul Reactivo 19, em tampão acetato (0,1M e pH=5), em função da frequência de onda quadrada.  
( $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV). 74
- FIG. 3.16 - Representação gráfica da intensidade de corrente resultante da redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (pH=5) de concentração: (—)  $5 \times 10^{-2} \text{M}$ ; (—)  $1 \times 10^{-2} \text{M}$ ; (—)  $4 \times 10^{-3} \text{M}$ .  
( $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV). 76

- FIG. 3.17 - Voltamogramas obtidos por voltametria de onda quadrada, utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (pH=5) de concentração: (—)  $5 \times 10^{-2} \text{M}$ ; (---)  $1 \times 10^{-2} \text{M}$ ; (—)  $4 \times 10^{-3} \text{M}$ . (frequência, 100Hz;  $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV). 76
- FIG. 3.18 - Representação gráfica da intensidade de corrente resultante da redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R de concentração: (—)  $3 \times 10^{-8} \text{M}$ ; (---)  $7 \times 10^{-8} \text{M}$ ; (—)  $1,5 \times 10^{-7} \text{M}$ ; (---)  $3 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato ( $4 \times 10^{-3} \text{M}$ , pH=5). ( $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV). 77
- FIG. 3.19 - Cronoamperogramas obtidos utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R de concentração: (—) 0; (---)  $1 \times 10^{-6} \text{M}$ ; (—)  $5 \times 10^{-6} \text{M}$ , em tampão de acetato: a) 0,01M e pH=5; b)  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  e pH=5; Impulso de potencial desde 0V até -600mV. 78
- FIG. 3.20 - Cronoamperogramas obtidos utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-6} \text{M}$  em tampão acetato (pH=5) e concentração: (—) 0,1M; (---)  $1 \times 10^{-2} \text{M}$ ; (—)  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ; Impulso de potencial desde 0V até -600mV. 79
- FIG. 3.21 - Representação gráfica da intensidade de corrente resultante da redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em: (—) tampão acetato (0,1M e pH=5); (---) tampão acetato ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$  e pH=5) e  $\text{KNO}_3$ , 0,1M; (—) tampão acetato ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ , pH=5). ( $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV). 79
- FIG. 3.22 - Voltamogramas obtidos por voltametria de onda quadrada, utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,1M, pH=5): a) sem; b) com Triton X-100 5mg/L. Intensidade de corrente: (—) total; (---) no impulso catódico; (—) no impulso anódico; (frequência, 400Hz;  $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV). 81
- FIG. 3.23 - Representação gráfica da intensidade de corrente de redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, para uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,1M, pH=5) e Triton X-100 na concentração de: (■) 0; (●) 1; (▲) 2,5; (▼) 5mg/L. ( $E_{inicial}$ , 0V;  $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV). 82
- FIG. 3.24 - Representação gráfica da intensidade de corrente de redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, para uma solução de Azul Reactivo 19,  $1 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M, pH=5) e Triton X-100 na concentração de: (■) 0; (●) 1; (▲) 2,5; (▼) 5mg/L. ( $E_{inicial}$ , 0V;  $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV). 83
- FIG. 3.25 - Cronoamperogramas obtidos de forma sequencial, utilizando uma solução: (—) tampão de acetato (0,1M e pH=5); (---) de Azul de Procion MX-R,  $5 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M e pH=5); (—) de Azul de Procion MX-R,  $5 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M e pH=5), com Triton X-100, 5mg/L; Impulso de potencial desde 0V até -600mV. 84
- FIG. 3.26 - Gráficos de calibração para o Azul de Procion MX-R (usando o pico de redução da antraquinona), em tampão acetato (0,1M, pH=5): a) sem; b) com Triton X-100 5mg/L. (frequência, 100Hz;  $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV). 84
- FIG. 3.27 - Gráficos de calibração do Azul de Procion MX-R (usando o pico de redução da antraquinona), em tampão acetato (0,1M, pH=5) com Triton X-100, 5mg/L. (frequência: (■) 100Hz; (●) 200Hz; (▲) 400Hz; (▼) 600Hz; (◆) 800Hz; (⊕) 1000Hz; (⊗) 1500Hz;  $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV). 85
- FIG. 3.28 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução de Azul de Procion MX-R  $2 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,01M, pH=5) contendo Triton X-100 na concentração de: (—) 0; (---) 2,5mg/L. (—) solução tampão de acetato (0,01M, pH=5); ( $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV). 87

FIG. 3.29 - Intensidade de corrente correspondente à redução da antraquinona em função da frequência de onda quadrada, usando uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,01M, pH=5) e após o aumento sucessivo da concentração de Triton X-100 de: (—) 0; (—) 0,5; (—) 1; (—) 2,5; (—) 5 mg/L. (E<sub>ac.</sub>, 0V; t<sub>ac.</sub>, 60s; ΔE, 20mV; E<sub>degrau</sub>, 2mV).

FIG. 3.30 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução de Vermelho de Alizarina S  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão: a) fosfato (0,05M, pH=2); b) acetato (0,05M, pH=5); c) fosfato (0,05M, pH=7); d) carbonato (0,05M, pH=9); frequência: (—) 100; (—) 200Hz; (—) ensaio em branco para uma frequência de 100Hz; (E<sub>ac.</sub>, 0V; t<sub>ac.</sub>, 60s; ΔE, 20mV; E<sub>degrau</sub>, 2mV).

FIG. 3.31 - Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona em função da frequência, usando uma solução de concentração  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  de: (—) Vermelho de Alizarina S; (—) Azul de Procion MX-R, em tampão acetato (0,1M, pH=5). (E<sub>inicial</sub>, 0V; E<sub>ac.</sub>, 0V; t<sub>ac.</sub>, 60s; ΔE, 20mV; E<sub>degrau</sub>, 2mV).

FIG. 3.32 - Representação gráfica da razão entre a intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona e a frequência em função da própria frequência, usando uma solução de concentração  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  de: a) Vermelho de Alizarina S; b) Azul de Procion MX-R, em tampão acetato (0,1M, pH=5). (E<sub>inicial</sub>, 0V; E<sub>ac.</sub>, 0V; t<sub>ac.</sub>, 60s; ΔE, 20mV; E<sub>degrau</sub>, 2mV).

FIG. 3.33 - Voltamogramas obtidos para a análise de uma solução de Azul de Procion MX-R  $5 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,1M e pH=5): a) para diferentes amplitudes de potencial: (—) 10mV; (—) 20mV; (—) 30mV; (—) 50 mV; b) para a amplitude de potencial de 50mV apresentando a intensidade de corrente total (—), a anódica (—) e a catódica (—). (E<sub>inicial</sub>, 0V; E<sub>ac.</sub>, 0V; t<sub>ac.</sub>, 60s; E<sub>degrau</sub>, 2mV; frequência, 50Hz).

FIG. 3.34 - Voltamogramas obtidos para a análise de uma solução de Vermelho de Alizarina S  $5 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,1M e pH=5), usando a amplitude de potencial de 50 mV, representando a intensidade de corrente total (—), a anódica (—) e a catódica (—). (E<sub>inicial</sub>, 0V; E<sub>ac.</sub>, 0V; t<sub>ac.</sub>, 60s; E<sub>degrau</sub>, 2mV; frequência: a) 100Hz; b) 400Hz).

FIG. 3.35 - Representação gráfica da intensidade de corrente resultante da redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, usando soluções de Azul de Procion MX-R (▼, ●) ou de Vermelho de Alizarina S (▲, ■)  $1 \times 10^{-6} \text{M}$  em tampão acetato (pH=5) de concentração: (—)(—) 0,4M e (—)(—) 0,04M; (E<sub>ac.</sub>, 0V; t<sub>ac.</sub>, 30s sem agitação; ΔE, 20mV; E<sub>degrau</sub>, 2mV).

FIG. 3.36 - Voltamogramas obtidos na análise de: (—) solução de Vermelho de Alizarina S  $1 \times 10^{-6} \text{M}$  em tampão acetato 0,04M e pH=5; (—) solução anterior com Azul de Procion MX-R  $C_f = 5 \times 10^{-7} \text{M}$ ; (—) solução anterior com Azul de Procion MX-R,  $C_f = 1 \times 10^{-6} \text{M}$ ; (—) solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-6} \text{M}$ , em tampão acetato 0,04M e pH=5; (—) solução de Vermelho de Alizarina S  $1 \times 10^{-6} \text{M}$  com Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-6} \text{M}$ , em tampão acetato 0,4M e pH=5. Sinais voltamétricos: (I) devido à redução da antraquinona do Vermelho de Alizarina S; (II) devido à redução da antraquinona do Azul de Procion MX-R. (E<sub>inicial</sub>, 0V; E<sub>ac.</sub>, 0V; t<sub>ac.</sub>, 30s sem agitação; ΔE, 20mV; E<sub>degrau</sub>, 2mV; frequência, 400Hz).

FIG. 3.37 - Representação gráfica da intensidade de corrente de redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, para uma solução de Vermelho de Alizarina S  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,1M, pH=5) e Triton X-100 na concentração de: (—) 0; (—) 1; (—) 2,5; (—) 5mg/L. (E<sub>inicial</sub>, 0V; E<sub>ac.</sub>, 0V; t<sub>ac.</sub>, 60s; ΔE, 20mV; E<sub>degrau</sub>, 2mV).

FIG. 3.38 - Voltamogramas de onda quadrada para uma solução de Vermelho de Alizarina S  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,1M, pH=5) e Triton X-100 na concentração de: (—) 0; (—) 1; (—) 5mg/L. (E<sub>inicial</sub>, 0V; E<sub>ac.</sub>, 0V; t<sub>ac.</sub>, 60s; ΔE, 20mV; E<sub>degrau</sub>, 2mV, frequência, 200Hz).



FIG. 3.39 - Voltamogramas obtidos por onda quadrada utilizando uma solução de Vermelho de Alizarina S  $1 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M e pH=5) e com Triton X-100 de concentração: a) 0; b) 5mg/L; intensidade de corrente: (—) total; (---) catódica; (---) anódica. (frequência: 200Hz;  $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV). 98

FIG. 3.40 - Voltamogramas cíclicos obtidos usando uma solução de Azul de Procion MX-R  $8 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M, pH=5) e ácido bórico  $9 \times 10^{-3} \text{M}$ , para velocidades de varrimento de potencial de: a) 100mV/s; b) 1V/s; c) 10 V/s. Sequência de ciclos: (—) 1.º; (---) 2.º; (---) 3.º; ( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 30s;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV). 100

FIG. 3.41 - Voltamogramas cíclicos obtidos usando uma solução de Azul de Procion MX-R  $8 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M, pH=5) e ácido bórico  $9 \times 10^{-3} \text{M}$ , para velocidades de varrimento de potencial de: a) 10 V/s; b) 100 mV/s. Sequência de ciclos: (—) 1.º; (---) 2.º; (---) 3.º; ( $E_{\text{inicial}}$ , -0,75V;  $E_{\text{ac.}}$ , -0,75V;  $t_{\text{ac.}}$ , 30s;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV). 101

FIG. 3.42 - Voltamogramas cíclicos obtidos usando: a) uma solução de Vermelho de Alizarina S  $8 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M, pH=5); b) após a adição à anterior solução de ácido bórico  $9 \times 10^{-3} \text{M}$ . Sequência de ciclos: (—) 1.º; (---) 2.º; (---) 3.º. ( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 30s;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV; velocidade de varrimento, 10V/s). 101

FIG. 3.43 - Voltamogramas obtidos para uma solução de Azul de Procion MX-R de concentração final: a)  $4 \times 10^{-7} \text{M}$ ; b)  $4 \times 10^{-6} \text{M}$ , em duas situações: (—) sem submeter a hidrólise; (---) após a hidrólise alcalina em meio hidróxido 0,1M e aquecendo a 80°C durante 60 minutos. ( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ : a) 60s; b) 10s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV; frequência, 100Hz). 103

FIG. 3.44 - Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona em função da frequência, usando soluções de Azul de Procion MX-R: (—) (—) sem hidrólise alcalina; (---) (---) sujeitas a hidrólise alcalina em meio hidróxido a 80°C durante 60 minutos; Concentração de corante e  $t_{\text{ac.}}$  utilizados: (---)(---)  $4 \times 10^{-7} \text{M}$  ( $t_{\text{ac.}}$ , 60s); (---)(---)  $4 \times 10^{-6} \text{M}$  ( $t_{\text{ac.}}$ , 10s). ( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV). 104

#### CAPÍTULO 4

FIG. 4.1 - Intensidade de corrente registrada para uma solução contendo catião Al(III)  $2,0 \times 10^{-7} \text{M}$  e Vermelho de Alizarina S  $4,0 \times 10^{-6} \text{M}$ , em meio tampão a diferentes valores de pH. ( $E_{\text{inicial}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , variável;  $t_{\text{ac.}}$ , 30s;  $E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV, frequência, 100Hz). 113

FIG. 4.2 - Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução de Al(III)-Vermelho de Alizarina S registrada para uma solução contendo catião Al(III)  $2,0 \times 10^{-7} \text{M}$  e Vermelho de Alizarina S  $4,0 \times 10^{-6} \text{M}$ , em meio tampão amoniacal (pH=8 e concentração total: a) 0,10M; b) 0,010M), em função da frequência. ( $E_{\text{inicial}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , -0,9V;  $t_{\text{ac.}}$ , 30s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV). 114

FIG. 4.3 - Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução de Al(III)-Vermelho de Alizarina S obtida para uma solução contendo catião Al(III)  $2,0 \times 10^{-7} \text{M}$  e Vermelho de Alizarina S de concentração variável, em meio tampão amoniacal (0,1M e pH=8). ( $E_{\text{inicial}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , -0,9V;  $t_{\text{ac.}}$ , 30s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV; frequência, 100Hz). 115

FIG. 4.4 - Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução de Al(III)-Vermelho de Alizarina S registrada para uma solução contendo catião Al(III)  $2,0 \times 10^{-7} \text{M}$  e Vermelho de Alizarina S  $4,0 \times 10^{-6} \text{M}$ , em meio tampão amoniacal (0,1M e pH=8) em função: a) do potencial de acumulação ( $t_{\text{ac.}}$ , 30s); b) do tempo de acumulação ( $E_{\text{ac.}}$ , -0,9V). ( $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV; frequência, 100Hz). 116

- FIG. 4.5 - Voltamogramas obtidos para a seguinte seqüência de análise: (—) branco (tampão amoniacal, 0,01M e pH=8,2); (---) solução de Vermelho de Alizarina S  $4 \times 10^{-6}$ M em tampão amoniacal (sol. A); (---) sol. A com catião cálcio 0,01M; (---) sol. A com catião cálcio 0,01M e catião Al(III)  $5 \times 10^{-8}$ M; (---) sol. A com catião cálcio 0,01M e catião Al(III)  $1 \times 10^{-7}$ M; (---) sol. A com catião cálcio 0,01M e catião Al(III)  $2 \times 10^{-7}$ M. (E<sub>inicial</sub>, -0,9V; E<sub>ac.</sub>, -0,9V; t<sub>ac.</sub>, 60s; ΔE, 20mV; E<sub>degrau</sub>, 2mV; frequência: a) 100Hz; b) 400Hz). 117
- FIG. 4.6 - Gráfico de calibração do catião Al(III) para diferentes frequências de onda quadrada: (—) 50Hz; (---) 100Hz; (---) 200Hz; (---) 300Hz; (---) 400Hz. Concentração de Vermelho de Alizarina S,  $4 \times 10^{-6}$ M. (E<sub>inicial</sub>, -0,9V; E<sub>ac.</sub>, -0,9V; t<sub>ac.</sub>, 60s; ΔE, 20mV; E<sub>degrau</sub>, 2mV). 118
- FIG. 4.7 - Voltamogramas obtidos na análise de soluções contendo Vermelho de Alizarina S ( $8 \times 10^{-7}$ M) e catião Cu(II) em diferentes concentrações: (—) 0; (---) 2; (---) 4; (---) 6; (---) 10 μg/L, em meio alcalino (NaHO, 0,1M). (E<sub>inicial</sub>, -0,3V; E<sub>ac.</sub>, -0,3V; t<sub>ac.</sub>, 60s; ΔE, 20mV; E<sub>degrau</sub>, 2mV; frequência: a) 100Hz; b) 400Hz). 120
- FIG. 4.8 - Rectas de calibração obtidas para o catião Cu(II) por voltametria com adsorção, após complexação com Vermelho de Alizarina S ( $8 \times 10^{-7}$ M). Análise em solução alcalina de NaHO 0,1M para dois valores de frequência: (—) 100; (---) 400Hz. (E<sub>inicial</sub>, -0,3V; E<sub>ac.</sub>, -0,3V; t<sub>ac.</sub>, 60s; ΔE, 20mV; E<sub>degrau</sub>, 2mV). 121
- FIG. 4.9 - Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução do complexo Cu(II)-Vermelho de Alizarina S em função da frequência de onda quadrada. (E<sub>inicial</sub> e E<sub>ac.</sub>, -0,3V; t<sub>ac.</sub>, 60s; ΔE, 20mV; E<sub>degrau</sub>, 2mV). 121
- FIG. 4.10 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução amoniacal (0,1M e pH=10) contendo 2,3-ditiolquinoxalina 50μg/L e catião Ni(II) na concentração de: (—) 0; (---) 0,25; (---) 0,50; (---) 0,75; (---) 1,0; (---) 1,5μg/L, usando: a) a voltametria de impulso diferencial (E<sub>inicial</sub> e E<sub>ac.</sub>, -0,6V; t<sub>ac.</sub>, 30s; ΔE, 50mV; E<sub>degrau</sub>, 5mV); b) a voltametria de onda quadrada (E<sub>inicial</sub> e E<sub>ac.</sub>, -0,6V; t<sub>ac.</sub>, 30s; ΔE, 20mV; E<sub>degrau</sub>, 2mV; frequência, 400Hz). 124
- FIG. 4.11 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução contendo catião Ni(II) 10μg/L e 2,3-ditiolquinoxalina 50μg/L, em tampão amoniacal (0,1M e pH=10) usando a voltametria de impulso diferencial (E<sub>inicial</sub> e E<sub>ac.</sub>, -0,6V; t<sub>ac.</sub>, 30s; ΔE, 50mV; E<sub>degrau</sub>, 5mV; duração do impulso: 5ms; intervalo de tempo entre impulsos: (---) 1; (---) 1,5; (---) 2s). 125
- FIG. 4.12 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução amoniacal (0,1M e pH=10) contendo 2,3-ditiolquinoxalina 500μg/L e catião Ni(II) na concentração de: (—) 0; (---) 10; (---) 20; (---) 30; (---) 40 μg/L, usando a voltametria de impulso diferencial. (E<sub>inicial</sub> e E<sub>ac.</sub>, -0,6V; t<sub>ac.</sub>, 30s; ΔE, 50mV; E<sub>degrau</sub>, 5mV; duração do impulso, 5ms; intervalo de tempo entre impulsos, 1s). 125
- FIG. 4.13 - Gráficos de calibração do catião Ni(II) obtidos para um intervalo de concentração entre: a) 0,25 e 1,5μg/L; b) 10 e 40 μg/L. Ver Figs 4.10 e 4.12, respectivamente. 126
- FIG. 4.14 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução amoniacal (0,1M e pH=10) contendo 2,3-ditiolquinoxalina 50μg/L e catião Co(II) na concentração de: (—) 0; (---) 0,25; (---) 0,50; (---) 0,75; (---) 1,0; (---) 1,5μg/L, usando a voltametria de onda quadrada com uma frequência de: a) 100Hz; b) 400Hz. (E<sub>inicial</sub> e E<sub>ac.</sub>, -0,6V; t<sub>ac.</sub>, 30s; ΔE, 20mV; E<sub>degrau</sub>, 2mV). 127
- FIG. 4.15 - Gráficos de calibração do catião Co(II) obtidos, por voltametria com adsorção (técnica de onda quadrada, para uma frequência de 400Hz), com base no pico ao potencial de: a) -1,42V; b) -1,04V. Ver Fig. 4.14 b). 128

## CAPÍTULO 5

- FIG. 5.1 – Fórmula de estrutura do guaiacol. 132
- FIG. 5.2 - Voltamogramas de redissolução catódica ilustrando a eficácia do acondicionamento do eléctrodo com a activação anódica. Voltamogramas obtidos para uma solução tampão de fosfato (0,1M, pH=7): a) antes da análise da solução de guaiacol; b) depois das várias análises da solução de guaiacol. Voltamogramas obtidos na análise repetida de uma solução de guaiacol 30µg/L, em tampão de fosfato (0,1M, pH=7): c), d), e), f).  
( $E_{ini}$  e  $E_{ac.}$ , 0,6V;  $E_{final}$ , -0,2V;  $t_{ac.}$ , 5min.;  $E_{degrau}$ , 5mV;  $\Delta E$ , 50mV;  $t_{entre\ impulsos}$ , 1s; duração do impulso, 200ms). 135
- FIG. 5.3 – Representação gráfica da intensidade de corrente dos picos: a) de oxidação do guaiacol ( $E_{ini}$  e  $E_{ac.}$ , -0,65V;  $E_{final}$ , -1,0V); e, b) de redução do produto de oxidação do guaiacol ( $E_{ini}$  e  $E_{ac.}$ , 0,2V;  $E_{final}$ , 0,75V), em função do pH da solução, para um tempo de acumulação de 1 minuto.  
( $E_{degrau}$ , 5mV;  $\Delta E$ , 50mV;  $t_{entre\ impulsos}$ , 1s; duração do impulso, 200ms). 137
- FIG. 5.4 - Voltamogramas obtidos no estudo anódico para uma solução de guaiacol 350µg/L em tampão fosfato (0,1M, pH=7) a diferentes tempos de acumulação: a) 0; b) 5 minutos. O ensaio c) representa o branco.  
( $E_{ini}$  e  $E_{ac.}$ , 0,2V;  $E_{final}$ , 0,75V;  $E_{degrau}$ , 5mV;  $\Delta E$ , 50mV;  $t_{entre\ impulsos}$ , 1s; duração do impulso, 200ms). 138
- FIG. 5.5 – Voltamogramas de redissolução catódica para uma solução de guaiacol 60µg/L em tampão fosfato (0,1M, pH=7), a diferentes tempos de acumulação: a) 0; b) 1; c) 3; d) 5 minutos.  
( $E_{ini}$  e  $E_{ac.}$ , 0,6V;  $E_{final}$ , -0,2V;  $E_{degrau}$ , 5mV;  $\Delta E$ , 50mV;  $t_{entre\ impulsos}$ , 1s; duração do impulso, 200ms). 139
- FIG. 5.6 - Representação gráfica ilustrando o efeito do potencial de acumulação na intensidade de corrente do pico de redução obtido na análise de uma solução de guaiacol 30µg/L, em tampão fosfato (0,1M, pH=7).  
( $E_{ini}$  e  $E_{ac.}$ , 0,6V;  $E_{final}$ , -0,2V;  $t_{ac.}$ , 5min.;  $E_{degrau}$ , 5mV;  $\Delta E$ , 50mV;  $t_{entre\ impulsos}$ , 1s; duração do impulso, 200ms). 140
- FIG. 5.7 - Gráfico de calibração do guaiacol, usando a voltametria de redissolução catódica.  
( $E_{ini}$  e  $E_{ac.}$ , 0,6V;  $E_{final}$ , -0,2V;  $t_{ac.}$ , 5min.;  $E_{degrau}$ , 5mV;  $\Delta E$ , 50mV;  $t_{entre\ impulsos}$ , 1s; duração do impulso, 200ms). 141
- FIG. 5.8 – Voltamogramas obtidos na determinação do guaiacol nas rolhas de cortiça: a) análise do extracto de rolha de cortiça em tampão fosfato; b) análise após a adição de solução padrão de guaiacol, 30µg/L.  
( $E_{ini}$  e  $E_{ac.}$ , 0,6V;  $E_{final}$ , -0,2V;  $t_{ac.}$ , 1min.;  $E_{degrau}$ , 5mV;  $\Delta E$ , 50mV;  $t_{entre\ impulsos}$ , 1s; duração do impulso, 200ms). 142
- FIG. 5.9 – Representação gráfica da intensidade de corrente do pico catódico em função da concentração de guaiacol adicionado ao extracto de rolha de cortiça (método das adições sucessivas de padrão para análise do extracto). 143
- FIG. 5.10 - Esquema da montagem experimental utilizada no processo de extracção do guaiacol da rolha de cortiça com base na destilação por arrastamento de vapor. 144
- FIG. 5.11 – Voltamogramas que ilustram o efeito do tempo de duração do impulso diferencial na resposta voltamétrica obtida para o guaiacol, utilizando o eléctrodo de pasta de carbono. Análise de uma solução de guaiacol 60 µg/L em tampão fosfato (0,05M, pH=7).  
( $E_{ac.}$ , 600mV;  $t_{ac.}$ , 5 min.;  $E_{degrau}$ , 5mV;  $\Delta E$ , 50mV; intervalo entre impulsos, 1s; duração do impulso: a) 100; b) 50; c) 10ms). 145

## CAPÍTULO 6

- FIG. 6.1 – Esquemas de dois modelos de sistemas de fluxo, utilizando o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa. A-modelo proposto por Taylor; B-modelo proposto por Colombo e van den Berg. 150
- FIG. 6.2 – Esquema da célula de fluxo utilizada na determinação do diacetilo, após derivatização, por voltametria com adsorção. 153  
1-cabeça do adaptador; 2-eléctrodo de mercúrio de gota suspensa; 3-entrada da solução; 4-saída da solução; 5-nível máximo de solução na célula.
- FIG. 6.3 – Esquema do sistema de fluxo proposto para a determinação do diacetilo após derivatização por voltametria com adsorção, usando um eléctrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE). 154
- FIG. 6.4 – Evolução do valor da intensidade de corrente do pico de redução do 2,3-dimetilquinoxalina com o tempo, após a injeccção de solução de diacetilo derivatizado ( $1 \times 10^{-5} \text{M}$ ). 156  
( $E_{\text{ini.}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , -0,65V;  $E_{\text{final}}$ , -1,0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 0s;  $E_{\text{degrau}}$ , 1mV;  $\Delta E$ , 5mV; frequência, 300Hz).
- FIG. 6.5 – Voltamogramas de fluxo obtidos, na análise de uma solução de 2,3-dimetilquinoxalina  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  em tampão fosfato (0,05M e pH=7), para diferentes tempos de acumulação: a) 0; b) 1; c) 2; d) 3; e) 4 s. ( $E_{\text{ini.}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , -0,65V;  $E_{\text{final}}$ , -1,0V;  $E_{\text{degrau}}$ , 1mV;  $\Delta E$ , 5mV; frequência, 300Hz). 157
- FIG. 6.6 – Voltamogramas de fluxo obtidos, após injeccção de uma solução de 2,3-dimetilquinoxalina  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  em tampão fosfato (0,05M e pH=7), para diferentes frequências de onda quadrada: a) 100; b) 200; c) 300; d) 500 Hz. ( $E_{\text{ini.}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , -0,65V;  $E_{\text{final}}$ , -1,0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 1s;  $E_{\text{degrau}}$ , 1mV;  $\Delta E$ , 5mV, volume injectado, 500 $\mu\text{L}$ ; velocidade de fluxo, 1,33mL/min.). 158
- FIG. 6.7 – Gráfico de calibração do diacetilo após derivatização com o-fenilenodiamina, em tampão fosfato (0,1M e pH=7), na análise em fluxo. 159  
( $E_{\text{ini.}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , -0,65V;  $E_{\text{final}}$ , -1,0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 1s;  $E_{\text{degrau}}$ , 1mV;  $\Delta E$ , 5mV, frequência, 300Hz; vol. de solução injectado, 500 $\mu\text{L}$ ; velocidade de fluxo, 1,33mL/min. ).
- FIG. 6.8 – Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução do diacetilo derivatizado em função da concentração do diacetilo, para diferentes teores etanólicos (v/v) na solução analisada: a) 0; b) 2; c) 4; d) 6; e) 8; f) 10; g) 15%. 160  
( $E_{\text{ini.}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , -0,65V;  $E_{\text{final}}$ , -1,0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 1s;  $E_{\text{degrau}}$ , 1mV;  $\Delta E$ , 5mV; frequência, 300Hz; vol. de solução injectado, 500 $\mu\text{L}$ ; velocidade de fluxo, 1,33mL/min. ).
- FIG. 6.9 – Voltamogramas obtidos na determinação do diacetilo no vinho após derivatização, em fluxo, por voltametria com adsorção: A – sem destilação; B – análise do destilado. 161  
Voltamogramas: 1 – sem adição padrão; 2 – adição de 2,3-dimetilquinoxalina ( $C_f=1 \times 10^{-6} \text{M}$ ); 3 – nova adição de 2,3-dimetilquinoxalina ( $C_f=2 \times 10^{-6} \text{M}$ ); 4 – adição de 2-metilquinoxalina (2-metilglioxal derivatizado,  $C_f=3 \times 10^{-6} \text{M}$ ).  
( $E_{\text{ini.}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , -0,6V;  $E_{\text{final}}$ , -1,0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 1s;  $E_{\text{degrau}}$ , 1mV;  $\Delta E$ , 5mV; frequência, 300Hz; vol. de solução injectado, 500 $\mu\text{L}$ ; velocidade de fluxo, 1,33mL/min.).
- FIG. 6.10 – Voltamogramas obtidos na determinação do diacetilo, em fluxo, por voltametria com adsorção, no vinho do Porto sujeito a diluição e derivatização. 162  
Voltamogramas: 1 – sem adição padrão; 2 – adição de 2,3-dimetilquinoxalina ( $C_f=4 \times 10^{-7} \text{M}$ ); 3 – nova adição de 2,3-dimetilquinoxalina ( $C_f=8 \times 10^{-7} \text{M}$ ); 4 – adição de 2,3-dimetilquinoxalina ( $C_f=12 \times 10^{-7} \text{M}$ ); 5 – adição de 2,3-dimetilquinoxalina ( $C_f=16 \times 10^{-7} \text{M}$ ).  
( $E_{\text{ini.}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , -0,6V;  $E_{\text{final}}$ , -1,0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 1s;  $E_{\text{degrau}}$ , 1mV;  $\Delta E$ , 5mV, vol. de solução injectado, 500 $\mu\text{L}$ ; velocidade de fluxo, 1,33mL/min.).

# ÍNDICE DE TABELAS

## CAPÍTULO 2

Pág.

Tabela 2.1 – Exemplos de compostos orgânicos determinados por voltametria com adsorção, em certas amostras. 45

Tabela 2.2 – Exemplos recentes de determinação de cátions metálicos por voltametria com adsorção, após complexação com ligando adequado, em certas amostras. 48,49

## CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 – Soluções tampão utilizadas como electrólito suporte no estudo voltamétrico dos corantes antraquinônicos – pH e modo de preparação. 56

Tabela 3.2 – Características gerais dos corantes antraquinônicos utilizados neste estudo e modo de preparação das soluções iniciais. 57

Tabela 3.3 – Parâmetros das duas rectas de calibração apresentadas na Fig. 3.26. 85

Tabela 3.4 - Parâmetros das rectas de calibração apresentadas na Fig. 3.27. 86

## CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 – Características dos procedimentos utilizados na determinação do Al(III) após complexação com o Vermelho de Alizarina S, por voltametria com adsorção usando o HMDE. 112

Tabela 4.2 - Parâmetros das rectas de calibração apresentadas na Fig. 4.6. 118

Tabela 4.3 - Parâmetros das rectas de calibração apresentadas na Fig. 4.8. 121

## CAPÍTULO 5

Tabela 5.1 – Características dos picos voltamétricos obtidos na determinação anódica e catódica\* de guaiacol 350µg/L a diferentes valores de pH. Intensidades de corrente:  $i_{p1}$ , sem acumulação;  $i_{p2}$ , com 1 minuto de acumulação. 136

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AdASV	Voltametria com adsorção e varrimento anódico
AdCSV	Voltametria com adsorção e varrimento catódico
AdSV	Voltametria com adsorção
ASV	Voltametria de redissolução anódica
BR	Solução tampão Britton-Robinson
CSV	Voltametria de redissolução catódica
CPE	Eléctrodo de pasta de carbono
DME	Eléctrodo de mercúrio gotejante
DPV	Voltametria de impulso diferencial
DTQ	2,3-ditioiquinoxalina
$e^-$	electrão
$E_{ac.}$	Potencial de acumulação
$E_i$	Potencial inicial
$E_p$	Potencial do pico voltamétrico
ESC	Eléctrodo saturado de calomelanos
$E_{1/2}$	Potencial redox de meia-onda característico de uma dada espécie química
$\Delta E$	Amplitude do impulso de potencial
$\Delta E_{pn}$	Aumento da amplitude do impulso normal de potencial relativamente ao anterior
$\Delta E_s$	Aumento de potencial entre cada ciclo
$f$	Frequência de onda quadrada
HEPES	Ácido 4-(2-hidroxietil)piperazina-1-etanosulfónico
HMDE	Eléctrodo de mercúrio de gota suspensa
$i$ ou $I$	Intensidade de corrente
$i_{ads}$	Intensidade de corrente de adsorção
$i_{dif}$	Intensidade de corrente de difusão
$i_D$	Intensidade de corrente no impulso directo

$i_F$	Intensidade de corrente faradaica
$i_p$	Intensidade de corrente do pico voltamétrico
$i_R$	Intensidade de corrente no impulso reverso
MFE	Eléctrodo de filme de mercúrio
MME	Eléctrodo de mercúrio multimodo
MQT	Cloreto de S-2-(3-mercaptoquinoxalinil)tiurónio
NPV	Voltametria de impulso normal
PC	Computador pessoal
PIPES	Piperazina-N,N'-bis(ácido etanosulfónico)
SMDE	Eléctrodo de mercúrio de gota com crescimento controlado
SWV	Voltametria de onda quadrada
$t_{ac.}$	Tempo de acumulação ou de pré-concentração
$t_p$	Tempo de duração do impulso de potencial
$\tau$	Tempo de duração de um ciclo - período

## PREFÁCIO

Qualquer método de análise química deve reunir uma série de requisitos, de entre os quais se destacam: proporcionar elevadas sensibilidade e selectividade e uma exactidão e precisão adequadas. Além disso, na selecção do método analítico a adoptar deve-se ter também em conta a facilidade de pré-tratamento da amostra, a rapidez do procedimento analítico, a possibilidade de automatização (a análise em série é, muitas vezes, requerida) e a acessibilidade da instrumentação necessária [1].

Os métodos voltamétricos, envolvendo um passo de acumulação e uma técnica de medição avançada, satisfazem os requisitos referidos. A voltametria de redissolução anódica – talvez, agora, considerada o exemplo “clássico” dentro dos métodos que incluem um passo de acumulação – possibilitou a determinação de um grupo restrito de catiões metálicos que após o processo electrolítico de redução forma uma amálgama de mercúrio. A determinação de catiões metálicos (considerados, contrariamente a outras espécies, como não biodegradáveis) reveste-se de grande interesse, uma vez que estas espécies (muitas delas, em quantidades vestigiais, essenciais ao Homem) podem ser tóxicas a partir de uma certa concentração (da ordem dos  $\mu\text{g/L}$ ). A necessidade de expandir a determinação para outros catiões metálicos e de melhorar as características da determinação conduziu ao desenvolvimento da voltametria com adsorção\*. A formação e a acumulação de um complexo metálico com propriedades de superfície possibilitou a determinação de catiões metálicos, como o crómio, urânio, ferro, alumínio, cobalto, titânio ou vanádio, que de outro modo (recorrendo à voltametria de redissolução anódica) não podiam ser determinados [2].

Entretanto, a aplicação da voltametria com adsorção na determinação de compostos orgânicos electroactivos (como os pesticidas, fármacos, drogas, corantes, etc.), com actividade de superfície, tem-se revelado importante, uma vez que a elevada sensibilidade do método tem permitido o controlo analítico de inúmeros compostos orgânicos que apresentam propriedades ecotóxicas ou genotóxicas [3].

---

\* Optou-se pela designação de “voltametria com adsorção”, preterindo a denominação de “voltametria de redissolução com adsorção”, uma vez que o processo de adsorção é decisivo para a resposta voltamétrica e nem sempre a determinação da espécie (por varrimento de potencial) está associada à redissolução da espécie inicialmente adsorvida no eléctrodo (na reacção redox pode ser formado um produto que também permanece adsorvido no eléctrodo).



O objectivo principal do trabalho que é descrito nesta dissertação está relacionado com o estudo da aplicação da voltametria com adsorção na determinação de certos compostos orgânicos e catiões metálicos, neste último caso após complexação com quelantes apropriados. Assim, realizou-se o estudo voltamétrico de corantes antraquinónicos reactivos, como o Azul de Procion MX-R, o Azul de Cibacron 3GA e o Azul Reactivo 19, e do corante antraquinónico simples Vermelho de Alizarina S, usando o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa e recorrendo a técnicas de varrimento do potencial por impulsos, extremamente rápidas.

A adsorção também foi observada em diferentes situações experimentais, primeiro usando o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa ou o de pasta de carbono, e depois efectuando a determinação com o eléctrodo mergulhado num dado volume de solução a analisar ou com o eléctrodo recebendo uma injeção em fluxo dessa solução.

O trabalho principiou pelo estudo voltamétrico com adsorção do Azul de Procion MX-R, recorrendo a técnicas de impulsos. Numa primeira fase, foi estudada a influência da duração do impulso, da concentração do electrólito suporte e da presença de tensioactivos na resposta voltamétrica obtida. Mais tarde, comparou-se a resposta voltamétrica obtida para o Azul de Procion MX-R e para o Vermelho de Alizarina S, de forma a caracterizar alguns parâmetros importantes, como o valor da velocidade da reacção do eléctrodo e do potencial de meia-onda característico de cada espécie. Numa segunda fase, utilizou-se o Vermelho de Alizarina S como complexante, na determinação indirecta de certos catiões metálicos, por voltametria com adsorção. Na fase final, analisou-se o fenómeno da adsorção nouro tipo de eléctrodos (o de pasta de carbono), tendo em vista a determinação do guaiacol; experimentou-se ainda um processo recente de pré-concentração baseado na adsorção, no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa, da espécie de interesse analítico existente numa solução que flui para o eléctrodo utilizado. Isto porque a utilização dos métodos denominados por hidrodinâmicos pode proporcionar uma maior selectividade, uma fácil automatização e uma melhor eficácia na determinação por voltametria com adsorção.

Esta dissertação encontra-se organizada sob a forma de capítulos, sendo o primeiro dedicado à descrição da Voltametria em geral – a sua evolução histórica, os eléctrodos de trabalho, os sistemas de medição, as técnicas e os métodos. No capítulo 2, aborda-se a voltametria com adsorção, sendo destacados os aspectos básicos e os modelos interpretativos avançados por alguns autores. Nos capítulos 3 a 6, descreve-se o trabalho experimental realizado no âmbito do tema desta dissertação, utilizando alguns corantes antraquinónicos e

catiões metálicos, o guaiacol e o diacetilo. A fechar, são feitas algumas considerações finais, salientando-se os aspectos emergentes do trabalho realizado e as perspectivas de trabalho futuro a desenvolver.

# 1

---

## A ANÁLISE VOLTAMÉTRICA

---

### 1.1 - O desenvolvimento da polarografia

No início dos anos 20, Heyrovsky apresentou à comunidade científica uma técnica inovadora baseada na medição da intensidade de corrente que fluía entre um eléctrodo de mercúrio gotejante e um eléctrodo considerado de referência (uma piscina de mercúrio), após a aplicação de uma diferença de potencial entre eles [4].

Em 1925, Heyrovsky e Shikata inventaram um instrumento - o polarógrafo - capaz de registar fotograficamente curvas de intensidade de corrente em função do potencial, obtidas com o eléctrodo de mercúrio gotejante [5]. O termo polarografia foi, então, utilizado para designar a técnica que permitiu a obtenção de curvas de intensidade de corrente usando o eléctrodo de mercúrio gotejante, especialmente no caso em que essas curvas são registadas automaticamente. Cerca de 15 anos mais tarde, Kolthoff e Sandell [6] propuseram o termo voltametria para designar, num contexto geral, os métodos em que a diferença de potencial e a intensidade de corrente são as duas variáveis medidas, mantendo a designação de polarografia

aplicada à voltametria quando se usa o eléctrodo de mercúrio gotejante. Esta é a utilização corrente das duas designações.

Ao longo da sua história, a polarografia afirmou-se como uma técnica importante para a análise qualitativa e quantitativa de soluções aquosas e não-aquosas de substâncias redutíveis ou oxidáveis [7]. A intensidade de corrente limite e o potencial para o qual ocorre a reacção de eléctrodo permitiram o relacionamento com a concentração da espécie electroactiva e com a identidade dessa espécie presente na solução analisada (embora, neste caso, com incerteza), respectivamente. A intensidade de corrente limite foi obtida medindo a diferença entre a intensidade de corrente de base (resultante, em geral, da operação de carga da dupla camada quando a gota se forma e o potencial varia e, eventualmente, da redução de impurezas existentes no electrólito suporte) e a do patamar característico dessa curva (devido à reacção de eléctrodo da espécie electroactiva).

O reconhecimento da polarografia como uma técnica interfacial, ou seja, como uma técnica onde apenas são testados os iões ou moléculas da solução na imediata proximidade do eléctrodo, permitiu a interpretação do sinal-resposta obtido para uma dada perturbação, recorrendo a fenómenos como a transferência de carga através da interface eléctrodo/solução e o transporte de massa da espécie química electroactiva para o eléctrodo.

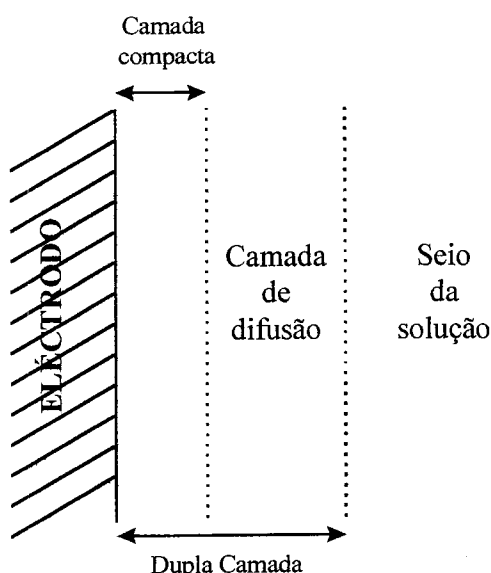


FIG. 1.1 - Esquema simplificado da interface eléctrodo-solução.

A interface eléctrodo/solução pode ser esquematizada conforme mostra a fig. 1.1. O eléctrodo fornece ou capta electrões de espécies em solução e a dupla camada traduz a região

interfacial na solução onde o ordenamento e a concentração das espécies difere do seio da solução devido à carga eléctrica do eléctrodo e às reacções que ocorrem. As espécies, na camada compacta, são ordenadas rigidamente, enquanto na camada difusa são afectadas pela carga eléctrica do eléctrodo, podendo movimentar-se [8].

Relativamente ao transporte de massa, foram identificados três tipos de mecanismo - difusão, migração e convecção. Através da adopção de condições experimentais adequadas, nomeadamente utilizando um electrólito inerte ou suporte, em grande excesso, na solução a analisar (de forma que a carga transportada por migração seja constituída essencialmente pelos iões desse electrólito) e colocando a solução em repouso durante o ensaio polarográfico, foi possível evitar o transporte de espécie electroactiva por migração e convecção, respectivamente. Nestas condições, o principal mecanismo de transporte de espécies electroactivas desde o seio da solução até à superfície do eléctrodo é a difusão que resulta do gradiente de concentração existente.

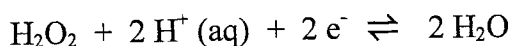
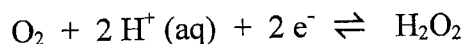
Foi Ilkovic [9,10] quem propôs, em 1934, uma equação relacionando a intensidade de corrente limite de difusão com certas propriedades do eléctrodo de mercúrio gotejante e com determinadas características da espécie electroactiva existente em solução, entre as quais a concentração. Para isso, admitiu que a difusão para o eléctrodo de mercúrio gotejante seria linear e que a área superficial aumentaria com o tempo. A equação de Ilkovic pode ser apresentada da seguinte forma:

$$i_d = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

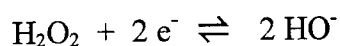
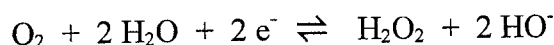
sendo  $i_d$ , a intensidade de corrente limite de difusão média expressa em  $\mu\text{A}$ ;  $n$ , o número de electrões transferidos na reacção electroquímica;  $C$ , a concentração expressa em  $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ;  $D$ , o coeficiente de difusão traduzido em  $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $m$ , o fluxo de mercúrio em  $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $t$ , o tempo de vida da gota expresso em segundos. Apesar das simplificações, a equação de Ilkovic permitiu a previsão e a compreensão dos resultados experimentais obtidos.

Ainda assim, para aplicar a polarografia em análise química, foi necessário eliminar certas perturbações na resposta polarográfica que dificultavam a observação da relação linear entre a intensidade de corrente de difusão e a concentração da espécie electroactiva a determinar. O estudo polarográfico de uma solução de electrólito suporte (por exemplo, KCl) saturada com ar mostrou a existência de duas ondas no polarograma obtido (Fig. 1.2). O

aparecimento destas ondas polarográficas foi explicado pelo facto do oxigénio gasoso ser uma espécie redutível, em meio aquoso. Em meio ácido, a primeira onda observada foi atribuída à redução de  $O_2$  a  $H_2O_2$  e a segunda à redução posterior a  $H_2O_2$ , segundo as equações químicas:



Em meio alcalino ou neutro, o processo é traduzido pelas seguintes equações químicas:



Como a solubilidade de  $O_2$  em água (cerca de 0,2 mM) é suficiente para a obtenção de uma resposta polarográfica e as intensidades de corrente devidas à redução de  $O_2$  são comparáveis à obtida na redução de espécies químicas de interesse analítico, foi necessário eliminar a interferência do oxigénio na análise. Com esse fim, procedeu-se à remoção do oxigénio dissolvido na solução a analisar, borbulhando azoto gasoso nessa solução, durante 5-10 minutos. Este é o procedimento, geralmente, utilizado, previamente à análise voltamétrica, quando se usa um eléctrodo de mercúrio [11].

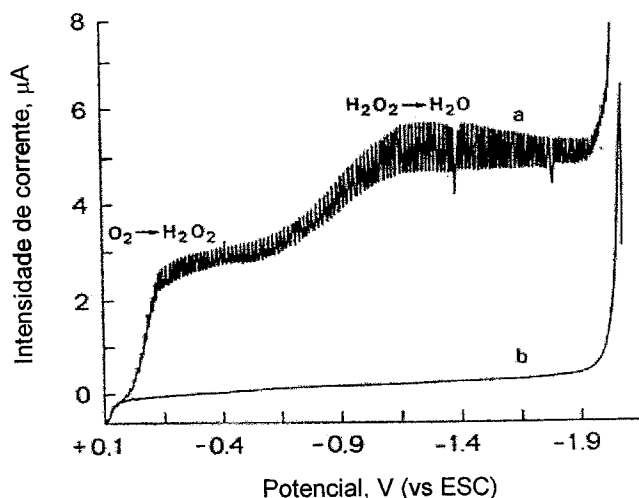


FIG. 1.2 - Polarogramas obtidos na análise de uma solução de cloreto de potássio: a) antes da remoção de  $O_2$  da solução; b) após a remoção de  $O_2$  da solução [11].

Outra perturbação observada nalguns polarogramas foi o aparecimento de máximos na região da intensidade de corrente limite de difusão. Estes máximos foram interpretados como sendo consequência de fenómenos de adsorção ou, em geral, de fenómenos hidrodinâmicos adicionais ao mecanismo de difusão [11, 12]. Estes máximos foram suprimidos por adição de um composto tensoactivo (por exemplo, a gelatina).

Com a eliminação das perturbações anteriormente referidas, foi possível efectuar a determinação de inúmeras espécies electroactivas em solução aquosa, recorrendo à polarografia clássica, para níveis de concentração da ordem de  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  M.

Contudo, não foi possível aumentar a sensibilidade da polarográfica clássica, uma vez que, para concentrações inferiores a  $10^{-5}$ M, a componente capacitiva da intensidade de corrente é muito superior à desejada (em termos analíticos) componente faradaica ou farádica que resulta do processo de transferência electrónica envolvendo a espécie electroactiva. A componente capacitiva ou de carga está relacionada com a quantidade de carga eléctrica que tem de ser transferida para o eléctrodo de modo a ser atingida a diferença de potencial imposta, sendo independente da concentração da espécie electroactiva e observada mesmo para soluções que não contenham quaisquer espécies electroactivas no intervalo de potencial estudado. Por isso, para a intensidade de corrente medida ser proporcional à concentração da espécie electroactiva, seria necessário discriminar as referidas componentes. Dada a dificuldade de separação das duas componentes da intensidade de corrente, a polarografia clássica não permitiu a determinação analítica para níveis de concentração inferiores a  $10^{-5}$  M. Deste modo, assistiu-se, durante alguns anos, a um declínio da utilização da polarografia clássica motivado também pelo aparecimento dos métodos espectroscópicos, comparativamente mais sensíveis [12].

Os trabalhos sistemáticos de Barker [13] tiveram particular relevo para o relançamento da polarografia, em meados dos anos sessenta, sob a forma de outras técnicas polarográficas, nomeadamente a primeira versão da onda quadrada. Este autor introduziu duas alterações relativamente à polarografia clássica que vieram a revelar-se importantes: substituiu a rampa linear de variação do potencial com o tempo por uma variação de potencial em impulsos; recorreu à medição da intensidade de corrente num intervalo de tempo muito próximo do final do tempo de vida da gota de mercúrio ao invés da medição anteriormente realizada durante todo o tempo de vida da gota. Com a conjugação destas medidas, foi possível discriminar a

componente capacitiva na intensidade de corrente registada e obter limites de detecção da ordem dos  $10^{-7}$  M para esta técnica polarográfica caracterizada pelos impulsos de potencial.

Após a consolidação das técnicas por impulsos, a construção de equipamentos voltamétricos versáteis, simples e económicos foi importante para uma maior divulgação destes métodos. O potencióstato, utilizado para controlar o potencial do eléctrodo de trabalho e medir a intensidade de corrente, passou a ser construído a partir de amplificadores operacionais e componentes passivos. Este equipamento analógico foi introduzido em muitos laboratórios de investigação, a partir dos anos 70. Mais tarde, na década de 80, o aparecimento de novos materiais e do computador pessoal conduziu à criação da actual geração de equipamentos digitais, a qual permite, com vantagens evidentes, o controlo de experiências através de um microprocessador no interior do instrumento ou de um microcomputador externo [8].

Quanto a recentes formas de desenvolvimento dos métodos voltamétricos, podem-se destacar a utilização do fenómeno de acumulação, no eléctrodo (principalmente, no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa), da espécie de interesse analítico e a utilização de sistemas de análise em fluxo. Em ambos os casos, pode obter-se uma maior sensibilidade e selectividade do método. Aliás, o desenvolvimento da voltametria operado nas últimas décadas foi determinado em larga medida pela necessidade de detectar e determinar concentrações muito baixas (da ordem das  $\mu\text{g/L}$ ) de diversas espécies químicas em várias amostras, tendo em vista o controlo de qualidade de matérias-primas e produtos na indústria transformadora (com destaque para a alimentar e farmacêutica), a prospecção geológica, o estudo da poluição ambiental, etc. [14].

## 1.2 - A Voltametria - aspectos básicos

Como se referiu anteriormente, a voltametria envolve o estudo da relação entre a intensidade de corrente e o potencial numa célula electroquímica e, em particular, da resposta do eléctrodo na forma de intensidade de corrente em função do tempo, para processos a potencial controlado. Quando o potencial é conservado ou impulsionado para um valor onde ocorre um processo faradaico envolvendo o eléctrodo e uma espécie química em solução, verifica-se o aparecimento de uma intensidade de corrente. Esta situação, em condições experimentais adequadas, pode ser usada para a determinação da concentração dessa espécie química, na solução, e para a obtenção de informação sobre a identidade dessa espécie. Apesar



da voltametria por si só não permitir, muitas das vezes, a identificação de espécies, a sua combinação com a cromatografia pode ser uma alternativa interessante na análise química de uma dada solução contendo várias espécies químicas.

A intensidade de corrente representa a velocidade a que uma dada quantidade de carga passa através da interface eléctrodo-solução. A intensidade de corrente resultante de um processo faradaico é uma medida directa da velocidade do processo que quando proporcional à concentração, também constitui uma medida da concentração da espécie electroactiva presente na solução. A carga, obtida por integração da intensidade de corrente, constitui uma medição da quantidade total de uma espécie convertida noutra forma. Por exemplo, na electrogravimetria, essa carga pode corresponder à remoção total da espécie. Contudo, noutras técnicas voltamétricas – designadas por não-destrutivas - a quantidade de espécie realmente removida ou convertida noutra forma pode ser considerada muito pequena. Apesar disso, estas técnicas estão associadas a grandes alterações de concentração na superfície do eléctrodo durante uma reacção redox, ao longo do tempo. As reacções na interface eléctrodo-solução criam perfis de concentração abruptos que se estendem para longe do eléctrodo ou, no caso de formação de amálgama no eléctrodo de mercúrio, para o eléctrodo.

A dependência dos perfis de concentração na proximidade do eléctrodo em relação ao tempo é verificada experimentalmente quando a intensidade de corrente varia com o tempo. De facto, em todas as técnicas voltamétricas, o tempo é um parâmetro central. Na voltametria de impulsos, por exemplo, a dependência do tempo aparece sob a forma da duração do impulso de potencial que é aplicado ao eléctrodo, tendo em vista a concretização do processo faradaico [15].

Para um simples processo onde a etapa de transferência de carga é o passo determinante da velocidade, a cinética é descrita em função de três parâmetros: a constante de velocidade padrão, a dependência do potencial relativamente à velocidade e o potencial padrão característico da espécie interveniente na reacção. Com instrumentação adequada é possível medir a constante de velocidade padrão e o potencial padrão, como adiante se verá [16].

### 1.3 - Eléctrodos de trabalho

Os eléctrodos de trabalho são fundamentais para o êxito da aplicação do método voltamétrico, pois é sobre estes que o potencial é aplicado ao longo do tempo da

determinação. Os eléctrodos de mercúrio assumem um lugar de destaque como eléctrodos de trabalho, principalmente devido às suas seguintes características:

- Facilidade em regenerar a superfície do eléctrodo de mercúrio e em obter um comportamento reprodutível;
- Elevada sobretensão de libertação do  $H_2$  (maior do que noutro material), o que se traduz numa ampla janela de potencial para o estudo de reduções de espécies químicas, em solventes apróticos.

Os estudos voltamétricos recorrendo a um eléctrodo de mercúrio estão reservados ao intervalo de potencial cujos limites anódico e catódico correspondem, respectivamente, à oxidação do próprio mercúrio e à redução do catião hidrogénio ou do catião presente no electrólito suporte. Em certas condições, a janela de potencial de máxima amplitude para o eléctrodo de mercúrio poderá corresponder ao intervalo de potencial compreendido entre 0,3 e -2,0V versus o eléctrodo saturado de calomelanos. Atendendo ao valor do limite na região anódica, o estudo voltamétrico usando eléctrodos de mercúrio envolve, habitualmente e em exclusivo, a redução de espécies químicas.

Apesar da dificuldade de manipulação do mercúrio e da alta toxicidade deste metal líquido, vários equipamentos foram desenvolvidos e posteriormente comercializados, procurando aliar uma certa simplicidade, segurança e eficácia na utilização do eléctrodo de mercúrio com um acréscimo considerável de reprodutibilidade e rigor dos resultados (conseguido com a melhoria do desenho electrónico e à acessibilidade de novas técnicas que serão discutidas mais adiante).

Em Electroanálise, têm sido largamente utilizados os seguintes eléctrodos de mercúrio: o eléctrodo de mercúrio gotejante (DME, do inglês “dropping mercury electrode”), o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE, do inglês “hanging mercury drop electrode”), o eléctrodo de filme de mercúrio (MFE, “mercury film electrode”) e o eléctrodo de mercúrio de gota estática (SMDE, “static mercury drop electrode”).

O eléctrodo de mercúrio gotejante, introduzido por Kucera em 1903 [4], foi utilizado por Heyrovsky nos primeiros equipamentos de polarografia. Normalmente, o eléctrodo de mercúrio gotejante é formado essencialmente por um capilar de vidro ligado, através de um tubo de plástico inerte, a um reservatório que contém o mercúrio convenientemente destilado. As gotas de mercúrio formadas têm uma forma praticamente esférica. A electrólise ocorre à superfície do eléctrodo, tendo esta a vantagem de poder ser continuamente renovada. A

periodicidade desta renovação é estabelecida pelo tempo de vida de cada gota de mercúrio, sendo os estudos polarográficos preferencialmente realizados com um tempo de vida controlado. Actualmente, os modernos equipamentos permitem a utilização da gota de mercúrio de forma que esta seja desprendida antes da sua queda natural. Assim, a maior parte dos postos de polarografia incorpora um dispositivo, chamado de martelo, que periodicamente actua no capilar, provocando a queda da gota de mercúrio a tempos precisos [17].

O eléctrodo capilar de mercúrio de gota suspensa que se tornou mais popular foi desenvolvido por Kemula e Kublik [18]. Este eléctrodo consiste fundamentalmente numa pequena gota de mercúrio, com um raio normalmente não superior a 1 milímetro, suspensa na extremidade de um fino fio de mercúrio existente num capilar de vidro associado a um reservatório. Neste eléctrodo, o metal é forçado a sair do capilar devido a um arranjo em êmbolo, controlado por um parafuso micrométrico, sendo que as gotas formadas têm áreas de superfície reprodutíveis.

O eléctrodo de mercúrio de gota estática, desenvolvido inicialmente por EG&G Princeton Applied Research, envolve um processo no qual a gota de mercúrio é formada rapidamente e depois mantém-se estacionária na extremidade do capilar [19]. Este tipo de eléctrodo pode ser utilizado no modo gotejante, em que as gotas são repetidamente formadas e desprendidas a tempos precisos; alternativamente, pode também ser utilizado como um eléctrodo de mercúrio de gota suspensa. Em relação ao eléctrodo de mercúrio gotejante, o SMDE tem a vantagem da medição da intensidade de corrente só acontecer depois da gota ter deixado de crescer, sendo a determinação realizada com a área do eléctrodo constante.

O eléctrodo de mercúrio multimodo (MME, do inglês “multimode mercury electrode”), da Metrohm [20] (Fig. 1.3) é um eléctrodo de trabalho bastante simples, versátil e seguro, largamente implantado nos equipamentos actuais. Neste eléctrodo, o mercúrio, proveniente de um reservatório e mantido sob pressão de azoto, percorre o capilar. O fluxo de mercúrio pelo capilar é controlado através de uma agulha de aço, impulsionada por um diafragma, que permite ou impede a passagem de mercúrio. Este eléctrodo, tal como sugere a sua designação, tem a possibilidade de ser utilizado como eléctrodo de mercúrio gotejante, como eléctrodo de mercúrio de gota suspensa ou como eléctrodo de mercúrio de gota estática.

Os eléctrodos de filme de mercúrio são construídos normalmente por deposição de mercúrio em carbono vítreo polido, ou no suporte de um metal nobre. É mais vantajosa a primeira forma de preparação, pois o mercúrio do filme não fica contaminado por átomos de

carbono; contrariamente, na outra forma, os metais dissolvem-se em certa extensão no mercúrio e, conseqüentemente, as propriedades do eléctrodo de mercúrio em filme podem ser ligeiramente diferentes. Em ambos os casos, é difícil controlar a distribuição de mercúrio nestes suportes, sendo necessário realizar estudos analíticos, comparativos por natureza, usando o mesmo eléctrodo.

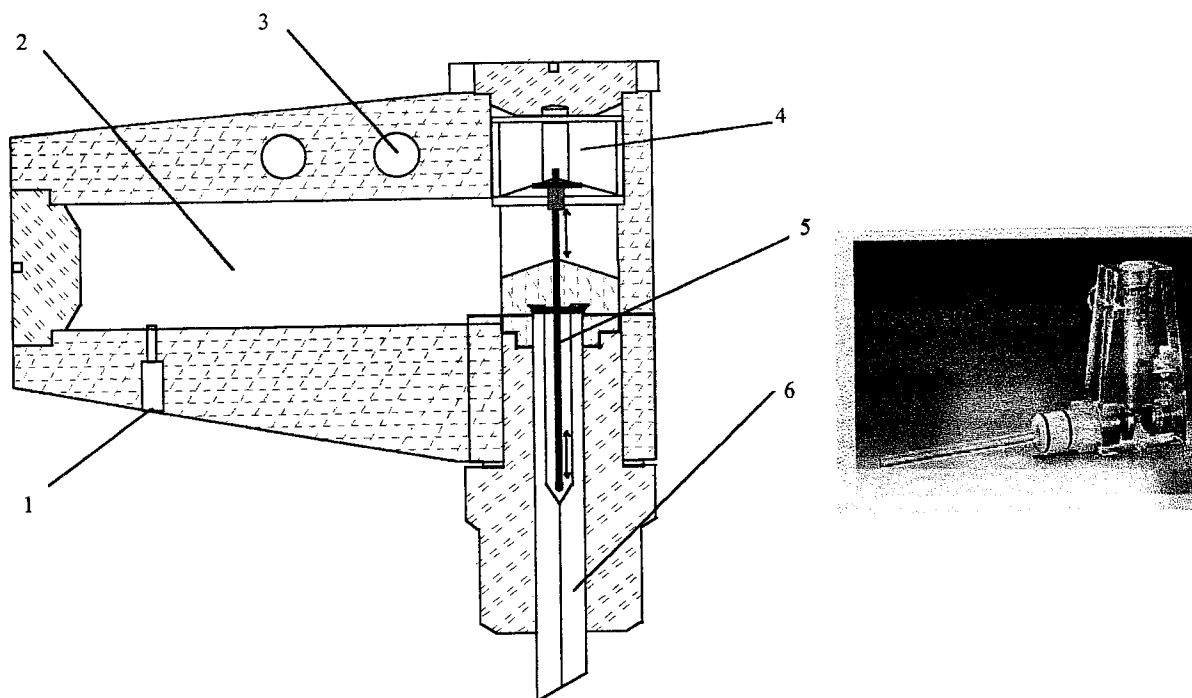


FIG. 1.3 - Esquema e fotografia do eléctrodo de mercúrio multimodo (MME) da Metrohm [20]. 1- contacto eléctrico para ligação do eléctrodo ao equipamento electroquímico; 2- depósito de mercúrio; 3- entrada do gás inerte (azoto) sob pressão; 4- diafragma que faz movimentar a agulha de aço; 5- agulha de aço; 6- capilar de vidro.

Os eléctrodos de filme de mercúrio têm sido utilizados em técnicas hidrodinâmicas, como por exemplo em voltametria recorrendo ao eléctrodo de disco rotativo e na detecção electroquímica em cromatografia líquida. Usando os eléctrodos de filme de mercúrio, é possível efectuar a determinação de iões metálicos presentes em solução, com base na redução dos iões na superfície do eléctrodo, na posterior formação de uma amálgama relativamente concentrada e no estudo final anódico do metal pré-concentrado [17].

Apesar de tudo, muitas reacções interessantes e várias espécies químicas não podem ser estudadas usando eléctrodos de mercúrio, devido à oxidação deste metal. Nestes casos, tem-se

recorrido à utilização de eléctrodos sólidos e estacionários. Vários materiais, como os metais nobres, particularmente a platina e o ouro, e o carbono têm-se destacado como alternativas ao eléctrodo de mercúrio.

As propriedades ideais de um material para ser utilizado como eléctrodo sólido estão associadas à facilidade em dar corpo a um eléctrodo, à possibilidade de ser aplicado num estudo abrangendo um intervalo de potencial de interesse, à baixa resistência eléctrica e à simplicidade na reprodução da superfície. Estas propriedades verificam-se, numa certa extensão, no eléctrodo de pasta de carbono (CPE) e no eléctrodo de carbono vítreo.

O eléctrodo de pasta de carbono (CPE), apresentado por Adams [21], consiste geralmente num tubo de teflon contendo uma pasta constituída por grafite em pó e um agente aglutinante na qual é inserido um contacto de platina, cobre, aço ou grafite. O agente aglutinante deve ter uma baixa volatilidade, elevada pureza e fraca solubilidade no meio utilizado. O bromofórmio, o bromonaftaleno e o Nujol (óleo mineral) obedecem a estes requisitos e qualquer um deles tem sido largamente utilizado. A obtenção de uma superfície uniforme e reprodutível de pasta de carbono é importante para se conseguir uma precisão aceitável nos resultados experimentais. Normalmente, a superfície deste eléctrodo pode ser renovada por remoção de uma pequena camada superficial de pasta, deixando uma nova superfície de pasta de carbono fresca. Contudo, a reprodutibilidade das características deste eléctrodo não pode ser comparada com a verificada para o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa. Na figura 1.4 apresenta-se o esquema de um eléctrodo de pasta de carbono, modelo comercializado pela Metrohm [20].

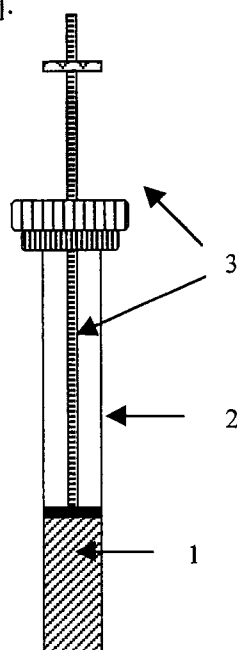


FIG. 1.4 - Esquema do eléctrodo de pasta de carbono.

1 - pasta de carbono; 2 - tubo de vidro revestido com silicone; 3 - sistema tipo-parafuso que permite estabelecer o contacto eléctrico e ajustar a quantidade de pasta de carbono.

A utilização dos eléctrodos de pasta de carbono não é viável no estudo de soluções não-aquosas, dada a desintegração da pasta de carbono provocada pela dissolução do agente aglutinante ou pela impregnação da grafite com o solvente. Assim, em geral, o uso deste tipo de eléctrodos está limitado ao estudo de soluções contendo até cerca de 25% de álcool ou outro solvente orgânico.

Pelo contrário, outro tipo de eléctrodo de carbono - o de carbono vítreo - é altamente resistente ao ataque químico, para além de ser impermeável a gases e condutor de corrente eléctrica. O eléctrodo de carbono vítreo, cuja utilização foi sugerida por Yamada e Sato [22], necessita de um pré-tratamento, baseado habitualmente no polimento da superfície com alumina, antes da realização do estudo voltamétrico. Os resultados experimentais mostram que o eléctrodo de carbono vítreo origina correntes residuais elevadas, nomeadamente em meio contendo ácido sulfúrico [23].

É possível modificar o eléctrodo por deposição *in situ* de um filme de mercúrio sobre o carbono vítreo - neste caso, o filme e a espécie química são co-depositados - [24], ou por modificação química recorrendo a reagentes de oxidação-redução que estabelecem ligações com os grupos funcionais presentes na superfície do eléctrodo, como grupos hidroxilo ou carboxilo [17].

Ultimamente, outros eléctrodos para estudo voltamétrico têm surgido, nomeadamente os ultramicroeléctrodos, os eléctrodos revestidos com polímeros e os eléctrodos de impressão descartáveis [2]. Relativamente aos ultramicroeléctrodos, o interesse em estudar processos químicos existentes no interior de órgãos de seres vivos, como o cérebro dos mamíferos, é apontado como uma das razões principais para o desenvolvimento deste tipo de eléctrodos. Dadas a sua dimensão microscópica (geralmente inferior a 20  $\mu\text{m}$ ) e a sua constituição (normalmente baseada em fibra de carbono ou num fio de ouro ou platina), os ultramicroeléctrodos são adequados e compatíveis com os órgãos estudados, sem afectar a respectiva função. As vantagens na utilização deste tipo de eléctrodo de trabalho incluem baixa queda óhmica IR, redução da intensidade de corrente capacitiva ou não-faradaica e aumento da razão do transporte de massa para e do eléctrodo com o conseqüente estabelecimento de intensidades de corrente no estado estacionário, em soluções não agitadas, ao fim de poucos microsegundos [12].

O desenvolvimento de eléctrodos de impressão descartáveis tem como principal intuito a simplificação do desenho e do modo de operação dos sistemas voltamétricos tradicionais. A

possibilidade de utilizar estes eléctrodos no local onde se regista o problema a estudar, de reduzir o volume de solução a analisar (de cerca de 20 mL para uma única gota), de evitar a utilização e limpeza de células electroquímicas e de prescindir da remoção do oxigénio, da agitação da solução durante a deposição e da substituição por novas soluções justifica o interesse nos designados eléctrodos descartáveis. O fabrico de eléctrodos de impressão descartáveis envolve a impressão de um jacto de tinta de carbono num suporte plano cerâmico ou plástico, misturando a tinta com um modificador adequado [2].

Talvez, no futuro, este tipo de sensores possa constituir o eléctrodo de trabalho por excelência. No entanto, o mercúrio continua a ser, actualmente, o material mais utilizado para estudos voltamétricos, dada a sensibilidade alcançada e a sua disponibilidade nos equipamentos comerciais existentes na actualidade [16].

#### **1.4 - Os sistemas de medição electroquímica**

Pode dizer-se que as estruturas básicas dos equipamentos polarográficos e dos sistemas de medição electroquímica actuais são similares, mantendo-se a existência de três componentes principais: o potencióstato que engloba um circuito de polarização e um circuito de medição da intensidade de corrente, a célula voltamétrica e um sistema de registo de resultados experimentais (por exemplo, um registador). A figura 1.5 apresenta, esquematicamente, os sistemas de medição electroquímica que se destacaram durante o século XX.

Os modernos sistemas de medição electroquímica, baseados na electrónica digital e na complementaridade do computador, oferecem simplicidade, rapidez, versatilidade e comodidade no estudo electroanalítico de uma dada espécie química, recorrendo às mais variadas técnicas conhecidas.

Na fig. 1.6 apresenta-se, esquematicamente, um exemplo de um sistema de medição electroquímica, constituído fundamentalmente pelo posto voltamétrico da Metrohm, pelo potencióstato e pelo computador pessoal.

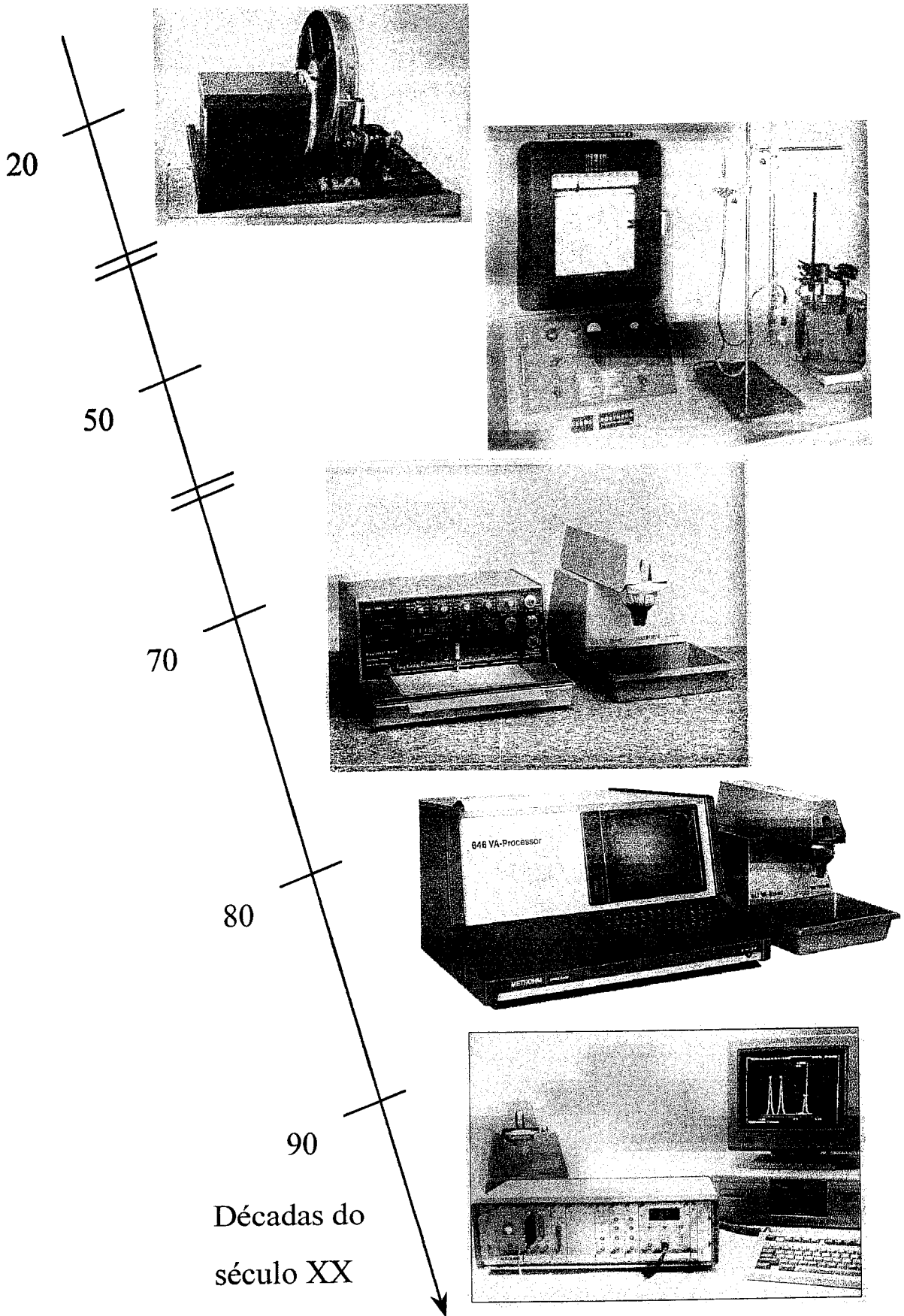


FIG. 1.5 - Evolução dos sistemas de medição electroquímica, englobando equipamento Metrohm, durante o século XX.



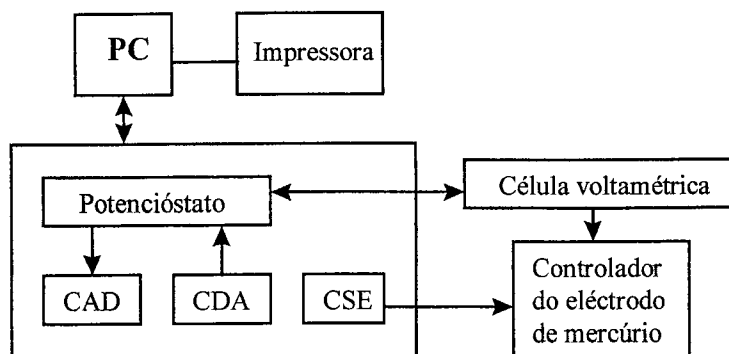


FIG. 1.6 - Esquema de um sistema de medição electroquímica actual controlado por computador (PC). CAD=conversor analógico-digital; CDA=conversor digital-analógico; CSE=controlador de sistemas externos (eléctrodo de mercúrio, bureta automática, etc.) [26].

O posto voltamétrico da Metrohm engloba a célula voltamétrica mais comum, constituída por três eléctrodos que são imersos numa solução contendo a espécie química a determinar e o electrólito suporte adequado. O eléctrodo de trabalho é o já referido eléctrodo multimodo da Metrohm, ao qual é aplicado um potencial que varia com o tempo; o eléctrodo de referência (normalmente o eléctrodo saturado de calomelanos ou de Ag/AgCl) é o eléctrodo cujo potencial se mantém constante ao longo do ensaio voltamétrico. Finalmente, o eléctrodo auxiliar de grafite ou de platina serve para conduzir a electricidade da fonte do sinal, desde a solução até ao eléctrodo de trabalho.

O potencióstato, além de estar acoplado à célula voltamétrica, também se encontra associado a um computador que controla as medições electroquímicas. Ora, para o potencióstato com base analógica ser compatível com um computador (que, como se sabe, utiliza uma base digital) são incorporados certos conversores digital-analógico (CDA) e analógico-digital (CAD). As relações potencial-tempo e a forma como é efectuada a amostragem da intensidade de corrente numa base digital contribui para uma diminuição da componente capacitiva da intensidade de corrente mais judiciosa do que em equipamentos de base exclusivamente analógica. O AutoLab da Ecochimie BV é um exemplo de um potencióstato que equipa um grande número de laboratórios de Electroanálise (entre os quais o nosso) [26].

Finalmente, um computador pessoal é utilizado para controlar o sistema de medição electroquímica, possibilitando a obtenção de dados automaticamente, o armazenamento e tratamento rápido e contínuo de dados obtidos, a comparação de resultados experimentais com

modelos teóricos e o controlo de certos parâmetros instrumentais nas várias técnicas electroanalíticas. Este último aspecto pode ser importante em certas condições, uma vez que a intensidade de corrente está associada à velocidade de transferência electrónica e como tal pode fornecer informação sobre a cinética do processo redox de uma dada espécie química [16]. Assim, a possibilidade de controlar certos parâmetros instrumentais pode ser explorada para se conseguir a distinção da resposta obtida para diferentes processos de transferência electrónica, atendendo às suas diferentes constantes de velocidade.

### 1.5 - As técnicas voltamétricas de impulsos

A voltametria de impulsos compreende as técnicas baseadas na variação em escada do potencial de um eléctrodo conjuntamente com a medição da intensidade de corrente a tempos precisos na sequência de potencial. Ou seja, nas técnicas voltamétricas de impulsos, nomeadamente na de impulso normal, de impulso diferencial, de onda quadrada e de varrimento em escada, a intensidade de corrente é uma função do tempo (cronoamperometria), sendo a sua medição realizada após a aplicação da referida excitação do potencial. Assim, cada técnica é caracterizada por uma forma de onda potencial *versus* tempo e respectivos parâmetros seleccionados, como se particularizará mais adiante [16].

As técnicas de impulsos baseadas na alteração do potencial sob a forma de degrau são consideradas como de potencial constante, ou seja, as alterações de potencial são descontínuas na escala de tempo experimental e a intensidade de corrente é medida apenas após o valor de potencial se manter constante por algum tempo. A descrição teórica da resposta voltamétrica e o modo de aplicação destas técnicas são similares. A resposta voltamétrica é descrita usando uma função de intensidade de corrente adimensional,  $\psi$ , a qual se relaciona com a intensidade de corrente,  $i$ , por um factor contendo parâmetros da experiência e do sistema em estudo:

$$i = nFAC^* (D/\pi t_p)^{1/2} \psi(nE(t); \bar{r}; k)$$

onde  $n$  é o número de electrões por unidade de reacção,  $F$  é o valor da constante de Faraday,  $A$  é a área do eléctrodo,  $C^*$  é a concentração da espécie reagente no seio da solução,  $D$  é o coeficiente de difusão da espécie,  $t_p$  é a duração do impulso,  $E(t)$  descreve a forma da onda,  $\bar{r}$

representa a geometria do campo de difusão e  $\bar{k}$  representa as características termodinâmicas e cinéticas do modelo. O factor normalizador é a intensidade de corrente de difusão limite obtido em voltametria de impulso normal (=1). Nesse caso, a expressão pode ser apresentada da seguinte forma:

$$i = nFAC^* (D/\pi t_p)^{1/2}$$

Atendendo à forma e amplitude das respostas obtidas usando as técnicas de impulsos, pode-se concluir que a voltametria de impulso normal e de onda quadrada são as técnicas mais poderosas e mais úteis, enquanto a voltametria baseada no varrimento simples em escada é a menos poderosa [16].

### 1.5.1 - A voltametria de impulso normal

A voltametria de impulso normal (NPV) baseia-se na aplicação de uma série de impulsos de potencial de amplitude crescente separados no tempo, sendo a intensidade de corrente medida perto do fim de cada impulso. A Fig. 1.7 mostra o programa de potencial utilizado, quer em instrumentos analógicos, quer em instrumentos digitais controlados por computador.

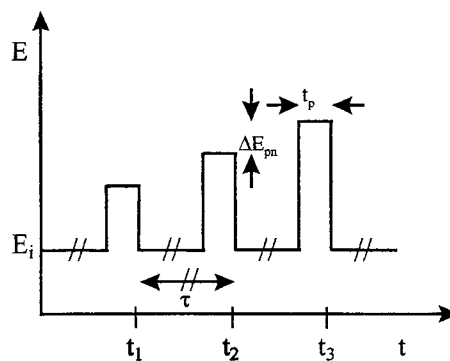


FIG. 1.7 - Forma da relação potencial-tempo na técnica de impulso normal utilizada em equipamento analógico e em equipamento controlado por computador.

A duração de cada impulso,  $t_p$ , é tipicamente 1-100 milissegundos e o intervalo entre impulsos é um valor entre 0,1 e 5 segundos. Em cada impulso, a amostragem da intensidade de corrente é realizada a um tempo imediatamente antes do final do impulso ( $t_1, t_2, t_3, \dots$ ). Os impulsos aplicados partem de  $E_i$ , potencial ao qual não ocorre a reacção de eléctrodo de interesse (e por conseguinte, correspondente a uma intensidade de corrente igual à intensidade de corrente de base praticamente nula), e vão aumentando, gradualmente, até ser alcançado o potencial para o qual a electrólise ocorre. Pode-se estabelecer a analogia entre estes impulsos e o varrimento em escada do potencial desde o potencial inicial  $E_i$  até ao potencial final; assim como se pode ver o sinal de excitação do potencial ao longo do tempo como uma repetição da cronoamperometria simples, onde cada impulso é maior do que o anterior. Atingindo-se a região da intensidade de corrente limite de difusão, a intensidade de corrente faradaica estabiliza, o que explica a forma do voltamograma típico (Fig. 1.8). Na voltametria de impulso normal, a intensidade de corrente não-faradaica decresce mais rapidamente do que a intensidade de corrente faradaica. Consequentemente, medindo a intensidade de corrente no final de cada impulso, consegue-se aumentar a razão entre a intensidade de corrente faradaica e a não-faradaica, o que resulta na obtenção de limites de determinação e detecção bastante baixos [27,28].

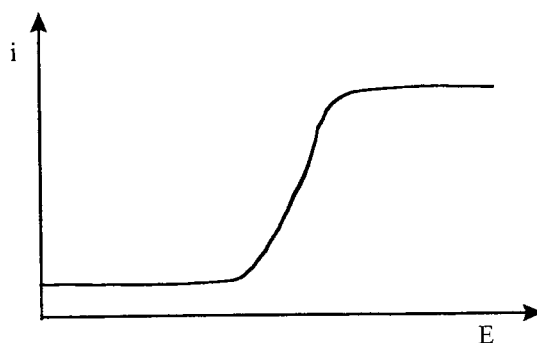


FIG. 1.8 - Voltamograma típico obtido através da voltametria de impulso normal

### 1.5.2 - A voltametria de impulso diferencial

A voltametria de impulso diferencial (DPV) é análoga à voltametria de impulso normal, uma vez que o programa de potencial aplicado também se baseia numa sequência de impulsos. Contudo, em voltametria de impulso diferencial, a amplitude ou altura do impulso é

constante (normalmente cerca de 50 mV), sendo conhecidos dois tipos de sinais de excitação, conforme se apresenta na Fig. 1.9. O primeiro sinal de excitação (A), usado em equipamentos analógicos, é obtido por sobreposição do impulso num varrimento contínuo de potencial. O segundo (B), usado normalmente em instrumentação digital, envolve a combinação de um impulso com um varrimento em escada (neste caso,  $\Delta E_s$  também é designado por degrau de potencial entre cada ciclo). Em ambos os casos, a intensidade de corrente é medida em dois momentos de tempo:  $t_1$ , imediatamente antes do impulso se iniciar; e  $t_2$ , imediatamente antes do impulso terminar, sendo registada a diferença entre essas duas intensidades de corrente ( $i_{\text{registada}} = i(t_2) - i(t_1)$ ), tal como a designação da técnica sugere. Habitualmente, a duração do impulso é de cerca de 30-50 ms, sendo a amostragem da intensidade de corrente efectuada com base na intensidade de corrente faradaica, com a discriminação da componente capacitiva. As intensidades de corrente obtidas antes e após a aplicação do impulso não são dois resultados pontuais, mas sim resultados obtidos, por integração, durante dois períodos de tempo idênticos (por exemplo, durante 20 ms). Esses períodos de tempo são escolhidos de forma a permitir que a intensidade de corrente capacitiva possa decair substancialmente e, por conseguinte, se aumente a razão da intensidade de corrente faradaica sobre a intensidade de corrente não-faradaica.

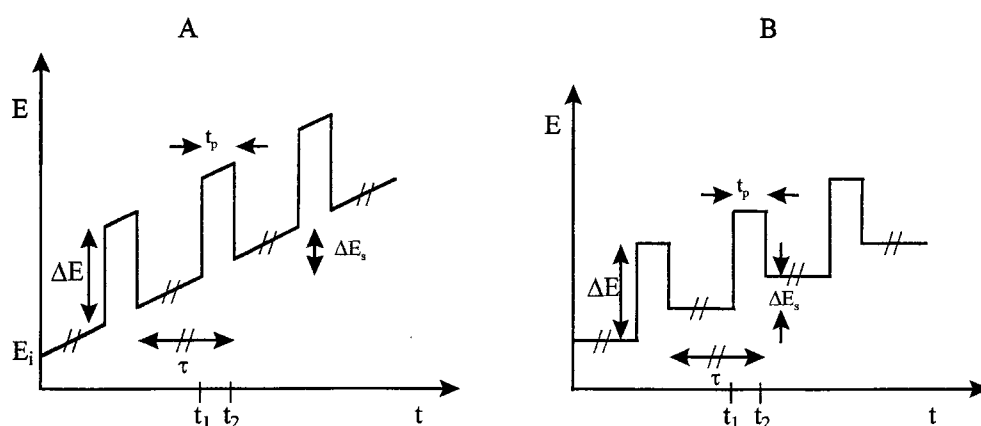


FIG. 1.9 - Forma de relação potencial-tempo na técnica de impulso diferencial utilizada em equipamento analógico (A) e em equipamento controlado por computador (B).

Na Fig. 1.10 apresentam-se três situações sequenciais da intensidade de corrente registada num voltamograma obtido por esta técnica. Na situação a), como o potencial aplicado não é suficiente para causar a electrólise da espécie electroactiva, a intensidade de

corrente medida é simplesmente a intensidade de corrente não faradaica causada pela carga da dupla camada e é praticamente nula. Na situação b), uma intensidade de corrente faradaica é registada, dado que ocorre um fenómeno redox da espécie electroactiva no eléctrodo. Esta intensidade de corrente aumenta até o potencial aplicado se aproximar do potencial de meia-onda,  $E_{1/2}$ , característico da espécie electroactiva (desde que  $\Delta E$  tenha um valor baixo), como se pode concluir da seguinte expressão:

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E/2$$

Em c), a intensidade de corrente registada é, novamente, apenas devida à carga da dupla camada. O voltamograma representativo obtido com esta técnica tem a forma de um pico e é apresentado na Fig. 1.11.

Atendendo à amplitude do impulso (entre 5-50 mV) e ao intervalo de tempo entre impulsos (entre 0,5 e 5 s), a velocidade de varrimento desta técnica é relativamente baixa (1-50 mV/s). Conseguída a discriminação da intensidade de corrente não-faradaica ou de carga, a voltametria de impulso diferencial pode ser utilizada na determinação de quantidades vestigiais, sendo os limites de detecção normalmente encontrados da ordem de  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  M [27,28].

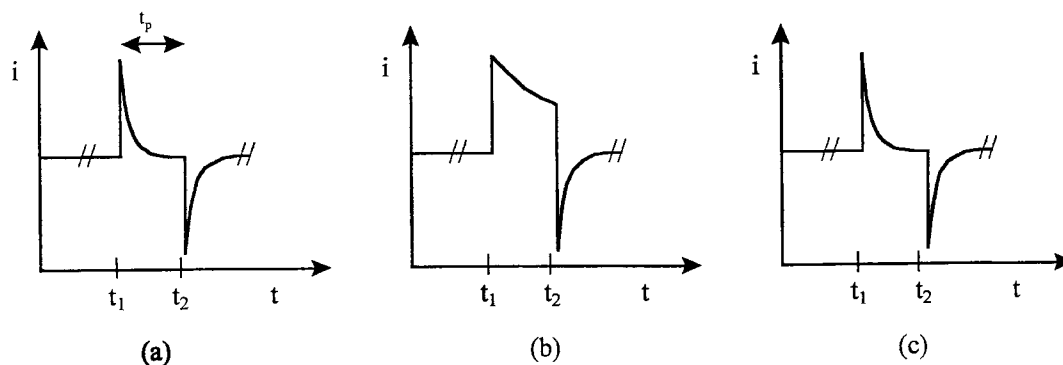


FIG. 1.10 - Intensidade de corrente em função do tempo, sendo  $i(t_1)$  e  $i(t_2)$  os valores de intensidade de corrente utilizados na determinação da intensidade de corrente registada no voltamograma: a) antes da redução da espécie; b) durante a redução da espécie; c) após a redução da espécie electroactiva.

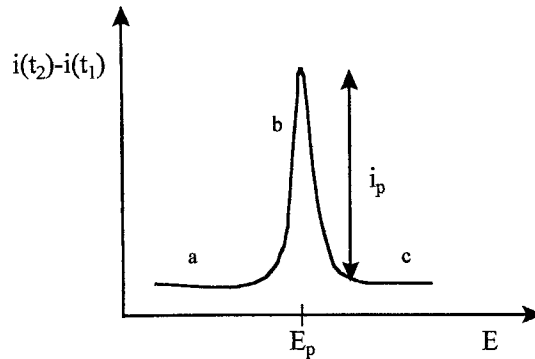


FIG. 1.11 - Voltamograma típico obtido em voltametria de impulso diferencial. Intensidade de corrente obtida em diferentes fases do voltamograma: a) antes da redução da espécie; b) durante a redução da espécie; c) após a redução da espécie electroactiva.

### 1.5.3 - A voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada (SWV) é uma técnica de impulsos que oferece, em relação às anteriores técnicas, algumas vantagens, tais como rapidez na obtenção do voltamograma e elevada sensibilidade. Daí merecer uma certa preferência como técnica electroanalítica, desde que disponível na instrumentação a utilizar (normalmente, sistemas de medição electroquímica controlados por computador).

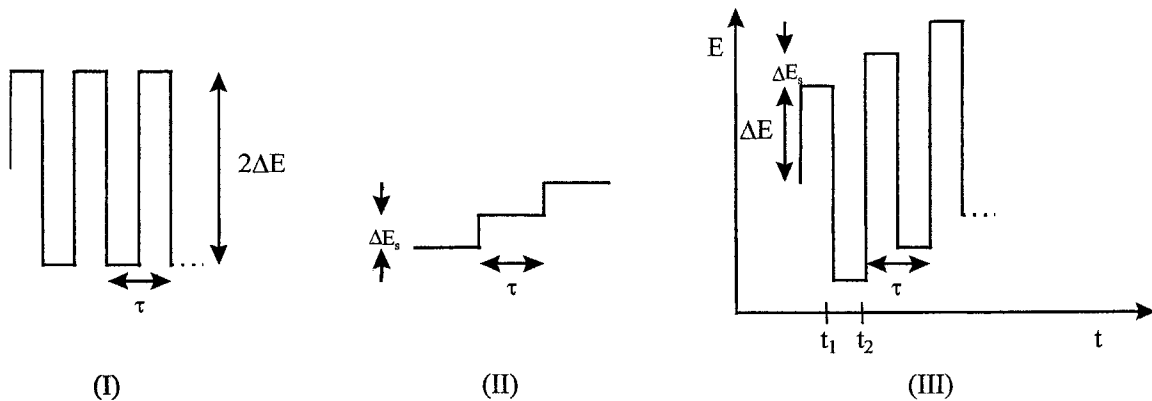


FIG. 1.12 - Formas de onda (I e II) utilizadas na construção da forma da relação potencial-tempo na voltametria de onda quadrada (III).

A Fig. 1.12 mostra o sinal de excitação do potencial em voltametria de onda quadrada (III), o qual é obtido por sobreposição de impulsos de potencial simétricos de altura  $\Delta E$  e período  $\tau$  (I) com um varrimento em escada com um degrau  $\Delta E_s$  e igual período  $\tau$  (II). O resultado desta sobreposição é uma onda quadrada cuja velocidade de formação é determinada

pelos valores de  $\Delta E_s$  e  $\tau$ . Para uma frequência de 200 Hz (como  $f=1/\tau$ , o período é 5ms) e um valor de  $\Delta E_s$  de 10 mV, a velocidade de varrimento do potencial é de 2V/s e a duração de cada impulso é de 2,5ms. Este último valor é considerado um tempo de duração de impulso muito curto, no domínio da cronoamperometria. Por isso, a aplicação da voltametria de onda quadrada para uma frequência de 200Hz e  $\Delta E_s$  de 10mV apresenta enormes potencialidades no estudo da cinética electroquímica [15].

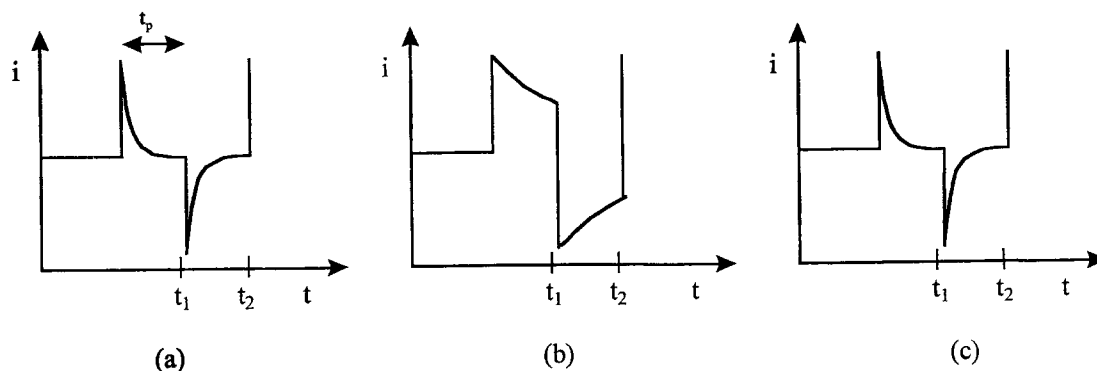


FIG. 1.13 - Intensidade de corrente em função do tempo, sendo  $i(t_1)$  e  $i(t_2)$  os valores de intensidade de corrente utilizados na determinação da intensidade de corrente registada no voltamograma: a) antes da redução da espécie; b) durante a redução da espécie; c) após a redução da espécie electroactiva.

A intensidade de corrente é medida no final de cada impulso directo e reverso, conseguindo-se minimizar a interferência da intensidade de corrente não-faradaica ou de carga (Fig. 1.13). De acordo com a equação apresentada na secção 1.4, a intensidade de corrente total depende de  $t^{-1/2}$  ou  $f^{1/2}$ . Portanto, elevando a frequência, aumenta-se a intensidade de corrente e consequentemente a sensibilidade. A escolha da frequência está, no entanto, limitada pela capacidade dos amplificadores operacionais usados no potencióstato.

Para um processo reversível, o tamanho do impulso é suficiente para que o produto formado na redução, durante o passo directo, possa sofrer a oxidação no passo reverso. Daí a primeira situação resultar numa intensidade de corrente catódica e a segunda numa intensidade de corrente anódica, sendo a intensidade de corrente total dada pela diferença entre aquelas componentes. Normalmente, a intensidade de corrente medida no impulso directo  $i_D$  é maior em termos absolutos do que a intensidade de corrente medida no impulso reverso  $i_R$ , uma vez que o produto da redução da espécie presente em solução gerado durante o passo directo não é totalmente recuperado no passo reverso, dada a tendência para difundir do eléctrodo para a



solução. Diminuindo a amplitude de potencial da onda quadrada, observa-se o decréscimo da intensidade de corrente do pico, sem melhoria significativa da resolução, enquanto elevando  $\Delta E$  acima de um valor de  $50/n$  mV, obtém-se um alargamento do pico voltamétrico, sem aumento significativo da sensibilidade. Por isso, independentemente de  $\tau$  ou  $\Delta E_s$ , a sensibilidade e resolução ideais são obtidas para  $\Delta E=50/n$  mV, num processo reversível.

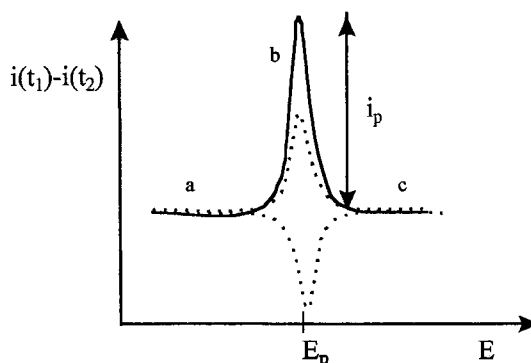


FIG. 1.14 - Voltamograma típico da voltametria em onda quadrada, representando a intensidade de corrente total (—) e as intensidades de corrente no impulso directo e reverso (- - -). Intensidade de corrente obtida em diferentes fases do voltamograma: a) antes da redução da espécie; b) durante a redução da espécie; c) após a redução da espécie electroactiva.

A intensidade de corrente total  $i_t$ , medida no pico voltamétrico, é proporcional à concentração da espécie electroactiva e o potencial do pico é igual ao potencial de meia-onda característico dessa espécie ( $E_{1/2}$ ), para sistemas reversíveis (Fig. 1.14). Os limites de detecção normalmente encontrados são da ordem dos referidos para a voltametria de impulso diferencial ( $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  M) [27].

Como se indicou anteriormente, a redução do oxigénio dissolvido na solução analisada produz intensidades de corrente elevadas e instáveis. Usando a voltametria de onda quadrada, estas intensidades de corrente são automaticamente subtraídas. Assim, a intensidade de corrente total não é perturbada pela presença do oxigénio, como também não o é pelo transporte de massa por convecção, desde que o tempo característico desse transporte seja maior do que a duração do impulso voltamétrico. Por exemplo, na detecção após separação por cromatografia líquida, o sinal voltamétrico de onda quadrada é relativamente insensível a flutuações da velocidade de fluxo. Estes aspectos serão discutidos no capítulo 6, quando se apresentar o tema da análise em fluxo por voltametria com adsorção.

### 1.5.4 - A voltametria cíclica com varrimento em escada

Entre as várias técnicas de varrimento de potencial, a voltametria cíclica é, provavelmente, a mais utilizada para o estudo de caracterização de um dado sistema electroquímico. Um único varrimento por voltametria cíclica permite o conhecimento detalhado da reacção electroquímica no eléctrodo ao longo de várias etapas e envolvendo a detecção de intermediários electroactivos de tempo de vida curto. Existe ainda a possibilidade de realizar múltiplos varrimentos consecutivos por voltametria cíclica. Neste caso, é possível extrair alguma informação da resposta, obtida sob a forma de vários voltamogramas cíclicos consecutivos, como por exemplo concluir se existe um comportamento Nernstiano (reversível) ou, pelo contrário, não-nernstiano (irreversível) num par redox, e determinar o número de electrões transferidos numa oxidação ou redução, os potenciais formais, as constantes de velocidade, as constantes de formação dos mecanismos de reacção e os coeficientes de difusão. Isto é viável, pois a repetição do varrimento do potencial permite a obtenção de um estado estacionário no sistema e a acumulação de produtos de reacção na superfície do eléctrodo [29].

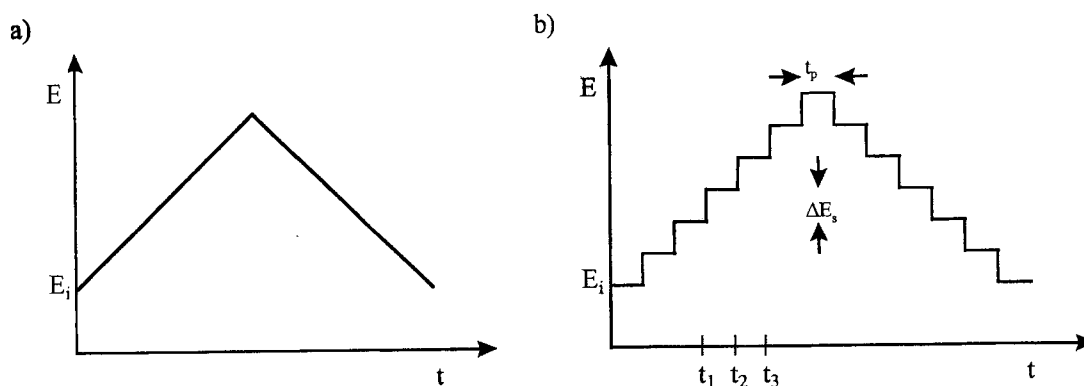


FIG. 1.15 - Programa de potencial na voltametria cíclica utilizado em equipamento analógico (a) e em equipamento controlado por computador (b).

Na Fig. 1.15, encontram-se esquematizados os dois programas de potencial da voltametria cíclica: um, utilizado em instrumentos analógicos (designado por modo linear) e, o outro, utilizado em instrumentos digitais controlados por computador (desenvolvido em forma de escada). Em ambos os casos, o potencial é variado no sentido anódico/catódico até um

determinado valor e, de seguida, no sentido catódico/anódico, podendo regressar ao valor de potencial inicialmente aplicado.

Na voltametria cíclica de varrimento linear, a intensidade de corrente de carga (relacionada com o nível de ruído registado) no eléctrodo é proporcional à velocidade de varrimento. Assim, para velocidades de varrimento elevadas, a intensidade de corrente de carga pode camuflar informação importante. A aplicação da voltametria cíclica de varrimento linear encontra-se restrita, geralmente, a um intervalo curto de concentração (cerca de 1mM) limitado pela distorção devido à queda óhmica IR da solução e pela contribuição da intensidade de corrente capacitiva.

A vantagem de usar uma forma de onda para voltametria cíclica gerada digitalmente em vez da linear reside, fundamentalmente, na possibilidade de melhoria da razão sinal-ruído quando se utiliza varrimentos de potencial rápidos. Na voltametria de varrimento em escada, contrariamente à linear, o tempo e o potencial não estão acoplados e a intensidade de corrente é medida a um potencial constante. Consequentemente, não existe qualquer intensidade de corrente de fundo resultante da alteração do potencial com o tempo e as medições podem ser realizadas usando soluções de concentração mais baixa.

Z. Stojek e J. Osteryoung [30], debruçando-se sobre estes dois tipos de varrimento, realçaram, para além da importância de identificar inequivocamente a versão utilizada, a elevada sensibilidade da resposta obtida na instrumentação digital a detalhes do programa de potencial aplicado que pode ser útil na investigação de mecanismos e na optimização da resposta obtida, dada a facilidade de manipulação dos parâmetros de voltametria de varrimento em escada.

A forma do voltamograma obtido por voltametria cíclica, isto é, a variação da intensidade de corrente em função do potencial aplicado depende das velocidades de transferência electrónica, do transporte de massa, da ocorrência de qualquer reacção química junto da superfície do eléctrodo e ainda de fenómenos de adsorção ou de electrocristalização.

## 1.6 - O recurso à pré-concentração

A evolução da Electroanálise e, em geral, da Química Analítica está intimamente ligada à necessidade de atingir diversos objectivos. De entre os mais importantes, destaca-se a quantificação de vestígios ou ultra-vestígios de compostos presentes em amostras complexas

de origem ambiental, industrial ou biológica. Ora, na análise de amostras muito diluídas é, normalmente, difícil efectuar a medição voltamétrica imediata, sendo necessário recorrer a um passo de pré-concentração previamente à determinação. Neste caso, para além do enriquecimento do eléctrodo numa determinada espécie, pode-se conseguir também uma separação da espécie a determinar relativamente à matriz complexa da amostra analisada. A voltametria de redissolução após acumulação surgiu, inicialmente, como um método de análise englobando um passo de deposição electrolítica. Na versão de voltametria de redissolução anódica, é possível a determinação de catiões metálicos que se reduzem à forma de metal, sendo este dissolvido no mercúrio (formação de amálgama). Na outra versão, a voltametria de redissolução catódica, a pré-concentração está associada à formação, via oxidação, de um composto insolúvel contendo o catião dimercúrio(I).

Como não se pode recorrer a um passo de pré-concentração de natureza electrolítica para a determinação de certos catiões metálicos ou compostos orgânicos, a aplicação dos dois métodos voltamétricos acima referidos pode considerar-se restrita. Foi então que se verificou que a voltametria, após uma etapa de pré-concentração baseada num processo não-faradaico, também possibilitava a determinação de certas espécies químicas que adsorvem na superfície do eléctrodo utilizado. Assim, os métodos voltamétricos com adsorção tornaram-se uma alternativa interessante no estudo analítico de espécies químicas com actividade superficial, permitindo a determinação voltamétrica de um maior número de espécies químicas [31].

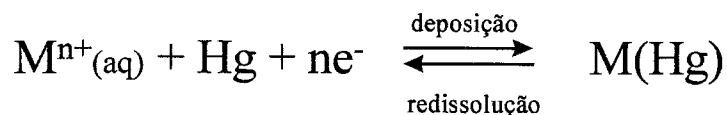
### 1.6.1 - A pré-concentração envolvendo um processo faradaico

Nos processos faradaicos de pré-concentração existe transferência de carga (por exemplo, electrões) através da interface eléctrodo/solução, devido à ocorrência de uma reacção de eléctrodo de oxidação ou de redução. As reacções envolvidas nestes processos obedecem à 1.<sup>a</sup> lei de Faraday, segundo a qual a extensão da reacção química é proporcional à quantidade de electricidade utilizada [29].

Os primeiros métodos desenvolvidos com base num passo de pré-concentração envolveram um processo de deposição faradaico ou electrolítico no eléctrodo de mercúrio [32, 33]. Os métodos de determinação mais comuns que recorrem a este processo de pré-concentração são a voltametria de redissolução anódica (ASV) e a voltametria de redissolução

catódica (CSV). Estas designações devem-se ao tipo de corrente (anódica ou catódica) que é registada durante a etapa de redissolução.

A voltametria de redissolução anódica é usada fundamentalmente na determinação de metais pesados que são solúveis em mercúrio. Os eléctrodos normalmente utilizados são o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa e o eléctrodo de filme de mercúrio. A pré-concentração é conseguida por redução do ião metálico ao potencial seleccionado na região da intensidade de corrente de difusão por um período de tempo dependente da concentração do ião metálico em solução e sob agitação controlada. Após um período de estabilização, necessário para se conseguir o repouso da solução e para estabilizar a amálgama formada durante a deposição, é realizado o varrimento do potencial no sentido anódico de forma a oxidar o metal amalgamado, o qual é libertado. A equação química que traduz o processo global é a seguinte:



A possibilidade de determinação simultânea de vários iões metálicos usando a voltametria de redissolução anódica tem sido largamente explorada. Por exemplo, iões metálicos como Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) têm sido determinados recorrendo a esta metodologia e utilizando o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa, conforme ilustra o voltamograma da Fig. 1.16. Neste caso, cada um dos metais amalgamados é oxidado a um valor de potencial diferente, possibilitando uma boa resolução dos picos voltamétricos e a determinação analítica dos catiões metálicos em solução. Outros iões metálicos como o Hg(II), Au(III), Ag(I) e Pt(IV) têm sido determinados por voltametria de redissolução anódica usando eléctrodos sólidos como o de carbono vítreo [34].

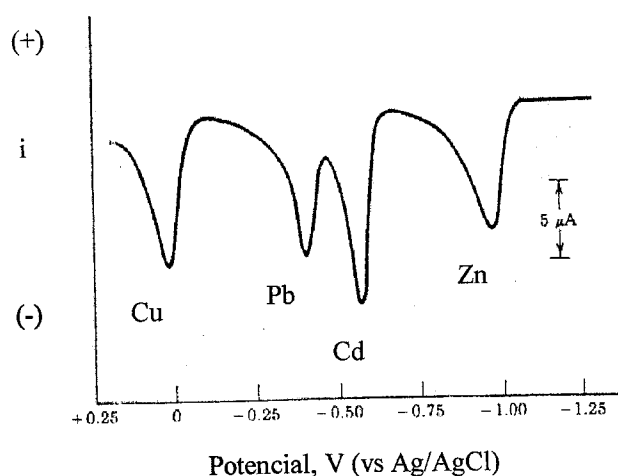
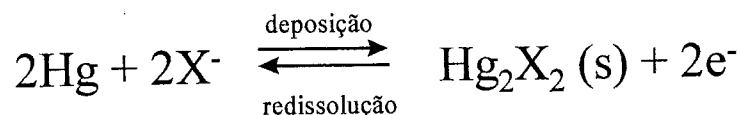


FIG. 1.16 - Voltamograma obtido por voltametria de redissolução anódica para a análise de uma solução contendo Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) em acetato de sódio 0,1 M (adaptado da ref. 27 ).

A voltametria de redissolução catódica (CSV) tem sido utilizada na determinação de vários compostos orgânicos ou de aniões que formam sais insolúveis com a espécie resultante da oxidação do eléctrodo, usualmente mercúrio ou prata. A aplicação de um potencial de deposição positivo resulta na formação de um filme insolúvel na superfície do eléctrodo. A etapa de redissolução, nesta versão, ocorre durante o varrimento do potencial no sentido catódico, correspondendo à redução do catião no eléctrodo. Para o eléctrodo de mercúrio podemos indicar a seguinte equação química que traduz a reacção de eléctrodo envolvida na determinação de um anião  $X^-$ :



A voltametria de redissolução catódica tem sido aplicada na determinação de aniões cloreto, brometo, iodeto, sulfureto, cromato, sulfato, oxalato, succinato, ditizonato e dietiltiofosfato [27].

De uma forma genérica, pode-se representar o programa de potencial e as diversas etapas que compõem o método de voltametria de redissolução conforme se mostra na Fig. 1.17.

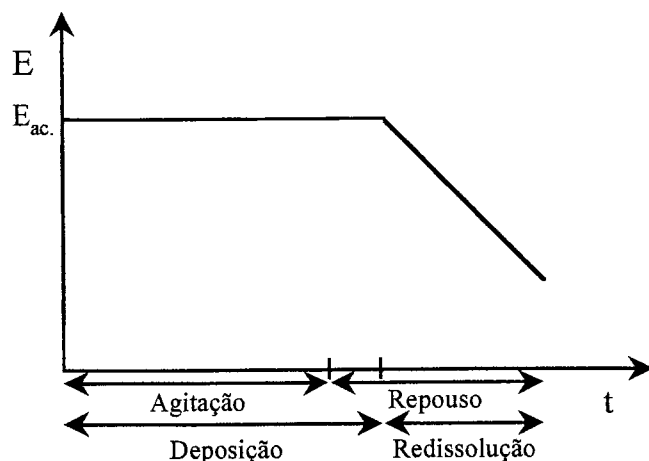


FIG. 1.17 - Esquema do programa de potencial utilizado na voltametria de redissolução, indicando as etapas características do processo em geral ao longo do tempo.

Em voltametria de redissolução, os tempos de deposição variam entre 60 segundos e 30 minutos, dependendo da concentração de espécie em estudo, o tipo de eléctrodo e a técnica utilizada na redissolução. As soluções menos concentradas e o HMDE requerem tempos de deposição mais elevados, comparativamente com os que são necessários em soluções mais concentradas e no eléctrodo de mercúrio em filme (este eléctrodo possui uma maior área de superfície de eléctrodo por volume do que o HMDE), respectivamente.

A redissolução efectua-se normalmente através de um varrimento de potencial por impulsos, nomeadamente utilizando a NPV, a DPV, a SWV ou o varrimento simples em escada.

Como já foi referido, numerosas espécies químicas de interesse não podem ser determinadas por voltametria de redissolução, por causa da natureza electrolítica da etapa de pré-concentração. Dada esta limitação, foi desenvolvido um método alternativo em que a pré-concentração foi conseguida com base na adsorção da espécie química a determinar na superfície do eléctrodo.

### 1.6.2 - A pré-concentração envolvendo um processo não-faradaico

Para valores de potencial aos quais não se verificam reacções de transferência de carga (por serem desfavorecidas termodinâmica ou cineticamente), podem ocorrer outros fenómenos

como a adsorção ou a dessorção de espécies químicas em solução. Embora não se verifique passagem de carga através da interface eléctrodo/solução, podem surgir correntes externas (pelo menos transitoriamente) quando é alterado o potencial, a área do eléctrodo ou a composição da solução.

A voltametria com acumulação adsorptiva também referida por voltametria com pré-concentração não-electrolítica ou não-faradaica veio proporcionar a aplicação das técnicas voltamétricas à determinação indirecta de várias espécies (metálicas e orgânicas) não electroactivas [35-40]. As duas principais formas de pré-concentração efectiva não-faradaica incluem a acumulação em eléctrodos convencionais e as reacções específicas em eléctrodos quimicamente modificados.

### 1.6.2.1 - A acumulação por adsorção em eléctrodos convencionais

O fenómeno de adsorção, descrito como a fixação de moléculas ou iões na superfície do eléctrodo, foi inicialmente visto como uma adversidade para o estudo voltamétrico. No entanto, na tentativa de aumentar a sensibilidade dos métodos voltamétricos, verificou-se que seria vantajoso recorrer à adsorção como forma de pré-concentração de substâncias que apresentam propriedades de superfície.

O princípio do método pode ser comparado com o referido anteriormente para a voltametria de redissolução anódica ou catódica (Fig. 1.17), com a diferença de não existir transferência de carga durante o passo de pré-concentração. O esquema apresentado na fig. 1.18 pretende traduzir o percurso da espécie química na voltametria com adsorção, destacando a possibilidade de a espécie adsorvida ser determinada por varrimento catódico (obtendo-se a espécie reduzida), anódico (obtendo-se a espécie oxidada) ou por dessorção tensamétrica.

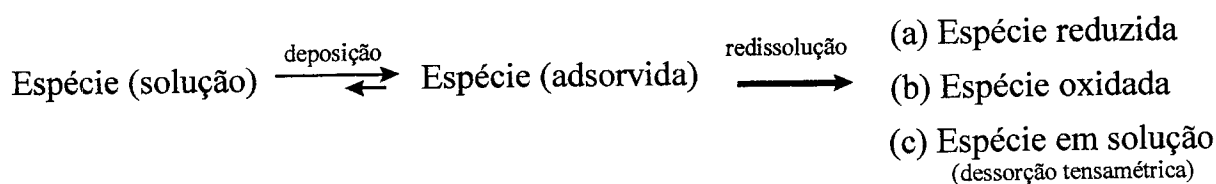


FIG. 1.18 - Esquema do percurso da espécie química na voltametria com adsorção.



A voltametria com adsorção pode ser realizada com qualquer tipo de eléctrodo, desde que seja assegurada uma superfície de área constante e completamente reprodutível numa série de medições (tal como é exigido noutros métodos voltamétricos). O eléctrodo de mercúrio de gota suspensa tem sido o mais utilizado, em virtude de se usar uma única gota para o programa de potencial planeado. Deste modo, a resposta voltamétrica obtida será drasticamente influenciada pelo eventual processo de adsorção, iniciado com a formação dessa gota.

A acumulação do composto na superfície do eléctrodo é realizada em circuito aberto ou por aplicação de um potencial adequado para o qual nenhuma reacção electroquímica acontece. Para a maior parte das espécies, a adsorção na superfície é rápida e a velocidade global do processo é governada pelo mecanismo de transporte de massa. Assim, tal como em voltametria de redissolução, várias formas de convecção forçada (agitação, rotação, fluxo, etc.) são utilizadas durante o passo de pré-concentração. O processo de convecção é de seguida interrompido e após um certo período de repouso (5-15ms), a medição voltamétrica é realizada numa solução em repouso, através de um varrimento catódico (AdCSV) (a) ou anódico (AdASV) (b), dependendo das propriedades redox do composto. Nalguns casos de compostos não electroactivos, pode ser registado um pico tensamétrico (c). Uma variedade de formas de onda voltamétrica tem sido usada para o varrimento do potencial, sendo de destacar o modo de impulso diferencial (DPV) e de onda quadrada (SWV). De facto, estas duas formas de varrimento têm sido mais utilizadas, pois permitem a discriminação da componente capacitiva da intensidade de corrente e encontram-se disponíveis nos equipamentos comerciais - para além do SWV permitir uma maior rapidez de análise [15].

Pode afirmar-se que a voltametria com adsorção (AdSV) é complementar da voltametria de redissolução anódica (ASV), uma vez que torna possível a determinação de quantidades vestigiais de cations metálicos praticamente impossíveis de determinar por ASV. A adição de um ligando adequado à solução contendo o ião metálico permite a formação de um complexo que pode ser adsorvido na interface eléctrodo-solução e ser determinado por voltametria com adsorção. Contrariamente à ASV, onde é observado um aumento linear da intensidade de corrente com o tempo de acumulação, o sinal obtido em voltametria com adsorção estabiliza para períodos longos de acumulação, para concentrações elevadas de espécie electroactiva ou para altas velocidades de agitação no passo de pré-concentração. A explicação reside na existência de saturação da superfície do eléctrodo nessas situações.

Mais adiante, voltar-se-á a este tema, dada a sua importância no estudo realizado.

### 1.6.2.2 - A acumulação em eléctrodos quimicamente modificados

Os eléctrodos quimicamente modificados têm sido utilizados fundamentalmente em estudos de electrocatálise, de electrossíntese, de conversão de energia e de electroanálise [35,41]. Neste último domínio, a utilização deste tipo de eléctrodos abriu novas perspectivas, nomeadamente na determinação de espécies químicas com uma cinética lenta de transferência electrónica (através do uso de eléctrodos modificados com grupos electrocatalíticos), no aumento de selectividade e estabilidade de eléctrodos revestidos com camadas poliméricas permeáveis e selectivas e na acumulação preferencial de espécies químicas nos grupos funcionais ligados à superfície do eléctrodo.

A pré-concentração em eléctrodos quimicamente modificados está relacionada com a utilização de um reagente adequado (grupo modificador) que se fixa na superfície do eléctrodo (por exemplo, o eléctrodo de pasta de carbono) e que permite a acumulação da espécie química de interesse através de um processo não-electrolítico. A natureza específica do mecanismo de pré-concentração é determinada pela reactividade do grupo modificador do eléctrodo. Este grupo modificador (um ligando ou um permutador iónico) é normalmente introduzido na superfície como parte de um adequado revestimento polimérico ou directamente na matriz do eléctrodo de carbono.

Com vista à utilização apropriada dos eléctrodos modificados como superfícies onde ocorre a pré-concentração impõe-se observar os seguintes requisitos: o processo de pré-concentração deve ser, de certo modo, selectivo para a espécie química a determinar; a saturação da superfície do eléctrodo durante o passo de pré-concentração deve ser muito difícil; e deve existir uma forma conveniente para regenerar a superfície, após a aplicação do potencial. Por exemplo, Guadalupe e colaboradores [42] utilizaram um eléctrodo de pasta de carbono modificado por um polímero funcionalizado com um aldeído para determinar aminas primárias.

Tendo em conta a dificuldade na reprodutibilidade da superfície do eléctrodo, a complexidade usual dos processos de acumulação e os limites de detecção comparavelmente mais altos do que os verificados com eléctrodos convencionais, os eléctrodos quimicamente modificados não têm sido vulgarmente utilizados em Electroanálise [39]. Uma vez que esta forma de pré-concentração não-faradaica usando eléctrodos quimicamente modificados não constitui o objecto do presente trabalho, dedicou-se o próximo capítulo, exclusivamente, ao

desenvolvimento do tema da análise por voltametria com adsorção em eléctrodos convencionais como o HMDE e o de pasta de carbono.

# 2

---

## A VOLTAMETRIA COM ADSORÇÃO

---

### 2.1 - Introdução

Como se referiu anteriormente, o fenómeno de adsorção foi visto, durante muito tempo, como um problema, sendo invocado em diversas situações em que se registavam resultados inesperados. Por exemplo, em certos estudos polarográficos de espécies orgânicas e inorgânicas foi observado um aumento da intensidade de corrente atribuído à presença de um excesso de espécies electroactivas, junto da superfície do eléctrodo de mercúrio gotejante. Ora, este eléctrodo não permitia um maior aproveitamento analítico das potencialidades da acumulação interfacial, dado o curto tempo de vida da gota. Em contraste, a adsorção no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa (popularizado com a implementação da voltametria de redissolução anódica para a determinação de cationes metálicos) permitiu um aumento acentuado da concentração da espécie química a determinar na superfície, resultando numa maior sensibilidade do método voltamétrico [35].

A teoria subjacente ao processo de adsorção de espécies da fase de solução para o eléctrodo é um vasto campo de estudo em Electroquímica. A existência de forças interfaciais

entre o eléctrodo e a solução em que aquele está mergulhado dá origem a uma interface, com uma espessura geralmente comparável a dimensões moleculares, designada por dupla camada (Fig. 2.1). No modelo da dupla camada consideram-se dois tipos de adsorção: a adsorção não-específica e a adsorção específica. A adsorção não-específica é, essencialmente, independente das propriedades químicas das espécies adsorvidas e envolve apenas forças electrostáticas de longo alcance; as espécies adsorvidas não especificamente distribuem-se por uma região tri-dimensional, a camada de difusão, que se estende desde o plano externo de Helmholtz (OHP, “outer Helmholtz plan”) até ao seio da solução. A adsorção específica, que é aquela que nos interessa, verifica-se apenas na camada mais próxima do eléctrodo, com os centros de carga das espécies a situarem-se no denominado plano interno de Helmholtz (IHP, “inner Helmholtz plan”). Esta é a razão de, por vezes, se usar a designação de “voltametria de espécies confinadas ao eléctrodo”, em vez da designação “voltametria com adsorção”.

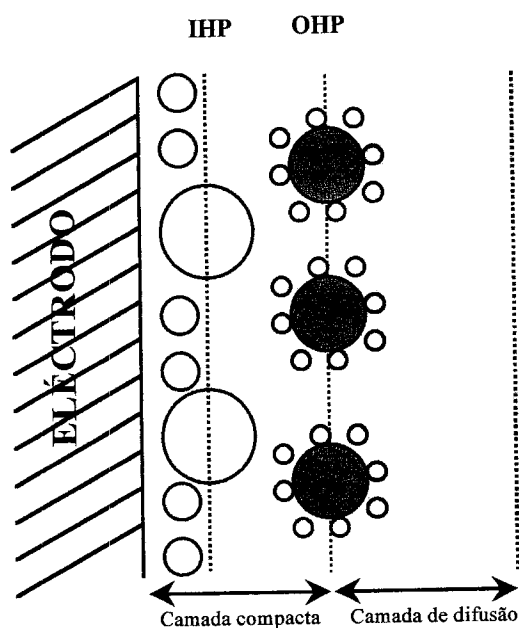


FIG. 2.1 - Modelo da dupla camada que inclui:

as espécies adsorvidas especificamente (○),  
 as moléculas de solvente (●)  
 e os iões solvatados (○●●●●).

IHP - plano interno de Helmholtz;  
 OHP - plano externo de Helmholtz.

A adsorção envolve a formação de qualquer tipo de ligação entre o adsorbato e a superfície do eléctrodo [43]. A natureza da interacção pode ser meramente electrostática (por exemplo, a adsorção de catiões ou aniões numa superfície de carga oposta), ou tipo carga-dipolo (por exemplo, a adsorção de aminas, tioureia ou benzeno), ou ainda devida à formação

de uma ligação covalente. Anson [44] descreveu o equilíbrio envolvido na adsorção de uma dada espécie química no eléctrodo da seguinte forma esquemática (Fig. 2.2).

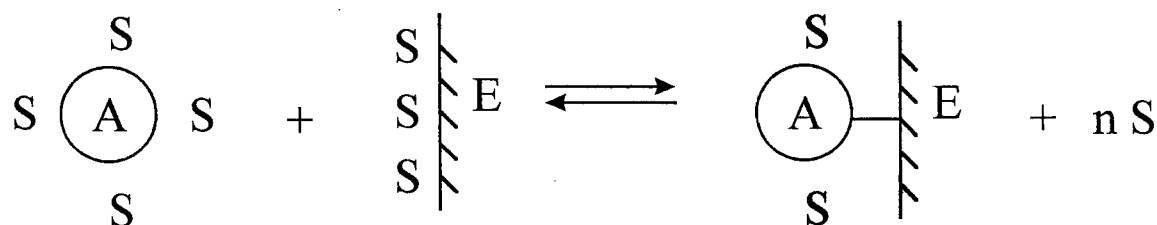


FIG. 2.2 - Esquema do equilíbrio envolvido na adsorção de A no eléctrodo. A - adsorbato; S - solvente; E - eléctrodo.

Portanto, é sugerido que a adsorção implica um processo de substituição de moléculas de solvente por iões ou moléculas que irão constituir o adsorbato. Daí a extensão da adsorção ser muitas vezes relacionada com a solubilidade das espécies no solvente utilizado. Quanto menor for a solubilidade da espécie mais forte será a adsorção. A extensão da adsorção é normalmente expressa em termos de cobertura da superfície  $\theta$ , isto é, a fracção da superfície coberta pelo adsorbato. Em geral, nem todas as moléculas do solvente são substituídas e a quantidade de espécie adsorvida numa superfície completamente recoberta depende do tamanho e da orientação das moléculas ou iões dessa espécie em relação à superfície ( $10^{-9}$ - $10^{-10}$  mol.cm<sup>-2</sup>, para espécies químicas de massa molecular baixa e  $10^{-11}$  mol.cm<sup>-2</sup>, para espécies de massa molecular elevada). Assim, a extensão da adsorção depende de vários factores, como o grau de solubilidade da espécie no solvente, a atracção electrostática do eléctrodo, a atracção campo-dipolo entre a dupla camada electródica e os grupos funcionais de reagentes orgânicos ou a adsorção química de certos grupos electrónicos ou atómicos nas superfícies metálicas dos eléctrodos [35].

Um dos casos mais importantes de adsorção específica está relacionado com a presença de muitas espécies (orgânicas) passíveis de adsorverem no eléctrodo. As espécies para serem adsorvidas têm que deslocar as moléculas de água da superfície do eléctrodo, o que não é fácil quando há carga, no eléctrodo, interactuante com os dipolos da água. Normalmente, o máximo de adsorção verifica-se na vizinhança do potencial de carga zero do eléctrodo. No caso

concreto do eléctrodo de mercúrio, o máximo de adsorção tem tendência a verificar-se para potenciais ligeiramente negativos, em relação ao potencial de carga zero, devido ao facto de a interacção água-eléctrodo ser ainda mais fraca quando a carga no eléctrodo é ligeiramente negativa.

Para além das interacções hidrófobas, também as ligações, no eléctrodo, envolvendo electrões  $\pi$  ou pares de electrões não-compartilhados de átomos de azoto são importantes, pois muitos ligandos capazes de complexar diversos catiões apresentam essas características. Assim, esses complexos têm capacidade para serem adsorvidos (apesar de, muitas vezes, apresentarem carga eléctrica) e possibilitam a determinação indirecta dos catiões envolvidos na complexação, por voltametria com adsorção.

Em termos gerais, pode referir-se que a extensão da adsorção depende do solvente, do electrólito suporte, da estrutura do adsorbato, da concentração de qualquer espécie presente no sistema, da natureza do eléctrodo e do potencial de eléctrodo [43].

## 2.2 - Relações de equilíbrio de adsorção

No desenvolvimento de um método quantitativo para determinação de uma dada espécie em solução é conveniente que se possa estabelecer uma relação linear entre a resposta instrumental e a concentração dessa espécie em solução. No caso da voltametria com adsorção, a resposta voltamétrica da espécie confinada à superfície é caracterizada por ser directamente relacionada com a concentração dessa espécie na superfície. Por isso, é importante conhecer a relação entre as concentrações da espécie que constitui o adsorbato, na superfície e no seio da solução, para que um método baseado na voltametria com adsorção possa ser considerado como quantitativo na análise de soluções aquosas.

O equilíbrio de adsorção é estabelecido entre as concentrações da espécie química em solução e na superfície do eléctrodo. As relações de equilíbrio são conhecidas por isotérmicas de adsorção. A uma dada temperatura, a quantidade de substância adsorvida depende da sua concentração em solução e do coeficiente de adsorção, um parâmetro relativo à interacção entre a espécie adsorvida e a superfície.

A isotérmica de Langmuir é a relação mais aplicada. Simplesmente, assume que não há interacções entre a própria espécie adsorvida na superfície do eléctrodo, que a superfície do eléctrodo é homogénea e que o máximo de cobertura de superfície corresponde a uma camada

completa, geralmente uma monocamada. A isotérmica de Langmuir, cuja representação gráfica se encontra na Fig. 2.3, pode ser traduzida da seguinte forma:

$$\Gamma = \Gamma_m [BC/(1+BC)]$$

onde  $\Gamma$  é a concentração de adsorbato na superfície (em moles.cm<sup>-2</sup>);  $\Gamma_m$ , a concentração superficial correspondendo a uma monocamada completa; C, a concentração de espécie que constitui o adsorbato no seio da solução; e B, o coeficiente de adsorção relacionado com a energia livre de adsorção. Define-se ainda a fracção de cobertura da superfície,  $\theta$ , através da igualdade:

$$\theta = BC/(1+BC)$$

Para concentrações baixas de espécie no seio da solução ( $BC \ll 1$ ), a concentração de adsorbato na superfície  $\Gamma$  é directamente proporcional à concentração no seio da solução (secção I). Na secção II,  $\Gamma$  não é directamente proporcional a C, pois a cobertura da superfície já se torna apreciável. Finalmente, para concentrações elevadas de espécie no seio da solução ( $BC \gg 1$ ),  $\Gamma$  é igual a  $\Gamma_m$  e torna-se independente da concentração no seio da solução (secção III).

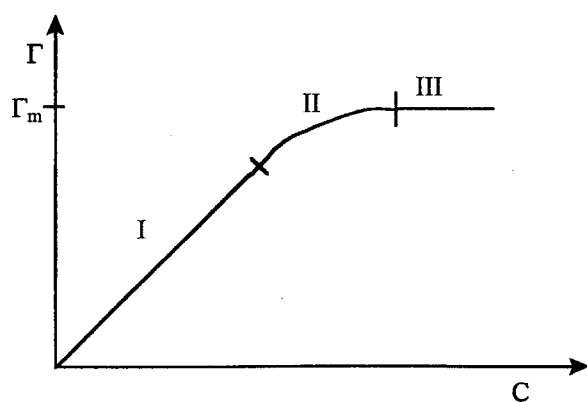


FIG. 2.3 - Representação gráfica da isotérmica de Langmuir, com a indicação de três secções: (I)  $\Gamma$  é proporcional a C; (II)  $\Gamma$  não é directamente proporcional a C; (III) ocorre saturação da superfície do eléctrodo.



É óbvio que, usando um método voltamétrico com adsorção, a situação descrita na secção I é a mais interessante, em termos analíticos. Assim, para concentrações baixas de espécie a determinar ( $10^{-7}$ - $10^{-6}$ M) e visto que o material adsorvido está disponível para o processo redox, o pico voltamétrico obtido é directamente proporcional à concentração do adsorbato na superfície do eléctrodo e consequentemente também proporcional à concentração da espécie no seio da solução.

Contudo, existem situações que pelas suas características não podem ser interpretadas à luz da isotérmica de Langmuir. Por exemplo, pode ser importante assumir a ocorrência de interacções entre as espécies adsorvidas na superfície do eléctrodo. Neste caso, é aconselhável a aplicação da isotérmica de Frumkin, traduzida pela seguinte expressão:

$$BC = [\theta / (1 - \theta)] \exp(-2g \theta)$$

onde  $g$  é o parâmetro que descreve a interacção das espécies adsorvidas no eléctrodo. De notar que a isotérmica de Frumkin é igual à isotérmica de Langmuir quando  $g$  é igual a zero [35].

## 2.2 - Efeito da adsorção na resposta voltamétrica

A interpretação do comportamento das espécies químicas nos métodos voltamétricos com adsorção tem vindo a merecer a atenção de inúmeros investigadores [35,45-50]. O processo de adsorção, o tipo de varrimento do potencial e a cinética do processo de eléctrodo são alguns aspectos importantes a considerar na interpretação dos resultados e na compreensão do comportamento das espécies químicas na determinação voltamétrica com adsorção. As técnicas electroanalíticas por impulsos têm sido, habitualmente, utilizadas na determinação de espécies químicas por voltametria com adsorção, uma vez que, com este tipo de forma de onda, se consegue medir pequenas quantidades de espécie confinadas à superfície do eléctrodo e discriminar a componente capacitiva da intensidade de corrente.

Em 1992, H. P. van Leeuwen et al. [45], examinaram os efeitos da adsorção da espécie química reagente nas respostas polarográficas obtidas recorrendo a técnicas de varrimento de potencial baseadas no impulso normal e no impulso diferencial, respectivamente. Nas técnicas polarográficas de impulsos, como se utiliza o eléctrodo de mercúrio gotejante, cujo tempo de

vida da gota é, normalmente, inferior ou igual a 1 segundo, a adsorção só é significativa quando ocorre rapidamente. A detecção da adsorção da espécie reagente é possível efectuando o varrimento de potencial baseado no impulso normal, uma vez que, nesse caso, o polarograma obtido revela um máximo (similar ao máximo que se observava na polarografia clássica) que aumenta com a diminuição da duração do impulso aplicado.

L. Ramaley et al. [46] recorreram à polarografia de onda quadrada para estudar o efeito da adsorção na resposta obtida. As suas conclusões foram no sentido de que, num processo reversível em que apenas a espécie reagente é adsorvida, a redução ocorre rapidamente à medida que a carga é fornecida ao eléctrodo, uma vez que a espécie reagente está disponível na superfície do eléctrodo (não precisa de difundir para a superfície). Contudo, após a reacção de eléctrodo, o produto deve difundir para longe do eléctrodo. Como a razão de concentrações na superfície do eléctrodo é estabelecida pela equação de Nernst, a velocidade de redução da espécie reagente está limitada pela velocidade de difusão do produto da redução (afastando-se da superfície do eléctrodo). Sendo estas velocidades elevadas, é possível obter uma sensibilidade apreciável na resposta por polarografia de onda quadrada.

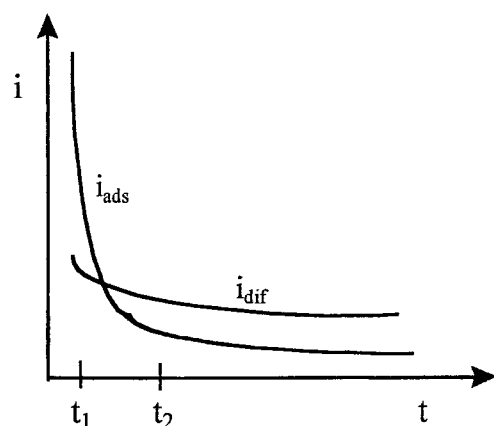


FIG. 2.4 - Decaimento da intensidade de corrente de adsorção ( $i_{ads}$ ) e de difusão ( $i_{dif}$ ) ao longo do tempo. Para  $t_1 < t_2$ ,  $(i_{ads}/i_{dif})_1 > (i_{ads}/i_{dif})_2$

Podem sintetizar-se, genericamente, algumas destas ideias da seguinte forma: nos processos que envolvem adsorção, a espécie está imediatamente disponível para a reacção de eléctrodo, ao contrário do que acontece nos processos controlados por difusão, onde a espécie é transportada por difusão desde o seio da solução. Quer isto dizer que a intensidade de corrente de adsorção,  $i_{ads}$ , tem um decaimento no tempo muito mais rápido (pseudo-capacitivo) do que a intensidade de corrente de difusão,  $i_{dif}$ . Tal comportamento é representado

na fig. 2.4. Quanto mais cedo for iniciada a amostragem da intensidade de corrente após a aplicação do impulso de potencial, mais pronunciada será a diferença entre a  $i_{ads}$  e a  $i_{dif}$ . Quando a duração do impulso é curta (mas não demasiado, para prevenir a interferência da intensidade de corrente capacitiva), a amostragem da intensidade de corrente inicia-se mais cedo do que quando a duração do impulso é mais longa. Na primeira situação, a  $i_{dif}$  torna-se desprezável pelo que  $i_{ads}$  é proporcional à concentração superficial da espécie adsorvida,  $\Gamma$ , desde que não haja impedimento de ordem cinética relacionado com a velocidade de transferência electrónica. Por exemplo, no caso do comportamento nernstiano de uma espécie adsorvida num eléctrodo, admitindo que não há interacção entre as partículas adsorvidas, verifica-se que a intensidade de corrente do pico voltamétrico obtida com um varrimento linear de potencial é dada pela expressão:

$$i_p = (n^2 F^2 A v / 4RT) \Gamma = k \Gamma$$

Como consequência da relação de proporcionalidade directa entre  $i$  e  $\Gamma$ , a variação da intensidade de corrente com a concentração da espécie no seio da solução vai ter uma forma semelhante à isotérmica de Langmuir:

$$i_p = k \Gamma = k \Gamma_m [BC / (1 + BC)]$$

$$BC \ll 1 \Rightarrow i_p = k \Gamma_m BC = kC \quad (\text{zona linear})$$

$$BC \gg 1 \Rightarrow i_p = i_p (\text{máx}) = k \Gamma_m \quad (\text{superfície do eléctrodo saturado})$$

Este modelo permite interpretar o tipo de resposta observada em determinadas situações experimentais, designadamente, quando a concentração da espécie no seio da solução é elevada, ou quando a acumulação é desenvolvida num intervalo de tempo longo, ou quando se utiliza uma velocidade de agitação elevada, no passo de acumulação. Assim, a adsorção tem interesse analítico quando a porção da superfície do eléctrodo coberta pela espécie adsorvida for muito pequena – não superior a 20% da área total do eléctrodo ( $BC \ll 1$ ) [47].

### 2.3.1 - Interpretação da resposta obtida por voltametria de onda quadrada

Usando a voltametria de onda quadrada, para além de se conseguir medir pequenas quantidades de espécie confinada à superfície do eléctrodo e discriminar a intensidade de corrente capacitiva, podem realizar-se varrimentos de potencial mais rápidos do que quando se usa uma outra técnica de impulsos.

Os grupos de investigação de M. Lovric [47-49] e J. Osteryoung [15,16] desenvolveram modelos e cálculos teóricos que possibilitaram a interpretação de resultados experimentais obtidos, por voltametria de onda quadrada, para determinados sistemas. No fenómeno de adsorção, a espécie reagente está confinada à superfície do eléctrodo, sendo que o produto formado da reacção electroquímica dessa espécie pode ficar adsorvido ou não, na superfície do eléctrodo. Ora, a inexistência do produto formado na superfície do eléctrodo significa que este não adsorve ou que reage de imediato, sendo o processo caracterizado, segundo Lovric, como totalmente irreversível. Pelo contrário, quando o produto resultante da reacção electroquímica permanece adsorvido no eléctrodo, a resposta voltamétrica obtida no varrimento de potencial em onda quadrada é caracterizada pelo denominado “máximo quasi-reversível”, sendo o processo designado por quasi-reversível. A intensidade de corrente obtida por voltametria de onda quadrada nas duas situações referidas é diferente.

Para uma reacção electroquímica ideal em que a espécie reagente está adsorvida no eléctrodo, a intensidade de corrente faradaica ( $i_F$ ) que resulta da aplicação de um impulso de potencial depende da constante de velocidade aparente relativa a um dado sobrepotencial,  $k$ , da quantidade de carga transferida na reacção electroquímica,  $Q$ , e do tempo,  $t$ , como traduz a seguinte expressão:

$$i_F = kQ \exp(-kt)$$

Para um sistema quasi-reversível, a quantidade de espécie que reage quando se aplica um dado impulso catódico vai depender do tempo de duração do impulso. Caso o tempo de duração do impulso seja curto, o que corresponde uma frequência de onda quadrada elevada, a quantidade de espécie que reage será pequena e, no impulso anódico seguinte, o sinal voltamétrico de reoxidação será pequeno. Desta forma, a intensidade de corrente total resultante da subtracção das intensidades de corrente obtidas do impulso catódico e anódico

não é apreciável. Se o tempo de duração do impulso for longo, o que corresponde a uma frequência de onda quadrada baixa, a quantidade de espécie que reage é apreciável; no entanto, o sistema tenderá a atingir o estado de equilíbrio e a resposta será praticamente nula.

Torna-se assim importante encontrar a frequência ideal em que, numa certa fase de varrimento, o material adsorvido será sequencialmente e repetidamente reduzido e oxidado, resultando numa efectiva amplificação do sinal. Neste caso, a representação da razão entre a intensidade de corrente e a frequência em função dessa mesma frequência de onda quadrada revela um valor máximo que está relacionado com a constante de velocidade do processo de transferência electrónica do sistema redox em estudo e consequentemente com a cinética desse processo.

Para um sistema irreversível, como o produto da reacção redox não permanece no eléctrodo, a espécie reagente adsorvida não será reutilizada e haverá um consumo efectivo dessa espécie durante o varrimento de potencial. A intensidade de corrente medida no impulso anódico será praticamente nula e, portanto, não contribuirá para a intensidade de corrente total. Assim, nesta situação, a sensibilidade será bastante inferior à obtida em sistemas quasi-reversíveis, sendo a intensidade de corrente total directamente proporcional à frequência.

Lovric também concluiu que as reacções quasi-reversíveis moderadamente lentas proporcionam respostas voltamétricas com maior sensibilidade do que as reacções reversíveis mais rápidas. Este paradoxo é uma consequência do procedimento de amostragem da intensidade de corrente que é usada nas técnicas voltamétricas por impulsos. Durante cada impulso, a reacção redox continua até o equilíbrio de Nernst ser estabelecido na superfície do eléctrodo. Se a reacção for muito rápida, de forma que o equilíbrio se estabeleça logo no início do impulso, não se consegue registar qualquer intensidade de corrente no final do impulso. Por outro lado, quando a reacção é lenta, o suficiente para durar até ao final do impulso, consegue-se obter uma resposta voltamétrica. Assim, a frequência da onda quadrada e o modo como a amostragem da intensidade de corrente é realizada são factores a considerar no estudo analítico por voltametria com adsorção [51,52].

## **2.4 - Determinação de compostos orgânicos**

A voltametria com adsorção é utilizada, regularmente, na determinação de quantidades vestigiais de variados compostos orgânicos que apresentam propriedades de superfície activas.

Quando um dado composto contendo um grupo redutível ou oxidável adsorve no eléctrodo, durante um certo período de tempo, a intensidade de corrente do pico registado, no voltamograma respectivo, corresponde quase inteiramente à redução (ou oxidação) da quantidade total dessa espécie acumulada no eléctrodo e transportada para o eléctrodo durante o varrimento de potencial. Poderão também ser obtidos picos tensamétricos de adsorção/dessorção para compostos não electroactivos [53,54].

Conforme se pode constatar observando a tabela 2.1, os compostos orgânicos que podem ser determinados por voltametria com adsorção são os mais variados, estando relacionados com fármacos, corantes, pesticidas, detergentes e compostos naturais.

Tabela 2.1 – Exemplos de compostos orgânicos determinados por voltametria com adsorção, em certas amostras.

Composto	Electrólito	Limite de detecção	Amostra	Eléctrodo	Ref. <sup>a</sup>
Ácidos nucleicos	t. acetato, pH 5	8µg/L(RNA), 25µg/L(DNA)	----	CPE	57
Cefalexina	NaHO, pH 13	5x10 <sup>-10</sup> mol/L	fármacos	HMDE	58
Pesticidas baseados em ditiocarbamato	t. acetato, pH 5	1nM	----	HMDE	59
Indometacina	BR, pH 4,2	1,23x10 <sup>-8</sup> M	urina	HMDE	60
Testosterona	BR, pH 6,5	5x10 <sup>-9</sup> mol/L	fármacos	HMDE	61
Testosterona	NaClO <sub>4</sub>	100 ng/L	urina	HMDE	62
Ácido fólico	t. acetato, pH 5,0	9x10 <sup>-10</sup> mol/L	soro humano	CFME	63
Mitoxantrone	HClO <sub>4</sub>	5x10 <sup>-11</sup> mol/L	urina	HMDE	64
Efedrina	t. amoniacal, pH10	270 µg/mL	urina	CPE	65
Pinazepam	BR, pH 4,0	50 ng/L	urina	HMDE	66
Camazepam	t. acetato, pH 5,0	25 ng/L	urina	HMDE	66
Bromazepam	BR, pH 5,0	30 ng/L	urina	HMDE	66
Sulfaquinoxalina	NaClO <sub>4</sub>	1x10 <sup>-10</sup> mol/L	fármacos	SMDE	67
Lumicromo	t. acetato, pH 5,6	1x10 <sup>-9</sup> mol/L	água do mar	HMDE	68
Riboflavina	NaHO, pH 12	5x10 <sup>-10</sup> mol/L	fármacos	MFE	69
Riboflavina e ácido fólico	t. acetato, pH 5	1x10 <sup>-9</sup> mol/L	supl. vitamínicos	HMDE	70
Atrazina	BR, pH 2,5	0,96 ug/L	água	SMDE	71
Guanina	BR, pH 4,8	5x10 <sup>-10</sup> mol/L	referência	HMDE	72
Indol 3-ácido acético	HCl pH 1,0	1 ug/mL	extracto planta	CFME	73
Hesperidina	t. acetato, pH 4,6	3x10 <sup>-7</sup> mol/L	fármacos	HMDE	74
Metalotianinas	t. borato, pH 8,1	2x10 <sup>-10</sup> mol/L	órgãos animais	HMDE	75
Herbicida desmetrina	BR, pH 2,0	5x10 <sup>-9</sup> mol/L	água	HMDE	76
Corantes azóicos	diversos	1x10 <sup>-9</sup> mol/L	produtos cosméticos	HMDE	77

Existem certas espécies não electroactivas que podem ser determinadas por voltametria com adsorção, após derivatização com um reagente adequado. Um exemplo desta situação é a determinação de aminas aromáticas, como a anilina e o ácido sulfanílico, após diazotação e acoplamento com o 1-naftol para formar um corante azóico electroactivo [55,56].

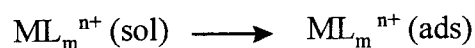
## 2.5 - Determinação de catiões metálicos após complexação

Como se referiu anteriormente, a grande popularidade dos métodos voltamétricos com pré-concentração ficou a dever-se, particularmente, à possibilidade de determinar concentrações muito baixas de alguns catiões por voltametria de redissolução anódica. Apesar disso, a voltametria com adsorção tem vindo a ser cada vez mais aplicada na determinação de catiões metálicos, não só porque abrange um maior número de catiões, mas também porque, em certos casos, permite alcançar limites de determinação ainda mais baixos do que os obtidos com o método electrolítico [78]. O processo de pré-concentração usado na determinação de catiões metálicos por voltametria com adsorção envolve a acumulação por adsorção de um complexo formado com o catião metálico após a adição de um ligando adequado. De acordo com Neiman e Drachena, citados por Paneli e Voulgaropoulos [37], vários mecanismos são possíveis na pré-concentração do catião metálico após complexação:

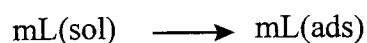
1-No caso mais simples, o catião metálico  $M^{n+}$  reage com o ligando L (admite-se neutro) de acordo com a reacção que ocorre em solução, traduzida pela equação química:



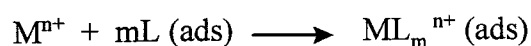
O complexo formado é subsequentemente adsorvido na superfície do eléctrodo de mercúrio:



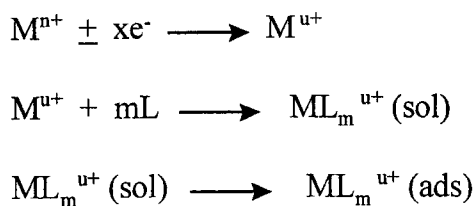
2-Noutro caso, a adsorção do ligando ocorre previamente à formação do complexo:



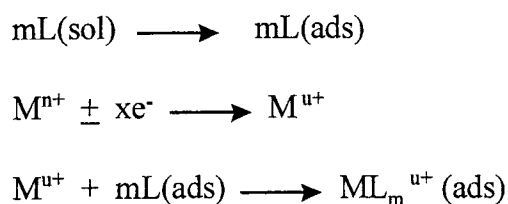
O ligando adsorvido complexa com o catião metálico, numa reacção traduzida pela seguinte equação química:



3-Ainda noutro caso, o produto de redução ou oxidação do catião metálico ( $M^{u+}$ ) forma, em solução, um complexo com o ligando L que, de seguida, adsorve. O processo pode ser traduzido da seguinte forma:



4-Num último caso, a pré-concentração do catião metálico baseia-se no mecanismo dos casos 2 e 3, descritos anteriormente. O processo pode ser traduzido da seguinte forma:



As espécies adsorvidas são reduzidas à medida que a sequência de potencial é aplicada, de acordo com um dos seguintes mecanismos principais [79]: I) redução da espécie metálica presente no complexo adsorvido; II) redução do ligando no complexo adsorvido e III) evolução catalítica de hidrogénio.

Os ligandos utilizados em voltametria com adsorção (AdSV) são, vulgarmente, compostos que adsorvem na superfície do eléctrodo ou compostos que interactivam quimicamente com o mercúrio. O complexo obtido na reacção entre o catião metálico e o ligando utilizado deve ter uma formação rápida (para permitir a imediata adsorção no eléctrodo) e ser estável e electroquimicamente activo. A determinação, por voltametria com adsorção, de um catião metálico que não pode ser reduzido directamente no eléctrodo pode ser viável, utilizando um ligando electroactivo, desde que o complexo formado adsorva e os potenciais de redução do ligando livre e do complexo metálico sejam diferentes.

A adsorção de matéria orgânica existente na matriz da amostra é normalmente um aspecto a considerar, pois pode inviabilizar a aplicação de um dado método voltamétrico com adsorção, na análise de uma amostra. No caso particular da determinação de catiões metálicos após complexação, as substâncias adsorventes, não-electroactivas e não-complexantes, as substâncias electroactivas e não-complexantes e as substâncias não-electroactivas mas que



reagem quimicamente com o catião metálico a determinar podem causar complicações, nomeadamente provocando a saturação da superfície do eléctrodo [80].

A resposta instrumental obtida por voltametria com adsorção é directamente proporcional à concentração do complexo metálico adsorvido, formado com um ligando adequado, e está relacionada com a concentração de catião metálico livre (hidratado) e na forma de complexos mais fracos do que o complexo formado. Deste modo, a quantidade de catião metálico que é determinada por voltametria com adsorção depende da força do ligando utilizado e da concentração de ligandos naturais eventualmente existentes em solução.

Recorrendo à voltametria com adsorção, pode-se também conseguir uma discriminação do estado de oxidação do catião metálico determinado. Isto porque, nalguns casos, existe uma certa especificidade da reacção de complexação utilizada no método por voltametria com adsorção para um certo estado de oxidação do catião metálico [81]. Contrariamente, por voltametria de redissolução anódica, a resposta instrumental relaciona-se com a fracção lábil do catião metálico nos vários estados de oxidação existentes em solução, não permitindo uma discriminação desses estados. De facto, apenas a fracção lábil do metal pode ser depositada no eléctrodo, enquanto a fracção electroquimicamente inerte - a qual é determinada através da constante cinética da dissociação e a espessura da camada de difusão - é excluída [82].

Quanto à sensibilidade, os métodos desenvolvidos por voltametria com adsorção, usando o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa, são normalmente mais sensíveis do que os desenvolvidos por voltametria de redissolução anódica; isto porque, em vez de dissolução do metal no mercúrio, existe a formação de uma camada monomolecular do complexo formado da reacção entre o catião metálico e o ligando utilizado, na superfície do eléctrodo.

Na Tabela 2.2 apresentam-se alguns exemplos mais recentes de determinações de catiões metálicos por voltametria com adsorção, em vários tipos de amostras.

Tabela 2.2 – Exemplos recentes de determinação de catiões metálicos por voltametria com adsorção, após complexação com ligando adequado, em certas amostras.

Espécie metálica	Ligando	Electrólito	Limite de detecção	Tipo de amostra	Ref. <sup>a</sup>
Al(III)	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	BR, pH 6,5-7,2	$7 \times 10^{-8}$ mol/L	biológica	83
Al(III)	calmagite	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em ácido	612-807ng/g	sangue	84
Al(III)	vermelho de alizarina S	t. amoniacal pH 8,2	$2,5 \times 10^{-8}$ mol/L	ramos, raízes e folhas de árvore	85

(cont.)

Espécie metálica	Ligando	Electrólito	Limite de detecção	Tipo de amostra	Ref. <sup>a</sup>
As(III)	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	BR, pH 6,0-7,2	$4 \times 10^{-8}$ mol/L	biológica	83
As(V)	manitol	citrato, pH 1,6-1,8	$5,8 \times 10^{-7}$ mol/L	água	86
Au(III)	1-(2-piridilazo)-2-naftol	BR, pH 9,3 em etanol	$1 \times 10^{-9}$ mol/L	água	87
Ba(II)	violeta de solocrómio RS	PIPES, pH 9,5	$3,2 \times 10^{-10}$ mol/L	água	88
Be(II)	torina	t. amoniacal, pH 9,1	$3 \times 10^{-9}$ mol/L	várias	89
Ca(II)	violeta de solocrómio RS	PIPES, pH 9,5	$6,5 \times 10^{-8}$ mol/L	água	88
Cd(II)	8-hidroxiquinolina	HEPES-NH <sub>3</sub> , pH 7,7	$4 \times 10^{-10}$ mol/L	água do mar	90
Cd(II)	1-(2-piridilazo)-2,7-diidroxi-naftaleno	t. amoniacal, pH 9,8	$5 \times 10^{-9}$ mol/L	cabelo e chá	91
Co(II)	dimetilglióxima	trietanolamina	$2 \times 10^{-9}$ mol/L	água do mar	92
Co(II)	nióxima	t. amoniacal, pH 9-8	$1,2 \times 10^{-10}$ mol/L	água	93
Co(II)	1,10-fenantrolina	t. amoniacal, pH 9,6	$3,5 \times 10^{-9}$ mol/L	água, vinho	94
Cr(VI)	cupferron	PIPES, pH 7	1ng/L	água, solo	95
Cr(VI)	ácido dietilenotriaminopentacético	t. acetato, pH 5,2	$1 \times 10^{-10}$ mol/L	água do mar	96
Cr(VI)	NaNO <sub>3</sub>	t. fosfato, pH 7	$1 \times 10^{-9}$ mol/L	água	97
Cu(II)	vermelho de alizarina S	BR, pH 8,2	$3 \times 10^{-10}$ mol/L	água do mar	98
Cu(II)	8-hidroxiquinolina	HEPES, pH 7,7	$8 \times 10^{-10}$ mol/L	água do mar	90
Cu(II)	1,10-fenantrolina	NaCl	$5 \times 10^{-10}$ mol/L	água do mar	99
Fe(II)	1-nitroso-2-naftol	t. amoniacal, pH 6,9	$2 \times 10^{-10}$ mol/L	água do mar	100
Fe(II)	4-(2-piridilazo)resorcina	t. acetato, pH 4,6	$2 \times 10^{-10}$ mol/L	água, alimentos	101
In(III)	morina	t. acetato, pH 3,5	$4 \times 10^{-10}$ mol/L	resíduo industrial	102
Mn(II)	2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol	t. amoniacal, pH 8,8	0,2µg/L	água	103
Mg(II)	violeta de solocrómio RS	PIPES, pH 9,5	$1 \times 10^{-10}$ mol/L	água	104
Mo(VI)	8-hidroxiquinolina	KNO <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub>	$7 \times 10^{-10}$ mol/L	água	105
Mo(VI)	ácido cloroanílico	BR, pH 2,3	$2 \times 10^{-10}$ mol/L	plantas	106
Ni(II)	dimetilglióxima	ácido bórico e amoníaco, pH 8,3	$8 \times 10^{-10}$ mol/L	água do mar	90
Ni(II)	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	BR, pH 6-6,5	$1,7 \times 10^{-8}$ mol/L	biológicas	83
Pb(II)	laranja de xilenol	t. acetato, pH 5,0	6 ng/L	água do mar	107
Pb(II)	8-hidroxiquinolina	HEPES, pH 7,8-8,5	$3 \times 10^{-10}$ mol/L	água do mar	108
Pd(II)	dimetilglióxima	t. acetato, pH 5,2	$2 \times 10^{-10}$ mol/L	água do mar	109
Pt(II)	4-(2-piridilazo)-2-naftol	BR, pH 9,3	$3,2 \times 10^{-10}$ mol/L	água	110
Ru(III)	4-(2-piridilazo)-2-naftol	BR, pH 9,3	$4,1 \times 10^{-10}$ mol/L	água	110
Sb(III)	ácido cloroanílico	HCl, pH 3	210 mg/L	água do rio	111
Sb(V)	ácido cloroanílico	HCl, pH 1	560 mg/L	água do rio	111
Se(IV)	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	NaNO <sub>3</sub>	$1,3 \times 10^{-9}$ mol/L	biológica	83
Sn(IV)	catecol	t. acetato, pH 4,2	5 ng/L	água	112
Sn(IV)	ácido cloroanílico	t. acetato, pH 4,3	$23 \times 10^{-9}$ g/L	água residual	113
Th(IV)	azul mordente 9	t. acetato pH 6,5	$4 \times 10^{-10}$ mol/L	água do mar	114
Ti(IV)	ácido mandélico	pH 3,0-3,3	$1 \times 10^{-12}$ mol/L	água	115
U(VI)	ácido cloroanílico	HCl, pH 2,4	24 ng/L	água	116
V(V)	violeta de solocrómio RS	t. acetato, pH 3,7	$1,7 \times 10^{-10}$ mol/L	água do mar e do rio	117
Zn(II)	2-quinolinatiol	t. amoniacal, pH 9,2	$1 \times 10^{-9}$ mol/L	água	118
Zn(II)	ditiocarbamato	PIPES, pH 6,8	$6 \times 10^{-9}$ mol/L	água do mar	90
Zn(II)	pirrolidino de amónio				

Vários artigos de revisão sobre voltametria com adsorção têm vindo a ser publicados, sendo dada especial atenção à determinação de cationes metálicos e à análise da água do mar [37,78,119].

Recentemente, verificou-se que a adsorção de um catalizador ou de uma substância tensioactiva poderia incrementar a resposta voltamétrica. Em certos casos, explorando os efeitos catalíticos no processo de redução no eléctrodo de mercúrio, é possível aumentar a sensibilidade e a selectividade dos métodos voltamétricos com adsorção. Três mecanismos são possíveis na interpretação destes efeitos:

1-Catálise da evolução do hidrogénio causada pela redução de complexos adsorvidos na superfície do eléctrodo (exemplo, determinação de platina na presença de formazona) [120].

2-Catálise da redução electroquímica de aniões coordenados aos complexos metálicos adsorvidos na superfície do eléctrodo originada pela oxidação de espécies metálicas e consequente passagem a estados de oxidação mais elevados (exemplo, redução electroquímica do clorato coordenado catalizada pela oxidação de Mo(V)-ácido mandélico a Mo(VI)-ácido mandélico) [121].

3-Os produtos da redução electroquímica das espécies adsorvidas são quimicamente reoxidados e reentram no ciclo de redução electroquímica (exemplo, determinação catalítica do Fe(III)-TEA na presença de bromato) [122].

# 3

---

## ESTUDO DE CORANTES ANTRAQUINÓNICOS REACTIVOS DE CLOROTRIAZINA POR VOLTAMETRIA COM ADSORÇÃO USANDO UM ELÉCTRODO DE MERCÚRIO DE GOTA SUSPENSA

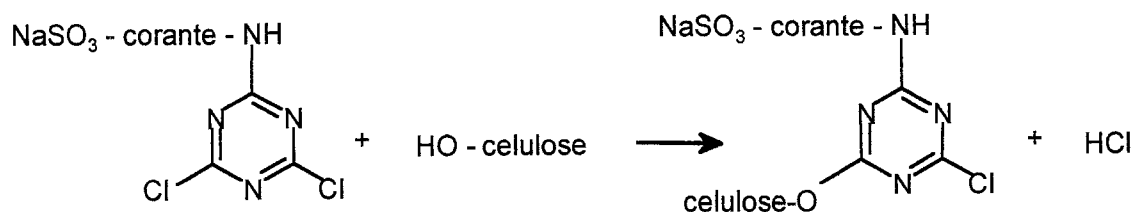
---

### 3.1 - Introdução

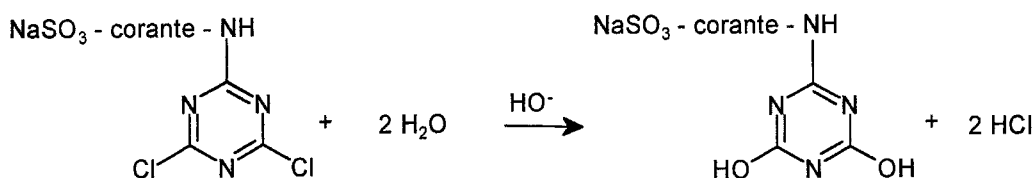
Os corantes que contêm grupos capazes de estabelecer uma ligação covalente com um grupo hidroxilo, tiol ou amino presente numa fibra têxtil designam-se por corantes reactivos. Estes corantes foram descobertos em 1954 por Ratee e Stephen, da ICI. Estes investigadores verificaram que os corantes reactivos possuindo um grupo cromóforo antraquinona e um grupo reactivo clorotriazina reagem com a celulose de fibras têxteis, como o algodão e o linho, em condições ligeiramente alcalinas, sem degradação das fibras. Esta reacção, constituindo a base do processo de tingimento das fibras têxteis, continua a ser importante na indústria de corantes e na indústria têxtil [123].

Relativamente ao mecanismo, esta reacção envolve a substituição nucleofílica do ligando cloro do grupo reactivo pelo grupo hidroxilo ionizado presente na celulose. Assim, o

corante reactivo de clorotriazina estabelece uma ligação covalente com a celulose da fibra, como se esquematiza a seguir:



Na prática, o processo de tingimento de fibras com corantes reactivos de clorotriazina é realizado vulgarmente em soluções de carbonato de sódio ou hidrogenocarbonato de sódio a uma temperatura de 60-90°C. Nestas condições, ocorre também, em certa extensão, uma reacção química lateral indesejável que conduz o corante reactivo a uma forma de hidrolisado que não estabelece ligação covalente com a fibra. Por isso, a eficácia do processo de tingimento é da ordem dos 70-80%, sendo o hidrolisado o principal produto existente nos efluentes da indústria têxtil. A equação química que traduz a hidrólise de um corante reactivo de diclorotriazina é a seguinte:



A determinação analítica do corante reactivo (e da forma hidrolisada), nomeadamente o controlo da sua concentração nos efluentes das indústrias têxteis antes da descarga nos cursos de água natural, reveste-se de grande interesse, pois, além do mais, estes compostos podem poluir o meio ambiente.

Os métodos existentes para a determinação de corantes reactivos nas soluções utilizadas durante o processo de tingimento e de lavagem são baseados na separação por cromatografia líquida e na determinação espectrofotométrica [124]. A electroforese capilar de polaridade reversa e a voltametria com adsorção também foram utilizadas para a detecção e

determinação de corantes reactivos usados nos têxteis, nomeadamente corantes azóicos reactivos comercialmente designados por Remazol e corantes antraquinônicos reactivos derivados da triazina comercialmente designados por Cibacron [125]. Zanoni et al. [126-128] recorreram à polarografia e à voltametria com adsorção para a determinação dos corantes antraquinônicos reactivos de clorotriazina Azul de Procion MX-R e Azul de Cibacron 3GA. Na Fig. 3.1 esquematiza-se a fórmula de estrutura de alguns corantes antraquinônicos reactivos.

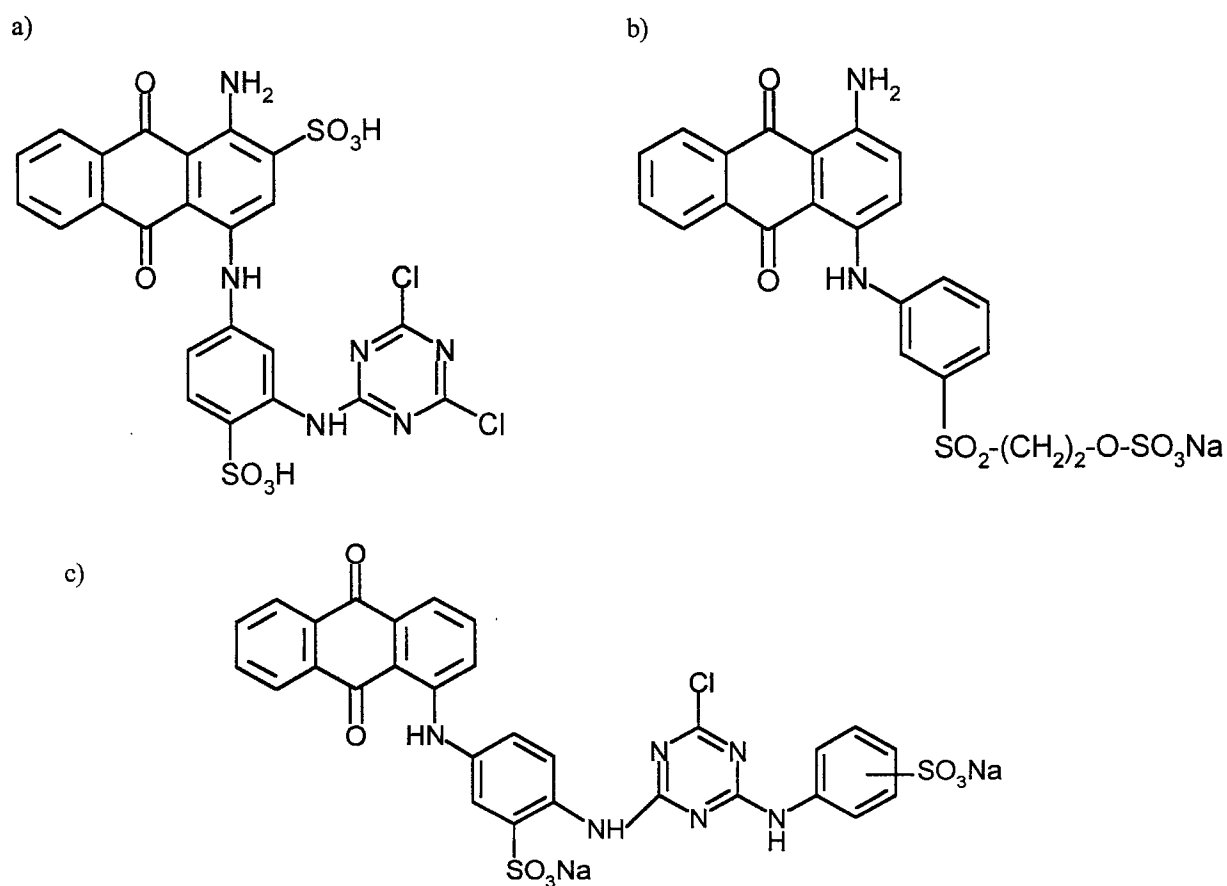


FIG. 3.1 - Fórmulas de estrutura de: a) Azul de Procion MX-R; b) Azul Reactivo 19; c) Azul de Cibacron 3GA.

Os referidos autores observaram o aparecimento de dois sinais voltamétricos relacionados com a redução do grupo antraquinona e do grupo clorotriazina, respectivamente. Além disso, usando a técnica de varrimento de potencial de impulso diferencial, notaram a ausência do pico voltamétrico característico da redução do grupo antraquinona, no voltamograma registado. As restrições do equipamento utilizado por Zanoni e colaboradores

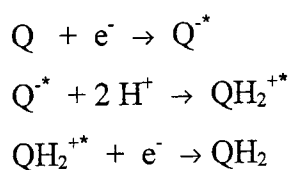
implicaram que o tempo de duração do impulso fosse fixo, pelo que interpretaram a situação anterior assumindo que a reacção electroquímica do composto, sendo reversível e muito rápida, terminaria antes da amostragem da intensidade de corrente após a aplicação do impulso. Esta interpretação teve como base os estudos teóricos elaborados por Lovric e Komorsky-Lovric [48], mencionados no capítulo anterior, para sistemas onde o reagente e o produto da reacção electroquímica adsorvem na superfície do eléctrodo de mercúrio de gota suspensa. Tais estudos conduziram à caracterização da resposta voltamétrica como fortemente dependente da cinética da reacção electroquímica e das propriedades de adsorção do reagente e do produto resultante do processo electroquímico.

Neste capítulo, analisar-se-á a importância da utilização de técnicas de varrimento de potencial rápidas no estudo de corantes antraquinónicos reactivos de clorotriazina por voltametria com adsorção, no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa.

### 3.2 - Mecanismos de redução dos corantes antraquinónicos reactivos de clorotriazina

Antes de desenvolver o tema deste capítulo, é necessário dedicar alguma atenção aos mecanismos propostos para a redução dos dois grupos electroactivos presentes nestes corantes reactivos, antraquinona e clorotriazina.

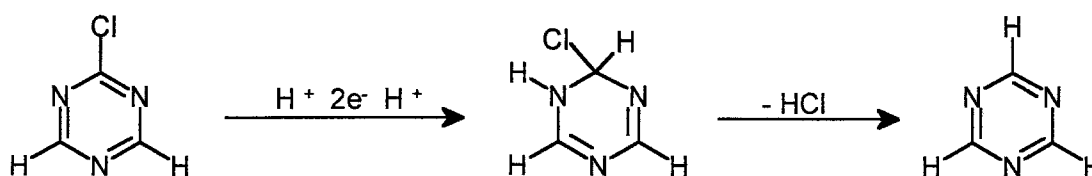
Segundo Zaroni et al. [126], em meio ácido ou neutro, o primeiro pico de redução do corante Azul de Procion MX-R (que ocorre a um potencial menos catódico) está relacionado com um processo reversível de transformação do grupo quinona em hidroquinona, envolvendo dois electrões e dois protões. De acordo com a literatura [129], o mecanismo de redução a pH inferior a 7 pode ser representado por um mecanismo EHHE onde E é a transferência reversível de electrão e H a protonação rápida do anião radical quinona formado ( $Q^{\bullet-}$ ):



Em meio alcalino, o mecanismo de redução previsto por Zaroni et al. [126] envolve a transferência reversível de dois electrões e um protão. A existência de um único protão pode

alterar o equilíbrio de protonação, produzindo outras formas electroactivas que resultam em pequenos picos de redução no voltamograma.

O segundo processo de redução do corante Azul de Procion MX-R ocorre a potenciais mais catódicos e envolve a redução do grupo clorotriazina presente no corante [126]. O decréscimo sucessivo da magnitude deste sinal voltamétrico com o aumento do pH (entre 7 e 10) pode ser explicado pela ocorrência da reacção de hidrólise do corante reactivo, na qual o cloro é substituído por um grupo hidroxilo, ou pelo facto de apenas a forma protonada da triazina ser reduzida. O esquema de redução seguido no estudo que tem vindo a ser referido, realizado por Zanoni e colaboradores, teve como base a redução do grupo clorotriazina protonado, de acordo com outros trabalhos encontrados na literatura [130, 131, 132] envolvendo compostos similares. O mecanismo proposto para a redução de uma monoclorotriazina pode ser representado da seguinte forma:



Ainda segundo Zanoni et al., a dependência do potencial e da intensidade de corrente deste pico voltamétrico correspondente à redução do grupo clorotriazina em relação ao valor de pH confirmou a ocorrência de um processo de redução envolvendo dois electrões e um protão. Como o Azul de Procion MX-R é um corante reactivo de diclorotriazina, o processo de redução foi traduzido em dois passos sucessivos, envolvendo quatro electrões (em vez de dois electrões) na quebra das duas ligações C-Cl. Daí, o segundo sinal voltamétrico ser constituído, em certas circunstâncias, por dois picos quase sobrepostos.

### 3.3 – Execução experimental

#### 3.3.1 - Instrumentação

O estudo experimental foi efectuado utilizando um sistema voltamétrico AutoLab PGSTAT 10 (EcoChimie) controlado através de um computador pessoal equipado com um software GPES para Windows - versão 4.2.



O início e o período de amostragem da intensidade de corrente constituem referências instrumentais importantes. Segundo o manual de instruções deste equipamento [26], usando períodos de impulso superiores a 40 ms em técnicas voltamétricas por impulsos, a amostragem da intensidade de corrente é realizada por integração da intensidade de corrente nos últimos 20 ms de aplicação do impulso; para períodos de impulso inferiores a 40 ms, a integração da intensidade de corrente é realizada durante a última metade do impulso. Na voltametria cíclica, o varrimento de potencial é realizado em escada, sendo a amostragem da intensidade de corrente realizada no último quarto de fracção de cada degrau.

Foi usado um stand voltamétrico Metrohm 663 VA com um eléctrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE). O sistema de eléctrodos da célula electroquímica foi completado com um eléctrodo auxiliar de carbono vítreo e um eléctrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3M).

### 3.3.2 – Soluções, material e procedimento-base

Na preparação das soluções e na lavagem do material foi utilizada água destilada, obtida através de um sistema de purificação que envolve a passagem da água da rede de abastecimento público por uma coluna contendo uma resina permutadora iónica e posterior destilação dessa água desionizada.

Para os ensaios voltamétricos realizados, foram utilizadas diferentes soluções tampão, cujo modo de preparação e respectivo valor de pH se encontra descrito na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Soluções tampão utilizadas como electrólito suporte no estudo voltamétrico dos corantes antraquinónicos - pH e modo de preparação.

Solução	pH	Modo de preparação de 500 mL de solução
Cloreto de hidrogénio $\cong 0,1$ M	1,0	4,2mL de solução de cloreto de hidrogénio concentrada comercial (cuja conc. é 12M)
Tampão acetato $\cong 0,1$ M	5,0	6,8g de acetato de sódio e adição, gota a gota, de solução de cloreto de hidrogénio 1M para ajustar o valor de pH
Tampão fosfato $\cong 0,1$ M	7,0	7,1g de hidrogenofosfato de sódio e adição, gota a gota, de solução de cloreto de hidrogénio 1M para ajustar o valor de pH
Tampão amoniacal $\cong 0,1$ M	10,0	2,7g de cloreto de amónio e adição, gota a gota, de solução de hidróxido de sódio 1M para ajustar o valor de pH
Hidróxido de sódio $\cong 0,1$ M	13,0	2,0g de hidróxido de sódio

Foram utilizados reagentes Merck com qualidade “pro analysis”, na preparação destas soluções tampão.

O controlo do pH das soluções tampão foi realizado por potenciometria, recorrendo a um milivoltímetro Metrohm, ao qual se encontrava ligado um eléctrodo de vidro combinado da Metrohm.

Os corantes antraquinónicos estudados (três reactivos e um simples) foram fornecidos pela Merck e utilizados, ao longo do trabalho, sem purificação adicional. Na tabela 2.2, estão indicados os corantes antraquinónicos estudados, o respectivo grau de pureza e o modo de preparação das soluções iniciais.

Tabela 3.2 – Características gerais dos corantes antraquinónicos utilizados neste estudo e modo de preparação das soluções iniciais.

Corante antraquinónico	Grau de pureza	Modo de preparação de 250 mL de solução inicial $\cong 1 \times 10^{-3} M$
Azul de Procion MX-R	95%	0,16g do corante em água
Azul de Cibacron 3GA	95%	0,18g do corante em água
Azul Reactivo 19	95%	0,13g do corante em água
Vermelho de Alizarina S	98%	0,86g do corante em água

Foi possível a utilização de volumes inferiores a 1,00mL das várias soluções iniciais preparadas, usando micropipetas Gilson, modelo Pipetman, com possibilidade de ajuste regulável do volume e com capacidade máxima de 200 $\mu$ L e 1000 $\mu$ L.

Nos ensaios voltamétricos, o azoto gasoso utilizado com o objectivo de desoxigenar a solução a analisar foi fornecido pela Ar Líquido (qualidade N26). O azoto, antes de borbulhar na solução a analisar, foi saturado em água, por passagem num frasco lavador contendo o solvente.

O mercúrio utilizado no eléctrodo de trabalho foi purificado no laboratório, com base numa sequência de operações: filtração prévia do mercúrio, tratamento químico do mercúrio com ácido nítrico 3M, lavagem com água, secagem do mercúrio e destilação a pressão reduzida (repetida três vezes). Esta última operação foi realizada usando um destilador de mercúrio da Gallenkamp.

Foi utilizada uma célula de vidro da Metrohm, de parede dupla, termostaticada, sendo efectuado o controlo da temperatura a 25°C, através da circulação de água proveniente de um banho termostático GFL.

Normalmente, os ensaios voltamétricos foram realizados usando um volume de electrólito suporte de 25mL, após um período de passagem de azoto de 10 minutos. Para cada electrólito suporte utilizado, obteve-se, inicialmente, o voltamograma do electrólito suporte (ensaio em branco), com base nas mesmas condições operacionais que serão utilizadas na análise das soluções contendo o corante antraquinónico. Após a adição de um certo volume de solução do corante a ser estudado e a passagem de azoto gasoso, durante uns minutos, deu-se início ao respectivo voltamograma. Cada voltamograma é armazenado, no computador, como um ficheiro. As condições operacionais são mencionadas, ao longo deste trabalho, nas legendas das figuras que apresentam voltamogramas.

### **3.4 – Ensaios, resultados e discussão**

#### **3.4.1 - Estudo preliminar recorrendo à voltametria de onda quadrada**

Com a realização destes ensaios pretendeu-se encontrar as melhores condições experimentais a adoptar ao longo deste estudo. Assim, condições como a composição do electrólito suporte e o pH, o tempo e o potencial de acumulação foram tidas em consideração, com vista a melhorar as características da resposta voltamétrica.

Zanoni et al. [126] concluíram que a determinação do Azul de Procion MX-R ou do Azul de Cibacron 3GA devia ser realizada em meio ácido, uma vez que em meio alcalino (isto é, sob condições de meio similares ao processo de tingimento) a resposta voltamétrica obtida revelava algumas complicações devido à adsorção do composto. Assim, aqueles investigadores utilizaram soluções dos referidos corantes em meio tampão Britton-Robinson (composto pelos ácidos acético, fosfórico e bórico, cujas concentrações são de 0,04M) ajustado a pH 4,5 com uma solução de NaHO 0,2M. Relativamente ao potencial de acumulação a utilizar nessa determinação, verificaram que o sinal voltamétrico mais sensível era obtido para valores entre 0 e -0,4V. Quanto ao tempo de acumulação, usando uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7}$ M em tampão Britton-Robinson (pH=4,5), obtiveram uma resposta linear, usando um tempo de acumulação inferior a 200s.

A Fig. 3.2 apresenta alguns voltamogramas obtidos para uma solução de Azul de Procion MX-R em diferentes soluções tampão, usando a voltametria de onda quadrada.

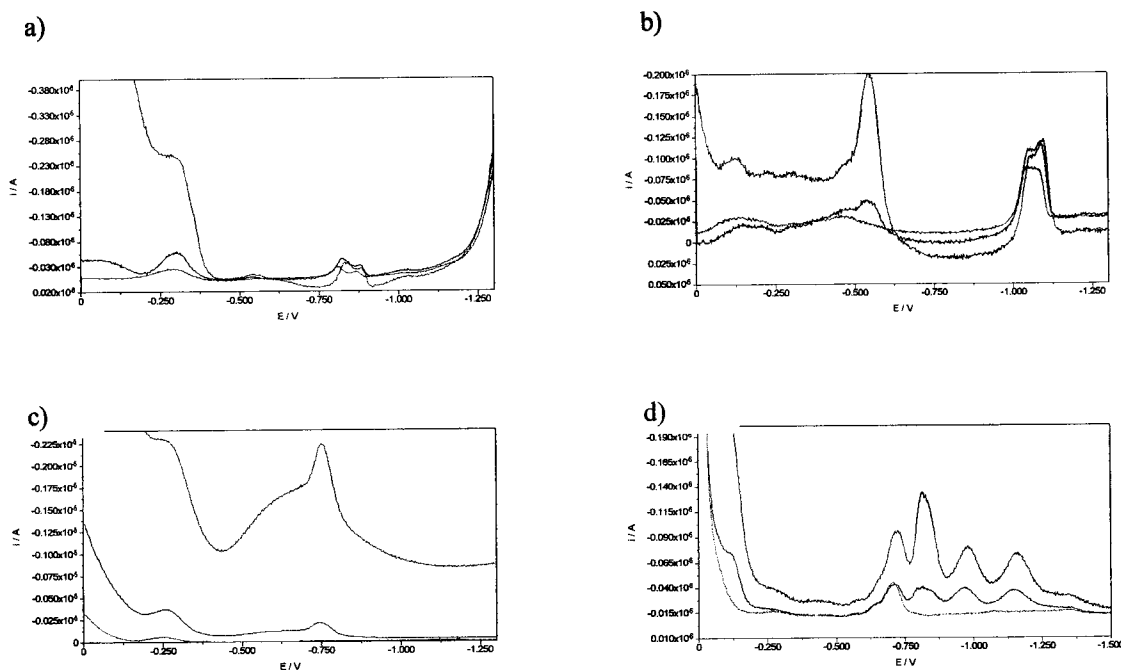


FIG. 3.2 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} M$  em meio tampão: a) fosfato (0,05M, pH=2); frequência: (—) 100; (---) 200; (---) 300Hz; b) acetato (0,05M, pH=5); frequência: (—) 200; (---) 300; (---) 400Hz; c) borato (0,05M, pH=9); frequência: (—) 100; (---) 200; (---) 400Hz; d) carbonato (0,05M, pH=10); frequência: (—) 100; (---) 200Hz; (---) ensaio em branco (tampão carbonato), 100Hz. ( $E_{inicial}$ , 0V;  $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV).

Em meio carbonato (pH=10), obteve-se uma resposta voltamétrica, de certo modo, afectada pelo fenómeno de adsorção, tornando-se difícil a caracterização dos picos voltamétricos registados. Em meio fosfato (pH=2), a linha de base pode perturbar o pico de redução da antraquinona, principalmente para frequências superiores ou iguais a 300Hz; em meio borato (pH=9), verificou-se uma certa interferência no sinal característico da redução do grupo antraquinona, situado a -750mV. Assim, em conformidade com a observação avançada por Zanoni et al., optou-se por realizar o estudo voltamétrico do Azul de Procion MX-R em meio ácido, utilizando uma solução tampão de acetato cujo pH é igual a 5. Comparou-se a resposta obtida para o Azul de Procion MX-R em tampão acetato com a obtida em tampão citrato, tendo-se verificado que as diferenças registadas nos resultados experimentais (exemplificados na Fig. 3.3) apontam no sentido de que os componentes ácido e base da

solução tampão utilizada como electrólito suporte não têm um papel crucial nesta determinação.

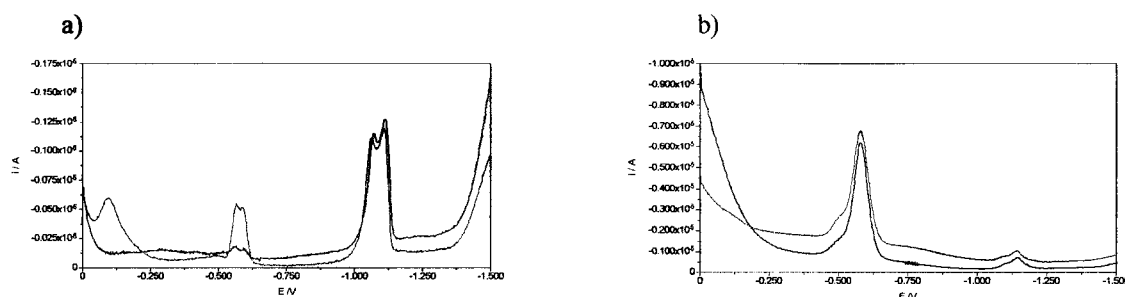


FIG. 3.3 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução de Azul de Procion MX-R  $5 \times 10^{-7} \text{M}$  em: (—) tampão citrato (0,1M, pH=5); (---) em tampão acetato (0,1M, pH=5), usando uma frequência de onda quadrada de: a) 100Hz; b) 500Hz.

( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV).

Relativamente ao potencial de acumulação, o seu efeito na intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona não é significativo; só quando se efectua a acumulação a potenciais muito próximos do potencial do pico de redução da antraquinona é que a intensidade de corrente correspondente é inferior à obtida usando potenciais não tão catódicos.

Para verificar se uma certa espécie química pode ser determinada por voltametria com adsorção no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE), recorre-se normalmente ao seguinte procedimento, em que o tempo de acumulação assume particular relevo: comparam-se os sinais voltamétricos (correspondentes à redução dessa espécie) obtidos para diferentes tempos de acumulação, usando uma das técnicas de varrimento de potencial por impulso, como a voltametria de onda quadrada, para uma solução contendo a espécie a determinar numa concentração da ordem de  $10^{-7} \text{M}$  (para evitar a saturação do eléctrodo) e o electrólito suporte ideal. Se se verificar um aumento substancial da intensidade de corrente desse pico voltamétrico com o aumento do tempo de acumulação, confirma-se que a espécie a determinar possui actividade superficial. Isto significa que a redução ocorre envolvendo não apenas a espécie transportada por difusão, mas também a espécie adsorvida na superfície do eléctrodo e imediatamente disponível para o processo redox.

No caso dos corantes antraquinônicos reactivos de diclorotriazina, observou-se um aumento da intensidade de corrente medida para os dois picos de redução à medida que se aumentou o tempo de acumulação (Fig. 3.4). No entanto, usando uma solução de triazina ou de 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina em tampão acetato não se verificou a existência de adsorção;

parece, portanto, que o aumento do sinal voltamétrico de redução da diclorotriazina com o tempo de acumulação se deve à adsorção do grupo antraquinona do corante no eléctrodo de mercúrio, criando condições para que o grupo diclorotriazina esteja acessível para o processo de eléctrodo.

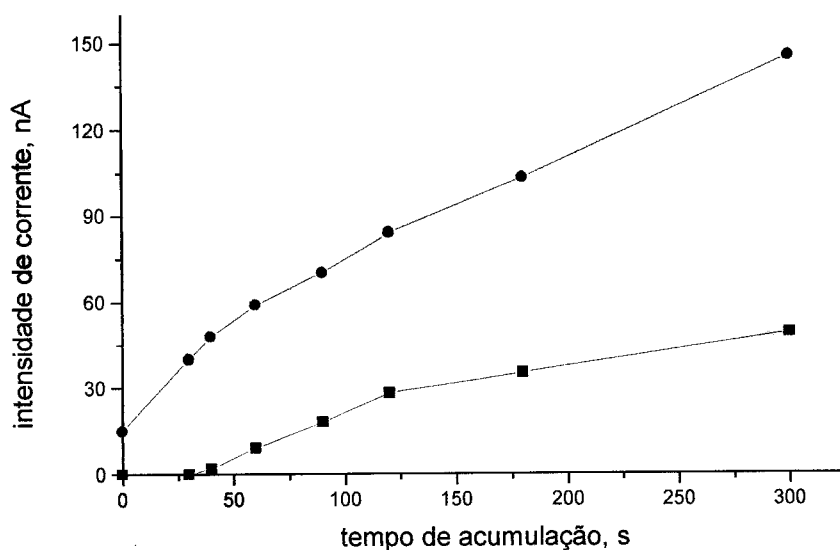


FIG. 3.4 - Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução: (—) do grupo antraquinona; (—) do grupo diclorotriazina em função do tempo de acumulação, obtida através da análise voltamétrica de uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7}$  M em tampão acetato (0,1M e pH=5). ( $E_{inicial}$ , 0V;  $E_{ac.}$ , 0V;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV; frequência, 100Hz).

Como seria de esperar, para uma concentração elevada de Azul de Procion MX-R, atingiu-se um certo grau de saturação da superfície da gota de mercúrio num período de tempo mais curto. Assim, apenas se utilizaram tempos de acumulação elevados quando se analisaram soluções de Azul de Procion MX-R de menor concentração.

### 3.4.2 - Influência da amostragem da intensidade de corrente

Como em voltametria com adsorção a espécie adsorvida no eléctrodo vai estar imediatamente acessível para a reacção de transferência electrónica, é vantajoso realizar a medição da intensidade de corrente o mais cedo possível após a aplicação do impulso. Dessa forma, dispõe-se de espécie de interesse analítico numa concentração o mais elevada possível, no eléctrodo, para ser submetida à reacção electroquímica. Ora, se a reacção de eléctrodo tiver tendência a ocorrer logo que o impulso é aplicado, o início e a duração do período de amostragem da intensidade de corrente vão influenciar a intensidade de corrente registada. Ou

seja, na voltametria com adsorção, a intensidade de corrente resultante tem um comportamento pseudo-capacitivo, sendo tanto mais elevada quanto mais cedo for iniciada a amostragem. Deste modo, o próprio processo de transferência electrónica poderá ser o passo limitante.

Assim, estes ensaios tiveram como objectivo estudar a influência de certos parâmetros relacionados com a amostragem da intensidade de corrente na resposta voltamétrica obtida para soluções de corantes antraquinónicos reactivos, usando o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa e aplicando as técnicas electroanalíticas mais comuns: a voltametria cíclica, a voltametria de impulso normal, a voltametria de impulso diferencial, a voltametria de onda quadrada e a cronoamperometria.

#### 3.4.2.1 - Voltametria cíclica

A voltametria cíclica foi utilizada com o objectivo de caracterizar, quanto à reversibilidade, os processos de eléctrodo do corante Azul de Procion MX-R.

Na Fig. 3.5 apresentam-se alguns dos voltamogramas cíclicos obtidos nos ensaios em que se variou a velocidade de varrimento do potencial. Estes voltamogramas mostram que a redução electroquímica do grupo antraquinona do Azul de Procion MX-R, no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa, é bastante rápida e é reversível sob o ponto de vista químico, usando velocidades de varrimento de potencial suficientemente altas para acompanhar o processo de eléctrodo. De facto, usando uma velocidade de 100mV/s, não é possível observar o sinal voltamétrico correspondente à redução da antraquinona. A redução do grupo diclorotriazina do referido corante pode considerar-se irreversível, uma vez que surge um pico catódico e não surge o correspondente pico anódico no voltamograma cíclico. Na observação dos voltamogramas obtidos para os vários ciclos realizados, verifica-se que somente no 1.º ciclo surge o pico de redução da diclorotriazina, o que pode deixar antever que, após essa redução electroquímica, poderá ocorrer uma cisão da molécula do corante reactivo e um posterior afastamento da parte contendo o grupo diclorotriazina do eléctrodo de mercúrio. Relativamente à reversibilidade do pico da antraquinona, verifica-se que os sinais catódico e anódico não se alteram nos ciclos repetidos, o que parece indicar um processo onde a quantidade total do produto (antrahidroquinona) da redução de antraquinona inicialmente adsorvida também se mantém adsorvida na superfície do eléctrodo e pode ser reversivelmente reoxidada.

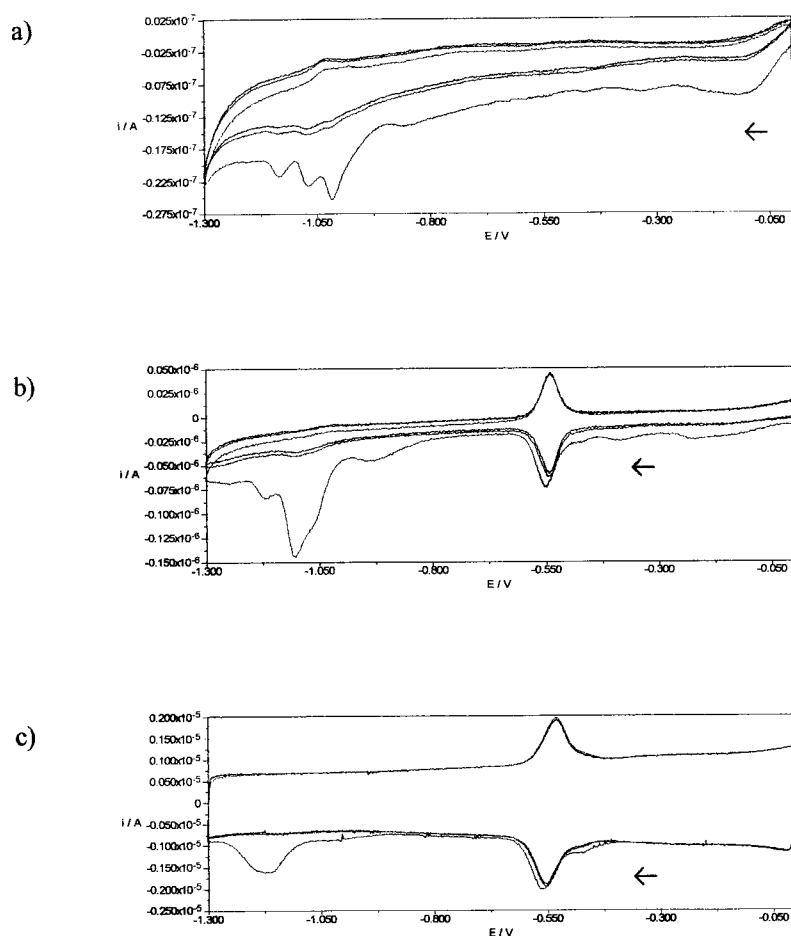


FIG. 3.5 - Voltamogramas cíclicos obtidos usando uma solução de Azul de Procion MX-R  $8 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M, pH=5) para velocidades de varrimento de potencial de: a) 100mV/s; b) 1V/s; c) 10 V/s. Sequência de ciclos: (—) 1.º; (---) 2.º; (—) 3.º; ( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 30s;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV).

Um aspecto importante a salientar da observação dos voltamogramas cíclicos obtidos tem a ver com o facto de aparentemente existir uma certa contribuição da intensidade de corrente capacitiva na intensidade de corrente medida, quando se usa uma velocidade de varrimento de 10V/s. De facto, nessa situação, observa-se um certo afastamento das linhas de base obtidas nas partes do ciclo catódica e anódica e os picos voltamétricos obtidos são mais largos. Como foi referido na secção 3.3.1, no varrimento do potencial na voltametria cíclica realizado em escada, a amostragem da intensidade de corrente é efectuada no último quarto de fracção de cada degrau. Ora, quanto mais elevada for a velocidade de varrimento, menor será a duração de cada degrau de potencial. No caso da velocidade de varrimento ser de 10V/s ou de 1V/s, sendo o degrau de potencial de 2mV, resulta uma duração de cada degrau de 0,2ms e 2 ms, respectivamente. Enquanto no primeiro caso a contribuição da intensidade de corrente



capacitiva parece ser apreciável, no caso de 1V/s essa contribuição parece ser desprezável. No entanto, os ensaios de voltametria cíclica usando velocidades elevadas podem ser importantes, nomeadamente para o estudo do mecanismo redox de um dado sistema químico associado a um processo de eléctrodo rápido.

### 3.4.2.2 - Cronoamperometria

A possibilidade de recolher informação cinética usando a cronoamperometria foi explorada por Forster para discriminar as respostas de dois compostos antraquinónicos, usando microeléctrodos de mercúrio [133].

Os ensaios cronoamperométricos realizados usando soluções de Azul de Procion MX-R tiveram como objectivo o conhecimento da evolução temporal do decaimento da intensidade de corrente após a aplicação de um certo impulso de potencial. Utilizando soluções tampão de acetato (electrólito suporte) sem e com o corante Azul de Procion MX-R, foram registadas diversas curvas cronoamperométricas, tendo como base os seguintes parâmetros experimentais:

- potencial de acumulação: 0V
- tempo de acumulação: 60 s
- periodicidade na amostragem da intensidade de corrente: 0,1ms.

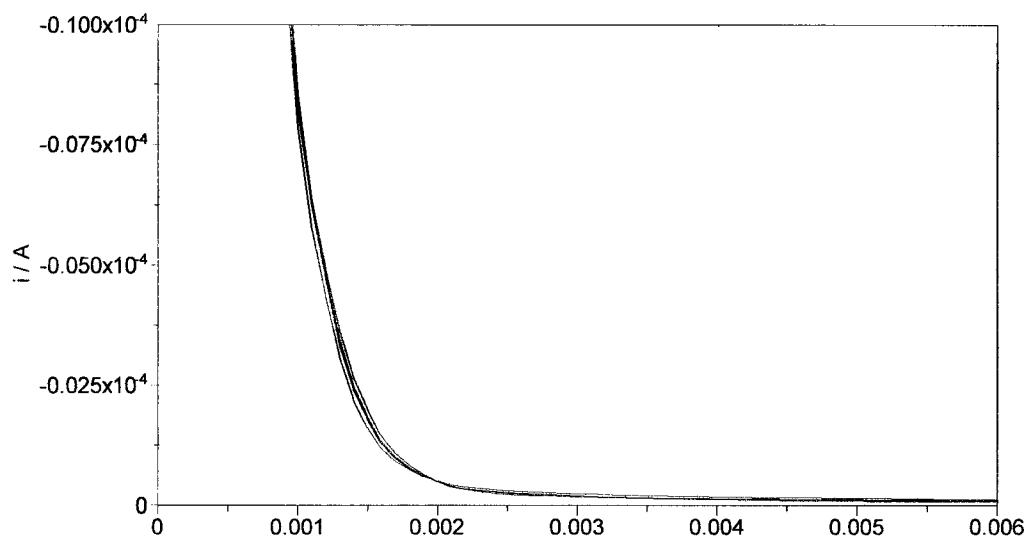


FIG. 3.6 - Cronoamperogramas obtidos utilizando a solução tampão de acetato (0,1M e pH=5), sendo o impulso de potencial desde 0V até: (---) -500mV; (---) -540mV; (—) -600mV; (—) -700mV.

A Fig. 3.6 apresenta alguns cronoamperogramas obtidos para diferentes impulsos de potencial, utilizando uma solução tampão de acetato 0,1M. Como era de esperar, os cronoamperogramas obtidos foram similares.

Na Fig. 3.7 apresentam-se os cronoamperogramas obtidos para diferentes impulsos de potencial, utilizando duas soluções de Azul de Procion MX-R com diferentes concentrações. Neste caso, os cronoamperogramas obtidos foram diferentes para os diversos valores de impulsos de potencial aplicados. Assim, quando o impulso de potencial aplicado foi desde 0V até -600mV (valor ligeiramente superior ao potencial de redução da antraquinona), obteve-se uma intensidade de corrente maior, a partir de um instante de tempo maior do que 2,5ms, do que nos ensaios efectuados com os outros impulsos mencionados. Para uma solução de Azul de Procion MX-R  $5 \times 10^{-6}$ M em tampão acetato, a concentração da espécie na proximidade do eléctrodo é elevada e, por isso, a espécie encontra-se disponível para reagir mesmo quando o impulso se desloca até -700mV, como mostra a intensidade de corrente medida para  $t < 2$ ms. No entanto, quando o impulso de potencial foi desde 0 a -700mV, a intensidade de corrente medida num instante de tempo superior a 2,5ms revelou-se inferior à verificada quando o impulso foi até -600mV e idêntica à verificada quando o impulso foi até -500 ou -540mV.

Os resultados obtidos permitem concluir que existe um rápido decaimento da intensidade de corrente capacitiva no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa, após a aplicação do impulso de potencial (neste caso, inferior a 2ms). Este facto mostra que a intensidade de corrente capacitiva só se torna perturbadora para a determinação voltamétrica quando a amostragem da intensidade de corrente no impulso é realizada na fase inicial do impulso. Para além disso, o decaimento rápido da intensidade de corrente para um valor nulo observado na curva cronoamperométrica permite explicar por que razão o sinal voltamétrico resultante de um processo redox envolvendo uma espécie adsorvida pode, quando o início do impulso e o início da amostragem da intensidade de corrente estão muito afastados, não ser detectado usando uma técnica de impulsos.

A Fig. 3.8 mostra os decaimentos da intensidade de corrente obtidos usando soluções com diferentes concentrações de Azul de Procion MX-R, sendo o impulso realizado desde 0 até -600mV. Nesta figura, observa-se que a intensidade de corrente medida após 1ms aumenta com o aumento da concentração do corante no seio da solução, tal como se caracteriza um método quantitativo.

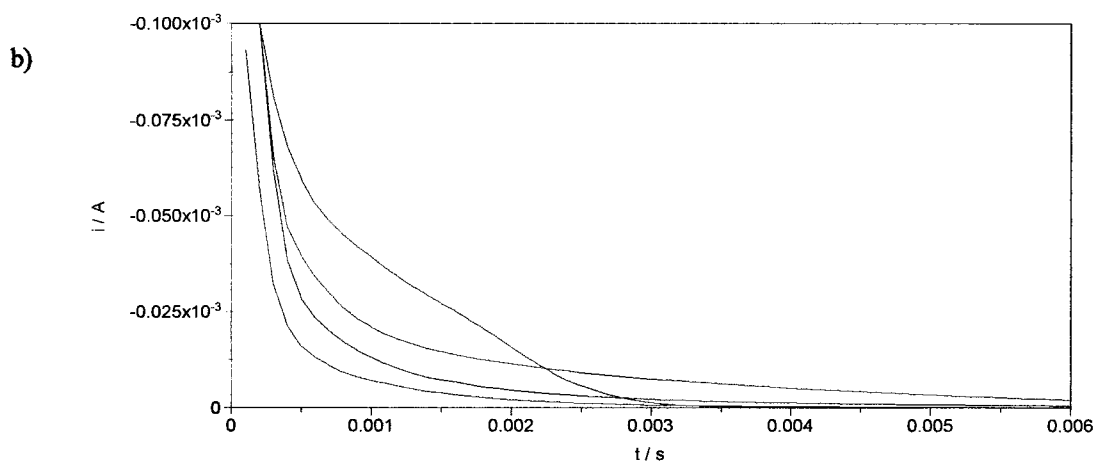
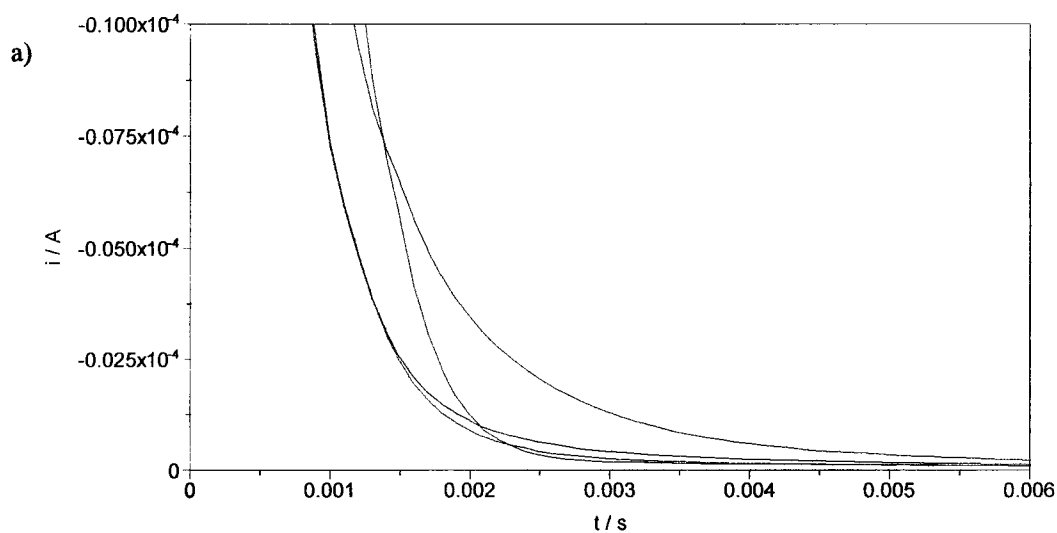


FIG. 3.7 - Cronoamperogramas obtidos utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R de concentração: a)  $1 \times 10^{-6} \text{M}$ ; b)  $5 \times 10^{-6} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M e pH=5), sendo o impulso de potencial desde 0V até: (—) -500mV; (—) -540mV; (—) -600mV; (—) -700mV.

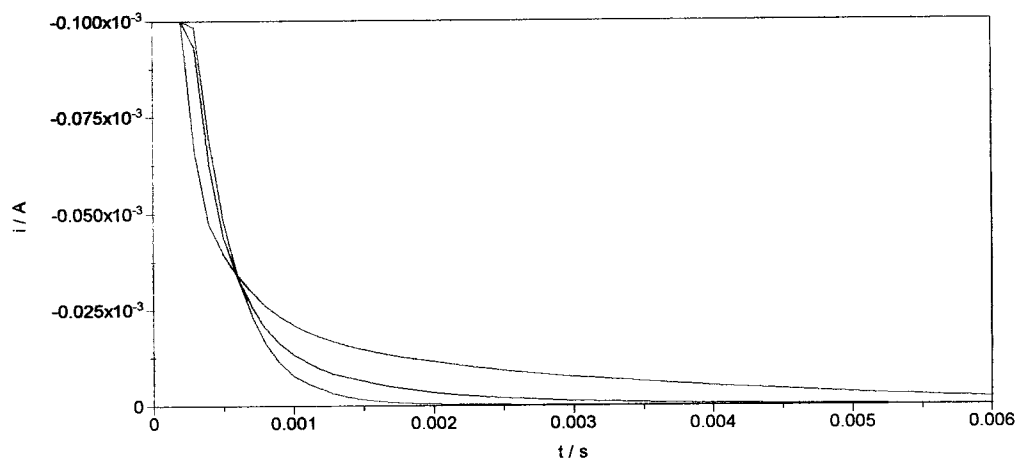


FIG. 3.8 - Cronoamperogramas obtidos utilizando uma solução tampão de acetato (0,1M e pH=5), cuja concentração de Azul de Procion MX-R é: (---) 0; (—)  $1 \times 10^{-6}$  M; (---)  $5 \times 10^{-6}$  M; Impulso de potencial desde 0V até -600mV.

### 3.4.2.3 - Voltametria de impulso normal

Um dos procedimentos para detectar a existência de adsorção de uma dada espécie redutível, no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa, baseia-se no uso da voltametria de impulso normal. No caso de ocorrer adsorção, o voltamograma obtido com essa técnica não apresenta a sua forma clássica sigmoideal (a redução da espécie é traduzida numa variação brusca da intensidade de corrente ao potencial para o qual se dá esse processo), mas apresenta um pico, tipo máximo, sobreposto nessa curva.

Na Fig. 3.9 pode observar-se o aparecimento desse pico de adsorção para a determinação do Azul de Procion MX-R em tampão acetato (0,1M, pH=5), mostrando que se trata de uma espécie que adsorve no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa. Isto é válido quando a duração do impulso é suficientemente curta, ou seja, 10ms ou 5ms. No entanto, quando a duração do impulso de potencial é de 50ms não se consegue obter praticamente qualquer sinal no voltamograma.

O desaparecimento do pico de adsorção foi previsto e caracterizado teoricamente pelo grupo de Lovric, como foi referido na introdução teórica. Como a duração do impulso está relacionada com o instante de tempo em que se começa a medir a intensidade de corrente (sendo esta medida durante um certo período), pode o sinal de adsorção ter diminuído até zero

para tempos de duração de impulso maiores, como também se verificou por cronoamperometria. Este resultado permite concluir que a reacção electroquímica do corante antraquinónico adsorvido deve ser rápida, tal como indiciavam os resultados obtidos por voltametria cíclica.

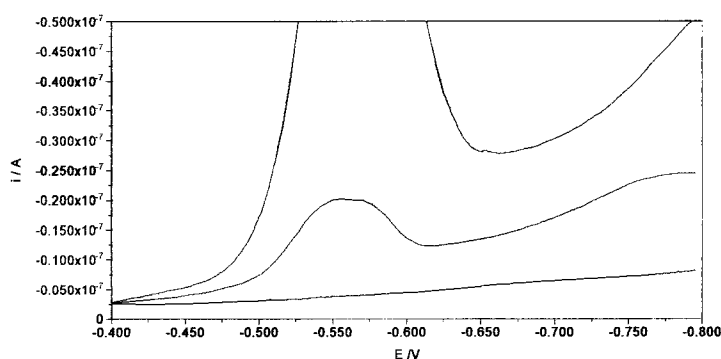


FIG. 3.9 - Voltamogramas obtidos utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R  $4 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M e pH=5), por voltametria de impulso normal cuja duração do impulso é: (—) 5ms; (—) 10ms; (—) 50ms. ( $E_{\text{inicial}}$ , -0,4V;  $E_{\text{base}}$ , -0,4V;  $E_{\text{ac.}}$ , -0,4V;  $t_{\text{ac.}}$ , 60s;  $E_{\text{degrau}}$ , 5mV; intervalo entre impulsos, 1s).

#### 3.4.2.4 - Voltametria de impulso diferencial

Nestes ensaios, utilizou-se a voltametria de impulso diferencial para confirmar e avaliar o fenómeno de adsorção do Azul de Procion MX-R no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa.

A Fig. 3.10 ilustra o efeito do tempo de duração do impulso na intensidade de corrente registada para os dois grupos redutíveis presentes na estrutura do corante antraquinónico reactivo. Como foi referido na secção experimental, a instrumentação utilizada neste trabalho apenas possibilita a alteração do tempo de duração do impulso de potencial que está relacionado com o início e o período de tempo de amostragem da intensidade de corrente. No caso de a duração do impulso ser de 2ms, a amostragem da intensidade de corrente inicia-se após 1ms e realiza-se durante o restante 1ms que dura o impulso. No caso de a duração do impulso ser de 4ms, a amostragem da intensidade de corrente inicia-se após 2ms e realiza-se durante os restantes 2ms que dura o impulso. Com estes dois exemplos, pode concluir-se que, ao diminuir a duração do impulso, está-se simultaneamente a diminuir o período de tempo em que é realizada a amostragem da intensidade de corrente e a iniciar-se mais cedo essa

amostragem, sendo maior a intensidade de corrente obtida num processo de eléctrodo que ocorre após adsorção da espécie química estudada.

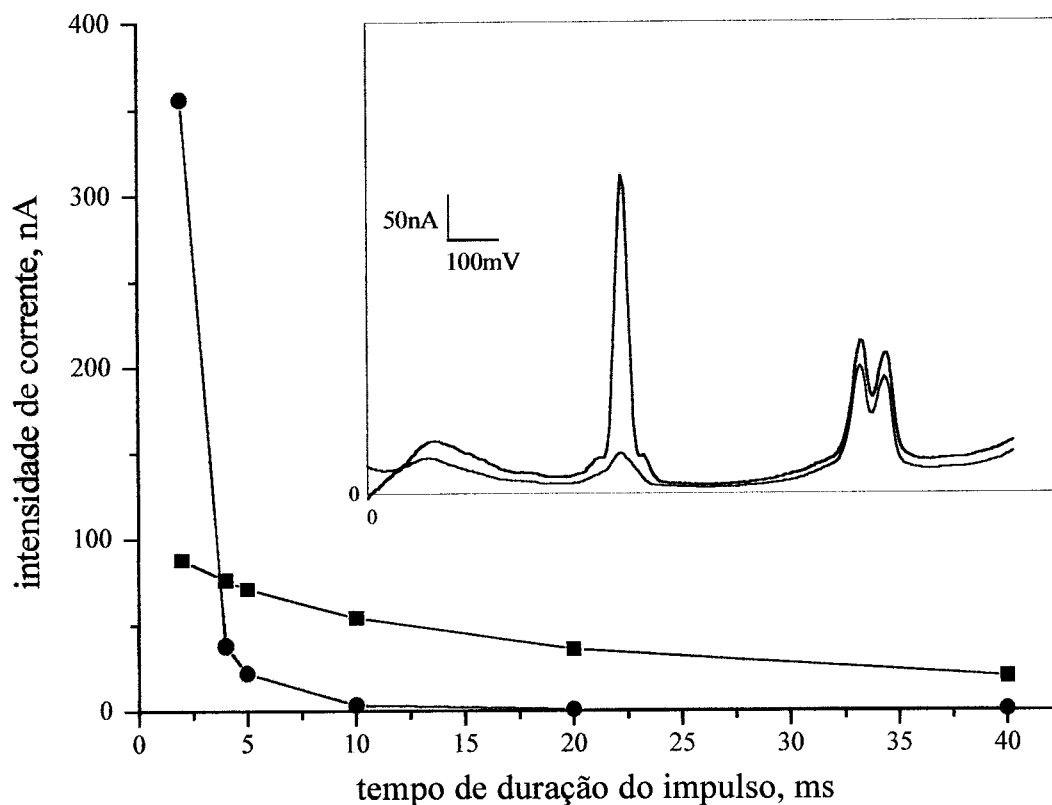


FIG. 3.10 - Representação gráfica ilustrando o efeito do tempo de duração do impulso na intensidade de corrente medida na redução da antraquinona (●) e da diclorotriazina (■), para uma solução de Azul de Procion MX-R  $5 \times 10^{-7} M$ , em tampão acetato (0,1M, pH=5).

Quadro: Voltamogramas obtidos por impulso diferencial para dois valores de tempo de duração do impulso: (—) 4ms; (---) 2ms. ( $E_{inicial}$ , 0V;  $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 50mV;  $E_{degra.}$ , 5mV; intervalo entre impulsos, 0,5s).

Mais uma vez se comprova experimentalmente a teoria avançada pelo grupo de Lovric para a redução do grupo antraquinona. De facto, quando se diminui o tempo de duração da amostragem da intensidade de corrente de 2ms para 1ms (o que implica também a variação do início dessa amostragem de 2ms para 1ms), verifica-se um aumento da intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona de cerca de 6 vezes.

### 3.4.2.5 - Voltametria de onda quadrada

Na secção 3.4.2.1, foram apresentados alguns resultados preliminares relacionados com a importância do pH e do potencial e do tempo de acumulação na resposta voltamétrica obtida para uma solução de Azul de Procion MX-R, usando a técnica voltamétrica de onda quadrada. Esta técnica permitiu (de uma forma idêntica à voltametria de impulso diferencial) confirmar a existência de adsorção deste corante antraquinónico reactivo, na superfície do eléctrodo. No entanto, como se pode observar na Fig. 3.11, a frequência - um parâmetro característico da voltametria de onda quadrada que está associado à velocidade de repetição de uma série de impulsos catódico e anódico - tem um papel importante, por exemplo, na resposta voltamétrica obtida variando o tempo de acumulação no procedimento experimental.

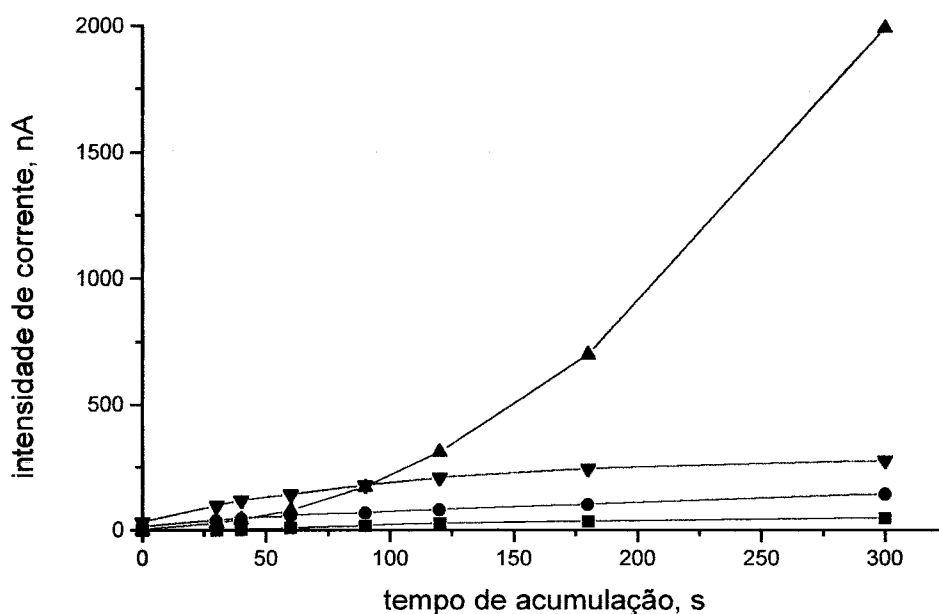


FIG. 3.11 - Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução do grupo antraquinona obtida para a frequência de: (—) 100Hz, (—) 300Hz; e do grupo diclorotriazina, para frequência de: (—) 100Hz; (—) 300Hz, em função do tempo de acumulação, para a análise voltamétrica de uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,1M e pH=5). ( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV).

Noutros ensaios experimentais, estudou-se o efeito da frequência de onda quadrada na altura dos dois picos voltamétricos de redução da antraquinona e da diclorotriazina para uma solução de Azul de Procion MX-R  $5 \times 10^{-7} \text{M}$  em meio tampão acetato 0,1M, pH=5. Os

resultados experimentais obtidos podem ser observados na Fig. 3.12. Assim, para frequências inferiores a cerca de 200Hz, a intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona não é significativa; entre 400 e 1000Hz, a intensidade de corrente desse pico aumenta drasticamente; e, para uma frequência igual ou maior do que 1100Hz, existe uma estabilização no valor da intensidade de corrente.

Relativamente ao pico de redução do grupo clorotriazina, o aumento da intensidade de corrente com a frequência é pouco significativo, verificando-se que, para valores de frequência superiores a 1200Hz, o sinal voltamétrico confunde-se com o ruído existente no voltamograma.

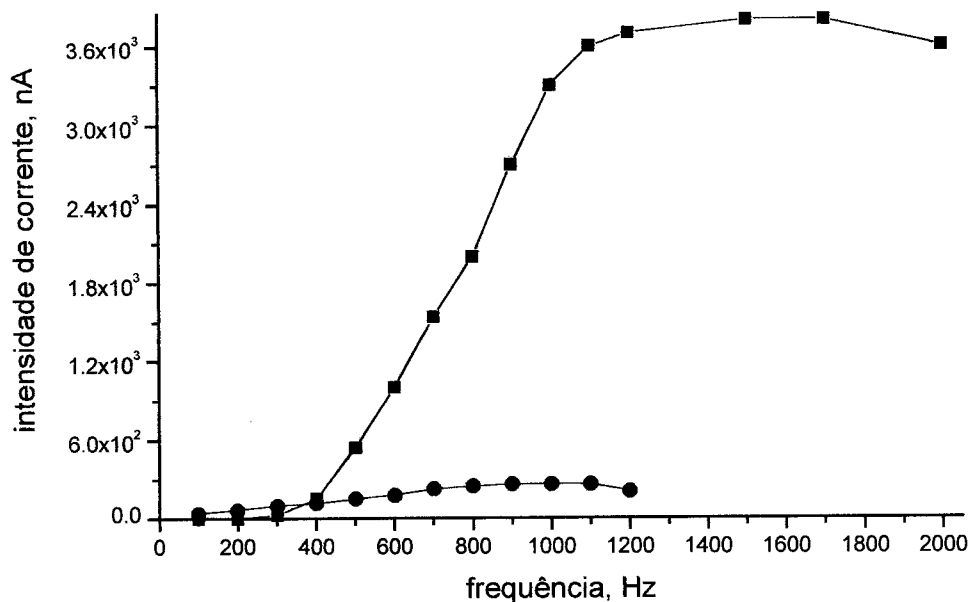


FIG. 3.12 - Representação gráfica da intensidade de corrente resultante da redução do: (■) grupo antraquinona e do (●) grupo diclorotriazina, obtidas usando uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} M$ , em tampão acetato (0,1M e pH=5), em função da frequência de onda quadrada. ( $E_{ac}$ , 0V;  $t_{ac}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV).

Na Fig. 3.13 apresentam-se os voltamogramas obtidos para três valores de frequência de onda quadrada – 200, 500 e 1000 Hz - e as respectivas componentes da intensidade de corrente medida nos impulsos catódicos e anódicos.



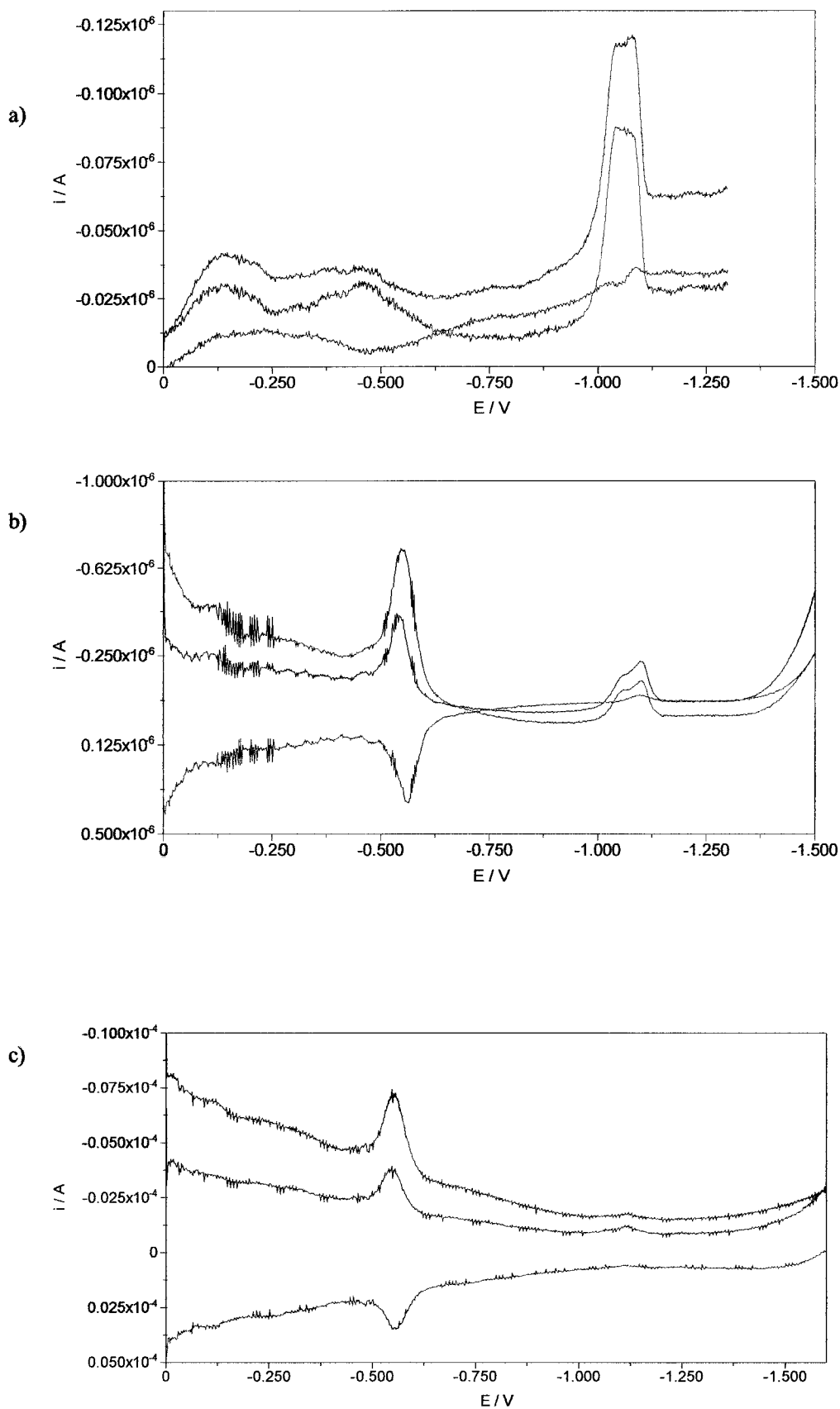


FIG. 3.13 - Voltamogramas obtidos por onda quadrada utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R,  $1 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M e pH=5); intensidade de corrente: (—) total; (---) catódica; (····) anódica. (frequência: a) 200Hz; b) 500Hz; c) 1000Hz;  $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac}}$ , 0V;  $t_{\text{ac}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV).

Comparando as linhas de base que representam as componentes da intensidade de corrente medida no impulso catódico e no impulso anódico (nomeadamente, na parte inicial do voltamograma), verifica-se que estas estão mais afastadas para o ensaio realizado usando a frequência maior (1000 Hz). Isto corresponde a uma intensidade de corrente total da linha de base maior, para essa mesma frequência. Observando o conjunto de resultados que possibilitou a elaboração da Fig. 3.12, comprova-se que a própria intensidade de corrente total da linha de base aumenta com a frequência. Por essa razão, embora a intensidade de corrente do pico de redução do grupo antraquinona aumente até valores elevados de frequência parece mais razoável realizar a determinação analítica destes corantes reactivos a frequências mais baixas do que 1000 Hz.

Na Fig. 3.14 pode observar-se a evolução da intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona em função da frequência e da concentração da solução de Azul de Procion MX-R, em tampão acetato (0,1M e pH=5). Verifica-se que a forma das curvas de intensidade de corrente em função da frequência é muito similar para as diferentes concentrações do corante, sendo que a intensidade de corrente estabiliza a partir de uma certa frequência de onda quadrada (cerca de 1000Hz).

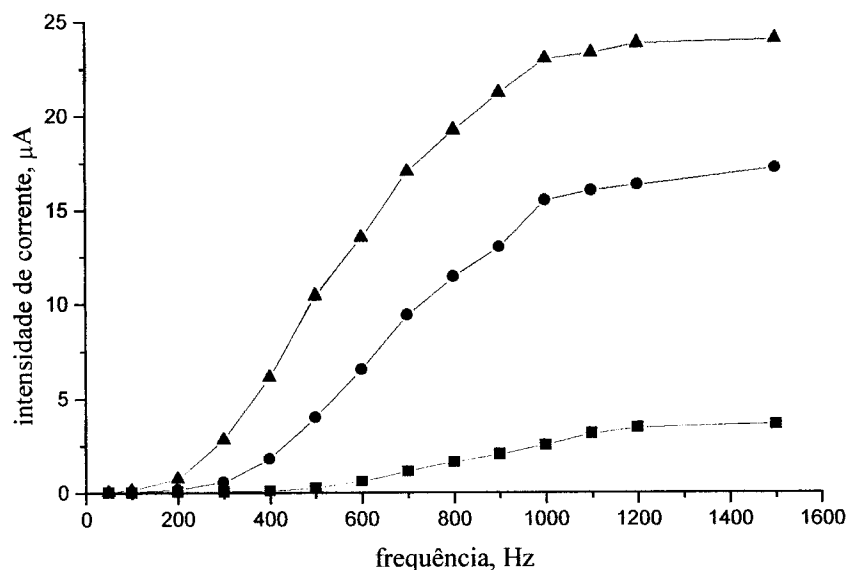


FIG. 3.14 - Representação gráfica da intensidade de corrente resultante da redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, usando soluções de Azul de Procion MX-R de concentração: (—)  $1 \times 10^{-7} \text{M}$ ; (—)  $5 \times 10^{-7} \text{M}$ ; (—)  $9 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M, pH=5). ( $E_{ac}$ , 0V;  $t_{ac}$ , 30s sem agitação;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV).

A Fig. 3.15 ilustra o efeito da frequência da onda quadrada no pico de redução do grupo antraquinona de três corantes antraquinônicos reactivos: Azul de Procion MX-R, Azul de Cibacron 3GA e Azul Reactivo 19.

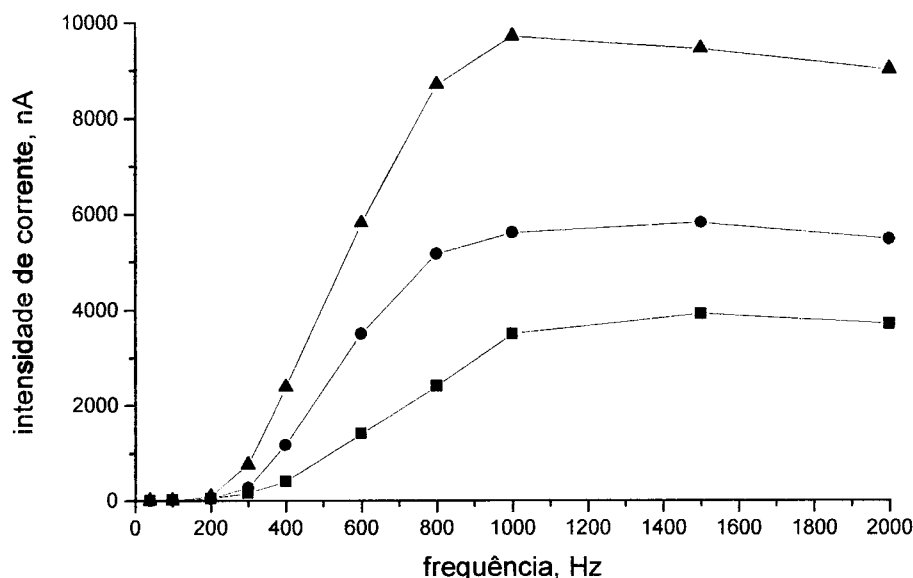


FIG. 3.15 - Representação gráfica da intensidade de corrente resultante da redução do grupo antraquinona e obtida, usando soluções  $1 \times 10^{-7} M$  de: (-■-) Azul de Procion MX-R; (-●-) Azul de Cibacron 3GA; (-▲-) Azul Reactivo 19, em tampão acetato (0,1M e pH=5), em função da frequência de onda quadrada. ( $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV).

Estudos teóricos conduzidos pelos grupos de Lovric e de Osteryoung demonstraram, como se referiu anteriormente, que a intensidade de corrente do pico de redução, num processo com adsorção, pode aumentar radicalmente com a frequência da onda quadrada e alcançar um valor máximo designado por “máximo quasi-reversível”. Observando a Fig. 3.15, verifica-se que o valor da intensidade de corrente estabiliza em qualquer dos casos para um valor de frequência de cerca de 1000Hz. De facto, a forma das curvas intensidade de corrente resultante da redução da antraquinona versus frequência é similar para os três corantes estudados, o que parece indicar velocidades idênticas nos processos electroquímicos correspondentes, no eléctrodo de mercúrio. Além disso, verifica-se que os valores de intensidade de corrente registados aumentam na seguinte sequência de determinação: Azul de Procion MX-R, Azul de Cibacron 3GA e Azul Reactivo 19. Os grupos ligados à estrutura

antraquinónica podem ter um efeito estereoquímico, influenciando a adsorção e/ou a velocidade de transferência electrónica no eléctrodo de mercúrio.

### 3.4.3 - Influência do electrólito de suporte

Nestes ensaios, estudou-se a importância da concentração do electrólito de suporte na resposta voltamétrica. Relativamente a este aspecto, Brown e Anson [134] mostraram que, se uma resistência externa for incluída num sistema voltamétrico, a diminuição do sinal voltamétrico obtido após adsorção com o aumento do período de amostragem da intensidade de corrente não é tão abrupta, conduzindo a uma maior sensibilidade na detecção de pequenas quantidades de espécies adsorvidas. Wang e Farias [135] exploraram esta situação pela primeira vez na voltametria de impulso diferencial e obtiveram sinais voltamétricos maiores para valores de concentração de electrólito suporte mais baixos, usando um equipamento electroquímico que não permitia a alteração do tempo de duração do impulso ou seja, com o período de amostragem da intensidade de corrente fixo.

Assim, procedeu-se ao estudo da evolução dos picos voltamétricos, obtidos na análise por voltametria com adsorção de várias soluções de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato de pH igual a 5 e concentração variável, com a frequência da onda quadrada. A representação gráfica da intensidade de corrente do pico voltamétrico correspondente à redução do grupo antraquinónico em função da frequência da onda quadrada, para diferentes concentrações totais de acetato pode ser vista na Fig. 3.16. Verifica-se que os máximos de intensidade de corrente do pico de redução do grupo antraquinónico do Azul de Procion MX-R foram deslocados para frequências mais baixas, à medida que a concentração do electrólito diminui. Por exemplo, usando uma frequência de 100Hz, obtém-se um sinal voltamétrico mais elevado se usarmos uma concentração de electrólito suporte mais baixa ( $4 \times 10^{-3} \text{M}$ ). No entanto, como se pode ver nos voltamogramas apresentados na Fig. 3.17, há um aumento da linha de base com a diminuição da concentração do electrólito suporte e da força iónica. Este aumento resulta, fundamentalmente, do decaimento da intensidade de corrente capacitiva tornar-se mais lento ao longo do tempo (pois ao diminuir a força iónica cresce a resistência da solução). Assim, este parâmetro experimental deve ser estudado com algum cuidado pois a diminuição da concentração do electrólito suporte, além de proporcionar um efeito positivo na

sensibilidade do método, torna a intensidade de corrente capacitiva mais importante, sendo os picos voltamétricos mais largos e menos definidos, como pode ver-se na Fig. 3.17.

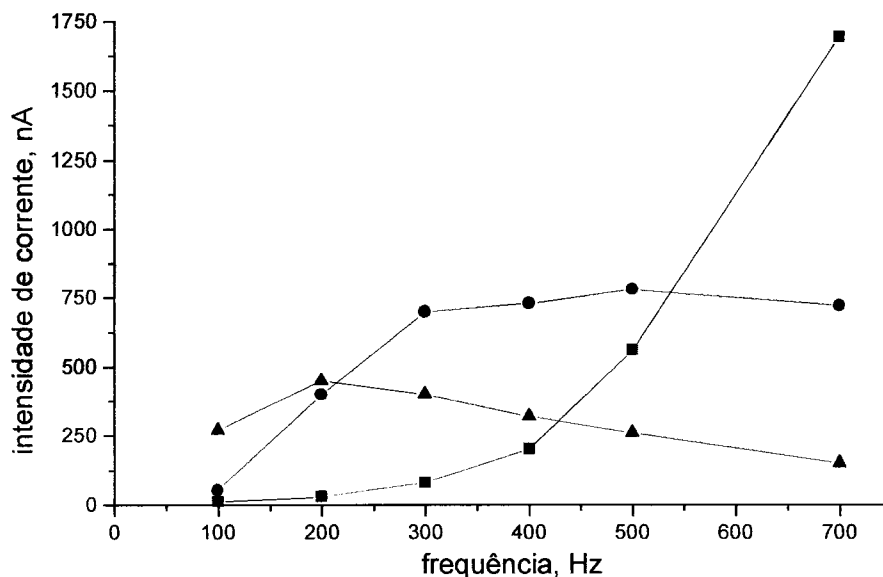


FIG. 3.16 - Representação gráfica da intensidade de corrente resultante da redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} M$  em tampão acetato (pH=5) de concentração: (—)  $5 \times 10^{-2} M$ ; (—)  $1 \times 10^{-2} M$ ; (—)  $4 \times 10^{-3} M$ ;

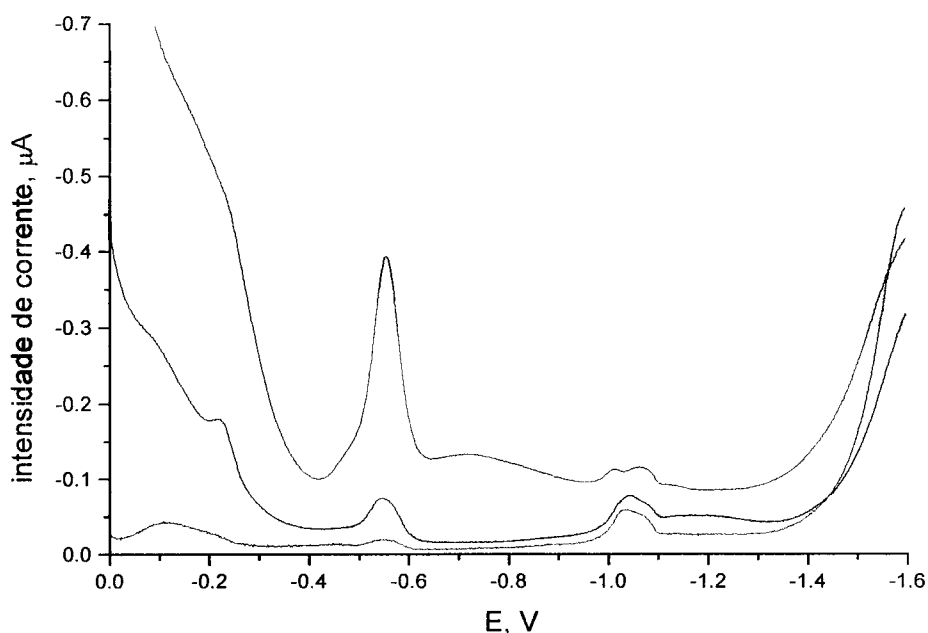


FIG. 3.17 - Voltamogramas obtidos por voltametria de onda quadrada, utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} M$  em tampão acetato (pH=5) de concentração: (—)  $5 \times 10^{-2} M$ ; (—)  $1 \times 10^{-2} M$ ; (—)  $4 \times 10^{-3} M$ ; (frequência, 100Hz;  $E_{ac}$ , 0V;  $t_{ac}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV).

Como se pode observar na Fig. 3.18, a forma da curva intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona versus frequência é similar, independentemente da concentração da solução de Azul de Procion MX-R. Verifica-se ainda um crescimento praticamente linear dessa intensidade de corrente com a concentração desse corante para as diferentes frequências.

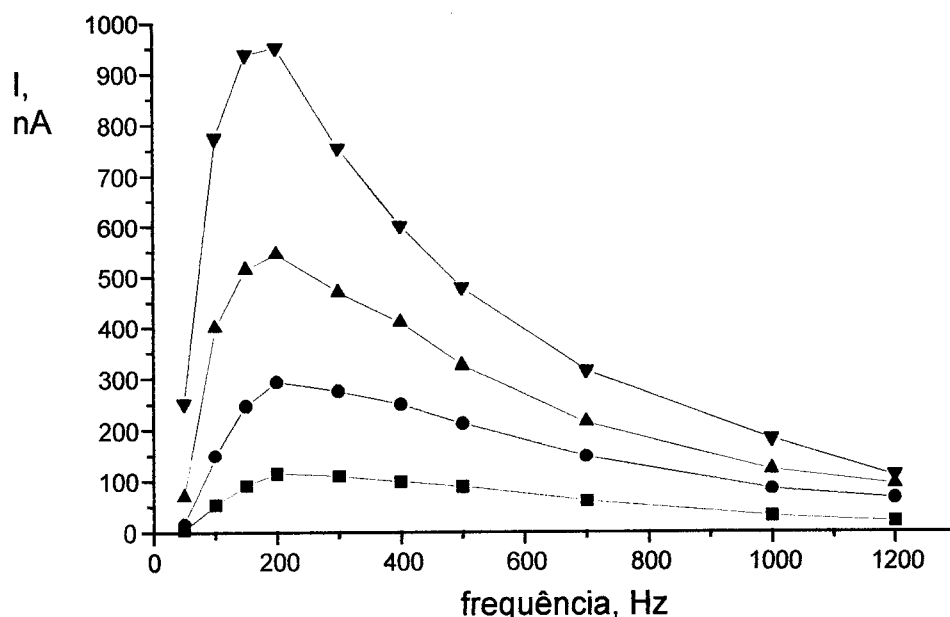


FIG. 3.18 - Representação gráfica da intensidade de corrente resultante da redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R de concentração: (—)  $3 \times 10^{-8} M$ ; (—)  $7 \times 10^{-8} M$ ; (—)  $1,5 \times 10^{-7} M$ ; (—)  $3 \times 10^{-7} M$ , em tampão acetato ( $4 \times 10^{-3} M$ , pH=5). ( $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV).

Os ensaios cronoamperométricos mostraram diferentes decaimentos da intensidade de corrente capacitiva utilizando soluções-tampão de concentração diferente (Fig.s 3.19 e 3.20). Os cronoamperogramas apresentados na Fig. 3.20, obtidos para uma solução de Azul de Procion MX-R em tampão acetato (pH=5) e concentração entre 0,1M e  $1 \times 10^{-3} M$ , permitiram concluir que a concentração total de espécies constituintes do tampão influencia, não só o decaimento da intensidade de corrente capacitiva, mas também a intensidade de corrente de adsorção que é possível medir num dado intervalo de tempo, sem interferência da intensidade de corrente capacitiva. Este facto permite, em termos práticos, aumentar a sensibilidade de uma determinação voltamétrica com adsorção, através da diminuição da concentração da solução tampão e electrólito suporte, quando a velocidade da determinação é reduzida.

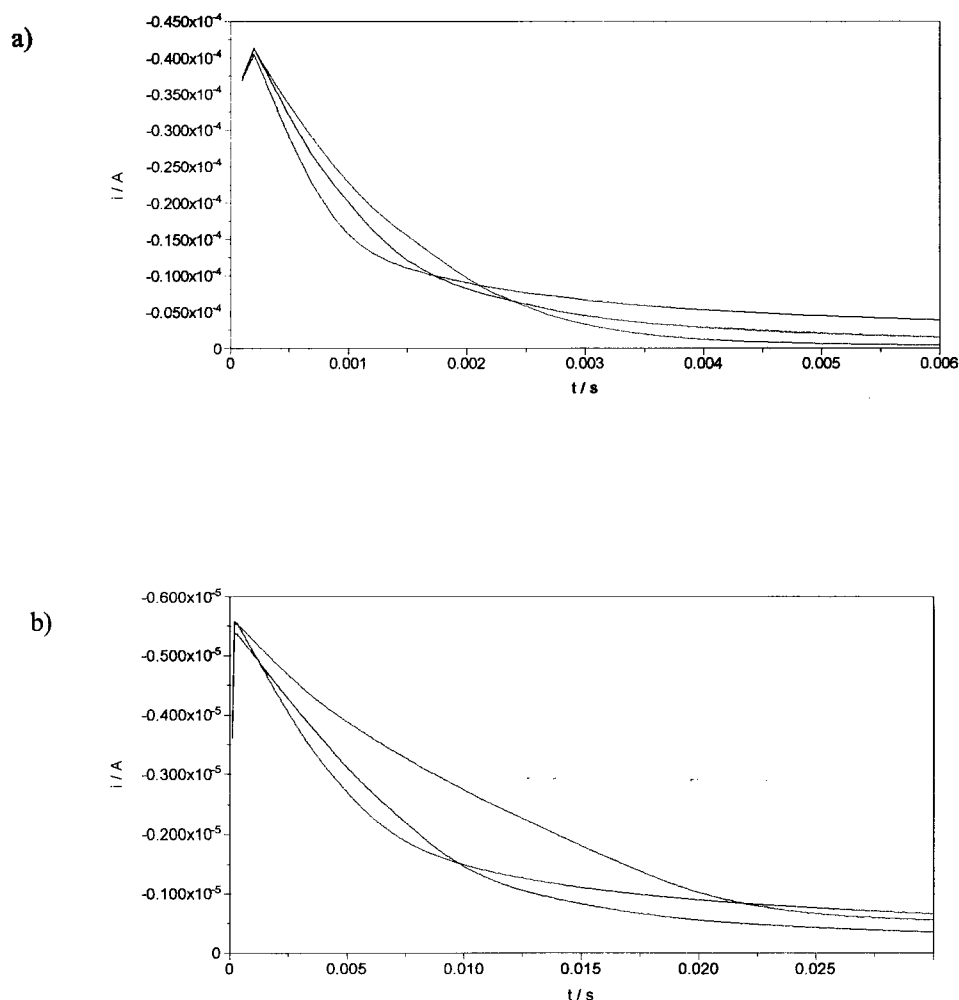


FIG. 3.19 - Cronoamperogramas obtidos utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R de concentração: (—) 0; (---)  $1 \times 10^{-6}$ M; (· · ·)  $5 \times 10^{-6}$ M, em tampão de acetato: a) 0,01M e pH=5; b)  $1 \times 10^{-3}$ M e pH=5; Impulso de potencial desde 0V até -600mV.

De forma a distinguir a influência da força iónica e do poder tampão na resposta voltamétrica obtida foram efectuados ensaios por voltametria de onda quadrada, usando soluções de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7}$ M em tampão acetato de concentração  $1 \times 10^{-3}$ M com o mesmo valor de pH (=5), mas com força iónica variável (para isso, utilizou-se também  $\text{KNO}_3$  estabelecendo a sua concentração em solução no valor pretendido). Os resultados obtidos nestas condições foram comparados com os obtidos em solução tampão acetato de concentração 0,1M e permitiram verificar que a força iónica é o factor determinante na velocidade do processo de transferência electrónica da espécie adsorvida no eléctrodo. Isto porque, fixando a força iónica com  $\text{KNO}_3$  no valor de 0,1M e diminuindo a concentração total

do tampão para  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ , os resultados foram similares aos que se obteve quando se utilizou tampão acetato numa concentração de 0,1M (Fig. 3.21).

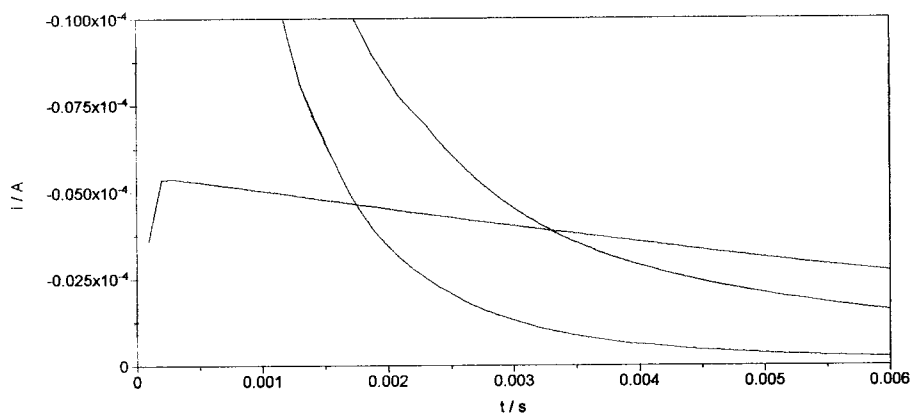


FIG. 3.20 - Cronoamperogramas obtidos utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-6} \text{M}$  em tampão acetato (pH=5) e concentração: (---) 0,1M; (—)  $1 \times 10^{-2} \text{M}$ ; (---)  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ; Impulso de potencial desde 0V até -600mV.

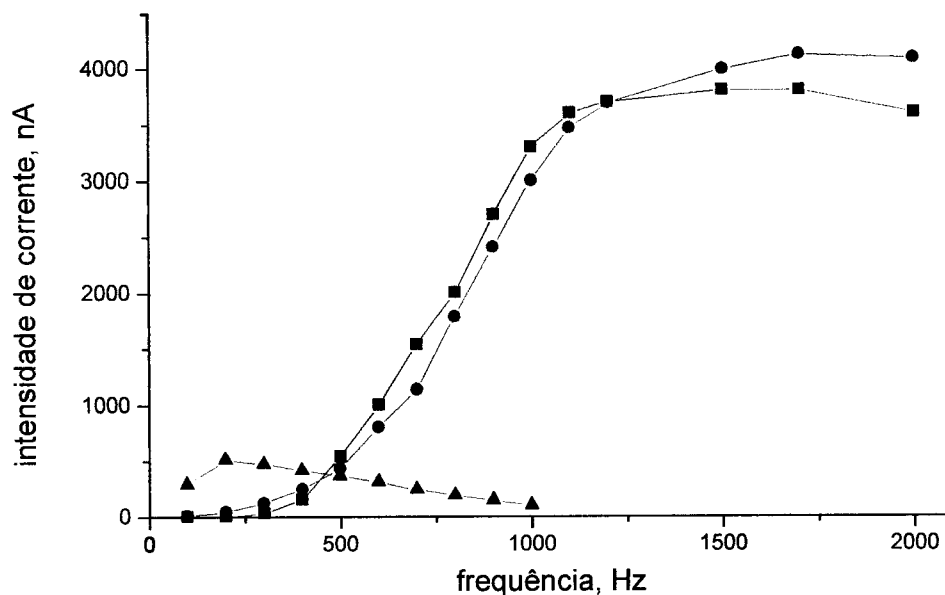


FIG. 3.21 - Representação gráfica da intensidade de corrente resultante da redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em: (—) tampão acetato (0,1M e pH=5); (---) tampão acetato ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$  e pH=5) e  $\text{KNO}_3$  0,1M; (---) tampão acetato ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ , pH=5). ( $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degra.}$ , 2mV).



### 3.4.4 - Efeito da adição do tensoactivo Triton X-100

Há duas propriedades dos tensoactivos que são observadas e utilizadas em electroquímica: a adsorção na interface e a agregação em estruturas supramoleculares [136]. Como se referiu na introdução teórica (cap. 1 e 2), a adsorção de compostos com actividade superficial nos eléctrodos de mercúrio gotejante foi utilizada para suprimir certas perturbações (máximos) da intensidade de corrente. Mais tarde, verificou-se que, em várias determinações de espécies químicas por voltametria com adsorção, a presença de tensoactivos na solução a analisar afectava a resposta voltamétrica. A competição pelos sítios de adsorção, na superfície de eléctrodo, entre o composto tensoactivo e a espécie química a determinar e a alteração do processo de transferência electrónica foram as explicações avançadas para o normal decréscimo do sinal voltamétrico [137, 138]. Recentemente, têm sido registados alguns casos de maior sensibilidade e selectividade no método de determinação voltamétrico de certas espécies químicas devido à presença de tensoactivos. Por exemplo, a adição de dodecilbenzenosulfonato de sódio causou um aumento do sinal de redução do complexo Pd-dimetilglióxima, usando um HMDE [139]; a determinação de catião Co(II) com 4-[2-(5-bromopiridil)azo]-1,3-diidroxi-naftaleno, na presença de Triton X-100 0,003%, é mais sensível [140]; a determinação de corantes sintéticos em drogas e cosméticos, na presença de cloreto de tetrafenilfosfónio (TPPC), permite uma maior selectividade [141].

No presente trabalho, foram efectuados ensaios de determinação voltamétrica do Azul de Procion MX-R com os tensoactivos cloreto de tetrafenilfosfónio (TPPC), dodecilsulfato de sódio e Triton X-100. Os resultados obtidos para os dois primeiros tensoactivos mostraram a esperada diminuição do sinal voltamétrico relacionado com a redução do grupo antraquinona, enquanto que, usando o Triton X-100, a resposta voltamétrica indicou uma maior sensibilidade.

Assim, procedeu-se à análise de soluções de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  e de Azul Reactivo 19 com igual concentração, em tampão acetato (0,1M e pH=5), sendo efectuadas adições de Triton X-100 a cada uma delas. Neste estudo por voltametria de onda quadrada realizado para diferentes frequências obteve-se uma série de voltamogramas. A Fig. 3.22 apresenta os voltamogramas obtidos na ausência e na presença de Triton X-100, 5mg/L numa solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M, pH=5), para a frequência de 400 Hz.

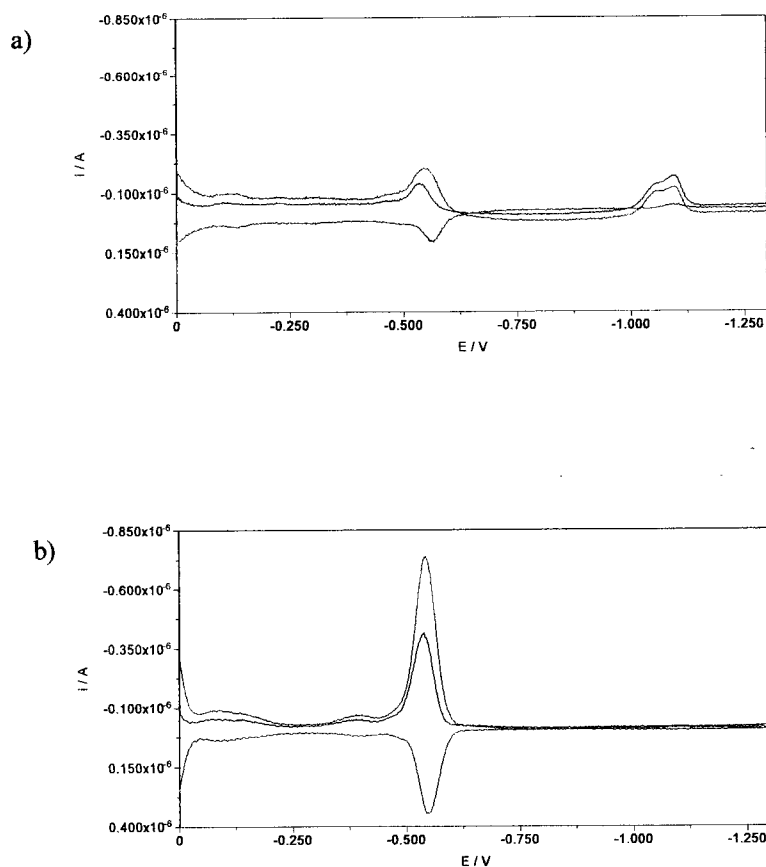


FIG. 3.22 - Voltamogramas obtidos por voltametria de onda quadrada, utilizando uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7}$  M em tampão acetato (0,1M, pH=5): a) sem; b) com Triton X-100 5mg/L. Intensidade de corrente: (—) total; (---) no impulso catódico; (---) no impulso anódico; (frequência, 400Hz;  $E_{ac}$ , 0V;  $t_{ac}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV).

Os resultados obtidos para várias frequências e para várias concentrações de Triton X-100 são apresentados na Fig. 3.23, para o Azul de Procion MX-R e na Fig. 3.24 para o Azul Reactivo 19. Como se pode observar, há um aumento de sensibilidade do pico de redução do grupo antraquinônico com o aumento da concentração do composto tensioactivo (até 5mg/L) na solução analisada para as frequências mais baixas, situação que se inverte para frequências superiores a 600Hz para o Azul de Procion MX-R e a 400Hz para o Azul Reactivo 19.

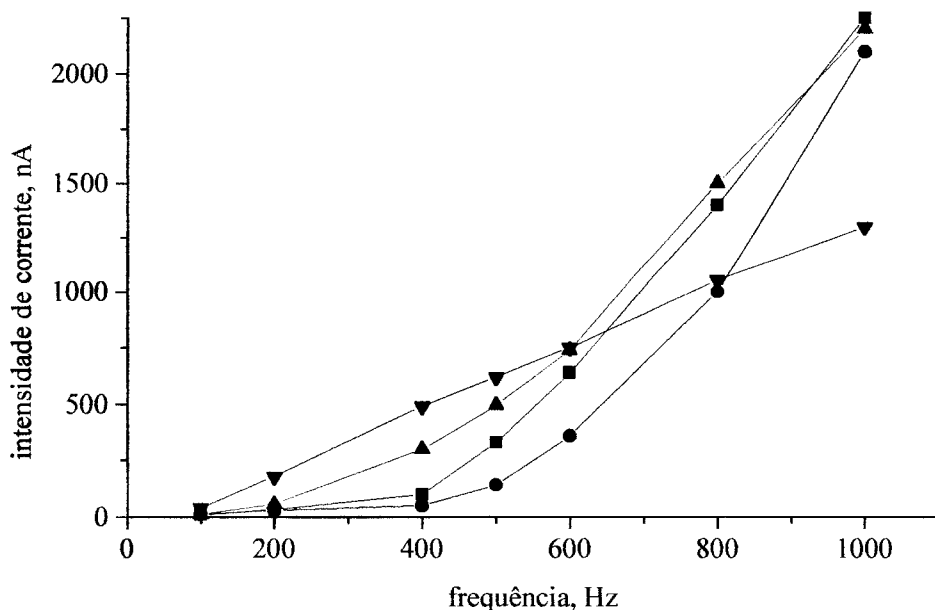


FIG. 3.23 - Representação gráfica da intensidade de corrente de redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, para uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7}$  M em tampão acetato (0,1M, pH=5) e Triton X-100 na concentração de: (■) 0; (●) 1; (▲) 2,5; (▼) 5mg/L. ( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac}}$ , 0V;  $t_{\text{ac}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV).

Relativamente ao(s) pico(s) de redução do grupo diclorotriazina, o uso de Triton X-100 provocou o seu desaparecimento, como se pode observar na Fig. 3.22b). Isto é, no voltamograma, não surgiu qualquer pico relacionado com a redução do grupo diclorotriazina, independentemente da frequência utilizada. Neste caso, o Triton X-100 interfere no processo de redução desse grupo, afectando a concretização do processo de transferência electrónica.

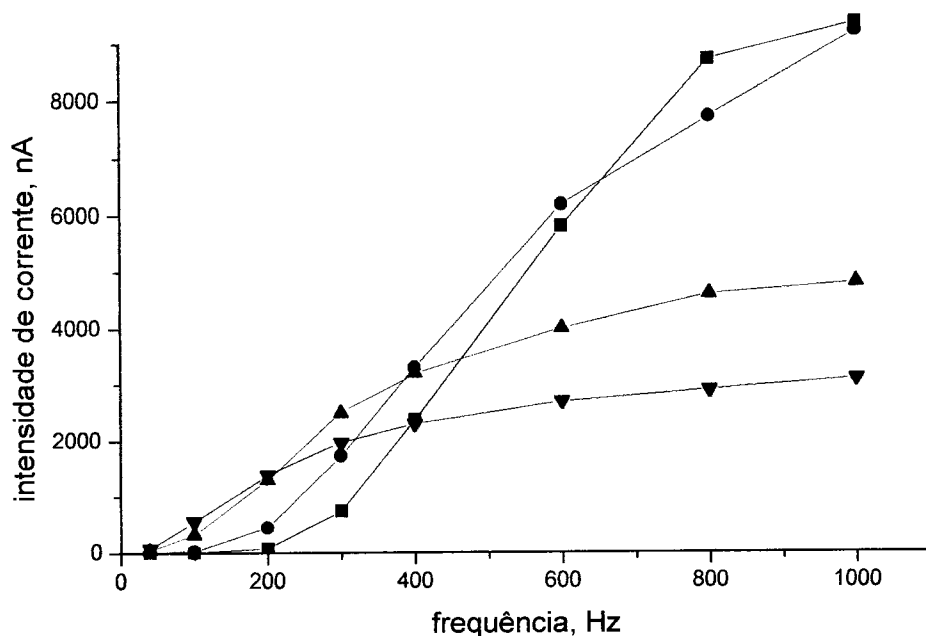


FIG. 3.24 - Representação gráfica da intensidade de corrente de redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, para uma solução de Azul Reactivo 19,  $1 \times 10^{-7} M$ , em tampão acetato (0,1M, pH=5) e Triton X-100 na concentração de: (-■-) 0; (-●-) 1; (-▲-) 2,5; (-▼-) 5mg/L. ( $E_{inicial}$ , 0V;  $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV).

É visível que as formas das curvas representando a intensidade de corrente em função da frequência são muito semelhantes, quer se use uma solução de Azul de Procion MX-R quer se use uma solução de Azul Reactivo 19 (Fig. 3.23 e 3.24). Pode, portanto, concluir-se que o efeito deste composto tensoactivo é similar na determinação de qualquer um destes corantes. A interpretação dos resultados apresentados nas figuras 3.24 e 3.25, de acordo com Lovric e Komorsky-Lovric [47,48,49], é a de que a velocidade do processo de eléctrodo do grupo antraquinona diminui na presença de uma certa quantidade de tensoactivo referido.

Foram realizados ensaios cronoamperométricos com o intuito de verificar a influência do tensoactivo Triton X-100 no decaimento da intensidade de corrente ao longo do tempo, após a aplicação de um impulso de potencial. Para isso, foram registados vários cronoamperogramas de soluções de Azul de Procion MX-R em tampão acetato 0,1M e pH igual a 5, com diferentes quantidades de Triton X-100. Os cronoamperogramas obtidos encontram-se na Fig. 3.25. Como aí se pode observar, verifica-se um decréscimo da intensidade de corrente bastante acentuado nos primeiros instantes de medição, quando em solução existe Triton X-100. Logo, quando a amostragem da intensidade de corrente é mais próxima do início do impulso, a adição de Triton X-100 diminui a sensibilidade do sinal. Para

instantes de tempo maiores não é possível retirar qualquer ilação, uma vez que as diferenças são muito pequenas e similares às encontradas por repetição de um dado ensaio.

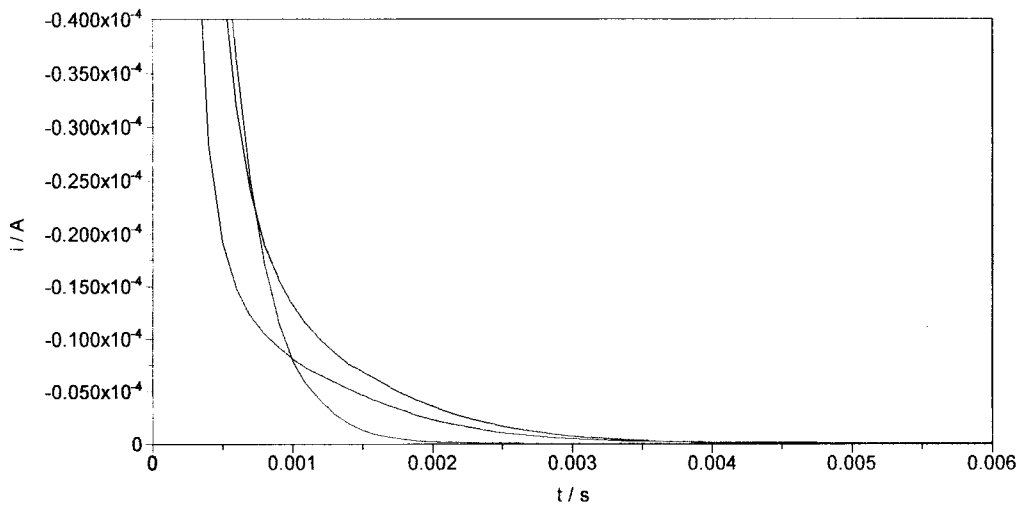


FIG. 3.25 - Cronoamperogramas obtidos de forma sequencial, utilizando uma solução: (—) tampão de acetato (0,1M e pH=5); (---) de Azul de Procion MX-R,  $5 \times 10^{-7}$ M, em tampão acetato (0,1M e pH=5); (—) de Azul de Procion MX-R,  $5 \times 10^{-7}$ M, em tampão acetato (0,1M e pH=5), com Triton X-100, 5mg/L; Impulso de potencial desde 0V até -600mV.

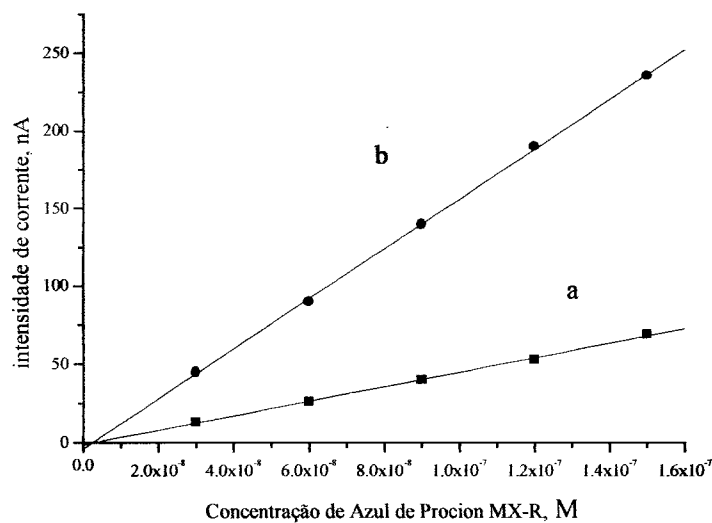


FIG. 3.26 - Gráficos de calibração para o Azul de Procion MX-R (usando o pico de redução da antraquinona), em tampão acetato (0,1M, pH=5): a) sem; b) com Triton X-100 5mg/L. (frequência, 100Hz;  $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degra.}$ , 2mV).

A Fig. 3.26 mostra as curvas de calibração para o Azul de Procion MX-R elaboradas com base na intensidade de corrente medida no pico de redução da antraquinona, na ausência de Triton X-100 e na presença de Triton X-100 5mg/L. Em ambos os casos, obtém-se uma

resposta voltamétrica proporcional à concentração do corante. Os parâmetros das rectas encontram-se resumidos na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Parâmetros das duas rectas de calibração apresentadas na Fig. 3.26

Ensaio	equação da recta	coeficiente de correlação linear
Sem Triton X-100	$y = -1,5 + 4,633 \times 10^8 x$	0,9998
Com Triton X-100	$y = -4 + 1,600 \times 10^9 x$	0,9993

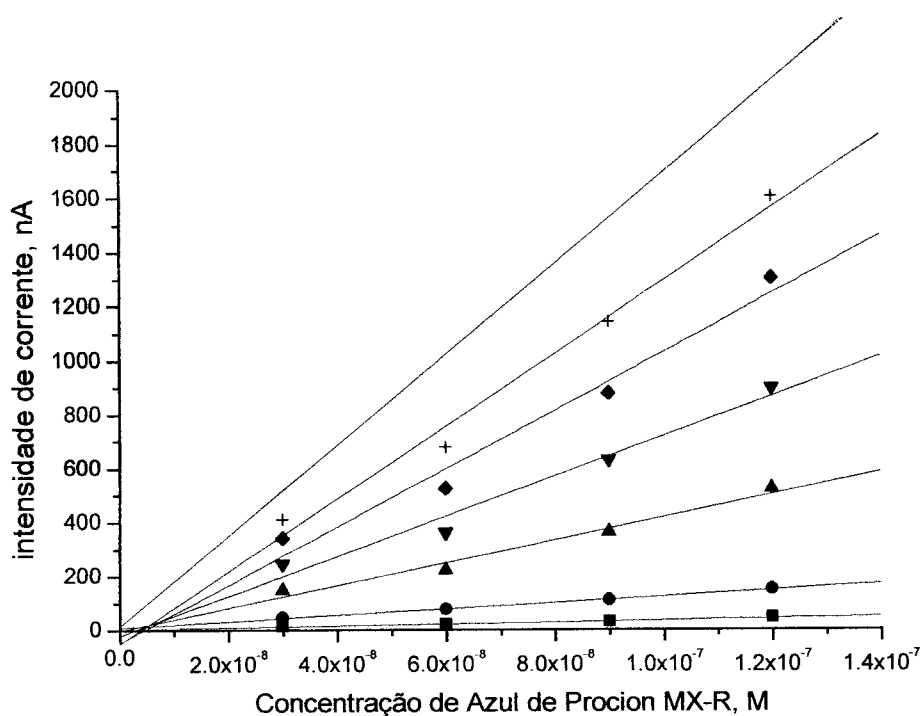


FIG. 3.27 - Gráficos de calibração do Azul de Procion MX-R (usando o pico de redução da antraquinona), em tampão acetato (0,1M, pH=5) com Triton X-100, 5mg/L.

(frequência: (■) 100Hz; (●) 200Hz; (▲) 400Hz; (▼) 600Hz; (◆) 800Hz; (+) 1000Hz; ( ) 1500Hz;  $E_{ac}$ , 0V;  $t_{ac}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV).

Na Fig. 3.27 pode observar-se que existe uma relação de proporcionalidade entre a intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona e a concentração do Azul de Procion MX-R, para cada frequência utilizada. Os parâmetros referentes a cada recta encontram-se na tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Parâmetros das rectas de calibração apresentadas na Fig. 3.27

Frequência	equação da recta	coeficiente de correlação linear
100Hz	$y = 0,5 + 3,433 \times 10^8 x$	0,9941
200Hz	$y = 7,5 + 1,166 \times 10^9 x$	0,9979
400Hz	$y = -3 + 4,197 \times 10^9 x$	0,9876
600Hz	$y = -22 + 7,400 \times 10^9 x$	0,9866
800Hz	$y = -48 + 10,77 \times 10^9 x$	0,9861
1000Hz	$y = -51 + 13,44 \times 10^9 x$	0,9931
1500Hz	$y = 14 + 16,77 \times 10^9 x$	0,9970

Os ensaios anteriores foram efectuados usando uma solução tampão de acetato de concentração 0,1M. Recorrendo a soluções tampão de concentração diferente, estudou-se a influência do Triton X-100 na resposta voltamétrica obtida para o Azul de Procion MX-R. Como se pode observar na Fig. 3.28, a linha de base obtida nos ensaios voltamétricos da solução de Azul de Procion MX-R em tampão acetato de concentração mais baixa, diminui marcadamente quando se adiciona o tensioactivo Triton X-100. Deste modo, pode concluir-se que, para soluções tampão de concentrações mais baixas, o composto tensioactivo provoca uma diminuição da intensidade de corrente capacitiva medida nessas condições para os tempos habituais de amostragem da intensidade de corrente.

Relativamente ao valor da intensidade de corrente correspondente à redução da antraquinona, pode afirmar-se que a adição do tensioactivo não provoca grandes alterações. Parece, portanto, que neste caso o Triton X-100 não traz melhoria de sensibilidade na determinação voltamétrica deste corante, mas provoca uma diminuição da intensidade de corrente capacitiva.

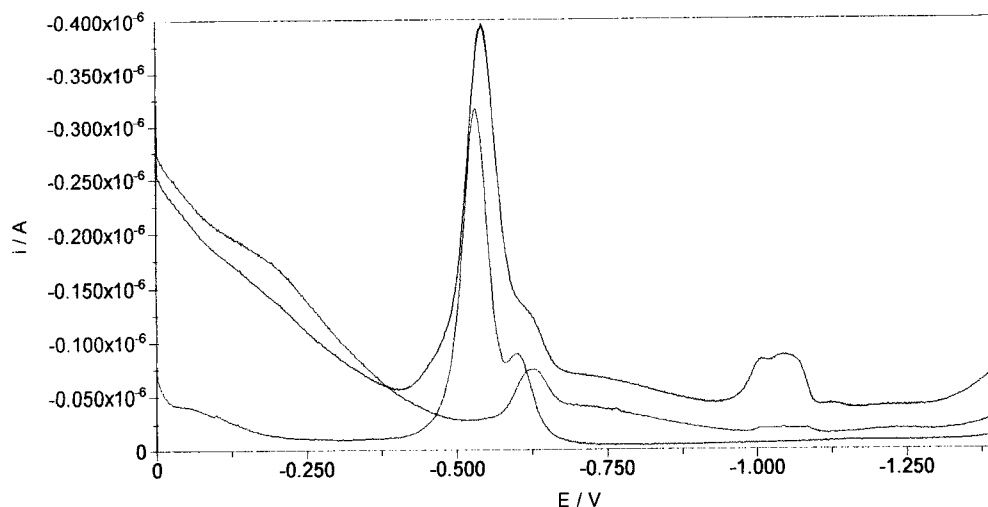


FIG. 3.28 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução de Azul de Procion MX-R  $2 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,01M, pH=5) contendo Triton X-100 na concentração de: (—) 0; (—) 2,5mg/L. (—) solução tampão de acetato (0,01M, pH=5); ( $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV).

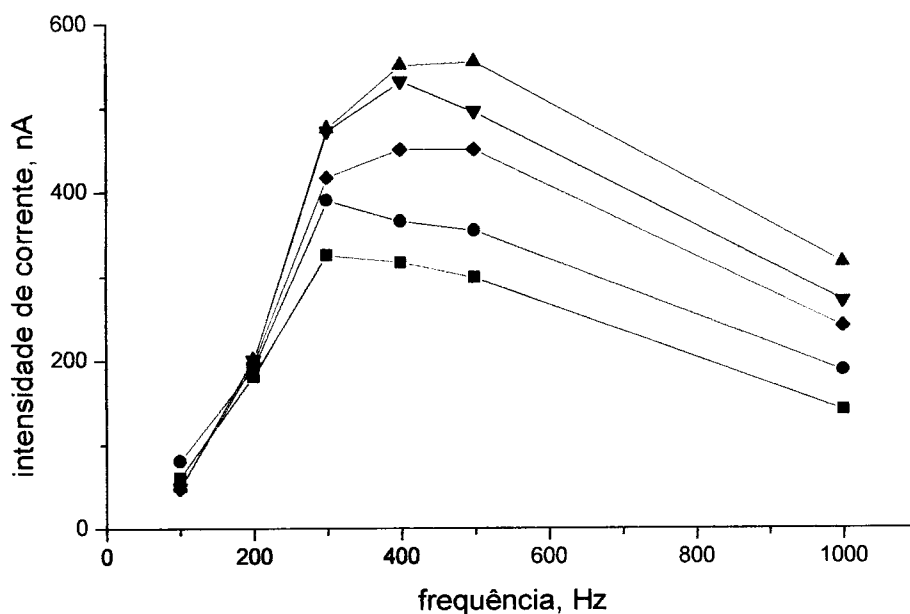


FIG. 3.29 - Intensidade de corrente correspondente à redução da antraquinona em função da frequência de onda quadrada, usando uma solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,01M, pH=5) e após o aumento sucessivo da concentração de Triton X-100 de: (—) 0; (—) 0,5; (—) 1; (—) 2,5; (—) 5 mg/L. ( $E_{ac.}$ , 0V;  $t_{ac.}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV).

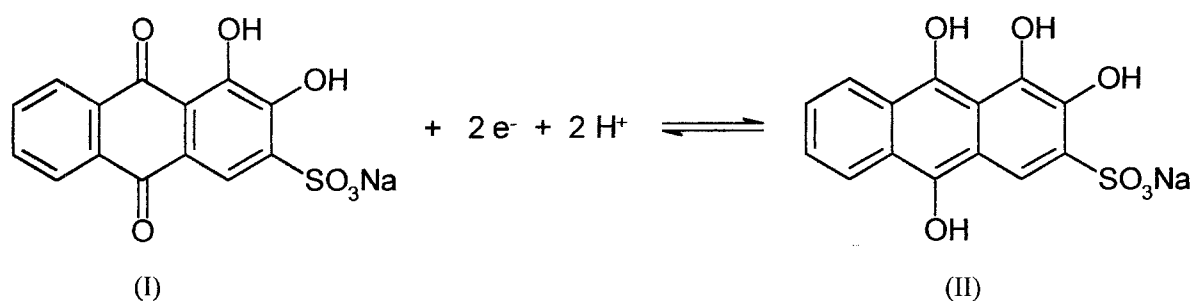
Usando soluções de Azul de Procion MX-R em tampão de acetato com concentrações diferentes, verificou-se que o efeito do tensoactivo Triton X-100 não é idêntico, conforme se pode confirmar por comparação das Fig.s 3.23 e 3.29.



### 3.5 - Estudo comparativo por voltametria de onda quadrada dos corantes Vermelho de Alizarina S e Azul de Procion MX-R

#### 3.5.1 - Introdução

O Vermelho de Alizarina S, cuja fórmula de estrutura se encontra representada em (I), é um corante antraquinónico solúvel em água com uma estrutura química muito semelhante à própria antraquinona. Este corante é um ácido diprótico, sendo os valores de  $pK_a$  dos dois grupos hidroxilo em meio aquoso de 5,54 e 11,01 [142]. Este composto é electroactivo e possui actividade superficial, para além de ser um agente complexante utilizado na determinação voltamétrica de catiões metálicos (como se indicará mais adiante). A redução electroquímica do Vermelho de Alizarina S, com formação de antrahidroquinona (II), é considerada um processo reversível que pode ser traduzido pelo mecanismo seguinte [143]:



Recentemente, S. Komorsky-Lovric publicou um estudo sobre a cinética da reacção redox superficial do Vermelho de Alizarina S [143]. Com base na intensidade de corrente do pico obtido por onda quadrada ( $i_p$ ) para um intervalo largo de frequências ( $f$ ), é possível a determinação da constante de velocidade da reacção redox principal. No caso da representação gráfica da razão de  $i_p/f$  em função da frequência evidenciar um valor máximo para (ou a partir de) uma dada frequência ( $f_{máx}$ ), a constante de velocidade da reacção redox na superfície do eléctrodo ( $K_s$ ) é dada pela seguinte expressão:

$$K_s = \kappa_{máx} \times f_{máx}$$

sendo  $\kappa_{máx}$  um parâmetro cinético crítico que depende do coeficiente de transferência e do produto da amplitude do potencial de onda quadrada com o número de electrões envolvidos na reacção redox. Se o valor do coeficiente de transferência da reacção redox de superfície ( $\alpha$ ) não for conhecido, pode utilizar-se o valor médio de  $\kappa_{máx} = 1,18$ , o qual é aplicado para

$0,25 \leq \alpha \leq 0,85$  [48]. No seu estudo, Komorsky-Lovric concluiu que a constante de velocidade para a reacção electroquímica do Vermelho de Alizarina S adsorvida no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa é de  $100\text{s}^{-1}$  para pH igual a 9,22 (e força iónica igual a 1,0M) e maior do que  $500\text{s}^{-1}$  para pH igual a 2,0.

Com base neste método, procurou-se, nesta secção, comparar a cinética dos processos electroquímicos envolvendo os corantes antraquinónicos reactivos e o Vermelho de Alizarina S adsorvidos no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa.

Noutro estudo, Mirceski e M. Lovric [144] verificaram que realizando o estudo voltamétrico de uma solução de Vermelho de Alizarina S utilizando valores de amplitude de potencial elevados se obtinha, no voltamograma, dois picos distintos relacionados com o grupo antraquinona: um pico catódico e um anódico. Estes autores confirmaram teoricamente que os picos catódico e anódico obtidos por voltametria de onda quadrada a diferentes valores de amplitude de potencial se encontram a igual distância do potencial redox padrão do grupo antraquinona desse corante. Com base nesse pressuposto foi obtido um valor de potencial redox padrão para o Vermelho de Alizarina S em solução tampão constituída por 0,05M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0,05M de KCl e 0,022M de NaHO (pH igual a 9) de  $E^\circ = -0,810\text{mV}$  (vs Ag/AgCl (em KCl)).

Nesta secção, também foram comparados os valores de potencial de redox padrão para os diferentes corantes antraquinónicos, usando a metodologia referida.

### **3.5.2 - Execução experimental**

A execução experimental dos ensaios voltamétricos que se seguem teve como base a instrumentação, as soluções e o procedimento-base descritos na secção 3.3.

### **3.5.3 – Ensaios, resultados e discussão**

#### **3.5.3.1 - Estudos preliminares**

Com a realização destes ensaios pretendeu-se verificar se a influência de determinados parâmetros experimentais, tais como o tempo e o potencial de acumulação e o pH da solução, na resposta voltamétrica obtida para o Vermelho de Alizarina S é similar à verificada para o

Azul de Procion MX-R. A Fig. 3.30 apresenta alguns voltamogramas obtidos usando o Vermelho de Alizarina S em diferentes soluções tampão.

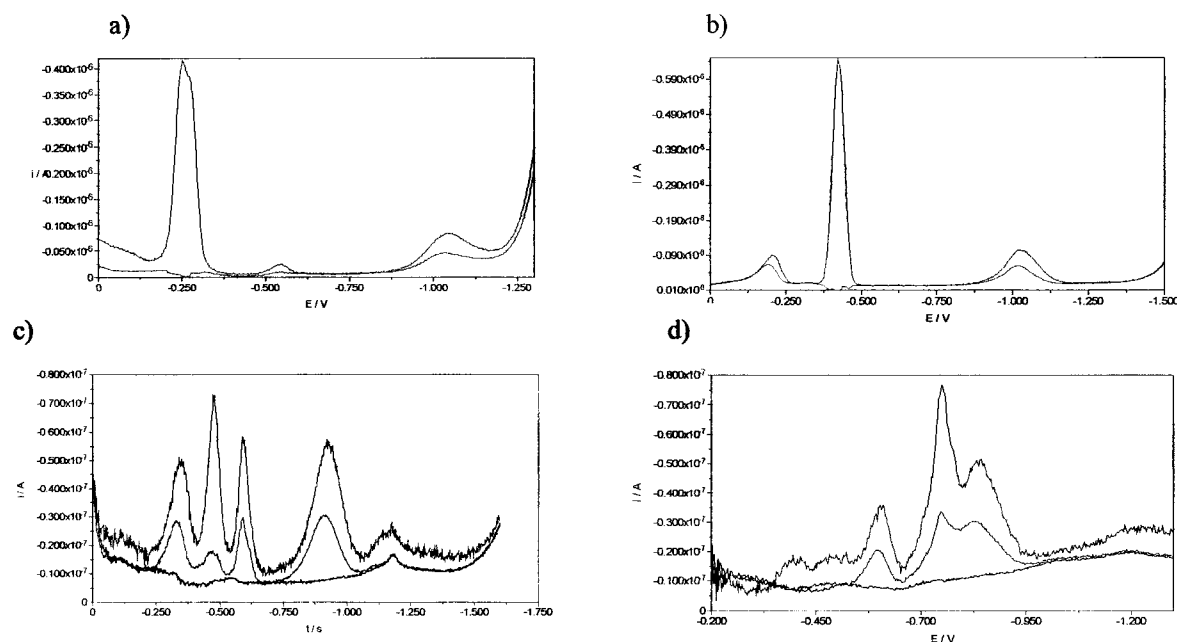


FIG. 3.30 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução de Vermelho de Alizarina S  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão: a) fosfato (0,05M, pH=2); b) acetato (0,05M, pH=5); c) fosfato (0,05M, pH=7); d) carbonato (0,05M, pH=9); frequência: (—) 100; (---) 200Hz; (····) ensaio em branco para uma frequência de 100Hz; ( $E_{ac}$ , 0V;  $t_{ac}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV).

Tal como se tinha verificado no estudo voltamétrico do Azul de Procion MX-R, em meio acetato, obtém-se um aumento significativo da resposta voltamétrica correspondente à redução do grupo antraquinona do Vermelho de Alizarina S, com a variação da frequência de 100Hz para 200Hz.

Relativamente à influência do potencial e do tempo de acumulação nessa resposta voltamétrica, não se verificaram diferenças significativas nos estudos realizados para os dois corantes antraquinônicos.

### 3.5.3.2 - Influência da amostragem da intensidade de corrente

Através destes ensaios, pretendeu-se verificar o efeito da frequência da onda quadrada na intensidade de corrente do pico de redução do grupo antraquinona do Vermelho de Alizarina S. Com esse objectivo, realizou-se a análise voltamétrica com adsorção de uma

solução contendo esse composto numa concentração de  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,1M, pH=5). Como se observa na Fig. 3.31, a intensidade de corrente do pico de redução do grupo antraquinona existente no Vermelho de Alizarina S aumenta mais acentuadamente com a frequência da onda quadrada do que a relativa ao corante reactivo Azul de Procion MX-R, estabilizando a valores próximos de frequência, em ambos os casos. Como a intensidade de corrente para o pico de redução do grupo antraquinona do Vermelho de Alizarina S é maior do que a obtida para o Azul de Procion MX-R, é possível que os grupos químicos associados à estrutura antraquinónica possam exercer um efeito estereoquímico, afectando o processo de adsorção e/ou a velocidade de transferência electrónica no eléctrodo de mercúrio. No intervalo de frequências estudado, os potenciais deste pico são praticamente constantes, o que está de acordo com as características de uma reacção redox quasi-reversível na superfície do eléctrodo de mercúrio. As razões entre a intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona para os dois corantes referidos acima e a frequência da onda quadrada em função da própria frequência encontram-se representadas na Fig. 3.32. Esta representação mostra que é atingido um valor máximo de 600 e de 1000 Hz para o Vermelho de Alizarina S e para o Azul de Procion MX-R, respectivamente. Utilizando o valor médio de  $\kappa_{\text{máx}} = 1,18$  e aplicando a equação apresentada em 3.5.1, obtêm-se, nestas condições, valores de constante de velocidade da reacção redox na superfície de cerca de  $708 \text{s}^{-1}$  e  $1180 \text{s}^{-1}$ , respectivamente para o Vermelho de Alizarina S e para o Azul de Procion MX-R, em meio acetato 0,1M e pH igual a 5.

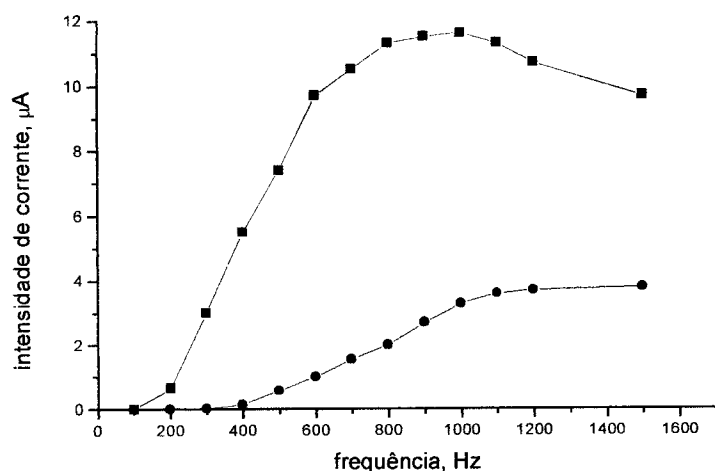


FIG. 3.31 - Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona em função da frequência, usando uma solução de concentração  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  de: (—) Vermelho de Alizarina S; (—) Azul de Procion MX-R, em tampão acetato (0,1M, pH=5).

( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac}}$ , 0V;  $t_{\text{ac}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV).

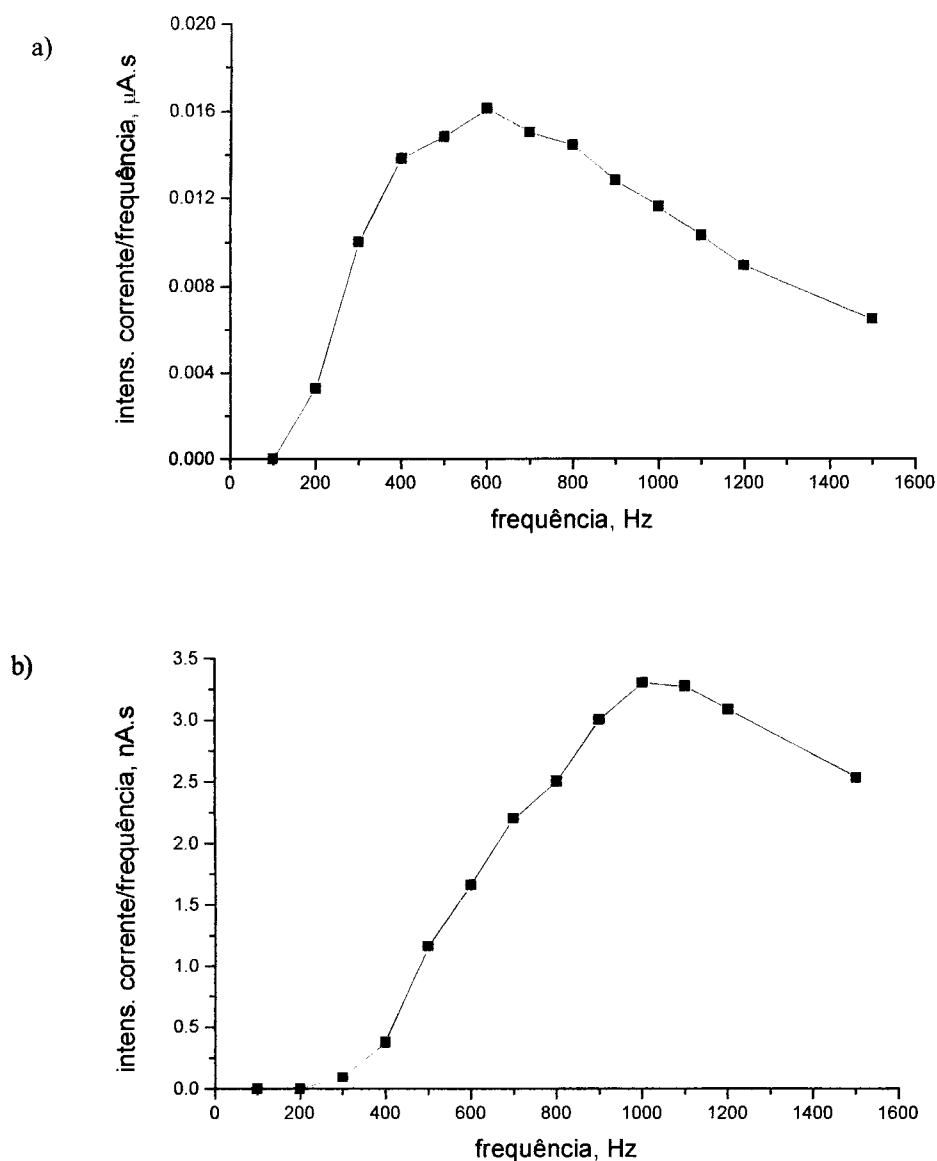


FIG. 3.32 - Representação gráfica da razão entre a intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona e a frequência em função da própria frequência, usando uma solução de concentração  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  de: a) Vermelho de Alizarina S; b) Azul de Procion MX-R, em tampão acetato (0,1M, pH=5). ( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac}}$ , 0V;  $t_{\text{ac}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV).

### 3.5.3.3 - Influência da amplitude do potencial

A obtenção de dois picos - um anódico e outro catódico - separados por alguns milivolts na determinação do grupo antraquinônico, utilizando uma amplitude de potencial elevada, é um aspecto particular da voltametria com adsorção recorrendo à forma de onda quadrada do potencial versus tempo. Mirceski e M. Lovric [144] avançaram que a partir desta

situação seria possível determinar o potencial redox padrão para a espécie química em causa. Além disso, de acordo com Lovric e Komorsky-Lovric [47] e O'Dea, J. Osteryoung e R. Osteryoung [145], a divisão em dois picos (um catódico e outro anódico) observada na determinação de uma dada espécie química, para valores elevados de amplitude do impulso de potencial, indica que o processo electroquímico é quasi-reversível e que quer a espécie química quer o seu produto da reacção redox são adsorvidos na superfície do eléctrodo. Assim, A. A. Barros e colaboradores confirmaram que a redução da dimetilquinoxalina e da hidroxiquinoxalina é quasi-reversível e irreversível, respectivamente [146].

Nestes ensaios, variou-se a amplitude de potencial no procedimento a utilizar na análise voltamétrica de soluções de Azul de Procion MX-R e de Vermelho de Alizarina S, em tampão acetato (0,1M e pH=5). As Fig.s 3.33 e 3.34 apresentam alguns voltamogramas obtidos nestes ensaios.

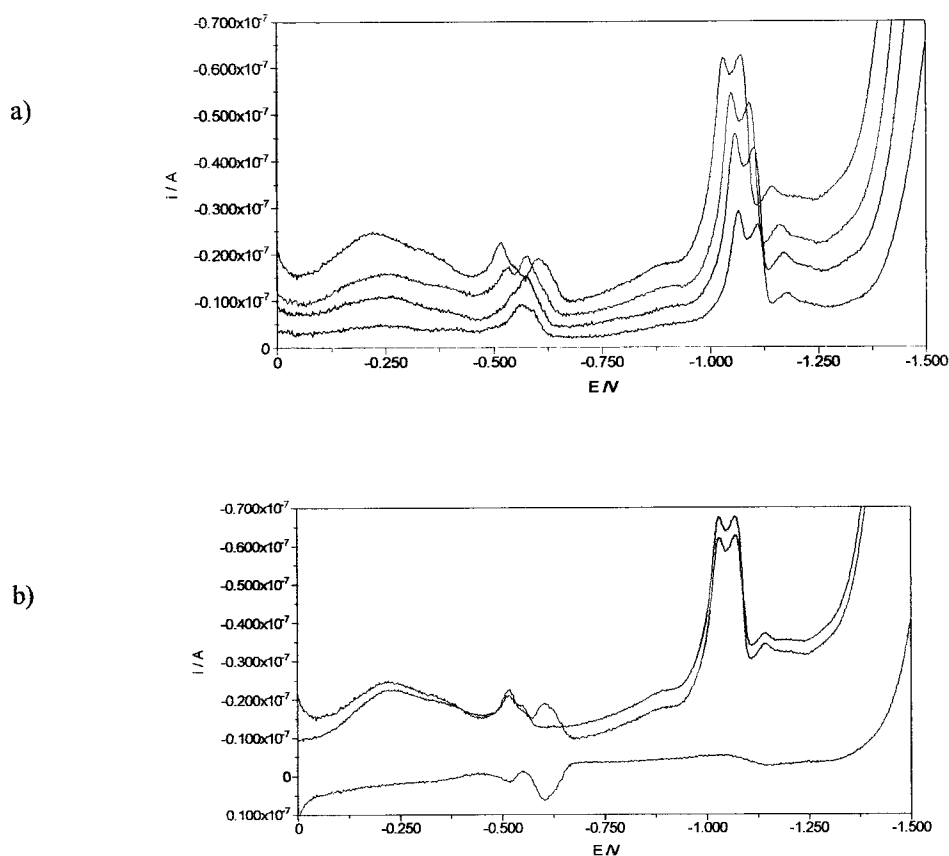


FIG. 3.33- Voltamogramas obtidos para a análise de uma solução de Azul de Procion MX-R  $5 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,1M e pH=5): a) para diferentes amplitudes de potencial: (—) 10mV; (---) 20mV; (—) 30mV; (---) 50 mV; b) para a amplitude de potencial de 50mV apresentando a intensidade de corrente total (—), a anódica (---) e a catódica (---).  
( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 60s;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV; frequência, 50Hz).

Utilizando o valor de amplitude de potencial de 50mV pode-se verificar que, quer para o caso do Azul de Procion MX-R quer para o Vermelho de Alizarina S, o pico catódico se encontra afastado claramente do pico anódico. Desta forma, confirma-se, para ambos os casos, a quase reversibilidade do processo electroquímico, em que está envolvido cada um dos corantes antraquinônicos referidos, e a adsorção do produto de redução respectivo, na superfície do eléctrodo de mercúrio. De referir que, para valores de frequência elevados, como o pico tem tendência a tornar-se mais largo e a perder a sua definição, a separação dos picos não se distingue no voltamograma geral, mesmo quando se utiliza uma elevada amplitude de potencial (Fig. 3.34). Nas condições experimentais adoptadas, os valores do potencial do pico de redução do grupo antraquinona do Azul de Procion MX-R e do Vermelho de Alizarina S são relativamente próximos, sendo para o primeiro cerca de -550mV e para o segundo cerca de -475mV, conforme se pode observar nas Fig.s 3.33 e 3.34, respectivamente.

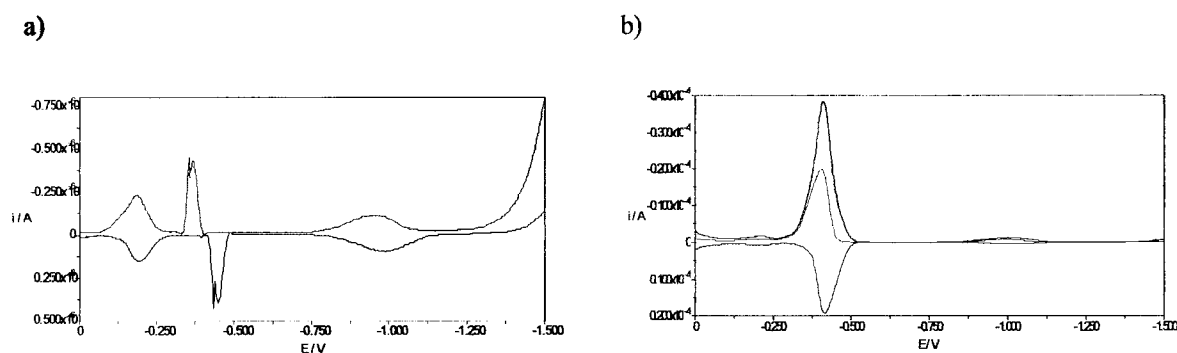


FIG. 3.34 - Voltamogramas obtidos para a análise de uma solução de Vermelho de Alizarina S  $5 \times 10^{-7}$ M em tampão acetato (0,1M e pH=5), usando a amplitude de potencial de 50 mV, representando a intensidade de corrente total (—), a anódica (---) e a catódica (· · ·).

( $E_{inicial}$ , 0V;  $E_{ac}$ , 0V;  $t_{ac}$ , 60s;  $E_{degrau}$ , 2mV; frequência: a) 100Hz; b) 400Hz).

### 3.5.3.4 - Influência da concentração do electrólito suporte

Anteriormente, mostrou-se que a diminuição da concentração do electrólito causava um aumento do sinal voltamétrico de adsorção relacionado com a redução do grupo antraquinona do Azul de Procion MX-R, para valores baixos de frequência de onda quadrada. Como se viu previamente, a sensibilidade obtida na determinação do Vermelho de Alizarina S é mais elevada do que a observada para os corantes reactivos estudados. Como os picos de redução da antraquinona do Vermelho de Alizarina S e dos corantes reactivos estudados se situam a potenciais relativamente próximos, a determinação do Azul de Procion MX-R na

presença do Vermelho de Alizarina S é muito difícil. No entanto, o aumento significativo da intensidade de corrente do pico da antraquinona para o Azul de Procion MX-R pode ser conseguido usando uma solução de electrólito suporte com uma concentração de 0,04M (Fig. 3.35). Isto é, quando se utiliza uma concentração de electrólito suporte de 0,04M, os valores da intensidade de corrente dos picos de redução da antraquinona do Vermelho de Alizarina S (I) e do Azul de Procion MX-R (II) são mais próximos, nomeadamente para frequências maiores ou igual a 400Hz, como se confirma através da Fig. 3.35. Como se pode observar na Fig. 3.36, nessas condições torna-se possível a determinação conjunta desses corantes, contrariamente ao verificado para uma concentração maior de solução tampão. Foram efectuadas adições sucessivas de um dado volume de uma solução padrão de Azul de Procion MX-R e verificou-se uma relação linear entre a intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona e a concentração deste corante reactivo para um intervalo amplo de concentrações. Usando uma concentração de electrólito suporte de 0,4M, consegue-se determinar o Vermelho de Alizarina S sem a interferência do Azul de Procion MX-R, mesmo quando a concentração deste é cerca de  $1 \times 10^{-6} \text{M}$  (Fig. 3.36-voltamograma (—)).

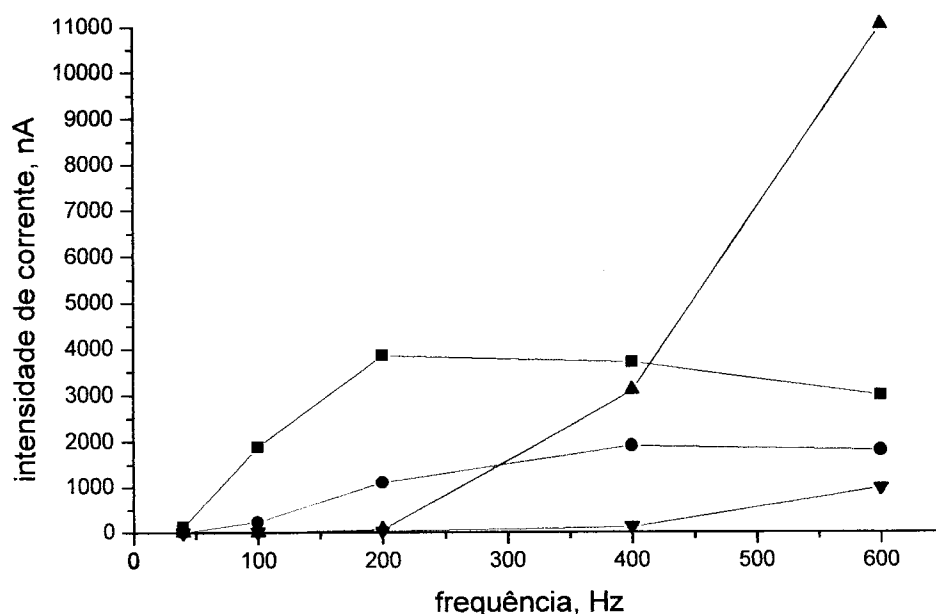


FIG. 3.35 - Representação gráfica da intensidade de corrente resultante da redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, usando soluções de Azul de Procion MX-R (▼,●) ou de Vermelho de Alizarina S (▲,■)  $1 \times 10^{-6} \text{M}$  em tampão acetato (pH=5) de concentração: (—)(—) 0,4M e (---)(---) 0,04M; ( $E_{ac}$ , 0V;  $t_{ac}$ , 30s sem agitação;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV).



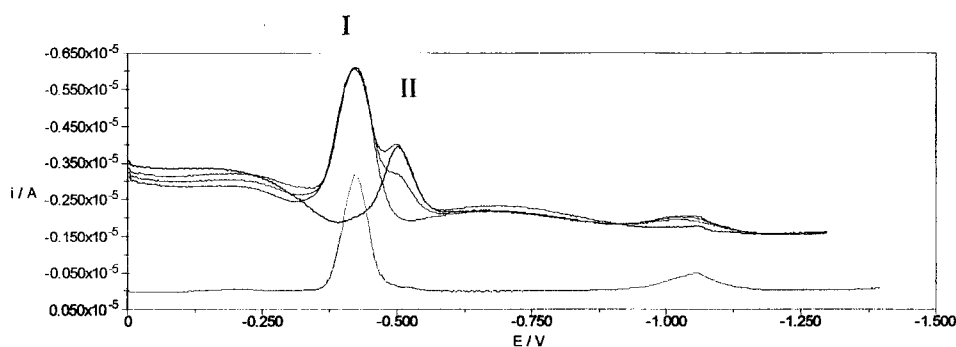


FIG. 3.36 - Voltamogramas obtidos na análise de: (—) solução de Vermelho de Alizarina S  $1 \times 10^{-6} \text{M}$  em tampão acetato  $0,04 \text{M}$  e  $\text{pH}=5$ ; (—) solução anterior com Azul de Procion MX-R  $C_f=5 \times 10^{-7} \text{M}$ ; (—) solução anterior com Azul de Procion MX-R,  $C_f=1 \times 10^{-6} \text{M}$ ; (—) solução de Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-6} \text{M}$ , em tampão acetato  $0,04 \text{M}$  e  $\text{pH}=5$ ; (—) solução de Vermelho de Alizarina S  $1 \times 10^{-6} \text{M}$  com Azul de Procion MX-R  $1 \times 10^{-6} \text{M}$ , em tampão acetato  $0,4 \text{M}$  e  $\text{pH}=5$ . Sinais voltamétricos: (I) devido à redução da antraquinona do Vermelho de Alizarina S; (II) devido à redução da antraquinona do Azul de Procion MX-R.

( $E_{\text{inicial}}$ ,  $0 \text{V}$ ;  $E_{\text{ac.}}$ ,  $0 \text{V}$ ;  $t_{\text{ac.}}$ ,  $30 \text{s}$  sem agitação;  $\Delta E$ ,  $20 \text{mV}$ ;  $E_{\text{degrau}}$ ,  $2 \text{mV}$ ; frequência,  $400 \text{Hz}$ ).

### 3.5.3.5 - Efeito da adição do tensioactivo Triton X-100

Anteriormente, verificou-se que, para baixos valores de frequência, a intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona existente nos corantes reactivos estudados aumentava quando se usava uma dada quantidade do tensioactivo Triton X-100 (Fig. 3.24). No caso do Vermelho de Alizarina S, o efeito do Triton X-100 na intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona é algo diferente para um largo intervalo de frequências de onda quadrada testado, causando a diminuição do referido sinal voltamétrico (Fig. 3.37). Este facto é provavelmente explicado através das ligeiras diferenças nas características cinéticas da reacção de eléctrodo destes compostos, no eléctrodo de mercúrio, já anteriormente assinaladas na secção 3.5.3.2. Contudo, estes efeitos contrários, observados na presença de Triton X-100 no estudo individual dos referidos corantes, não se mantêm quando se realiza a determinação em conjunto destes compostos, em condições similares. De facto, nesta situação, verificou-se uma diminuição do sinal voltamétrico para a redução da antraquinona, quer do Azul de Procion MX-R, quer do Vermelho de Alizarina S, que pode ser explicada com base na competição pelos sítios de adsorção.

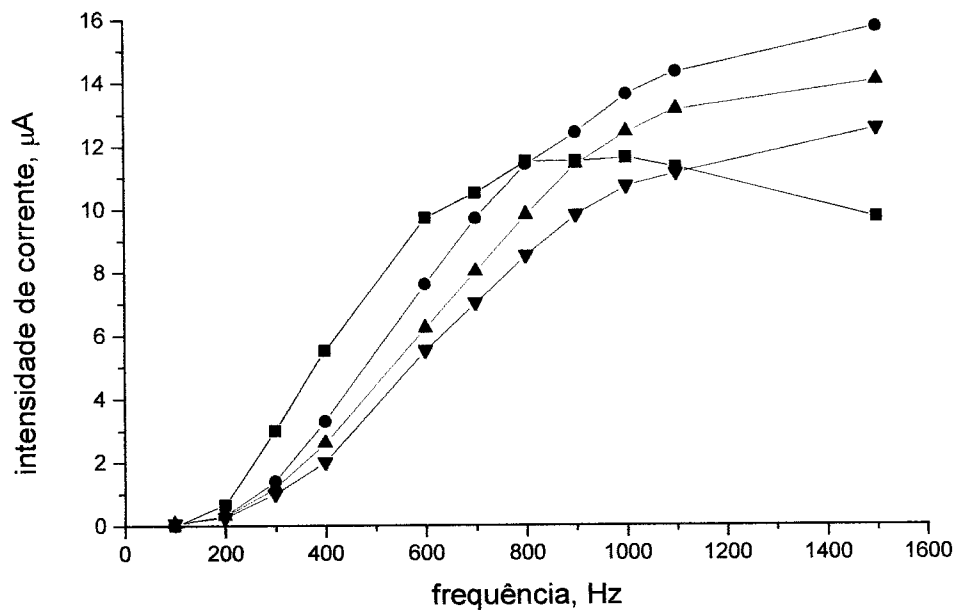


FIG. 3.37 - Representação gráfica da intensidade de corrente de redução do grupo antraquinona em função da frequência de onda quadrada, para uma solução de Vermelho de Alizarina S  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,1M, pH=5) e Triton X-100 na concentração de: (-■-) 0; (-●-) 1; (-▲-) 2,5; (-▼-) 5mg/L. ( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac}}$ , 0V;  $t_{\text{ac}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV).

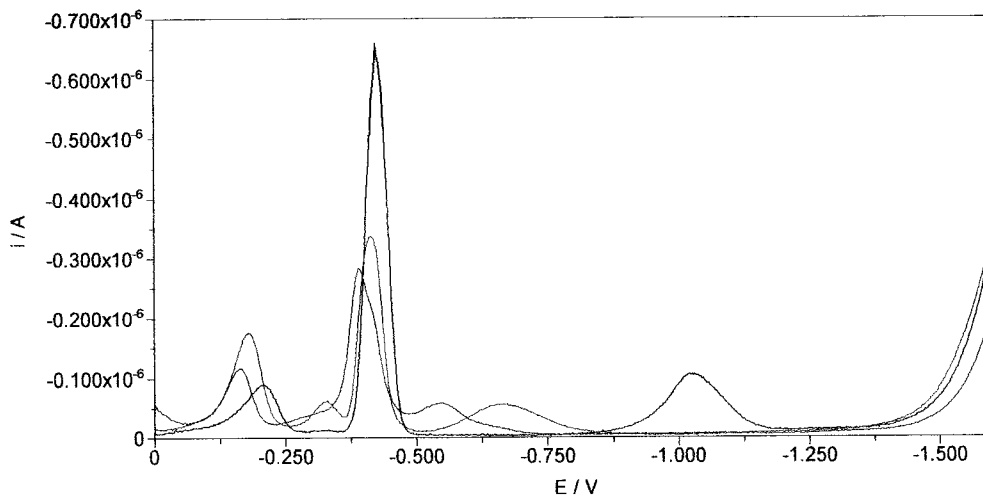


FIG. 3.38 - Voltamogramas de onda quadrada para uma solução de Vermelho de Alizarina S  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,1M, pH=5) e Triton X-100 na concentração de: (—) 0; (---) 1; (- - -) 5mg/L. ( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac}}$ , 0V;  $t_{\text{ac}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV, frequência, 200Hz).

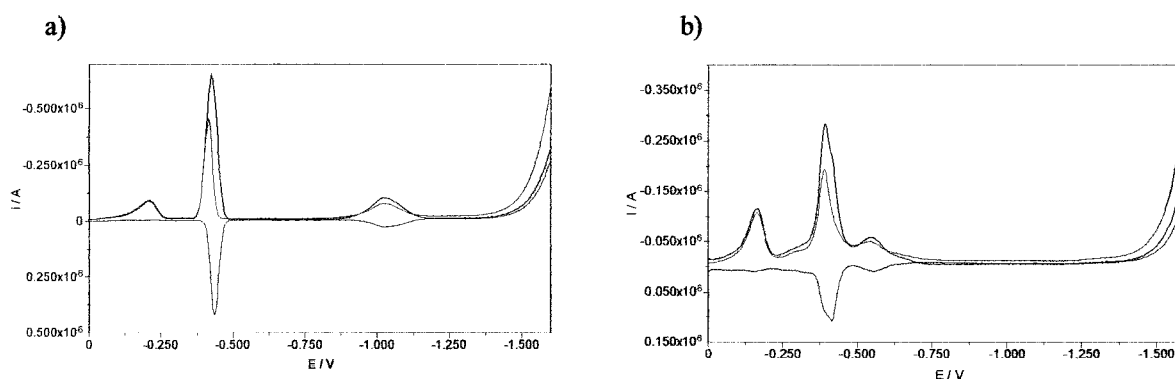


FIG. 3.39 - Voltamogramas obtidos por onda quadrada utilizando uma solução de Vermelho de Alizarina S  $1 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M e pH=5) e com Triton X-100 de concentração: a) 0; b) 5mg/L; intensidade de corrente: (—) total; (---) catódica; (····) anódica.

(frequência: 200Hz;  $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV).

Nas Figs 3.38 e 3.39 pode observar-se alguns voltamogramas ilustrando o efeito do Triton X-100 na resposta voltamétrica do Vermelho de Alizarina S. Na Fig. 3.38 pode verificar-se que a adição de Triton X-100 provoca essencialmente uma diminuição da intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona ao mesmo tempo que deforma e desloca o pico para valores de potencial menos negativos. A Fig. 3.39 mostra que as contribuições anódicas e catódicas para a intensidade de corrente total são afectadas pela utilização de Triton X-100.

### 3.6- Outros estudos realizados

#### 3.6.1 - Influência do ácido bórico na determinação dos corantes antraquinônicos

O ácido bórico complexa com vários compostos contendo grupos antraquinônicos, induzindo certas alterações nos voltamogramas obtidos. A.D. Broadbent et al. [147] concluíram que os compostos 1-hidroxi-9,10-antrahidroquinona e 1,2-diidroxi-9,10-antrahidroquinona reagem com o ácido bórico, produzindo esteres cíclicos, devido à envolvimento dos grupos hidroxilo.

Através da voltametria cíclica e efectuando um único ciclo a diferentes velocidades de varrimento, Zanoni et al. [126] verificaram um desvio do potencial do pico de redução do grupo antraquinona no sentido negativo no valor de 31mV, com o aumento da velocidade de

varrimento do potencial de um factor 10. Com base nesta situação, concluíram que o processo incluía uma reacção química após o processo de transferência electrónica.

A Fig. 3.40 apresenta os voltamogramas cíclicos (3 ciclos repetidos) obtidos, usando uma solução de Azul de Procion MX-R  $8 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,1M, pH=5) e ácido bórico  $9 \times 10^{-3} \text{M}$ , para diferentes velocidades de varrimento de potencial.

Comparando os voltamogramas cíclicos em que a velocidade de varrimento foi de 1V/s e 10V/s com os correspondentes obtidos sem a presença de ácido bórico (Fig. 3.5), verifica-se o aparecimento de 2 novos picos (catódico e anódico) reversíveis (potencial do pico igual a -0,330V) a partir do varrimento anódico. De facto, durante o 1.º ciclo iniciado a 0V, apenas surge, no varrimento catódico, o pico de redução da antraquinona e o relacionado com a diclorotriazina. Assim, só após a redução da antraquinona parece haver condições para a complexação com o ácido bórico: o produto formado da redução da antraquinona (antrahidroquinona ou afim) reage com o ácido bórico e o complexo formado é oxidado a um potencial de -0,330V e posteriormente reduzido no 2.º ciclo ao mesmo potencial; os sinais voltamétricos são praticamente simétricos e aumentam ligeiramente à medida que se avança na sequência de ciclos, o que demonstra que o processo de complexação não é imediato. Este aumento do sinal voltamétrico é acompanhado, como seria de esperar, por uma diminuição do pico situado a -0,570mV, relacionado com a antraquinona simples, ao longo da sequência de ciclos.

Diferente do resultado obtido no ensaio sem ácido bórico, a determinação do corante antraquinónico em ácido bórico resulta no aparecimento de um sinal de redução irreversível a cerca de -550mV, provavelmente da antraquinona, para uma velocidade de varrimento de potencial de 100mV/s.

O pico situado a -1,17V e relacionado com o processo de eléctrodo do grupo diclorotriazina mantém-se no voltamograma, quer exista ou não ácido bórico, exclusivamente no 1.º ciclo.

Foram realizados vários ensaios nos quais se utilizou diferentes valores de potencial inicial e de potencial de acumulação. Na Fig. 3.41 apresentam-se os voltamogramas cíclicos obtidos usando uma solução de Azul de Procion MX-R  $8 \times 10^{-7} \text{M}$  em tampão acetato (0,1M, pH=5) e ácido bórico  $9 \times 10^{-3} \text{M}$ , para as velocidades de varrimento de potencial de 10V/s e 100mV/s e efectuando a acumulação ao potencial inicial de -750mV durante 30s. O resultado obtido usando a velocidade mais elevada mostra que, a um potencial suficientemente catódico

para realizar a redução da antraquinona, se detecta, no primeiro ciclo, o pico anódico resultante da oxidação do complexo eventualmente formado antrahidroquinona-ácido bórico.

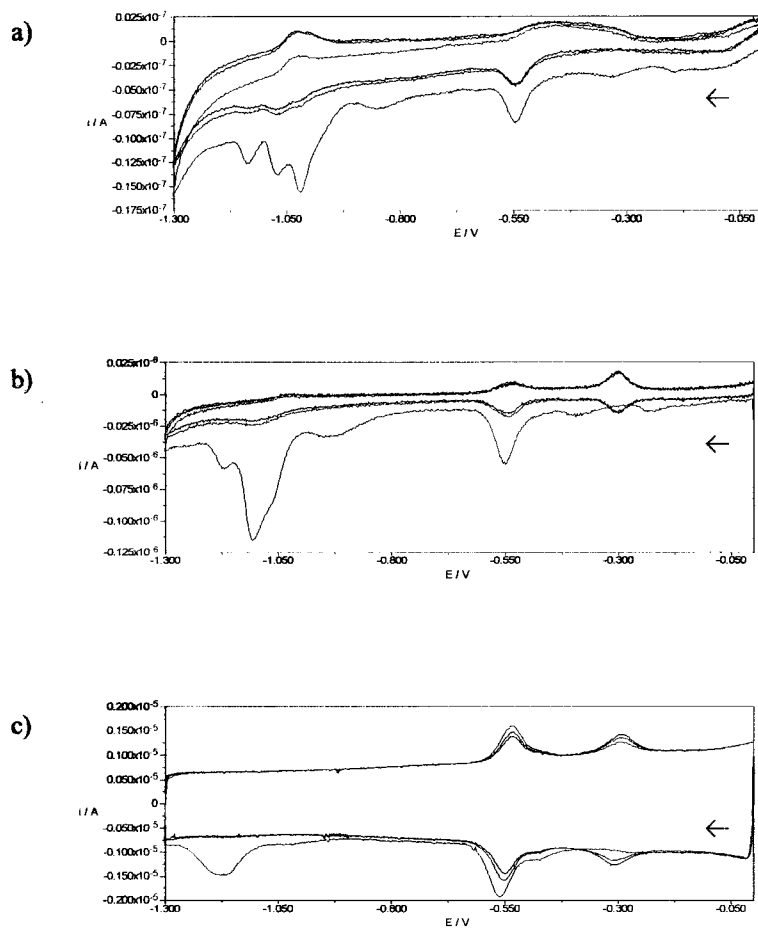


FIG. 3.40 - Voltamogramas cíclicos obtidos usando uma solução de Azul de Procion MX-R  $8 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M, pH=5) e ácido bórico  $9 \times 10^{-3} \text{M}$ , para velocidades de varrimento de potencial de: a) 100m V/s; b) 1 V/s; c) 10 V/s.

Sequência de ciclos: (—) 1.º; (---) 2.º; (—) 3.º; ( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac}}$ , 0V;  $t_{\text{ac}}$ , 30s;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV).

No entanto, comparando a Fig. 3.40 e a 3.42 podemos verificar a existência de algumas diferenças nos voltamogramas cíclicos, quando se analisa uma solução de Azul de Procion MX-R, ou quando se analisa uma solução de Vermelho de Alizarina S, em ambos os casos na presença de ácido bórico. No último caso, regista-se o deslocamento do pico anódico para potenciais menos negativos, deixando de estar simétrico com o pico catódico que se mantém ao mesmo valor de potencial.

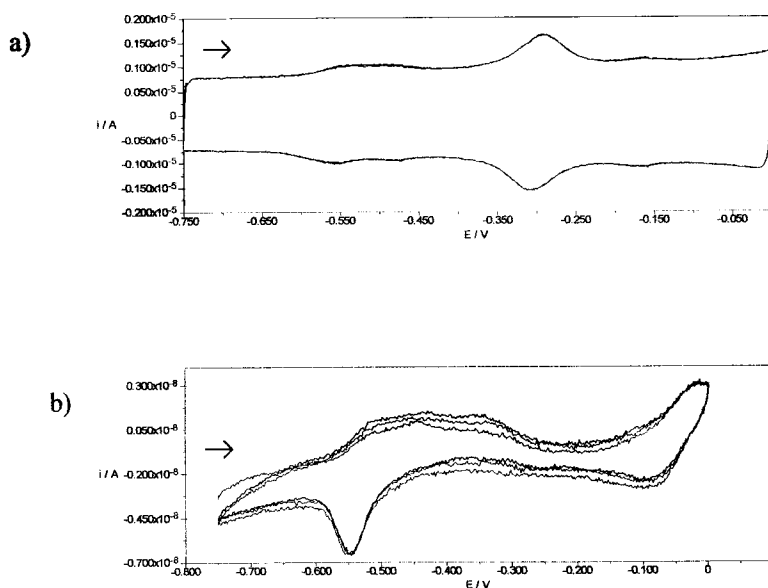


FIG. 3.41 - Voltamogramas cíclicos obtidos usando uma solução de Azul de Procion MX-R  $8 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M, pH=5) e ácido bórico  $9 \times 10^{-3} \text{M}$ , para velocidades de varrimento de potencial de: a) 10 V/s; b) 100 mV/s.

Sequência de ciclos: (—) 1.º; (---) 2.º; (---) 3.º; ( $E_{\text{inicial.}}$ , -0,75V;  $E_{\text{ac.}}$ , -0,75V;  $t_{\text{ac.}}$ , 30s;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV).

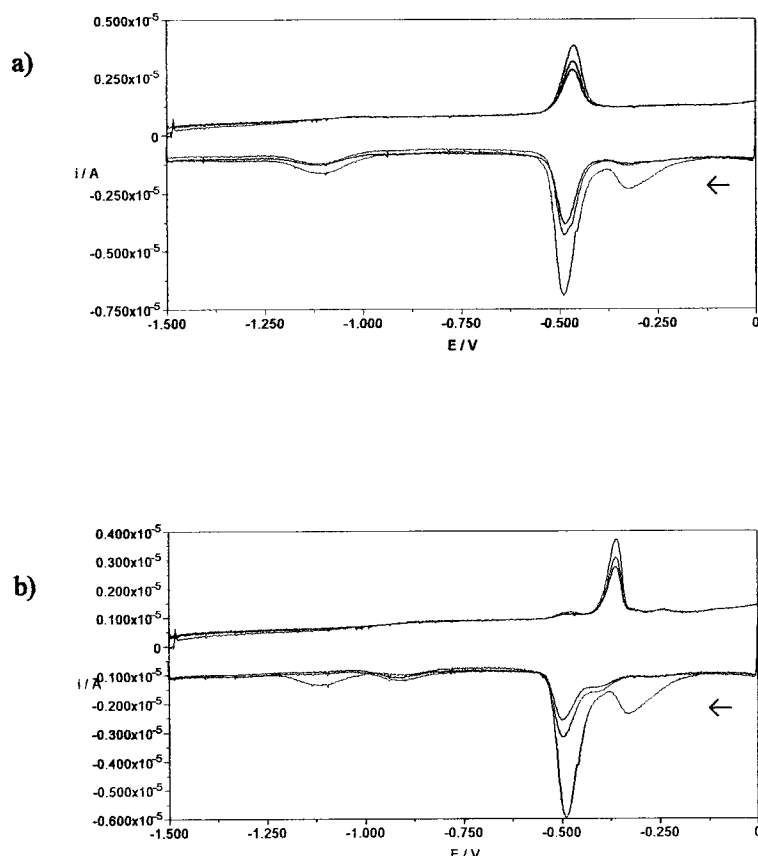
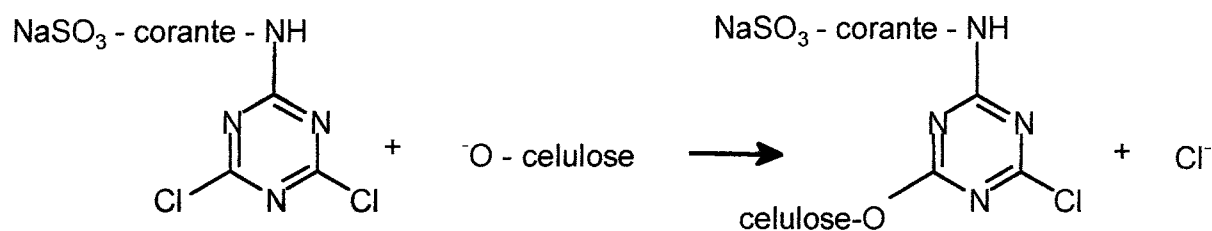


FIG. 3.42 - Voltamogramas cíclicos obtidos usando: a) uma solução de Vermelho de Alizarina S  $8 \times 10^{-7} \text{M}$ , em tampão acetato (0,1M, pH=5) e b) após a adição à anterior solução de ácido bórico  $9 \times 10^{-3} \text{M}$ . Sequência de ciclos: (—) 1.º; (---) 2.º; (---) 3.º.

( $E_{\text{inicial.}}$ , 0V;  $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 30s;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV; velocidade de varrimento, 10V/s).

### 3.6.2 - Hidrólise alcalina dos corantes antraquinónicos reactivos derivados da triazina

Como se destacou na secção 3.1, o processo de tingimento usado normalmente nas fibras têxteis é efectuado sob condições de meio alcalinas para ionizar os grupos hidroxilo existentes na celulose. A celulose ionizada é um bom grupo nucleofílico (melhor do que o anião hidróxido), que remove o grupo cloro activo do anel de triazina, formando uma ligação éter:



Na prática, o processo de tingimento de fibras com corantes reactivos de clorotriazina é efectuado recorrendo a soluções de carbonato de sódio ou hidrogenocarbonato de sódio a uma temperatura de 60-90°C.

Com estes ensaios, pretendeu-se verificar o tipo de resposta voltamétrica que se obtém quando se sujeita uma solução de Azul de Procion MX-R a um processo de hidrólise alcalina. Para isso, comparou-se a resposta voltamétrica obtida para uma solução de Azul de Procion MX-R sujeita a hidrólise alcalina com a resposta obtida com uma solução de Azul de Procion MX-R em meio acetato (pois este meio é o preferível para a determinação do referido corante). Embora se tivesse verificado que o corante pode ser hidrolisado usando várias soluções alcalinas, o procedimento adoptado consistiu em sujeitar 10,00mL de uma solução de Azul de Procion MX-R em NaHO 0,1M a aquecimento a 80°C, durante 60 minutos. Neutralizou-se a solução usando HCl 1M, juntou-se tampão acetato 0,1M até perfazer o volume final de 25,00mL e analisou-se por voltametria com adsorção. Numa segunda situação, repetiu-se o mesmo procedimento com a excepção do aquecimento a 80°C durante 60 minutos.

O estudo por voltametria de onda quadrada revelou que na 1.ª situação não surge, no voltamograma obtido, o conjunto de 2 picos voltamétricos característicos da redução do grupo

diclorotriazina, mas sim um sinal voltamétrico a um potencial de -1,13V ainda não caracterizado (Fig. 3.43).

Comparando os voltamogramas obtidos a diferentes frequências de onda quadrada (entre 50 e 2000Hz) para as duas situações acima citadas, verifica-se ainda que não existe qualquer diferença relativamente ao pico voltamétrico característico da redução do grupo antraquinona, conforme se pode ver para o exemplo apresentado na Fig. 3.43 e da representação da intensidade de corrente em função da frequência para estas duas situações (Fig. 3.44). Verificou-se ainda que a razão dos valores de intensidade de corrente do pico de redução da diclorotriazina para o corante sujeito a hidrólise e para o corante original, respectivamente, pode indicar o grau da extensão da hidrólise, que tende para zero quando a hidrólise é completa. Através da intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona podemos determinar a concentração do corante, sem no entanto distinguir a forma (reactiva ou não) em que se apresenta.

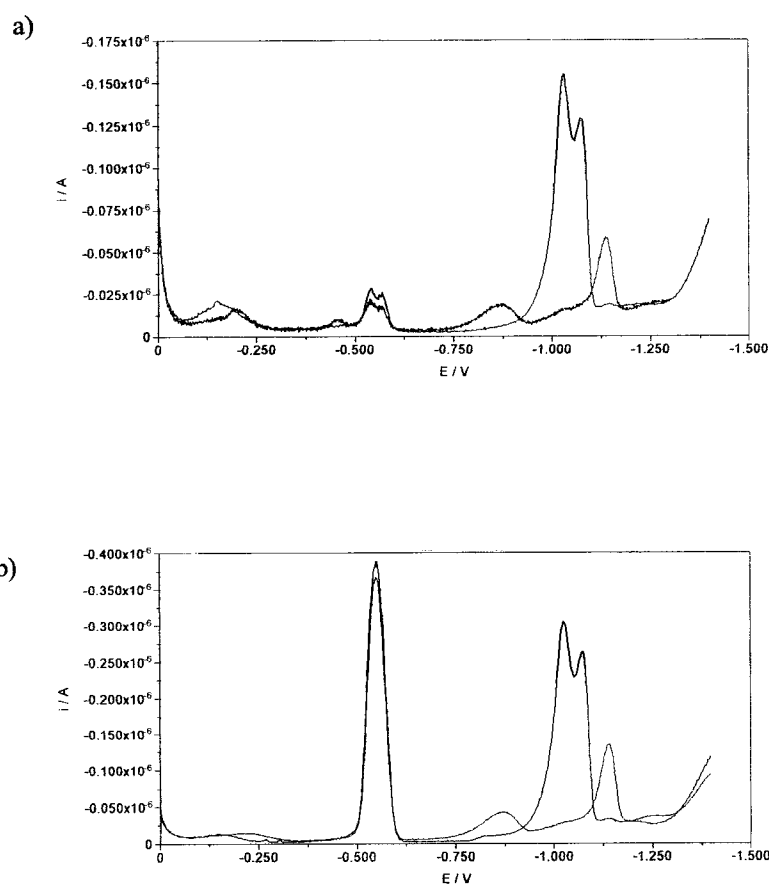


FIG. 3.43 - Voltamogramas obtidos para uma solução de Azul de Procion MX-R de concentração final: a)  $4 \times 10^{-7} \text{M}$ ; b)  $4 \times 10^{-6} \text{M}$ , em duas situações: (—) sem submeter a hidrólise; (---) após a hidrólise alcalina em meio hidróxido 0,1M e aquecendo a  $80^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. ( $E_{\text{inicial}}$ , 0V;  $E_{\text{ac.}}$ , 0V;  $t_{\text{ac.}}$ : a) 60s; b) 10s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV; frequência, 100Hz).



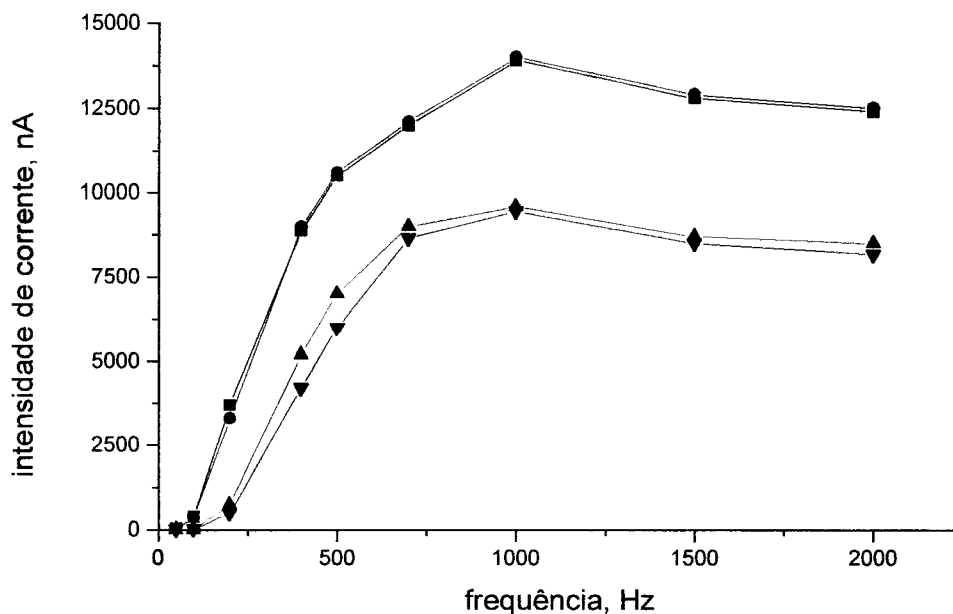


FIG. 3.44 - Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona em função da frequência, usando soluções de Azul de Procion MX-R: (—) (—) sem hidrólise alcalina; (—) (—) sujeitas a hidrólise alcalina em meio hidróxido a 80°C durante 60 minutos; Concentração de corante e  $t_{ac}$  utilizados: (—)(—)  $4 \times 10^{-7} M$  ( $t_{ac}$ , 60s); (—)(—)  $4 \times 10^{-6} M$  ( $t_{ac}$ , 10s). ( $E_{inicial}$ , 0V;  $E_{ac}$ , 0V;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV).

# 4

---

## DETERMINAÇÃO DE CATIÕES METÁLICOS APÓS COMPLEXAÇÃO POR VOLTAMETRIA COM ADSORÇÃO, USANDO UM ELÉCTRODO DE MERCÚRIO DE GOTA SUSPENSA

---

### 4.1-Determinação de cationes metálicos após complexação com o Vermelho de Alizarina S

O corante antraquinónico Vermelho de Alizarina S tem sido utilizado como agente complexante de certos cationes metálicos na determinação destas espécies por voltametria com adsorção. Um dos cationes metálicos cuja determinação se realiza por voltametria com adsorção, após complexação com o Vermelho de Alizarina S, é o catione  $\text{Al(III)}$ , uma espécie que não pode ser determinada directamente usando técnicas electroquímicas, pois o seu potencial de redução é extremamente negativo ( $-1,75\text{V}$  vs. SCE, numa solução de  $\text{BaCl}_2$   $0,05\text{ mol.dm}^{-3}$ ) e aproximado do potencial de redução dos cationes de metais alcalinos ou alcalino-terrosos normalmente presentes no electrólito de suporte [148]. C. van den Berg et al. [149] adoptaram uma metodologia, envolvendo a voltametria com adsorção, para determinar o catione  $\text{Al(III)}$  na água do mar e na água natural; o limite de detecção indicado foi de  $1\text{nM}$  de catione  $\text{Al(III)}$  para um tempo de acumulação de  $45\text{s}$ . Neste caso, a intensidade de corrente registada, que é proporcional à concentração do catione  $\text{Al(III)}$ , está relacionada com a

redução electroquímica do ligando do complexo Al(III)-Vermelho de Alizarina S adsorvido.

O catião Cu(II) pode ser determinado directamente por voltametria de redissolução anódica após acumulação electrolítica a um potencial que promova a sua prévia redução no eléctrodo de mercúrio [150]. No entanto, recorrendo à voltametria com adsorção e utilizando o Vermelho de Alizarina S, F. Quentel et al. [98] determinaram o teor de catião Cu(II) em amostras de água do mar previamente irradiadas com raios ultra-violeta, tendo sido obtido um limite de detecção de 0,1nM para um tempo de acumulação de 1 minuto.

Atendendo ao comportamento e às características voltamétricas do Vermelho de Alizarina S referidas na secção anterior, decidiu-se-se experimentar estes procedimentos de determinação destes cationes metálicos, tendo como objectivo estudar a resposta voltamétrica do complexo metálico em termos de sensibilidade, selectividade e simplicidade.

#### **4.1.1 - O catião Al(III) e a sua determinação voltamétrica**

A toxicidade do alumínio para o organismo humano e a sua forte distribuição no ecossistema-água justificam o interesse no desenvolvimento de métodos de determinação deste catião metálico. Os efluentes industriais (por exemplo, os produzidos pela indústria de curtumes) lançados nos cursos de água e a confecção e armazenamento de alimentos e bebidas em recipientes de alumínio constituem fontes potenciais deste catião para os organismos vivos, embora em concentrações baixas (dado o carácter ácido do catião e não muito ácido do meio, em geral). Felizmente, a forma livre do catião, a mais tóxica para os seres vivos, encontra-se normalmente em concentrações vestigiais, sendo a complexação com ligandos naturais promovida extensivamente [151]. Concentrações excedendo 1,5mg/L colocam problemas de toxicidade ao ambiente marinho e níveis acima de 200µg/L apresentam um risco mínimo. Tem sido avançada a possibilidade de associar níveis elevados de alumínio em tecidos cerebrais com a doença de Alzheimer [152]. A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura recomenda um nível máximo de 5mg/L de alumínio nas águas de irrigação. O valor de concentração de alumínio existente numa água potável secundária padrão é de 0,05mg/L [153].

Como foi referido, a determinação directa do catião Al(III) por voltametria não é viável, pois, para além da sua redução ser difícil, verifica-se a interferência de cationes, como o hidrogénio, o sódio e o potássio, habitualmente presentes na solução de electrólito de suporte.

Assim, justifica-se plenamente a necessidade de encontrar uma metodologia de determinação do cátion Al(III) utilizando uma espécie química que interaja com o cátion e seja reduzida mais facilmente do que o cátion Al(III). Inicialmente, Wilard e Dean [154] sugeriram um método polarográfico de doseamento do cátion alumínio (III), baseado nas propriedades complexantes dos corantes monoazóicos do tipo di-*o*-hidroxiazó com o referido cátion. Verificaram o aparecimento de 2 picos de redução: um relativo ao agente complexante livre, e outro relativo ao ligando complexado com o cátion. O corante utilizado por estes autores foi o Violeta de Solocrómio RS (também conhecido por 5-sulfo-2-hidroxibenzenoazo-2-naftol), sendo obtido um limite de detecção de  $10^{-7}$ M.

Em 1985, J. Wang et al. [155] efectuaram a determinação do cátion Al(III) por voltametria com adsorção, após complexação com o Violeta de Solocrómio RS, usando um eléctrodo de mercúrio de gota suspensa. O limite de detecção obtido foi de 5,5nM de cátion Al(III) para um tempo de acumulação de 10 minutos. Contudo, a reacção de complexação na qual se baseia o método revelou-se extremamente lenta, sendo necessário aquecer a solução durante 10 minutos a 90°C. Este requisito torna este método algo moroso e laborioso.

Foram testados outros ligandos que complexam com o cátion alumínio(III), tendo em vista a determinação desse cátion metálico por voltametria com adsorção, de entre os quais se destacam a calmagite [156] e o cupferron [157].

Recentemente, foram publicados alguns trabalhos envolvendo a determinação voltamétrica do cátion Al(III), após complexação com o Vermelho de Alizarina S, por voltametria com adsorção, usando o eléctrodo de mercúrio de gota estática. M. E. Carrera et al. [158] aplicaram este método por voltametria com adsorção para a determinação do cátion Al(III) em amostras concentradas de hemodiálise; e J.J. Hernández-Brito et al. [159] realizaram a determinação rápida do cátion Al(III) na água do mar. Em ambos os trabalhos destacou-se a importância de utilizar o cátion cálcio, nas soluções a analisar, por forma a obter uma maior sensibilidade na determinação. Finalmente, Opydo [85] utilizou o Vermelho de Alizarina S, como agente complexante, para determinar o cátion Al(III) existente em amostras de ramos e raízes de árvore, por voltametria com adsorção.

No trabalho presente procurou-se desenvolver mais exhaustivamente o método, baseado na complexação do cátion Al(III) com o referido corante antraquinónico, recorrendo à aplicação da técnica voltamétrica de onda quadrada, com vista a obter uma maior sensibilidade,

selectividade e simplicidade. Assim, dedicou-se particular atenção à influência da frequência de onda quadrada na resposta voltamétrica associada ao complexo metálico.

#### 4.1.2 - O catião Cu(II) e a sua determinação voltamétrica

O cobre é considerado um elemento vestigial essencial para as plantas e animais. No entanto, certos compostos contendo esta espécie são tóxicos por ingestão ou inalação. A utilização regular de compostos de cobre, principalmente na indústria e na agricultura, faz com que o catião Cu(II) seja um dos poluentes mais comuns das águas naturais. O cobre metálico é utilizado largamente em fios eléctricos, em várias ligas, em pigmentos, em utensílios de cozinha, etc. Felizmente, nas águas naturais, o catião Cu(II) liga-se preferencialmente a ligandos orgânicos, como as substâncias húmicas, sendo de menor expressão a concentração de catião Cu(II) na forma livre, a mais tóxica para a maior parte dos organismos vivos, tal como sucede com o catião Al(III) [151]. A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura recomenda um nível máximo de cobre de 200µg/L para as águas de irrigação [153].

Usando técnicas electroanalíticas, a determinação de catião Cu(II) pode ser efectuada, normalmente, por voltametria de redissolução anódica (ASV). Florence e Batley [150] conseguiram determinar 0,4µg/L de cobre total na água do mar, por voltametria de redissolução anódica. Contudo, na determinação por voltametria de redissolução anódica de catião Cu(II) na água do mar, foi constatado que a presença de anião cloreto perturbava a resposta obtida, podendo inviabilizar essa determinação.

Recorrendo à voltametria com adsorção e utilizando o Vermelho de Alizarina S como complexante, F. Quentel et al. [98] determinaram o catião Cu(II) na água do mar, referindo um limite de detecção da ordem de 0,3nM. Neste caso, contrariamente ao verificado com o complexo Alumínio(III)-Vermelho de Alizarina S, a intensidade de corrente obtida resultou da redução do catião metálico do complexo adsorvido Cu(II)-Vermelho de Alizarina S. Foi no intuito de comparar estes dois métodos de determinação (do catião Al(III) e do catião Cu(II)) que se realizou o presente estudo, usando um corante antraquinónico simples de características voltamétricas estudadas anteriormente.

É de referir que outros autores determinaram o catião Cu(II), por voltametria com adsorção, após complexação com outro tipo de ligandos, nomeadamente o catecol [160], a 8-hidroxiquinolina [90] e a 1,10-fenantrolina [99].

#### 4.2 - Os cátions Ni(II) e Co(II) e a sua determinação voltamétrica

O níquel e o cobalto pertencem a uma classe de elementos considerada essencial para o Homem, para os animais e para as plantas. O níquel é necessário em vários processos metabólicos e o cobalto é um componente da vitamina B<sub>12</sub>. Ligeiras variações nas quantidades necessárias a um estado fisiológico normal podem causar graves problemas de toxicidade ou certas deficiências. No caso do cobalto, este elemento é largamente utilizado em ligas de vários aços, na electrodeposição, em fertilizantes, na porcelana e no vidro; o níquel é utilizado principalmente em ligas, revestimentos protectores, catalizadores e baterias. A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura recomenda um nível máximo para as águas de irrigação de 0,1mg/L de cobalto e 0,2mg/L de níquel [153]. Assim, torna-se importante realizar a determinação destes cátions em amostras de água.

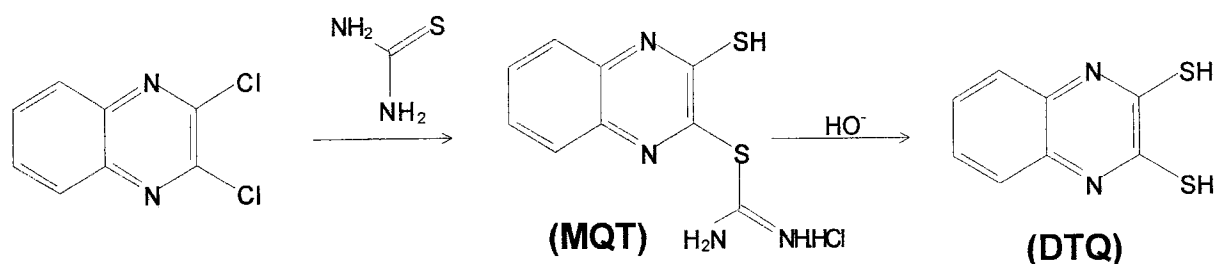
A determinação dos cátions metálicos Ni(II) e Co(II) pode ser efectuada por voltametria de redissolução anódica (ASV) ou por voltametria com adsorção. Os métodos conhecidos e desenvolvidos por ASV são afectados pela cinética lenta do passo de determinação (reoxidação) [161]. De referir que o cobalto metálico pode dissolver-se, no mercúrio, enquanto o níquel metálico não se dissolve nesse metal líquido [78].

A utilização da voltametria com adsorção torna-se mais vantajosa do ponto de vista analítico, pois permite a obtenção de limites de detecção extremamente baixos. A acumulação de complexos de catião Ni(II) e de catião Co(II) obtidos com um ligando adequado (normalmente a dimetilglióxima ou a nióxima), na superfície do eléctrodo de mercúrio, e a posterior determinação realizando um varrimento de potencial no sentido catódico, conduz à redução do catião metálico complexado e adsorvido [92, 93]. Foram efectuadas várias aplicações desta metodologia, usando a dimetilglióxima como agente complexante; realizou-se, por exemplo, a determinação de catião Ni(II) e de catião Co(II) na água do mar, tendo sido indicados limites de detecção de  $5 \times 10^{-11} \text{M}$  e  $8 \times 10^{-12} \text{M}$ , respectivamente [162]. Recentemente, o catião Ni(II) foi determinado em amostras de vinho, após um procedimento de digestão

baseado na irradiação através de raios ultra-violeta, tendo sido encontrada nessas amostras uma concentração de catião Ni(II) de  $2,4 \times 10^{-7} \pm 4 \times 10^{-8} \text{M}$  [163].

J.A. Rodrigues [164] utilizou a 2,3-dimetilquinoxalina e a 2-hidroxiquinoxalina para evidenciar as características de adsorção das quinoxalinas no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa. Verificada a existência de adsorção desses compostos no referido eléctrodo, foi constatado que o processo de redução electroquímica da 2,3-dimetilquinoxalina pode ser considerado como um processo quasi-reversível (tanto a espécie reagente como o produto da redução permanecem adsorvidos à superfície do eléctrodo) e o da 2-hidroxiquinoxalina como um processo irreversível.

No passado foram desenvolvidos alguns trabalhos tendo como base a utilização da 2,3-ditioiquinoxalina para a determinação colorimétrica de catião Ni(II) e de catião Co(II). A formação de complexos desses catiões com a 2,3-ditioiquinoxalina tornou possível a determinação colorimétrica dos catiões, em soluções aquosas [165]. Dada a instabilidade da 2,3-ditioiquinoxalina foi proposto o uso de outro reagente, o cloreto de S-2-(3-mercaptoquinoxalinil)tiourónio (MQT), que é estável em solução aquosa etanólica e que pode ser preparado a partir de 2,3-dicloroquinoxalina e tiourea. Por adição de solução tampão de cloreto de amónio/amoniaco com pH igual a 10, esse reagente é imediatamente hidrolisado *in situ* formando a 2,3-ditioiquinoxalina (DTQ), segundo a seguinte equação química:



Atendendo a estes fenómenos de adsorção e de complexação envolvendo derivados da quinoxalina, decidiu-se estudar a viabilidade de determinar o catião Ni(II) e o catião Co(II), após complexação com a 2,3-ditioiquinoxalina, por voltametria com adsorção - uma situação que ainda não tinha sido explorada.

## 4.3 – Execução experimental

### 4.3.1 – Instrumentação

O estudo experimental foi efectuado utilizando um sistema voltamétrico AutoLab PGSTAT 10 (EcoChimie) controlado através de um computador pessoal equipado com um software GPES para Windows - versão 4.2. Neste estudo, o início e o período de amostragem da intensidade de corrente constituem referências instrumentais importantes: usando períodos de impulso superiores a 40 ms em técnicas voltamétricas por impulsos, a amostragem da intensidade de corrente é realizada por integração da intensidade de corrente nos últimos 20 ms de aplicação do impulso; para períodos de impulso inferiores a 40 ms, a integração da intensidade de corrente é realizada durante a última metade do impulso. Na voltametria cíclica, o varrimento de potencial é realizado em escada, sendo a amostragem da intensidade de corrente realizada no último quarto de fracção de cada degrau.

Utilizou-se um stand voltamétrico Metrohm 663 VA com um eléctrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE). Um eléctrodo auxiliar de carbono vítreo e um eléctrodo de referência de Ag/AgCl (com KCl 3M) completaram o sistema de eléctrodos da célula electroquímica.

### 4.3.2 – Soluções e procedimento-base

Os cátions metálicos estudados (Al(III), Cu(II), Ni(II) e Co(II)) foram obtidos em solução a partir das respectivas soluções padrão de concentração 1000mg/L, comercializadas pela Merck.

Ao longo desta parte experimental foram utilizadas as soluções tampão e as condições experimentais descritas na secção 3.3.

A solução de 2,3-ditiolquinoxalina (utilizada na secção 4.4.3) foi preparada *in situ*, dissolvendo S-2-(3-mercaptoquinoxalinil)tiourónio (MQT) em tampão amoniacal (0,1M e pH=10).

O reagente sólido S-2-(3-mercaptoquinoxalinil)tiourónio foi sintetizado a partir da reacção entre 2,3-dicloroquinoxalina (2,0g) e a tioureia (1,6g), em etanol (50mL), realizada em refluxo durante 15 minutos. Após 1 hora de repouso, efectuou-se uma filtração e uma recristalização com etanol, sendo obtido o produto pretendido [166].



Normalmente, os ensaios voltamétricos foram realizados com um volume de electrólito suporte de 25mL, após um período de passagem de azoto de 10 minutos. Inicialmente, para cada electrólito suporte utilizado obteve-se o respectivo voltamograma (ensaio em branco), com base nas condições operacionais utilizadas posteriormente na análise das soluções contendo o agente complexante e o catião metálico. Após a adição de um certo volume de solução do complexante (Vermelho de Alizarina S ou 2,3-ditiolquinoxalina) e de solução padrão do catião metálico a ser estudado, sujeitou-se essa solução a desoxigenação, durante uns minutos, e efectuou-se o respectivo ensaio voltamétrico. As condições operacionais são mencionadas ao longo deste trabalho, nas legendas das figuras que apresentam voltamogramas.

#### 4.4 – Ensaio, resultados e discussão

##### 4.4.1 - Determinação de catião Al(III)

Nos trabalhos descritos na literatura para a determinação do catião Al(III), após complexação com o Vermelho de Alizarina S, foram utilizados diferentes electrólitos de suporte, conforme se resume na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Características dos procedimentos utilizados na determinação do catião Al(III) após complexação com o Vermelho de Alizarina S, por voltametria com adsorção, usando o HMDE

Técnica	Electrólito	Conc. ligando	$E_{ac.} / t_{ac.}$	$E_{pico}$ (Al(III)- Ver. Aliz. S)	Limite de Detecção	Amostra	Ref. <sup>a</sup>
DPV	BES 0,01M (pH7)	$1 \times 10^{-5} M$	-0,9V/45s	-1,16V	1nM	água do mar	149
varrimento em escada	BES 0,01M (pH 7), com Ca(II)	$2 \times 10^{-4} M$	-0,9V/40s	-1,25V	1,8nM	água do mar	159
DPV	DETB ou BES 0,001M, c/ Ca(II)	$1 \times 10^{-5} M$	-0,9V/60s	-1,01V	0,2mg/mL	concentrado hemodiálise	158
DPV	NH <sub>4</sub> Cl/NH <sub>3</sub> (pH 8)	$2,5 \times 10^{-6} M$	-0,7V/90s	-0,87V	25nM	ramos de árvore	85

No presente trabalho, procurou-se confirmar as melhores condições experimentais para a determinação de Al(III) após complexação com o Vermelho de Alizarina S por voltametria com adsorção, usando o varrimento de onda quadrada.

A Fig. 4.1 ilustra a dependência da intensidade de corrente do pico de redução do complexo Al(III)-Vermelho de Alizarina S adsorvido em função do pH da solução. Os diferentes valores de pH foram obtidos utilizando as soluções tampão referidas na secção 3.3.2. Dos resultados registados, pode concluir-se que o uso do electrólito-suporte constituído por  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$  resulta numa intensidade de corrente do complexo analisado maior do que a verificada para outros electrólitos.

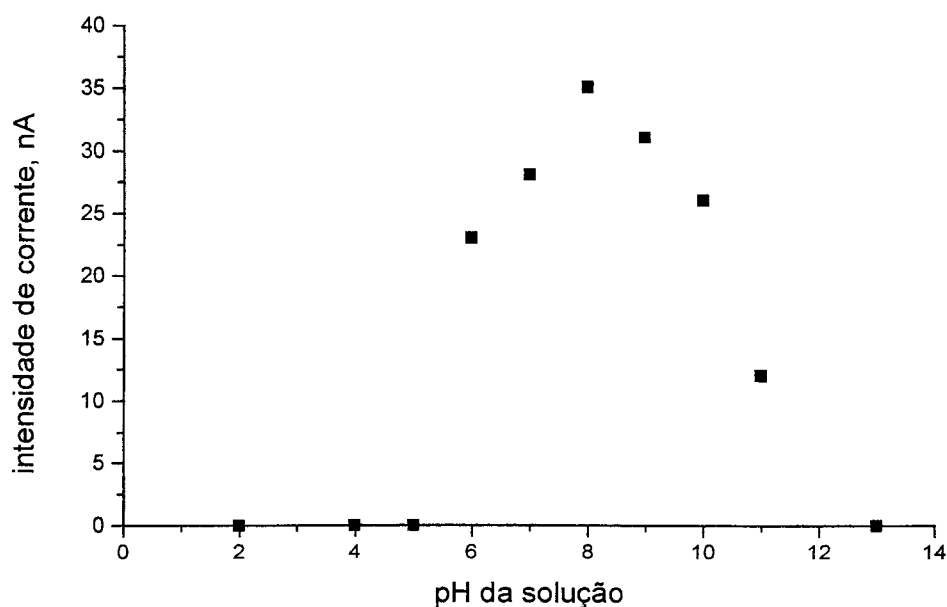


FIG. 4.1 - Intensidade de corrente registada para uma solução de catião Al(III)  $2,0 \times 10^{-7} \text{M}$  com Vermelho de Alizarina S  $4,0 \times 10^{-6} \text{M}$  e meio tampão a diferentes valores de pH.

( $E_{\text{inicial}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , variável;  $t_{\text{ac.}}$ , 30s;  $E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV, frequência, 100Hz)

Na Fig. 4.2 ilustra-se a influência da concentração do electrólito suporte na intensidade de corrente do pico de redução do complexo catião Al(III)-Vermelho de Alizarina S para um intervalo possível de frequências de onda quadrada. Comparando as duas situações com diferentes concentrações de electrólito suporte, verifica-se um aumento da intensidade de corrente à medida que se aumenta a frequência, quando se usa a solução tampão (electrólito suporte) de maior concentração. No entanto, neste caso, não se regista um aumento abrupto da intensidade de corrente (como o que se verificou, no capítulo 3, para o sinal voltamétrico característico do grupo antraquinona do corante), mas sim uma variação praticamente linear para o intervalo de frequências mencionado (Fig. 4.2a). Além disso, para frequências

superiores a 800Hz, dado o alargamento do pico e a baixa magnitude do pico, torna-se complicado medir a intensidade de corrente. No caso de se usar uma solução tampão de menor concentração, verifica-se que o aumento da intensidade de corrente com a frequência é limitado, sendo que, para frequências superiores a 200Hz, a intensidade de corrente estabiliza ou diminui. Pode, assim, concluir-se que a velocidade do processo de transferência electrónica decresce à medida que a concentração da solução tampão amoniacal também diminui. Com a diminuição da concentração da solução tampão, decresce também a força iónica, o que, como já se referiu, provoca um decaimento mais lento da intensidade de corrente capacitiva e, no voltamograma, um aumento da linha de base.

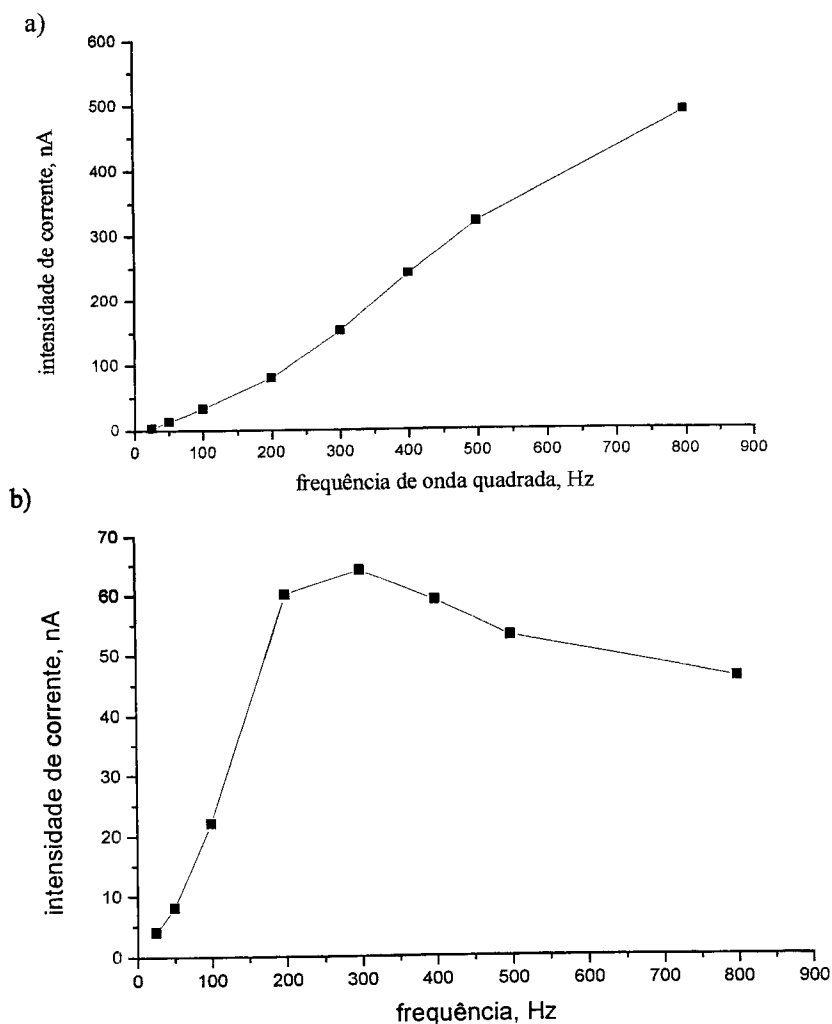


FIG. 4.2 - Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução do complexo Al(III)-Vermelho de Alizarina S registada para uma solução de catião Al(III)  $2,0 \times 10^{-7} \text{M}$  contendo Vermelho de Alizarina S  $4,0 \times 10^{-6} \text{M}$ , em meio tampão amoniacal (pH=8 e concentração total: a) 0,10M; b) 0,010M), em função da frequência de onda quadrada. ( $E_{\text{inicial}}$  e  $E_{\text{ac}}$ , -0,9V;  $t_{\text{ac}}$ , 30s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV)

Relativamente à influência da concentração do ligando Vermelho de Alizarina S no sinal voltamétrico obtido podemos ver na Fig. 4.3 que é atingido um valor máximo de intensidade de corrente do pico de redução do complexo metálico, quando existe Vermelho de Alizarina S,  $4 \times 10^{-6} \text{M}$ , e catião  $\text{Al(III)}$ ,  $2 \times 10^{-7} \text{M}$ , em solução amoniacal ( $0,1 \text{M}$  e  $\text{pH}=8$ ).

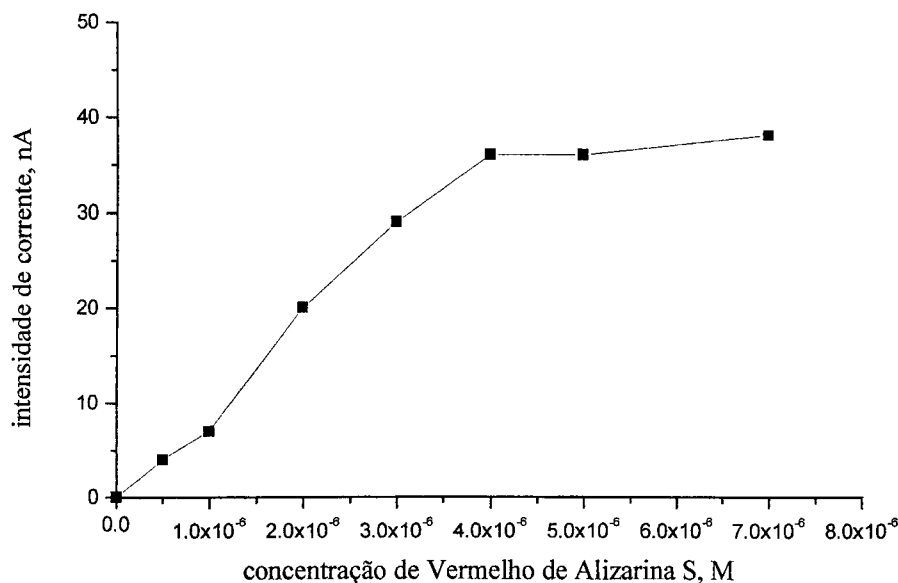


FIG. 4.3 - Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução do complexo  $\text{Al(III)}$ -Vermelho de Alizarina S obtida para uma solução de catião  $\text{Al(III)}$   $2,0 \times 10^{-7} \text{M}$  em meio tampão amoniacal ( $0,1 \text{M}$  e  $\text{pH}=8$ ) e com Vermelho de Alizarina S de concentração variável.

( $E_{\text{inicial}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ ,  $-0,9 \text{V}$ ;  $t_{\text{ac.}}$ ,  $30 \text{s}$ ;  $\Delta E$ ,  $20 \text{mV}$ ;  $E_{\text{degrau}}$ ,  $2 \text{mV}$ ; frequência,  $100 \text{Hz}$ )

Noutros ensaios, procurou-se otimizar certos parâmetros característicos da técnica voltamétrica, tais como o tempo e o potencial de acumulação. A figura 4.4 ilustra a dependência do sinal voltamétrico associado à redução do complexo  $\text{Al(III)}$ -Vermelho de Alizarina S relativamente a esses parâmetros.

De referir que as conclusões retiradas quanto à influência do potencial e do tempo de acumulação na resposta voltamétrica estão de acordo com as obtidas por outros autores nos seus trabalhos publicados. De facto, o valor de potencial de acumulação que permitiu uma resposta de maior magnitude foi da ordem de  $-0,9 \text{V}$  ou  $-1,0 \text{V}$  (vs.  $\text{Ag/AgCl}$  (em  $\text{KCl}$ ,  $3 \text{M}$ )). Quanto ao tempo de acumulação, confirmou-se o facto do sinal voltamétrico característico da redução do complexo  $\text{Al(III)}$ -Vermelho de Alizarina S não variar linearmente com o aumento

do tempo de acumulação, indicando um estado típico de saturação da gota de mercúrio para um tempo de acumulação inferior a 5 minutos, nas condições experimentais ensaiadas.

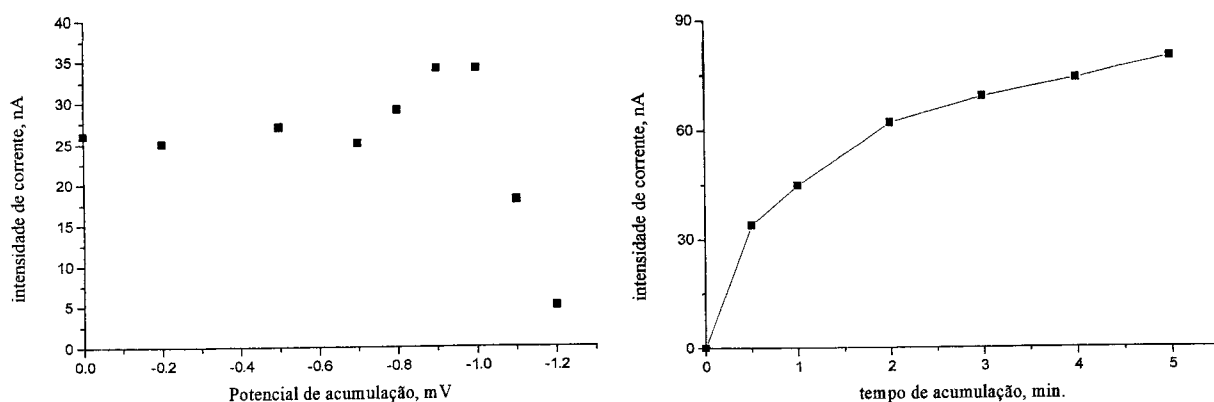


FIG. 4.4 - Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução do complexo Al(III)-Vermelho de Alizarina S registada para uma solução de catião Al(III)  $2,0 \times 10^{-7} \text{M}$  com Vermelho de Alizarina S  $4,0 \times 10^{-6} \text{M}$  e meio tampão amoniacal (0,1M e pH=8) em função: a) do potencial de acumulação ( $t_{ac.}$ , 30s); b) do tempo de acumulação ( $E_{ac.}$ , -0,9V). ( $\Delta E$ , 20mV;  $E_{degrau}$ , 2mV; frequência, 100Hz).

Alguns autores [158, 159] sugeriram a adição de Ca(II) à solução a analisar para aumentar a sensibilidade do método de determinação de Al(III) após complexação com o Vermelho de Alizarina S. Com o objectivo de confirmar essa situação, realizaram-se alguns ensaios voltamétricos com e sem a presença do catião cálcio em solução.

Os resultados experimentais obtidos nestes ensaios mostraram que a adição de catião cálcio à solução de Vermelho de Alizarina S e de catião Al(III) causa um aumento da intensidade de corrente do pico característico do complexo de catião Al(III). Contudo, analisando uma solução de Vermelho de Alizarina S à qual se juntou um dado volume de solução de catião cálcio, verificou-se o aparecimento, no voltamograma, de um sinal ao mesmo valor de potencial do sinal característico do complexo de catião Al(III), conforme se observa na Fig. 4.5. Deste modo, parece evidente que, nestas condições, o catião cálcio adicionado à solução a analisar pode ser um interferente na determinação voltamétrica do catião Al(III) após complexação com o Vermelho de Alizarina S.

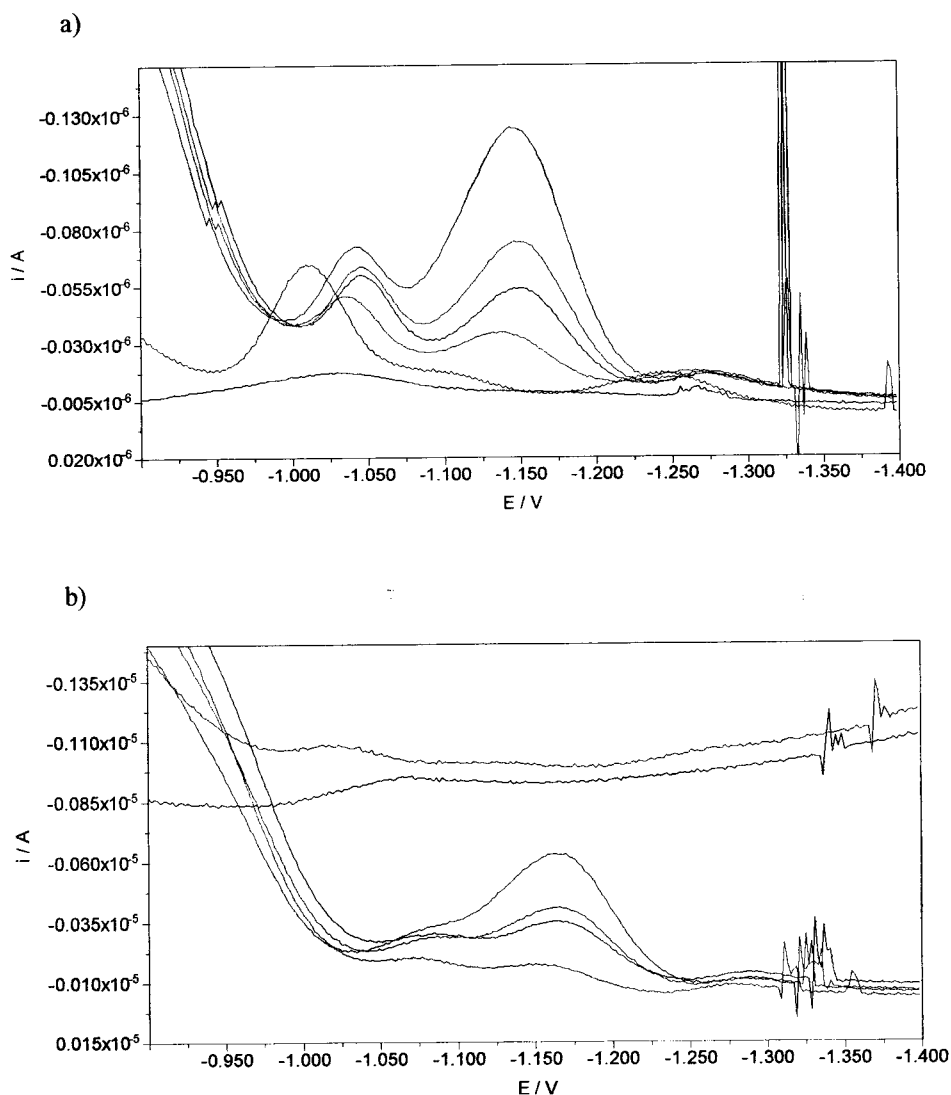


FIG. 4.5 - Voltamogramas obtidos para a seguinte sequência de análise: (—) branco (tampão amoniacal, 0,01M e pH=8,2); (—) solução de Vermelho de Alizarina S  $4 \times 10^{-6}$ M em tampão amoniacal (sol. A); (—) sol. A com catião cálcio 0,01M; (—) sol. A com catião cálcio 0,01M e catião Al(III)  $5 \times 10^{-8}$ M; (—) sol. A com catião cálcio 0,01M e catião Al(III)  $1 \times 10^{-7}$ M; (—) sol. A com catião cálcio 0,01M e catião Al(III)  $2 \times 10^{-7}$ M. ( $E_{\text{inicial}}$ , -0,9V;  $E_{\text{ac}}$ , -0,9V;  $t_{\text{ac}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV; frequência: a) 100Hz; b) 400Hz)

Apesar de não se conseguir caracterizar aquele sinal, parece evidente que a melhoria de sensibilidade (que não é significativa) não está directamente relacionada com a concentração de catião Al(III) existente em solução e poderá criar complicação no estudo analítico. Assim, optou-se pela não utilização de catião cálcio nas soluções padrão de catião Al(III) utilizadas no estudo de calibração.

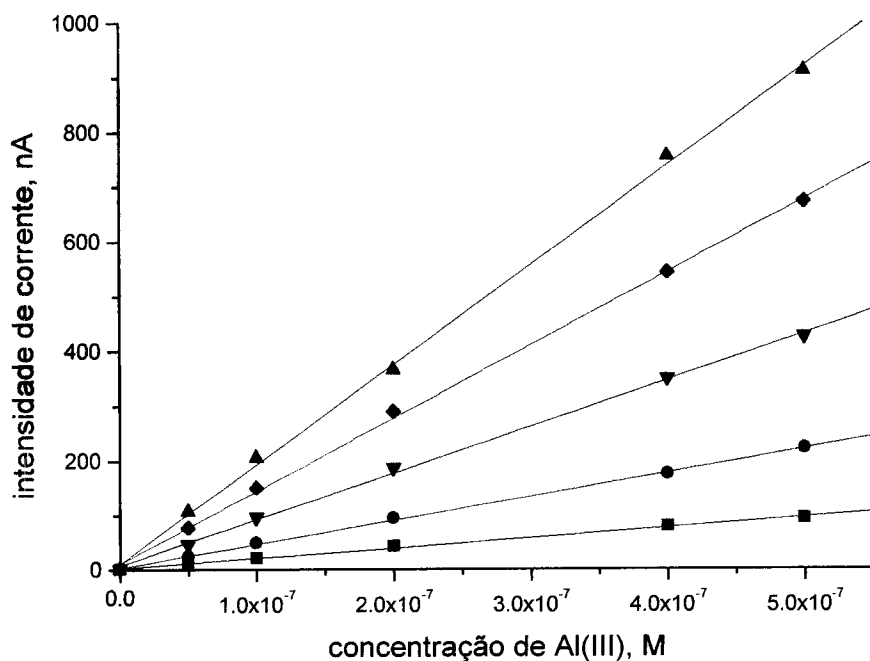


FIG. 4.6 - Gráfico de calibração do cátion Al(III) para diferentes frequências de onda quadrada: (—) 50Hz; (—) 100Hz; (—) 200Hz; (—) 300Hz; (—) 400Hz. Concentração de Vermelho de Alizarina S,  $4 \times 10^{-6}$  M. ( $E_{\text{inicial}}$ , -0,9V;  $E_{\text{ac.}}$ , -0,9V;  $t_{\text{ac.}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV)

Como se observa na Fig. 4.6, a relação entre a intensidade de corrente medida para o pico de redução do complexo Al(III)-Vermelho de Alizarina S e a concentração de cátion Al(III) é linear, para diferentes frequências estudadas. Os parâmetros das várias rectas de calibração encontram-se resumidos na tabela 4.2. Para frequências superiores a 400 Hz, os picos voltamétricos tendem a alargar, diminuindo a precisão do valor da intensidade de corrente associado.

Tabela 4.2 - Parâmetros das rectas de calibração apresentadas na Fig. 4.6.

frequência	equação da recta, $y \text{ (nA)} = b + mx \text{ (M)}$	coeficiente de correlação linear
50Hz	$y = 1,716 + 1,858 \times 10^8 x$	0,9984
100Hz	$y = 2,304 + 4,373 \times 10^8 x$	0,9996
200Hz	$y = 6,495 + 8,488 \times 10^8 x$	0,9993
300Hz	$y = 10,618 + 1,333 \times 10^9 x$	0,9995
400Hz	$y = 10,546 + 1,821 \times 10^9 x$	0,9994

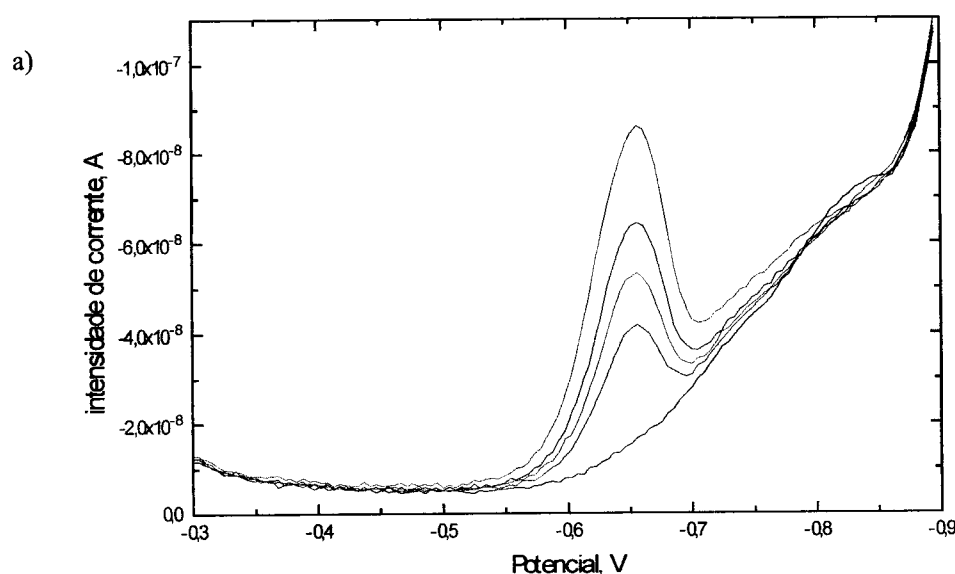
#### 4.4.2 - Determinação do cátion Cu(II)

O pH da solução de electrólito-suporte usada na determinação do cátion Cu(II) após complexação com o Vermelho de Alizarina S constitui um parâmetro importante para a optimização desse método.

Quentel et al. [98] escolheram um valor de pH de 8,2 (usando uma solução tampão de borato 0,01M) para a determinação de cátion Cu(II) após complexação com o Vermelho de Alizarina S por voltametria com adsorção (modo de impulso diferencial). Realizaram a acumulação a um potencial de -0,1V durante 3 minutos e obtiveram um pico de redução ao potencial de -0,3V e um limite de detecção de 0,3nM.

Nos ensaios realizados a diferentes valores de pH, utilizando as soluções tampão cuja preparação se encontra descrita na Tabela 3.1, verificou-se que o pico de redução associado ao cátion Cu(II) só surgiu quando se utilizou o meio fortemente alcalino (NaHO, 0,1M).

Quanto à dependência da intensidade de corrente do sinal voltamétrico característico do complexo Cu(II)-Vermelho de Alizarina S em relação ao tempo e ao potencial de acumulação, verificou-se a necessidade de ajustar o tempo de acumulação à concentração do cátion Cu(II) e de Vermelho de Alizarina S nas soluções a analisar, tal como é esperado na voltametria com adsorção; o potencial de acumulação teve que ser ajustado a um valor menos catódico do que o potencial do pico de redução do complexo.





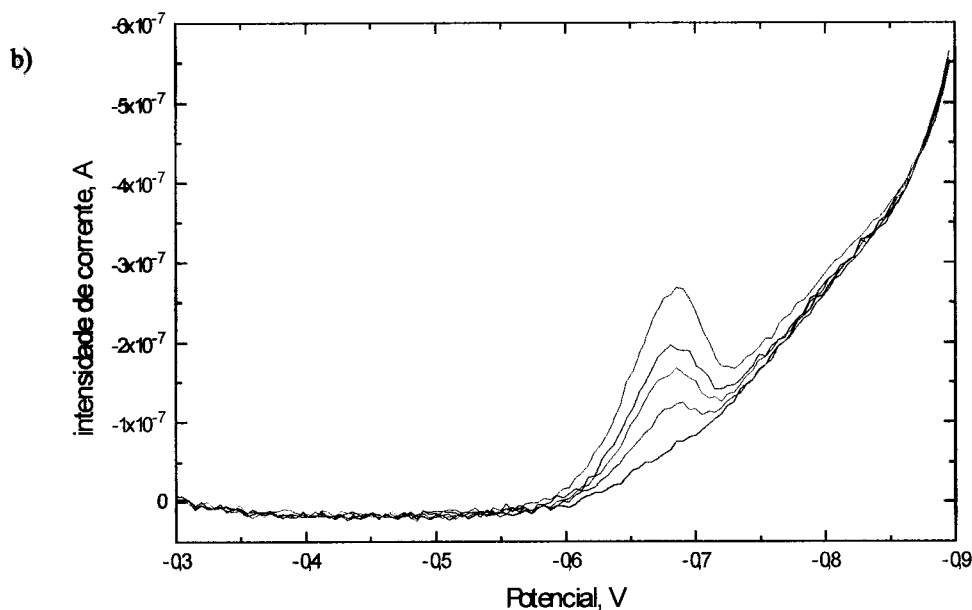


FIG. 4.7 - Voltamogramas obtidos na análise de soluções alcalinas (NaHO, 0,1M) de Vermelho de Alizarina S ( $8 \times 10^{-7} \text{M}$ ) e diferentes concentrações de cátion Cu(II): (—) 0; (—) 2; (—) 4; (—) 6; (—) 10  $\mu\text{g/L}$ . ( $E_{\text{inicial}}$ , -0,3V;  $E_{\text{ac.}}$ , -0,3V;  $t_{\text{ac.}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV; frequência: a) 100Hz; b) 400Hz).

Nessas condições, efectuando um varrimento de potencial em onda quadrada, obteve-se uma resposta voltamétrica proporcional à concentração do referido cátion na solução, conforme mostra a Fig. 4.7. A Fig. 4.8 apresenta as duas rectas de calibração do cátion Cu(II) usando dois valores de frequência de onda quadrada: 100 e 400 Hz.

A Fig. 4.9 ilustra a dependência da intensidade de corrente do pico de redução do complexo de Cobre(II)-Vermelho de Alizarina S em relação à frequência da onda quadrada. Observando esta última figura, pode-se verificar que a variação da intensidade de corrente do pico em causa com a frequência é praticamente linear.

Usando as condições alcalinas (NaHO, 0,1M) em solução, procurou-se verificar a viabilidade da determinação conjunta dos cátions Cu(II) e Al(III) após complexação com o Vermelho de Alizarina S, usando a voltametria com adsorção. No entanto, nessas condições, não foi possível efectuar a determinação do cátion Al(III), pois não se verificou o aparecimento de qualquer resposta voltamétrica, gorando-se, assim, a possibilidade de efectuar a determinação conjunta dessas duas espécies.

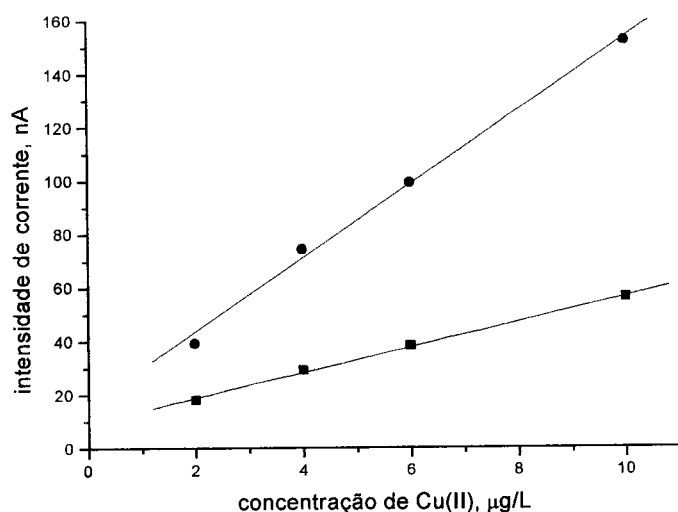


FIG. 4.8 - Rectas de calibração obtidas para o cátion Cu(II) por voltametria com adsorção após complexação com Vermelho de Alizarina S ( $8 \times 10^{-7} M$ ). Análise em solução alcalina de NaHO 0,1M para dois valores de frequência: (—) 100; (—) 400Hz. Ver Fig. 4.7.

Tabela 4.3 - Parâmetros das rectas de calibração apresentadas na Fig. 4.8.

Frequência	equação da recta, $y \text{ (nA)} = b + mx \text{ (}\mu\text{g/L)}$	Coefficiente de correlação linear
100Hz	$y = 9,4 + 4,7 x$	0,9990
400Hz	$y = 16,08 + 13,76 x$	0,9960

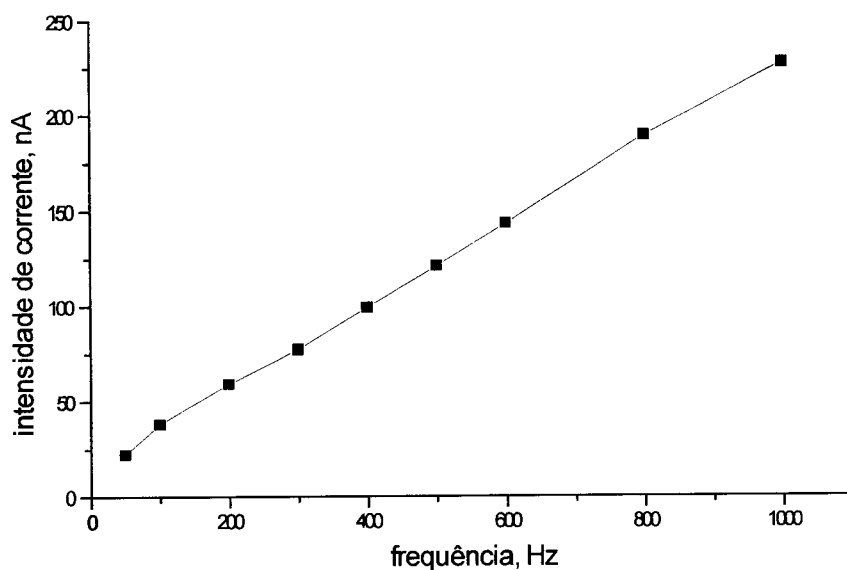


FIG. 4.9 – Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução do complexo Cu(II)-Vermelho de Alizarina S em função da frequência de onda quadrada. ( $E_{\text{inicial}}$ , -0,3V;  $E_{\text{ac}}$ , -0,3V;  $t_{\text{ac}}$ , 60s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV).

### 4.4.3 - Determinação dos cátions Ni(II) e Co(II)

#### 4.4.3.1 - Selecção de condições experimentais

Dado que a solução de 2,3-ditiolquinoxalina é obtida a partir de um intermediário submetido a hidrólise alcalina a pH igual a 10, este seria o pH mais conveniente para a determinação dos cátions Ni(II) e Co(II), após complexação com a 2,3-ditiolquinoxalina. Mesmo assim, experimentou-se preparar, numa 1.<sup>a</sup> fase, a 2,3-ditiolquinoxalina *in situ* numa solução a pH igual a 10 e depois diluir um volume dessa solução, usando outra solução de electrólito suporte com um valor de pH diferente, ácida ou neutra. Tal situação resultou, provavelmente, na decomposição do composto, inviabilizando a determinação voltamétrica dos cátions referidos após complexação com a 2,3-ditiolquinoxalina.

Utilizando o meio amoniacal a pH igual a 10, realizaram-se alguns ensaios com vista a definir, fundamentalmente, o tempo e o potencial de acumulação, a concentração de 2,3-ditiolquinoxalina e a técnica de impulsos que melhor se adaptaria nesta determinação voltamétrica.

Como a 2,3-ditiolquinoxalina é uma espécie química electroactiva, a resposta voltamétrica obtida para o composto livre pode perturbar a resposta relacionada com os cátions metálicos. De facto, verificou-se, nos ensaios preliminares, o aparecimento de um pico voltamétrico a um potencial muito próximo daquele onde ocorre a redução de catião Ni(II) existente sob a forma de complexo de quinoxalina adsorvido. Assim, procurou-se usar uma concentração mínima da referida quinoxalina, para evitar uma eventual interferência com o sinal voltamétrico do catião Ni(II), mas suficiente para que ocorra complexação com os cátions referidos.

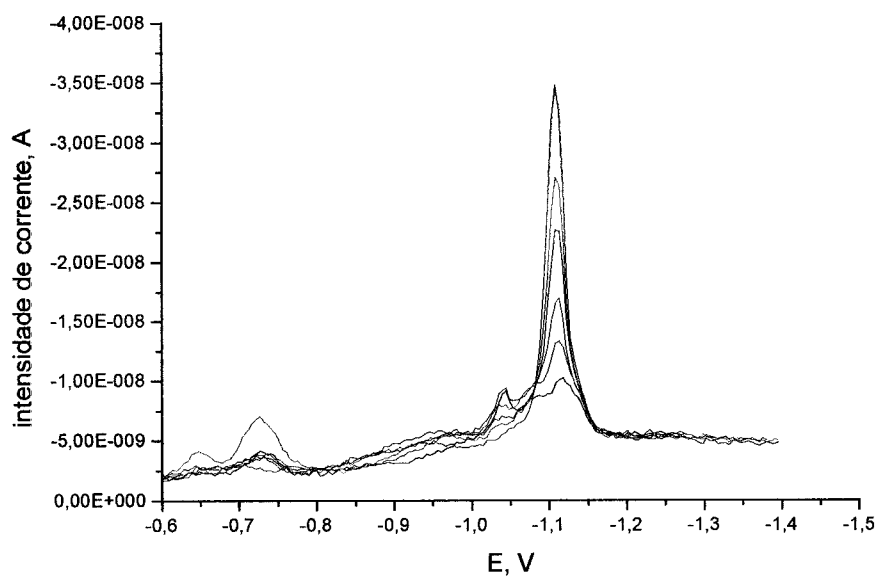
Relativamente ao potencial de acumulação a utilizar na determinação dos cátions Ni(II) e Co(II) após complexação, obteve-se uma melhor definição e sensibilidade dos picos e um crescimento proporcional do sinal voltamétrico com a concentração dos cátions quando a acumulação se efectuava a um valor de -0,6V.

Em relação ao tempo de acumulação, verificou-se que um tempo de acumulação de 30 segundos permitia a determinação dos referidos cátions no intervalo de concentrações de interesse. Nestas condições, não ocorria a saturação da gota de mercúrio nem o ligando livre interferia na resposta voltamétrica.

#### 4.4.3.2 – A escolha da técnica voltamétrica

Inicialmente, nos ensaios de determinação simples do catião Ni(II) após complexação com a 2,3-ditiolquinoxalina, verificou-se um crescimento proporcional do pico de redução do complexo com o aumento da concentração do catião, quando se aplicou a técnica de impulso diferencial. No entanto, quando se efectuou o varrimento de potencial por onda quadrada observou-se o aparecimento de dois sinais voltamétricos para o ligando livre, sendo que a adição de solução padrão de catião Ni(II) provocou um ligeiro aumento da intensidade de corrente do segundo pico ( $E_p = -1,36V$ ). A Fig. 4.10 ilustra esta situação particular, usando uma solução amoniacal (0,1M e pH=10) contendo 2,3-ditiolquinoxalina 50 $\mu$ g/L e catião Ni(II) entre 0,25 e 1,5  $\mu$ g/L. Ora, um dos aspectos que distingue as duas técnicas reside no modo como são aplicados os impulsos. Enquanto na técnica de impulso diferencial os impulsos exclusivamente catódicos são separados por um intervalo de tempo significativo, na técnica de onda quadrada os impulsos são, sequencialmente, catódicos e anódicos e têm a mesma duração (ver Figs. 1.9 e 1.12 no capítulo 1). Nos ensaios usando a voltametria de impulso diferencial, também se verificou que, com o aumento do intervalo de tempo entre impulsos, o sinal voltamétrico característico da redução do complexo de Ni(II) se tornou maior (Fig. 4.11). Parece, pois, preponderante a adsorção que ocorre entre impulsos e, conseqüentemente, entre amostragens sucessivas da intensidade de corrente. Outro aspecto que pode explicar o facto de ser complicado observar o pico de redução do catião Ni(II) após complexação com a 2,3-ditiolquinoxalina, quando se utiliza a voltametria de onda quadrada, tem a ver com a rapidez dessa técnica e com a cinética rápida do processo de redução da 2,3-ditiolquinoxalina. Provavelmente, o processo de determinação voltamétrico do catião sob a forma de complexo foi limitado pela cinética da reacção de complexação. Deste modo, o sinal voltamétrico devido à redução do ligando livre torna-se apreciável, complicando a determinação do catião Ni(II).

a)



b)

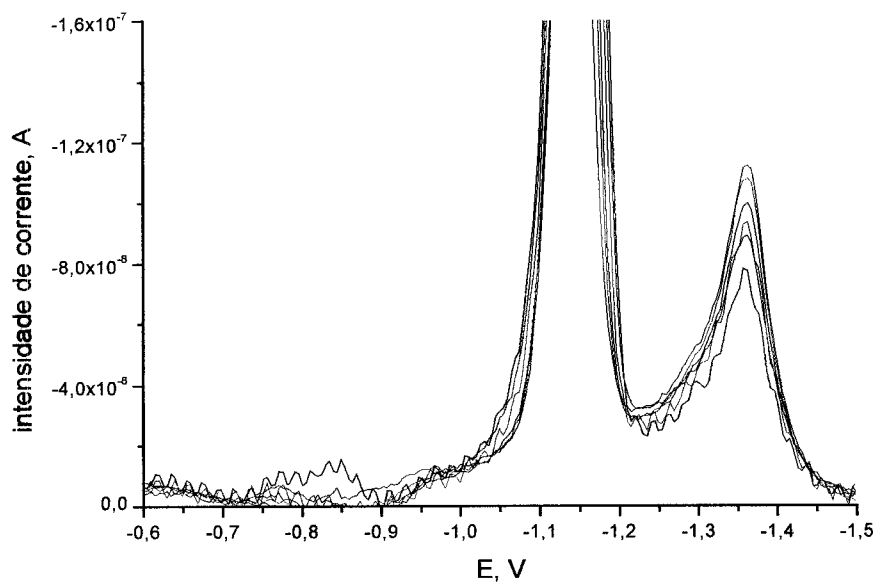


FIG. 4.10 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução amoniacal (0,1M e pH=10) contendo 2,3-ditioilquinoxalina 50µg/L e cátion Ni(II) na concentração de: (—) 0; (—) 0,25; (—) 0,50; (—) 0,75; (—) 1,0; (—) 1,5µg/L, usando: a) a voltametria de impulso diferencial ( $E_{\text{inicial}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , -0,6V;  $t_{\text{ac.}}$ , 30s;  $\Delta E$ , 50mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 5mV; duração de impulso, 5ms; intervalo de tempo entre impulsos, 1s); b) a voltametria de onda quadrada ( $E_{\text{inicial}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , -0,6V;  $t_{\text{ac.}}$ , 30s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV; frequência, 400Hz).

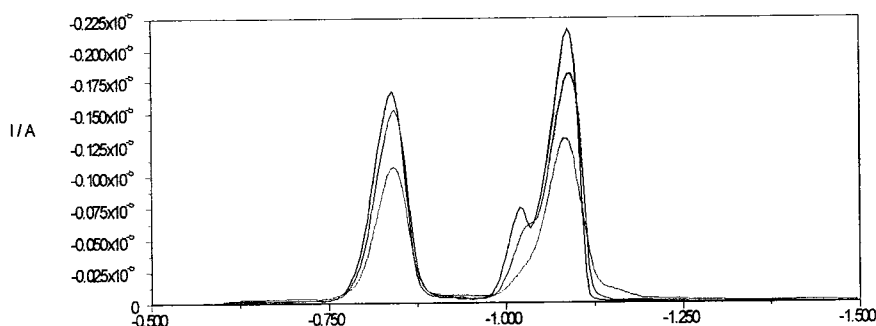


FIG. 4.11 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução contendo catião Ni(II) 10 µg/L e 2,3-ditiolquinoxalina 50 µg/L, em tampão amoniacal (0,1M e pH=10) usando a voltametria de impulso diferencial ( $E_{inicial}$  e  $E_{ac.}$ , -0,6V;  $t_{ac.}$ , 30s;  $\Delta E$ , 50mV;  $E_{degrau}$ , 5mV; duração do impulso: 5ms; intervalo de tempo entre impulsos: (—) 1; (---) 1,5; (---) 2s).

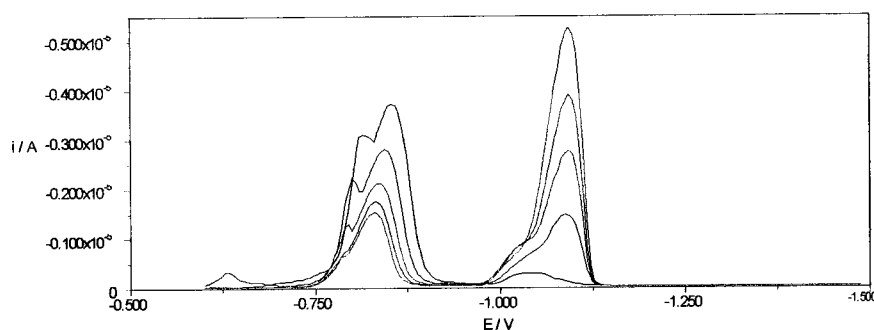


FIG. 4.12 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução amoniacal (0,1M e pH=10) contendo 2,3-ditiolquinoxalina 500 µg/L e catião Ni(II) na concentração de: (—) 0; (---) 10; (---) 20; (---) 30; (---) 40 µg/L, usando a voltametria de impulso diferencial. ( $E_{inicial}$  e  $E_{ac.}$ , -0,6V;  $t_{ac.}$ , 30s;  $\Delta E$ , 50mV;  $E_{degrau}$ , 5mV; duração do impulso, 5ms; intervalo de tempo entre impulsos, 1s).

Recorrendo à técnica de impulso diferencial, foi possível obter uma relação linear entre a intensidade de corrente e a concentração de catião Ni(II) num intervalo de concentrações de 0,25 a 5 µg/L. Para concentrações de catião Ni(II) mais elevadas será necessário aumentar a concentração do ligando 2,3-ditiolquinoxalina. Na Fig. 4.12 apresentam-se os voltamogramas obtidos para a determinação de catião Ni(II) entre 10 e 40 µg/L, usando 2,3-ditiolquinoxalina com uma concentração de 500 µg/L.

A Fig. 4.13 apresenta os gráficos de calibração do catião Ni(II), no intervalo de concentrações entre 0,25 e 1,5µg/L e 10 e 40µg/L. A equação da recta e o coeficiente de correlação linear são, respectivamente:  $y(\text{nA})=-1,92+18,65x$  (µg/L) e  $r=0,9995$ , no intervalo entre 0,25 e 1,5µg/L; e  $y(\text{nA})=-0,35+0,125x$ (µg/L) e  $r=0,9889$ , no intervalo entre 10 e 40µg/L.

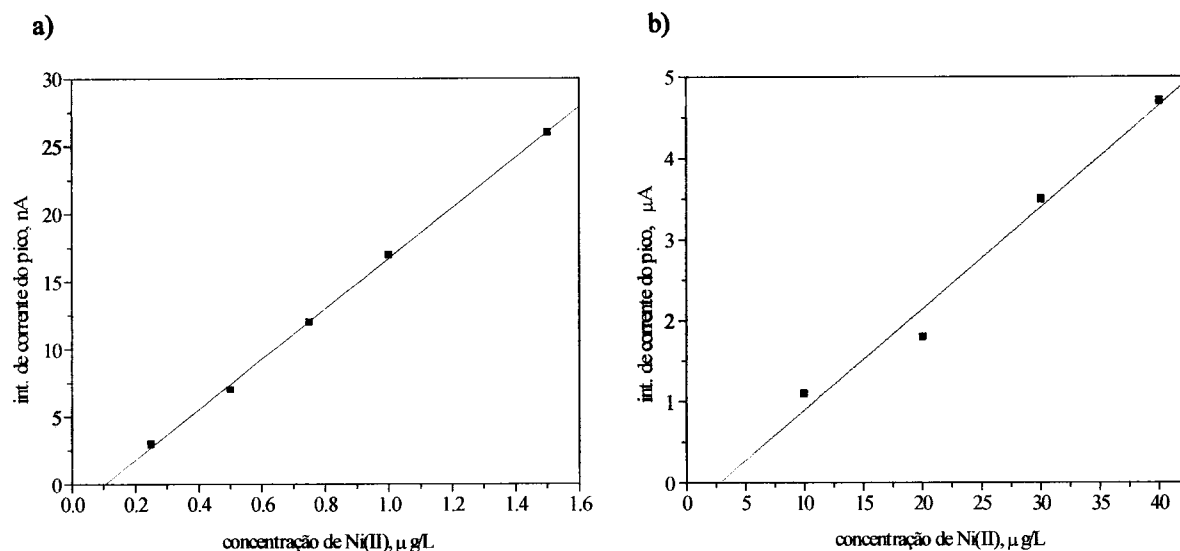


FIG. 4.13 – Gráficos de calibração do catião Ni(II) obtidos para um intervalo de concentração entre: a) 0.25 e 1.5µg/L; b) 10 e 40 µg/L. Ver Fig.s 4.10 e 4.12, respectivamente.

Relativamente à determinação de catião Co(II) após complexação com a 2,3-ditiolquinoxalina, verificou-se que utilizando a voltametria de impulso diferencial ou a de onda quadrada se consegue obter uma relação linear entre a intensidade de corrente e a concentração de catião Co(II). No entanto, a voltametria de onda quadrada proporcionou uma resposta mais sensível.

A Fig. 4.14 apresenta duas séries de voltamogramas obtidas para soluções de catião Co(II) com diferentes concentrações, na presença de 2,3-ditiolquinoxalina, utilizando a voltametria de onda quadrada nas frequências de 100 e 400 Hz. Observa-se que para a frequência mais alta surge um outro pico a um potencial de -1,04V (antes da própria redução da 2,3-ditiolquinoxalina), que aumenta proporcionalmente com a concentração de catião Co(II). A intensidade de corrente do sinal obtido para um potencial de pico de -1,04V é

superior à intensidade de corrente obtida para o sinal registrado a -1,42V (ambos relacionados com o cátion Co(II)), independentemente do valor da frequência da onda quadrada utilizado.

A Fig. 4.15 apresenta os gráficos de calibração do cátion Co(II) obtidos com os dois picos voltamétricos registrados. A equação da recta e o coeficiente de correlação linear são, respectivamente:  $y(\text{nA}) = -1,92 + 18,65x(\mu\text{g/L})$  e  $r = 0,9995$ , usando o pico de redução a -1,04V; e  $y(\text{nA}) = -0,35 + 0,125x(\mu\text{g/L})$  e  $r = 0,9889$ , usando o pico de redução a -1,42V.

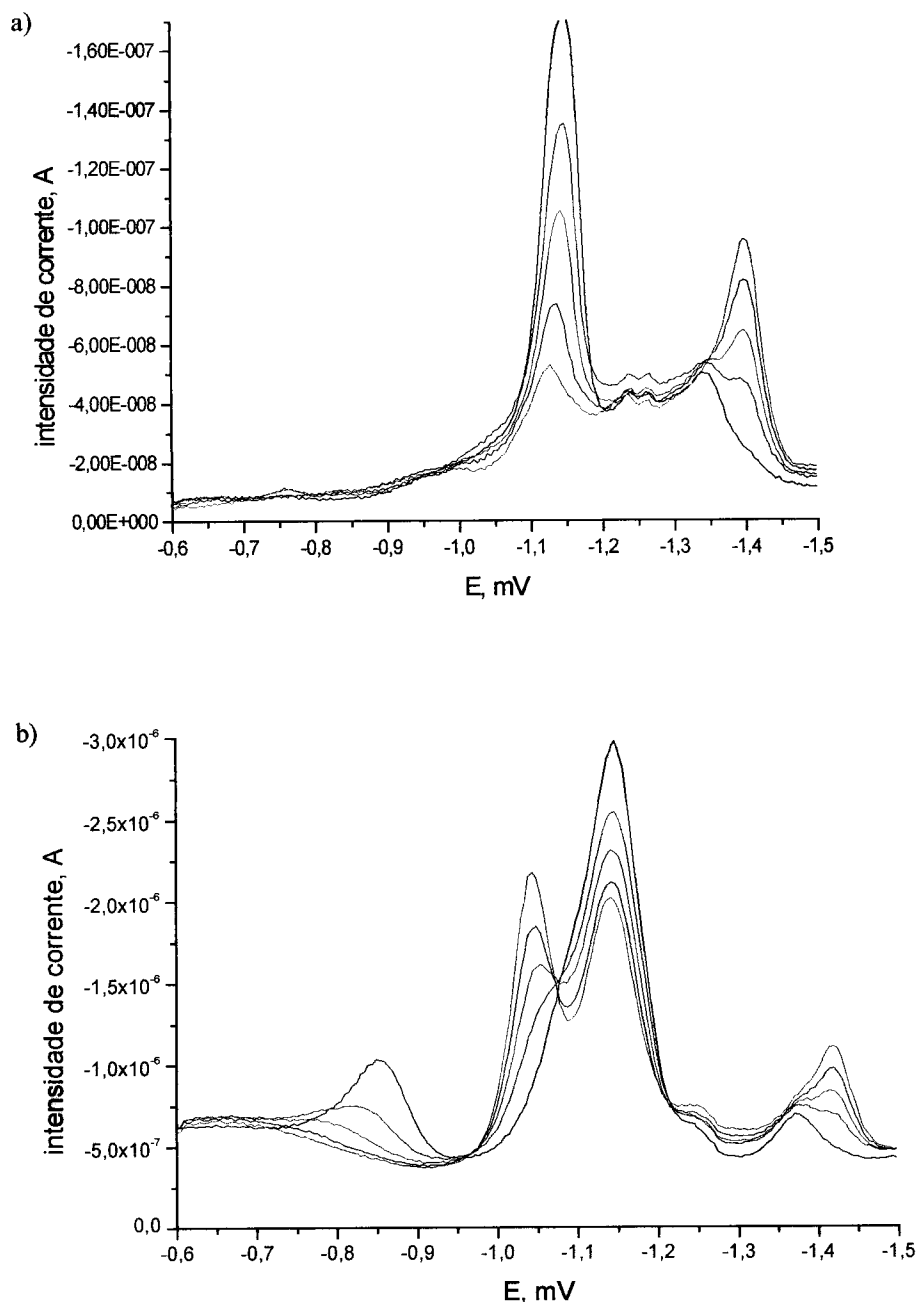


FIG. 4.14 - Voltamogramas obtidos na análise de uma solução amoniacal (0,1M e pH=10) contendo 2,3-ditiolquinoxalina 50µg/L e cátion Co(II) na concentração de: (—) 0; (—) 0,25; (—) 0,50; (—) 0,75; (—) 1,0 µg/L, usando a voltametria de onda quadrada com uma frequência de: a) 100Hz; b) 400Hz.

( $E_{\text{inicial}}$  e  $E_{\text{ac}}$ , -0,6V;  $t_{\text{ac}}$ , 30s;  $\Delta E$ , 20mV;  $E_{\text{degrau}}$ , 2mV).



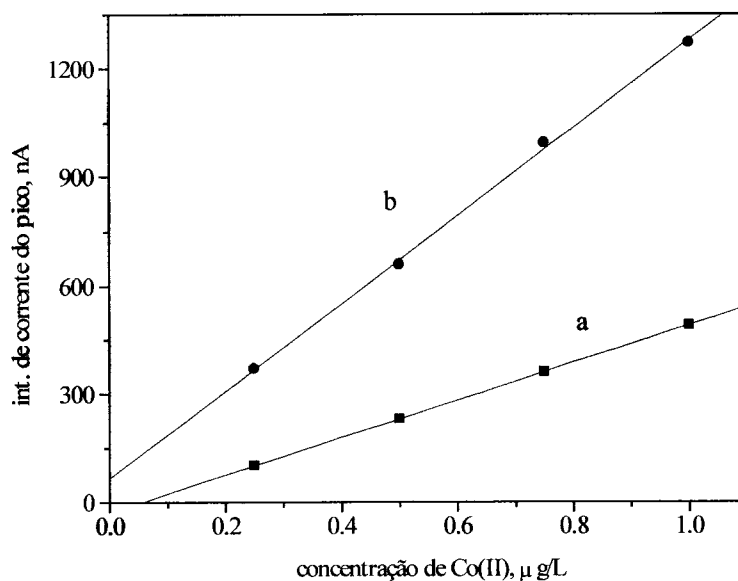


FIG. 4.15 – Gráficos de calibração do cátion Co(II) obtidos, por voltametria com adsorção (técnica de onda quadrada, para uma frequência de 400Hz), com base no pico ao potencial de: a) -1,42V; b) -1,04V. Ver Fig. 4.14 b).

Apesar do método espectrofotométrico sugerir a possibilidade de se realizar a determinação conjunta de cátions Ni(II) e Co(II), verificou-se que este desiderato dificilmente será conseguido, utilizando este método voltamétrico.

# 5

---

## DETERMINAÇÃO DO GUAIACOL POR VOLTAMETRIA COM ADSORÇÃO USANDO UM ELÉCTRODO DE PASTA DE CARBONO

---

### 5.1 - Introdução

O uso de eléctrodos de pasta de carbono para medições voltamétricas após acumulação interfacial representa um caso particular em voltametria com adsorção. Como foi referido anteriormente, os eléctrodos de pasta de carbono são normalmente utilizados na determinação voltamétrica de compostos orgânicos oxidáveis (varrimento de potencial no sentido anódico).

A constituição destes eléctrodos baseia-se numa mistura de grafite com um líquido orgânico, designado por agente aglutinante (bromofórmio, bromonaftaleno ou Nujol são alguns exemplos), que é colocada num suporte de teflon. É exactamente por causa da composição da mistura que o processo de acumulação de um composto neste eléctrodo pode envolver não só a adsorção, mas também a extracção desse composto (pelo agente aglutinante) para o interior da pasta de carbono. Wang e Freiha [167] estudaram o processo de acumulação no eléctrodo de pasta de carbono e concluíram que a extracção e a adsorção ocorrem simultaneamente com diferentes contribuições no processo de acumulação, dependendo da natureza do agente aglutinante, da grafite e da relação proporcional entre os dois componentes da mistura de pasta de carbono.

Os eléctrodos de pasta de carbono têm a vantagem, relativamente a outros eléctrodos sólidos, de proporcionar níveis baixos de correntes residuais e ruído, sendo possível, por alteração da composição da pasta, ter uma intensidade de corrente nula [168].

Os métodos voltamétricos recorrendo à oxidação no eléctrodo de pasta de carbono têm sido propostos para a determinação de compostos fenólicos. Canete e seus colaboradores [169] determinaram simultaneamente o fenol, o guaiacol e o 2,4-diclorofenol usando um método baseado na injeção em fluxo e na detecção voltamétrica de varrimento anódico, rápido e cíclico.

No presente trabalho, a determinação do guaiacol foi realizada de um modo diferente daquele que inicialmente se previa desenvolver. De facto, o objectivo inicial estava relacionado com o desenvolvimento do método de determinação do guaiacol, com base na adsorção (e/ou extracção) do referido composto no eléctrodo de pasta de carbono e a sua posterior determinação anódica. Contudo, no decurso do estudo experimental, verificou-se que seria vantajoso efectuar o estudo analítico do guaiacol com base num processo que envolve, provavelmente, a seguinte sequência: oxidação do guaiacol; acumulação desse produto de oxidação; e, determinação catódica do produto acumulado. É esta nova metodologia que se apresenta neste capítulo.

## 5.2 - O guaiacol e as rolhas de cortiça

As rolhas de cortiça têm sido utilizadas para vedar garrafas de vidro contendo vinho durante vários séculos [170]. As suas propriedades de compressibilidade, resiliência, impermeabilidade ao ar e aos líquidos, capacidade de aderência à superfície de vidro e ausência de reactividade química explicam a eficácia deste material no processo de engarrafamento do vinho.

A transformação da cortiça em rolhas tem o seu ponto de partida na remoção de pranchas de cortiça do sobreiro (ao fim de cada ciclo de 9-10 anos de desenvolvimento), que posteriormente são empilhadas ao ar livre durante cerca de 1 ano. Passado este tempo, as pranchas são colocadas num banho de água a ferver durante mais de uma hora, com o objectivo de remover matéria solúvel e de as suavizar. Posteriormente, são, de novo, armazenadas durante 3 semanas para reduzir a humidade do material para cerca de 10-12%, permitindo assim o posterior fabrico de rolhas de cortiça nas unidades industriais. As pranchas

de cortiça são cortadas longitudinalmente em tiras cuja largura está em conformidade com o comprimento da futura rolha. Isto porque as rolhas resultam das tiras brocadas. Após essa transformação, efectua-se uma operação de desinfecção das rolhas mergulhando-as numa solução contendo um oxidante (hipoclorito de cálcio ou peróxido de hidrogénio) e, de seguida, numa solução contendo um agente redutor (ácido oxálico ou ácido cítrico), com a finalidade de eliminar o oxidante acumulado nas rolhas. Após a lavagem com água, as rolhas são secas, escolhidas (podem ainda ser sujeitas a um tratamento superficial) e comercializadas para as empresas vitivinícolas.

Em cerca de 2 a 3 por cento de vinho engarrafado a nível mundial tem sido encontrado um defeito organoléptico designado como “gosto a rolha” [171]. A identificação das causas associadas ao aparecimento deste defeito, bem como dos compostos químicos característicos deste defeito, tem sido o principal objectivo de inúmeros estudos [172-174]. A lavagem das rolhas com hipoclorito de sódio/ácido oxálico, devido ao contacto da rolha com uma solução contendo espécies de cloro, foi inicialmente apontada como a etapa causadora do aparecimento do “gosto a rolha”. No entanto, a substituição por outro tipo de lavagem baseado no uso de peróxido de hidrogénio/ácido cítrico tem vindo a ser adoptada e o problema ainda se mantém. Na verdade, os compostos clorados, que têm sido considerados os precursores essenciais para a formação de compostos químicos característicos deste defeito, encontram-se difundidos no ambiente em geral (podem mesmo contaminar a água com que são lavadas as próprias garrafas). De facto, a partir do cloro e de componentes naturais da cortiça (os fenóis), é possível desencadear o processo de formação de clorofenóis, espécies orgânicas que por decomposição microbiológica originam o 2,4,6- tricloroanisol. Este último composto tem sido quase unanimemente apontado como responsável pelo “gosto a rolha”, destacando-se de um grupo extenso de compostos, entre os quais se inclui o guaiacol, o geosmin, o 1-octeno-3-ona, o 1-octeno-3-ol e o 2-metilisoborneol [171].

O guaiacol foi o único daqueles compostos que revelou ser determinável por voltametria. De facto, a existência de um grupo fenol na estrutura deste composto sugeriu a possibilidade de realizar a sua determinação com base na oxidação do guaiacol no eléctrodo de pasta de carbono. No entanto, no estudo preliminar realizado, verificou-se que seria vantajoso realizar a determinação do guaiacol, após oxidação prévia e acumulação no eléctrodo de pasta de carbono do produto formado; este produto é posteriormente reduzido, efectuando um varrimento catódico.

O guaiacol, cuja fórmula de estrutura se encontra representada na fig. 5.1, é um composto orgânico caracterizado pelo seu aroma medicinal, “smoky” e fenólico. A presença deste composto nas rolhas de cortiça utilizadas para vedar as garrafas contendo vinho foi associada com o aparecimento de características organolépticas indesejáveis nos vinhos [175]. O teor de guaiacol no material de cortiça proveniente do sobreiro foi relacionado com vários factores, dos quais se destaca a extensão da degradação da lenhina e da vanilina dependente da actividade de microorganismos. Atendendo à existência de contacto físico entre as rolhas de cortiça e o vinho durante o período de armazenamento nas garrafas de vidro, é possível a extracção de inúmeros compostos presentes na rolha de cortiça para o vinho. Daí o defeito organoléptico descrito como “gosto a rolha” ser associado à existência de certos compostos químicos originários da rolha de cortiça no vinho, incluindo o guaiacol. O limite de percepção sensorial do guaiacol num vinho branco seco foi referido como sendo de 20µg/L [175]. A técnica instrumental normalmente usada para a determinação do guaiacol no vinho e nas rolhas de cortiça é a cromatografia gasosa com detecção selectiva de massa [172-174].

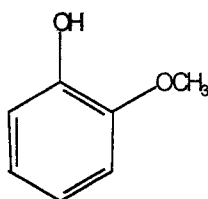


FIG. 5.1 – Fórmula de estrutura do guaiacol.

Neste capítulo, desenvolveu-se uma metodologia por voltametria com adsorção, usando o eléctrodo de pasta de carbono, com vista à determinação do guaiacol nas rolhas de cortiça.

### 5.3 – Execução experimental

#### 5.3.1 - Instrumentação

O eléctrodo de trabalho utilizado consistiu numa pasta de carbono com Nujol (agente aglutinante) fornecida pela Metrohm. Esta pasta foi colocada na extremidade de um suporte de

vidro da Metrohm com diâmetro interno de 8 mm. Uma nova camada de pasta de carbono foi usada pelo menos diariamente. O referido eléctrodo de trabalho, o eléctrodo de referência de Ag/AgCl (em KCl 3M) e o eléctrodo auxiliar constituído por um fio de platina integraram o sistema de três eléctrodos utilizado. Um agitador magnético e uma barra magnética garantiram a agitação durante o passo de acumulação. Os voltamogramas obtidos por voltametria de impulso diferencial foram registados com um equipamento Metrohm englobando um polarógrafo com registador incorporado – Polarecord E506 – e um stand de polarografia E505, em que se substituiu o eléctrodo de mercúrio pelo eléctrodo de pasta de carbono. Os parâmetros instrumentais foram ajustados para os seguintes valores: potencial de degrau, 5mV; amplitude de potencial, 50mV; intervalo de tempo entre impulsos, 1s.

### 5.3.2 - Soluções e amostras

Todos os produtos utilizados apresentavam qualidade “pro analysis”. Na preparação das soluções, foi utilizada água desionizada e posteriormente destilada. As soluções de guaiacol foram preparadas a partir do produto comercial fornecido pela Aldrich. As soluções tampão de  $\text{pH} \approx 1,0$  (ácido clorídrico, 0,1M), de  $\text{pH} \approx 5,0$  (ácido acético/acetato de sódio, 0,1M), de  $\text{pH} \approx 7,0$  (diidrogenofosfato de sódio/hidrogenofosfato de dissódio, 0,1M), de  $\text{pH} \approx 10,0$  (cloreto de amónio/amónio, 0,1M) e de  $\text{pH} \approx 13,0$  (hidróxido de sódio, 0,1M) foram preparadas usando reagentes fornecidos pela Merck.

As rolhas de cortiça foram obtidas no Centro Tecnológico da Cortiça, de Santa Maria de Lamas.

### 5.3.3 - Procedimento-base

No processo de acumulação, o eléctrodo de pasta de carbono e os restantes eléctrodos foram colocados em 25,00mL de uma solução sob agitação (cerca de 500 rpm), durante um dado período de tempo (normalmente, 5 minutos). O potencial de acumulação utilizado neste método foi de 600mV. Em seguida, suspendeu-se a agitação e realizou-se a determinação voltamétrica por redissolução catódica no modo de varrimento de potencial por impulso diferencial, entre os valores de +600mV e -100mV.

No final de cada medição, foi realizado o seguinte ensaio: o eléctrodo foi mergulhado numa solução tampão de fosfato (pH=7) e aplicou-se um potencial de +1,4V, durante 1 minuto, com o objectivo de activar a superfície do eléctrodo.

Entre medições, realizou-se regularmente um ensaio em branco, com o objectivo de confirmar a inexistência de qualquer produto adsorvido no eléctrodo.

## **5.4 – Ensaio, resultados e discussão**

### **5.4.1 - Acondicionamento do eléctrodo de pasta de carbono**

O recurso a eléctrodos de pasta de carbono na determinação de espécies químicas é, muitas vezes, condicionado pela dificuldade na reutilização do eléctrodo em ensaios experimentais sucessivos e na obtenção de resultados reprodutíveis. O acondicionamento eficaz do eléctrodo é fundamental para o desenvolvimento de métodos electroanalíticos baseados na utilização do eléctrodo de pasta de carbono. Os pré-tratamentos químicos ou electroquímicos têm vindo a ser realizados, previamente à determinação voltamétrica, com essa finalidade [176].

No caso dos compostos fenólicos, grupo no qual se inclui o guaiacol, existe a possibilidade de eles adsorverem no eléctrodo de pasta de carbono, formando posteriormente, por oxidação, um produto insolúvel na superfície [177]. Os ensaios experimentais preliminares, efectuados quer por varrimento anódico, quer por catódico, confirmaram a necessidade de adoptar um pré-tratamento tendo como objectivo evitar um certo “efeito de memorização” do eléctrodo de pasta de carbono. Com base em sugestões encontradas na literatura, foram testados três procedimentos diferentes para o pré-tratamento.

A primeira estratégia consistiu no tratamento do eléctrodo com uma solução de hidróxido de sódio 0,1M a um potencial catódico de -300mV. Este tratamento possibilitou a remoção do composto adsorvido do eléctrodo. Na verdade, após a análise de uma solução contendo guaiacol e a aplicação do tratamento sugerido ao eléctrodo, o ensaio voltamétrico de uma solução tampão de fosfato não revelou qualquer resultado estranho, ou seja, obteve-se um voltamograma sem qualquer pico voltamétrico. No entanto, a resposta obtida na determinação voltamétrica do guaiacol indicou uma sensibilidade muito baixa, pelo que resolveu experimentar-se outras hipóteses.

A segunda metodologia experimentada teve como base a renovação, de forma mecânica, da superfície do eléctrodo. Nesta situação, confirmou-se a dificuldade na reprodutibilidade de resultados e, em termos práticos, o considerável desperdício de pasta de carbono.

Finalmente, foi experimentado um pré-tratamento anódico do eléctrodo, mergulhando-o numa simples solução tampão e aplicando um potencial de valor elevado (+1,4V) [178, 179]. Este pré-tratamento, designado por activação anódica, revelou-se adequado, tendo-se constatado um aumento de sensibilidade e de reprodutibilidade. A figura 5.2 ilustra a reprodutibilidade de resultados obtida, quando se efectuou a activação anódica previamente à determinação do guaiacol por voltametria de redissolução catódica. Quatro medições sucessivas de uma solução de guaiacol 30 $\mu$ g/L resultaram numa intensidade de corrente do pico voltamétrico de 195 $\pm$ 5nA.

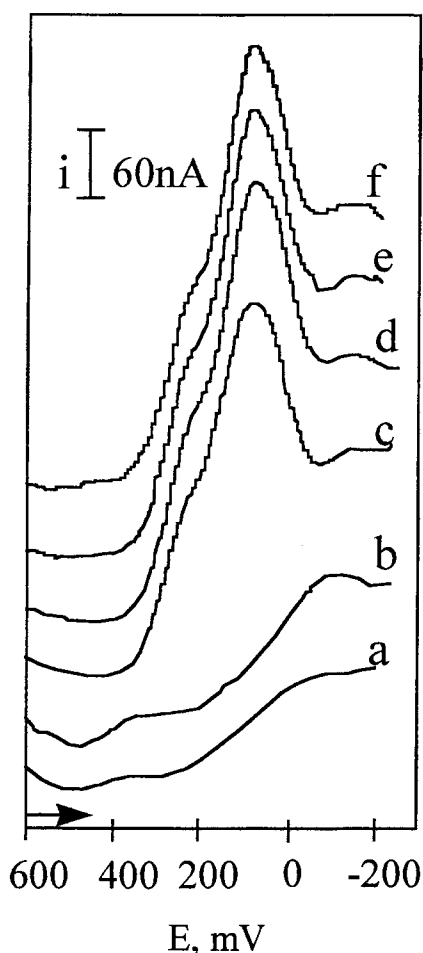


FIG. 5.2 - Voltamogramas de redissolução catódica ilustrando a eficácia do acondicionamento do eléctrodo com a activação anódica. Voltamogramas obtidos para uma solução tampão de fosfato (0,1M, pH=7): a) antes da análise da solução de guaiacol; b) depois das várias análises da solução de guaiacol. Voltamogramas obtidos na análise repetida de uma solução de guaiacol 30 $\mu$ g/L, em tampão de fosfato (0,1M, pH=7): c), d), e), f).  
( $E_{ini}$ . e  $E_{ac}$ , 0,6V;  $E_{final}$ , -0,2V;  $t_{ac}$ , 5min.;  $E_{degrau}$ , 5mV;  $\Delta E$ , 50mV;  $t_{entre\ impulsos}$ , 1s; duração do impulso, 200ms).



Segundo Rice et al [178], quando o potencial aplicado é superior a +1,2V, o pré-tratamento provoca uma alteração na velocidade de transferência electrónica. Nesta zona de potencial ocorre uma electrólise do electrólito-suporte com evolução de oxigénio que proporciona a denominada activação do eléctrodo de pasta de carbono. Esta activação pode estar relacionada com a oxidação da superfície da pasta de carbono e com a produção de um estado de superfície mais hidrofílico que promove a substituição da camada orgânica por água.

#### 5.4.2 - Efeito do pH

Com um eléctrodo de pasta de carbono preparado a partir de pó de carbono ultra-puro e silicone (na proporção em massa de 1:2), Canete et al [169] verificaram a existência de adsorção de compostos fenólicos na superfície do eléctrodo. No entanto, salientaram a dependência da adsorção destes compostos no referido eléctrodo relativamente ao valor do pH da solução: para valores de pH inferiores ao  $pK_a$  do guaiacol (igual a 9,90) a adsorção foi considerada instantânea, enquanto para valores de pH superiores a  $pK_a$  a adsorção não foi significativa.

Tabela 5.1 - Características dos picos voltamétricos obtidos na determinação anódica e catódica\* de guaiacol 350 $\mu$ g/L a diferentes valores de pH.

Intensidades de corrente:  $i_{p1}$ , sem acumulação;  $i_{p2}$ , com 1 minuto de acumulação.

pH	Pico de oxidação			Pico de redução*		
	$E_p$ (V)	$-i_{p1}$ (nA)	$-i_{p2}$ (nA)	$E_p$ (V)	$i_{p1}$ (nA)	$i_{p2}$ (nA)
1	0.79	38	83	0.52	60	71
5	0.60	97	98	0.25	143	462
7	0.48	262	262	0.11	252	925
10	0.37	135	135	0.00	360	966
13	0.30	128	128	-0.07	20	20

\* do produto de oxidação do guaiacol.

Neste trabalho, investigou-se o efeito da adsorção do guaiacol e do produto resultante da sua oxidação, no eléctrodo de pasta de carbono, a diferentes valores de pH. Assim, estudou-se a resposta voltamétrica obtida na determinação voltamétrica de uma solução de guaiacol 350µg/L a diferentes valores de pH, efectuando varrimentos de potencial anódicos e catódicos, com e sem prévia acumulação ao potencial inicial. Na tabela 5.1 encontram-se os valores de intensidade de corrente obtidos nessas determinações para diferentes valores de pH. Na Fig. 5.3 representa-se, graficamente, a intensidade de corrente dos dois picos (anódico e catódico), obtida quando se sujeita o eléctrodo a acumulação durante um minuto, em função do pH.

Como se pode observar pelos valores da intensidade de corrente do pico de oxidação do guaiacol (Tabela 5.1 e Fig. 5.4), este composto não adsorve no eléctrodo de pasta de carbono utilizado (apenas, a pH=1 se verificou um aumento do sinal quando se procedeu ao processo de acumulação durante um minuto e ao potencial de +200mV). Pelo contrário, é notório o aumento da intensidade de corrente do pico de redução do composto formado por oxidação do guaiacol, o que mostra que tal composto adsorve fortemente (Tabela 5.1 e Fig. 5.5).

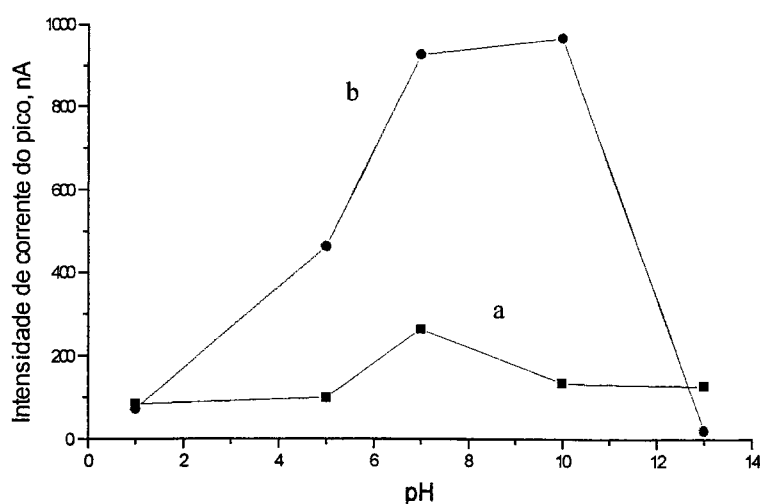


FIG. 5.3 – Representação gráfica da intensidade de corrente dos picos: a) de oxidação do guaiacol ( $E_{\text{inicial}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , -0,65V;  $E_{\text{final}}$ , -1,0V); e, b) de redução do produto de oxidação do guaiacol ( $E_{\text{ini.}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , 0,2V;  $E_{\text{final}}$ , 0,75V), em função do pH da solução, para um tempo de acumulação de 1 minuto. ( $E_{\text{degrau}}$ , 5mV;  $\Delta E$ , 50mV;  $t_{\text{entre impulsos}}$ , 1s; duração do impulso, 200ms).

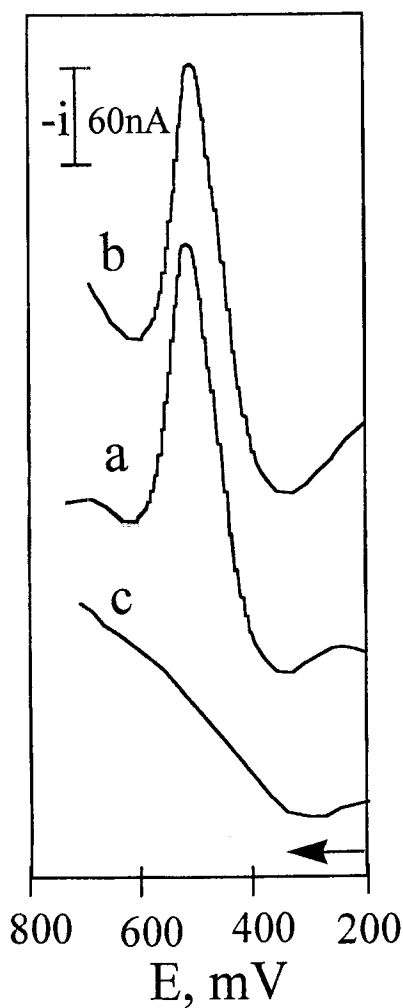


FIG. 5.4 - Voltamogramas obtidos no estudo anódico para uma solução de guaiacol 350µg/L em tampão fosfato (0,1M, pH=7) a diferentes tempos de acumulação: a) 0; b) 5 minutos. O ensaio c) representa o branco.  
( $E_{ini.}$  e  $E_{ac.}$ , 0,2V;  $E_{final}$ , 0,75V;  $E_{degrau}$ , 5mV;  $\Delta E$ , 50mV;  $t_{entre\ impulsos}$ , 1s; duração do impulso, 200ms).

Atendendo à diferença dos valores de potencial do pico na determinação anódica e na catódica, conseguiu-se interpretar o aparecimento do pico catódico assumindo que, após a oxidação do guaiacol ao potencial inicial de +600mV, se formou um dímero que foi adsorvido no eléctrodo de pasta de carbono e, posteriormente, reduzido a um valor de potencial diferente. Aliás, esta interpretação foi avançada por Weinberg e Weinberg [180]: em meio alcalino, o guaiacol ionizado pode sofrer uma oxidação reversível com uma eventual dimerização do produto da reacção electroquímica. Os resultados obtidos nos ensaios experimentais permitiram inferir que, ao contrário do guaiacol, o produto de oxidação do guaiacol, na forma de dímero, adsorve facilmente no eléctrodo de pasta de carbono. Deste modo, torna-se vantajoso efectuar a determinação por voltametria de redissolução catódica. O facto de a sensibilidade deste método ser muito similar num largo intervalo de pH (o sinal voltamétrico é menor apenas em condições de meio de elevada acidez ou alcalinidade), levou a

que, ao longo deste trabalho, fossem analisadas soluções preparadas com tampão fosfato (pH=7).

### 5.4.3 - Otimização de outros parâmetros

As figuras 5.4 e 5.5 apresentam alguns voltamogramas obtidos em estudos por voltametria de redissolução anódica e catódica, respectivamente. É bem visível o aumento da intensidade de corrente do pico voltamétrico obtido no estudo catódico com o tempo de acumulação, contrariamente à situação verificada no estudo anódico.

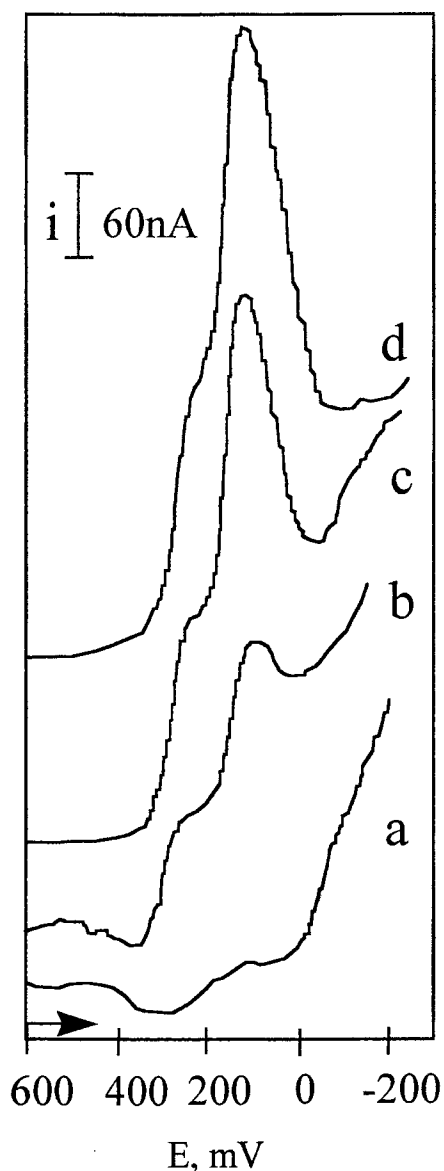


FIG. 5.5 - Voltamogramas de redissolução catódica para uma solução de guaiacol  $60\mu\text{g/L}$  em tampão fosfato ( $0,1\text{M}$ ,  $\text{pH}=7$ ), a diferentes tempos de acumulação: a) 0; b) 1; c) 3; d) 5 minutos. ( $E_{\text{ini}}$  e  $E_{\text{ac}}$ ,  $0,6\text{V}$ ;  $E_{\text{final}}$ ,  $-0,2\text{V}$ ;  $E_{\text{degrau}}$ ,  $5\text{mV}$ ;  $\Delta E$ ,  $50\text{mV}$ ;  $t_{\text{entre impulsos}}$ ,  $1\text{s}$ ; duração do impulso,  $200\text{ms}$ ).

Outro parâmetro estudado foi o potencial de acumulação. Como se pode inferir da observação da figura 5.6, o potencial de acumulação para o qual se registou um sinal voltamétrico de maior magnitude foi +600mV. A resposta é drasticamente diminuída para valores de potencial de acumulação mais negativos porque não se consegue oxidar o guaiacol. Este mesmo efeito é obtido, quando se utiliza um potencial de acumulação mais anódico, uma vez que, provavelmente, a oxidação do guaiacol prossegue de uma forma irreversível.

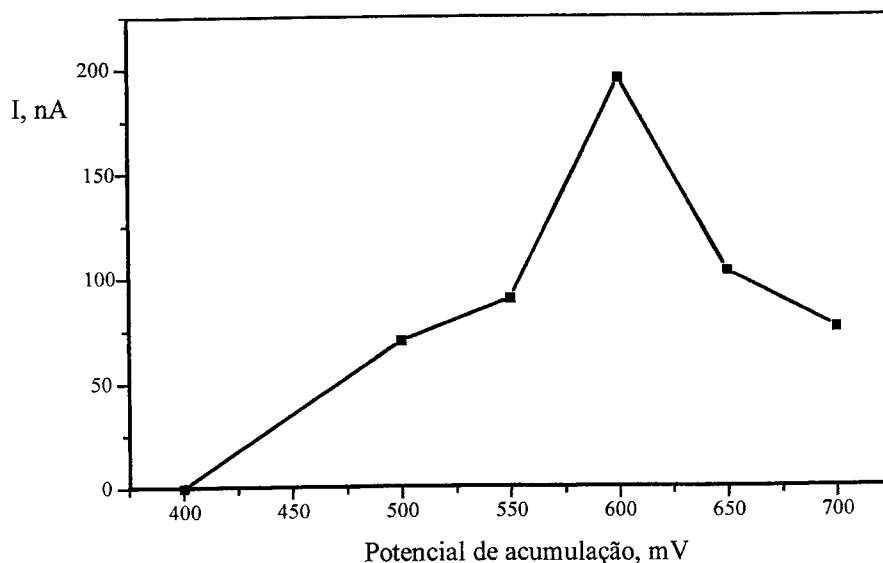


FIG. 5.6 - Representação gráfica ilustrando o efeito do potencial de acumulação na intensidade de corrente do pico de redução obtido na análise de uma solução de guaiacol 30 $\mu$ g/L, em tampão fosfato (0,1M, pH=7).

( $E_{ini}$  e  $E_{ac.}$ , 0,6V;  $E_{final}$ , -0,2V;  $t_{ac.}$ , 5min.;  $E_{degrau}$ , 5mV;  $\Delta E$ , 50mV;  $t_{entre\ impulsos}$ , 1s; duração do impulso, 200ms).

A figura 5.7 apresenta um gráfico de calibração para o guaiacol, mostrando a relação proporcional existente entre a intensidade de corrente do pico catódico e a concentração do composto na solução analisada. A determinação foi realizada usando soluções de guaiacol de concentração entre 2 e 60 $\mu$ g/L, tamponadas a pH igual a 7, e adoptando o procedimento descrito anteriormente. Foi obtida uma recta por regressão linear  $i(\text{nA})=6,06+5,02C(\mu\text{g/L})$ , com um coeficiente de correlação de 0,9855 para seis pontos experimentais. Usando um período de acumulação de 5 minutos, foi possível obter um limite de determinação por voltametria de redissolução catódica para o guaiacol de 2 $\mu$ g/L, um valor cerca de dez vezes inferior ao obtido por estudo voltamétrico com varrimento de potencial anódico.

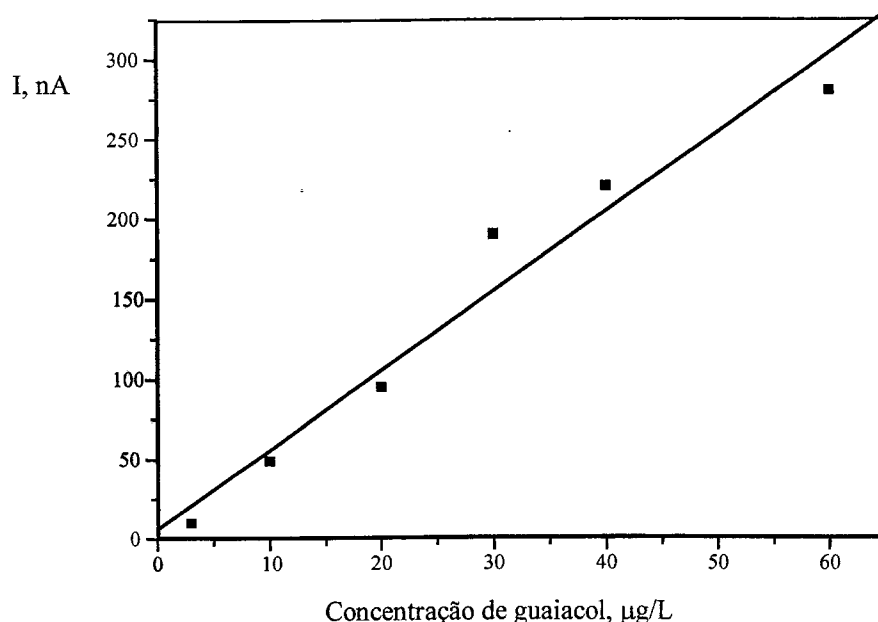


FIG. 5.7 - Gráfico de calibração do guaiacol, usando a voltametria de redissolução catódica. ( $E_{ini}$  e  $E_{ac}$ , 0,6V;  $E_{final}$ , -0,2V;  $t_{ac}$ , 5min.;  $E_{degrau}$ , 5mV;  $\Delta E$ , 50mV;  $t_{entre\ impulsos}$ , 1s; duração do impulso, 200ms).

#### 5.4.4 - Determinação do guaiacol em rochas de cortiça

A metodologia desenvolvida foi aplicada à determinação de guaiacol existente em rochas de cortiça. Atendendo à natureza da amostra, foi necessário desenvolver um processo de extração do guaiacol que possibilitasse a determinação voltamétrica deste composto.

Um procedimento possível teve como base um processo de extração por solvente utilizado por J.M. Amon et al. [172], num estudo recorrendo à cromatografia gasosa. Neste caso, a rocha de cortiça fragmentada foi submetida a extração com 40 mL de etanol em agitação durante 48 horas. Utilizando uma solução de guaiacol em etanol (100%), constatou-se que não era viável a aplicação do método de determinação voltamétrica do guaiacol anteriormente apresentado, uma vez que o processo de acumulação da espécie no eléctrodo de pasta de carbono seria afectado. Experimentou-se ainda variar a proporção etanol/água na preparação das soluções de guaiacol, mas o voltamograma obtido na determinação voltamétrica, nessas condições, não apresentava o pico característico do guaiacol. Esta tentativa revelou-se infrutífera, mesmo quando a proporção etanol/água foi de 1:100.

Na tentativa de compatibilizar o processo de extração do guaiacol das rochas de cortiça com o método de determinação voltamétrica, substituiu-se a solução etanólica por uma

solução aquosa tampão de fosfato. Para isso, colocou-se num matrás 0,8g de rolha de cortiça fragmentada - sem ter sido colocada em contacto com vinho - e juntou-se 25 mL de solução tampão de fosfato (0,1M e pH igual a 7,4); sujeitou-se essa solução a agitação durante 30 minutos (utilizando uma barra e um agitador magnético) e, no final, filtrou-se a solução. Repetiu-se mais uma vez esta operação de extracção e, após completar o volume final de 50,00mL com a referida solução tampão, realizou-se a análise voltamétrica dessa solução amostra. O voltamograma obtido revelou o aparecimento de um pico voltamétrico a um potencial similar ao obtido para as soluções padrão de guaiacol, como se pode ver da fig. 5.8. Após adições sucessivas de solução padrão de guaiacol, foram registadas diferentes intensidades de corrente do pico catódico, sendo estes valores representados graficamente em função da concentração de guaiacol adicionado. Esta representação resultou numa recta (Fig. 5.9) com a equação  $y(\text{nA})=149,35+1,584x(\mu\text{g/L})$  e um factor de correlação linear 0,9996 para um número de pontos experimentais igual a 4.

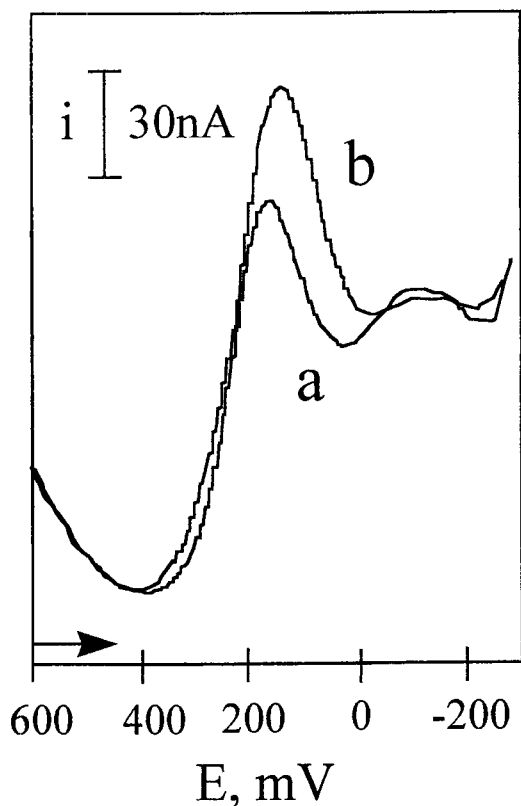


FIG. 5.8 - Voltamogramas obtidos na determinação do guaiacol nas rolhas de cortiça: a) análise do extracto de rolha de cortiça em tampão fosfato; b) análise após a adição de solução padrão de guaiacol, 30 µg/L.

( $E_{\text{inicial}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , 0,6V;  $E_{\text{final}}$ , -0,2V;  $t_{\text{ac.}}$ , 1min.;  $E_{\text{degrau}}$ , 5mV;  $\Delta E$ , 50mV;  $t_{\text{entre impulsos}}$ , 1s; duração do impulso, 200ms).

Se assumirmos que o pico é devido exclusivamente ao guaiacol, a quantidade deste composto nas rolhas de cortiça analisadas será cerca de 6µg por grama de rolha de cortiça. O grupo de investigação de R.F. Simpson [171, 172, 175] encontrou entre 0,4 e 2,3µg de guaiacol por grama de rolha de cortiça, usada em vinho sem defeito sensorial.

A natureza da amostra e a hipótese de outros compostos fenólicos presentes na cortiça estarem implicados na resposta voltamétrica obtida pode explicar o facto do valor de concentração de guaiacol obtido ser superior aos valores referidos noutros trabalhos. Isto apesar de não se ter verificado a interferência do fenol e do 2,4-diclorofenol, na determinação do guaiacol usando o método proposto.

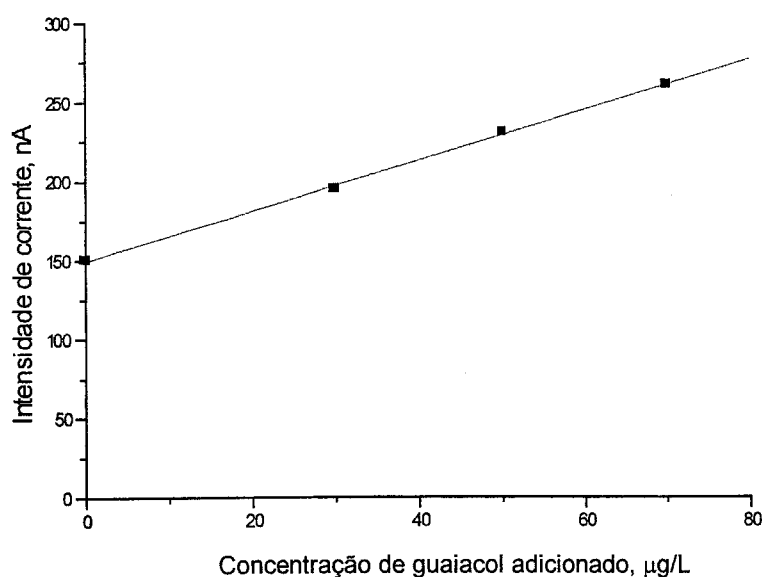


FIG. 5.9 – Representação gráfica da intensidade de corrente do pico catódico em função da concentração de guaiacol adicionado ao extracto de rolha de cortiça (método das adições sucessivas de padrão para análise do extracto).

Finalmente, adaptou-se o procedimento de destilação por arrastamento de vapor sugerido por R.F. Simpson et al [175], com o objectivo de comparar o resultado alcançado com base neste procedimento com o obtido recorrendo ao processo de extracção com solução tampão de fosfato descrito anteriormente. Os referidos autores usaram rolha de cortiça cortada em pequenas partes e colocaram-na num matrás juntamente com água destilada; de seguida, realizaram a destilação por arrastamento de vapor, recuperando um certo volume de destilado num outro recipiente contendo um pequeno volume de NaHO. A montagem experimental envolvida nesta situação encontra-se esquematizada na figura 5.10.



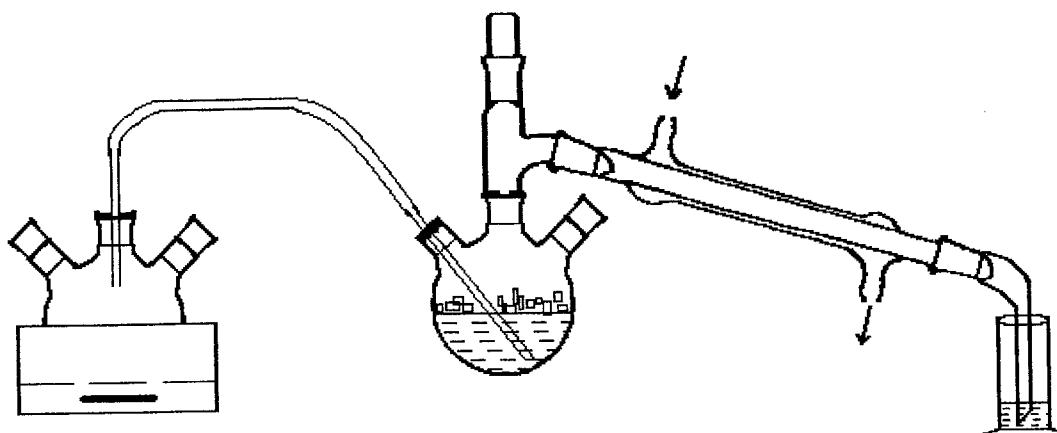


FIG. 5.10 - Esquema da montagem experimental utilizada no processo de extração do guaiacol da rolha de cortiça com base na destilação por arrastamento de vapor.

Nos ensaios realizados, colocou-se cerca de 1,0g de rolha de cortiça fragmentada num balão redondo de três tubuladuras contendo 100mL de água destilada e efectuou-se a destilação por arrastamento de vapor até ter sido recuperado cerca de 50mL de destilado, numa proveta contendo 1mL de NaHO 2,5M (com o recebedor mergulhado nessa solução). Ao destilado recuperado adicionou-se diidrogenofosfato de sódio sólido para obter uma solução-tampão de fosfato e realizou-se a determinação voltamétrica do guaiacol. A análise do destilado permitiu confirmar a possibilidade de existir guaiacol nas rolhas de cortiça, tal como se havia verificado no extracto da rolha de cortiça em meio fosfato. O valor de concentração de guaiacol existente na rolha de cortiça obtido com este processo de tratamento de amostra e aplicando o método de adições sucessivas de padrão de guaiacol foi de 1 $\mu$ g por grama de rolha de cortiça.

Adaptando o procedimento de destilação por arrastamento de vapor a uma solução padrão de guaiacol e efectuando a análise voltamétrica do destilado obtido, verificou-se que havia uma recuperação de guaiacol da ordem de 66%.

Atendendo à natureza da amostra, ao grau de recuperação de guaiacol no destilado e à possibilidade de existirem espécies interferentes no extracto de fosfato se explica a diferença entre os valores de concentração de guaiacol encontrados, após a aplicação dos dois métodos de preparação da amostra referidos anteriormente.

### 5.4.5 – Efeito do tempo de duração do impulso diferencial na resposta voltamétrica do guaiacol

Apesar de praticamente todos os ensaios experimentais, neste estudo voltamétrico do guaiacol com o eléctrodo de pasta de carbono, terem sido realizados usando um equipamento mais antigo (descrito na secção experimental), experimentou-se, ainda, substituir o eléctrodo de mercúrio pelo eléctrodo de pasta de carbono no stand voltamétrico da Metrohm acoplado ao potencióstato Autolab apresentado no capítulo 3 (secção 3.3.1).

Com base nesta montagem experimental, efectuaram-se alguns ensaios de forma a avaliar a influência do tempo de duração do impulso diferencial na resposta voltamétrica do guaiacol obtida com o eléctrodo de pasta de carbono. Na Fig. 5.11 encontram-se alguns voltamogramas ilustrando o efeito do tempo de duração do impulso diferencial na resposta obtida para o guaiacol por voltametria de redissolução catódica.

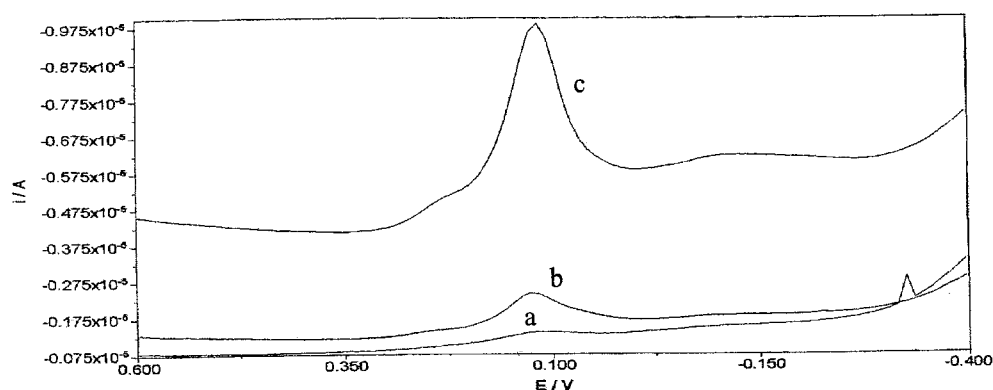


FIG. 5.11 – Voltamogramas que ilustram o efeito do tempo de duração do impulso diferencial na resposta voltamétrica obtida para o guaiacol, utilizando o eléctrodo de pasta de carbono. Análise de uma solução de guaiacol 60  $\mu\text{g/L}$  em tampão fosfato (0,05M, pH=7).

( $E_{ac.}$ , 600mV;  $t_{ac.}$ , 5 min.;  $E_{degrau.}$ , 5mV;  $\Delta E$ , 50mV; intervalo entre impulsos, 1s; duração do impulso: a) 100; b) 50; c) 10ms).

Tal como se constatou no estudo voltamétrico dos corantes antraquinónicos recorrendo ao eléctrodo de mercúrio de gota suspensa, verificou-se um aumento do valor da intensidade de corrente à medida que se diminuiu o tempo de duração do impulso. Alterando o tempo de duração do impulso de 50ms para 10ms, obteve-se um aumento da intensidade de corrente de cerca de cinco vezes. Além disso, houve um aumento da intensidade de corrente da

linha de base quando se diminuiu o tempo de duração do impulso, o que pode ser devido à maior contribuição da componente capacitiva da intensidade de corrente. Como se referiu anteriormente (capítulo 3), ao diminuir o tempo de duração do impulso no programa de potencial aplicado está-se a iniciar mais cedo a amostragem da intensidade de corrente, podendo também estar a diminuir o intervalo de tempo onde a integração da corrente é realizada.

Conclui-se, portanto, que o efeito do tempo de duração do impulso na voltametria com adsorção (e/ou extracção) na resposta voltamétrica de espécies adsorvíveis no eléctrodo de pasta de carbono é similar ao obtido com o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa, o que quer dizer que a sensibilidade dos métodos voltamétricos desenvolvidos com eléctrodos sólidos pode ser aumentada, utilizando tempos de amostragem da intensidade de corrente mais curtos (apesar do conseqüente aumento da contribuição da componente capacitiva na intensidade de corrente medida).

# 6

---

## ANÁLISE EM FLUXO POR VOLTAMETRIA COM ADSORÇÃO USANDO UM ELÉCTRODO DE MERCÚRIO DE GOTA SUSPENSA

---

### 6.1 – Introdução

A voltametria com adsorção possui um conjunto de características que permite a sua utilização com vista à determinação de certas espécies químicas em sistemas de análise em fluxo. De facto, a aplicação da voltametria com adsorção nestes sistemas de análise proporciona uma forma expedita, efectiva e reprodutível de obter, simultaneamente, um aumento de sensibilidade e de selectividade, através da pré-concentração (realizada em condições hidrodinâmicas e não sob agitação mecânica, como é usual em células voltamétricas convencionais) e, eventualmente, da substituição do meio antes da análise voltamétrica. Além da eficácia do passo de pré-concentração e da facilidade em substituir a matriz entre o passo de deposição e de redissolução, a voltametria com adsorção aplicada a um sistema de análise em fluxo permite rapidez, automatização e adaptabilidade à monitorização on-line [39].

A acumulação da espécie a determinar é efectuada (geralmente, a um potencial fixo) durante o intervalo de tempo em que a amostra injectada passa no eléctrodo de trabalho. Após essa passagem, inicia-se um processo de remoção, com ou sem fluxo.

Usando o eléctrodo de mercúrio num sistema de análise em fluxo, torna-se fácil

a renovação da superfície do eléctrodo (basta formar uma nova gota), mas existe o inconveniente do varrimento anódico ser limitado e da suspensão da gota de mercúrio ser, muitas vezes, complicada.

A presença de oxigénio na solução a analisar que, como se referiu anteriormente, causa interferência nos métodos voltamétricos em geral, também pode ser problemática nesta situação. Normalmente, têm sido adoptados dois procedimentos para evitar a interferência do oxigénio: a) desoxigenação prévia por passagem da solução através de um tubo helicoidal semipermeável, envolvido numa atmosfera de azoto; b) substituição do meio onde se procedeu à injeção da amostra por um meio previamente desoxigenado.

## **6.2 – Sistemas de fluxo para voltametria e a eliminação da interferência do oxigénio dissolvido na solução**

O processo convencional de análise voltamétrica envolve vários passos com intervenção do operador, os quais se podem ordenar do seguinte modo: 1 – colocar um certo volume de solução a analisar na célula voltamétrica; 2 - mergulhar o sistema de eléctrodos na solução; 3 - desoxigenar a solução, borbulhando um gás inerte (azoto, árgon, etc.); 4 – iniciar a aplicação do método voltamétrico; 5 – no final do método, retirar os eléctrodos da solução e lavá-los; 6 – remover a solução e o mercúrio (colocá-lo num recipiente de restos de mercúrio com água) da célula voltamétrica e lavá-la. Embora a aplicação do método voltamétrico e a recolha (e armazenamento) dos dados experimentais sejam realizadas de uma forma expedita e automática, as etapas de manuseamento e de desoxigenação da amostra a analisar têm sido apontadas como impeditivas de uma evolução mais acentuada e uma aplicação mais generalizada da voltametria. De facto, estes dois passos, integrados no processo convencional, tornam a análise voltamétrica mais demorada e mais laboriosa [181, 182].

A necessidade de automatizar as determinações analíticas, com vista a conseguir, de uma forma geral, uma maior produtividade e fiabilidade dos resultados, uma redução dos custos efectivos e um maior controlo de situações experimentais potencialmente perigosas, conduziu ao desenvolvimento de amostradores automáticos e de sistemas de análise em fluxo [183].

Os amostradores automáticos são de grande utilidade na realização de um grande número de análises; contudo, são complexos e acarretam um custo elevado, sendo dispensáveis no estudo e implementação de novas metodologias.

Os sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA, do inglês “flow injection analysis”) são importantes para a automatização de determinados métodos analíticos [184]. Estes sistemas permitem a recolha, o transporte e a remoção final das soluções-amostra e o aumento da reprodutibilidade do processo global. Esta técnica, proposta por Ruzicka e Hansen [185], baseia-se, fundamentalmente, na injeção de uma amostra num fluxo contínuo de uma solução que promove o seu transporte até ao detector. Dadas a incompressibilidade da solução de transporte e a constância da velocidade de fluxo, é possível efectuar as determinações de forma reprodutível, mesmo em situação de não-equilíbrio, ao fim de um intervalo de tempo relativamente curto.

Os métodos ópticos e os métodos electroquímicos tem sido frequentemente utilizados no processo de detecção incluído nestes sistemas de fluxo. Entre os métodos electroquímicos, o mais utilizado nestes sistemas é a potenciometria com eléctrodos selectivos [186]. Também tem sido utilizada a voltametria usando eléctrodos sólidos. Por exemplo, Fogg e Bhanot [187] determinaram corantes alimentares sintéticos, utilizando um eléctrodo de pasta de carbono e um eléctrodo de carbono vítreo em sistemas de fluxo. A aplicação da voltametria em sistemas de fluxo recorrendo ao eléctrodo de mercúrio de gota suspensa não tem sido vulgar, em virtude da dificuldade em manter a gota de mercúrio durante a aplicação do método, num sistema de fluxo, e do problema da interferência do oxigénio, anteriormente referido.

Algumas células de fluxo foram propostas na tentativa de conciliar o sistema de fluxo com a utilização de um eléctrodo de mercúrio de gota suspensa. Na figura 6.1 encontram-se esquematizados dois modelos de sistemas de fluxo, utilizando o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa. O modelo apresentado na Fig. 6.1-A foi proposto por L. Taylor [182], e o da Fig. 6.1-B foi proposto por C. Colombo e C.M.G. van den Berg [188]. O primeiro modelo é um sistema obtido através de uma ligeira modificação da célula voltamétrica convencional, enquanto o outro é um sistema de fluxo construído de raiz, que apresenta os eléctrodos no interior da tubagem em que circula a solução a analisar.

Os sistemas de fluxo têm sido utilizados na determinação de quantidades vestigiais de catiões metálicos por voltametria de adsorção. Wang et al [189] utilizaram um sistema automatizado para monitorização on-line do urânio, baseado no fenómeno de adsorção no eléctrodo conseguido após a injeção em fluxo da solução na célula voltamétrica. Sander et al. compararam a determinação do urânio por voltametria com adsorção, realizada num sistema estático e num sistema de fluxo [190]. Izquierdo e colaboradores [191] utilizaram um método

para determinar, em conjunto, zinco(II) e cádmio(II) em tecidos biológicos, por voltametria com adsorção, usando um sistema de injeção de fluxo.

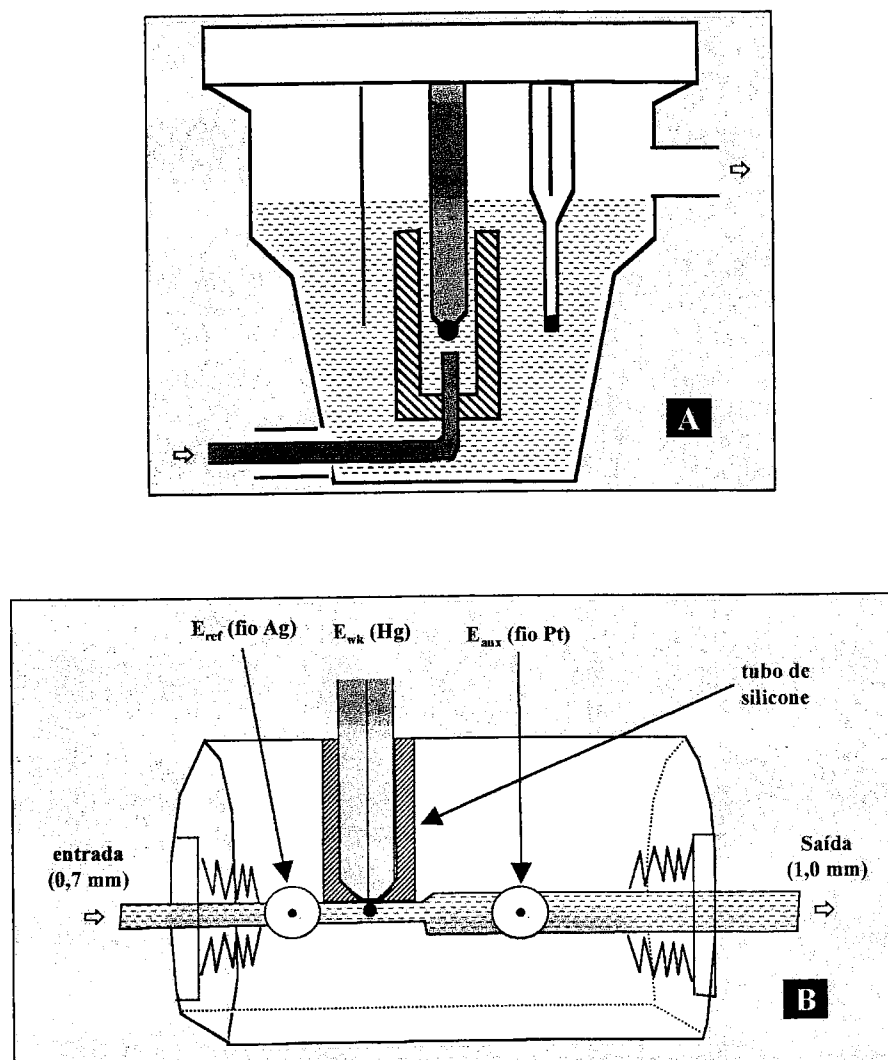


FIG. 6.1 – Esquemas de dois modelos de sistemas de fluxo, utilizando o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa. A – modelo proposto por Taylor; B – modelo proposto por Colombo e van den Berg.

Como se viu, em análise de fluxo com detecção voltamétrica por redução (recorrendo ao eléctrodo de mercúrio), é fundamental a eliminação (ou minimização) da interferência do oxigénio dissolvido na solução a analisar. Durante os últimos anos, foram adoptados métodos químicos, electrolíticos, fotoquímicos e físicos para eliminar o oxigénio dos sistemas de fluxo. Os métodos químicos são baseados na reacção do oxigénio dissolvido com um agente redutor adicionado à solução (por exemplo, o anião sulfito para soluções alcalinas) [192] ou

imobilizado num reactor (por exemplo, o zinco existente numa coluna) [193]. Estes métodos não são adequados para a determinação de quantidades vestigiais de catiões metálicos, uma vez que podem dar origem a contaminação do sistema ou a interferência.

Os métodos electrolíticos baseiam-se na aplicação de um potencial adequado à solução para provocar a desoxigenação. Contudo, estes métodos não podem ser utilizados quando se pretende determinar espécies metálicas, pois estas também podem ser alteradas por imposição do potencial [181].

Recentemente, foram usados processos fotoquímicos baseados na reacção do oxigénio com ácidos orgânicos, tais como ácidos cítrico e fórmico, sob condições de irradiação por raios ultravioleta [194]. Embora a aplicação deste método seja, por um lado, interessante na determinação dos catiões metálicos em amostras complexas (pois a matéria orgânica que pode interferir na determinação é destruída pela irradiação UV), verifica-se a ocorrência de contaminação das amostras, devido à necessidade de se usar uma solução ácida muito concentrada [181].

Mais recentemente, foi efectuada a remoção do oxigénio com base na sua difusão através de um tipo de membrana semipermeável ou de tubo (silicone, poreflon, etc.) rodeado por uma atmosfera de gás inerte a pressão reduzida [195, 181].

No presente trabalho, aplicou-se a voltametria com adsorção a um sistema de fluxo similar ao sugerido por L. Taylor [182], sendo, no entanto, a interferência do oxigénio dissolvido minimizada através da utilização de técnicas de varrimento de potencial muito rápidas, como a voltametria de onda quadrada. De facto, como a redução do oxigénio é irreversível, a utilização de frequências de onda quadrada elevadas permite aumentar a razão entre o sinal de redução de espécies reversíveis e o sinal de redução do oxigénio, minimizando a interferência deste.

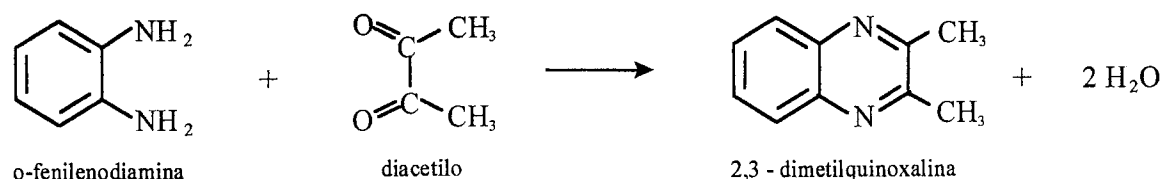
### **6.3 – Estudo realizado para testar o sistema de análise em fluxo**

Nesta secção, descreve-se o trabalho de adaptação da voltametria com adsorção a um sistema de fluxo, com o objectivo de determinar uma espécie orgânica que adsorve e reduz rapidamente no eléctrodo de mercúrio.

A determinação voltamétrica do diacetilo, em amostras variadas, foi objecto de estudo exaustivo por parte de J. Rodrigues [164], usando um sistema voltamétrico estático (em “batch”). O método adoptado baseou-se na derivatização do diacetilo com o-fenilenodiamina,



formando-se 2,3-dimetilquinoxalina. A equação química que traduz a reacção de derivatização é:



Em meio neutro, o produto 2,3-dimetilquinoxalina adsorve fortemente e é reduzido rápida e reversivelmente no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa (contrariamente ao que se verificou para o diacetilo). Tal como se indicou no estudo voltamétrico dos corantes antraquinónicos (Cap. 3), os resultados obtidos confirmaram uma maior sensibilidade na determinação de 2,3-dimetilquinoxalina por voltametria com adsorção, usando a voltametria de onda quadrada e valores de frequência elevados. Estas condições têm ainda outra implicação analítica importante: permitem diminuir a interferência do oxigénio, na análise voltamétrica de uma solução saturada de ar. De facto, quando se aumentou o valor da frequência de onda quadrada, verificou-se um aumento da intensidade de corrente do pico de redução do oxigénio muito inferior ao registado para o sinal voltamétrico da 2,3-dimetilquinoxalina adsorvida.

Com base nestas observações e tendo em vista melhorar as características da análise, decidiu-se efectuar a determinação do diacetilo após derivatização, por voltametria de onda quadrada com adsorção, recorrendo a um sistema de análise de fluxo.

### 6.3.1 – Execução experimental

#### 6.3.1.1 – Instrumentação

O estudo experimental foi efectuado utilizando um sistema voltamétrico AutoLab PGSTAT 10 (EcoChimie) controlado através de um computador pessoal equipado com um software GPES para Windows - versão 4.2.

O início e o período de amostragem da intensidade de corrente constituem referências instrumentais importantes. Segundo o manual de instruções deste equipamento, usando

períodos de impulso superiores a 40 ms em técnicas voltamétricas por impulsos, a amostragem da intensidade de corrente é realizada por integração da intensidade de corrente nos últimos 20 ms de aplicação do impulso; para períodos de impulso inferiores a 40 ms, a integração da intensidade de corrente é realizada durante a última metade do impulso. Na voltametria cíclica, o varrimento de potencial é realizado em escada, sendo a amostragem da intensidade de corrente realizada no último quarto de fracção de cada degrau.

Foi usado um stand voltamétrico Metrohm 663 VA com um eléctrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE). O sistema de eléctrodos da célula electroquímica foi completado com um eléctrodo auxiliar de carbono vítreo e um eléctrodo de referência de Ag/AgCl (com KCl 3M).

A célula voltamétrica de fluxo usada neste trabalho foi adaptada da proposta por L. Taylor [182]. Uma representação esquemática da célula de fluxo é apresentada na Fig. 6.2. Nesta célula, o capilar de vidro contendo mercúrio é inserido na cabeça do adaptador, construído em PTFE, de modo que o fluxo seja direccionado para a gota de mercúrio. Esta cabeça do adaptador, sendo parte integrante da célula voltamétrica, permite o posicionamento do capilar de vidro de uma forma reprodutível. Um sistema de escoamento (na parte superior da célula) assegura um volume constante de solução existente na célula voltamétrica.

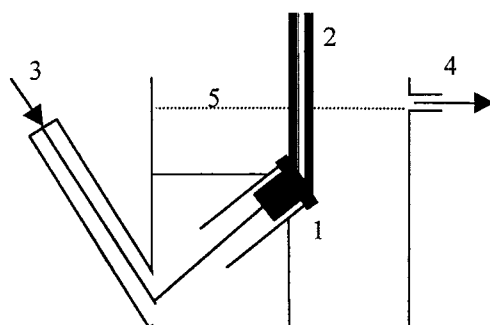


FIG. 6.2 – Esquema da célula de fluxo utilizada na determinação do diacetilo, após derivatização, por voltametria com adsorção.

1- cabeça do adaptador; 2 – eléctrodo de mercúrio de gota suspensa; 3 – entrada da solução; 4 – saída da solução; 5 – nível máximo de solução na célula.

O sistema de fluxo usado baseou-se numa bomba peristáltica “Gilson”, modelo Miniplus 3 (com tubagem em cloreto de polivinilo - PVC), sendo a solução transportada até à

célula voltamétrica de fluxo (integrando o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa) através de um tubo em PTFE (diâmetro interno, 0,8mm; diâmetro externo, 1,6mm). As soluções amostra foram injectadas usando uma válvula “Rheodyne 6”. Foi usado um “loop” de 500µL na injeção das soluções amostra. Na figura 6.3 é apresentado um esquema do sistema de análise, em fluxo, por voltametria com adsorção usando um eléctrodo de mercúrio de gota suspensa.

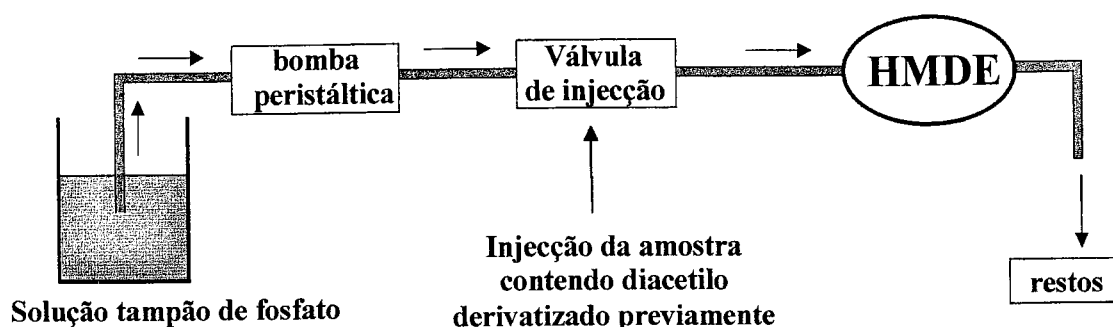


FIG. 6.3 – Esquema do sistema de fluxo proposto para a determinação do diacetilo após derivatização por voltametria com adsorção, usando um eléctrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE).

### 6.3.1.2 – Soluções e amostras

Na preparação das soluções e na lavagem do material foi utilizada água destilada, obtida através de um sistema de purificação que envolve a passagem da água da rede de abastecimento público por uma coluna contendo uma resina permutadora iónica e posterior destilação dessa água desionizada.

Todas as soluções foram preparadas usando reagentes de qualidade analítica “pro analysis”. A solução de diacetilo ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) foi preparada por diluição da solução mais concentrada; esta solução foi obtida por dissolução do sólido fornecido pela Aldrich GMBH. A solução inicial de 2,3-dimetilquinoxalina ( $5 \times 10^{-4} \text{M}$ ) foi preparada por dissolução do composto sólido (Aldrich GMBH) em água. A solução de o-fenilenodiamina (agente derivatizante) foi preparada, diariamente (dada a sua instabilidade), por dissolução do composto sólido em água. A solução tampão de fosfato – usada, quer como eluente, quer como electrólito da amostra injectada (é importante que o pH e a força iónica sejam iguais nessas duas soluções) – foi preparada conforme se descreveu no capítulo 3 (secção 3.3.2).

As amostras analisadas foram um vinho branco de mesa de marca Solouro – Sociedade Agrícola do Louro, V. N. Famalicão e um vinho do Porto fornecido por Adriano Ramos Pinto, Vinhos SA, Porto.

### **6.3.2 – Ensaio, resultados e discussão**

#### **6.3.2.1 – Optimização das condições experimentais**

Os aspectos relacionados com o estudo da reacção de derivatização do diacetilo e com a análise voltamétrica desse composto, usando um sistema estático, foram estudados previamente [164, 196]. Nesse estudo, verificou-se que as condições ideais para a ocorrência da reacção entre o diacetilo e a o-fenilenodiamina e para a posterior determinação voltamétrica do diacetilo, após derivatização, tinham como base a utilização de solução tampão de fosfato (0,1M e pH=7), contendo o agente derivatizante numa concentração de 0,05%. Verificou-se também que o tempo necessário para completar a reacção de derivatização à temperatura ambiente seria cerca de 3 minutos.

Na determinação do diacetilo por voltametria com adsorção e usando um sistema de fluxo, a concentração de 2,3-dimetilquinoxalina (diacetilo derivatizado) no eléctrodo deve ser constante durante o tempo que dura a adsorção e o varrimento voltamétrico. O passo de adsorção no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa foi realizado em fluxo, após a injeção da solução amostra previamente derivatizada; esta solução é transportada em meio tampão de fosfato até ao eléctrodo de mercúrio, sendo o diacetilo derivatizado adsorvido. O varrimento voltamétrico por onda quadrada foi também efectuado em condições de fluxo, não se tendo verificado qualquer perturbação na resposta voltamétrica.

O controlo da dispersão da amostra injectada é uma condição essencial para a análise em fluxo, sendo tal requisito conseguido através da escolha de um desenho adequado do sistema. Num sistema de análise em fluxo, a mistura da amostra com a solução de transporte, apesar de ser variável com o tempo, deve ser reprodutível nas condições de utilização desse sistema. Para que a sensibilidade não seja baixa, é importante diminuir a dispersão, ou seja, evitar a diluição acentuada da amostra injectada no fluxo. Na prática, para minimizar a dispersão, procura-se diminuir, dentro do possível, o comprimento do tubo utilizado no sistema de fluxo [183, 184]. Neste trabalho, utilizou-se um tubo o mais curto possível entre a válvula de injeção e o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa.

A Fig. 6.4 mostra que é possível, nestas condições e durante um certo período de tempo, analisar a amostra (efectuar o passo de adsorção e de determinação voltamétrica), pois a espécie química de interesse apresenta uma concentração elevada e constante. Desta forma, obtêm-se respostas voltamétricas reproduzíveis.

A extensão do período de tempo em que a concentração da espécie a determinar é constante depende do volume do “loop” injectado e da velocidade de fluxo imposta.

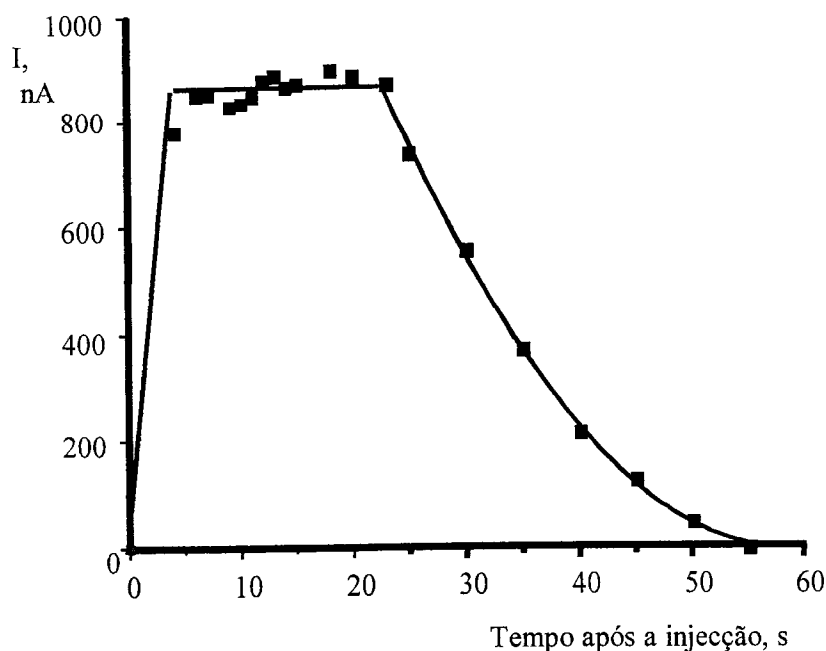


FIG. 6.4 – Evolução do valor da intensidade de corrente do pico de redução do 2,3-dimetilquinoxalina com o tempo, após a injeção de solução de diacetilo derivatizado ( $1 \times 10^{-5} M$ ). ( $E_{inicial}$  e  $E_{ac.}$ ,  $-0,65V$ ;  $t_{ac.}$ ,  $0s$ ;  $E_{final}$ ,  $-1,0V$ ;  $E_{degrau}$ ,  $1mV$ ;  $\Delta E$ ,  $5mV$ ; frequência,  $300Hz$ ).

Relativamente à velocidade do fluxo, nos ensaios preliminares verificou-se um aumento da intensidade de corrente do sinal voltamétrico do 2,3-dimetilquinoxalina para velocidades de fluxo elevadas. No entanto, nessa situação, o período de tempo em que a concentração da espécie determinada permanece constante é muito pequeno, inviabilizando praticamente a realização das etapas sucessivas de adsorção e de determinação. Dada a instabilidade do sistema e a conseqüente perturbação dos resultados experimentais, nomeadamente a obtenção de linhas de base de intensidade de corrente elevada e a fraca reprodutibilidade e repetibilidade, tornou-se necessário ponderar o valor da velocidade de fluxo, tendo sido adoptado um valor de  $1,33 mL/min$ . Usando um volume de amostra injectada de  $500 \mu L$  e a velocidade de fluxo de  $1,33 mL/min$ , conseguiu-se ter a concentração

da espécie constante entre o instante de tempo de 5 e o de 25 segundos, contado após a injeção da amostra (Fig. 6.4).

Outro aspecto estudado foi a influência do tempo de adsorção na resposta voltamétrica obtida para a 2,3-dimetilquinoxalina. A Fig. 6.5 ilustra essa situação, sendo de realçar o aumento acentuado da intensidade de corrente do pico de redução do 2,3-dimetilquinoxalina quando o tempo de acumulação é alterado de 0 para 1 segundo. Para tempos de acumulação mais longos, o aumento do sinal não é significativo, possivelmente porque ocorre remoção de espécie da superfície da gota de mercúrio em resultado do fluxo contínuo. Assim, optou-se por seleccionar o tempo de acumulação de 1 segundo ao longo deste trabalho.

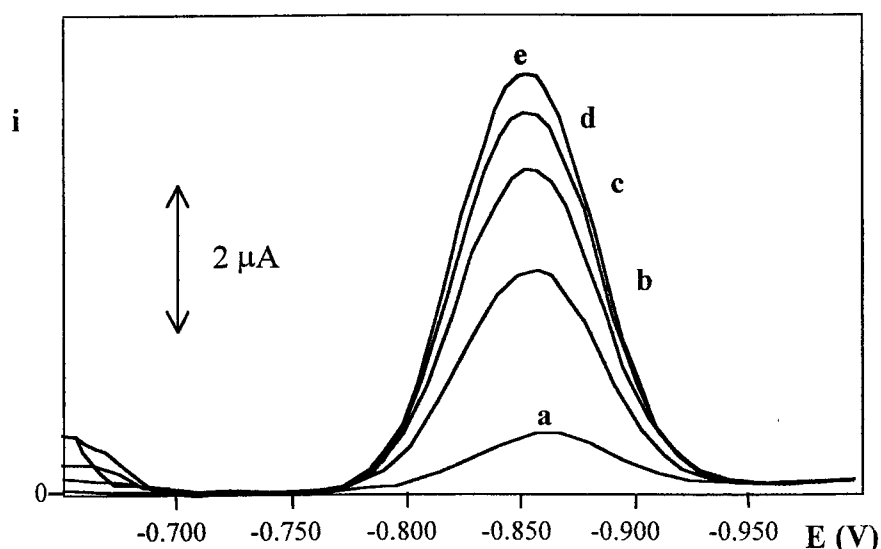


FIG. 6.5 – Voltamogramas de fluxo obtidos, na análise de uma solução de 2,3-dimetilquinoxalina  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  em tampão fosfato (0,05M e  $\text{pH}=7$ ), para diferentes tempos de acumulação: a) 0; b) 1; c) 2; d) 3; e) 4 s. ( $E_{\text{inicial}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , -0,65V;  $E_{\text{final}}$ , -1,0V;  $E_{\text{degrau}}$ , 1mV;  $\Delta E$ , 5mV; frequência, 300Hz).

Como se utilizou a voltametria de onda quadrada, é importante estudar a influência da frequência da onda quadrada na resposta voltamétrica obtida para a 2,3-dimetilquinoxalina, nas condições de fluxo. A figura 6.6 ilustra esta situação, sendo de destacar a inexistência da interferência do oxigénio nos voltamogramas obtidos para as frequências usadas, apesar da solução injectada no eléctrodo não ser desoxigenada. Além disso, e como seria de esperar, verificou-se um aumento da intensidade de corrente do pico com a frequência. Contudo, constatou-se que, para valores de frequência superiores a 300Hz, o aumento da intensidade de corrente não é significativo e o pico é mais largo. Assim, para efectuar a determinação do

diacetilo após derivatização, por voltametria com adsorção, usando um sistema de fluxo, escolheu-se o valor de frequência de 300Hz.

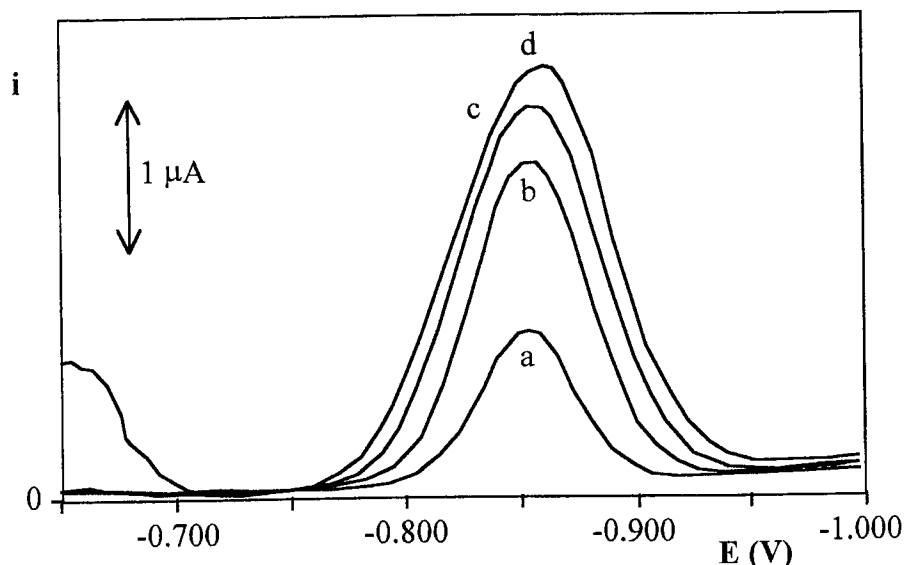


FIG. 6.6 – Voltamogramas de fluxo obtidos, após injeção de uma solução de 2,3-dimetilquinoxalina  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  em tampão fosfato (0,05M e  $\text{pH}=7$ ), para diferentes frequências de onda quadrada: a) 100; b) 200; c) 300; d) 500 Hz. ( $E_{\text{inicial}}$  e  $E_{\text{ac.}}$ , -0,65V;  $E_{\text{final}}$ , -1,0V;  $t_{\text{ac.}}$ , 1s;  $E_{\text{degrau}}$ , 1mV;  $\Delta E$ , 5mV, volume injectado, 500 $\mu\text{L}$ ; velocidade de fluxo, 1,33mL/min. ).

### 6.3.2.2 – Calibração do diacetilo, após derivatização, por voltametria com adsorção em fluxo

A calibração do diacetilo derivatizado (2,3-dimetilquinoxalina) foi realizada com base nas condições experimentais anteriormente seleccionadas. A Fig. 6.7 apresenta a recta de calibração obtida para o diacetilo após derivatização com o-fenilenodiamina, em meio tampão de fosfato (0,1M e  $\text{pH}=7$ ), recorrendo à voltametria com adsorção e ao sistema de fluxo. Verificou-se a existência de uma relação de proporcionalidade entre a intensidade de corrente do pico característico desse composto e a concentração respectiva, num intervalo de  $1 \times 10^{-8} \text{M}$  e  $1 \times 10^{-5} \text{M}$ ; a equação da recta é  $y(\text{nA})=2,21+1,58 \times 10^8 x(\text{M})$  e o coeficiente de correlação linear, 0,9995.

A reprodutibilidade da determinação foi considerada razoável, sendo possível analisar cerca de 15 amostras numa hora.

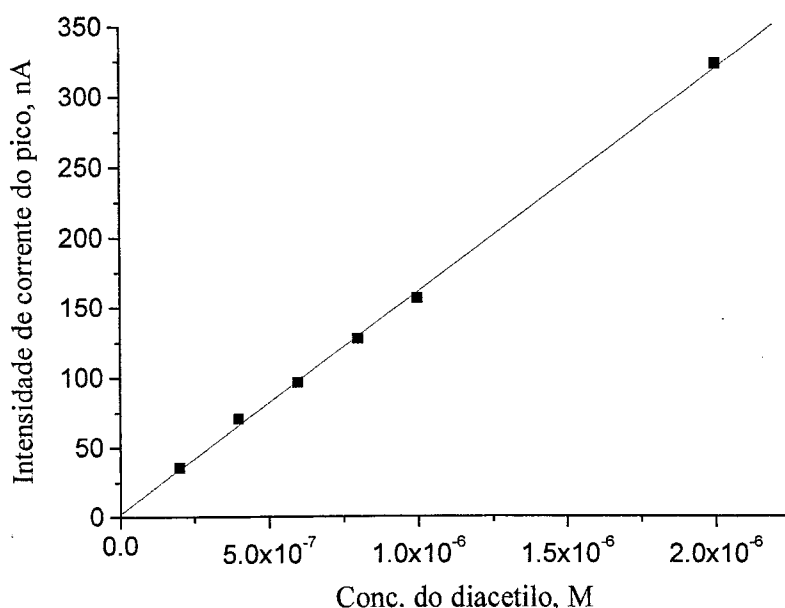


FIG. 6.7 – Gráfico de calibração do diacetilo após derivatização com o-fenilenodiamina, em tampão fosfato (0,1M e pH=7), na análise em fluxo por voltametria com adsorção. ( $E_{ini}$  e  $E_{ac.}$ , -0,65V;  $E_{final}$ , -1,0V;  $t_{ac.}$ , 1s;  $E_{degra}$ , 1mV;  $\Delta E$ , 5mV; frequência, 300Hz; vol. de solução injectado, 500 $\mu$ L; velocidade de fluxo, 1,33mL/min. ).

### 6.3.2.3 – Determinação do diacetilo no vinho

Nos vinhos, o diacetilo pode ter uma contribuição importante para o aroma – o denominado “bouquet” do vinho -, particularmente por causa do efeito sinérgico que possui com o acetato de etilo. Além disso, a determinação do diacetilo pode ser uma alternativa interessante para controlar as fermentações, o envelhecimento, e mesmo eventuais situações de decomposição do vinho [197, 198].

Neste contexto, aplicou-se o sistema de fluxo anteriormente descrito à determinação de diacetilo num vinho branco, por voltametria com adsorção

O etanol existente no vinho pode constituir uma interferência na determinação do diacetilo pelo método proposto, pois o álcool altera as características de adsorção do diacetilo derivatizado no eléctrodo de mercúrio. Como pode observar-se na Fig. 6.8, verificou-se uma diminuição da altura do pico voltamétrico do diacetilo derivatizado à medida que se aumentou o teor etanólico da solução analisada. Apesar disso, a resposta voltamétrica manteve-se proporcional em relação à concentração de diacetilo, independentemente do teor etanólico. A



diluição da amostra pode ser importante na análise do vinho pelo método proposto, pois, apesar de se diminuir a concentração do diacetilo, obtém-se também uma diminuição do teor alcoólico e da concentração de outros constituintes da amostra que poderiam interferir na análise.

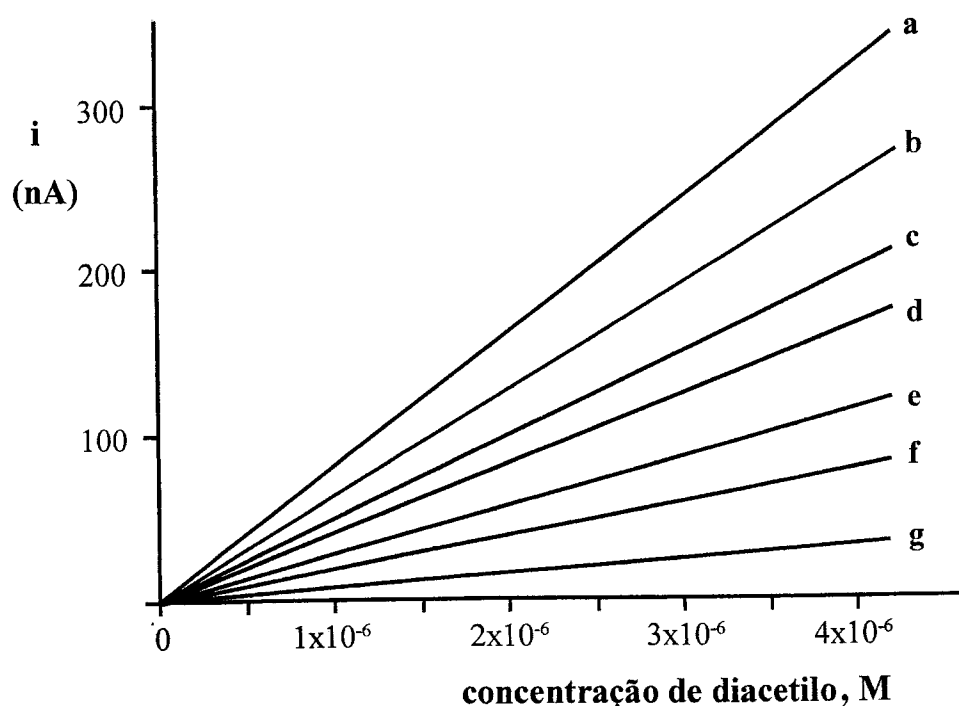


FIG. 6.8 – Representação gráfica da intensidade de corrente do pico de redução do diacetilo derivatizado em função da concentração do diacetilo, para diferentes teores etanólicos (% v/v) na solução analisada: a) 0; b) 2; c) 4; d) 6; e) 8; f) 10; g) 15. ( $E_{ini}$  e  $E_{ac.}$ , -0,65V;  $E_{final}$ , -1,0V;  $t_{ac.}$ , 1s;  $E_{degrau}$ , 1mV;  $\Delta E$ , 5mV, vol. de solução injectado, 500 $\mu$ L; velocidade de fluxo, 1,33mL/min. ).

Assim, no procedimento experimental adoptado com vista à determinação do diacetilo no vinho branco, efectuou-se inicialmente uma diluição do vinho com solução tampão de fosfato (0,1M e pH=7) contendo o-fenilenodiamina (0,05%) - 1mL de vinho para um volume final de 25,00mL - e injectou-se um volume de 500 $\mu$ L dessa solução final, directamente, no sistema de análise em fluxo. A Fig. 6.9-A mostra os voltamogramas obtidos na análise voltamétrica do vinho diluído, usando um sistema de fluxo, sem recorrer a qualquer tratamento da amostra.

Nos vinhos, podem surgir outros compostos  $\alpha$ -dicarbonílicos (para além do diacetilo), nomeadamente o 2-metilglioxal [196, 197]. Este composto reage com a o-fenilenodiamina para formar a 2-metilquinoxalina, cujo potencial de redução é relativamente próximo do 2,3-

dimetilquinoxalina (diacetilo derivatizado). Assim, a presença do 2-metilglioxal pode constituir uma séria interferência no método proposto de determinação do diacetilo no vinho, como se pode observar na Fig. 6.9-A. De facto, não surgiu o pico do diacetilo derivatizado, no voltamograma, quando se realizou a determinação directamente sobre o vinho, após derivatização; em vez disso, verificou-se o aparecimento do pico de 2-metilglioxal derivatizado ( $E=-0,69V$ ), que interfere na determinação do diacetilo, utilizando o referido método.

Para resolver o problema da interferência, recorreu-se a uma destilação por arrastamento de vapor da amostra de vinho [199]. O procedimento recomendado envolve a destilação por arrastamento de vapor de 50mL de amostra de vinho e a recuperação de cerca de 10mL de destilado. O destilado foi, por sua vez, diluído para um volume final de 250,0mL com a solução tampão de fosfato (0,1M e  $pH=7$ ) e o-fenilenodiamina (0,05%) e, de seguida, injectado no sistema de análise em fluxo. Nestas condições, a determinação do diacetilo no vinho branco, após destilação por arrastamento de vapor, é efectuada sem dificuldades. Conforme se pode ver na Fig. 6.9-B, apenas surge, no voltamograma, o pico do diacetilo derivatizado a um potencial de  $-0,76V$ . Isto porque, no destilado, não se recupera o 2-metilglioxal. A concentração do diacetilo encontrada na amostra de vinho branco analisada foi de  $1,3 \pm 0,1$  mg/L, usando o método das adições sucessivas de padrão de 2,3-dimetilquinoxalina (diacetilo derivatizado).

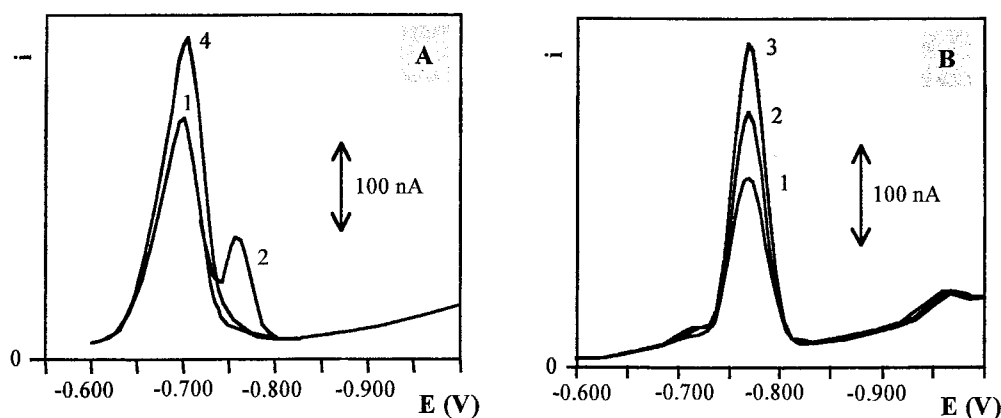


FIG. 6.9 – Voltamogramas obtidos na determinação do diacetilo no vinho após derivatização, em fluxo, por voltametria com adsorção: A – sem destilação; B – análise do destilado.

Voltamogramas: 1 – sem adição padrão; 2 – adição de 2,3-dimetilquinoxalina ( $C_f=1 \times 10^{-6}M$ ); 3 – nova adição de 2,3-dimetilquinoxalina ( $C_f=2 \times 10^{-6}M$ ); 4 – adição de 2-metilquinoxalina (2-metilglioxal derivatizado,  $C_f=3 \times 10^{-6}M$ ).

( $E_{ini}$  e  $E_{ac}$ ,  $-0,6V$ ;  $E_{final}$ ,  $-1,0V$ ;  $t_{ac}$ , 1s;  $E_{degrau}$ , 1mV;  $\Delta E$ , 5mV; frequência, 300Hz; vol. de solução injectado, 500 $\mu$ L; velocidade de fluxo, 1,33mL/min.).

Também se realizou a determinação do diacetilo no vinho do Porto, usando a metodologia proposta. Um volume de 1mL de amostra foi diluído para um volume final de 25,00mL, usando solução tampão de fosfato(0,1M e pH=7) e o-fenilenodiamina (0,05%). Como se pode observar na Fig. 6.10, embora se verifique o aparecimento do pico voltamétrico de 2-metilglioxal derivatizado (pico menos catódico), o sinal voltamétrico do diacetilo derivatizado (mais catódico) é suficientemente elevado, permitindo a análise directa do vinho do Porto sem necessidade de efectuar uma destilação prévia da amostra. Usando o método das adições sucessivas de padrão de 2,3-dimetilquinoxalina, encontrou-se uma concentração de diacetilo no vinho do Porto analisado de  $12,0 \pm 0,6$  mg/L.

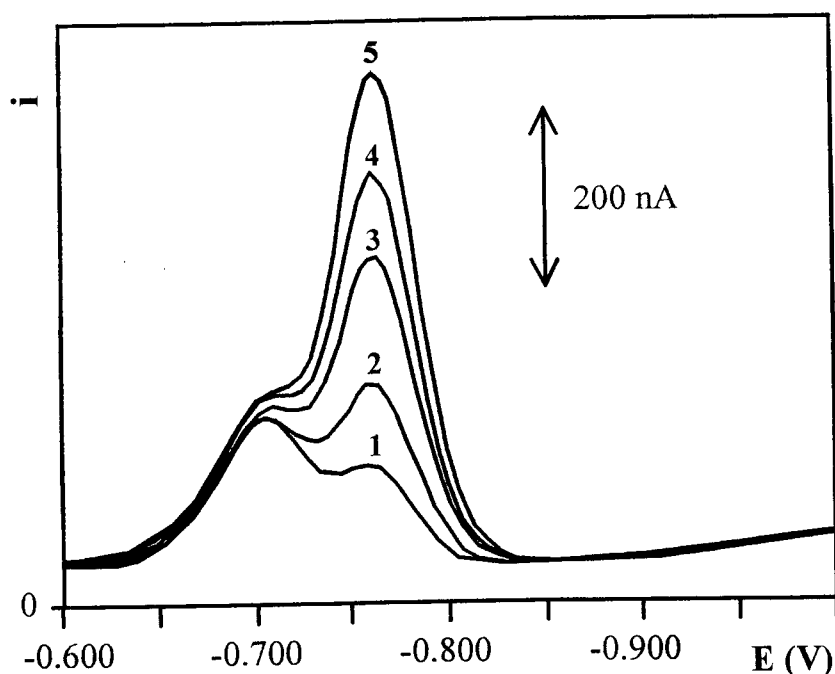


FIG. 6.10 – Voltamogramas obtidos na determinação do diacetilo, em fluxo, por voltametria com adsorção, no vinho do Porto, após diluição e derivatização.

Voltamogramas: 1 – sem adição padrão; 2 – adição de 2,3-dimetilquinoxalina ( $C_f=4 \times 10^{-7}$ M); 3 – adição de 2,3-dimetilquinoxalina ( $C_f=8 \times 10^{-7}$ M); 4 – adição de 2,3-dimetilquinoxalina ( $C_f=12 \times 10^{-7}$ M); 5 – adição de 2,3-dimetilquinoxalina ( $C_f=16 \times 10^{-7}$ M).

( $E_{ini}$  e  $E_{ac.}$ , -0,6V;  $E_{final}$ , -1,0V;  $t_{ac.}$ , 1s;  $E_{degrau}$ , 1mV;  $\Delta E$ , 5mV; frequência, 300Hz; vol. de solução injectado, 500 $\mu$ L; velocidade de fluxo, 1,33mL/min.).

A concentração de diacetilo encontrada no vinho branco, utilizando este método, está de acordo com os valores encontrados na literatura [200, 201, 202]. Mascarenhas [200], por

exemplo, indicou uma concentração de 1,12mg/L de diacetilo nos vinhos brancos portugueses, tendo destacado a ocorrência de um aumento da concentração deste composto no início da fermentação alcoólica, seguido de uma diminuição gradual ao longo do tempo.

Relativamente ao teor de diacetilo no vinho do Porto, não se encontrou qualquer referência. No entanto, atendendo a que o processo de fermentação do vinho do Porto é interrompido prematuramente com a adição de aguardente vínica e o do vinho branco decorre até ao fim, é de esperar uma concentração de diacetilo superior no vinho do Porto, conforme atestam os resultados obtidos neste trabalho.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho desenvolvido e descrito ao longo destas páginas permitiu salientar as potencialidades das técnicas voltamétricas actuais, disponíveis na instrumentação controlada por computador, na determinação de espécies que adsorvem à superfície do eléctrodo de mercúrio de gota suspensa. A importância de certos parâmetros instrumentais (como a duração do impulso de potencial) e de condições experimentais (como a concentração do electrólito suporte e a presença de agentes tensioactivos) foi enfaticamente destacada, tendo sido confirmadas algumas interpretações avançadas pelos grupos de investigação de M. Lovric e de J. Osteryoung.

A voltametria de onda quadrada possui um elevado potencial para o estudo de espécies químicas que apresentam fenómenos de adsorção no eléctrodo de mercúrio de gota suspensa. O estudo por voltametria com adsorção de um corante antraquinónico reactivo de clorotriazina permitiu-nos constatar as diferentes características cinéticas do processo de redução desses dois grupos químicos. A evolução da intensidade de corrente, associada a cada um desses processos de redução, em função da frequência de onda quadrada indicou: para o caso da antraquinona, uma zona de valores baixos de frequência onde se nota a ausência de sinal voltamétrico e uma outra zona para valores de frequência maiores onde ocorre uma variação abrupta, logo seguida de estabilização do valor da intensidade de corrente; no caso do grupo clorotriazina, apenas se nota uma variação muito suave. Isto apesar do corante por si só estar imediatamente acessível para a redução electroquímica, em resultado do fenómeno de adsorção no eléctrodo de mercúrio. Estes resultados evidenciaram que o processo de redução da antraquinona é reversível e rápido e que a sensibilidade da determinação destes corantes pode ser melhorada realizando a amostragem da intensidade de corrente o mais cedo possível, após a aplicação do impulso. Pelo contrário, o processo de redução do grupo clorotriazina foi caracterizado como irreversível e lento.

A adição de tensioactivos a uma solução contendo o corante antraquinónico reactivo de clorotriazina foi realizada com o propósito de modificar a velocidade do processo electroquímico, por alteração da superfície do eléctrodo. O efeito do tensioactivo Triton X-100 na resposta voltamétrica obtida para os dois processos de redução dos dois grupos

referidos foi diferente: inviabiliza a detecção voltamétrica do grupo clorotriazina e aumenta a sensibilidade do sinal voltamétrico do grupo antraquinona para valores de frequência baixos.

A diminuição da concentração do electrólito suporte (com a consequente alteração da resistência da solução a analisar) também afectou os resultados voltamétricos, provavelmente devido à mesma razão invocada aquando da utilização dos tensioactivos: modificação da velocidade do processo electroquímico. Assim, à medida que se diminui a concentração do electrólito suporte, regista-se um aumento da intensidade de corrente do pico de redução da antraquinona para valores de frequência baixos; relativamente à redução do grupo clorotriazina, apenas se verifica um ligeiro decréscimo da intensidade de corrente do pico característico.

Usando os cálculos teóricos propostos pelo grupo de investigação de M. Lovric, foi possível associar valores de velocidade de reacção redox ligeiramente diferentes para a redução do grupo antraquinona do Azul de Procion MX-R e do Vermelho de Alizarina S. O próprio potencial de redução do grupo antraquinona também registou ligeiras diferenças nestes dois casos.

O estudo por voltametria com adsorção de catiões metálicos, após complexação com o Vermelho de Alizarina S e com a 2,3-ditioiquinoxalina (as quinoxalinas também adsorvem forte e rapidamente no eléctrodo de mercúrio), mostrou que a limitação do processo global poderá estar na velocidade da reacção de complexação que inviabiliza uma evolução da resposta voltamétrica mais acentuada com a frequência de onda quadrada (atendendo a que os referidos ligandos se encontram imediatamente disponíveis para a reacção de eléctrodo).

A determinação de catiões metálicos em amostras de matriz diversificada não se revelou fácil. A interferência de espécies presentes na amostra provocou a alteração significativa da resposta voltamétrica, comprometendo o estudo analítico. É neste tipo de situação que os métodos hidrodinâmicos podem assumir particular relevo, pois a inclusão de um processo de separação pode ser fundamental para a detecção da resposta voltamétrica da espécie de interesse analítico. A análise em fluxo de uma dada solução-amostra pode ser uma alternativa para se conseguir uma melhor selectividade do método voltamétrico; além disso, não é necessária a operação prévia de remoção do oxigénio da solução (basta usar um valor de frequência superior a 200Hz). Parece, portanto, interessante perspectivar o trabalho a desenvolver no futuro tendo como base a exploração de métodos hidrodinâmicos, com vista a permitir a análise de amostras de vária índole.

O eléctrodo de mercúrio de gota suspensa com todas as vantagens inerentes à sua utilização revelou-se ainda sem grandes alternativas. Apesar do eléctrodo de pasta de carbono que se utilizou neste trabalho ter sido fundamental na determinação do guaiacol, os seus requisitos de utilização (principalmente, o acondicionamento do eléctrodo previamente a cada ensaio) limitam fortemente o seu uso mais generalizado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – R. Kalvoda, *Electroanalysis*, **2**, 341 (1990).
- 2 – J. Wang, *Analyst*, **119**, 763 (1994).
- 3 – J.-C. Vire, J.-M. Kauffmann e G.J. Patriarche, *J. of Pharm. & Biomedical Anal.*, **7**, 1323 (1989).
- 4 – P. Zuman, *Analyst*, **117**, 1803 (1992).
- 5 – J. Heyrovsky e M. Shikata, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **44**, 496 (1925).
- 6 – I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan e S. Bruckenstein, “*Quantitative Chemical Analysis*”, 4th ed., The Macmillan Company, London, 1969.
- 7 - J.J. Lingane, “*Electroanalytical Chemistry*”, 2nd ed., Interscience Publishers Inc., New York, 1970
- 8 – C.M.A. Brett e A.M.O. Brett, “*Electroquímica-Princípios, Métodos e Aplicações*”, 1.<sup>a</sup> ed., Livraria Almedina, Coimbra, 1996.
- 9 - D. Ilkovic, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **6**, 498 (1934).
- 10 – D. Ilkovic, *J. Chim. Phys.*, **35**, 129 (1938).
- 11 – J.H. Kennedy, “*Analytical Chemistry: Principles*”, 2nd ed., Saunders College Publishing, USA, 1990.
- 12 – D.A. Skoog, D.M. West e F.J. Holler, “*Fundamentals of Analytical Chemistry*”, 7th ed., Saunders College Publishing, USA, 1996.
- 13 - G.D. Barker e I.L. Jenkins, *Analyst*, **77**, 685 (1952).
- 14 – J.B. Flato, *Anal. Chem.*, **44**, 75A (1972).
- 15 – J.G. Osteryoung e R.A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **57**, 101A (1985).
- 16 – J. Osteryoung, *Accounts of Chem. Research*, **26**, 77 (1993).
- 17 – P.T. Kissinger e W.R. Heineman, “*Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*”, Marcel Dekker Inc., New York, 1984.
- 18 – W. Kemula e Z. Kublik, *Anal. Chim. Acta*, **18** (1958) 104
- 19 – W. M. Peterson, *Am. Lab.*, **11** (1979) 69.
- 20 – “*Metrosensor Electrodes*”, Metrohm Ltd. CH-9101 Herisau, Switzerland, 1995.
- 21 – R. N. Adams, *Anal. Chem.*, **30** (1958) 1576
- 22 – S. Yamada e H. Sato, *Nature*, **231** (1971) 175



- 23 – M.L.S.S. Gonçalves, “*Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1983.
- 24 – T.M. Florence, *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 273 (1970).
- 25 – S.A. Wring e J.P. Hart, *Analyst*, **117**, 1281 (1992).
- 26 – “*Autolab-Electrochemical Instruments*”, Manual de Instruções, Eco Chimie B.V., Utrecht, The Netherlands, 1995.
- 27 – H.A. Strobel e W.R. Heineman, “*Chemical Instrumentation: a Systematic Approach*”, 3rd ed., Wiley Interscience, 1989.
- 28 – H.H. Willard, L.L.M. Merrit, J.A. Dean e F.A. Settle, “*Instrumental Methods of Analysis*”, 7th ed., Wadsworth Publ. Company, USA, 1988.
- 29 – A.J. Bard e L.R. Faulkner, “*Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*”, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- 30 – Z. Stojek e J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **63**, 839 (1991).
- 31 – J. Wang, *American Lab.*, **17**, 41 (1995).
- 32 – R.E. Sioda, G.E. Batley, W. Lund, J. Wang e S.C. Leach, *Talanta*, **33**, 421 (1986).
- 33 – J. Wang, “*Stripping Analysis-Principles, Instrumentation and Applications*”, VCH Publishers Inc., USA, 1985.
- 34 – K. A. Brainina, *Talanta*, **18** (1971) 513.
- 35 – J. Wang em “*Electroanalytical Chemistry*”, vol. 16, edit. A.J. Bard , Marcel Dekker, New York, 1989.
- 36 – A.A. Barros, *Portugaliae Electrochimica Acta*, **10**, 135 (1992).
- 37 – M.G. Paneli e A. Voulgaropoulos, *Electroanalysis*, **5**, 355 (1993).
- 38 – R. Kalvoda, *Fres. J. Anal. Chem.*, **349**, 565 (1994).
- 39 – R. Kalvoda e M. Kopanica, *Pure & Appl. Chem.*, **61**, 97 (1989).
- 40 – A.G. Fogg, *Anal. Proceedings Including Anal. Commun.*, **31**, 313 (1994).
- 41 – R.W. Murray em “*Electroanalytical Chemistry*”, cap. 3, vol. 13, edit. A.J. Bard, Marcel Dekker, New York, 1984
- 42 – A.R. Guadalupe, S.S. Jhaveri, K.E. Liu e H.D. Abruna, *Anal. Chem.*, **59**, 2346 (1987).
- 43 – R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher e J. Robinson, “*Instrumental Methods in Electrochemistry*”, Ellis Horwood Limited, New York, 1993.
- 44 – F.C. Anson, *Acc. Chem. Research*, **8**, 400 (1985).
- 45 – H.P. van Leeuwen, J. Buffle e M. Lovric, *Pure & Appl. Chem.*, **64**, 1015 (1992).
- 46 – L. Ramaley, J.A. Dalziel e W.T. Tan, *Can. J. Chem.*, **59**, 3334 (1981).

- 47 – S. Komorsky-Lovric e M. Lovric, *Fres. J. Anal. Chem.*, **335**, 289 (1989).
- 48 – M. Lovric e S. Komorsky-Lovric, *J. Electroanal. Chem.*, **248**, 239 (1988).
- 49 – S. Komorsky-Lovric e M. Lovric, *Anal. Chim. Acta*, **305**, 248 (1995).
- 50 – A.A. Barros, J.A. Rodrigues, P.J. Almeida, P.G. Rodrigues e A.G. Fogg, *Anal. Chim. Acta*, **385**, 315 (1999).
- 51 – S. Komorsky-Lovric e M. Lovric, *J. Electroanal. Chem.*, **384**, 115 (1995).
- 52 – M. Lovric e M. Mlakar, *Electroanalysis*, **7**, 1121 (1995).
- 53 – W. F. Smith em “*Electrochemistry, Sensors and Analysis*” edit. M.R. Smith e J.G. Vos, Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands, 1986.
- 54 – R. Kalvoda, *Anal. Chim. Acta*, **162**, 197 (1984).
- 55 – A.A. Barros, J.A. Rodrigues e P.J. Almeida, *Anal. Chim. Acta*, **273**, 539 (1993).
- 56 – J. A. Rodrigues e A.A. Barros, *Talanta*, **42**, 915 (1995).
- 57 – J. Wang, S. Bollo, J.L.L. Paz, E. Sahlin e B. Mukherjee, *Anal. Chem.*, **71**, 1910 (1999).
- 58 – Q. Li e S. Chen, *Anal. Chim. Acta*, **282**, 145 (1993).
- 59 – M.J. Lin, B.I. Jan, H.-J. Leu e J.S. Lin, *Anal. Chim. Acta*, **49**, 611 (1999).
- 60 – C. Reguera, M.J. Arcos e M.C. Ortiz, *Talanta*, **46**, 1493 (1998).
- 61 – S.S. Hu, Z.L. Chen e T. Zhang, *Fres. J. Anal. Chem.*, **346**, 1008 (1993).
- 62 – J.M.G. Castano, E.P. Gil, L.C. Blazquez, R.M.G.M. Carra e A.S. Misiego, *Electroanalysis*, **7**, 274 (1995).
- 63 – J.A. Pozo, A.C. Garcia e P.T. Blanco, *Anal. Chim. Acta*, **273**, 101 (1993).
- 64 – J.C.C. Villar, A.C. Garcia e P.T. Blanco, *Talanta*, **40**, 333 (1993).
- 65 – M. Chicharro, A. Zapardiel, E. Bermejo, J.A. Pérez e L. Hernández, *Anal. Lett.*, **27**, 1809 (1994).
- 66 – L. Hernandez, A. Zapardiel, J.A.P. Lopez e E. Bermejo, *Talanta*, **35**, 287 (1988).
- 67 – J.J. Berzas, J. Rodríguez, J.M. Lemus e G. Castaneda, *Anal. Chim. Acta*, **273**, 369 (1993).
- 68 – G. Scarano e E. Morelli, *Anal. Chim. Acta*, **296**, 277 (1994).
- 69 – A. Economou e P.R. Fielden, *Electroanalysis*, **7**, 447 (1995).
- 70 – M.J.F. Villamil, A.J.M. Ordieres, A.C. Garcia e P.T. Blanco, *Anal. Chim. Acta*, **273**, 377 (1993).
- 71 – J. Skopalova e M. Kotoucek, *Fres. J. Anal. Chem.*, **351**, 650 (1995).
- 72 – R.M. Shubietah, A.Z.A. Zuhri e A.G. Fogg, *Fres. J. Anal. Chem.*, **348**, 754 (1994).
- 73 – L. Hernández, P. Hernández e F. Patón, *Anal. Chim. Acta*, **327**, 117 (1996).

- 74 – J. Hu, Q. Li e X. Tan, *Anal. Lett.*, **29**, 1779 (1996).
- 75 – G. Scarano e E. Morelli, *Electroanalysis*, **8**, 396 (1996).
- 76 – N. Pena, M. Pedrero, R. Galvez, F.J.M. Villena e J.M. Pingarron, *Quim. Anal.*, **15**, 68 (1996).
- 77 – A.G. Fogg, A.A. Barros e J.O. Cabral, *Analyst*, **111**, 831 (1986).
- 78 – C.M.G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta*, **250**, 265 (1991).
- 79 – C.M.G. van den Berg, *Analyst*, **114**, 1527 (1989).
- 80 - J. Buffle, “*Complexation reaction in aquatic systems: an analytical approach*”, Ellis Horwood, Chicester, 1988.
- 81 – J. Wang e J.S. Mahmoud, *Z. Anal. Chem.*, **327**, 789 (1987).
- 82 – W. Davidson, *J. Electroanal. Chem.*, **87**, 395 (1978).
- 83 – L. Chiang, B.D. James e R.J. Magee, *Mikrochim. Acta II*, 149 (1989).
- 84 – M. Karpiuk, M. Politowicz, E. Stryjewska e S. Rubel, *Fres. J. Anal. Chem.*, **351**, 693 (1995).
- 85 – J. Opydo, *Talanta*, **44**, 1081 (1997).
- 86 – U. Greulach e G. Henze, *Anal. Chim. Acta*, **306**, 217 (1995).
- 87 - A.Z.A. Zuhri, M.S. El-Shahawi e M.M. Kamal, *Anal. Chim. Acta*, **282**, 133 (1993).
- 88 – J. Wang, P.A.M. Farias e J.S. Mahmoud, *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 165 (1985).
- 89 – J. Wang e B. Tian, *Anal. Chim. Acta*, **270**, 137 (1992).
- 90 – O. Abollino, M. Aceto, G. Sacchero, C. Sarzanini e E. Mentasti, *Anal. Chim. Acta*, **305**, 200 (1995).
- 91 – Z.Q. Zhang, S.Z. Chen, H.M. Lin e H. Zhang, *Anal. Chim. Acta*, **272**, 227 (1993).
- 92 – J.P. Pena, J.J.H.-Brito, J.A.H.-Mellian, C.C.-Sanchez e C.M.G. van den Berg, *Electroanalysis*, **6**, 1069 (1994).
- 93 – A. Bobrowski, *Anal. Lett.*, **23**, 1487 (1990).
- 94 – V.I. Bebeki e A.N. Voulgaropoulos, *Fres. J. Anal. Chem.*, **342**, 352 (1992).
- 95 – J. Wang e J. Lu, *Analyst*, **117**, 1913 (1992).
- 96 – M. Boussemart, C.M.G. van den Berg e M. Ghaddaf, *Anal. Chim. Acta*, **262**, 103 (1992).
- 97 – M.A. Ghandour, S.A. El-Shatoury, A.M.M. Aly e S.M. Ahmed, *Anal. Lett.*, **29**, 1431 (1996).
- 98 – F. Quentel, C. Elleouet e C. Madec, *Electroanalysis*, **6**, 683 (1994).
- 99 – I. Culjak, M. Mlakar e M. Branica, *Electroanalysis*, **7**, 64 (1995).

- 100 – C.M.G. van den Berg, M. Nimmo, O. Abollino e E. Mentasti, *Electroanalysis*, **3**, 477 (1991).
- 101 – L. Wang, C. Ma, X. Zhang e J. Wang, *Anal. Lett.*, **27**, 1165 (1994).
- 102 – P.A.M. Farias, C.M.L. Martins, A.K. Ohara e J.S. Gold, *Anal. Chim. Acta*, **293**, 29 (1994).
- 103 – J. Wang e J. Lu, *Talanta*, **42**, 331 (1995).
- 104 – J.L. Han, H.Y. Chen e H. Gao, *Electroanalysis*, **5**, 619 (1993).
- 105 – Z. Navrátilová e M. Kopanica, *Anal. Chim. Acta*, **244**, 193 (1991).
- 106 – M. Karakaplan e G. Henze, *Electroanalysis*, **5**, 623 (1993).
- 107 – Q. Wu e G.E. Batley, *Anal. Chim. Acta*, **309**, 95 (1995).
- 108 – C.M.G. van den Berg, *J. Electroanal. Chem.*, **215**, 111 (1986).
- 109 – Z. Zhao e J.-Q. Gao, *Electroanalysis*, **1**, 371 (1989).
- 110 – M.S. El-Shahawi, A.Z. A. Zuhri e M.M. Kamal, *Fres. J. Anal. Chem.*, **348**, 730 (1994).
- 111 – W. Wagner, S. Sander e G. Henze, *Fres. J. Anal. Chem.*, **354**, 11 (1996).
- 112 – S.B. Adeloju, *Anal. Sci.*, **7**, 1099 (1991).
- 113 – F. Heppeler, S. Sander e G. Henze, *Anal. Chim. Acta*, **319**, 19 (1996).
- 114 – J. Wang e J. Zadeii, *Anal. Chim. Acta*, **188**, 187 (1987).
- 115 – K. Yokoi e C.M.G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta*, **245**, 167 (1991).
- 116 – S. Sander, W. Wagner e G. Henze, *Anal. Chim. Acta*, **305**, 154 (1995).
- 117 – P.A.M. Farias e I. Takase, *Electroanalysis*, **4**, 823 (1992).
- 118 – M.G. Paneli e A.N. Voulgaropoulos, *Fres. J. Anal. Chem.*, **348**, 837 (1994).
- 119 – E.P. Achterberg e C. Braungardt, *Anal. Chim. Acta*, **400**, 381 (1999).
- 120 – C.M.G. van den Berg e G.S. Jacinto, *Anal. Chim. Acta*, **211**, 129 (1988).
- 121 – J. Pelzer, F. Scholz, G. Henrin e P. Heininger, *Fres. J. Anal. Chem.*, **334**, 331 (1989).
- 122 – J. Golimowski, *Anal. Lett.*, **22**, 481 (1989).
- 123 – P. Gregory em “*The Chemical Industry*”, edit. A. Heaton, 2nd ed., Blackie Academic & Professional, 1994.
- 124 – P.F. Gordon e P. Gregory, “*Organic Chemistry in Colour*”, Springer, Berlim, 1983.
- 125 – D.A. Oxspring, W.F. Smyth e R. Marchant, *Analyst*, **120**, 1995 (1995).
- 126 – M.V.B. Zanoni, A.G. Fogg, J. Barek e J. Zima, *Anal. Chim. Acta*, **315**, 41 (1995).
- 127 – J. Barek, A.G. Fogg, J.C. Moreira, M.V.B. Zanoni e J. Zima, *Anal. Chim. Acta*, **320**, 31 (1996).
- 128 – M.V.B. Zanoni, A.G. Fogg, J. Barek e J. Zima, *Anal. Chim. Acta*, **349**, 101 (1997).

- 129 - R.J. Driedergen, J. den Hartigh, J.J.M. Holthuis, A. Hulshoff, W.J. van Oort, S.J.P. Kelder, W. Verboon, D.N. Reinhoudt, M. Bos e W.E. van der Linden, *Anal. Chim. Acta*, **233**, 251 (1990).
- 130 - L.M. Ignjatovic, D.A. Markovic, D.S. Veselinovic e B.R. Besic, *Electroanalysis*, **5**, 529 (1993).
- 131 - J.H. Mendez, R.C. Martinez, M.E.G. Lopez e M.C. Gonzalez, *Anal. Chim. Acta*, **176**, 121 (1985).
- 132 - M.T. Lippolis e V. Concialini, *Talanta*, **35**, 235 (1988).
- 133 - R.J. Forster, *Analyst*, **121**, 733 (1996).
- 134 - F. Anson, *Anal. Chim. Acta*, **86**, 123 (1976).
- 135 - J. Wang e P. Farias, *J. Electroanal. Chem.*, **182**, 211 (1985).
- 136 - J.F. Rusling, *Acc. Chem. Research*, **24**, 75 (1991).
- 137 - S. Komorsky-Lovric, M. Lovric e M. Branica, *Electroanalysis*, **7**, 652 (1995).
- 138 - N. Lam e M. Kopanica, *Anal. Chim. Acta*, **161**, 315 (1984).
- 139 - Z. Zhao e J.-Q. Gao, *Electroanalysis*, **1**, 371 (1989).
- 140 - Z.-Q. Zhang, *Mikrochim. Acta*, **I**, 89 (1991).
- 141 - A.A. Barros, *Analyst*, **112**, 1359 (1987).
- 142 - D.G. Perrin, "Stability constants of metal-ion complexes", Parte B, IUPAC Chemical Data Services, n.º 22, Pergamon Press, 1979.
- 143 - S. Komorsky-Lovric, *Fres. J. Anal. Chem.*, **356**, 306 (1996).
- 144 - V. Mircesky e M. Lovric, *Electroanalysis*, **9**, 1283 (1997).
- 145 - J.J. O'Dea, J. Osteryoung e R.A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **53**, 695 (1981).
- 146 - A.A. Barros, J. A. Rodrigues, P.J. Almeida, P.G. Rodrigues e A.G. Fogg, *Anal. Chim. Acta*, **385**, 315 (1999).
- 147 - A.D. Broadbent, W.D. Hewson, H.A. McDonald e R.J. Melanson, *Can. J. Chem.*, **55**, 2946 (1977).
- 148 - I.M. Kolthoff e J.J. Lingane, "Polarography", vol. II, 2nd ed., Interscience Publishers, New York, 1952.
- 149 - C.M.G. van den Berg, K. Murphy e J.P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **188**, 177 (1986).
- 150 - T.M. Florence e G.E. Batley, *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 791 (1977).
- 151 - W. Lund, *Fres. J. Anal. Chem.*, **337**, 557 (1990).
- 152 - M.L.A. Bastos e M.A. Ferreira, *Rev. Port. Quím.*, **26**, 2 (1984).

- 153 – “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”, 20th ed., edit. L.S. Clesceri, A.E. Greenberg e A.D. Eaton, American Public Health Association, Washington, 1998.
- 154 – H.H. Willard e J.A. Dean, *Anal. Chem.*, **22**, 1264 (1950).
- 155 – J. Wang, P.A.M. Farias e J.S. Mahmoud, *Anal. Chim. Acta*, **172**, 57 (1985).
- 156 – E. Stryjewska e S. Rubel, *Electroanalysis*, **3**, 995 (1991).
- 157 – J. Wang, J.M. Lu e R. Setiadji, *Talanta*, **40**, 351 (1993).
- 158 – M.E. Carrera, V. Rodriguez, M.I. Toral e P. Richter, *Anal. Lett.*, **26**, 2575 (1993).
- 159 – J.J. H.-Brito, M.D. G.-Caballero, J. P.-Pena e J.A. H.-Melian, *Analyst*, **119**, 1593 (1994).
- 160 – C.M.G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta*, **164**, 195 (1984).
- 161 – C.M.A. Brett e M.M.P.M. Neto, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, **82**, 1071 (1986).
- 162 – H. Zhang, R. Wollast, J.-C. Vire e G.J. Patriarche, *Analyst*, **114**, 1597 (1989).
- 163 – S. Sanllorrente, M.C. Ortíz e M.J. Arcos, *Analyst*, **123**, 513 (1998).
- 164 – J.A. Rodrigues, “*Análise voltamétrica, após derivatização, de compostos passíveis de condensação cíclica. Análise em Alimentos*”, Dissertação para Doutoramento, Universidade do Porto, 1998.
- 165 – J.A.W. Dalziel e A.K. Slawinski, *Talanta*, **15**, 367 (1968).
- 166 – E. Taeger e Z. El-Hewehi, *J. Prakt. Chem.*, **18**, 255 (1962); *Chem. Abst.*, **58**, 9079 (1963).
- 167 – J. Wang e B.A. Freiha, *Anal. Chim. Acta*, **154**, 87 (1983).
- 168 – F.N. Albahadily e H.A. Mottola, *Anal. Chem.*, **59**, 958 (1987).
- 169 – F. Canete, A. Ríos, M.D.L. de Castro e M. Valcárcel, *Anal. Chim. Acta*, **214**, 375 (1988).
- 170 – J.M. Sharf e C.A. Lyon, *Amer. J. Enol. Vitic.*, **9**, 74 (1958).
- 171 – R.F. Simpson, *Australian and New Zealand Wine Industry J.*, **5**, 286 (1990).
- 172 – J.M. Amon, J.M. Vandeppeer e R.F. Simpson, *Australian and New Zealand Wine Industry J.*, **4**, 62 (1989).
- 173 – A. Lefebvre, J.M. Riboulet, J.N. Boidron e P.R. Gayon, *Sci. Aliments*, **3**, 265 (1983).
- 174 – H.R. Buser, C. Zanier e H. Tanner, *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 359 (1982).
- 175 – R.F. Simpson, J.M. Amon e A.J. Daw, *Food Tech. In Australia*, **38**, 31 (1986).
- 176 – Q. Chi, W. Gopel, T. Ruzgas, L. Gorton e P. Heiduschka, *Electroanalysis*, **9**, 357 (1997).

- 177 – J. Linquist, *Electroanal. Chem. And Interf. Electroch.*, **52**, 37 (1974).
- 178 – M.E. Rice, Z. Galus e R.N. Adams, *J. Electroanal. Chem.*, **143**, 89 (1983).
- 179 – P.O'Dea, A.C. Garcia, A.J. Mordieres, P.T. Blanco e M.R. Smith, *Electroanalysis*, **3**, 337 (1991).
- 180 – N.L. Weinberg e H.R. Weinberg, *Chem. Reviews*, **68**, 449 (1968).
- 181 – C. Colombo e C.M.G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta*, **377**, 229 (1998).
- 182 – L. Taylor, *Current Separations*, **16**, 47 (1997).
- 183 – J. Ruzicka e E.H. Hansen, “*Flow Injection Analysis*”, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- 184 – M. Valcárcel e M.D.L. Castro, “*Flow Injection Analysis: Principles and Applications*”, Ellis Horwood, Chichester, 1987.
- 185 – J. Ruzicka e E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **78**, 145 (1975).
- 186 – L.M.B.C.A. Ribeiro, “*Automatização e Optimização Experimental em Análise por Injecção em Fluxo*”, Dissertação para Doutoramento, Universidade do Porto, 1996.
- 187 – A.G. Fogg e D. Bhanot, *Analyst*, **106**, 883 (1981).
- 188 – C. Colombo, C.M.G. van den Berg e A. Daniel, *Anal. Chim. Acta*, **346**, 101 (1997).
- 189 – J. Wang, R. Setiadji, L. Chen, J. Lu e S.G. Morton, *Electroanalysis*, **4**, 161 (1992).
- 190 – S. Sander, W. Wagner e G. Henze, *Anal. Chim. Acta*, **349**, 93 (1997).
- 191 – A. Izquierdo, M.D.L. Castro e M. Valcárcel, *Electroanalysis*, **6**, 764 (1994).
- 192 – B. Persson e L. Rosén, *Anal. Chim. Acta*, **123**, 115 (1981).
- 193 – W.A. Maccrehan e W.E. May, *Anal. Chem.*, **56**, 625 (1984).
- 194 – J.N. Barisci e G.G. Wallace, *Electroanalysis*, **4**, 323 (1992).
- 195 – A. Trojáněk e K. Holub, *Anal. Chim. Acta*, **121**, 23 (1980).
- 196 – J.A. Rodrigues, A.A. Barros e P.G. Rodrigues, *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 3219 (1999).
- 197 – A.S. Curvelo-Garcia, “*Controlo de Qualidade dos Vinhos. Química Enológica – Métodos Analíticos*”, Instituto da Vinha e do Vinho, 1988.
- 198 – R.P. Vine, em “*Beer and Wine Production*”, ed. por B.H. Gump e D.J. Pruett, American Chemical Society, Washington, 1993.
- 199 – “*Analytica-EBC*”, European Brewing Convention, 4.th ed., Brauerer und Getranke-Rundschau, Zurich, 1987.
- 200 – A. Mascarenhas, *Am. J. Enol. Vitic.*, **35**, 49 (1984).
- 201 – G.P. Revel, “*Le diacetyle, les composés dicarbonyles et leurs produits de réduction dans le vin*”, These pour le Doctorat, Université de Bordeaux II, 1992.

202 – A. Barros, J.A. Rodrigues, P.J. Almeida e M.T. Oliva-Teles, *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, **22**, 2061 (1999).