



Construção de detectores electroquímicos tubulares e sua aplicação em sistemas de fluxo contínuo

João Rodrigo da Silva Santos

Licenciado em Química pela Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

**Tese apresentada para admissão a provas de doutoramento
à Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto**

*Trabalho realizado sob a orientação do
Professor Doutor José Luís Fontes da Costa Lima,
e co-orientação do Professor Doutor Rui Alexandre Lapa e
da Professora Doutora Maria Beatriz Quinaz Garcia*

Porto, Abril de 2009

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

João Rodrigo da Silva Santos

Agradecimentos

Encerro este período da minha vida com o dever de agradecer a todos os que, directa ou indirectamente, contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui.

Ao Professor Doutor José Luís Fontes da Costa Lima, meu orientador, pelo convite que me endereçou e pela confiança que depositou em mim durante todo este percurso. Por todos os seus valiosos ensinamentos, pelo seu empenho exemplar, por toda a sua paciência e pelas muitas (e ao mesmo tempo, poucas) histórias com que me presenteou.

Ao Professor Doutor Rui Alexandre Santos Lapa, por todo o seu apoio incondicional em todas as minhas dificuldades científicas e pela companhia magnífica que sempre foi. Tem sido uma satisfação.

À Professora Doutora Beatriz Quinaz pela colaboração científica e por todo o seu auxílio.

A todo o corpo docente do serviço de Química-Física da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto. Por fazerem do grupo onde estou inserido um motivo de orgulho e satisfação.

A todos os colegas de bancada, companheiros/as da boa disposição e da entreajuda e que tentarei citar aqui todos, ao Pedro, David Ribeiro, Luís, Sofia Gomes, Rita, Eunice, João, Luísa, Karine, Marta, Cristina Silvestre, Cristina Lopes, Mafalda, Diana, Cláudia, David Costa, Paula Pinto, Paula Jerónimo, Leonel, Sofia Rodrigues, Christophe, Lúcia, Jorge, Joana Carvalhido, Célia, Joana Niz, Hugo, Marieta, André, José António, Marisa, Ana, Marlene, Helena, Emília, D. Manuela e D. Belmira.

Ao Doutor Enrique Barrado e ao Doutor Mauro Korn, pela colaboração científica e pela hospitalidade.

A todos os que participaram durante a minha licenciatura e mestrado, em especial ao Professor Doutor José António Maia Rodrigues e ao Eng.^o Aquiles Barros, bem como a todos os meus colegas de curso cuja amizade perdura.

A todos os amigos que frequentaram e frequentam o Zé de Braga, em especial, ao Eng.º António Rego, ao Sr. Reimão, à Maria José e ao Sr. Francisco (são já muitos, muitos anos...), ao Sr. Carlos, à Mariana e D. Angelina.

À Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, por me ter aceite aluno de doutoramento e, ao serviço de Química-Física pelos meios disponibilizados para a realização deste trabalho.

Um agradecimento muito especial aos meus Pais, por serem o que eu não sei se serei capaz de ser, pelo carinho e pela força que espero um dia poder retribuir. Aos meus irmãos Ana Rosa e Marcelo e à minha cunhada Elisabete, com os quais me tenho divertido muito. À Jeane Cristine, o meu Jambinho, por todo o carinho que tem por mim.

Por fim, agradeço a Deus, por me ter concedido uma boa vida.

Resumo

Nesta tese são apresentados todos os procedimentos experimentais realizados para a construção e acoplamento de detectores electroquímicos com uma configuração tubular a sistemas de fluxo, nomeadamente, para um detector voltamperométrico de ouro e para detectores potenciométricos selectivos aos iões fluoreto, cloreto e nitrato.

Os detectores construídos são avaliados em sistemas de fluxo contínuo de baixa dispersão quanto às suas características intrínsecas de resposta e os resultados obtidos discutidos.

A aplicabilidade analítica dos detectores electroquímicos construídos é ilustrada na determinação de diversas espécies utilizando diferentes estratégias de fluxo, nomeadamente, em sistemas de análise por injeção em fluxo, em sistemas baseados em multisseringa e em sistemas baseados em análise por interface única em fluxo. São desenvolvidas metodologias de fluxo para a determinação dos iões Sb (III) e Sb (V), utilizando o detector tubular de ouro e, para a determinação dos iões fluoreto, cloreto e nitrato, utilizando os detectores potenciométricos selectivos a, respectivamente, cada uma destas espécies. No doseamento das espécies referidas são desenvolvidos sistemas automáticos tão simples quanto possível, explorando as potencialidades das características intrínsecas de cada detector e das diferentes estratégias de gestão de fluidos. Foram consideradas aplicações analíticas correntemente realizadas por procedimentos convencionais, pelo que os sistemas de fluxo apresentados pretendem ser uma alternativa válida para o doseamento das espécies referidas de um modo automático, com vantagens ao nível da precisão, exactidão e ritmo de análise.

Os resultados obtidos nas metodologias de fluxo desenvolvidas foram comparados com os resultados obtidos por metodologias de referência e metodologias de comparação.

Palavras-chave: detectores tubulares voltamperométricos; detectores tubulares potenciométricos; sistemas de fluxo.

Abstract

In this thesis, all the experimental procedures performed for the construction and coupling of tubular shaped electrochemical detectors in flow systems are presented, namely, for a voltamperometric gold detector and for potentiometric detectors selective to fluoride, chloride and nitrate ions.

The tubular shaped detectors are evaluated in a low dispersion single channel flow system with respect to their intrinsic working characteristics. The results obtained are further discussed.

The analytical usefulness of the constructed tubular shaped detectors are illustrated in several flow systems, namely, using flow injection, multisyringe and, single interface flow analysis systems. Flow methodologies are developed for the determination of Sb (III) and Sb (V), using the gold tubular shaped detector and, for the determination of fluoride, chloride and nitrate ions, using the respective potentiometric selective detectors. Flow systems developed were as simple as possible taking advantage from the detector performance and from the different flow strategies adopted. The case studies selected were based on currently controlled matrices with respect to the studied analyte. In this way, the developed flow methodologies aim to permit the automation of such determinations with precision, accuracy and high sampling rate.

The results obtained through the flow methodologies developed were evaluated against reference and comparative methodologies.

Keywords: tubular shaped voltamperometric detectors; tubular shaped potentiometric detectors; flow systems.

Résumé

Cette thèse porte sur la présentation de méthodes expérimentales avec pour objectif la construction et l'accouplement de détecteurs électrochimiques ayant une configuration tubulaire à système de flux, notamment, pour un détecteur voltampérométrique en or et des détecteurs potentiométriques sélectifs aux ions fluorure, chlorure et nitrate.

Les détecteurs construits sont évalués en système de flux continu de basse dispersion en fonction de leurs caractéristiques intrinsèques de réponse et les résultats obtenus discutés.

L'applicabilité analytique des détecteurs électrochimiques construits a été illustrée par la détermination de diverses espèces, utilisant différentes méthodologies en flux, notamment, en systèmes d'analyse par injection en flux, des systèmes basés sur la multiseringue et un système basé sur l'analyse par interface unique en flux. Les méthodes de flux ont été développées afin de déterminer les ions Sb (III) et Sb (V), utilisant le détecteur tubulaire en or et, pour la détermination des ions fluorure, chlorure, et nitrate, à travers les détecteurs potentiométriques sélectifs aux respectives espèces. Pour le dosage des espèces précédemment indiquées ont été développés des systèmes automatiques aussi simples que possible, explorant les potentialités des caractéristiques intrinsèques de chaque détecteur et des différentes stratégies de gestion de fluides. En comparant les applications analytiques couramment utilisées par les procédés conventionnels, avec les systèmes automatiques présentés dans cette thèse, il a été possible de conclure que ces derniers représentent une alternative valide pour les espèces précédemment indiquées de façon automatique.

Les résultats obtenus à travers les méthodes de flux réalisées ont été comparés avec les méthodologies de référence et les méthodologies de comparaison.

Mots-clés: détecteurs voltampérométriques tubulaires; détecteurs potentiométriques tubulaires; systèmes de flux.

Enquadramento e objectivos gerais do trabalho

Desde o aparecimento dos primeiros sistemas de fluxo no final da década de 50, que têm sido desenvolvidos e, igualmente, comercializados sistemas automáticos com aplicabilidade em diversas áreas, como por exemplo, na saúde, ambiente ou, em controlo de processo alimentar.

De um modo geral, são vários os requisitos que os sistemas automáticos devem respeitar, nomeadamente, baixo custo, elevada exactidão, precisão e sensibilidade, ser portátil, possuírem capacidade de realizar decisões (sistemas inteligentes) e, ainda, possibilidade de realizar determinações multiparamétricas. Relativamente ao custo, este valor é função do investimento inicial do próprio sistema analítico, dos gastos relativos à sua manutenção, bem como, do consumo de reagentes, sendo que, este consumo depende da exactidão e precisão do sistema automático que implicam a necessidade de realizar um maior ou menor número de réplicas. A facilidade do transporte de um sistema automático é uma característica indispensável quando há necessidade de monitorizar o analíto em estudo em lugares exteriores ao laboratório, cabendo neste contexto a importância da miniaturização dos sistemas analíticos como são exemplo recente os sistemas *lab-on-chip*. A possibilidade de o sistema analítico tomar decisões *per se* constitui uma estratégia muito importante no que respeita à independência do funcionamento de um sistema analítico relativamente ao analista. A possibilidade de realizar determinações multiparamétricas, permite rentabilizar todo o sistema analítico, sendo que este requisito é conseguido, habitualmente, pelo acoplamento adicional de sistemas de detecção ao sistema analítico inicial com eventual modificação, ou não, do sistema de fluxo.

Estes requisitos têm vindo a ser suprimidos pelo desenvolvimento continuado de sistemas alternativos de gestão de fluidos, pela introdução de controlos computadorizados sobre o sistema analítico e, igualmente, pela concepção de novos sistemas de detecção.

No contexto de sistemas de fluxo com detecção potenciométrica ou, voltamperométrica, poder-se-á destacar, actualmente, a exploração crescente deste tipo de sistemas analíticos dada a enorme compatibilidade que é possível estabelecer entre os sistemas de fluxo e detectores electroquímicos. Essa compatibilidade é notória pela simplicidade e elevada eficiência que este tipo de sistemas analíticos pode apresentar, devido à típica rapidez de resposta deste tipo de detectores e, igualmente, pela

selectividade que apresentam, o que permite reduzir o pré-tratamento da amostra a executar pelo próprio sistema de fluxo, simplificando-o. São exemplos típicos das potencialidades deste tipo de sistemas analíticos, em sistemas com detecção potenciométrica, o condicionamento automático da amostra quanto à força iónica e pH antes da detecção e, em sistemas com detecção voltamperométrica, o recobrimento automático de suportes condutores com filmes metálicos. Com base no referido, têm sido realizados esforços com vista a exaltar esta compatibilidade quer pela optimização do modo de acoplamento dos detectores electroquímicos nos sistemas de fluxo quer pela aplicação de diferentes estratégias de gestão de fluidos. Destaca-se no contexto actual, o acoplamento de detectores electroquímicos de configuração similar à tubagem que compõe o sistema de fluxo, que permitem manter o perfil hidrodinâmico ao longo de todo o sistema, enquanto que em relação a estratégias de gestão de fluidos, ressalta-se todo um conjunto de dispositivos ao nível de unidades de propulsão, ou de inserção de amostra que possibilitam um eficiente e preciso controlo sobre os fluidos.

O trabalho descrito nesta tese pretende, no contexto actual, constituir um contributo para o desenvolvimento de sistemas automáticos com detecção electroquímica sob duas vertentes, nomeadamente, ao nível do processo de construção de detectores electroquímicos e, quanto à implementação de sistemas automáticos com detecção electroquímica, baseados em diferentes estratégias de gestão de fluidos. Assim, para a construção de detectores electroquímicos, são explorados procedimentos que possam ser facilmente executados com ferramenta corrente de laboratório e que permitam um fácil e eficiente acoplamento ao sistema de fluxo. No processo de construção é privilegiada a configuração tubular atendendo a que esta configuração é, presentemente, das mais utilizadas para este efeito. Ao nível da implementação de sistemas automáticos com detecção electroquímica, procuraram-se explorar as vantagens da utilização de diferentes estratégias de gestão de fluidos com vista a minimizar o pré-tratamento de amostras, preservar as características de resposta dos detectores acoplados, automatizar metodologias de referência correntemente realizadas de um modo discreto e, ainda, automatizar o método das adições de padrão.

Organização da tese

Esta tese encontra-se dividida em 7 capítulos os quais se descrevem sucintamente em seguida.

No capítulo 1 é feita uma breve descrição histórica sobre o desenvolvimento dos processos de construção de detectores potenciométricos e voltamperométricos para o acoplamento a sistemas de fluxo. São apresentados os modos de acoplamento mais vulgares e, ainda, alguns desenvolvimentos recentes de novas células de fluxo. Neste capítulo, são feitas, igualmente, algumas considerações adicionais sobre as vantagens recíprocas do acoplamento de detectores electroquímicos em sistemas de fluxo relativamente à simplificação de sistemas analíticos, bem como, relativamente ao aproveitamento e melhoria das características de resposta dos detectores.

No capítulo 2, referem-se os procedimentos experimentais que foram comuns durante a realização do trabalho descrito nos capítulos 3, 4, 5 e 6. Descrevem-se, igualmente, todos os reagentes utilizados com respectivas referências e graus de pureza (quando aplicável), os cuidados gerais tidos na preparação das soluções e, ainda, os equipamentos auxiliares utilizados para este efeito. Ao nível da instrumentação utilizada na construção dos eléctrodos, são apresentados todos os equipamentos e acessórios utilizados na sua construção. São, igualmente, apresentados os equipamentos utilizados nos sistemas de fluxo implementados. Faz-se, por fim, uma breve consideração sobre o método científico adoptado no desenvolvimento das metodologias propostas.

No capítulo 3, referem-se algumas generalidades sobre eléctrodos de ouro enquanto detectores electroquímicos e descreve-se o processo de construção de um eléctrodo tubular de ouro e o modo de acoplamento respectivo a sistemas de fluxo. Numa segunda fase é avaliada a funcionalidade do eléctrodo construído como ferramenta analítica na determinação de hipoclorito por amperometria pulsada. Numa terceira fase deste capítulo, pretendeu-se utilizar o detector construído na determinação de antimónio (III) e antimónio (V) em águas, por voltamperometria de redissolução anódica. Neste contexto, foram realizados estudos para a caracterização voltamperométrica de Sb (III) e Sb (V) e, posteriormente, estudadas as condições de meio mais adequadas para a determinação destes iões num sistema de fluxo. Uma vez escolhidas as condições electroquímicas e condições de meio para a determinação de ambas as espécies de antimónio estudou-se, igualmente, o efeito de alguns catiões metálicos e substâncias tensoactivas como possíveis interferentes na determinação de Sb (III) e Sb (V) em amostras de água. Por fim, aplicou-se a metodologia proposta na determinação de Sb

(III) e Sb (V) em amostras de água e compararam-se os resultados obtidos pela metodologia proposta e pela metodologia de referência.

No capítulo 4, referem-se algumas generalidades sobre eléctrodos selectivos a ião fluoreto e descreve-se o processo de construção de um detector tubular de ião fluoreto baseado num cristal de LaF_3 e o respectivo modo de acoplamento a sistemas de fluxo. As características de resposta intrínsecas deste detector são avaliadas através de um sistema de fluxo de baixa dispersão de canal único e comparadas com as características de resposta de um eléctrodo de ião fluoreto comercial. Numa segunda fase, apresenta-se um sistema automático para a determinação potenciométrica de ião fluoreto em diversas matrizes. São avaliadas diferentes soluções de ajuste de força iónica, pH e de supressão de interferentes e, ainda, proposta uma nova composição de uma solução com vista a este fim. Por fim, os resultados obtidos pela metodologia de fluxo desenvolvida são comparados estatisticamente com os resultados obtidos através de metodologias de referência.

No capítulo 5, referem-se algumas generalidades sobre o eléctrodo selectivo a ião cloreto, descreve-se o processo de construção de um detector tubular baseado numa membrana cristalina de $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ e o respectivo modo de acoplamento a um sistema de fluxo. São avaliadas as características de resposta intrínsecas do detector construído num sistema de fluxo de baixa dispersão. Ilustra-se a aplicabilidade da multisseringa na implementação de um sistema de fluxo com detecção potenciométrica concebido para a realização do método das adições de padrão. O sistema de fluxo é ensaiado para permitir a análise das amostras sem qualquer tratamento prévio através de 4 adições de padrão consecutivas. A estratégia delineada foi aplicada na determinação potenciométrica de ião cloreto em banhos electrolíticos e leites, cujo efeito de matriz não permite a determinação deste ião pelo método da curva de calibração. Por fim, os resultados obtidos pela metodologia proposta são comparados estatisticamente com os resultados obtidos por metodologias de referência para as amostras em estudo.

No capítulo 6 referem-se algumas generalidades sobre o eléctrodo selectivo a ião nitrato e modos de acoplamento deste detector a sistemas de fluxo. Neste contexto, é apresentado um novo modelo de construção de detectores selectivos de membrana plástica com uma configuração tubular para acoplamento a sistemas de fluxo no qual o detector é construído com um ligador de fluxo. Numa segunda parte, apresenta-se, pela primeira vez, a implementação de um sistema de fluxo baseado em análise por interface única em fluxo (SIFA) com detecção potenciométrica. A estratégia SIFA foi explorada no sentido de realizar todo o tratamento de amostra, nomeadamente, o ajuste de força iónica, pH e eliminação de interferentes. Esta estratégia foi aplicada na determinação de ião nitrato em águas e extractos de plantas. São discutidas as vantagens que este tipo de

estratégia de gestão de fluidos oferece quanto à elevada simplicidade na implementação do sistema de fluxo e suas potencialidades.

No último capítulo, capítulo 7, são referidas as conclusões gerais desta tese.

Índice geral

| | |
|---|-------|
| Resumo | v |
| <i>Abstract</i> | vii |
| <i>Résumé</i> | ix |
| Enquadramento e objectivos gerais do trabalho | xi |
| Organização da tese | xiii |
| Índice geral | xvii |
| Índice de figuras | xxiii |
| Índice de tabelas | xxix |

Capítulo 1 – Acoplamento de detectores potenciométricos e voltamperométricos a sistemas de fluxo contínuo. Vantagens da configuração tubular.

| | |
|---|-----------|
| 1.1 – Introdução | 1 |
| 1.2 – Estratégias de acoplamento de detectores potenciométricos em sistemas de fluxo | 4 |
| 1.2.1 – Perspectiva histórica | 4 |
| 1.2.2 – Detectores tubulares | 9 |
| 1.2.3 – Vantagens do uso conjunto de sistemas de fluxo com detecção potenciométrica. | 15 |
| 1.3 – Estratégias de acoplamento de detectores voltamperométricos em sistemas de fluxo | 20 |
| 1.3.1 – Perspectiva histórica | 20 |
| 1.3.2 – Eléctrodos de platina | 21 |
| 1.3.3 – Eléctrodos de carbono | 22 |
| 1.3.4 – Eléctrodos de ouro | 24 |
| 1.3.5 – Eléctrodos de mercúrio. | 25 |
| 1.3.6 – Potencialidades dos sistemas de fluxo com detecção voltamperométrica | 26 |
| 1.4 – Conclusões | 29 |
| Referências bibliográficas | 31 |

Capítulo 2 – Parte experimental 37

| | |
|---|----|
| 2.1 – Materiais e reagentes utilizados na construção dos detectores electroquímicos | 37 |
| 2.1.1 – Detector tubular de ouro | 37 |
| 2.1.2 – Detector tubular selectivo a ião fluoreto | 37 |
| 2.1.3 – Detector tubular selectivo a ião cloreto | 38 |
| 2.1.4 – Detector tubular selectivo a ião nitrato | 38 |
| 2.2 – Preparação de resinas condutoras e resinas não condutoras | 39 |
| 2.3 – Reagentes utilizados na preparação de soluções | 39 |
| 2.3.1 – Avaliação e aplicação de um detector tubular de ouro | 40 |
| 2.3.2 – Avaliação e aplicação de um detector tubular selectivo a ião fluoreto | 41 |
| 2.3.3 – Avaliação e aplicação de um detector tubular selectivo a ião cloreto | 41 |
| 2.3.4 – Avaliação e aplicação de um detector tubular selectivo a ião nitrato. | 42 |
| 2.4 – Instrumentação | 42 |
| 2.4.1 – Prensagem do sensor cristalino. | 42 |
| 2.4.2 – Instrumentação utilizada na construção dos detectores | 42 |
| 2.4.3 – Equipamento auxiliar | 43 |
| 2.4.4 – Sistemas de fluxo | 44 |
| 2.4.4.1 – Unidades de propulsão | 44 |
| 2.4.4.2 – Tubagem | 44 |
| 2.4.4.3 – Outros equipamentos para sistemas de fluxo. | 45 |
| 2.4.4.4 – Instrumentação para detecção voltamperométrica | 46 |
| 2.4.4.5 – Instrumentação para detecção potenciométrica | 46 |
| 2.4.4.6 – Controlo do sistema de fluxo e aquisição do sinal | 46 |
| 2.5 – Avaliação das unidades voltamperométricas tubulares construídas | 47 |
| 2.6 – Avaliação das unidades potenciométricas tubulares construídas | 48 |
| 2.7 – Desenvolvimento e avaliação das metodologias automáticas | 49 |
| Referências | 50 |

| | |
|---|-----------|
| Capítulo 3 – Construção de um detector tubular de ouro. Aplicação na determinação e especificação de antimónio por voltametria de redissolução anódica num sistema de fluxo contínuo | 51 |
| 3.1 – Construção e validação de um detector tubular de ouro | 51 |
| 3.1.1 – Considerações gerais sobre eléctrodos de ouro | 51 |
| 3.1.2 – Construção de um detector tubular de ouro | 53 |
| 3.1.3 – Pré-condicionamento do detector | 55 |

| | |
|--|-----------|
| 3.1.4 – Avaliação das características de funcionamento do detector tubular de ouro | 56 |
| 3.2 – Desenvolvimento de um sistema automático para a determinação voltamperométrica de Sb (III) e Sb (V) em águas | 58 |
| 3.2.1 – Introdução | 58 |
| 3.2.2 – Sistema de fluxo | 59 |
| 3.2.3 – Determinação voltamperométrica de Sb (III) | 60 |
| 3.2.4 – Estabilidade do ião Sb (III) em meio aquoso | 68 |
| 3.2.5 – Determinação voltamperométrica de Sb (V) | 69 |
| 3.2.6 – Avaliação de interferentes | 73 |
| 3.2.6.1 – Substâncias tensioactivas | 73 |
| 3.2.6.2 – Catiões interferentes | 75 |
| 3.3 – Aplicação do método proposto de determinação de Sb (III) e Sb (V) a amostras de água | 77 |
| 3.3.1 – Procedimento experimental | 77 |
| 3.3.2 – Metodologia de referência | 77 |
| 3.3.3 – Resultados obtidos | 78 |
| 3.4 – Conclusões | 80 |
| Referências bibliográficas | 82 |
| | |
| Capítulo 4 – Desenvolvimento de um detector tubular de ião fluoreto. | |
| Avaliação e aplicações analíticas num sistema FIA | 85 |
| 4.1 – Considerações gerais sobre o eléctrodo selectivo a ião fluoreto | 85 |
| 4.2 – Construção de um detector tubular selectivo a ião fluoreto | 89 |
| 4.3 – Caracterização do detector tubular selectivo a ião fluoreto num sistema de fluxo contínuo | 93 |
| 4.3.1 – Parâmetros analíticos | 93 |
| 4.3.1.1 – Declive | 93 |
| 4.3.1.2 – Limite de detecção e limite inferior de resposta linear | 95 |
| 4.3.1.3 – Repetibilidade | 97 |
| 4.3.1.4 – Traçado de diagramas de Reilley | 98 |
| 4.3.1.5 - Estabilidade | 100 |
| 4.3.2 – Parâmetros dinâmicos | 100 |
| 4.3.3 – Comparação dos parâmetros obtidos com os descritos para eléctrodos convencionais | 101 |

| | |
|--|-----|
| 4.4 – Montagem de um sistema de fluxo FIA para análise de ião fluoreto por potenciometria | 102 |
| 4.4.1 – Sistema de fluxo | 102 |
| 4.4.2 – Desenvolvimento do método | 103 |
| 4.4.2.1 – Estudos preliminares | 103 |
| 4.4.2.2 – Eliminação de interferentes | 104 |
| 4.4.2.2.1 – Comentário às soluções TISAB | 104 |
| 4.4.2.2.2 – Estudo dos catiões interferentes | 105 |
| 4.4.3 – Aplicação do método proposto à análise de formulações farmacêuticas e amostras de água | 109 |
| 4.4.3.1 – Procedimento experimental | 109 |
| 4.4.3.2 – Metodologias de referência | 110 |
| 4.4.3.3 – Resultados obtidos | 111 |
| 4.5 – Conclusões | 112 |
| Referências bibliográficas | 114 |

Capítulo 5 – Construção de um detector tubular selectivo a ião cloreto. Aplicação à determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos e leites pelo método das adições de padrão num sistema de fluxo baseado em multisseringa

| | |
|---|-----|
| 5.1 – Construção de um detector tubular selectivo a ião cloreto. | 117 |
| 5.1.1 – Considerações gerais sobre o eléctrodo selectivo a ião cloreto | 117 |
| 5.1.2 – Construção de um detector de membrana cristalina selectivo a ião cloreto de configuração tubular | 119 |
| 5.1.3 – Avaliação do detector | 121 |
| 5.2 – Desenvolvimento de um sistema de fluxo baseado em multisseringa para a determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos e em leites pelo método das adições de padrão | 122 |
| 5.2.1 – Generalidades sobre o método de adição de padrão em sistemas automáticos | 122 |
| 5.2.2 – Expressão de cálculo | 126 |
| 5.2.3 – Sistema de fluxo | 127 |
| 5.2.4 – Determinação potenciométrica de ião cloreto em banhos electrolíticos | 130 |
| 5.2.4.1 – Generalidades | 130 |
| 5.2.4.2 – Desenvolvimento do método de adição de padrão | 131 |
| 5.2.4.3 – Análise de banhos electrolíticos. | 137 |

| | |
|---|-----|
| 5.2.4.3.1 – Procedimento experimental | 137 |
| 5.2.4.3.2 – Metodologia de comparação | 138 |
| 5.2.4.3.3 – Resultados obtidos | 138 |
| 5.2.5 – Determinação potenciométrica de ião cloreto em leites | 139 |
| 5.2.5.1 – Generalidades | 139 |
| 5.2.5.2 – Desenvolvimento do método de adição de padrão | 141 |
| 5.2.5.3 – Análise de leites. | 148 |
| 5.2.5.3.1 – Procedimento experimental | 148 |
| 5.2.5.3.2 – Metodologia de referência | 148 |
| 5.2.5.3.3 – Resultados obtidos | 149 |
| 5.3 – Conclusões | 150 |
| Referências bibliográficas | 152 |

Capítulo 6 – Construção de um detector tubular selectivo a ião nitrato.

Aplicação à determinação potenciométrica de ião nitrato num sistema automático baseado em análise por interface única em fluxo (SIFA)

| | |
|---|-----|
| 6.1 – Construção e avaliação de um detector tubular selectivo a ião nitrato | 155 |
| 6.1.1 – Considerações gerais sobre o eléctrodo selectivo a ião nitrato. | 155 |
| 6.1.2 – Construção de um detector tubular selectivo a ião nitrato | 157 |
| 6.1.3 – Avaliação do detector | 159 |
| 6.2 – Fundamentação da estratégia análise por interface única em fluxo (SIFA) | 160 |
| 6.3 – Determinação de ião nitrato em águas e extractos de plantas | 165 |
| 6.3.1 – Sistema de fluxo | 165 |
| 6.3.2 – Desenvolvimento do método | 167 |
| 6.3.2.1 – Estudos preliminares | 167 |
| 6.3.2.2 – Avaliação de interferentes | 172 |
| 6.3.2.3. – Condições experimentais seleccionadas para a determinação de ião nitrato em soluções aquosas | 176 |
| 6.3.3 – Aplicação do método proposto a amostras de água e amostras de extractos de vegetais | 177 |
| 6.3.3.1 – Procedimento experimental | 177 |
| 6.3.3.2 – Metodologias de comparação | 177 |
| 6.3.3.3 – Resultados obtidos. | 178 |
| 6.4 – Conclusões | 182 |
| Referências bibliográficas | 184 |

| | |
|---------------------------------------|-----|
| Capítulo 7 – Conclusões gerais | 187 |
|---------------------------------------|-----|

Índice de figuras

Capítulo 1 – Acoplamento de detectores potenciométricos e voltamperométricos a sistemas de fluxo contínuo. Vantagens da configuração tubular

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 – Esquema representativo do acoplamento de um eléctrodo indicador, baseado no modelo de cápsula. | 5 |
| Figura 1.2 – Esquema representativo do acoplamento de um eléctrodo indicador, baseado no “arranjo em cascata” | 5 |
| Figura 1.3 – Esquema representativo do acoplamento de um eléctrodo indicador, baseado na estratégia “membrana com papel de filtro” | 6 |
| Figura 1.4 – Esquema representativo do acoplamento de um eléctrodo indicador, baseado na estratégia <i>wall-jet</i> | 7 |
| Figura 1.5 – Esquema representativo do acoplamento de um detector electroquímico, baseado na estratégia “fio no circuito” | 8 |
| Figura 1.6 – Esquema representativo do acoplamento de um detector potenciométrico, baseado no modelo <i>thin-layer</i> | 8 |
| Figura 1.7 – Esquema representativo do modo de acoplamento a um sistema de fluxo de um detector potenciométrico de membrana cristalina com uma configuração tubular. | 11 |
| Figura 1.8 – Esquema representativo do modelo de construção de um detector potenciométrico de membrana líquida com uma configuração tubular | 13 |
| Figura 1.9 – Esquema representativo do eléctrodo selectivo a ião cálcio baseado numa membrana plástica proposto por Moody e col. | 14 |
| Figura 1.10 – Esquema representativo do modo de acoplamento a um sistema de fluxo de um detector potenciométrico de membrana plástica com uma configuração tubular | 15 |
| Figura 1.11 – Esquema representativo de uma configuração a) <i>wall-tube</i> e b) <i>wall-jet</i> | 21 |
| Figura 1.12 – Esquema representativo de uma célula de fluxo construída por fotolitografia | 22 |
| Figura 1.13 – Esquema representativo de um eléctrodo impresso (<i>screen printed electrodes</i>) | 23 |
| Figura 1.14 – Esquema representativo de uma célula de fluxo <i>jet-ring-cell</i> | 24 |
| Figura 1.15 – Estratégias de orientação da solução de transporte em direcção ao capilar de mercúrio. | 26 |

Capítulo 2 – Parte experimental

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 – Esquema representativo de um sistema de fluxo de baixa dispersão com detecção voltamperométrica | 47 |
| Figura 2.2 – Esquema representativo de um sistema de fluxo de baixa dispersão com detecção potenciométrica | 48 |

Capítulo 3 – Construção de um detector tubular de ouro. Aplicação na determinação e especiação de antimónio por voltametria de redissolução anódica num sistema de fluxo contínuo

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 – Esquema representativo das etapas de construção de um detector tubular de ouro | 54 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| Figura 3.2 – Diagrama típico de soluções modelo de hipoclorito com um detector tubular de ouro por amperometria pulsada. | 57 |
| Figura 3.3 – Representação gráfica de curvas de calibração registadas para soluções modelo de hipoclorito ao longo de três dias | 58 |
| Figura 3.4 – Esquema representativo do sistema de fluxo montado para determinação de Sb (III) por voltametria de redissolução anódica usando um detector tubular de ouro | 60 |
| Figura 3.5 – Voltamogramas cíclicos para soluções com [Sb (III)] = (—) 1,0 ppm; (---) 2,0 ppm | 61 |
| Figura 3.6 – Voltamogramas obtidos para uma solução com [Sb (III)] = (—) 10 ppb; (---) 0 ppb preparada em HCl 0,10 M, no estudo de diferentes meios de redissolução [H ₂ SO ₄] = a) 0,10 M; b) 0,25 M; c) 0,50 M; d) 1,0 M. | 63 |
| Figura 3.7 – Voltamogramas obtidos para uma solução com [Sb (III)] = 10 ppb preparada em HCl 0,1 M, no estudo da influência da concentração de ião cloreto no meio de redissolução | 64 |
| Figura 3.8 – Representação gráfica dos valores da intensidade de corrente obtidos para uma solução com [Sb (III)] = 30 ppb, para diferentes valores de potenciais de pré-concentração | 66 |
| Figura 3.9 – Representação gráfica do método quimiométrico “Simplex supermodificado” para caracterização do sinal de redissolução de antimónio para os parâmetros tempo de pré-concentração e caudal | 66 |
| Figura 3.10 – Voltamogramas obtidos para soluções com [Sb (III)] = (—) 1,00 ppb; (···) 3,00 ppb; (---) 5,00 ppb; (----) 7,00 ppb; (-----) 10,0 ppb | 68 |
| Figura 3.11 – Estudo da estabilidade de soluções de Sb (III) preparadas em diferentes meios, ao longo do tempo: a) HCl; b) H ₂ SO ₄ | 69 |
| Figura 3.12 – Representação gráfica de curvas de calibração para Sb (V) obtidas em diferentes meios de pré-concentração. [HCl] = (◇) 3,0 M; (□) 4,0 M; (○) 5,0 M; (Δ) 5,5 M; (*) 6,0 M | 70 |
| Figura 3.13 – Representação gráfica dos valores da intensidade de corrente obtidos para uma solução de Sb (V) para diferentes valores de potenciais de pré-concentração | 71 |
| Figura 3.14 – Comparação dos valores de intensidade de corrente registados para soluções padrão de Sb (III) e Sb (V) com igual concentração | 72 |
| Figura 3.15 – Voltamogramas obtidos para soluções com [Sb (V)] = (—) 1,00 ppb; (---) 3,00 ppb; (···) 5,00 ppb; (----) 7,00 ppb; (-----) 10,0 ppb. | 73 |
| Figura 3.16 – Voltamogramas representativos de soluções com a) [Sb (III)] = 5 ppb + (—) sem adição de Pb (II); + (---) 20 ppb Pb (II); + (···) 50 ppb Pb (II); b) [Sb (III)] = 5 ppb + (—) sem adição de Cu (II); + (---) 20 ppb Cu (II); + (···) 50 ppb Cu (II) | 75 |
| Figura 3.17 – Voltamogramas representativos de soluções com a) [Sb (V)] = 5 ppb + (—) sem adição de Cu (II); + (---) 20 ppb Cu (II); + (···) 50 ppb Cu (II); b) [Sb (III)] = 5 ppb + (—) sem adição de As (III); + (---) 20 ppb As (III); + (···) 50 ppb As (III) | 76 |
| Figura 3.18 – Voltamogramas representativos do sinal de redissolução de a) amostra 4 + (—) sem adição de Sb (III); + (---) 3 ppb Sb (III); + (···) 5 ppb Sb (III); + (----) 7 ppb Sb (III); b) amostra TM 24.2 + (—) sem adição de Sb (V); + (---) 3 ppb Sb (V); + (----) 5 ppb Sb (V); + (···) 7 ppb Sb (V) | 79 |
| Capítulo 4 – Desenvolvimento de um detector tubular de ião fluoreto. Avaliação e aplicações analíticas num sistema FIA | |
| Figura 4.1 – Esquema representativo das etapas de construção de um eléctrodo de referência interno de AgCl/Ag | 90 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.2 – Esquema representativo das etapas de construção de um detector tubular selectivo a ião fluoreto | 92 |
| Figura 4.3 – Representação gráfica de uma curva de calibração típica obtida para um detector tubular de ião fluoreto para a determinação dos parâmetros L.D. e L.I.R.L. | 96 |
| Figura 4.4 – Fiagrama típico obtido num sistema FIA de baixa dispersão com um detector tubular selectivo a ião fluoreto após a injeção consecutiva de soluções de ião fluoreto com diferentes concentrações | 98 |
| Figura 4.5 – Diagrama de Reilley típico obtido com um detector tubular selectivo a ião fluoreto | 99 |
| Figura 4.6 – Esquema representativo da montagem experimental de um sistema de análise por injeção em fluxo com detecção potenciométrica para a determinação de ião fluoreto | 103 |
| Figura 4.7 – Fiagramas típicos obtidos no estudo da eficiência de diferentes soluções TISAB na eliminação de interferentes em soluções modelo de ião fluoreto preparadas em meios com diferentes concentrações de catiões metálicos | 107 |
| Figura 4.8 – Fiagramas típicos obtidos no estudo da eficiência de diferentes soluções TISAB na eliminação de interferentes em soluções modelo contendo ião fluoreto e diferentes catiões metálicos | 108 |
| Figura 4.9 – Fiagrama típico obtido na análise de ião fluoreto em amostras num sistema automático com um detector tubular selectivo a ião fluoreto | 112 |

Capítulo 5 – Construção de um detector tubular selectivo a ião cloreto. Aplicação à determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos e leites pelo método das adições de padrão num sistema de fluxo baseado em multisseringa

| | |
|--|-----|
| Figura 5.1 – Esquema representativo das etapas de construção de um detector tubular selectivo a ião cloreto | 120 |
| Figura 5.2 – Fiagrama típico obtido num sistema FIA de baixa dispersão com um detector tubular selectivo a ião cloreto após a injeção consecutiva de soluções de ião cloreto com diferentes concentrações | 122 |
| Figura 5.3 – Esquema representativo da montagem experimental de um sistema de fluxo baseado em multisseringa para a determinação de ião cloreto pelo método das adições de padrão. | 128 |
| Figura 5.4 – Sinais potenciométricos registados após a adição da solução padrão de cloreto AP4, sobre uma solução modelo de ião cloreto, 1,50 M para diferentes caudais | 133 |
| Figura 5.5 – a) Sinais potenciométricos registados após a adição de 4 soluções padrão a soluções modelo de ião cloreto. b) Representação gráfica obtida por aplicação da equação 1 (ver 5.2.2) para soluções modelo de ião cloreto | 136 |
| Figura 5.6 – Sinal potenciométrico registado após a adição de 4 soluções padrão a uma amostra de banho electrolítico <i>Hard</i> | 139 |
| Figura 5.7 – Sinais potenciométricos obtidos para (—) uma solução modelo com $[Cl^-] = 1,00 \times 10^{-3}$ M e, para (- - -) uma amostra de leite | 144 |
| Figura 5.8 – Sequência de sinais potenciométricos obtidos consecutivamente para 1º) (- - -) solução modelo com $[Cl^-] = 1,00 \times 10^{-2}$ M; 2º) (—) amostra de leite; 3º) (- - -) solução modelo com $[Cl^-] = 1,00 \times 10^{-2}$ M | 145 |
| Figura 5.9 – Sinais potenciométricos obtidos após a adição de 4 soluções padrão a soluções modelo de ião cloreto | 148 |

Figura 5.10 – Sinais potenciométricos obtidos para (- - -) a calibração do sistema de fluxo com água e, para (—) a análise da amostra de leite “Leite meio gordo enriquecido com cálcio”. . 150

Capítulo 6 – Construção de um detector tubular selectivo a ião nitrato. Aplicação à determinação potenciométrica de ião nitrato num sistema automático baseado em análise por interface única em fluxo (SIFA)

Figura 6.1 – Esquema representativo das etapas de construção de um detector tubular de membrana plástica 158

Figura 6.2 – Fiagrama típico obtido num sistema FIA de baixa dispersão com um detector tubular selectivo a ião nitrato 160

Figura 6.3 – Esquema representativo do sistema de fluxo baseado em SIFA apresentado por Ribeiro e col. 162

Figura 6.4 – Esquema representativo do desenvolvimento de uma interface entre duas soluções adjacentes contendo as espécies A e B e respectivo sinal/ perfil da interface obtido 163

Figura 6.5 – Esquema representativo do perfil de concentração obtido numa interface de acordo com o grau de mistura num sistema de fluxo. 164

Figura 6.6 – Esquema representativo da montagem experimental de um sistema de fluxo baseado em SIFA para a determinação potenciométrica de ião nitrato 166

Figura 6.7 – Perfil da interface observado para diferentes comprimentos e configurações de reactor 169

Figura 6.8 – Ajuste de uma equação de recta do tipo $E = s \cdot \log [\text{NO}_3^-] + b$, para diferentes tempos de calibração em sinais analíticos obtidos com padrões aquosos de ião nitrato 170

Figura 6.9 – Perfil do sinal de uma interface e representação simbólica do intervalo de tempo dentro do qual é possível calibrar o sistema de fluxo 171

Figura 6.10 – Sinais de interface obtidos a diferentes caudais com soluções modelo de ião nitrato preparadas em meios contendo diferentes concentrações de iões interferentes 174

Figura 6.11 – Sinais de interface obtidos para soluções com $[\text{NO}_3^-] = 1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$, preparadas em meios contendo diferentes concentrações de interferentes num sistema de fluxo com reactor de a) 10 cm; b) 20 cm; c) 30 cm 175

Figura 6.12 – Sinais de interface obtidos na determinação da $[\text{NO}_3^-]$ em extractos de vegetais . . 181

Índice de tabelas

Capítulo 3 – Construção de um detector tubular de ouro. Aplicação na determinação e especiação de antimónio por voltametria de redissolução anódica num sistema de fluxo contínuo

| | |
|---|----|
| Tabela 3.1 – Condições experimentais propostas por alguns autores para condicionamento prévio do eléctrodo de ouro. | 55 |
| Tabela 3.2 – Valores de intensidade de corrente obtidos com um detector tubular de ouro para soluções modelo de hipoclorito ao longo de três dias. | 58 |
| Tabela 3.3 – Valores de intensidade de corrente obtidos para uma solução com [Sb (III)] = 10 ppb no estudo do tipo de ácido e sua concentração como meio de redissolução | 63 |
| Tabela 3.4 – Valores de intensidade de corrente obtidos para uma solução com [Sb (III)] = 10 ppb no estudo da adição de ião cloreto no meio de redissolução constituído por H ₂ SO ₄ 0,25 M | 64 |
| Tabela 3.5 – Valores de intensidade de corrente obtidos para uma solução com [Sb (III)] = 10 ppb no estudo do tipo de ácido e respectiva concentração como meio de pré-concentração | 65 |
| Tabela 3.6 – Resumo das condições experimentais seleccionadas para a determinação de Sb (III) num sistema de fluxo contínuo e respectivas figuras de mérito. | 67 |
| Tabela 3.7 – Valores de intensidade de corrente obtidos no estudo da concentração de HCl como meio de pré-concentração no sinal de redissolução de Sb (V). | 70 |
| Tabela 3.8 – Resumo das condições experimentais seleccionadas para a determinação de Sb (V) num sistema de fluxo contínuo e respectivas figuras de mérito. | 72 |
| Tabela 3.9 – Estudo do efeito de tensoactivos no sinal voltamperométrico de Sb (III) e Sb (V) | 74 |
| Tabela 3.10 – Valores de concentração obtidos para Sb (III) e Sb (V) em amostras de água para consumo humano (águas 1-4) e amostras de água certificadas | 78 |

Capítulo 4 – Desenvolvimento de um detector tubular de ião fluoreto. Avaliação e aplicações analíticas num sistema FIA

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.1 – Metodologias de referência para a determinação de ião fluoreto utilizando o eléctrodo selectivo a ião fluoreto | 87 |
| Tabela 4.2 – Valores de diferença de potencial registados a diferentes caudais e volumes de injeção para um detector tubular de ião fluoreto (solução de referência interna NaF 0,10 M, NaCl 0,10 M) | 94 |
| Tabela 4.3 – Condições experimentais adoptadas de composição da solução transportadora, caudal e alça de injeção para a avaliação das características intrínsecas de resposta do detector tubular de ião fluoreto | 95 |
| Tabela 4.4 – Valores típicos de diferença de potencial (mV) obtidos para detectores tubulares de ião fluoreto para cálculo dos valores de limite de detecção (L.D.) e limite inferior de resposta linear (L.I.R.L.). | 97 |
| Tabela 4.5 – Figuras de mérito típicas relativas aos parâmetros dinâmicos de um detector tubular selectivo a ião fluoreto | 101 |
| Tabela 4.6 – Figuras de mérito típicas para um detector tubular e para um eléctrodo convencional selectivos a ião fluoreto | 101 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.7 – Valores de diferença de potencial (mV) obtidos no sistema de fluxo proposto utilizando diferentes volumes de injeção e diferentes comprimentos de reactores. Valores calculados de declive e de coeficiente de correlação linear | 104 |
| Tabela 4.8 – Composição das soluções TISAB ensaiadas | 106 |
| Tabela 4.9 – Composição química dos meios interferentes | 106 |
| Tabela 4.10 – Valores percentuais de recuperação de altura de pico para soluções modelo de ião fluoreto na presença de diferentes concentrações de iões interferentes. Valor médio do coeficiente de dispersão | 109 |
| Tabela 4.11 – Resumo das condições experimentais seleccionadas para a determinação de ião fluoreto num sistema de fluxo FIA (figura 4.7) e figuras de mérito típicas | 109 |
| Tabela 4.12 – Valores de concentração de ião fluoreto obtidos pelo método proposto e pelo método de referência para diferentes amostras | 111 |

Capítulo 5 – Construção de um detector tubular selectivo a ião cloreto. Aplicação à determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos e leites pelo método das adições de padrão num sistema de fluxo baseado em multisseringa

| | |
|--|-----|
| Tabela 5.1 – Figuras de mérito típicas relativas aos parâmetros dinâmicos de um detector tubular selectivo a ião cloreto | 122 |
| Tabela 5.2 – Referências bibliográficas de sistemas de fluxo implementados para aplicação do método das adições de padrão | 125 |
| Tabela 5.3 – Rotina experimental adoptada para a realização do método das adições de padrão na determinação de ião cloreto num sistema de fluxo baseado em multisseringa | 129 |
| Tabela 5.4 – Valores percentuais dos erros relativos obtidos na análise de soluções modelo de ião cloreto pelo método das adições de padrão para diferentes volumes de adição de padrão e factores de diluição | 134 |
| Tabela 5.5 – Aplicação do método das adições de padrão a soluções modelo de ião cloreto com concentrações compreendidas entre 0,01 M e 2,5 M para diferentes factores de diluição | 135 |
| Tabela 5.6 – Rotina experimental adoptada para a realização do método das adições de padrão na determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos | 137 |
| Tabela 5.7 – Determinação da concentração de ião cloreto em banhos electrolíticos pela metodologia de fluxo e pelo método de referência | 138 |
| Tabela 5.8 – Resumo de algumas metodologias potenciométricas descritas para a quantificação de ião cloreto em leites | 141 |
| Tabela 5.9 – Valores percentuais dos erros relativos obtidos na análise de soluções modelo de ião cloreto pelo método das adições de padrão para diferentes volumes de adição de padrão e factores de diluição | 143 |
| Tabela 5.10 – Aplicação do método das adições de padrão a soluções modelo de ião cloreto com concentrações compreendidas entre $1,00 \times 10^{-3}$ M e $5,00 \times 10^{-2}$ M | 146 |
| Tabela 5.11 – Rotina experimental adoptada para a realização do método das adições de padrão na determinação de ião cloreto em leites | 147 |
| Tabela 5.12 – Determinação da concentração de ião cloreto em leites pela metodologia de fluxo e pelo método de referência | 149 |

Capítulo 6 – Construção de um eléctrodo tubular selectivo a ião nitrato. Aplicação à determinação potenciométrica de ião nitrato num sistema automático baseado em análise por interface única em fluxo (SIFA)

| | |
|--|-----|
| Tabela 6.1 – Figuras de mérito típicas relativas aos parâmetros dinâmicos de um detector tubular selectivo a ião nitrato | 160 |
| Tabela 6.2 – Rotina experimental adoptada para a determinação potenciométrica de ião nitrato num sistema de fluxo baseado em SIFA | 167 |
| Tabela 6.3 – Composição química dos meios interferentes | 172 |
| Tabela 6.4 – Resumo das condições experimentais seleccionadas para a determinação potenciométrica de ião nitrato num sistema de fluxo baseado em SIFA e respectivas figuras de mérito | 176 |
| Tabela 6.5 – Valores de concentração de ião nitrato obtidos para amostras de água de consumo analisadas pelo método espectrofotométrico e pela metodologia de fluxo | 178 |
| Tabela 6.6 – Valores de concentração de ião nitrato (g kg^{-1} de massa seca) obtidos para extractos de vegetais por cromatografia iónica (C.I.) e pela metodologia de fluxo | 180 |

Capítulo 1

Acoplamento de detectores potenciométricos e voltamperométricos a sistemas de fluxo contínuo. Vantagens da configuração tubular.

1.1 – Introdução

Desde 1800, data da primeira aplicação da electroquímica à química analítica na determinação de cobre por Cruickshank¹, que as técnicas electroquímicas foram sendo progressivamente desenvolvidas e as suas potencialidades no âmbito da química analítica reconhecidas. Destacam-se de entre as técnicas electroquímicas mais conhecidas e utilizadas a potenciometria e a voltamperometria.

A técnica potenciométrica apresenta como principais vantagens, resposta linear para um largo intervalo de concentrações, selectividade e a possibilidade de evitar o pré-tratamento químico ou físico das amostras preservando deste modo a identidade das mesmas. Outras vantagens desta técnica incluem o baixo custo dos equipamentos e a

reduzida dimensão dos mesmos, o que permite o desenvolvimento de sistemas analíticos portáteis quando se torna necessário efectuar medições analíticas no ponto de amostragem. Contudo, a técnica potenciométrica apresenta igualmente algumas dificuldades. Destaca-se o elevado tempo de resposta para baixas concentrações do analíto em estudo e a conseqüente imprecisão na leitura do valor da diferença de potencial que é em muito dependente do critério do analista.

Relativamente às técnicas voltamperométricas, estas apresentam por principais vantagens a aplicabilidade na determinação de pequenas concentrações do analíto em estudo, a elevada selectividade de acordo com o simples ajuste das condições electroquímicas ou através da modificação da superfície do eléctrodo e ainda, a elevada precisão nas medidas realizadas atendendo às potencialidades dos sistemas informáticos actualmente integrados nesta técnica. Apesar destas vantagens, as técnicas voltamperométricas são por vezes preteridas na implementação de métodos analíticos, dado que o pré-tratamento das amostras e a necessidade de condicionamento dos eléctrodos (que se processa através de limpeza electroquímica/renovação mecânica da superfície do eléctrodo), é moroso e pouco cómodo principalmente quando se pretende analisar um número apreciável de amostras.

As técnicas de fluxo surgem como uma ferramenta analítica alternativa ao procedimento convencional, com o objectivo de automatizar rotinas quando a análise de amostras era realizada passo a passo em sistema estacionário. Historicamente, o primeiro sistema de fluxo foi proposto por Skeegs² em 1957. Tratava-se de um sistema de fluxo segmentado em que pequenos volumes contendo a amostra e reagente eram intercalados por bolhas de ar e direccionados para o detector. Nesta estratégia eram criadas condições experimentais para que ocorresse homogeneização desta mistura antes da obtenção do sinal analítico.

Posteriormente, Ruzicka e col. em 1975³, introduzem a técnica de análise por injeção em fluxo (FIA), na qual um volume definido de amostra é transportado em direcção ao detector sob condições de dispersão controlada. Nesta técnica, toda a modificação da amostra decorre durante o seu transporte não sendo necessário estabelecer-se uma mistura homogénea ou o equilíbrio químico e/ou físico para a obtenção do sinal analítico. O conceito de dispersão controlada no tempo e espaço é a base da técnica FIA e presume que qualquer amostra/solução injectada sofre exactamente a mesma dispersão no sistema de fluxo. Nestas condições resulta um sinal analítico transiente. Assim, enquanto que na estratégia seguida por Skeegs, a solução contida em cada segmento atingia o detector em situação de equilíbrio, nos sistemas FIA criavam-se as condições experimentais necessárias para que o sinal analítico reflectisse sempre o mesmo grau de avanço da reacção. Comparativamente ao sistema proposto

por Skeegs, a estratégia FIA apresentou desde logo maior competitividade devido à possibilidade de uma maior rapidez de análise e, adicionalmente, devido à robustez na implementação dos sistemas analíticos, pois, dispensava os dispositivos para a remoção das bolhas de ar previsto na técnica de fluxo segmentada. O conceito FIA tornou-se assim a base comum das diferentes estratégias de fluxo que posteriormente foram desenvolvidas.

Actualmente, o interesse pelas técnicas de fluxo é crescente e resulta do reconhecimento das potencialidades que estas técnicas oferecem. A versatilidade quanto a aspirar ou propulsionar soluções ou sólidos abre múltiplas perspectivas no momento de desenvolver e implementar uma metodologia analítica. Ao nível das vantagens que as técnicas de fluxo oferecem destaca-se a redução de tempo de análise, redução do consumo de reagentes, possibilidade de automatização, diminuição de tarefas realizadas pelo operador e, como consequência, diminuição de custos, maior repetibilidade e reprodutibilidade nas análises efectuadas.

A partir da década de 70, tanto as técnicas electroanalíticas como os sistemas de fluxo sofreram um grande desenvolvimento, muito à custa dos avanços na área da electrónica. Ao nível do desenvolvimento das técnicas electroanalíticas observou-se o aumento da precisão ao nível das propriedades medidas e o aparecimento de novos sensores com configurações específicas consoante a aplicação em vista. São exemplos desta última característica, o uso de microeléctrodos e ultramicroeléctrodos⁴ ou a configuração tubular para acoplamento a sistemas de fluxo como se tratará mais adiante neste texto. Ao nível dos sistemas de fluxo destaca-se o aparecimento de diferentes estratégias de controlo de fluidos que possibilitaram uma maior versatilidade na gestão das soluções, como são exemplos os sistemas baseados em injeção por análise sequencial (SIA)⁵, os sistemas multicomutados⁶, a multisseringa⁷, a *lab-on-valve*⁸ ou, mais recentemente, os sistemas multibomba⁹ e os sistemas de análise por interface única em fluxo (SIFA)¹⁰.

Pode-se afirmar que a combinação das potencialidades das técnicas de fluxo com a detecção electroquímica tem sido utilizada em imensas aplicações como se pode constatar pelo crescente número de publicações em revistas científicas. Este aspecto é sublinhado pelo aparecimento de novas estratégias de gestão de fluidos como é o caso da estratégia *batch injection analysis* originalmente apresentado por Wang e col.¹¹, ilustrada precisamente com a utilização de detectores electroquímicos. A evolução dos sistemas de fluxo com detecção electroquímica tem contribuído para simplificar e potencializar os processos analíticos electroquímicos, outrora realizados de um modo discreto e passo-a-passo e, igualmente, proporcionar soluções alternativas mais baratas e rápidas a metodologias antigas. Neste sentido, é possível constatar os esforços que

têm sido realizados nomeadamente, ao nível da concepção e processo de construção dos detectores com o objectivo de melhorar o seu acoplamento em sistemas de fluxo, ao nível da diminuição do tempo de resposta do sistema analítico e ao nível da redução do consumo de reagentes e amostras. Com vista a aumentar a selectividade e sensibilidade do processo analítico, tem sido observado o desenvolvimento de novos sensores e o aparecimento de dispositivos de tratamento de amostra especificamente concebidos para serem implementados em sistemas de fluxo, como por exemplo, câmaras de diálise e câmaras de gradiente como se irá exemplificar mais adiante neste texto. Actualmente, é possível encontrar sistemas de fluxo utilizando detecção electroquímica que permitem realizar análises em poucos segundos, com consumos de reagentes/amostras da ordem dos microlitros e com reduzido pré-tratamento de amostra. Por estes motivos, é, pois, de esperar que a combinação das técnicas de fluxo com detecção electroquímica permitam num futuro próximo uma utilização cada vez mais aplicada a análises de rotina.

Não sendo objectivo deste texto escarpelizar as numerosas estratégias de construção descritas na literatura, serão discutidos os diferentes modos de acoplamento mais significativos de detectores potenciométricos e voltamperométricos a sistemas de fluxo que foram apresentados nas últimas décadas, bem como, alguns exemplos da aplicabilidade dos sistemas analíticos. Os casos descritos pretendem respeitar as designações e modelos originais relativamente às metodologias e estratégias desenvolvidas pelos autores.

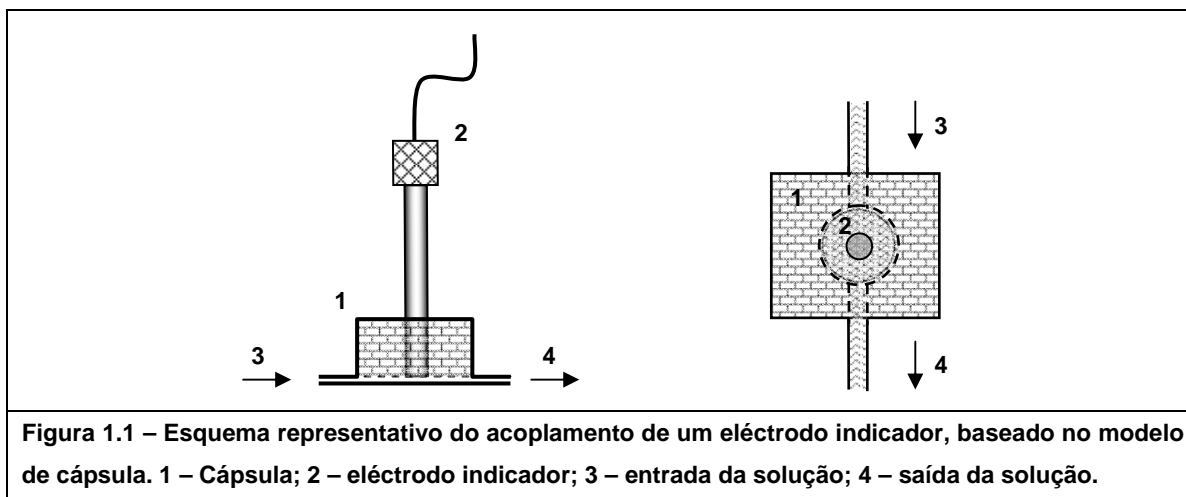
1.2 – Estratégias de acoplamento de detectores potenciométricos em sistemas de fluxo

1.2.1 – Perspectiva histórica

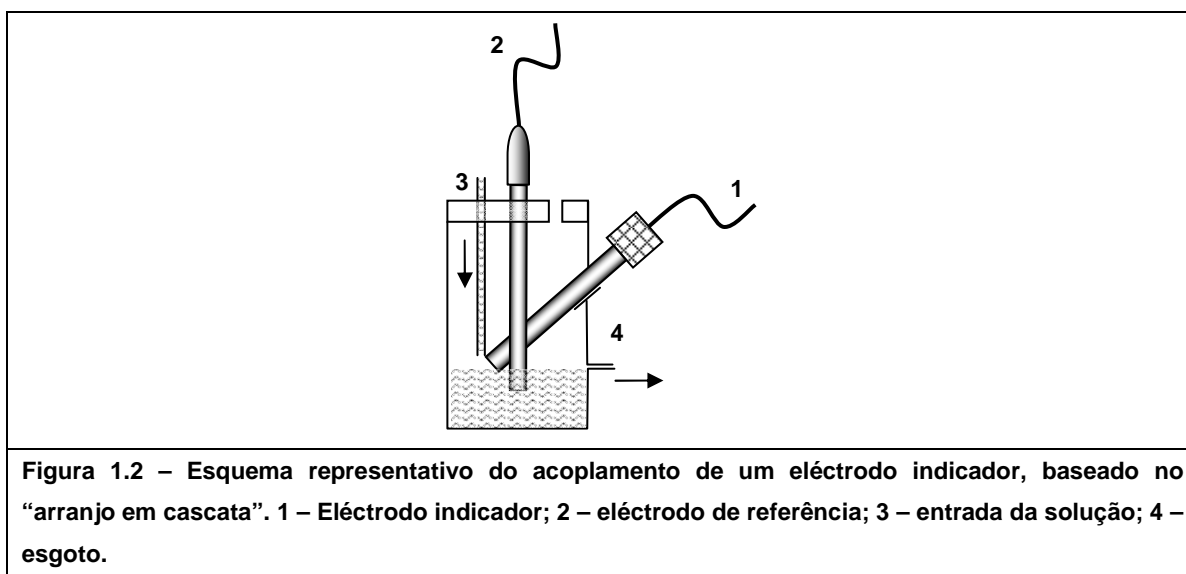
O modo de acoplamento de detectores potenciométricos a sistemas de fluxo foi alvo de diferentes abordagens ao longo das últimas décadas. As estratégias iniciais para o acoplamento dos detectores potenciométricos basearam-se na utilização de eléctrodos disponíveis comercialmente cuja configuração típica consistia num tubo cilíndrico, onde em uma das extremidades se encontrava a superfície sensora. Esta configuração constitui o que é vulgarmente designado de desenho convencional dos eléctrodos. A abordagem inicial de acoplar os eléctrodos convencionais aos sistemas de fluxo justificava-se, muito em parte, devido à dificuldade em construir unidades com uma configuração adequada para acoplamento a sistemas de fluxo e igualmente, por dificuldades técnicas para conceber o próprio sensor.

Historicamente, há a destacar o modelo de cápsula¹², que consistia em adaptar

uma cápsula de dimensão semelhante à extremidade do corpo do eléctrodo onde se encontrava o sensor, permitindo que o fluxo de solução passasse sobre o mesmo (figura 1.1). Este modo de acoplamento, inicialmente utilizado quando se pretendia monitorizar continuamente uma solução, caiu em desuso quando implementado em sistemas FIA devido ao elevado volume morto dentro da cápsula que conseqüentemente motivava baixos ritmos de análise.



Na década de 70, surge o modo de acoplamento denominado de “arranjo em cascata”, por Ruzicka^{13, 14}. Neste tipo de configuração os eléctrodos eram dispostos em linha no fim da montagem do sistema de fluxo (figura 1.2). As desvantagens apontadas a este tipo de configuração eram a pouca estabilidade mecânica, a dificuldade em estabelecer um caminho fixo do líquido sobre a membrana (que conduzia a reduzida repetibilidade) e ainda, a obrigatoriedade de colocação dos detectores em fim da montagem.



Outros modos de acoplamento de detectores potenciométricos a sistemas de fluxo baseados no desenho convencional dos eléctrodos incluem o processo denominado de “membrana com papel de filtro”^{15, 16} e, ainda, o arranjo em *wall-jet*. O modo de acoplamento baseado na “membrana com papel de filtro” consistia em intercalar uma folha de papel de filtro entre o eléctrodo indicador e o eléctrodo de referência para um melhor controlo da solução que atravessava a superfície sensora (figura 1.3). Tal como nas estratégias anteriores este modo de acoplamento não permitia um elevado ritmo de análise, tendo sido, por este motivo, desencorajado.

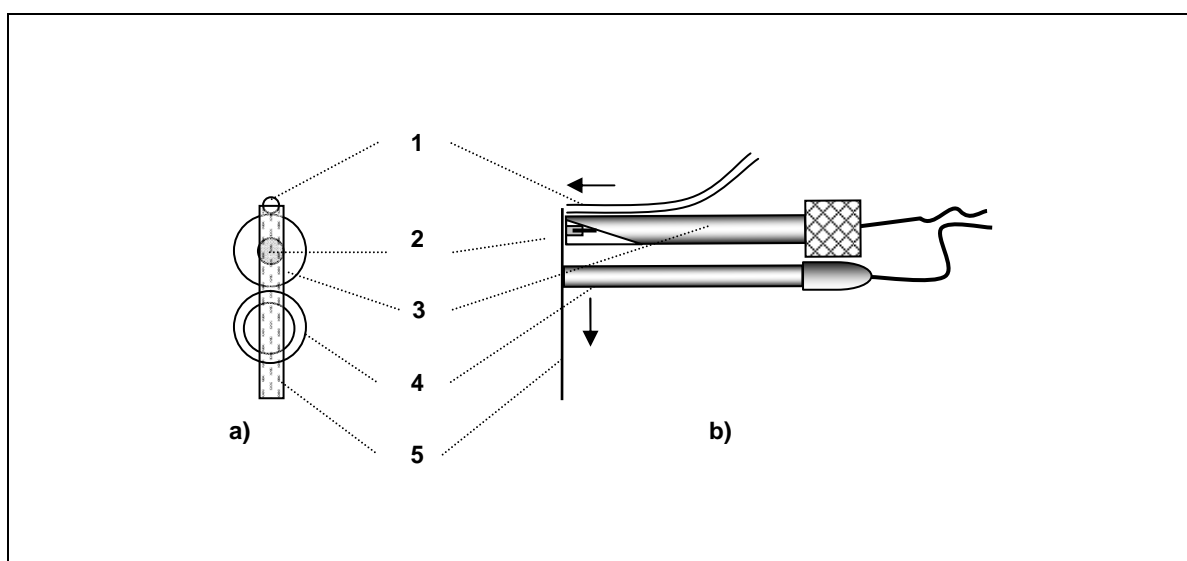
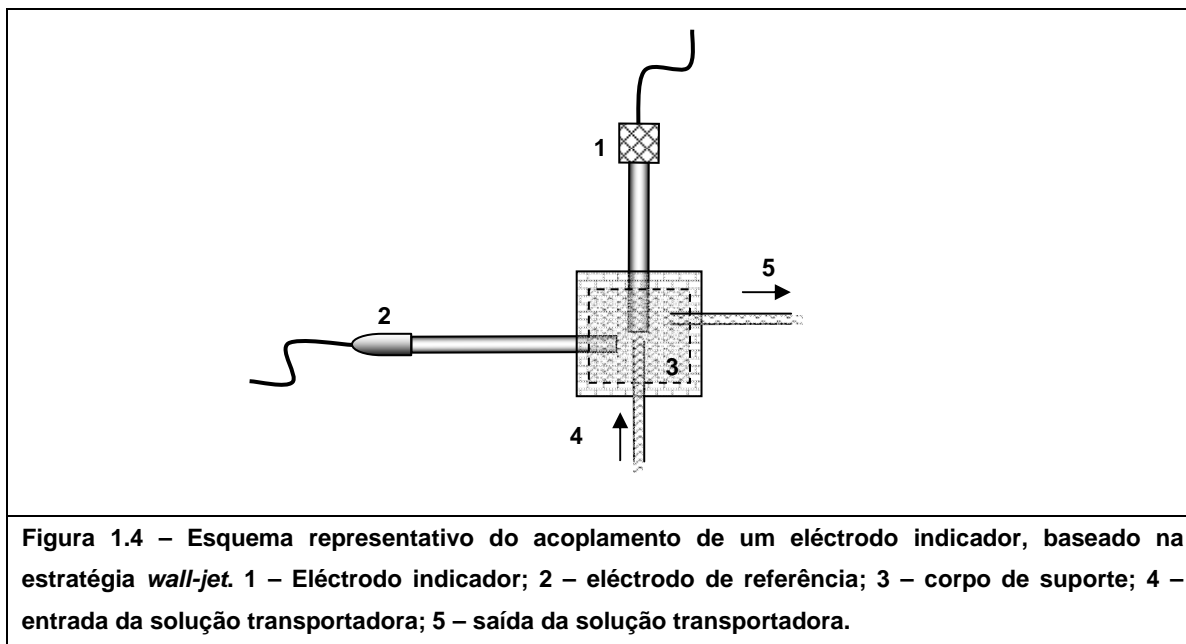


Figura 1.3 – Esquema representativo do acoplamento de um eléctrodo indicador, baseado na estratégia “membrana com papel de filtro”; a) – vista de topo; b) – vista lateral; 1 – entrada da solução; 2 – superfície sensora; 3 – corpo do eléctrodo; 4 – eléctrodo de referência; 5 – papel de filtro.

No modo de acoplamento baseado no arranjo *wall-jet*, originalmente proposto por Yamada e col.¹⁷, o detector é orientado perpendicularmente ao sentido de fluxo o que garante que a solução seja projectada para a superfície do eléctrodo recriando um filme de difusão com uma espessura mínima (figura 1.4). Adicionalmente, esta disposição permite um rápido restabelecimento do sinal da linha de base (como consequência da reduzida espessura do filme de difusão sobre a superfície do eléctrodo) e constitui, actualmente, uma alternativa usual para o acoplamento de eléctrodos convencionais a sistemas de fluxo¹⁸. Uma vez mais, este modelo apresenta como principal vantagem, a utilização do desenho convencional do corpo do eléctrodo. Como principal desvantagem, a utilização desta configuração obriga à inclusão do detector no fim do sistema de fluxo.



Em suma, a principal vantagem em todas as abordagens agora referidas era a possibilidade de utilizar eléctrodos convencionais (disponíveis comercialmente) em sistemas automáticos, sendo que, para este efeito, o sistema de fluxo era moldado ao desenho original do corpo do detector. Genericamente, estas abordagens eram limitativas quanto ao desenvolvimento de sistemas de fluxo destinados à realização de determinações sequenciais e quanto ao ritmo de amostragem, além de requererem a concepção de encaixes especialmente dedicados para permitirem o acoplamento dos detectores de um modo eficiente.

Contudo, embora se pudesse já inferir que a inclusão dos detectores potenciométricos em sistemas de fluxo poderia combinar as vantagens inerentes dos sistemas de fluxo e dos detectores electroquímicos, se o objectivo fosse implementar sistemas automáticos com detecção potenciométrica a ensaios de rotina, tornava-se necessário otimizar o modo de acoplamento dos detectores.

Destacam-se assim as estratégias idealizadas não baseadas no desenho convencional dos eléctrodos comerciais, nomeadamente, os arranjos denominados “fio no circuito”, *thin-layer* e, também, a configuração tubular.

O arranjo “fio no circuito”^{19, 20} (figura 1.5) engloba eléctrodos cuja superfície activa tem uma conformação filiforme. Normalmente constituídos por um fio metálico recoberto por uma película de um sal insolúvel ou por uma membrana plástica estes eléctrodos apresentavam por principais vantagens a fácil construção e acoplamento. O decréscimo na utilização desta abordagem está relacionado com o facto de a maioria dos eléctrodos utilizados serem de 1ª espécie ou de 2ª espécie, que pela sua baixa selectividade estão presentemente em desuso.

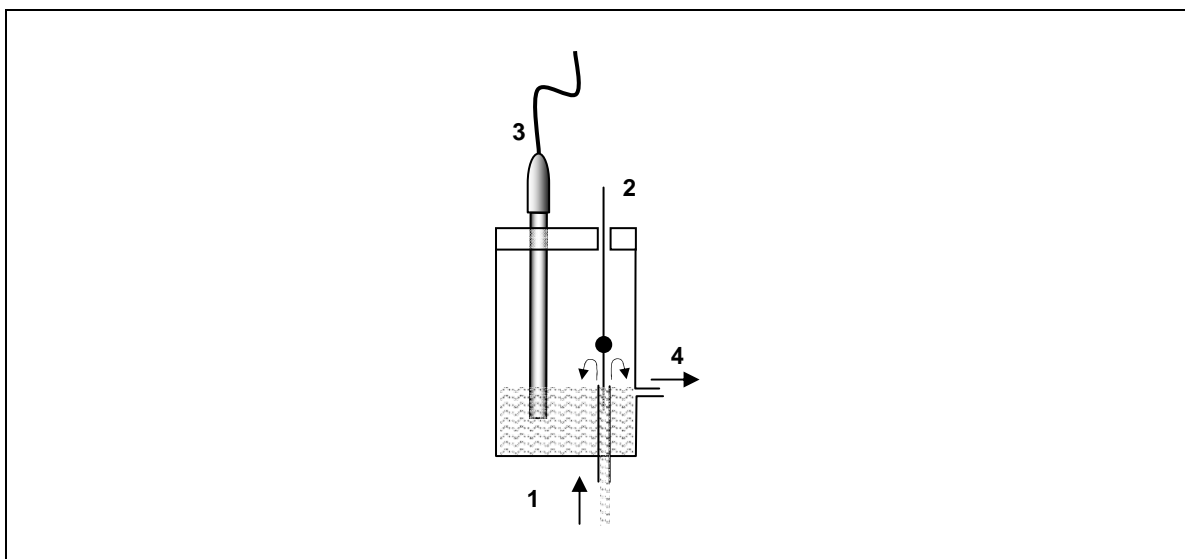


Figura 1.5 – Esquema representativo do acoplamento de um detector electroquímico, baseado na estratégia “fio no circuito”. 1 – Entrada da solução transportadora; 2 – detector electroquímico; 3 – eléctrodo de referência; 4 – saída da solução transportadora.

Alegret e col.²¹ apresentam uma estratégia de acoplamento com eléctrodos de membrana não cristalina, denominado por arranjo em sanduíche (mais vulgarmente designado por *thin-layer*). Neste modelo, era construído um monobloco com uma cavidade destinada para a deposição da membrana (figura 1.6). Esta estratégia evitava a utilização de eléctrodos convencionais e permitia que o fluxo da solução/amostra fosse orientado paralelamente à superfície do eléctrodo selectivo.

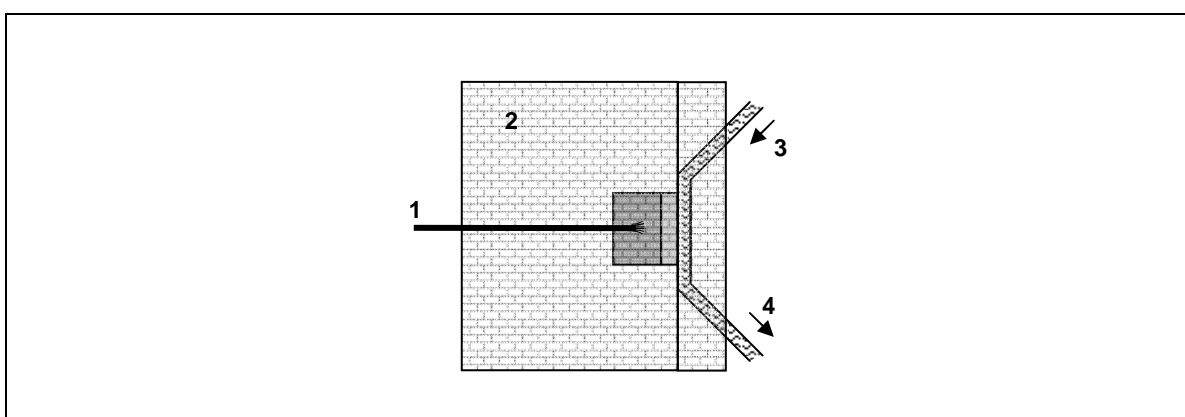


Figura 1.6 – Esquema representativo do acoplamento de um detector potenciométrico, baseado no modelo *thin-layer*. 1 – Detector potenciométrico; 2 – monobloco; 3 – entrada da solução transportadora; 4 – saída da solução transportadora.

Os detectores potenciométricos de configuração tubular surgiram a partir do final da década de 70²² e, desde então, esta configuração tem-se apresentado como a

alternativa mais utilizada quando se pretende acoplar os detectores potenciométricos a sistemas de fluxo^{23, 24}. Os detectores tubulares apresentam uma geometria que mimetiza a configuração tradicional da tubagem integrante do sistema de fluxo, pelo que, o seu acoplamento não perturba o perfil hidrodinâmico gerado e possibilita suprimir as desvantagens observadas por anteriores estratégias de acoplamento, destacando-se neste particular a maior simplicidade na montagem experimental, o aumento do ritmo de análise e a possibilidade de integrar sistemas de fluxo desenhados para realizar análises sequenciais multiparamétricas.

Em suma, poder-se-á referir que os modos seguidos inicialmente para o acoplamento dos detectores potenciométricos a sistemas de fluxo visaram adaptar a configuração original dos eléctrodos comercialmente disponíveis, sendo que, numa fase posterior, a construção de detectores focalizados para serem acoplados a sistemas de fluxo enfrentou as limitações associadas ao manuseamento de cada material constituinte dos sensores. Neste contexto, tomando como exemplo os eléctrodos não cristalinos de membrana rígida, como o eléctrodo de pH, são escassas as referências deste tipo de eléctrodo com uma configuração tubular²⁵ pelo que, os modelos que se encontram comercializados para o acoplamento a sistemas de fluxo são baseados em adaptadores específicos para os eléctrodos tradicionais. Os eléctrodos sensibilizados constituem um exemplo análogo ao descrito para o eléctrodo de pH, em que o tipo de acoplamento destes eléctrodos a sistemas de fluxo é geralmente realizado através do modelo de cápsula^{26, 27}.

1.2.2 – Detectores tubulares

O aparecimento tardio de unidades tubulares deveu-se à dificuldade em construir detectores com esta configuração atendendo a todas as particularidades que o processo de construção teria de respeitar, nomeadamente, permitir a imobilização da solução de referência interna ou contacto interno, permitir a imobilização da superfície sensora e, por fim, permitir o fácil acoplamento do detector no sistema de fluxo. Neste particular, merece referência a utilização de resinas epoxídicas na construção de detectores potenciométricos. Este tipo de material tem sido utilizado, com diversos fins, na construção de eléctrodos selectivos desde a década de 70²⁸. Destaca-se a utilização de resinas não condutoras enquanto suporte de imobilização e acomodação de sensores cristalinos ou membranas plásticas, devido à elevada robustez, baixa reactividade química e boa adesão a muitos materiais. As resinas não condutoras foram igualmente utilizadas como parte integrante de sensores cristalinos como agente aglutinante. Ao nível da utilização de resinas condutoras foi ensaiada a aplicabilidade deste material na

construção de eléctrodos enquanto suporte condutor de eléctrodos de membrana cristalina e de membrana plástica, sendo que, nesta função permitia, igualmente, substituir a utilização da solução de referência interna.

Assim, para a construção de detectores tubulares, as resinas epoxídicas reuniam um conjunto de vantagens que muito contribuíram para a simplificação do processo de construção de unidades tubulares, particularmente, a facilidade de moldagem e a alteração das propriedades da resina quanto à sua condutividade eléctrica que permitiu igualmente a utilização deste tipo de material não apenas como suporte na construção de detectores tubulares mas, igualmente, como parte integrante do contacto eléctrico do detector.

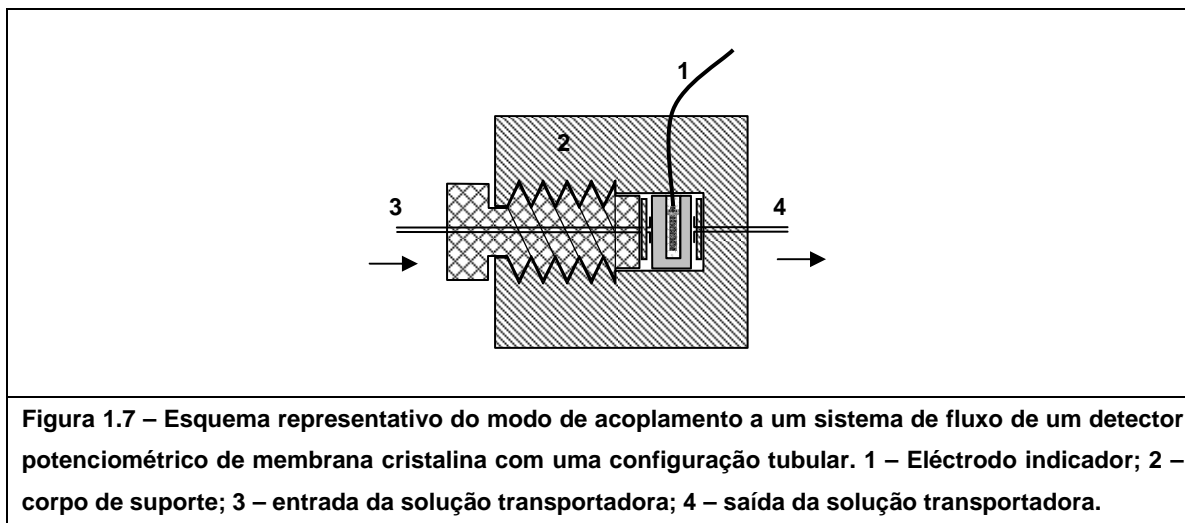
A construção de detectores potenciométricos tubulares baseados em membranas cristalinas para acoplamento a sistemas de fluxo ocorre no final da década de 70 embora, até ao fim da década de 80, o desenvolvimento de unidades com esta configuração não tenha sido alvo de um estudo mais profundo, tal como é dado a entender pelo reduzido número de publicações existentes até essa data. Ao nível da concepção dos sensores cristalinos pode dizer-se que a generalidade foi patenteada antes de 1967 pela Orion Research. Os sensores cristalinos desenvolvidos para a determinação de halogenetos eram baseados em co-precipitados de sulfureto de prata com diferentes sais de prata, nomeadamente, cloreto de prata, brometo de prata ou iodeto de prata. Este procedimento permitiu obter sensores selectivos aos respectivos iões e estáveis quimicamente. A mesma estratégia de co-precipitação de sais de prata foi seguida para conceber eléctrodos selectivos aos iões cádmio, chumbo e cobre. Adicionalmente, a opção de comprimir as misturas de precipitados referidas com vista à formação de pastilhas oferecia uma apreciável resistência física e um fácil manuseamento para a preparação de eléctrodos selectivos e faz com que ainda hoje este tipo de eléctrodos seja mundialmente comercializado.

A principal dificuldade na construção dos eléctrodos tubulares de membrana cristalina para acoplamento a sistemas de fluxo era conceber uma estratégia de construção que possibilitasse acomodar a referência interna e o sensor de um modo robusto. A este respeito, não se encontrou registo de construção de um eléctrodo de membrana cristalina de configuração tubular, com solução de referência interna com excepção para o eléctrodo de fluoreto baseado no cristal de LaF_3 , do qual se tratará mais adiante.

Na construção de eléctrodos tubulares destaca-se o trabalho publicado por Van der Linden e col.²⁹. Estes autores propõem a construção de um eléctrodo tubular selectivo a ião cobre pela imobilização do sensor de $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$ (preparado de acordo com o procedimento descrito pela patente da Orion Research) numa matriz polimérica, em

que a referência interna é estabelecida através de um fio de prata em contacto directo com o sensor.

Mais tarde, com base em estudos prévios apresentados por Lima e col.³⁰ em eléctrodos de Ag_2S , Ferreira e col.³¹ descrevem todo o processo de construção de sensores para Cl^- , Br^- e I^- , para o acoplamento a sistemas de fluxo, inclusivamente o procedimento experimental para a prensagem do sensor. Para o acoplamento ao sistema de fluxo um pequeno pedaço do sensor aglutinado era alojado numa pequena cavidade previamente preparada dentro um cilindro de polimetilmetacrilato (PMMA). Posteriormente, essa cavidade era preenchida com resina não condutora à base de epóxido para a imobilização do sensor. Por fim, o cilindro era furado com as mesmas dimensões da tubagem do sistema de fluxo e alojado num módulo roscado, também especialmente concebido para ser acoplado ao sistema de fluxo (figura 1.7). Os detectores construídos desta forma podiam, assim, ser fixados firmemente no sistema de fluxo e viabilizavam a realização das medições potenciométricas sem alteração das características hidrodinâmicas do segmento de amostra que percorre o sistema de fluxo. Este processo de construção ilustrado com eléctrodos selectivos a ião cloreto, permitia ritmos de amostragem, em condições limite de, cerca de, $360 \text{ amostras h}^{-1}$. Este procedimento experimental descrito foi posteriormente aplicado a eléctrodos de membrana cristalina selectivos a ião cádmio, chumbo e cobre³².



Para a construção de detectores tubulares de membrana cristalina destacam-se ainda alguns estudos realizados ao nível da preparação do sensor que, apesar dos esforços feitos, não constituem, actualmente, uma alternativa vantajosa aos eléctrodos construídos com membranas cristalinas homogéneas prensadas. Alegret e col.³³ propõem um modelo de construção de eléctrodos tubulares de membrana cristalina sem

solução de referência interna e em que se utiliza um anel em PMMA onde era colocado concentricamente o suporte condutor e a mistura sensora heterogénea (baseada numa mistura do co-precipitado com resina não condutora epoxídica). Posteriormente, era realizado um furo no centro do anel que trespassava apenas a mistura sensora. O anel em PMMA era então imobilizado dentro de um suporte especificamente concebido para garantir fixação robusta ao sistema de fluxo. Este modelo é ilustrado pelos autores na construção de eléctrodos selectivos a ião brometo e cloreto. Lima e col.³⁴, utilizando um sensor cristalino homogéneo seguem o mesmo procedimento na construção de eléctrodos selectivos a cloreto/sulfureto.

Dentro dos eléctrodos baseados em membranas cristalinas, o eléctrodo selectivo a ião fluoreto representa um dos sensores potenciométricos mais utilizados para fins analíticos devido às boas características da membrana quanto a selectividade, tempo de resposta e robustez física. Contudo, a dificuldade em estabelecer uma referência interna sólida tem impedido a construção de detectores tubulares com esta membrana através de uma abordagem análoga à descrita anteriormente para outros eléctrodos baseados em membranas cristalinas. Destacam-se, porém, os trabalhos publicados por Santos e col.³⁵ em 2006 e por Conceição e col.³⁶ em 2008 na construção de detectores potenciométricos tubulares baseados no cristal de LaF_3 . Os primeiros autores, propõem um processo de construção em que dentro de uma célula de PMMA descartável são colocados a membrana sensora e a solução de referência interna. Os segundos autores referem a adaptação de um eléctrodo convencional para um eléctrodo tubular através da realização de um furo transversal ao cristal. Em ambos os casos, o processo de acoplamento do eléctrodo não requer módulos adicionais, proporcionando uma maior robustez e simplicidade na montagem dos sistemas de fluxo. No capítulo 4 estão discutidos com maior profundidade os aspectos mais relevantes relacionados com o aparecimento de eléctrodo selectivo a ião fluoreto, desenvolvimentos na concepção deste detector e sua importância actual.

O desenvolvimento realizado no processo de construção dos detectores tubulares tem motivado a sua crescente utilização em sistemas de fluxo como resultado das melhores características de funcionamento que esta configuração oferece ao nível da estabilidade de potenciais ou valores de coeficientes de selectividade potenciométrica do que em condições semelhantes realizadas do modo convencional.

Ao nível dos eléctrodos selectivos baseados em membrana não cristalina, a primeira referência à configuração tubular surge no início da década de 80 por Papastathopoulos e col.³⁷. Estes autores apresentam um modelo de construção para eléctrodos de membrana líquida que consistia em furar transversalmente uma secção de vidro poroso aglomerado (onde, através do orifício passava a solução de transporte e/ou

amostra) que servia de suporte para a membrana líquida e que estava em contacto com a solução de referência interna (figura 1.8). Estes autores aplicaram esta estratégia para a construção de detectores tubulares selectivos aos iões cálcio, nitrito, perclorato e picrato utilizando os sensores comercializados pela Orion Research. Apesar da utilidade que a configuração tubular possibilitava, o modelo proposto pecava pela complexidade de construção e não estava alheio a problemas de, por exemplo, gasto excessivo quer do ionóforo quer da solução de referência interna.

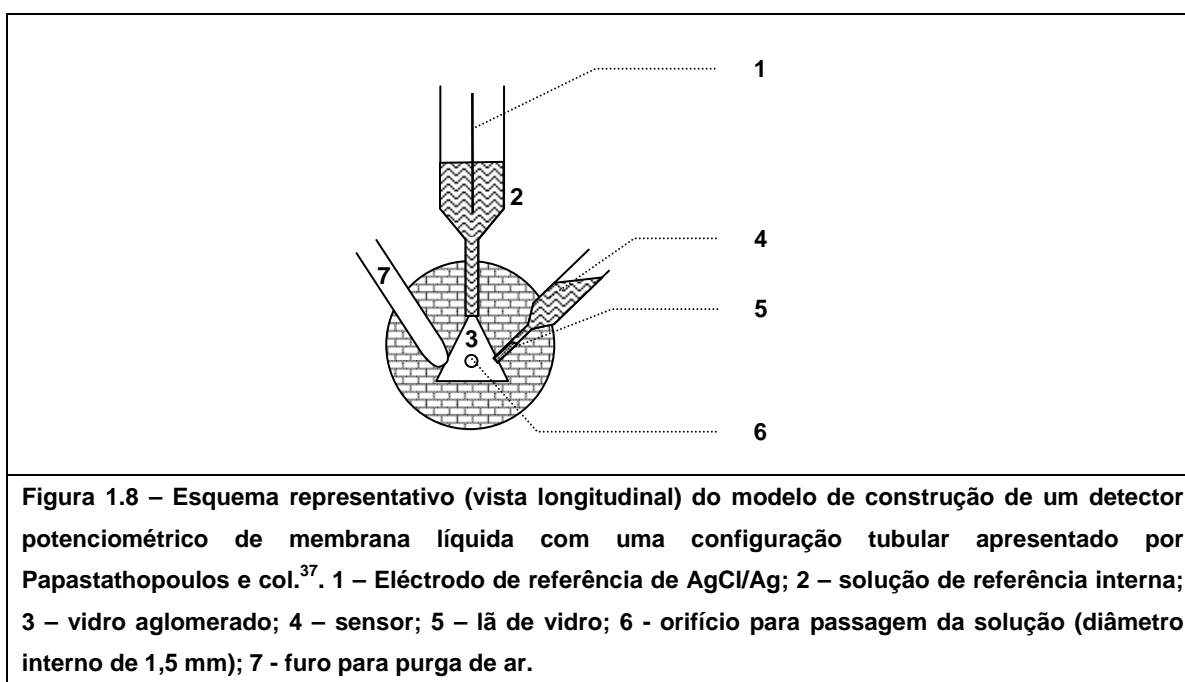
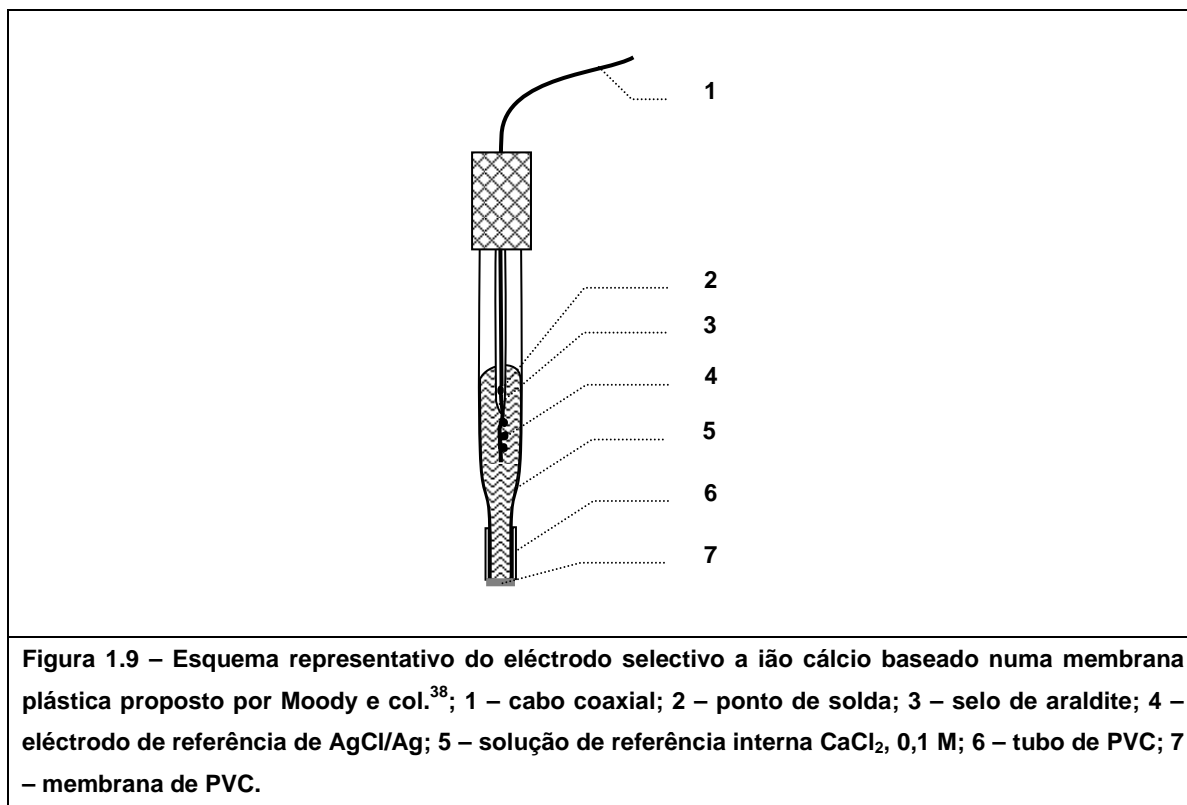


Figura 1.8 – Esquema representativo (vista longitudinal) do modelo de construção de um detector potenciométrico de membrana líquida com uma configuração tubular apresentado por Papastathopoulos e col.³⁷. 1 – Eléctrodo de referência de AgCl/Ag; 2 – solução de referência interna; 3 – vidro aglomerado; 4 – sensor; 5 – lâ de vidro; 6 - orifício para passagem da solução (diâmetro interno de 1,5 mm); 7 - furo para purga de ar.

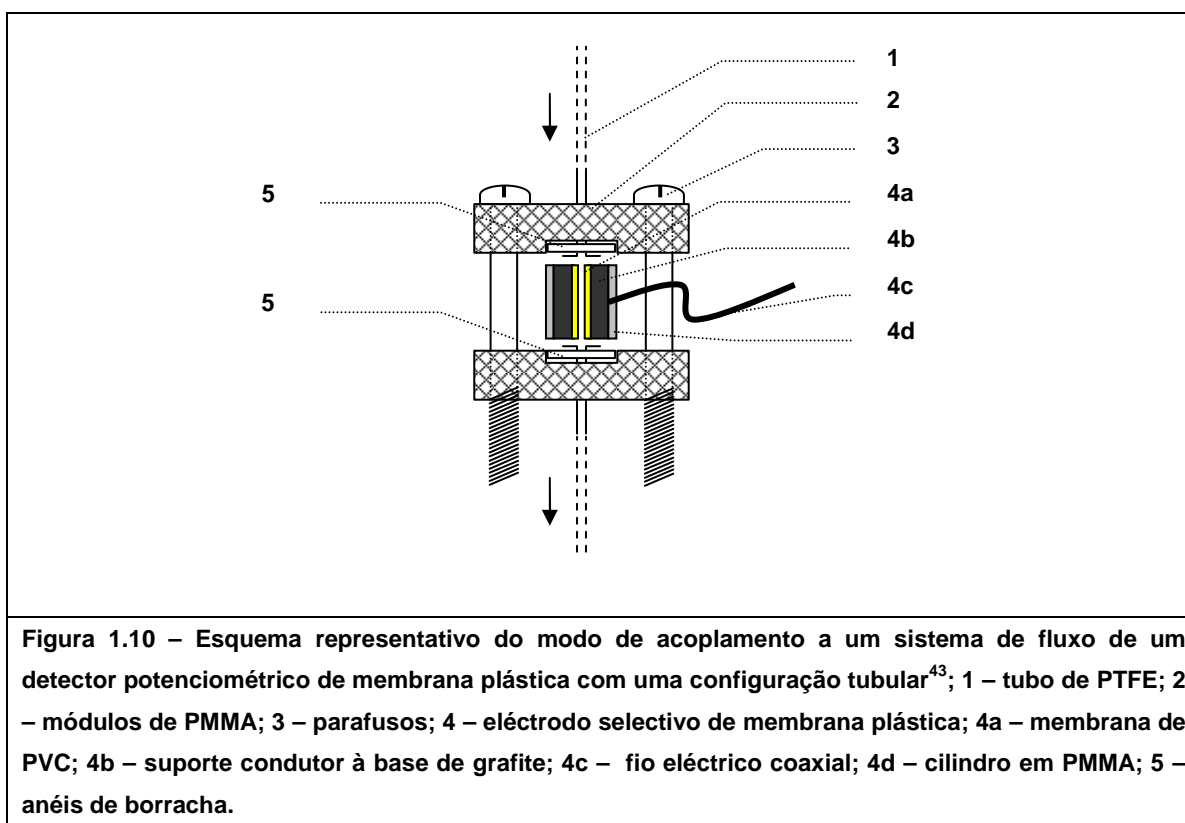
Seguiram-se, então, várias inovações realizadas que permitiram facilitar o processo de construção dos detectores potenciométricos de membrana não cristalina. Destaca-se o trabalho publicado por Moody e col.³⁸ em 1970, no qual é apresentado um eléctrodo selectivo a ião cálcio, baseado num permutador iónico imobilizado numa membrana de policloreto de vinilo (PVC). De acordo com o trabalho destes autores, o ionóforo juntamente com um mediador e PVC são misturados com tetrahydrofurano. Posteriormente, deixava-se secar o tetrahydrofurano e a membrana resultante era colada a uma extremidade de um tubo. A construção do eléctrodo estava concluída após a inclusão de uma solução interna no interior do mesmo tubo e a colocação de um fio de prata recoberto com cloreto de prata para o estabelecimento da referência interna (figura 1.9). A estratégia de imobilizar o sensor de cálcio em PVC proporcionava outra robustez mecânica comparativamente às membranas líquidas e constitui um marco na história da construção de eléctrodos selectivos, tendo inclusive originado a designação de eléctrodos selectivos de membrana plástica.



Outra inovação no processo de construção de eléctrodos de membrana cristalina deu-se com a utilização de uma referência interna sólida em substituição da solução de referência interna do eléctrodo (tradicionalmente estabelecida por um fio de prata recoberto de AgCl numa solução de íão cloreto). Este desenvolvimento foi baseado em estudos realizados em eléctrodos do tipo *coated-wire*³⁹ que ilustraram um comportamento semelhante relativamente a eléctrodos com solução de referência interna. Assim, para a concepção de eléctrodos selectivos sem solução de referência interna, destacam-se os estudos realizados com eléctrodos preparados em suporte condutor de prata, numa perspectiva de que a transdução ao nível da referência interna fosse estabelecida pelo par H₂O/O₂ que permanecesse em equilíbrio na interface entre a superfície condutora e a membrana plástica⁴⁰. Este avanço permitiu a construção de eléctrodos selectivos sem solução de referência interna, vulgarmente designados de *all-solid-state electrodes*. Seguindo esta estratégia, destaca-se o trabalho publicado por Alegret e col.⁴¹ na construção de um detector tubular selectivo a íão nitrato, sem solução de referência interna, acoplado num sistema de fluxo capaz de efectuar 120 determinações h⁻¹. O processo de construção seguido por estes autores consistia em preencher com suporte condutor de prata o interior de um pequeno cilindro de PMMA que posteriormente era mergulhado em PMMA líquido para, após polimerização, assegurar o isolamento eléctrico e a robustez física indispensáveis para o funcionamento do detector em sistemas de

fluxo. Por fim, era realizado um orifício longitudinal sobre toda a peça para deposição da membrana plástica.

Mais tarde, em 1990, apareceram os primeiros eléctrodos selectivos igualmente sem solução de referência interna, mas em que o suporte condutor de prata era substituído por uma matriz condutora à base de grafite⁴². Este suporte apresentava a vantagem de ser um constituinte mais barato relativamente ao suporte à base de prata e, actualmente, serve de base para a construção de novos eléctrodos selectivos não apenas de unidades tubulares como, igualmente, para a construção de eléctrodos convencionais. Assim, o processo de construção de detectores tubulares de membrana plástica actualmente seguido, consiste em preencher com suporte condutor o interior de um pequeno cilindro de PMMA que, após endurecimento, é furado para deposição do sensor. Por fim, o detector é, então, imobilizado com o auxílio de módulos do mesmo material especificamente concebidos para permitir, igualmente, o acoplamento ao sistema de fluxo (figura 1.10).



1.2.3 – Vantagens do uso conjunto de sistemas de fluxo com detecção potenciométrica

A automatização dos processos analíticos através da implementação de sistemas

de fluxo, permite rentabilizar as características de funcionamento de eléctrodos selectivos comparativamente ao seu desempenho em situação de estado estacionário. Problemas devidos à complexidade das amostras e/ou devido às características intrínsecas do próprio detector (por exemplo, falta de selectividade, falta de sensibilidade ou ainda o elevado tempo de resposta do detector) podem ser ultrapassados através de um sistema de fluxo que possibilite um pré-tratamento da amostra adequado. Nos parágrafos seguintes far-se-á uma breve ilustração de exemplos de sistemas de fluxo combinados com detecção potenciométrica que ilustram as vantagens deste tipo de sistemas, como por exemplo, ao nível da utilização de eléctrodos sensibilizados, da necessidade de proceder a pré-tratamento de amostra, da necessidade de realização de calibrações sucessivas, titulações ou determinações multiparamétricas, entre outros.

Os eléctrodos sensibilizados apresentam características de funcionamento que os tornam não tão atractivos quanto os eléctrodos de membrana plástica ou membrana cristalina até aqui referidos, já que a modificação da superfície do eléctrodo com vista a obter selectividade para outra espécie faz com que a resposta deste detector dependa da velocidade dos processos físicos que ocorrem na membrana. Neste contexto, Palsson e col.⁴⁴ implementam um sistema automático com um eléctrodo sensibilizado (baseado no eléctrodo de vidro com uma membrana semi-permeável a gases, intermediados por um electrólito) para a determinação de NH_3 em meios de cultura e potencializam as características de resposta deste detector por optimização da composição da solução transportadora e respectivo caudal.

A inserção de câmaras de difusão e, ou câmaras de diálise que permitem a passagem de uma ou mais espécies para um canal adjacente, seja da espécie em estudo ou das espécies interferentes é um exemplo típico de pré-tratamento da amostra com o objectivo de ultrapassar a falta de selectividade do eléctrodo. As câmaras de diálise possuem membranas semipermeáveis permitem a difusão de espécies entre soluções que fluem em canais distintos. São exemplos de montagens FIA com câmaras de diálise as determinações de cloreto em banhos electrolíticos⁴⁵ ou em leite⁴⁶ e a determinação de salicilato⁴⁷ e lítio⁴⁸ em soros sanguíneos. As câmaras de difusão possuem membranas hidrofóbicas e microporosas permeáveis a gases. Neste contexto, refira-se como exemplo a determinação do azoto de Kjeldahl⁴⁹ utilizando um eléctrodo selectivo a amónio; no sistema de fluxo é incluído uma unidade difusora de gás, que permite separar o NH_3 formado das restantes espécies existentes na matriz para um canal adjacente que comunica com o detector. Liu e col.⁵⁰ utilizaram esta mesma abordagem com o objectivo adicional de possibilitar a pré-concentração deste analíto em amostras de água através da estratégia de *stopped-flow* da solução receptora.

Rodriguez e col.⁵¹ realizam a pré-concentração e especiação de arsénio (V) e

arsénio (III) (por oxidação de arsénio (III) com triiodeto) através de um sistema de fluxo multicomutado com um eléctrodo selectivo a ião arsénio. Neste sistema, a utilização de um injector/comutador permite a inserção de uma minicoluna dedicada para a pré-concentração do analíto em diferentes canais do sistema de fluxo de acordo com o passo de pré-concentração ou, alternativamente, de desorção do analíto.

O uso de colunas com resinas de troca iónica também tem sido uma estratégia seguida para realizar pré-concentração de espécies quando o limite de detecção do detector potenciométrico não permite quantificar directamente os níveis de um determinado analíto. Num trabalho publicado por Risinger⁵², é utilizada uma coluna empacotada contendo uma espécie quelante para a realização de pré-concentração e determinação de Cu (II) para amostras com níveis inferiores a 10^{-7} M no ião referido.

Hibbert e col.⁵³ ensaiam um sistema de fluxo segmentado que permite aumentar a sensibilidade e melhorar o limite de detecção na determinação de ião cloreto. Para este efeito são acoplados e ligados em série a um milivoltímetro três eléctrodos de trabalho Ag/AgCl. A solução que contacta cada eléctrodo de trabalho está isolada por bolhas de ar.

É recorrente em análises potenciométricas a necessidade de proceder a calibrações sucessivas durante a análise de amostras, particularmente quando a estabilidade do sinal dos eléctrodos é baixa. Destaca-se a determinação de vitamina B6 em produtos farmacêuticos por Lima e col.⁵⁴ num sistema de fluxo concebido para realizar calibrações do eléctrodo selectivo entre cada amostra analisada, dada a baixa estabilidade de resposta do eléctrodo. Seguindo uma estratégia semelhante, Paim e col.⁵⁵ descrevem a determinação de ácido ascórbico em formulações farmacêuticas com um eléctrodo selectivo a ião iodeto.

Hara e col.⁵⁶ ilustram a possibilidade de quantificar o ião nitrato em águas pluviais num sistema automático que recria a estratégia de potenciometria de zero. Tendo por base um sistema de fluxo em que a amostra e a solução padrão estão separadas por uma membrana selectiva a ião nitrato, a estratégia seguida por estes autores baseia-se em proceder a uma diluição adequada da solução padrão de modo a anular a diferença de potencial estabelecida entre a amostra e a solução padrão.

Num exemplo de metodologias indirectas, Lima e col.⁵⁷ apresentam a determinação potenciométrica de colina em leite com um eléctrodo selectivo a ião iodeto. A estratégia apresentada pelos autores baseia-se em condicionar previamente a amostra num reactor enzimático onde ocorre a degradação da colina, com consequente libertação de peróxido que por sua vez reage com o ião iodeto.

A realização de titulações potenciométricas para a quantificação do analíto em estudo é uma estratégia vulgarmente seguida quando o detector potenciométrico não

apresenta a selectividade para a aplicação analítica em causa. A aplicação de pseudo-titulações, originalmente apresentada por Ruzicka, é ilustrada por Alçada e col.⁵⁸ na determinação de efedrina em formulações farmacêuticas utilizando um eléctrodo de membrana plástica selectivo a efedrina. Nesta estratégia é explorado o sinal transiente gerado pelo sistema de fluxo, sendo que o título é obtido por intrapolação da correlação estabelecida entre o valor da largura do sinal transiente com a concentração do analíto em estudo. Van Staden e col.⁵⁹ ilustram a realização de titulações operacionais para a determinação da acidez em bebidas utilizando um eléctrodo de vidro.

Trojanowicz e col.⁶⁰ discutem os benefícios do acoplamento de eléctrodos selectivos em sistemas de fluxo com vista a melhorar a selectividade. Estes autores ilustram para um eléctrodo selectivo a ião cloreto a redução da interferência do ião sulfureto quando a medição é realizada em condições de fluxo. Refira-se, no entanto, que apesar das vantagens descritas, não foi encontrada na literatura qualquer aplicação analítica que explore directamente as diferentes selectividades que os detectores potenciométricos apresentam quando operam em sistemas de fluxo.

Uma das importantes vantagens que a configuração tubular oferece é a possibilidade de realizar determinações multiparamétricas. Trata-se de uma abordagem particularmente atractiva para determinações de rotina ou quando o volume de amostra é reduzido. A possibilidade de realizar determinações multiparamétricas resulta de a configuração da superfície do sensor ser similar à da tubagem que compõe o sistema de fluxo que, deste modo, assegura que o perfil hidrodinâmico da solução não sofre alteração quando atravessa cada detector. Ferreira e col.⁶¹ ilustram a determinação de ião nitrito, nitrato e cloreto em amostras alimentares no mesmo sistema de fluxo onde a determinação de ião cloreto é realizada por potenciometria, utilizando um eléctrodo com uma configuração tubular e, a determinação de ião nitrito/nitrato é realizada por espectrofotometria. Alonso-Chamarro e col.⁴³ implementam um sistema de fluxo que permite a determinação sequencial de ião cálcio e ião nitrato em águas utilizando detectores com uma configuração tubular.

Referem-se em seguida, alguns exemplos de acoplamento de detectores potenciométricos em sistemas de fluxo baseados em diferentes dispositivos de gestão de fluidos. O aparecimento de novas técnicas de fluxo visou responder a algumas limitações que os sistemas FIA não conseguiam ultrapassar. Nesta perspectiva, a execução de algumas operações analíticas tais como, diluições em-linha, geração de reagentes em-linha, interfaceamento entre diferentes aparelhos para tratamento em-linha da amostra, tornou-se possível de um modo mais cómodo e com menor consumo de reagentes. Adicionalmente, com o aparecimento de novas estratégias de fluxo o processamento analítico em-linha de matrizes ganhou maior versatilidade. Embora, a grande maioria dos

trabalhos encontrados de análise em fluxo com detectores potenciométricos sejam baseados na técnica FIA, com o aparecimento de diferentes estratégias de fluxo, tais como por exemplo, SIA, multicomutação ou multisseringa, a utilização dos detectores electroquímicos como instrumento analítico continuou a ser uma opção válida. A título ilustrativo, destaca-se a determinação de captopril⁶² num sistema de fluxo SIA que permite a quantificação deste composto simultaneamente por espectrofotometria (após derivatização deste composto com dicloreto de paládio) e por potenciometria (após precipitação deste composto com ião prata). Fernandes e col.⁶³ implementam um sistema SIA para a determinação de vitamina B6 capaz de realizar preparação em-linha das amostras, calibração do detector, adição de padrão, ou titulações. Outras aplicações potenciométricas em sistemas SIA incluem por exemplo, a determinação de ião potássio em vinhos⁶⁴, a determinação dos iões cloreto e nitrato em águas através de um sistema de fluxo onde são acoplados detectores selectivos de configuração tubular a ambos os iões⁶⁵ ou ainda a determinação de ácido acetilsalicílico com um eléctrodo selectivo ao respectivo ião em amostras farmacêuticas⁶⁶. Num trabalho publicado por Martelli e col.⁶⁷ é descrita a realização de titulações ácido-base com um eléctrodo de membrana plástica, em sistemas multicomutados em que o volume de titulante adicionado é automaticamente regulado pelo accionamento das válvulas solenóides. Andrade-Eiroa e col.⁶⁸ referem a utilização de uma multisseringa para a determinação potenciométrica de ião cloreto em amostras ambientais utilizando um eléctrodo de membrana cristalina com uma configuração convencional. Almeida e col.⁶⁹ implementam um sistema de fluxo baseado em multisseringa para a extracção e determinação potenciométrica de ião potássio em solos. Amorim e col.⁷⁰ ilustram a determinação potenciométrica de epinefrina em amostras farmacêuticas com um eléctrodo miniaturizado selectivo a periodato, com uma configuração em *thin-layer*, num sistema de fluxo baseado em *lab-on-valve*. Utilizando um sistema de fluxo análogo, Kikas e col.⁷¹ exploram as potencialidades do sistema de fluxo na calibração e condicionamento de sensores potenciométricos selectivos ao catião cálcio e catião hidrogénio (ambos os eléctrodos com uma configuração *thin-layer*).

Os exemplos referidos ilustram a boa compatibilidade que existe entre os detectores potenciométricos e sistemas de fluxo constituídos por diversos módulos de gestão de fluidos. Adicionalmente, a generalidade dos sistemas de fluxo descritos referem o acoplamento de detectores com uma configuração tubular o que permite considerar esta configuração como a mais adequada para o acoplamento de detectores para a generalidade dos sistemas de fluxo, tal como foi já anteriormente discutido.

1.3 – Estratégias de acoplamento de detectores voltamperométricos em sistemas de fluxo

1.3.1 – Perspectiva histórica

A utilização da detecção voltamperométrica em sistemas de fluxo ocorre desde finais da década de 40 por Müller⁷² no estudo de soluções modelo de hidroquinona com um eléctrodo de platina, em que o acoplamento deste detector ao sistema de fluxo foi realizado inserindo um fio de platina dentro de um capilar de vidro por onde fluía a solução em estudo. Historicamente, o modo de acoplamento dos detectores voltamperométricos aos sistemas de fluxo não sofreu o mesmo tipo de evolução que se registou em detectores potenciométricos e pode dizer-se que, de um modo geral, todas as configurações mais vulgarmente utilizadas para o acoplamento foram apresentadas entre as décadas de 40 e 70, tal como pode ser atestado pelo resumo das diferentes configurações de detectores electroquímicos utilizadas em sistemas de fluxo apresentado por K. Toth e col.⁷³. Este facto resulta de os detectores voltamperométricos mais vulgarmente utilizados, nomeadamente de ouro, platina e carbono poderem ser facilmente moldados de acordo com as necessidades do sistema analítico. Acresce ainda a não obrigatoriedade de incluir no detector um transdutor interno, tal como sucede com os detectores potenciométricos, o que simplificou o processo de construção de diferentes configurações.

Mais recentemente, têm sido propostos diversos desenvolvimentos ao nível de novos processos de construção de células electroquímicas dedicadas para a análise em fluxo, destacando-se o recurso a novas tecnologias, como são exemplos recentes as técnicas de fotolitografia ou de *sputtering* (que serão referidas mais à frente neste texto) e, ainda, ao nível do desenvolvimento de novos materiais, destacando-se neste contexto, a concepção de eléctrodos baseados em derivados de carbono.

As circunstâncias agora referidas, relativamente ao aparecimento dos modos de acoplamento mais habituais dos detectores voltamperométricos e, ainda, o recente aparecimento de novos modos de acoplamento explorando as características físicas e químicas dos materiais utilizados, não permitem descrever uma linha de desenvolvimento comum para a generalidade dos detectores voltamperométricos, verificando-se antes, que esse desenvolvimento foi e é, muito em parte, dependente das características físicas do material que compõe o detector. Por este motivo, apresentam-se nos pontos seguintes algumas considerações sobre os modos de acoplamento mais usuais, individualmente para eléctrodos de platina, carbono, ouro e mercúrio.

1.3.2 – Eléctrodos de platina

A utilização de eléctrodos de platina em sistemas de fluxo está descrita desde 1958 por Jordan e col.⁷⁴ que caracterizam um eléctrodo em platina com uma configuração cónica em diferentes soluções modelo. A utilização de eléctrodos de platina nas configurações mais usuais foi igualmente explorada, destacando-se o trabalho de Huang e col.⁷⁵ que ilustram a determinação de glucose e lactato em amostras de carne utilizando um sistema de fluxo com um eléctrodo de platina em configuração de *wall-jet* e de Blaedel e col.⁷⁶, em 1963, que descrevem pela primeira vez a construção de um eléctrodo tubular de platina para acoplamento a sistemas de fluxo contínuo e estudam as suas características de resposta em soluções modelo de $\text{KFe}(\text{CN})_6$. Presentemente, a construção e utilização de unidades tubulares de platina em sistemas de fluxo é escassa, se exceptuarmos a utilização destes detectores como suporte para a deposição de filmes, em geral, de mercúrio.

Para a realização de estudos cinéticos de transferência electrónica em condições transferência de massa a elevada velocidade, Rees e col.⁷⁷ discutem em soluções modelo, as vantagens da utilização de uma célula de fluxo com um eléctrodo de platina com 24 μm de raio numa configuração *wall-tube* (o arranjo *wall-tube* (figura 1.11), está referido na literatura desde finais da década de 60⁷⁸ e constitui um arranjo semelhante ao *wall-jet*, mas em que a área da superfície do eléctrodo é inferior à área do tubo de saída da solução que lhe está direccionado) relativamente a uma célula de fluxo proposta pelos próprios autores e denominada de *channel electrode*⁷⁹ que possui como eléctrodo de trabalho uma banda de platina com 5-10 μm .

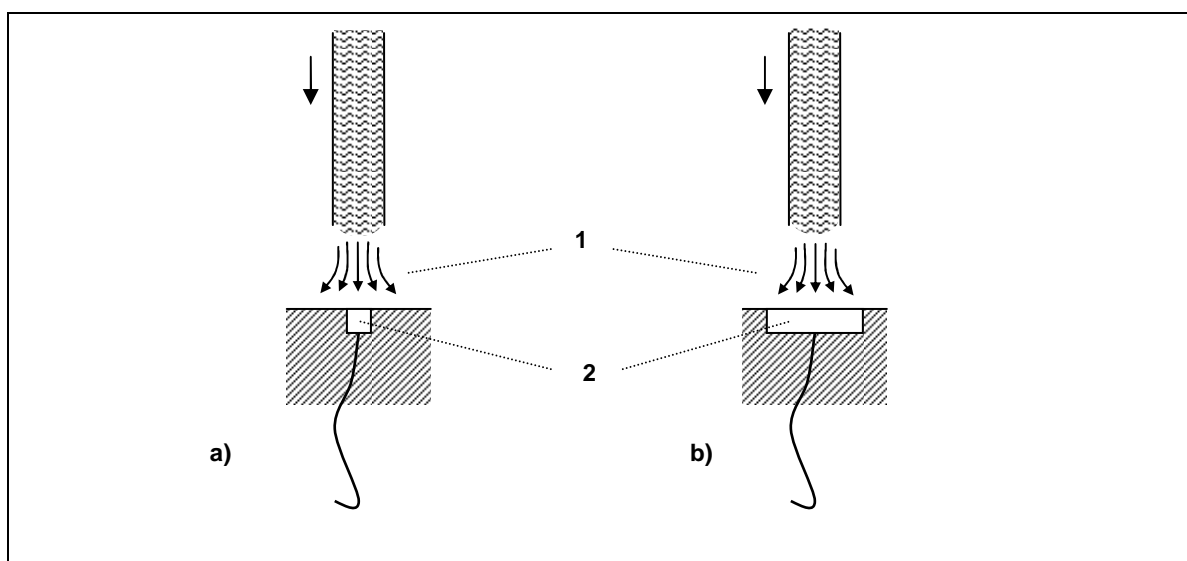
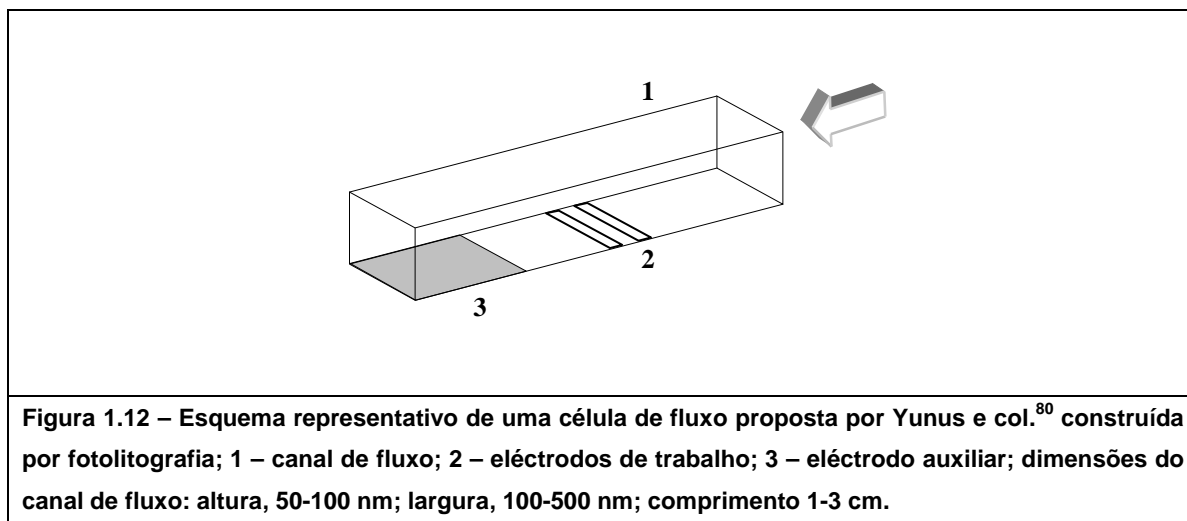


Figura 1.11 – Esquema representativo de uma configuração a) *wall-tube* e b) *wall-jet*; 1) representação esquemática das linhas de fluxo; 2) superfície do detector.

Yunus e col.⁸⁰ propõem a construção de microcanais paralelepípedicos sobre vidro por fotolitografia. O eléctrodo de trabalho, em geral, platina, prata ou ouro é depositado por *sputtering* sobre uma das faces do canal na forma de uma banda (figura 1.12). Estes autores apresentam estudos com soluções modelo e discutem a eficiência do transporte de massa nesta célula de fluxo.



Sahlin e col.⁸¹ apresentam um processo de construção de células de fluxo miniaturizadas, no qual o canal de fluxo pode apresentar um diâmetro interno de, cerca de, 13 μm . O eléctrodo de trabalho é imobilizado durante a concepção do canal de fluxo, tal que adquire uma posição tangencial ao canal. O processo de construção é aplicado a eléctrodos de carbono vítreo, fibras de carbono ou fios de platina, com diferentes dimensões e possibilita a obtenção de limites de detecção mais baixos. Os autores ilustram a aplicabilidade deste modelo de construção em soluções modelo de ácido ascórbico e dopamina.

1.3.3 – Eléctrodos de carbono

Os eléctrodos à base de carbono representam o material mais utilizado na construção de detectores voltamperométricos. O motivo para tal prende-se com as vantagens que estes materiais oferecem tais como, um fácil manuseamento e um baixo custo quando comparado com, nomeadamente, ouro ou platina. Os detectores podem ser constituídos unicamente por carbono ou ainda, por um composto à base de carbono e de um aglutinante, como por exemplo, PTFE, borracha de silicone, resina epoxídica, polietileno, entre outros⁸². Os eléctrodos à base de carbono possuem igualmente a

vantagem adicional de se poder modificar a sua selectividade através da adição prévia ao compósito de modificadores orgânicos ou organometálicos⁸³.

De entre os tipos de eléctrodos utilizados em sistemas de fluxo destacam-se os eléctrodos de pasta de carbono⁸⁴, carbono vítreo⁸⁵, nanotubos de carbono⁸⁶, carbono vítreo reticulado⁸⁷, bem como outras variantes que têm recentemente vindo a ser apresentadas, como por exemplo, eléctrodos de diamante policristalino⁸⁸.

A partir do início da utilização de eléctrodos de carbono em sistemas com detecção electroquímica pode-se dizer que o acoplamento a sistemas de fluxo seguiu novamente as mesmas abordagens que historicamente se observaram para outros eléctrodos sólidos. A título ilustrativo destaca-se o trabalho de Sharma e col.⁸⁹, que em 1958 introduzem a configuração tubular em eléctrodos de carbono. Destacam-se igualmente de entre os arranjos comumente utilizados nos sistemas analíticos os arranjos em *wall-jet*⁹⁰ e *thin-layer*⁹¹. Estas últimas configurações têm sido seguidas no acoplamento de eléctrodos impressos (*screen-printed electrodes*)^{92, 93} dado o modelo de construção utilizado para estes eléctrodos, usualmente sustentados numa pequena placa (figura 1.13). Os eléctrodos impressos são de baixo custo (considerados descartáveis) e versáteis no processo de construção quer quanto à geometria desejada quer quanto à natureza da superfície sensora que, para além de carbono, pode ser, por exemplo, ouro, mercúrio ou bismuto. Outras vantagens adicionais deste tipo de eléctrodos são o fácil manuseamento, sensibilidade e estabilidade^{94, 95}.

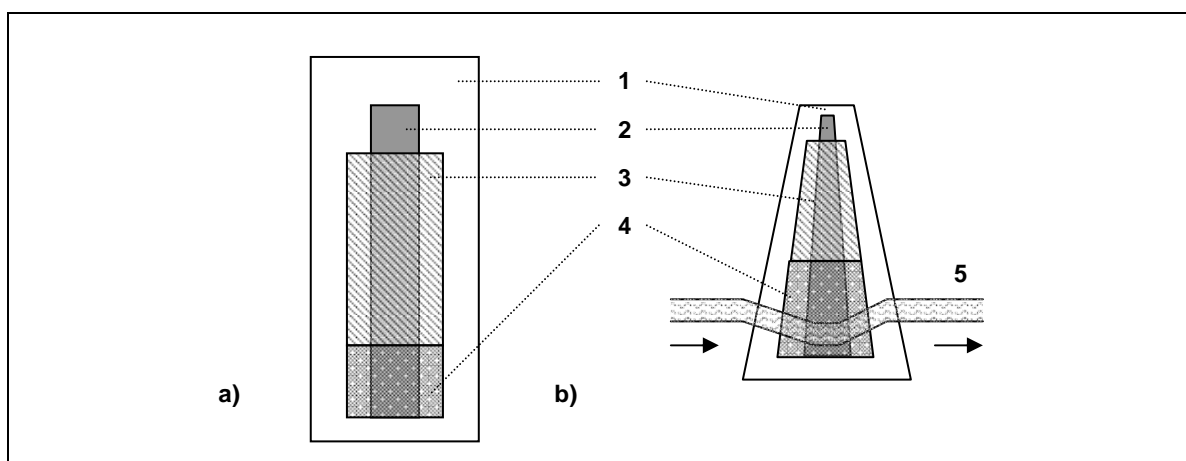
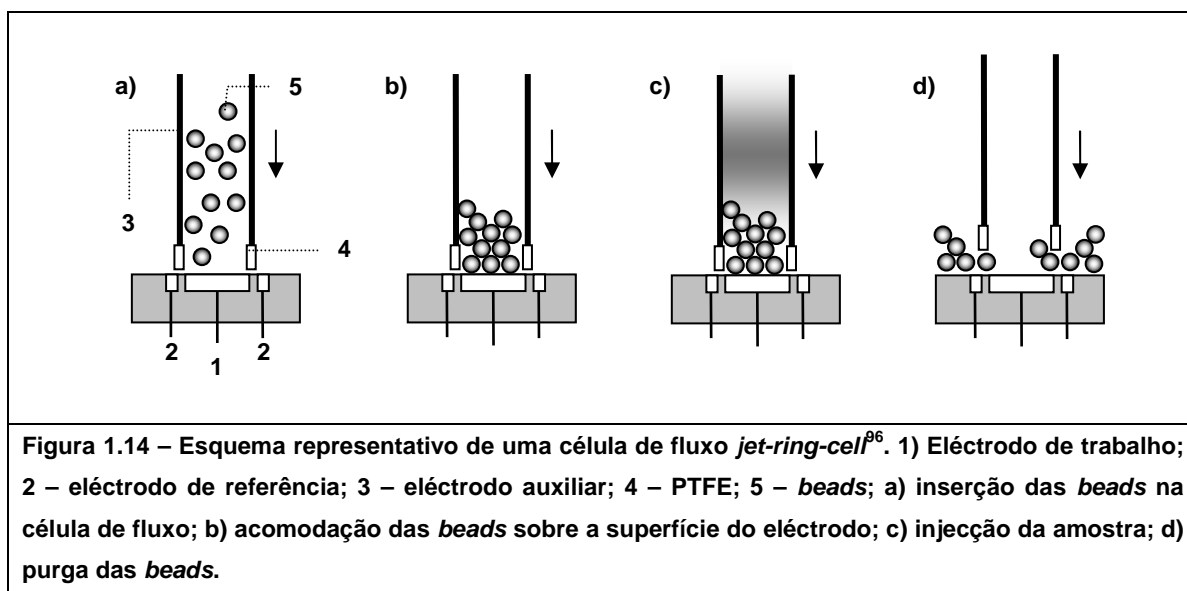


Figura 1.13 – Esquema representativo de um eléctrodo impresso (*screen printed electrodes*); a) – vista de cima; b) – vista de perfil; 1 – suporte; 2 – tinta de carbono; 3 – isolante; 4 – filme depositado sobre a superfície de carbono; 5 – canal de fluxo.

Um outro modelo de acoplamento que utiliza eléctrodos baseados em carbono foi apresentado por Mayer e Ruzicka e denominado de *jet-ring-cell*⁹⁶ (figura 1.14). Nesta abordagem são utilizadas partículas de carbono vítreo (designadas pelos autores de

beads) como sensores amperométricos que servem de mediação para o processo electroquímico. A particularidade da célula de fluxo residia na possibilidade de ora reter as *beads* sobre a superfície condutora enquanto se realizava a análise, ora proceder ao descarte das *beads* quando se impunha a sua substituição.



1.3.4 – Eléctrodos de ouro

A utilização de electrodos de ouro de configuração tubular é escassa. Podem encontrar-se na literatura os trabalhos publicados por Klatt e col.⁹⁷ no estudo de diversas soluções modelo e, posteriormente, por Santos e col.⁹⁸ aplicado à especificação de antimónio em águas. Os electrodos de ouro têm sido utilizados mais frequentemente sob a forma de filmes depositados sobre uma superfície condutora com vista aumentar a repetibilidade da metodologia analítica. Richter e col.⁹⁹ descrevem a utilização de uma célula com o electrodo de trabalho disposto numa configuração *wall-jet*, em que um filme de ouro é depositado sobre uma superfície de carbono vítreo para a determinação mercúrio em amostras de água.

Uma vantagem adicional dos electrodos de ouro é a facilidade em se poder modificar a sua superfície de modo a condicionar a sua selectividade. Neste contexto, Pedrosa e col.¹⁰⁰ ilustram a possibilidade de determinar paracetamol em formulações farmacêuticas após modificação da superfície do electrodo de ouro com ácido 3-mercaptopropiónico num sistema FIA.

Ao nível de outras configurações seguidas utilizando electrodos de ouro, destaca-se a célula de fluxo electroquímica multifuncional proposta por Soucaze-Guillous¹⁰¹. Segundo este autor, a célula construída reúne as configurações de acoplamento mais

vulgarmente utilizadas com eléctrodos de ouro para medições em sistemas automáticos, sendo que, o eléctrodo pode ser disposto sob diferentes configurações, nomeadamente, *wall-jet*, *wall-tube* e *thin-layer*.

Numa abordagem inovadora, Richter e col.¹⁰² descrevem a construção de uma célula de fluxo de configuração *thin-layer* em que a superfície sensora de ouro encontra-se originalmente em *CD (compact disks)* regraváveis. Os autores ilustram a aplicação destes eléctrodos na determinação de ião mercúrio em águas do mar e águas de consumo. Como principal vantagem é referido o baixo custo dos eléctrodos, considerados descartáveis.

Destacam-se, igualmente, a utilização de filmes de ouro depositados sobre eléctrodos impressos. Masawat e col.¹⁰³ apresentam um sistema FIA munido de uma célula *thin-layer* para acoplamento de um eléctrodo impresso de carbono recoberto com uma película de ouro por técnica de *sputtering*. Nesta aplicação é ilustrada a determinação de ião chumbo em amostras de água.

1.3.5 – Eléctrodos de mercúrio

Os eléctrodos de mercúrio constituem um caso particular nas estratégias seguidas para o acoplamento a sistemas de fluxo, já que, à pressão e temperatura ambiente o mercúrio apresenta-se no estado líquido. Assim, a principal dificuldade no acoplamento de eléctrodos de mercúrio está relacionada com a estabilidade física deste líquido quando inserido num sistema de fluxo, pelo que as estratégias seguidas inicialmente passaram por recobrir electroliticamente uma superfície condutora com mercúrio. Destaca-se neste contexto, o primeiro trabalho publicado descrevendo a utilização de eléctrodos tubulares de mercúrio, por Osterling e col.¹⁰⁴ na determinação de vários catiões metálicos. Estes autores utilizaram um tubo de platina como suporte condutor onde era depositado electroquimicamente o filme de mercúrio. Destacam-se, igualmente, outras configurações utilizadas. Eskilsson e col.¹⁰⁵ utilizam um eléctrodo de mercúrio numa célula de fluxo do tipo *thin-layer* para a determinação de selénio em matrizes orgânicas; Manova e col.¹⁰⁶ descrevem uma metodologia directa para a determinação de sulfureto em águas residuais por cronopotenciometria com um eléctrodo de trabalho de carbono vítreo reticulado recoberto electroliticamente com uma película de mercúrio; Jaenicke e col.¹⁰⁷ descrevem a determinação de chumbo em sangue com um eléctrodo de carbono vítreo recoberto com um filme de mercúrio, numa configuração *wall-jet*.

Uma estratégia distinta de acoplamento de eléctrodos de mercúrio a sistemas de fluxo visou adaptar os sistemas comerciais dedicados originalmente para análises em sistema discreto, os quais possuem um reservatório para confinamento do mercúrio e um

capilar por onde o mercúrio contacta com a solução. Assim, encontram-se descritas células especificamente concebidas para poder acomodar o capilar do eléctrodo de mercúrio e, igualmente em alguns casos, o eléctrodo de referência e o eléctrodo auxiliar. Dependendo do desenho da célula de fluxo a solução transportadora é direccionada paralelamente¹⁰⁸ ou perpendicularmente ao capilar^{109- 111} (figura 1.15). A este respeito, Cavicchioli e col.¹¹² discutem as diferentes vantagens de quatro adaptadores distintos análogos aos comumente utilizados para a utilização de eléctrodos capilares de mercúrio em sistemas de fluxo.

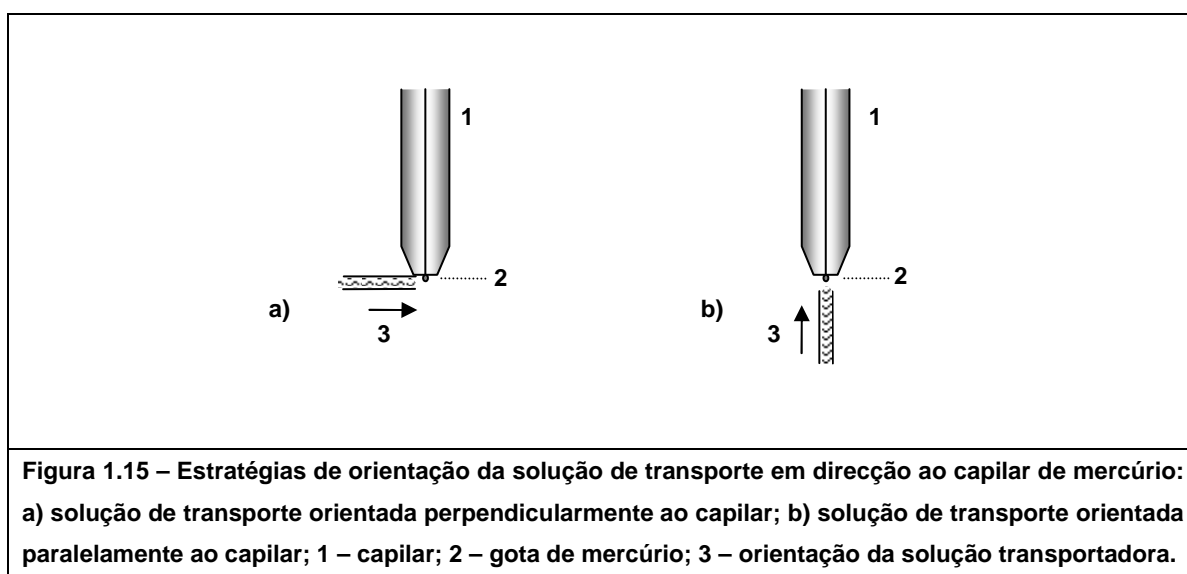


Figura 1.15 – Estratégias de orientação da solução de transporte em direcção ao capilar de mercúrio: a) solução de transporte orientada perpendicularmente ao capilar; b) solução de transporte orientada paralelamente ao capilar; 1 – capilar; 2 – gota de mercúrio; 3 – orientação da solução transportadora.

1.3.6 – Potencialidades dos sistemas de fluxo com detecção voltamperométrica

O acoplamento de detectores voltamperométricos em sistemas de fluxo permite combinar as vantagens de ambas as técnicas tal como foi evidenciado para os detectores potenciométricos. Os exemplos que se ilustram em seguida evidenciam a utilidade analítica destes sistemas analíticos ao nível de, por exemplo, condicionamento do detector, rapidez e repetibilidade de análise ou tratamento da amostra.

Uma das vantagens de utilizar a detecção voltamperométrica acoplada a sistemas de fluxo está relacionada com a facilidade do condicionamento da superfície do eléctrodo. Efectivamente, a necessidade de condicionamento da superfície dos eléctrodos constitui uma das principais limitações à utilização de eléctrodos sólidos e obriga à realização de procedimentos de limpeza para reactivação do eléctrodo. Esta tarefa, quando executada através de polimento mecânico altera em maior ou menor extensão a área do eléctrodo, é morosa, pouco prática e, por estes motivos, desencoraja a utilização destes detectores em análises de rotina. A possibilidade de realizar o procedimento de limpeza por via

electroquímica é preferível e torna-se, pois, evidente quando o detector está inserido em sistemas automáticos. Santos e col.⁹⁸ descrevem a determinação de Sb (III) e Sb (V) por redissolução anódica utilizando um eléctrodo tubular de ouro num sistema de fluxo contínuo, em que a reactivação deste eléctrodo é realizada electroquimicamente em fluxo.

As técnicas de fluxo têm igualmente sido utilizadas com êxito na deposição de filmes metálicos sob suportes condutores. A realização experimental deste procedimento de um modo automático permite assegurar a repetibilidade da superfície sensora formada. Recentemente, tem sido objecto de estudo a utilização de filmes de bismuto sobre um suporte inerte condutor, em geral, à base de carbono, como detector analítico. Hutton e col.¹¹³ descrevem um sistema de fluxo que realiza a deposição de um filme de bismuto sobre um eléctrodo de carbono vítreo para a determinação de nitrofenóis. Analogamente, a deposição em-linha de filmes de mercúrio em detectores tubulares foi já igualmente descrita em sistemas de fluxo¹¹⁴.

A utilização em sistemas de fluxo de detectores tubulares sólidos modificados com filmes poliméricos, como por exemplo Nafion ou polialilamina, têm sido explorados com vista a optimizar a selectividade do detector para o analíto em estudo ou alternativamente, para evitar a perda de capacidade de resposta do detector. Silva e col.^{115, 116} ilustram a compatibilidade de sistemas de fluxo com eléctrodos modificados, evidenciada pelo elevado número de análises em amostras sem modificação das características de resposta do detector.

Uma estratégia que tem sido utilizada beneficiando da versatilidade dos sistemas de fluxo baseia-se no conceito da multilocalização do detector em sistemas FIA e consiste em mudar a posição do detector tubular dentro do sistema de fluxo, através de um injector/comutador, o que permite resolver algumas deficiências operacionais do detector. Catarino e col.¹¹⁷ aplicaram esta estratégia na determinação de nimesulide com um eléctrodo de carbono vítreo para determinar o analíto e reacondicionar o eléctrodo de um modo automático. Nesta aplicação, o sistema automático constituído por dois canais de fluxo independentes permitia que após a determinação do analíto o detector fosse comutado para o canal independente para restabelecimento das suas características de funcionamento. O conceito da multilocalização foi igualmente ilustrado na determinação sequencial de ácido salicílico e acetilsalicílico¹¹⁸ com um detector de pasta de carbono. Neste trabalho, com uma única injeção são registados dois sinais analíticos, respectivamente, do ácido salicílico, estando neste caso o detector colocado a montante do sistema de fluxo e, posteriormente, do ácido acetilsalicílico (formado por hidrólise em-linha do ácido salicílico), sendo que para esta determinação o detector é colocado a jusante do reactor onde ocorre a hidrólise referida. O conceito de multilocalização foi

igualmente aplicado na realização do método das adições de padrão para a determinação de ácido ascórbico em sumos¹¹⁹, bem como, em sistemas de fluxo desenhados para, nomeadamente, realizar especiação, em análises cinéticas e em sistemas de fluxo monosegmentados¹²⁰.

Ao nível do tratamento de amostra destaca-se o sistema de fluxo apresentado por Rodrigues e col.¹²¹ na determinação de diacetilo por voltametria de redissolução com um eléctrodo gotejante de mercúrio em amostras de cerveja. Neste trabalho, a utilização de uma célula de pervaporação, a derivatização do diacetilo, a pré-concentração em-linha na gota de mercúrio seguida de redissolução, conferem a esta metodologia a detecção de concentrações de diacetilo ao nível de $\mu\text{g l}^{-1}$ com elevada selectividade.

Brett e col.¹²² em estudos sobre redissolução anódica de diversos catiões metálicos com um eléctrodo de mercúrio, referem uma maior sensibilidade obtida para eléctrodos a operar num sistema de fluxo sob uma configuração *wall-jet* comparativamente a eléctrodos de filme de mercúrio a operar em estado estacionário.

Tal como foi evidenciado em sistemas de fluxo com detecção potenciométrica, a utilização de outros dispositivos de gestão de fluidos com detecção voltamperométrica tem demonstrado a compatibilidade de ambas estas técnicas no desenvolvimento de novas metodologias automáticas. A ilustrar este facto, verifica-se nas últimas duas décadas uma utilização quase que equitativa de trabalhos publicados baseados em análise por injeção sequencial, utilizando detectores voltamperométricos e detectores potenciométricos¹²³ em diversas aplicações como por exemplo, em matrizes alimentares¹²⁴, ambientais¹²⁵ ou em controlo de produção¹²⁶. A combinação da detecção voltamperométrica com outros dispositivos de gestão de fluidos, como em sistemas multicomutados foi já ilustrada por Silva e col.¹²⁷ na determinação de ácido úrico em amostras de urina com eléctrodos de carbono vítreo. O sistema multicomutado possibilitava a diluição em-linha das amostras com o objectivo de evitar o seu pré-tratamento. Economou e col.¹²⁸ descrevem um sistema automático que permite a realização em-linha da deposição do filme de bismuto, pré-concentração do analíto, redissolução e, por fim, o condicionamento do eléctrodo, num sistema de fluxo dedicado para a determinação de Cd (II) e Pb (II) em águas.

A utilização de sistemas de fluxo baseados em multisseringa com detecção voltamperométrica é ainda escassa, podendo-se referir contudo o trabalho de Rodriguez e col.¹²⁹ que descrevem a deposição de um filme de bismuto sobre um suporte de pasta de carbono aplicado à caracterização de formulações farmacêuticas.

Destaca-se ainda a discussão feita por Janata e col.¹³⁰ sobre a combinação de técnicas de fluxo com detecção voltamperométrica. Estes autores apresentam uma célula de fluxo contendo um eléctrodo de mercúrio e exploram a possibilidade de caracterizar

todo o perfil de um sinal transiente formado por um sistema FIA, dentro de um intervalo de potencial. Esta potencialidade é alcançada através da realização de varrimentos de potencial consecutivos em pequenos intervalos de tempo o que possibilita a realização de análises multiparamétricas.

1.4 – Conclusões

Se considerarmos, numa perspectiva futura, que o desenvolvimento de metodologias analíticas ambiciona otimizar parâmetros como velocidade de análise, determinação multiparamétrica, miniaturização e automatização, poder-se-á dizer com base nos resultados obtidos nas últimas décadas que os sistemas de fluxo com detecção electroquímica poderão satisfazer os parâmetros referidos.

Efectivamente, os sistemas analíticos de análise em fluxo com detecção electroquímica tornam mais evidentes as vantagens mútuas destas técnicas. Neste sentido é possível observar como, através de um sistema de fluxo apropriado, se consegue melhorar as características de resposta do detector ao nível da selectividade ou tempo de vida; paralelamente, também foi possível observar, com detectores altamente selectivos e com velocidades de resposta elevadas, a possibilidade de realizar ritmos de análises próximos de uma amostra por segundo sustentado pela automatização do procedimento analítico.

O acoplamento de detectores electroquímicos a sistemas de fluxo permitem aumentar o tempo de vida do detector já que uma solução em fluxo em contacto contínuo com o detector permite uma limpeza permanente da superfície sensora. Adicionalmente, o tempo de contacto da amostra com o detector é reduzido o que minimiza os fenómenos de passivação e contaminação do detector relativamente ao que ocorre em sistemas estacionários. Em sistemas analíticos com detecção potenciométrica, a selectividade do eléctrodo é, geralmente, maior em condições de fluxo devido à maior velocidade de resposta do detector para o ião principal do que para o ião interferente.

A redução do tempo de resposta do eléctrodo, o aumento do ritmo de determinações e a melhoria dos limites de detecção podem ser potencializados após escolha criteriosa do desenho do detector e modo de acoplamento ao sistema de fluxo atendendo à influência destas duas variáveis sobre a transferência de massa.

Ao nível do desenho geométrico do detector destacam-se as vantagens acrescidas da construção de unidades potenciométricas e voltamperométricas de configuração tubular. Esta configuração permite à partida um fácil acoplamento do detector em qualquer ponto do sistema de fluxo sem alteração do perfil hidrodinâmico da solução. Esta característica confere ainda uma maior versatilidade ao sistema analítico

quanto à inclusão de outros detectores ou módulos adicionais de tratamento da amostra. Adicionalmente, torna evidente a execução de determinações sequenciais. Esta potencialidade é, de facto, de extrema importância em sistemas analíticos, pois possibilita melhorar substancialmente o desempenho de um sistema analítico quanto ao número de análises realizadas, mantendo, em variadas situações, praticamente constante o tempo de análise e o volume gasto de reagentes e amostras.

Por fim, a possibilidade de automatizar os procedimentos de uma metodologia analítica, convencionalmente realizados de modo discreto, permite aumentar a repetibilidade e reprodutibilidade. Neste contexto, sublinha-se a possibilidade de automatizar os procedimentos experimentais associados à renovação da superfície sensora de um detector voltamperométrico. Esta potencialidade é um passo importante com vista à implementação dos detectores voltamperométricos em situações de rotina, atendendo a que este procedimento constitui uma das principais dificuldades para a utilização destes detectores.

Referências bibliográficas

- ¹ A. Coutts, *Ann. Sci.*, 15 (1959) 121
- ² L. T. Skeggs, *Am. J. Clin. Pathol.*, 28 (1957) 311
- ³ J. Ruzicka, E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 78 (1975) 145
- ⁴ R. M. Wightman, *Science*, 240 (1988) 415
- ⁵ J. Ruzicka, G. D. Marshall, *Anal. Chim. Acta*, 237 (1990) 329
- ⁶ B. F. Reis, M. F. Giné, E. A. G. Zagatto, J. L. F. C. Lima, R. A. Lapa, *Anal. Chim. Acta*, 293 (1994) 129
- ⁷ V. Cerdà, J. M. Estela, R. Forteza, A. Cladera, E. Becerra, P. Altimira, P. Sitjar, *Talanta*, 50 (1999) 695
- ⁸ J. Ruzicka, *Analyst*, 125 (2000) 1053
- ⁹ R. A. S. Lapa, J. L. F. C. Lima, B. F. Reis, J. L. M. Santos, E. A. G. Zagatto, *Anal. Chim. Acta*, 466 (2002) 125
- ¹⁰ M. F. T. Ribeiro, J. L. M. Santos, J. L. F. C. Lima, A. C. B. Dias, E. A. G. Zagatto, *Talanta*, 68 (2005) 351
- ¹¹ J. Wang, Z. Taha, *Anal. Chem.*, 63 (1991) 1053
- ¹² J. Ruzicka, J. C. Tjell, *Anal. Chim. Acta*, 47 (1969) 475
- ¹³ J. Ruzicka, E. H. Hansen, E. A. Zagatto, *Anal. Chim. Acta*, 88 (1977) 1
- ¹⁴ E. H. Hansen, A. K. Ghose, J. Ruzicka, *Analyst*, 102 (1977) 705
- ¹⁵ W. Frenzel, P. Brätter, *Anal. Chim. Acta*, 185 (1986) 127
- ¹⁶ K. Cammann, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 329 (1988) 691
- ¹⁷ J. Yamada, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 44 (1973) 189
- ¹⁸ S. S. M. Hassana, H. E. M. Sayourb, S. S. Al-Mehrezi, *Anal. Chim. Acta*, 581 (2007) 13
- ¹⁹ B. Karlberg, S. Thelander, *Analyst*, 103 (1978) 1154
- ²⁰ P. W. Alexander, M. Trojanowicz, P. R. Haddad, *Anal. Lett.*, 17A (1984) 309.
- ²¹ S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado, J. M. Paulis, *Anal. Lett.*, 18 (1985) 2291
- ²² W. E. Van der Linden, R. Oostervink, *Anal. Chim. Acta*, 101 (1978) 419
- ²³ I. M. P. L. O. Ferreira, J. L. F. C. Lima, *J. Flow Inj. Anal.*, 10 (1993) 17
- ²⁴ C. M. C. M. Couto, C. B. S. M. Montenegro, *Quim. Nova*, 23 (2000) 774
- ²⁵ S. F. Simpson, F. J. Holler, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 43
- ²⁶ H. Hara, A. Motoike, S. Okazaki, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 1995
- ²⁷ I. Krest, M. Keusgen, *Anal. Chim. Acta*, 469 (2002) 155

- ²⁸ A. A. S. C. Machado, *Analyst*, 119 (1994) 2263
- ²⁹ W. E. Van der Linden, R. Oostervink, *Anal. Chim. Acta*, 101 (1978) 419
- ³⁰ J. L. F. C. Lima, L. S. M. Rocha, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 38 (1990) 127
- ³¹ I. M. P. L. V. O. Ferreira, J. L. F. C. Lima, L. S. M. Rocha, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 347 (1993) 314
- ³² I. M. P. L. V. O. Ferreira, J. L. F. C. Lima, *Analyst*, 119 (1994) 209
- ³³ S. Alegret, A. Florido, J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado, *Talanta*, 36 (1989) 825
- ³⁴ J. L. F. C. Lima, L. S. M. Rocha, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 38 (1990) 127
- ³⁵ J. R. Santos, R. A. S. Lapa, J. L. F. C. Lima, *Anal. Chim. Acta*, 583 (2006) 429
- ³⁶ A. C. L. Conceição, M. M. C. Santos, M. L. S. Gonçalves, *Talanta*, 76 (2008) 107
- ³⁷ D. S. Papastathopoulos, E. P. Diamandis, T. P. Hadjiioannou, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 2100
- ³⁸ G. J. Moody, R. B. Oke, J. D. R. Thomas, *Analyst*, 95 (1970) 910
- ³⁹ R. W. Cattrall, H. Freiser, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 1905
- ⁴⁰ R. W. Cattrall, D. M. Drew, I. C. Hamilton, *Anal. Chim. Acta*, 76 (1975) 269
- ⁴¹ S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. M. Paulís, J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado, *Anal. Chim. Acta*, 164 (1984) 147
- ⁴² J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, A. M. R. Silva, *J. Flow Inj. Anal.*, 7 (1990) 19
- ⁴³ J. Alonso-Chamarro, J. Bartroli, S. Jun, J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, *Analyst*, 118 (1993) 1527
- ⁴⁴ B. O. Palsson, B. Q. Shen, M. E. Meyerhoff, M. Trojanowicz, *Analyst*, 118 (1993) 1361
- ⁴⁵ A. N. Araújo, M. B. Etxebarria, J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, R. Pérez-Olmos, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 351 (1995) 614
- ⁴⁶ J. F. van Staden, *Anal. Lett.*, 19 (1986) 1407
- ⁴⁷ Q. Chang, M. E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, 186 (1986) 81
- ⁴⁸ R. Y. Xie, G. D. Christian, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 1806
- ⁴⁹ J. L. F. C. Lima, C. Delerue-Matos, M. C. Vaz, *Anal. Chim. Acta*, 385 (1999) 437
- ⁵⁰ R. Liu, B. Sun, *Anal. Lett.*, 30 (1997) 1255
- ⁵¹ J. A. Rodríguez, E. Barrado, M. Veja, J. L. F. C. Lima, *Electroanalysis*, 17 (2005) 504
- ⁵² L. Risinger, *Anal. Chim. Acta*, 179 (1986) 509
- ⁵³ D. B. Hibbert, P. W. Alexander, S. Rachmawati, S. A. Caruana, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 1015
- ⁵⁴ J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, A. M. R. Silva, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 9 (1991) 1041

-
- ⁵⁵ A. P. S. Paim, C. M. N. V. Almeida, B. F. Reis, R. A. S. Lapa, E. A. G. Zagatto, J. L. F. C. Lima, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 28 (2002) 1221
- ⁵⁶ H. Hara, F. Izumiyama, *Anal. Chim. Acta*, 355 (1997) 211
- ⁵⁷ J. L. F. C. Lima, C. Delerue-Matos, M. C. V. F. Vaz, *Analyst*, 125 (2000) 1281
- ⁵⁸ M. N. M. P. Alçada, J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 13 (1995) 459
- ⁵⁹ J. F. van Staden, M. G. Mashamba, R. I. Stefan, *Talanta*, 58 (2002) 1109
- ⁶⁰ T. K.V. Krawczyk, M. Trojanowicz, N. El-Murr, *Lab. Robot. Aut.*, 12 (2000) 205
- ⁶¹ I. M. P. L. V. O. Ferreira, J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, R. Pérez Olmos, A. Rios, *Analyst*, 121 (1996) 1393
- ⁶² A. M. Pimenta, A. N. Araújo, M. C. B. S. M. Montenegro, *Anal. Chim. Acta*, 438 (2001) 31
- ⁶³ R. N. Fernandes, M. G. F. Sales, B. F. Reis, E. A. G. Zagatto, A. N. Araújo, M. C. B. S. M. Montenegro, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 25 (2001) 713
- ⁶⁴ N. Zárate, M. C. B. S. M. Montenegro, R. Pérez-Olmos, *Am. J. Enol. Vitic.*, 54 (2003) 46
- ⁶⁵ E. Santos, M. C. B. S. M. Montenegro, C. Couto, A. N. Araújo, M. F. Pimentel, V. L. Silva, *Talanta*, 63 (2004) 721
- ⁶⁶ H. Paseková, M. G. Sales, M. C. Montenegro, A. N. Araújo, M. Polášek, *J. Pharm. Biom. Anal.*, 24 (2001) 1027
- ⁶⁷ P. B. Martelli, B. F. Reis, M. Korn, J. L. F. C. Lima, *Anal. Chim. Acta*, 387 (1999) 165
- ⁶⁸ A. Andrade-Eiroa, J. A. Erustes, R. Forteza, V. Cerdá, J. L. F. C. Lima, *Anal. Chim. Acta*, 467 (2000) 25
- ⁶⁹ M. I. G. S. Almeida, M. A. Segundo, J. L. F. C. Lima, A. O. S. S. Rangel, *Microchem. J.*, 83 (2006) 75
- ⁷⁰ C. G. Amorim, A. N. Araujo, M. C. B. S. M. Montenegro, *Talanta*, 72 (2007) 1255
- ⁷¹ T. Kikas, A. Ivaska, *Talanta*, 71 (2007) 160
- ⁷² O. H. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2992
- ⁷³ K. Tóth, K. Stulík, W. Kutner, Z. Fehér, E. Lindner, *Pure Appl. Chem.*, 76 (2004) 1119
- ⁷⁴ J. Jordan, R. A. Javick, W. E. Ranz, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3846
- ⁷⁵ Y. L. Huang, S. B. Khoo, M. G. S. Yap, *Anal. Chim. Acta*, 283 (1993) 763
- ⁷⁶ W. J. Blaedel, C. L. Olson, L. R. Sharma, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 2100
- ⁷⁷ N. V. Rees, O. V. Klymenko, B. A. Coles, R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 557 (2003) 99
- ⁷⁸ H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 15 (1967) 109

- ⁷⁹ N. V. Rees, R. A. W. Dryfe, J. A. Cooper, B. A. Coles, R. G. Compton, S. G. Davies, T. D. McCarthy, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 7096
- ⁸⁰ K. Yunus, A. C. Fisher, *Electroanalysis*, 15 (2003) 1782
- ⁸¹ E. Sahlin, A. Halle, K. Schaefer, J. Horn, M. Then, S. G. Weber, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 1031
- ⁸² I. Svancara, K. Schachl, *Chem. Listy*, 93 (1990) 490
- ⁸³ S. A. Wring, J. P. Hart, *Analyst*, 117 (1992) 1215
- ⁸⁴ F. N. Albahadily, H. A. Mottola, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 958
- ⁸⁵ J. W. Dieker, van der Linden, *Anal. Chim. Acta*, 114 (1980) 267
- ⁸⁶ A. S. Arribas, E. Bermejo, M. Chicharro, A. Zapardiel, G. L. Luque, N. F. Ferreyra, G. A. Rivas, *Anal. Chim. Acta*, 577 (2006) 183
- ⁸⁷ D. J. Curran, T. P. Tougas, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 672
- ⁸⁸ M. C. Granger, J. Xu, J. W. Strojek, G. M. Swain, *Anal. Chim. Acta*, 397 (1999) 145
- ⁸⁹ L. R. Sharma, J. Dutt, *Indian J. Chem.*, 6 (1958) 593
- ⁹⁰ M. F. Oliveira, A. A. Saczk, J. A. G. Neto, P. S. Roldan, N. R. Stradiotto, *Sensors*, 3 (2003) 371
- ⁹¹ S. Jolley, M. Koppang, T. Jackson, G. M. Swain, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 4099
- ⁹² J. Zen, H. Chung, A. S. Kumar, *Analyst*, 125 (2000) 1633
- ⁹³ M. F. Bergamini, A. L. Santos, N. R. Stradiotto, M. V. B. Zanoni, *J. Pharm. Biom. Anal.*, 43 (2007) 315
- ⁹⁴ V. B. Nascimento, L. Angnes, *Quim. Nova*, 21 (1998) 614
- ⁹⁵ K. C. Honeychurch, J. P. Hart, *Trends Anal. Chem.*, 22 (2003) 456
- ⁹⁶ M. Mayer, J. Ruzicka, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3808
- ⁹⁷ L. N. Klatt, W. J. Blaedel, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 512
- ⁹⁸ J. R. Santos, J. L. F. C. Lima, M. B. Quinaz, J. A. Rodriguez, E. Barrado, *Electroanalysis*, 19 (2007) 723
- ⁹⁹ P. Richter, M. I. Toral, B. Abbott, *Electroanalysis*, 14 (2002) 1288
- ¹⁰⁰ V. A. Pedrosa, D. Lowinsohn, M. Bertotti, *Electroanalysis*, 18 (2006) 931
- ¹⁰¹ B. Soucaze-Guillousi, W. Kutner, *Electroanalysis*, 9 (1997) 32
- ¹⁰² E. M. Richter, M. A. Augelli, G. H. Kume, R. N. Mioshi, L. Angnes, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366 (2000) 444
- ¹⁰³ P. Masawat, S. Liawruangrath, J. M. Slater, *Sens. Actuator B-Chem.*, 91 (2003) 52
- ¹⁰⁴ T. O. Osterling, C. L. Olson, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1543
- ¹⁰⁵ H. Eskilsson, C. Haraldsson, *Anal. Chim. Acta*, 198 (1987) 231

-
- ¹⁰⁶ A. Manova, M. Strelec, F. Cacho, J. Lehotay, E. Beinrohr, *Anal. Chim. Acta*, 588 (2007) 16
- ¹⁰⁷ S. Jaenicke, R. M. Sabarathinam, B. Fleet, H. Gunasingham, *Talanta*, 45 (1998) 703
- ¹⁰⁸ T. Wasa, S. Musha, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48 (1975) 2176
- ¹⁰⁹ C. Colombo, C. M. G. van den Berg, A. Daniel, *Anal. Chim. Acta*, 346 (1997) 101
- ¹¹⁰ J. J. Pedrotti, I. G. R. Gutz, *Talanta*, 60 (2003) 695
- ¹¹¹ G. Abate, *Talanta*, 58 (2002) 433
- ¹¹² A. Cavicchioli, D. Daniel, I. Gebhardt, R. Gutz, *Electroanalysis*, 16 (2004) 391
- ¹¹³ E. A. Hutton, B. Ogorevc, M. R. Smyth, *Electroanalysis*, 16 (2004) 1616
- ¹¹⁴ Z. Denchev, N. Nikolov, *Cent. Eur. J. Chem.*, 2 (2004) 480
- ¹¹⁵ M. L. S. Silva, M. B. Q. Garcia, J. L. F. C. Lima, E. Barrado, *Anal. Chim. Acta*, 573 (2006) 383
- ¹¹⁶ M. L. S. Silva, M. B. Q. Garcia, J. L. F. C. Lima, E. Barrado, *Talanta*, 72 (2007) 282
- ¹¹⁷ R. I. L. Catarino, M. B. Q. Quinaz, J. L. F. C. Lima, *Portugaliae Electrochim. Acta*, 19 (2001) 227
- ¹¹⁸ R. I. L. Catarino, M. B. Q. Quinaz, R. A. S. Lapa, J. L. F. C. Lima, E. Barrado, *J. AOAC Int.*, 85 (2002) 1253
- ¹¹⁹ R. I. L. Catarino, M. B. Q. Quinaz, J. L. F. C. Lima, E. Barrado, M. Vega, *Electroanalysis*, 14 (2002) 741
- ¹²⁰ V. Grassi, E. A. G. Zagatto, J. L. F. C. Lima, *Trends Anal. Chem.*, 24 (2005) 880
- ¹²¹ P. G. Rodrigues, J. A. Rodrigues, A. A. Barros, R. A. S. Lapa, J. L. F. C. Lima, J. M. M. Cruz, A. A. Ferreira, *J. Agric. Food Chem.*, 50 (2002) 3647
- ¹²² C. M. A. Brett, J. L. F. C. Lima, M. B. Q. Garcia, *Analyst*, 119 (1994) 1229
- ¹²³ R. Pérez-Olmos, J. C. Soto, N. Zárata, A. N. Araújo, M. C. B. S. M. Montenegro, *Anal. Chim. Acta*, 554 (2005) 1
- ¹²⁴ S. Suteerapataranon, J. Jakmunee, V. Vaneesorn, K. Grudpan, *Talanta*, 58 (2002) 1235
- ¹²⁵ C. L. Silva, J. C. Masini, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 367 (2000) 284
- ¹²⁶ I. Turyan, T. Erichsen, W. Schuhmann, D. Mandler, *Electroanalysis*, 13 (2001) 79
- ¹²⁷ M. L. S. Silva, M. B. Q. Garcia, J. L. F. C. Lima, J. L. M. Santos, E. Barrado, *Electroanalysis*, 17 (2005) 2156
- ¹²⁸ A. Economou, A. Voulgaropoulos, *Talanta*, 71 (2007) 758
- ¹²⁹ J. A. Rodríguez, E. Barrado, Y. Castrillejo, J. R. Santos, J. L. F. C. Lima, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 45 (2007) 47
- ¹³⁰ J. Janata, J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, 139 (1982) 105

Capítulo 2

Parte experimental

2.1 - Materiais e reagentes utilizados na construção dos detectores electroquímicos

2.1.1 – Detector tubular de ouro

Para a construção do detector de ouro foi utilizado um cilindro de ouro com 2,00 mm de diâmetro, (Aldrich, 265802-3G). Foi utilizada uma placa de prata com 0,25 mm de espessura (Aldrich, 34871-6) para intermediar a ligação com solda do fio coaxial ao cilindro de ouro. Foi utilizada resina condutora de prata para colar a placa de prata sobre a superfície do ouro e resina de epóxido não condutora para isolamento eléctrico do detector. O modo de preparação das resinas está descrito no ponto 2.2.

2.1.2 – Detector tubular selectivo a ião fluoreto

Para a construção do detector tubular foram utilizadas células de polimetilmetacrilato (PMMA) (Kartell, PN1961, (1,0 cm × 1,0 cm × 4,5 cm, l x p x a)), bem

como tampas para as células (Kartell, 67.758.001). Foi utilizado como sensor o cristal de fluoreto de lantânio com 10 mm de diâmetro interno e 1,5 mm de espessura (GoodFellow, Ref. LA512010). Foi utilizado fio de prata (Aldrich, 327034) com 0,25 mm de diâmetro para a construção da referência interna. Para a imobilização do sensor foi utilizada resina não condutora de epóxido. O procedimento experimental para a preparação da resina não condutora utilizada está descrito no ponto 2.2.

2.1.3 – Detector tubular selectivo a ião cloreto

Para a preparação do sensor transferiu-se para um matrâz de 250 ml, 100 ml de uma solução de Na₂S (Merck, 1.06638.0250, ≈ 30-35%) 0,05 M e 100 ml de uma solução de NaCl (Riedel-deHaën, 31434, 99,8%) 0,05 M. Com o auxílio de uma bureta adicionou-se lentamente, cerca de, 40 ml de uma solução de AgNO₃ (Merck, 1.01512.0025, 99%) 0,1 M sob agitação contínua. Terminada a adição, deixou-se a solução resultante sob agitação durante alguns minutos. O precipitado foi posteriormente filtrado por 0,22 µm e lavado abundantemente com água ultra-pura. Seguidamente, deixou-se o precipitado na estufa durante um dia a, cerca de, 100 °C. Por fim, o precipitado foi pulverizado com um almofariz de ágata e conservado dentro de um excicador. Para a construção do detector, foi utilizada uma membrana obtida a partir de, cerca de, 0,20 g do sensor prensado a 19 ton cm⁻² (ver 2.4.1). Foi utilizada uma placa de prata com 0,25 mm de espessura (Aldrich, 34871-6) para o estabelecimento da referência interna. Para a construção do detector tubular foram utilizadas células de PMMA (Kartell, PN1961; 1,0 cm x 1,0 cm x 4,5 cm, l x p x a). A ligação por soldagem do fio coaxial ao sensor foi intermediada por uma placa de prata com 0,25 mm espessura (Aldrich, 34871-6). Foi utilizada resina condutora de prata para colar a placa de prata sobre a superfície do sensor e resina de epóxido não condutora para imobilização e isolamento eléctrico do detector. O modo de preparação das resinas utilizadas no processo de construção do detector tubular selectivo a ião cloreto está descrito no ponto 2.2.

2.1.4 – Detector tubular selectivo a ião nitrato

Para a preparação do sensor de ião nitrato misturou-se 0,2 g de uma solução de um complexo de 4,7-difenil-1,10-fenantrolina com níquel em nitrofeniloctileter (Fluka, 73732, ≥99%) com 0,09 g de policloreto de vinilo (Fluka, 81392) previamente dissolvido em tetrahidrofurano (Fluka, 87368, ≥99,5%)¹.

Na construção dos detectores tubulares de membrana plástica foram utilizados ligadores da Gilson, F1410153, como suporte para albergar a resina condutora à base de

grafite. Para o acoplamento do detector ao sistema de fluxo foram utilizados conectores roscados da Gilson, 4911031 e anéis de borracha com 1,6 mm de diâmetro interno e 2,0 mm de diâmetro externo.

Foi utilizada resina condutora à base de grafite como suporte condutor da membrana plástica e da resina de epóxido não condutora para o isolamento eléctrico do detector. O modo de preparação das resinas utilizadas no processo de construção do detector tubular selectivo a ião nitrato está descrito no ponto 2.2.

2.2 – Preparação de resinas condutoras e resinas não condutoras

Foi utilizada resina epoxídica não condutora na construção dos detectores de membrana cristalina e na construção do detector de ouro, para isolamento do material sensor e ligações eléctricas. Esta resina foi igualmente utilizada na construção dos detectores selectivos de membrana plástica, como agente aglutinante na preparação de mistura condutora à base de grafite.

Para a preparação da resina epoxídica não condutora misturou-se resina de epóxido (Fluka, 10951) com o endurecedor RenShape HY5162 na proporção 100:40 (m/m).

O suporte condutor utilizado na construção dos detectores de membrana plástica foi constituído por uma mistura de resina não condutora (preparada de um modo análogo ao indicado no parágrafo anterior) e grafite (Merck, 1.04206.2500) na proporção respectiva de 1: 1,4 (m/m). Este suporte condutor era então aplicado na construção de detectores e, após o seu endurecimento, avaliado quanto à sua resistência eléctrica entre o cabo eléctrico coaxial e a face onde o sensor é depositado. Para este efeito foi utilizado um multímetro Univolt, DT 191. Para a construção dos detectores de membrana plástica foram utilizados os corpos cujo valor medido de resistência foi inferior a 100 Ω .

Para a preparação de resina condutora à base de prata utilizada para colar a placa de prata sobre a superfície do sensor, misturou-se resina Epo-Tek 410E (parte A) com endurecedor Epo-Tek 410E (parte B) de Epoxy Technology, Billerica, MA, na proporção de, respectivamente, 15:1,6 (m/m).

A preparação das resinas descritas foi realizada sobre material de vidro corrente com o cuidado de homogeneizar completamente a mistura antes da sua aplicação.

2.3 – Reagentes utilizados na preparação das soluções

Foi utilizada água desionizada com uma condutividade inferior a 0,1 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para a lavagem de todo o material de vidro e de polietileno utilizado no decorrer do trabalho

experimental.

A preparação das soluções foi realizada com água ultra-pura, obtida através de um sistema de purificação Millipore RG munido de um conjunto de resinas de leito misto QPack2 – CPMQ004D2 e, de um filtro de partículas 0,45 µm Millipak 40 Gamma gold. Este sistema de purificação permite obter uma água com uma resistividade superior a 18 MΩ cm.

A preparação das soluções mais concentradas de sais foi realizada após secagem prévia (quando aplicável) e pesagem do respectivo reagente para posterior dissolução num volume rigoroso. No caso de reagentes líquidos, a preparação das soluções mais concentradas era realizada por diluição directa a partir do reagente. As soluções mais diluídas eram obtidas por diluições rigorosas da solução mais concentrada.

Descrevem-se em seguida todos os reagentes utilizados ao longo dos trabalhos realizados e os cuidados obedecidos na preparação das soluções quando justificável.

2.3.1 – Avaliação e aplicação de um detector tubular de ouro

No decorrer do trabalho realizado para a determinação de antimónio (III) e antimónio (V) foi utilizado material de polietileno para conservação das soluções. Todo o material de polietileno foi previamente descontaminado, primeiro com NaOH 6 M, seguido de HCl 6 M e, por fim, lavado com água ultra-pura.

Para o polimento inicial do detector construído foi utilizado Al₂O₃ (Aldrich, 31,976-7).

Nos ensaios de validação do detector de ouro, foram ensaiadas soluções de hipoclorito de sódio (NaClO, Fluka, 71696, ≈ 10%) previamente tituladas por iodometria e preparadas em meio fosfato (K₂HPO₄, Fluka, 60356, > 99%), 0,1 M, pH = 11.

As soluções mais concentradas de Sb (III) (Merck, 109902, 1000ppm) e Sb (V) (Aldrich, 338877, > 99,99%) eram preparadas semanalmente, respectivamente, em meio HCl 0,1 M e em meio HCl 6 M.

Os reagentes utilizados na preparação dos meios de pré-concentração e redissolução de Sb (III) e Sb (V) foram H₂SO₄ (Merck, 1.00731.1000, 95-97%), HCl, (Riedel-deHaën, ≈ 37%), HClO₄, (Merck, 518.1000, 60%) e NaCl (Fluka, 71379, > 99,5%).

As soluções mais concentradas dos tensoactivos, cloreto de hexadeciltrimetilamónio (Aldrich, 29273-7, 25%), sulfato de lauril e sódio (Fluka, 71727, > 99,0%) e Triton X-100 (Merck, 8603) foram preparadas em meio HCl 0,1 M.

As soluções mais concentradas dos catiões Pb (II), (BDH, 14036, 1000 ppm), Cr (III) (Merck, 19779, 1000 ppm), Cu (II) (BDH Spectrosol, 141394P, 1000 ppm), Cd (II) (Merck, 1.19777.0500, 1000 ppm) e Hg (II) (BDH Spectrosol, 141454K, 1000 ppm) foram

preparadas por diluição do respectivo reagente.

2.3.2 – Avaliação e aplicação de um detector tubular selectivo a ião fluoreto

Os reagentes utilizados na preparação das soluções com vista à avaliação dos detectores foram NaF (Merck, 6449, $\geq 99\%$), KNO₃ (Fluka, 60419, $\geq 99\%$), NaOH (Fluka, 71692, $\geq 97\%$) e HCl (Merck, 1.00319.1000, 32%). A solução mais concentrada de ião fluoreto foi preparada por pesagem rigorosa do sal após prévio condicionamento do sólido a 110°C. Na preparação e armazenamento das soluções de ião fluoreto foi utilizado material de polietileno.

Na preparação da solução de referência interna do detector foram utilizados os sais, fluoreto de sódio e cloreto de sódio (Panreac, 131659.1211, $\geq 99,5\%$).

Para a preparação das diferentes soluções TISAB ensaiadas foram utilizados os seguintes reagentes, CH₃COOH (Fluka, 45731, $\geq 99,8\%$), CDTA (Merck, 8424, $\geq 99\%$), Tiron (Riedel-deHaën, 33724), Tris (Sigma, T-1503, $\geq 99,9\%$), MES (Fluka, 69889, $\geq 99,5\%$) e tartarato de potássio (Fluka, 60365, $\geq 99,0\%$). O pH final das soluções ajustadoras de força iónica, pH e de supressão dos interferentes (soluções TISAB) foi ajustado pela adição de NaOH 6 M, com o auxílio de um eléctrodo de pH.

Para o estudo dos iões interferentes foram utilizados os seguintes reagentes, Mg (II) (BDH, 14037, 1000 ppm), Al (III) (Merck, 1.19770.0500, 1000 ppm), Fe (III) (BDH, 1000 ppm; 14035), Si (VI) (Sigma, 338443) e CaCl₂ (Merck, 2382, $\geq 99,5\%$).

2.3.3 – Avaliação e aplicação de um detector tubular selectivo a ião cloreto

Na avaliação dos detectores construídos foram preparadas soluções padrão de ião cloreto com NaCl (Riedel-deHaën, 31434, $\geq 99,8\%$). A solução mais concentrada de ião cloreto foi preparada por pesagem rigorosa do sal após prévio condicionamento do sólido a 110°C. Para o ajuste da força iónica destas soluções foi utilizado KNO₃ (Fluka, 60419, $\geq 99\%$). Os mesmos reagentes foram utilizados na preparação das soluções de adição de padrão nos estudos realizados para a determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos.

Na preparação dos banhos electrolíticos foram utilizados os seguintes sais, NiCl₂.6H₂O (Aldrich, 33,935-0; $\geq 99\%$), Ni(NH₂SO₃)₂ (Aldrich, 26227-7, $\geq 98\%$), H₃BO₃, (Fluka, 15660, $\geq 99,5\%$), NiSO₄.6H₂O, (Sigma-Aldrich, 13651, $\geq 99\%$), NH₄Cl, (Fluka, 09702, $\geq 99\%$), ZnSO₄.7H₂O, (Merck, 314A702683, $\geq 99,5\%$), Na₂SO₄, (Merck, 6649, $\geq 99\%$) e Ni(C₂H₃O₂)₂.4H₂O (Aldrich, 24,406-6, $\geq 98\%$). Os banhos electrolíticos foram conservados em frascos de polietileno.

Os reagentes utilizados na preparação das soluções de adição de padrão para análise de leites foram H_2SO_4 , (Merck, 1.00731.1000, 95-97%), HNO_3 (Panreac, 133255.1612, 65%), H_3PO_4 (Fluka, 79620, 85%), CH_3COOH (Fluka, 45731, $\geq 99,8\%$) e NaOH (Fluka, 71692, $\geq 97\%$).

2.3.4 – Avaliação e aplicação de um detector tubular selectivo a ião nitrato

Na preparação das soluções para a avaliação dos detectores construídos foi utilizado NaNO_3 (Fluka, 71757, $\geq 99,0\%$) e Na_2SO_4 (Merck, 6649, $\geq 99\%$), este último como ajustador da força iónica.

Para estudo dos iões interferentes foram utilizados os seguintes reagentes, NaCl (Riedel-deHaën, 31434, $\geq 99,8\%$), NaNO_2 (Riedel-deHaën, 31443, $\geq 99\%$) e NaHCO_3 (Riedel-deHaën, 31437, $\geq 99,7\%$).

Na preparação das diferentes soluções de ajuste de pH, força iónica e de eliminação de interferentes (soluções TISAB) foram utilizados os seguintes reagentes, PbO (Fluka, 15338, $\geq 99\%$), $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Merck, 7375.0250, $\geq 99,5\%$); $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (Fluka, 86040, $\geq 99,3\%$), CH_3COOH (Riedel-deHaën, 33209, $\geq 99,8\%$) e KCH_3COO (Riedel-deHaën, 32309, $\geq 99\%$). O pH das soluções TISAB foi ajustado com o auxílio de um eléctrodo de pH.

2.4 – Instrumentação

2.4.1 – Prensagem do sensor cristalino

A prensagem do sensor de $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ foi realizada com o auxílio de uma prensa da Research & Industry Instruments Company – Inglaterra, que permite atingir pressões até, cerca de, 25 ton cm^{-2} . Para a obtenção de membranas com $1,00 \text{ cm}^2$ de diâmetro foi utilizado um conjunto de punções de carbureto de tungsténio (Palbit – Portugal).

2.4.2 – Instrumentação utilizada na construção dos detectores

Os detectores de fluoreto foram furados com uma furadora da Dremel Multipro² que permite velocidades entre 10000 e 33000 rotações por minuto (rpm). Para uma melhor precisão na execução experimental desta tarefa a furadora foi acoplada a uma coluna de suporte da Dremel nº 212 tendo sido fixada na base desta coluna de suporte uma mesa micrométrica da Proxxon KT 70³ para auxiliar na fixação dos detectores. A mesa micrométrica possui uma precisão de $1/20 \text{ mm}$. Para furar o detector de fluoreto foi utilizada uma broca diamantada em espiral com $0,8 \text{ mm}$ de diâmetro (Proxxon nº 28255).

Os orifícios realizados nos restantes detectores construídos foram efectuados com uma furadora Powerplus POW 302, que permite velocidades compreendidas entre 2620 e 520 rpm. Para este efeito foram utilizadas brocas convencionais de aço. Os furos realizados para a inserção de pequenos segmentos de tubo maleável, que permite o acoplamento dos detectores ao sistema de fluxo foram realizados, igualmente, com este equipamento.

Foi utilizado fio eléctrico coaxial Tasker C/118⁴ para o estabelecimento das ligações eléctricas entre o detector construído e o potenciómetro/ potencióstato.

2.4.3 – Equipamento Auxiliar

Para a realização de medições espectrofotométricas foram utilizados um espectrofotómetro Perkin Elmer λ50 e células de quartzo com 1 cm de passo óptico (Hellma, ref. 6030).

Para a secagem da resina epoxídica não condutora, da resina de prata condutora, bem como, para o condicionamento de substâncias primárias e para a secagem dos vegetais foi utilizada uma estufa da P-Selecta-02000209 que permite uma temperatura máxima de 250 °C.

De acordo com a precisão necessária, todos os reagentes e amostras foram pesados numa balança analítica Mettler Toledo AG285 (precisão de 2×10^{-5} g) ou numa balança Kern 440-35N (precisão de 1×10^{-2} g).

Na medição de volumes compreendidos entre 10 µl e 5000 µl foram utilizadas micropipetas automáticas Labmate da HTL. Para a medição rigorosa de volumes superiores a 5 ml foi utilizado material de vidro aferido de classe A ou equivalente.

Para a agitação das soluções foi utilizada uma placa de aquecimento e agitação da Falc - F60.

O ajuste do pH das soluções foi realizado com um eléctrodo combinado de vidro Crison 52-02 acoplado a um milivoltímetro de alta impedância de entrada da Crison Instruments, pH meter GLP 22. A calibração do eléctrodo combinado foi realizada com os padrões comerciais pH = 4,00 (Riedel-deHaën, 33543), pH = 7,00 (Riedel-deHaën, 33546) e pH = 9,00 (Merck, 9889).

Para a lavagem de material de vidro e desarejamento das amostras foi utilizado um banho de ultra-sons da VWR USC 100T⁵.

A filtração dos precipitados foi realizada sob vácuo tendo sido utilizado para o efeito uma trompa de vácuo/ bomba de vácuo da Comecta 5900620 e filtros de 0,22 µm da Millipore, GVWP 04700⁶.

Todas as medidas experimentais foram realizadas sob temperatura controlada

(20-23 °C) em ambiente climatizado.

2.4.4 – Sistemas de fluxo

Descrevem-se em seguida algumas características do equipamento/ material utilizado na montagem dos sistemas de fluxo.

2.4.4.1 – Unidades de propulsão

Os sistemas de propulsão/ aspiração utilizados foram de três tipos:

a) Bomba peristáltica, Minipuls 3 da Gilson de 4 canais⁷. Este equipamento permite uma velocidade de rotação compreendida entre 0,01 rpm até 48 rpm. O caudal aspirado/ bombeado depende da velocidade de rotação seleccionada e, igualmente, do diâmetro interno do tubo de impulsão utilizado.

b) Multisseringa BU4S, Crison Instruments. O volume mínimo dispensável por este dispositivo depende do volume da seringa adoptada, sendo definido pelo quociente entre o volume da seringa e a precisão do equipamento. Este equipamento possui uma precisão de 5000 passos que podem ser executados por um período de tempo compreendido entre 20 s e 999 s. O caudal aspirado/ bombeado é definido pelo volume da seringa adoptada e pela velocidade a que o êmbolo é movido.

c) Bureta automática B-2031, Crison Instruments. Este equipamento possui uma precisão de 2500 passos que podem ser executados por um período de tempo compreendido entre 8 s e 80 s. As características deste dispositivo quanto ao volume mínimo aspirado/ bombeado e caudal, dependem das mesmas variáveis descritas para a multisseringa (ver 2.4.4.1 b).

Atendendo a que as seringas utilizadas quer na multisseringa quer na bureta automática são padronizadas não era necessário realizar qualquer calibração de caudal, o que, aliás, constitui uma das vantagens deste tipo de equipamentos. Relativamente às bombas peristálticas, o procedimento experimental adoptado para a medição de caudais consistiu em pesar numa balança analítica a massa aspirada ou dispendida durante um intervalo de tempo medido rigorosamente. Este procedimento foi realizado sempre que necessário.

2.4.4.2 – Tubagem

A tubagem utilizada para a interligação entre os diferentes módulos constituintes de cada sistema de fluxo foi de politetrafluoroetileno (PTFE), com 0,8 mm de diâmetro

interno e 1,6mm de diâmetro externo (Omnifit⁸). Para flangear a tubagem de PTFE foi utilizado um ferro de soldar (UniVolt OL-30, 28 W) cuja extremidade original foi substituída por uma peça metálica, especificamente construída para este fim, de 3,0 mm de diâmetro e que por sua vez possui uma ponta com 0,8 mm de diâmetro e 2 mm de comprimento. Todos os reactores utilizados foram construídos com PTFE tendo sido adoptada uma configuração em figura de oito com o objectivo de reduzir a dispersão⁹.

A tubagem utilizada na bomba peristáltica foi de Tygon¹⁰.

A tubagem de PTFE ou Tygon era substituída sempre que apresentava sinais de desgaste.

2.4.4.3 – Outros equipamentos para sistemas de fluxo

Foram utilizadas válvulas solenóides da NResearch¹¹ P/N 161T031 bem como conectores específicos (NResearch P/N 102P109) para o acoplamento das válvulas ao sistema de fluxo. As válvulas possuem um volume interno de cerca de 27 µl, um tempo de actuação inferior a 30 ms e todo o material da válvula que fica em contacto com a solução é de PTFE.

As confluências utilizadas foram construídas em PMMA ou em resina epoxídica não condutora com uma configuração similar aos modelos de construção apresentados por Alegret e col.¹². Para efectuar o acoplamento das confluências ao sistema de fluxo seguiu-se a mesma estratégia utilizada para o acoplamento dos detectores construídos em que, em vez do tradicional encaixe por rosca, a estratégia de acoplamento baseou-se na inserção da tubagem de PTFE directamente no interior de tubagem maleável, p. e. Tygon, previamente acomodada na confluência. Efectivamente, a pressão que se desenvolve nos sistemas automáticos com unidades de propulsão baseadas em bombas peristálticas, multisseringas ou buretas automáticas não é superior a 5 bar o que permite utilizar esta estratégia de encaixe sem comprometer o funcionamento do sistema de fluxo.

Para o acoplamento do eléctrodo de referência ao sistema de fluxo foi utilizado um módulo especificamente concebido para este efeito¹².

Para a inserção manual de volumes fixos foi utilizada uma válvula de 4 vias da Rheodyne 5020¹³. Todo o material da válvula que fica em contacto com a solução é de PTFE. Para a inserção manual de volumes variáveis foi utilizado um injector/ comutador construído em PMMA, similar ao descrito na bibliografia por Krug e col.¹⁴.

2.4.4.4 – Instrumentação para detecção voltamperométrica

As medições amperométricas e de voltametria cíclica em sistema discreto foram realizadas com um sistema voltamétrico 663 VA Stand Metrohm¹⁵ acoplado a um potenciostato Autolab¹⁶ (PStat10 da Ecochemie B. V.). A célula electroquímica foi constituída por um eléctrodo de referência AgCl/Ag, KCl 3 M (Metrohm, 6.0728.000), um eléctrodo auxiliar de carbono vítreo (Metrohm, 6.1247.000) e um eléctrodo de ouro (Metrohm, 6.1204.140) a operar em regime dinâmico com velocidade de agitação 3 (definida no módulo 663 VA Stand). Para as medições amperométricas realizadas num sistema em fluxo foi utilizado um detector tubular de ouro construído de acordo com o procedimento descrito no capítulo 3, um eléctrodo de referência de AgCl/Ag de dupla junção da Thermo Orion 900200 (solução interna 900002, solução externa 900003) e um eléctrodo auxiliar de carbono vítreo (Metrohm, 6.1247.000).

2.4.4.5 – Instrumentação para detecção potenciométrica

Para as medições potenciométricas foi utilizado um decimilivoltímetro de alta impedância de entrada da Crison Instruments micro pH 2002, com uma precisão de 0,1 mV. Em situação de regime estacionário as leituras potenciométricas foram realizadas com eléctrodos convencionais de acordo com o tipo de eléctrodo selectivo previsto nas metodologias de referência seguidas. Para a realização das leituras potenciométricas em sistemas de fluxo contínuo foram utilizados os detectores construídos de acordo com o procedimento descrito nos capítulos 4, 5 e 6 para, respectivamente, a quantificação dos iões fluoreto, cloreto e nitrato. Foi utilizado um eléctrodo de referência de AgCl/Ag de dupla junção da Thermo Orion 900200 (solução interna 900002, solução externa 900003).

2.4.4.6 – Controlo do sistema de fluxo e aquisição de sinal

Nos ensaios realizados com detecção voltamperométrica e amperométrica foi utilizado o software GPES – General Purpose Electrochemical System 4.8. (Autolab da Ecochemie B. V.) interfaciado pelos conversores ADC 124 e DAC 164 do potenciostato PStat 10 (Autolab da Ecochemie B. V.) para controlo das condições electroquímicas e aquisição do sinal.

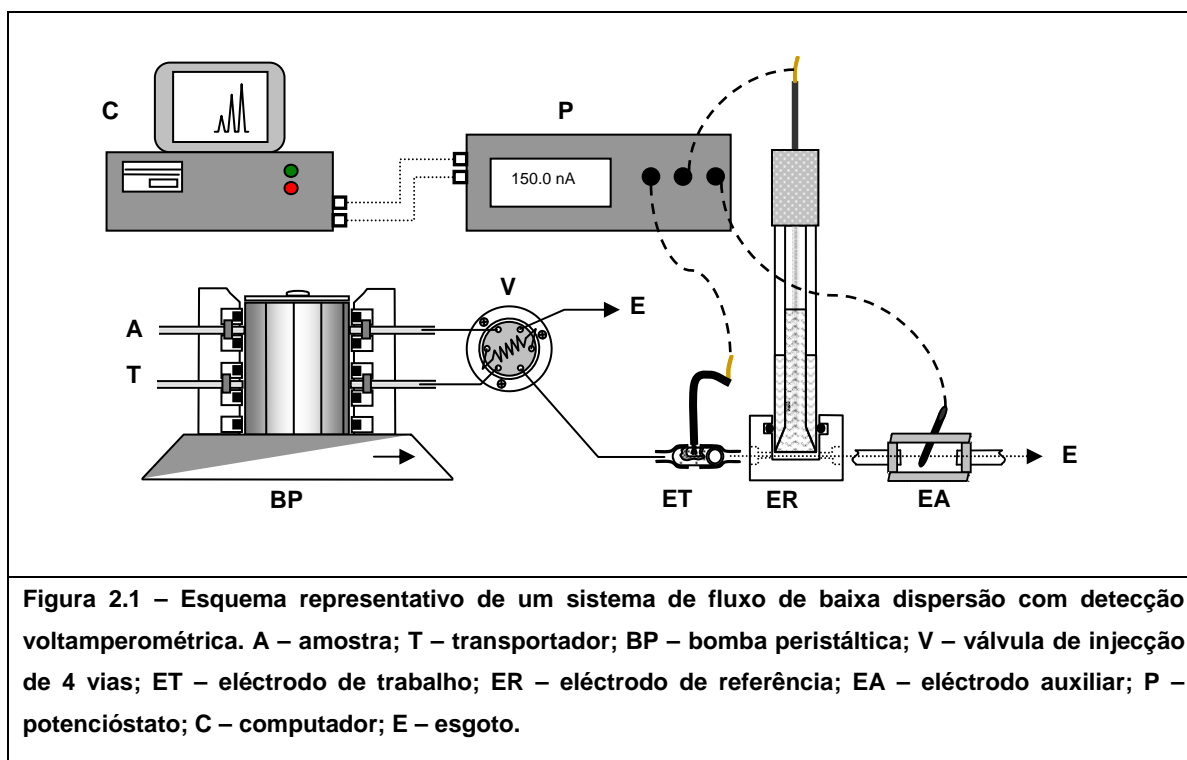
Nos ensaios realizados em sistema automático com um detector selectivo de ião fluoreto, o registo dos sinais foi realizado com um registador da Metrohm Labograph E586.

Nos ensaios realizados em sistema automático com o detector selectivo a ião cloreto, o controlo do sistema de fluxo e a aquisição do sinal foi efectuada através de um programa desenhado em QuickBasic 4.5 da Microsoft interfaciado com uma placa de aquisição Advantech PCL 711 B (conversores A/D, D/A de 12 bits).

Nos ensaios realizados com um detector selectivo a ião nitrato o controlo do sistema de fluxo foi realizado com um programa desenhado em QuickBasic 4.5 da Microsoft interfaciado com uma placa de aquisição Advantech PCL 814 PG (conversores A/D, D/A de 12 bits) e a aquisição do sinal foi realizada com um registador Kipp & Zonen BD111.

2.5 – Avaliação das unidades voltamperométricas tubulares construídas

Para a avaliação das unidades construídas quanto ao ruído eléctrico apresentado, sensibilidade e estabilidade da linha de base, montou-se um sistema FIA de baixa dispersão constituído por uma bomba peristáltica para propulsão da solução transportadora, uma válvula de injeção de 4 vias para injeção da amostra e, uma célula electroquímica constituída por 3 eléctrodos, nomeadamente, um eléctrodo auxiliar de carbono vítreo, um eléctrodo de referência de AgCl/Ag e o detector tubular de ouro como eléctrodo de trabalho. Na figura 2.1 esquematiza-se a montagem experimental descrita.



O acoplamento do eléctrodo de carbono vítreo ao sistema de fluxo foi realizado através da sua inserção dentro de um tubo de Tygon com 2,50 diâmetro interno colocado a jusante do eléctrodo de referência com o cuidado de a área exposta em solução ser superior à área do eléctrodo de trabalho.

O eléctrodo de trabalho era substituído sempre que o seu desempenho não permitia obter um sinal de base estável, que paralelamente se traduzia em baixa sensibilidade e menor repetibilidade nos sinais.

2.6 – Avaliação das unidades potenciométricas tubulares construídas

Para a avaliação do desempenho de cada detector potenciométrico, implementou-se um sistema FIA de baixa dispersão conforme se ilustra a figura 2.2. Nestas condições experimentais o sinal observado depende quase exclusivamente do desempenho do detector relativamente às soluções injectadas uma vez que os fenómenos de dispersão que ocorrem no sistema de fluxo podem ser desprezados.

A avaliação era realizada imediatamente após concluída a construção de cada detector e, igualmente, durante a sua utilização no desenvolvimento de sistemas analíticos automáticos.

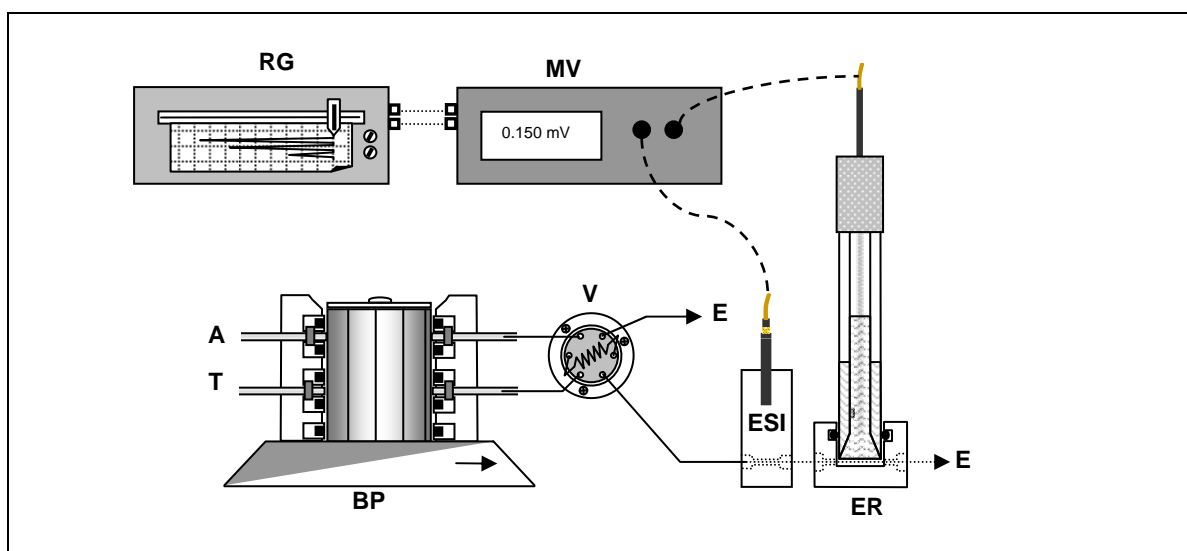


Figura 2.2 – Esquema representativo de um sistema de fluxo de baixa dispersão com detecção potenciométrica. A – amostra; T – transportador; BP – bomba peristáltica; V – válvula de injeção de 4 vias; ESI – eléctrodo selectivo de ião; ER – eléctrodo de referência; MV – milivoltímetro; RG – registador; E – esgoto.

Para avaliação das unidades construídas eram preparadas três soluções padrão no ião principal com concentrações de $1,00 \times 10^{-4}$ M, $1,00 \times 10^{-3}$ M e $1,00 \times 10^{-2}$ M e, uma

solução transportadora com uma concentração do ião principal, $5,00 \times 10^{-5}$ M. Quer as soluções padrão quer a solução transportadora possuíam a mesma força iónica, respectivamente 0,1 M, ajustada com KNO_3 quando se ensaiaram os detectores selectivos a ião fluoreto e cloreto ou, com 0,033 M em Na_2SO_4 quando se ensaiaram os detectores selectivos a ião nitrato. O procedimento experimental consistia em, uma vez estabilizado o sinal potenciométrico por passagem do transportador, injectar consecutivamente cada solução padrão e medir o sinal registado.

A partir dos resultados obtidos, particularmente, amplitude de sinal e rapidez de resposta era possível avaliar cada unidade construída quanto à sensibilidade e quanto ao ritmo de amostragem. Os detectores construídos eram substituídos quando se observava uma resposta lenta comparativamente ao respectivo desempenho original do detector. Efectivamente, quando o detector construído apresentava uma baixa velocidade de resposta, constatava-se igualmente baixa sensibilidade e baixa repetibilidade.

2.7 – Desenvolvimento e avaliação das metodologias automáticas

Para o desenvolvimento do sistema analítico tomava-se como ponto de partida um sistema de fluxo que fosse tão simples quanto possível com vista à realização do objectivo fixado. Efectivamente, nesta situação limite é mais fácil obter um sistema automático repetível, reprodutível, com menor intervenção do operador, com menor risco de falha e, neste particular, de fácil identificação do problema. Deste modo, uma vez estabelecida a configuração do sistema de fluxo, os estudos preliminares eram realizados com soluções modelo. Eram realizadas análises consecutivas em condições experimentais de estado quase estacionário para, assim, ser possível avaliar a eficiência do sistema quanto à repetibilidade do sinal e eficiência no retorno à linha de base. Seguidamente, com o objectivo de otimizar o ritmo de amostragem ou a extensão da reacção quando aplicável, o estudo das condições de fluxo era realizado pelo método univariável. Por fim, estudava-se a aplicabilidade das condições experimentais optimizadas na análise de amostras. A validação da metodologia era realizada por comparação estatística¹⁷ entre os resultados obtidos para as amostras através da metodologia proposta e por metodologias de referência, metodologias de comparação ou, quando aplicável, com valores de amostras certificadas.

Capítulo 3

Construção de um detector tubular de ouro. Aplicação na determinação e especiação de antimónio por voltametria de redissolução anódica num sistema de fluxo contínuo

3.1 – Construção e validação de um detector tubular de ouro

3.1.1 – Considerações gerais sobre eléctrodos de ouro

O uso de eléctrodos de ouro como detectores electroquímicos oferece por principais vantagens a resistência à oxidação, o baixo risco de passivação e, ainda, aplicabilidade para uma larga janela de potencial dentro de um intervalo amplo de pH^{1,2}.

No que respeita à aplicabilidade de eléctrodos de ouro em metodologias analíticas destaca-se a sua aplicação na análise de formulações farmacêuticas³, na análise de açúcares⁴, bem como a sua ampla utilização na determinação de cationes metálicos, como por exemplo, Se (IV)⁵, As (III)⁶ ou Cr (III)⁷, dada a possibilidade de realizar pré-

concentração.

Os eléctrodos de ouro podem ser eléctrodos de filme de ouro, quando preparados por deposição prévia de um filme de ouro sobre um suporte condutor inerte, por exemplo carbono vítreo ou, alternativamente, constituídos pelo próprio material sólido. Os eléctrodos baseados na deposição de um filme de ouro sobre um suporte inerte apresentam por principal vantagem a possibilidade da renovação do filme entre diferentes determinações com o objectivo de aumentar a precisão da metodologia. As desvantagens desta estratégia são, contudo, um maior custo por determinação, um maior consumo de reagentes (particularmente de ouro) e um menor ritmo de análise. A utilização de eléctrodos sólidos de ouro, por seu lado, apresenta o inverso das vantagens e desvantagens referidas para os eléctrodos de filme de ouro.

É, pois, expectável que o acoplamento de eléctrodos de ouro a sistemas de fluxo permita suprimir as desvantagens referidas quer para os eléctrodos de filme de ouro quer para os eléctrodos sólidos de ouro como, igualmente, rentabilizar as potencialidades deste tipo de detectores à semelhança do que se verifica com a generalidade de outros detectores electroquímicos quando acoplados em sistemas de fluxo (capítulo 1). As vantagens da utilização de sistemas de fluxo comparativamente a sistemas estacionários na realização de metodologias baseadas em redissolução anódica, foram já discutidas por Wang e Dewald⁸. Estes autores referem, por exemplo, a minimização de sobreposição de sinais ou a minimização da interferência do oxigénio em sistemas automáticos. Outras vantagens evidentes do acoplamento são por exemplo, para eléctrodos de filme de ouro, a possibilidade de poder realizar a deposição sobre suportes inertes de um modo automático ou, em eléctrodos sólidos, a possibilidade de efectuar a limpeza e o condicionamento da superfície do eléctrodo antes de uma determinação.

Neste trabalho, propõe-se um processo de construção de um detector de ouro para ser acoplado em sistemas de fluxo. Pretende-se, assim, explorar as potencialidades deste acoplamento minimizando os problemas comuns já referidos associados a este tipo de eléctrodos sólidos. Adoptou-se para a construção do detector a configuração tubular por ser amplamente explorada na construção de detectores focalizados para serem implementados em sistemas de fluxo. Estão referidas como vantagens desta configuração a possibilidade de poder acoplar o detector em qualquer ponto do sistema de fluxo o que contrasta com configurações convencionais que obrigam à sua inclusão no fim de linha. Adicionalmente, a configuração tubular não promove uma modificação significativa do perfil hidrodinâmico da solução, o que permite o acoplamento adicional de outros detectores quando se pretende realizar determinações sequenciais.

3.1.2 – Construção de um detector tubular de ouro

Para a construção de um detector tubular de ouro, cortou-se um segmento de um cilindro de ouro com, aproximadamente, 5 mm de comprimento e, com o auxílio de uma furadora, perfurou-se a peça longitudinalmente a 520 rpm com um diâmetro interno de, cerca de, 0,8 mm. Em seguida, lavou-se toda a peça com água desionizada e deixou-se na estufa a 70 °C até ficar completamente seca. Preparou-se resina condutora de prata e aplicou-se sobre uma pequena zona da superfície exterior do ouro. Colocou-se uma pequena placa de prata sobre a resina condutora e pressionou-se contra o ouro. Deixou-se a peça a 70 °C na estufa, durante 12 h, para endurecimento da resina e boa aderência da prata ao ouro (figura 3.1 a).

No passo seguinte, soldou-se o condutor interno de um cabo coaxial sobre a superfície da prata, tendo em atenção de que a solda não contacta directamente com a superfície do ouro. Este procedimento evita a formação de amálgama entre os constituintes da solda e o ouro⁹. Posteriormente, preparou-se resina não condutora e aplicou-se em toda a superfície exterior do eléctrodo e, igualmente, sobre a zona onde se soldou o cabo coaxial. Deixou-se a resina a secar durante 12 h a 40 °C (figura 3.1 b). Este isolamento com resina não condutora tem por objectivo delimitar a zona electroactiva do detector, evitando a perda de reprodutibilidade de resposta do detector motivada por fenómenos de capilaridade entre a solução transportadora e a superfície do eléctrodo. Adicionalmente, a aplicação de resina não condutora junto do cabo coaxial robustece fisicamente o detector.

Para o acoplamento do detector ao sistema de fluxo colocou-se, em ambas as extremidades do detector, tubo maleável, por exemplo, Tygon com diâmetro interno de 1,30 mm e diâmetro externo de 3,0 mm. O tubo de Tygon permitiu um fácil encaixe do tubo transportador de solução (figura 3.1 c) utilizado na montagem do sistema de fluxo.

Uma vez construídos, os detectores de ouro eram, por fim, lavados com água ultra-pura e guardados secos sem mais cuidados adicionais.

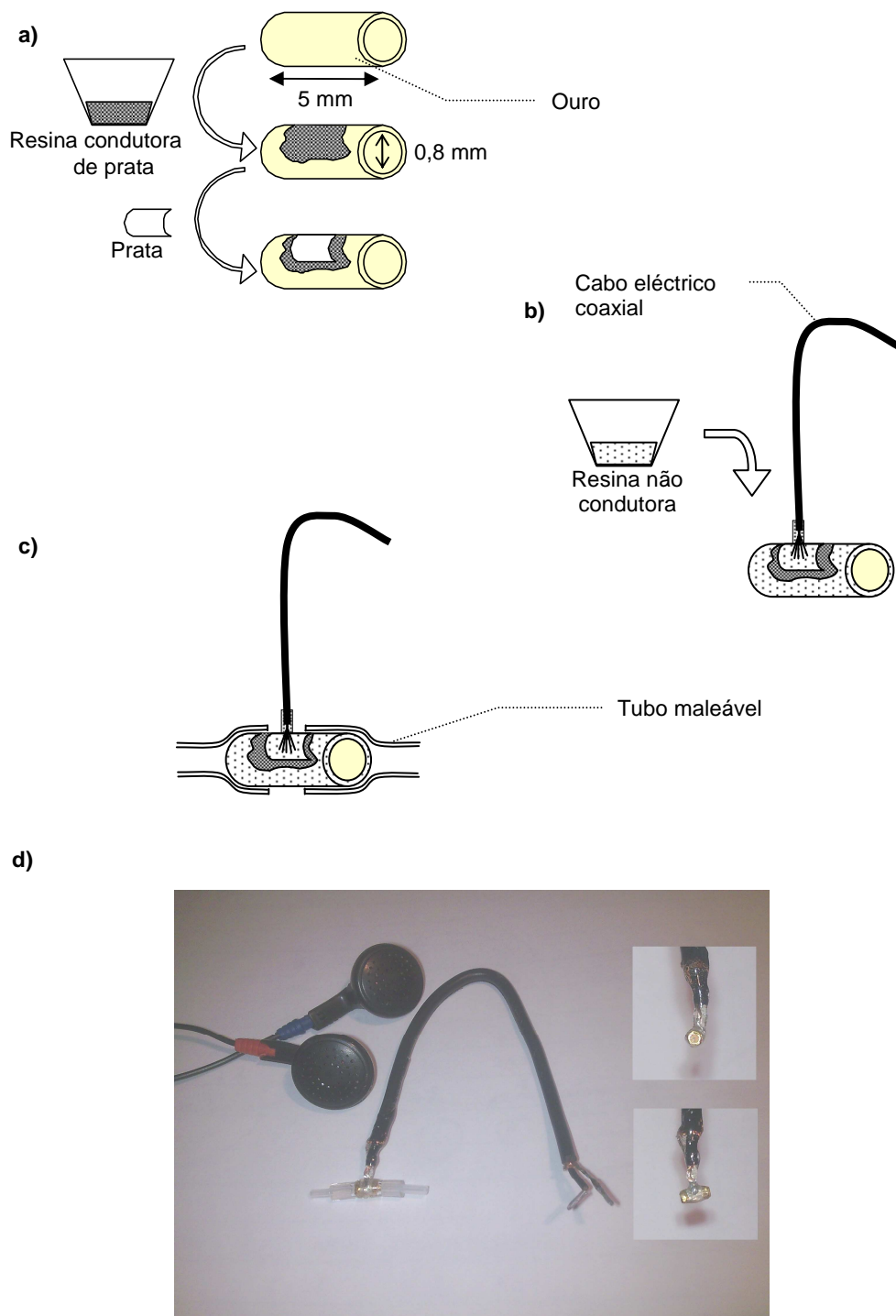


Figura 3.1 – Esquema representativo das etapas de construção de um detector tubular de ouro (ver detalhes no texto); a) colocação da resina condutora de prata e da placa de prata; b) ligação do cabo coaxial e isolamento do eléctrodo com resina não condutora; c) colocação de tubo flexível para acoplamento do detector ao sistema de fluxo; d) fotografia de um eléctrodo tubular de ouro.

3.1.3 – Pré-condicionamento do detector

A utilização de um detector electroquímico sólido, apresenta como prioridade inicial definir quais as condições experimentais que garantem a estabilidade da superfície do eléctrodo. Sabe-se que a não homogeneidade da superfície de um eléctrodo de ouro pode conduzir ao alargamento dos sinais ou ao aparecimento de sinais múltiplos para uma única espécie². Esta não homogeneidade pode resultar da formação à superfície do eléctrodo de ligações como AuOH, quando o eléctrodo funciona como ânodo, ou ainda, da formação de AuO, quando o eléctrodo funciona como cátodo, sendo que, a formação destas ligações é também dependente do pH do meio¹⁰. Por este motivo, têm sido propostos diversos procedimentos experimentais a realizar previamente à utilização do eléctrodo com vista à estabilização e um bom funcionamento deste detector, dos quais se descrevem alguns exemplos na tabela 3.1.

| Tabela 3.1 – Condições experimentais propostas por alguns autores para condicionamento prévio do eléctrodo de ouro. | | | |
|--|--|--|--|
| | | Condições de polimento | Condições de meio e condições electroquímicas |
| Referência bibliográfica | S. S. Ermakov, Determinação de Hg (II) ² | Polimento com linha comum. | 1,700 V (180 s); 0,700 V (60 s) HClO ₄ , 0,1 M. |
| | | Polimento com alumina. | 1,700 V (180 s); 0,700V (60 s); tiourea 80 g l ⁻¹ ; H ₂ SO ₄ , 14 g l ⁻¹ ; NH ₄ SCN 2,5 g l ⁻¹ . |
| | P. Norouzi, Determinação de Cd (II), Pb (II), Cu (II) ¹⁰ | Polimento com papel abrasivo e alumina 0,30 µm. | 1,600 V (0,100 s); (-0,400) V (0,100 s); H ₃ PO ₄ , 0,05 M. |
| | L. Sipos, Determinação de Hg (II) ¹¹ | - | 1,700 V (240 s); 0,700 V (60 s); HClO ₄ , 0,1 M, HCl, 2,5x10 ⁻³ M. |
| | I. Petersson, Estudos de electrodeposição de Pb-Sn ¹² | Polimento com papel abrasivo; polimento com pó diamante 3 µm; Limpeza em ultra-sons. | Varrimentos entre potenciais com evolução de H ₂ e O ₂ , em HBF ₄ 1 M. |
| | M. Kopanica, Determinação de As (III) ¹³ | Polimento com alumina. | Voltametria cíclica 0,20-1,90 V (500 mV s ⁻¹) em H ₂ SO ₄ 1,0 M. |

Ressalta dos exemplos referidos na tabela 3.1 que o processo de condicionamento de eléctrodos de ouro sólidos não é simples, quer relativamente a condições de meio, quer quanto ao número de passos experimentais e tempo, necessários para realizar esta tarefa.

Após concluído o processo de construção do eléctrodo, o pré-condicionamento foi

realizado de acordo com o procedimento sugerido por M. Kopanica e col.¹³. Assim, inicialmente, procedeu-se a um polimento físico do eléctrodo com um fio de algodão embebido numa solução com alumina. Em seguida, lavou-se o eléctrodo, primeiro com água e depois com H₂SO₄ 0,1 M durante alguns minutos para remover toda a alumina. Por fim, realizou-se a activação electroquímica da superfície do eléctrodo por voltametria cíclica num electrólito de suporte H₂SO₄ 1,0 M. Foram realizados varrimentos compreendidos entre 200 mV e 1900 mV a uma velocidade de varrimento de 500 mV s⁻¹ até se observar uma estabilização do sinal electroquímico.

3.1.4 – Avaliação das características de funcionamento do detector tubular de ouro

Para a validação do processo de construção adoptado avaliaram-se as características de funcionamento destes detectores em soluções modelo de hipoclorito por amperometria num sistema de fluxo contínuo. Este ensaio baseou-se num trabalho publicado por Jin e col.¹⁴ onde se descreve a aplicação analítica referida utilizando um eléctrodo de ouro sólido como eléctrodo de trabalho.

Atendendo a que estes ensaios pretenderam apenas tipificar as características de resposta do detector de ouro como detector electroquímico, não foi objectivo destes ensaios estudar detalhadamente as condições de fluxo e de potencial para a determinação de hipoclorito.

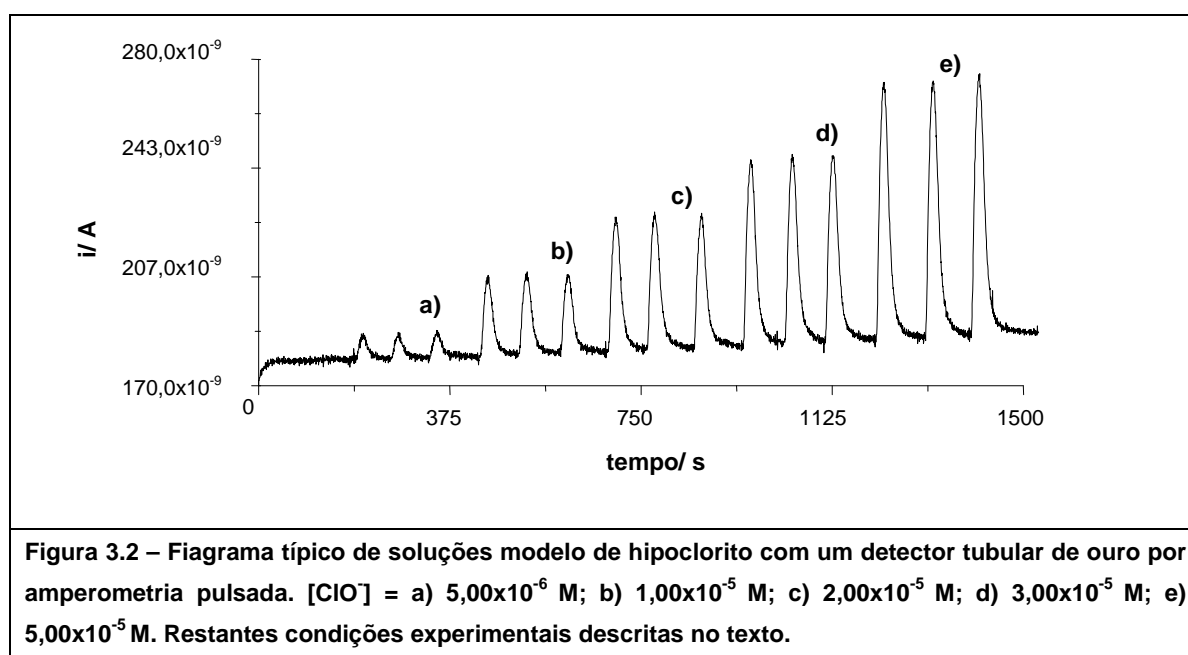
Para a determinação amperométrica de hipoclorito, o detector de ouro construído foi acoplado a um sistema de fluxo de baixa dispersão conforme se descreveu no capítulo 2 (figura 2.1). Nestas condições experimentais a dispersão da amostra injectada no sistema de fluxo é negligenciável pelo que o sinal obtido resulta das características de resposta intrínsecas do detector.

Preparou-se como solução de transporte e como meio para as soluções de hipoclorito, tampão fosfato, 0,1 M, pH = 11, para assim evitar ruído eléctrico devido a diferenças de força iónica entre a solução de transporte e a amostra. Foram preparadas soluções modelo de hipoclorito com concentrações compreendidas entre 5,00x10⁻⁶ M e 5,00x10⁻⁵ M.

Foi seleccionado um caudal de 0,80 ml min⁻¹ e um volume de amostra injectada de 250 µl. A técnica electroquímica utilizada foi amperometria pulsada, cujo princípio de operação é baseado em aplicar duas diferenças de potencial distintas durante um intervalo de tempo definido de um modo consecutivo, sobre o eléctrodo de trabalho. Assim foram aplicados os valores de diferença de potencial de 600 mV e 200 mV (vs. eléctrodo de referência), durante 0,05 s cada. Pretendeu-se com a aplicação do potencial mais anódico evitar a acumulação de espécies interferentes sobre a superfície do

eléctrodo, ao passo que, durante a aplicação de um potencial de 200 mV foi registada a intensidade de corrente resultante do processo de redução do hipoclorito. Entre ensaios era imposta uma diferença de potencial de 200 mV sobre o detector para condicionamento contínuo. A análise das soluções modelo de hipoclorito foi efectuada após prévia estabilização do sinal obtido com o sistema de fluxo em funcionamento (variação da intensidade de corrente inferior a 5 nA min^{-1}).

Na figura 3.2 pode observar-se um fiagrama típico obtido com um detector tubular de ouro para soluções modelo de hipoclorito.



Foi possível estabelecer uma correlação linear para uma gama de concentrações de hipoclorito compreendida entre 5×10^{-6} M e 5×10^{-5} M. O coeficiente variacional foi de 3% ($n = 5$; $[\text{ClO}^-] = 2,00 \times 10^{-5}$ M) e o limite de detecção obtido foi de, cerca de, $7,6 \times 10^{-7}$ M. O ritmo de análise obtido a partir de injeções sucessivas de uma solução com uma concentração de hipoclorito igual a $5,00 \times 10^{-5}$ M foi de 90 h^{-1} .

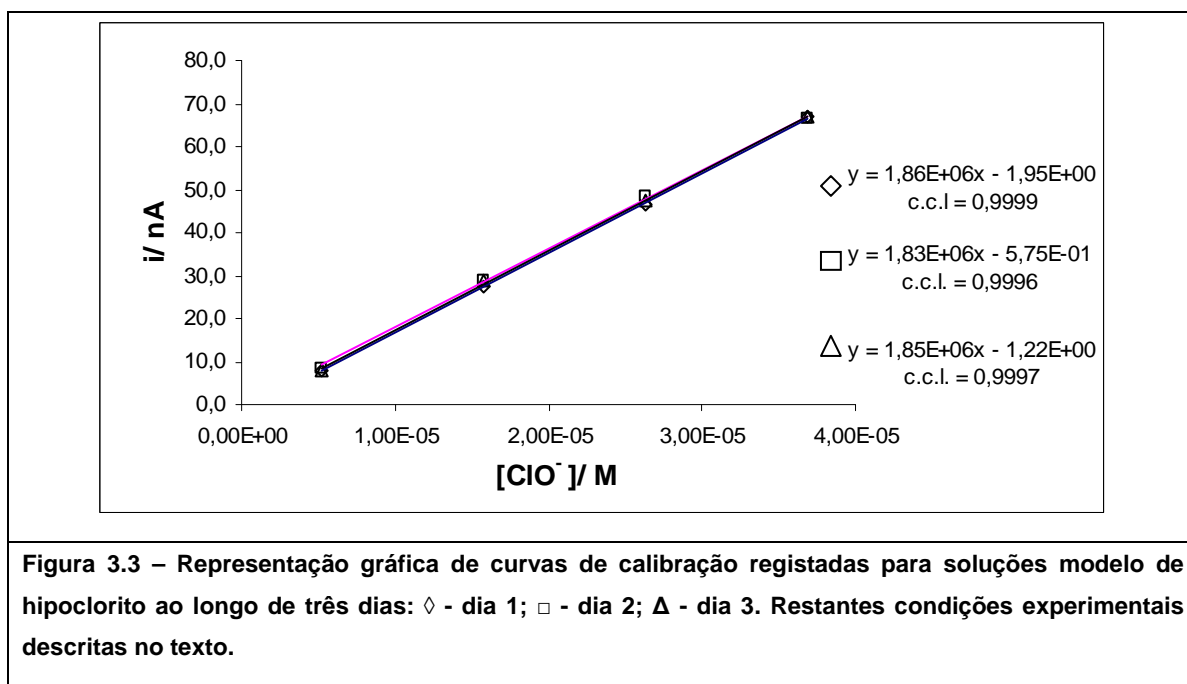
O detector construído foi igualmente avaliado quanto à sua reprodutibilidade. Assim, prepararam-se quatro padrões de hipoclorito com concentrações diferentes e analisaram-se essas soluções em duplicado, diariamente, ao longo de três dias. Os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente, pelo teste de significância “Teste F”¹⁵. De acordo com o teste realizado as diferenças encontradas não foram estatisticamente significativas o que ilustra a estabilidade de resposta do detector nas condições ensaiadas. Na tabela 3.2 estão descritos os valores de intensidade de corrente obtidos.

Na figura 3.3 pode observar-se a representação gráfica das curvas de calibração

obtidas para os três dias de ensaio.

Tabela 3.2 – Valores de intensidade de corrente obtidos com um detector tubular de ouro para soluções modelo de hipoclorito ao longo de três dias.

| | | i/ nA | | | | | | Teste F | |
|-----------------------|-----------------------|-------|------|-------|------|-------|------|----------------------|-----------------|
| | | dia 1 | | dia 2 | | dia 3 | | ANOVA (um factor) | F crítico (95%) |
| [ClO ⁻]/M | 5,27x10 ⁻⁶ | 8,6 | 8,0 | 7,1 | 8,9 | 7,0 | 7,5 | 0,93 | 9,55 |
| | 1,58x10 ⁻⁵ | 28,6 | 26,6 | 25,7 | 29,4 | 27,9 | 28,3 | 0,46 | |
| | 2,64x10 ⁻⁵ | 47,0 | 46,5 | 44,6 | 50,7 | 46,2 | 48,4 | 0,68 | |
| | 3,69x10 ⁻⁵ | 69,6 | 64,1 | 63 | 70,0 | 64,8 | 67,3 | 0,99 | |



Os resultados obtidos nos estudos realizados com soluções modelo de hipoclorito atestaram a viabilidade do acoplamento do eléctrodo construído em sistemas de fluxo relativamente a ruído eléctrico, tempo de resposta e reprodutibilidade.

3.2 – Desenvolvimento de um sistema automático para a determinação voltamperométrica de Sb (III) e Sb (V) em águas

3.2.1 – Introdução

O trabalho que em seguida se descreve teve por objectivo desenvolver uma metodologia analítica baseada num sistema de fluxo contínuo para a determinação de

antimónio (III) e antimónio (V) em águas utilizando o detector de ouro construído. O antimónio ocorre naturalmente sob vários estados de oxidação (-III, 0, III e V) embora seja normalmente encontrado sob as formas de Sb (III) ou Sb (V). É considerado um elemento não essencial à vida humana¹⁶ e a sua especiação adquire grande importância devido ao diferente grau de toxicidade que as espécies de antimónio com diferentes estados de oxidação apresentam, com especial relevo para a espécie Sb (III), que é considerada a mais tóxica¹⁷. Actualmente, estão estabelecidas por diversas agências, valores de concentrações máximos permitidos para o antimónio, nomeadamente para águas de consumo humano. A USEPA sugere um valor de $6 \mu\text{g l}^{-1}$ ¹⁸ e a UE de $5 \mu\text{g l}^{-1}$ ¹⁹. Concentrações normais de antimónio em água de nascente podem variar desde poucos ng l^{-1} até poucos $\mu\text{g g}^{-1}$ dependendo da situação geográfica da nascente e/ou da proximidade de fontes de poluição. Nos oceanos estimam-se concentrações de aproximadamente 200ng l^{-1} e em solos de poucos ng g^{-1} ²⁰.

A determinação de antimónio requer por estes motivos, metodologias selectivas e de baixo limite de detecção. Encontrou-se na literatura pesquisada, alguns métodos para a determinação de antimónio, nomeadamente, por ICP-MS²¹, ICP-AES²², UV-Vis. após derivatização²³ ou ainda, por voltametria de redissolução anódica com eléctrodos de mercúrio^{24, 25}. Destacam-se, também, dentro das metodologias electroquímicas, a determinação de antimónio com um eléctrodo de filme de ouro²⁶. Está igualmente descrito por Krachler e col.²⁷ uma metodologia em fluxo para a especiação e determinação de antimónio, baseada em geração de hidretos e detecção por absorção atómica.

3.2.2 – Sistema de fluxo

Foi implementado um sistema de fluxo com o objectivo de realizar a determinação de antimónio por voltamperometria de redissolução anódica. Para este efeito foi utilizada uma bomba peristáltica como dispositivo de aspiração das soluções, um injector/comutador para comutar entre a solução a aspirar, (amostra ou solução de redissolução) e, um sistema de detecção constituído por um potenciostato, um eléctrodo de referência, um eléctrodo auxiliar e um detector tubular de ouro como eléctrodo de trabalho. A montagem do sistema de fluxo referido está representada na figura 3.4.

O funcionamento do sistema de fluxo proposto baseou-se nos dois seguintes passos: (1) com o injector/comutador na posição “A” a amostra é aspirada no sentido do detector durante um período de tempo definido (tempo de pré-concentração) durante o qual ocorre a pré-concentração da espécie em estudo. No passo seguinte, (2) o injector/comutador é movido para a posição “B” e, durante um intervalo de tempo definido

(tempo de equilíbrio), é aspirado o meio de redissolução, meio sobre o qual decorrerá a oxidação da espécie pré-concentrada.

A opção da utilização de um injetor/comutador, comparativamente à utilização das tradicionais válvulas de injeção de 4 vias, apresenta por principal vantagem uma maior versatilidade quando se pretende variar a quantidade de amostra a pré-concentrar, sendo que essa quantidade é fixada com base no factor tempo e não através da inserção de diferentes alças de injeção que se tornam pouco práticas quando existe a necessidade de injeção de elevados volumes de amostra. Adicionalmente, permite um menor consumo quer de amostra quer de solução de transporte, pois em nenhuma ocasião estas soluções são gastas simultaneamente.

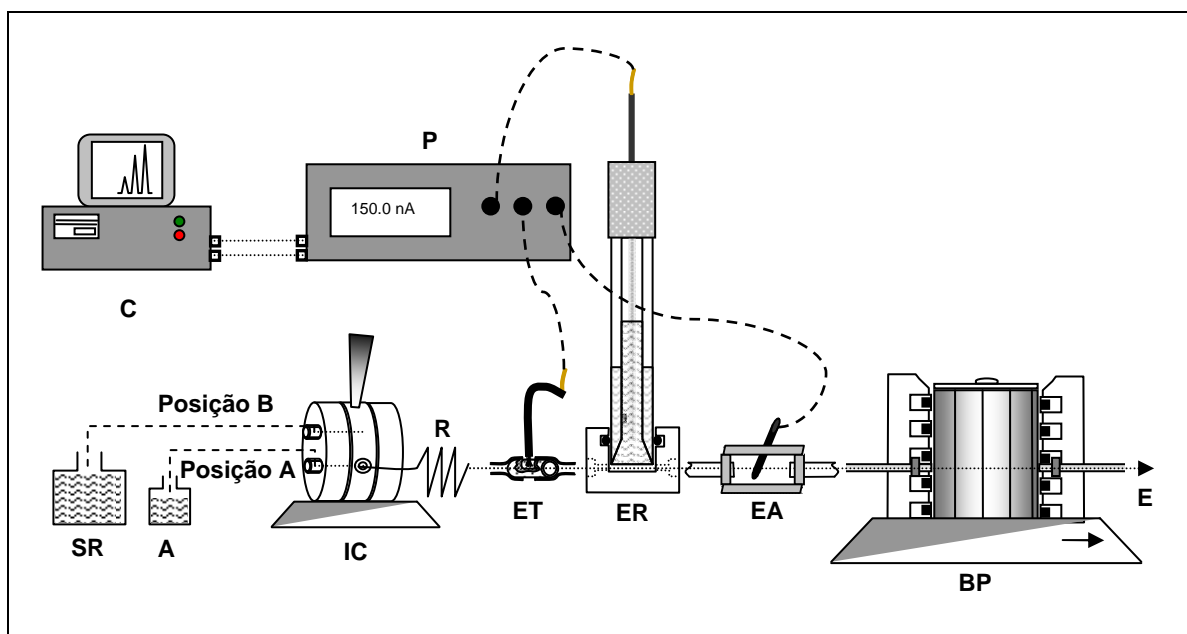
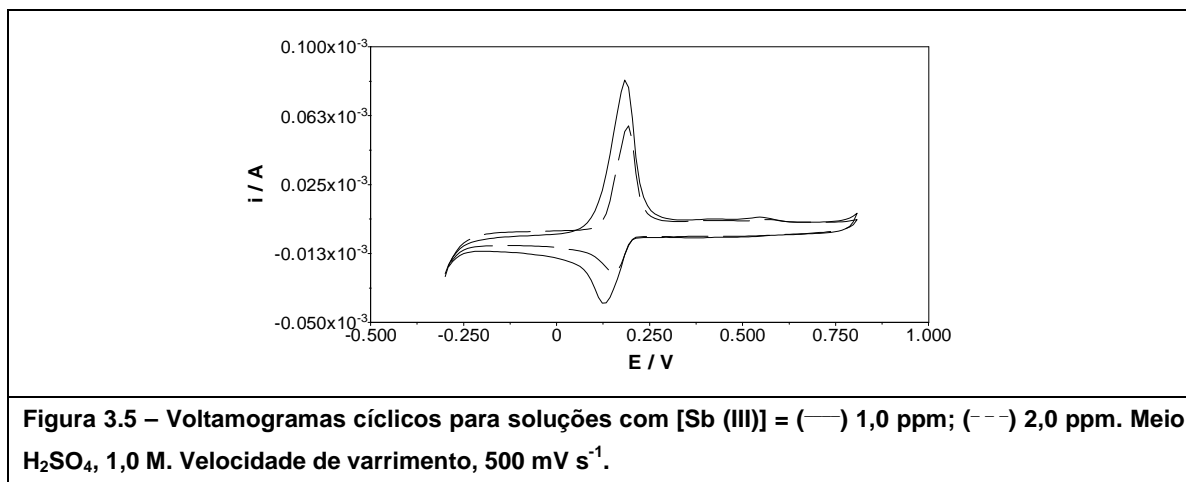


Figura 3.4 – Esquema representativo do sistema de fluxo montado para determinação de Sb (III) por voltametria de redissolução anódica usando um detector tubular de ouro. SR – solução de redissolução; A – amostra; IC – injetor/ comutador (posição A); R – reactor (4 cm); BP – bomba peristáltica; P – potenciostato; ET – electrodo de trabalho; ER – electrodo de referência; EA – electrodo auxiliar; C – computador; E – esgoto.

3.2.3 – Determinação voltamperométrica de Sb (III)

Previamente aos ensaios realizados em sistema de fluxo estudou-se o comportamento de soluções modelo do catião Sb (III) por voltametria cíclica num sistema discreto com o propósito de identificar um sinal electroquímico para esta espécie. Assim, foram realizados varrimentos de potencial a 500 mV s^{-1} em soluções modelo com 1,0 ppm e 2,0 ppm de Sb (III) em H_2SO_4 1,0 M como electrólito de suporte. A figura 3.5 ilustra o resultado obtido.



Nestas condições, foi possível observar a presença de um sinal anódico e de um sinal catódico proporcionais à concentração desta espécie para, respectivamente, cada sentido de varrimento realizado. Verificou-se, igualmente, que a intensidade de corrente registada do sinal anódico foi apreciavelmente superior à intensidade de corrente do sinal catódico o que sugere, para a espécie em estudo, a ocorrência de pré-concentração durante a aplicação de potenciais inferiores a, cerca de, 200 mV. Os resultados obtidos sugerem que para potenciais inferiores a, cerca de, 200 mV deverá ocorrer redução e deposição de antimónio sob a forma de Sb (0), ao passo que para potenciais superiores ao valor referido deverá ocorrer a respectiva redissolução.

Uma vez identificado um sinal voltamétrico para o antimónio optou-se por prosseguir os estudos num sistema de fluxo contínuo utilizando o detector tubular de ouro previamente construído.

Os estudos iniciais realizados com soluções modelo de Sb (III) num sistema de fluxo tiveram por objectivo definir o valor de alguns parâmetros electroquímicos que permitissem obter, nesta fase da optimização do método, uma resposta voltamperométrica repetível utilizando a técnica electroquímica de voltametria diferencial por impulsos. Para este efeito foram seleccionadas previamente as seguintes condições experimentais.

Foram preparadas soluções modelo de Sb (III) em diferentes meios, respectivamente, HCl, H₂SO₄ e HClO₄, 0,1 M. Como meios de redissolução foram ensaiados igualmente os mesmos meios referidos. Foi seleccionado um caudal de 0,20 ml min⁻¹, um tempo de pré-concentração de 600 s e, ainda, um tempo de equilíbrio de 100 s.

Relativamente aos parâmetros electroquímicos definiu-se como potencial de passo o valor de 5 mV e como amplitude de impulso 50 mV no modo de voltametria

diferencial por impulsos. A duração do tempo de impulso foi de 0,30 s e a medição da intensidade de corrente foi efectuada no intervalo de tempo compreendido entre 0,10 s e 0,30 s. O potencial de deposição seleccionado foi de 0,000 V.

Foi observado através da injeção consecutiva de padrões de Sb (III), um abaixamento progressivo do valor da intensidade de corrente do sinal voltamperométrico à medida que se repetiam as injeções, independentemente do meio utilizado na preparação da solução de Sb (III) ou do meio de redissolução. Em face deste comportamento avaliou-se a possibilidade de condicionar o detector através de um passo de pré-condicionamento electroquímico para assim estabilizar o sinal. Deste modo, a partir de ensaios efectuados a diferentes valores de potencial de pré-condicionamento durante diferentes intervalos de tempo verificou-se que o abaixamento observado era progressivamente menos pronunciado à medida que o eléctrodo era previamente condicionado a potenciais mais anódicos. Optou-se por isso, por definir a aplicação de um potencial de condicionamento de 1,800 V durante 60 s com o objectivo de preparar o detector de ouro para a determinação de antimónio e assim, evitar ou minimizar o comportamento atrás descrito. Optou-se por não estudar valores de potencial mais anódicos devido às elevadas intensidades de corrente registadas que estão relacionadas com a oxidação do próprio eléctrodo de ouro. Adicionalmente, entre ensaios, o detector foi condicionado continuamente a 1,700 V.

Os estudos das condições de meio para optimização do sinal de redissolução de antimónio foram realizados do seguinte modo: ensaiaram-se diferentes meios, quer no passo de redissolução quer no passo de pré-concentração e, para cada meio escolhido, avaliou-se ainda o efeito da adição de ião cloreto. O estudo particular com o ião cloreto, justifica-se devido aos equilíbrios de complexação que ocorrem entre este ião e o catião em estudo que por sua vez podem condicionar o sinal electroquímico obtido. Adicionalmente, o estudo da influência de ião cloreto é devido à sua presença habitual na generalidade das amostras o que permite assim, também, optimizar a metodologia em estudo face a este ião.

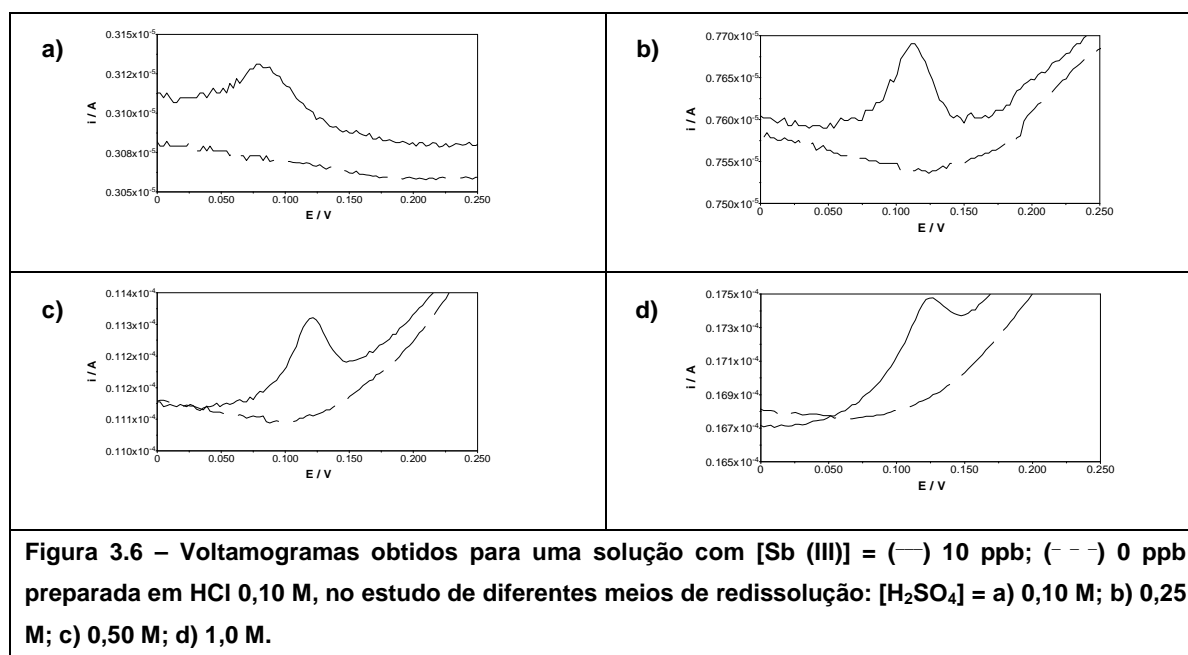
Foram ensaiados três ácidos distintos com concentrações diferentes, quer para a etapa de pré-concentração quer para a etapa de redissolução.

Para os estudos do meio de redissolução preparou-se uma solução de Sb (III) com uma concentração de 10 ppb em meio HCl 0,10 M. Os meios de redissolução estudados foram, ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido perclórico, para quatro concentrações diferentes destes ácidos: 0,10 M, 0,25 M, 0,50 M e 1,0 M. Na tabela 3.3 encontram-se os valores médios das intensidades de corrente medidas nos ensaios realizados em duplicado.

| Tabela 3.3 – Valores de intensidade de corrente obtidos para uma solução com [Sb (III)] = 10 ppb no estudo do tipo de ácido e sua concentração como meio de redissolução. | | | | |
|---|------|----------|--------------------------------|-------------------|
| | | i / nA * | | |
| | | HCl | H ₂ SO ₄ | HClO ₄ |
| [HX]/M | 0,10 | 19 | 31 | 22 |
| | 0,25 | 115 | 91 | 66 |
| | 0,50 | 300 | 152 | 133 |
| | 1,00 | 602 | 309 | 245 |

* valores médios para dois ensaios

Verificou-se que à medida que se aumentou a concentração dos ácidos ensaiados, o sinal correspondente à presença de antimónio ficou menos definido relativamente à linha de base. Foi observada, igualmente, uma maior intensidade de corrente da linha de base que deverá estar associada à oxidação do próprio eléctrodo. Deste modo, considerou-se que as condições experimentais estudadas apresentaram uma situação de compromisso entre a altura e forma do sinal do antimónio e, ainda, o tempo de vida expectável do detector. Escolheu-se, por isso, para estudos posteriores, o meio de redissolução H₂SO₄ 0,25 M. Os sinais obtidos com diferentes concentrações de H₂SO₄ podem ser observados na figura 3.6.



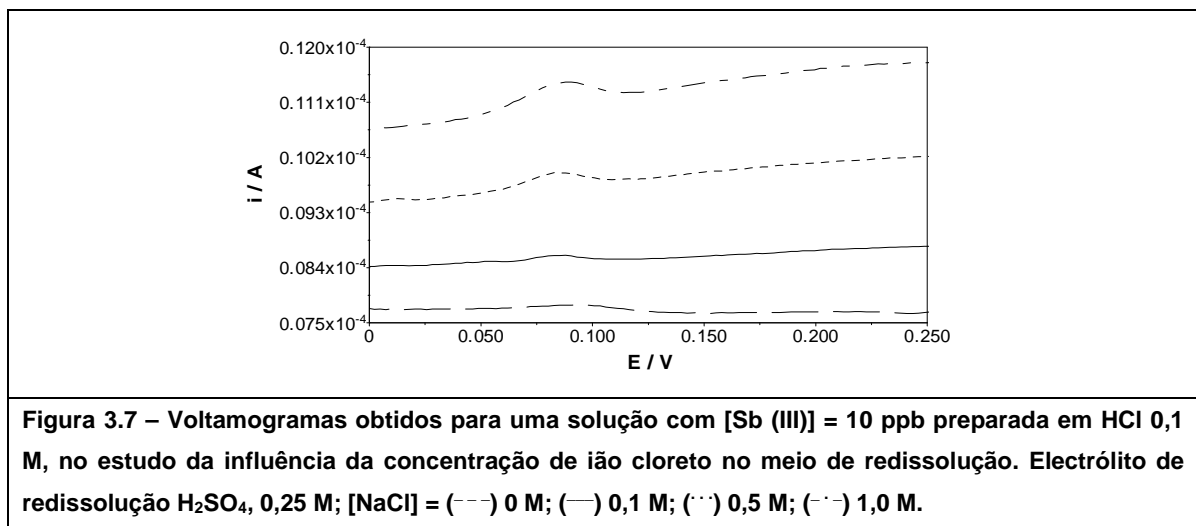
Para avaliar o efeito da presença de ião cloreto durante o passo de redissolução, foram estudadas concentrações de ião cloreto de, respectivamente, 0,1 M, 0,5 M e 1,0 M em meio H₂SO₄ 0,25 M. Foram analisadas soluções com uma concentração em Sb (III)

10 ppb em meio HCl 0,1 M. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 3.4.

| Tabela 3.4 – Valores de intensidade de corrente obtidos para uma solução com [Sb (III)] = 10 ppb no estudo da adição de íão cloreto no meio de redissolução constituído por H ₂ SO ₄ 0,25 M. | | |
|--|------|---------|
| | | i/ nA * |
| [NaCl]/ M | 0 | 108 |
| | 0,10 | 92 |
| | 0,50 | 239 |
| | 1,0 | 344 |

* valores médios para dois ensaios

Observou-se que a presença do íão cloreto no passo de redissolução provocou um aumento da intensidade de corrente do sinal medido e da intensidade de corrente de linha de base (figura 3.7). Estes resultados obtidos atestam que a presença de íão cloreto no meio de redissolução não representa uma melhoria significativa para o sinal em estudo, devido, por um lado, à má definição do sinal obtido e, ainda, devido às elevadas intensidades de corrente de fundo registadas que podem danificar ou alterar de um modo continuado o eléctrodo.



Os estudos realizados com vista à selecção do meio de pré-concentração seguiram a mesma estratégia descrita anteriormente na escolha do meio de redissolução. Assim, foram igualmente preparadas soluções de antimónio com uma concentração de 10 ppb em meio HCl, H₂SO₄ e HClO₄, para concentrações nestes ácidos de, 0,10 M, 0,50 M e 1,0 M. Utilizou-se como solução de redissolução, o meio H₂SO₄ 0,25 M. Na tabela 3.5 podem observar-se os valores médios de intensidade de corrente de ensaios

realizados em duplicado.

Tabela 3.5 – Valores de intensidade de corrente obtidos para uma solução com [Sb (III)] = 10 ppb no estudo do tipo de ácido e respectiva concentração como meio de pré-concentração. Restantes condições experimentais descritas no texto.

| | | i/ nA* | | |
|--------|------|--------|-------------------|--------------------------------|
| | | HCl | HClO ₄ | H ₂ SO ₄ |
| [HX]/M | 0,10 | 107 | 157 | 130 |
| | 0,50 | 100 | 124 | 69 |
| | 1,0 | 96 | 96 | - |

* valores médios para dois ensaios

Para as condições experimentais estudadas, observou-se que com o aumento da concentração do ácido em estudo ocorreu uma redução do sinal voltamperométrico do ião Sb (III), sendo que, essa variação foi pouco pronunciada para os meios de pré-concentração de HCl.

Para avaliar a influência do ião cloreto durante o passo de pré-concentração foram preparados padrões de antimónio, igualmente, com uma concentração de 10 ppb, em meios ácido perclórico e ácido sulfúrico com concentrações de ião cloreto de 0,1 M, 0,5 M e 1,0 M. O meio de redissolução utilizado foi, igualmente, H₂SO₄ 0,25 M.

Verificou-se que um aumento da concentração de ião cloreto durante o passo de pré-concentração provocou uma pequena redução do sinal voltamperométrico do antimónio. Estes resultados podem ser explicados atendendo à formação de complexos entre o ião Sb (III) e o ião cloreto²⁸.

Em face dos resultados obtidos, optou-se por seleccionar como meio de pré-concentração o meio HCl 0,10 M, e como meio de redissolução, H₂SO₄ 0,25M.

Uma vez definidas as condições de meio para a pré-concentração e para a redissolução de Sb (III), realizou-se um novo estudo para caracterização do potencial de pré-concentração para esta espécie. Assim, preparou-se uma solução de Sb (III) em meio HCl 0,10 M e analisou-se esta solução para diferentes potenciais de pré-concentração, usando como meio de redissolução H₂SO₄ 0,25 M. A figura 3.8 ilustra os resultados obtidos.

Pelos resultados obtidos observou-se que a intensidade de corrente registada foi aproximadamente constante para uma diferença de potencial igual ou inferior a 50 mV. Para potenciais mais anódicos observou-se o consequente abaixamento deste sinal. Em face dos resultados obtidos seleccionou-se o valor de potencial de pré-concentração de 50 mV para ensaios futuros.

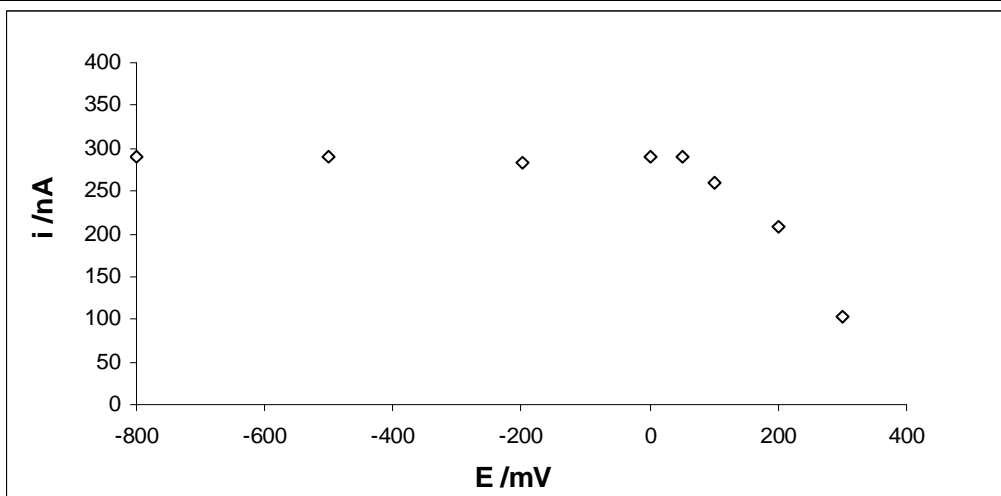


Figura 3.8 – Representação gráfica dos valores da intensidade de corrente obtidos para uma solução com [Sb (III)] = 30 ppb, para diferentes valores de potenciais de pré-concentração. Restantes condições experimentais descritas no texto.

Para a escolha do caudal e do tempo de pré-concentração estudou-se a variação do sinal voltamperométrico de antimônio quanto aos parâmetros referidos através de um ensaio quimiométrico “Simplex supermodificado”²⁹ sobre uma solução modelo contendo uma concentração em Sb (III) de 30 ppb (figura 3.9).

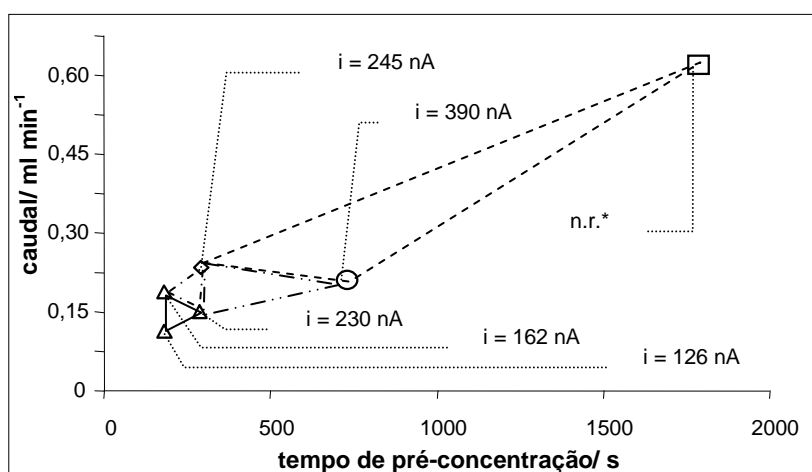


Figura 3.9 – Representação gráfica do método quimiométrico “Simplex supermodificado” para caracterização do sinal de redissolução de antimônio para os parâmetros tempo de pré-concentração e caudal.

* - não realizado.

Na sequência dos resultados obtidos, observou-se que o sinal voltamperométrico

aumentou progressivamente para ambas as variáveis referidas sendo que esse aumento foi mais dependente do tempo de pré-concentração.

Na selecção dos valores relativos ao caudal e tempo de pré-concentração, pretendeu-se não aumentar desnecessariamente o tempo de análise por amostra e, igualmente, minimizar os volumes de reagentes gastos por análise. Pretendeu-se, também, que esta metodologia pudesse quantificar níveis de antimónio de, pelo menos, 1 ppb, atendendo a que este valor é inferior aos valores paramétricos definidos pela USEPA¹⁸ e pela EU¹⁹ (ver 3.2.1). Escolheu-se, por isso, um caudal de 0,3 ml min⁻¹ e um tempo de pré-concentração de 600 s. Após o estudo das condições de fluxo e de potencial para a realização da determinação de Sb (III) por voltametria de redissolução anódica resumem-se na tabela 3.6 as condições experimentais seleccionadas e as figuras de mérito obtidas para um detector de ouro construído.

| Tabela 3.6 – Resumo das condições experimentais seleccionadas para a determinação de Sb (III) num sistema de fluxo contínuo (figura 3.4) e respectivas figuras de mérito. | | |
|--|--|---------------------------------------|
| Condições experimentais | | |
| Condições electroquímicas | Técnica electroquímica | Voltametria diferencial por impulsos |
| | Potencial de condicionamento (tempo) | 1800 mV (60 s) |
| | Potencial de pré-concentração (tempo) | 50 mV (600 s) |
| | Duração de impulso/ amostragem | 0,3 s/ 0,1-0,3 s |
| | Passo de potencial/ Amplitude de potencial | 5 mV/ 50 mV |
| | Potencial de espera | 1700 mV |
| Condições hidrodinâmicas | Meio de pré-concentração | HCl 0,1 M |
| | Meio de redissolução | H ₂ SO ₄ 0,25 M |
| | Caudal | 0,3 ml min ⁻¹ |
| Figuras de mérito | | |
| Ritmo de análise | 4 amostras h ⁻¹ | |
| C.V. n = 5 ([Sb (III)] = 5 ppb) | 2,91% | |
| Limite de detecção | 0,19 ppb | |
| Equação da recta; c.c.l. | Y/nA= (81,02 ± 1,21). X/ ppb + (5,68 ± 2,93); c.c.l.= 0,9990 | |
| Gama de linearidade | 1-10 ppb | |

Na figura 3.10 apresentam-se os voltamogramas típicos para soluções com diferentes concentrações de Sb (III) nas condições experimentais propostas (tabela 3.6).

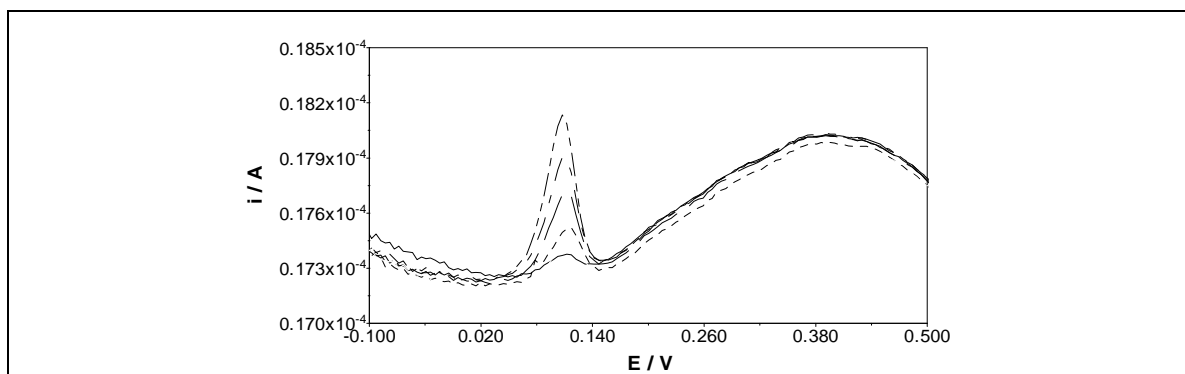


Figura 3.10 – Voltamogramas obtidos para soluções com [Sb (III)] = (—) 1,00 ppb; (··) 3,00 ppb; (---) 5,00 ppb; (- - -) 7,00 ppb; (- · - ·) 10,0 ppb. Condições experimentais descritas na tabela 3.6.

3.2.4 – Estabilidade do ião Sb (III) em meio aquoso

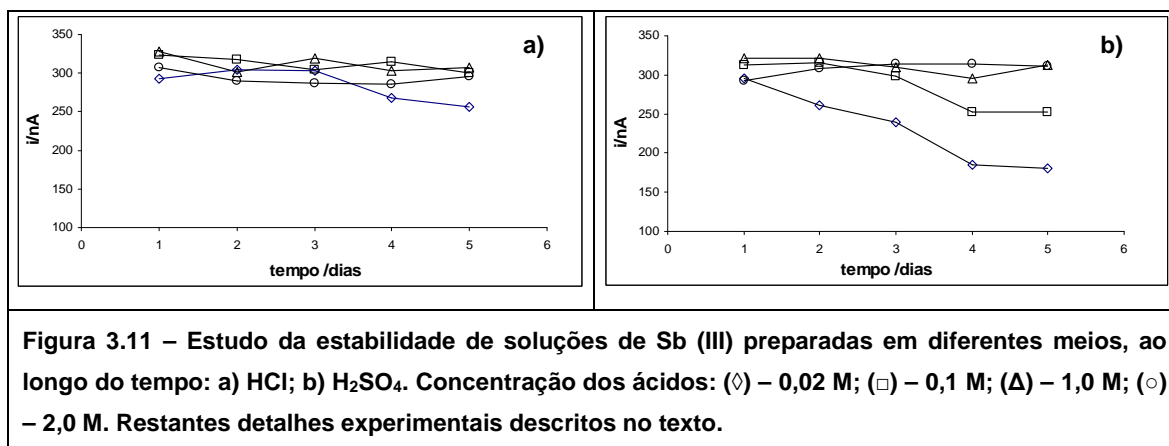
Por consulta bibliográfica sobre o catião antimônio, conclui-se que a existência da espécie Sb (III) em meio aquoso, pode ocorrer sob a forma de complexos com os iões cloreto e tartarato, respectivamente, $[\text{SbCl}_4]^-$ e $[\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})]^{30}$ ou ainda, através do comportamento ácido/ base³¹.

Adicionalmente, está referido que o Sb (III) é facilmente oxidado em solução aquosa, especialmente, quando na presença de espécies oxidantes³². Por este motivo procedeu-se à realização de um estudo de estabilidade de Sb (III) em diferentes meios ao longo do tempo.

Assim, prepararam-se dois conjuntos de soluções modelo de Sb (III) com uma concentração de 50 ppb, quer em meio ácido sulfúrico quer em ácido clorídrico com concentrações nestes ácidos de 0,02 M, 0,1 M, 1,0 M e 2,0 M. Em seguida, prepararam-se soluções modelo deste ião com uma concentração de 5 ppb por diluição das soluções referidas e procedeu-se à respectiva análise diária nas condições de meio e de redissolução já descritas para a determinação de Sb (III) por voltametria diferencial por impulsos (tabela 3.6). Os resultados obtidos podem ser observados na figura 3.11.

Os resultados obtidos sugerem que a estabilidade em solução de Sb (III) é dependente não apenas do pH do meio, mas também da concentração em ião cloreto. Efectivamente, verificou-se um decréscimo no sinal voltamperométrico relativo aos padrões de Sb (III) preparados no meio menos ácido ao longo do tempo que foi mais acentuado em meios sem ião cloreto. Ao fim do 5º dia observou-se que o sinal voltamperométrico de Sb (III) relativo a soluções preparadas em meio ácido 2,0 M permaneceu inalterado ao passo que foi observado um decréscimo de 13% e 39% para, respectivamente, soluções de Sb (III) preparadas em meio HCl 0,02 M e H₂SO₄ 0,02 M. A estabilidade de Sb (III) em meio clorídrico já havia sido descrita por Quentel e col.³² que

refere não ter observado variação do sinal analítico relativo a Sb (III), para soluções deste ião preparadas em meio HCl com concentrações compreendidas entre 0,01 e 0,5 M neste ácido.



3.2.5 – Determinação voltamperométrica de Sb (V)

Os primeiros ensaios realizados para a determinação voltamperométrica de Sb (V) visaram identificar um sinal analítico para esta espécie nas mesmas condições de meio seleccionadas para a determinação de Sb (III) mas modificando as condições electroquímicas, nomeadamente quanto ao potencial de deposição e quanto às condições electroquímicas de redissolução. Foram, por isso, efectuados diferentes ensaios com soluções modelo de Sb (V) onde se estudaram os parâmetros referidos, não tendo sido, contudo, identificado qualquer sinal relativo a Sb (V).

Numa segunda abordagem, avaliou-se a possibilidade de reduzir Sb (V) a Sb (III) através da adição de agentes redutores. Assim, foram ensaiadas como espécies redutoras, a cisteína³³ e uma mistura de iodeto de potássio com ácido ascórbico³⁴ de acordo com os níveis sugeridos na literatura. Contudo, nos ensaios realizados observou-se um efeito de passivação pronunciado sobre o detector de ouro, provocado pelas espécies redutoras o que inviabilizou esta estratégia.

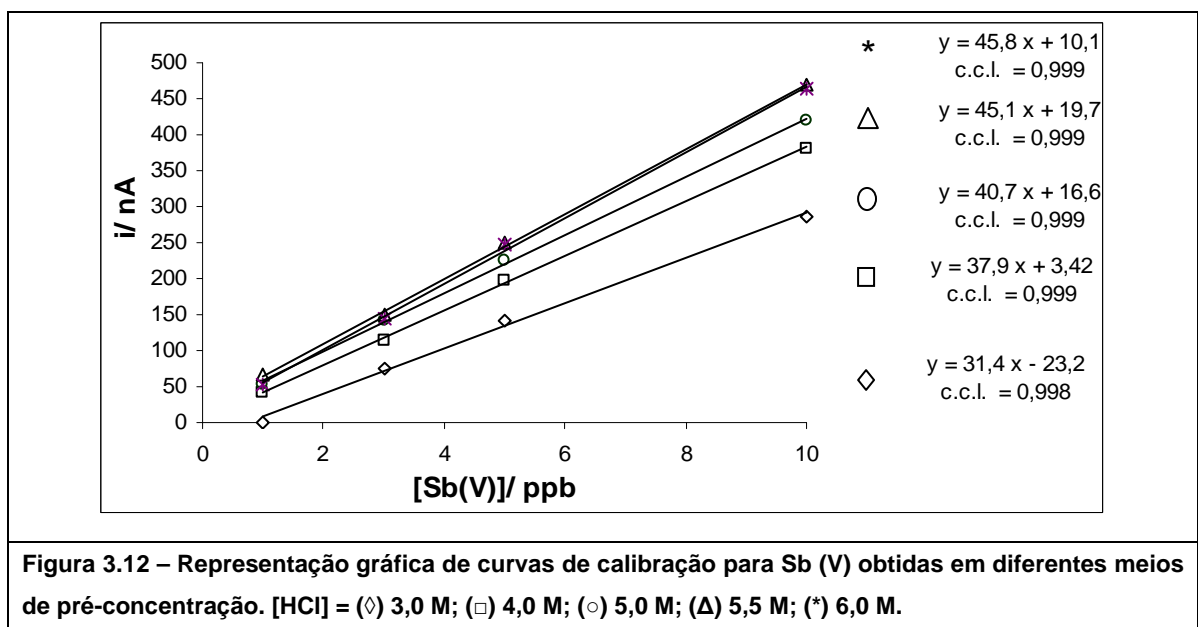
Ensaçou-se, por fim, a determinação de Sb (V) por ajuste da composição do meio de pré-concentração. Esta abordagem foi baseada em trabalhos descritos na literatura que referem a electroactividade das espécies Sb (III) e Sb (V) em meio ácido clorídrico com uma concentração neste ácido superior a 4 M^{28, 32}. Assim, para a determinação de ambas as espécies de Sb, avaliou-se a possibilidade de determinar a concentração de Sb (V) pela diferença entre o valor da concentração Sb total (obtido em condições de meio fortemente ácido) e o valor de Sb (III) (obtido nas condições experimentais previamente referidas).

Numa primeira fase, com vista a obter um sinal voltamperométrico associado a Sb (V), foram realizadas cinco curvas de calibração consecutivas com as seguintes concentrações em ácido clorídrico: 1 M, 3 M, 5 M, 5,5 M e 6 M. Na tabela 3.7 encontram-se os valores de intensidade de corrente registados no ensaio referido.

Os resultados obtidos neste ensaio mostram que o processo de deposição da espécie Sb (V) é favorecido à medida que se faz aumentar a concentração em ácido clorídrico, verificando-se que o sinal de redissolução se mantém aproximadamente constante para concentrações de HCl superiores a 5 M. Na figura 3.12 estão representadas as curvas de calibração obtidas para estes ensaios.

Tabela 3.7 – Valores de intensidade de corrente obtidos no estudo da concentração de HCl como meio de pré-concentração no sinal de redissolução de Sb (V).

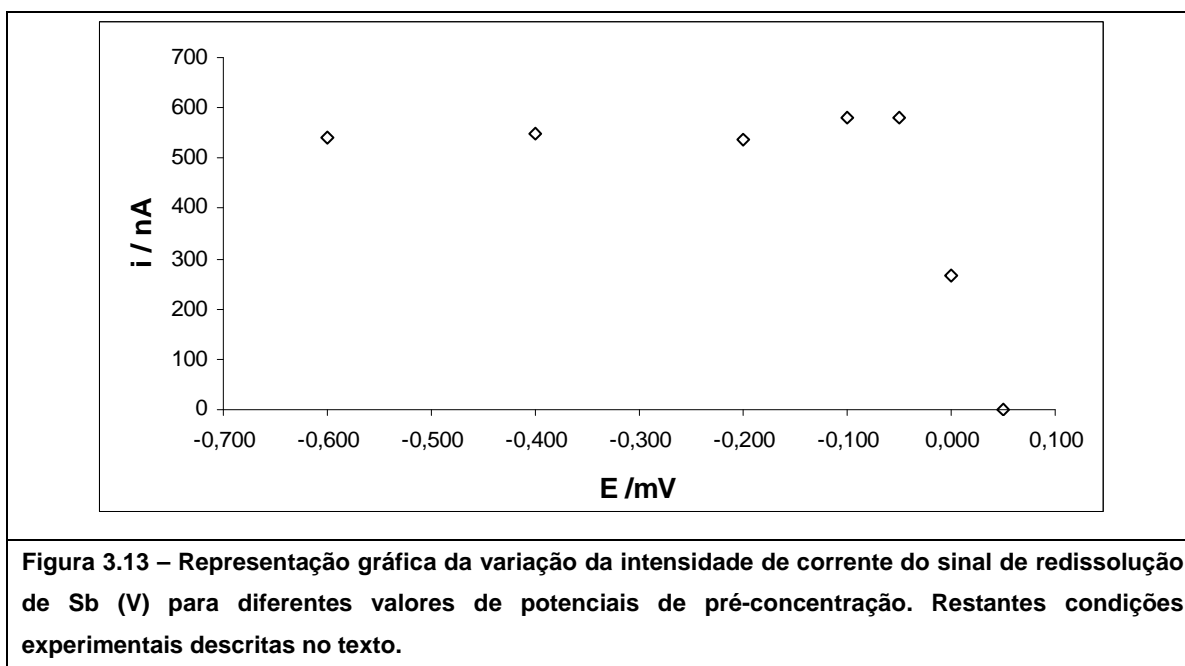
| | | i/ nA | | | | |
|-------------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | [HCl] = 1,0 M | [HCl] = 3,0 M | [HCl] = 5,0 M | [HCl] = 5,5 M | [HCl] = 6,0 M |
| Sb (V)/ ppb | 1,00 | 0 | 0 | 52 | 66 | 54 |
| | 3,00 | 0 | 75 | 141 | 149 | 144 |
| | 5,00 | 0 | 143 | 226 | 251 | 247 |
| | 10,0 | 50 | 286 | 420 | 469 | 465 |



Após optimizadas as condições de meio de pré-concentração para obtenção do sinal de redissolução de Sb (V) avaliou-se, em seguida, o potencial de pré-concentração para o Sb (V). Para o efeito, analisou-se consecutivamente uma solução contendo 10 ppb de Sb (V) em meio HCl 5,5 M para diferentes potenciais de pré-concentração, mantendo

constantes as restantes condições de potencial e de fluxo estabelecidas para a determinação de Sb (III) (tabela 3.6). Na figura 3.13 apresentam-se os valores de intensidade de corrente registados neste ensaio.

Pelos resultados obtidos, foi possível observar um decréscimo do sinal de redissolução de Sb (V) para potenciais de pré-concentração superiores a (-50) mV. Optou-se, por este motivo, por fixar o potencial de pré-concentração inferior ao referido valor ((-100) mV).



Avaliou-se em seguida a possibilidade de poder determinar Sb (III) e Sb (V) de acordo com a estratégia anteriormente referida. Assim, foram analisadas soluções de Sb (III) e Sb (V) com a mesma concentração preparadas em meio HCl 5,5 M. Observou-se que os valores de intensidade de corrente registados para as soluções de Sb (III) e Sb (V) para as condições de meio referidas são estatisticamente iguais (figura 3.14).

Os resultados obtidos apontam para a pré-concentração de Sb (III) e Sb (V) sob a forma de Sb (0) no eléctrodo de ouro a uma velocidade similar. Deste modo, é possível a determinação de Sb (V) (quando determinada previamente a concentração de Sb (III)) por subtracção entre a quantidade de Sb total, determinada em meio HCl 5,5 M e a quantidade de Sb (III) determinada em meio HCl 0,1 M.

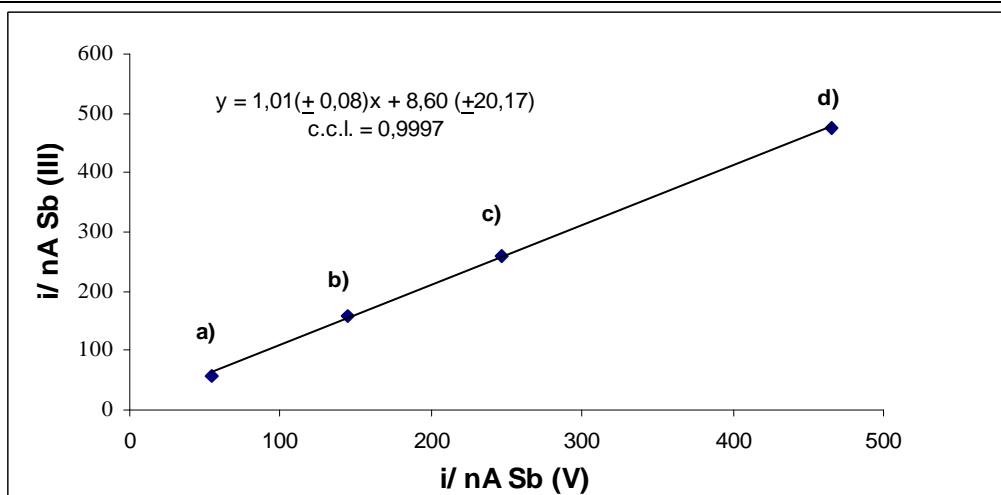


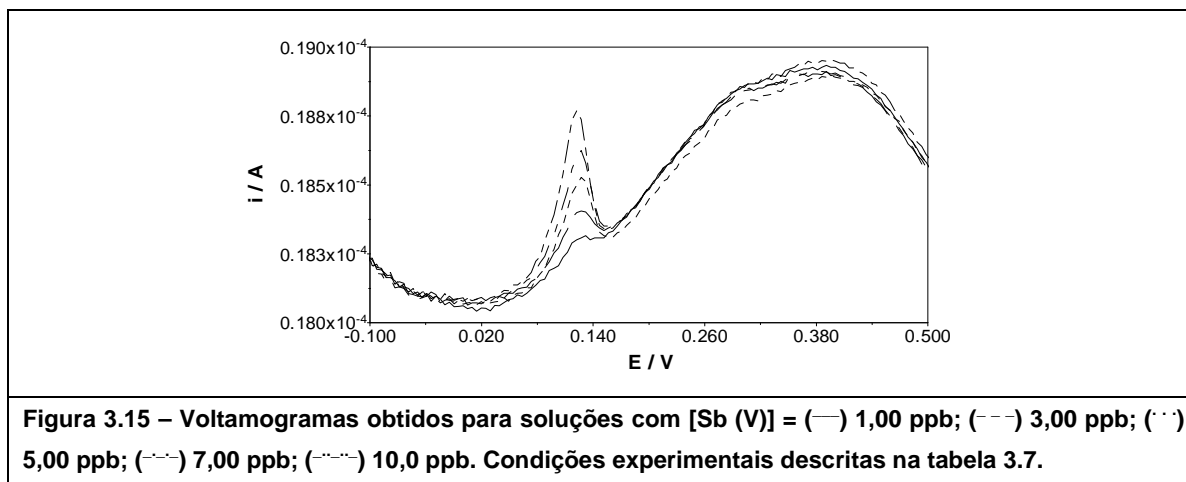
Figura 3.14 – Comparação dos valores de intensidade de corrente registados para soluções padrão de Sb (III) e Sb (V) com igual concentração: a) 1,00 ppb; b) 3,00 ppb; c) 5,00 ppb; d) 10,0 ppb.

Na tabela 3.8 resumem-se as condições experimentais seleccionadas para a determinação voltamperométrica de Sb (V) por voltametria de redissolução anódica e as figuras de mérito obtidas.

Tabela 3.8 – Resumo das condições experimentais seleccionadas para a determinação de Sb (V) num sistema de fluxo contínuo (figura 3.4) e respectivas figuras de mérito.

| Condições experimentais | | |
|---------------------------------|--|---------------------------------------|
| Condições electroquímicas | Técnica electroquímica | Voltametria diferencial por impulsos |
| | Potencial de condicionamento (tempo) | 1800 mV (60 s) |
| | Potencial de pré-concentração (tempo) | (-100) mV (600 s) |
| | Duração de impulso/ amostragem | 0,3 s/ 0,1-0,3 s |
| | Passo de potencial/ Amplitude de potencial | 5 mV/ 50 mV |
| | Potencial de espera | 1700 mV |
| Condições hidrodinâmicas | Meio de pré-concentração | HCl 5,5 M |
| | Meio de redissolução | H ₂ SO ₄ 0,25 M |
| | Caudal | 0,3 ml min ⁻¹ |
| Figuras de mérito | | |
| Ritmo de análise | 4 amostras h ⁻¹ | |
| C.V. n = 5 ([Sb (III)] = 5 ppb) | 1,41% | |
| Limite de detecção | 0,32 ppb | |
| Equação da recta; c.c.l. | Y/nA= (43,86 ± 0,90). X/ ppb + (4,16 ± 1,08); c.c.l.= 0,9997 | |
| Gama de linearidade | 1-15 ppb | |

Na figura 3.15 apresentam-se, os voltamogramas típicos para soluções com diferentes concentrações de Sb (V) nas condições experimentais propostas (tabela 3.8).



3.2.6 – Avaliação de interferentes

3.2.6.1 – Substâncias tensoactivas

O estudo com substâncias tensoactivas teve por objectivo avaliar a extensão da interferência que este tipo de compostos pode exercer na determinação voltamperométrica de ião antimónio em águas. Este estudo justifica-se não só pela presença cada vez mais comum destas espécies em águas devido à actividade antropogénica, (o limite máximo em águas destinadas a consumo humano é de 0,2 ppm - Decreto de lei n.º 236/98) mas, também, pela influência que estes compostos podem exercer numa análise electroquímica, nomeadamente, motivar um abaixamento da sensibilidade ou redução do intervalo de resposta linear quando ocorrem fenómenos de competição de adsorção à superfície do eléctrodo ou, no caso do tensoactivo ser electroactivo, poder ainda ocorrer o aparecimento de um sinal relativo ao interferente que pode sobrepor ou não com o sinal da espécie em estudo³⁵. Para este estudo foram então ensaiadas separadamente três substâncias tensoactivas correntes, uma catiónica, uma aniónica e uma neutra. Escolheram-se para este efeito, respectivamente, cloreto de cetiltrimetilamónio, sulfato de lauril e sódio e, Triton X-100.

Para a avaliação da influência destes compostos sobre os sinais de Sb (III) e Sb (V), foram realizadas curvas de calibração para Sb (III) e Sb (V) num intervalo de concentrações compreendido entre 1 ppm e 10 ppm, na presença dos tensoactivos referidos com concentrações compreendidas entre 0 ppm e 1 ppm. As concentrações de substâncias tensoactivas ensaiadas foram baseadas nos valores máximos permitidos já mencionados.

A tabela 3.9 resume os valores da variação dos declives obtidos nas curvas de calibração realizadas para Sb (III) e Sb (V) após a adição dos tensoactivos.

Verificou-se que, apenas o tensoactivo aniónico não interferiu de forma significativa no sinal de redissolução de antimónio. Para os outros tensoactivos estudados, observou-se um abaixamento progressivo do sinal de antimónio com o aumento da concentração de tensoactivo observando-se, ainda assim, uma correlação linear para o intervalo de concentrações de Sb (III) e Sb (V) ensaiados. Este comportamento sugere a possibilidade de quantificar o antimónio pelo método das adições de padrão em amostras onde existam concentrações apreciáveis destes interferentes. Adicionalmente, observou-se que o efeito interferente pelos tensoactivos foi menos pronunciado nas condições experimentais definidas para o Sb (V). Admite-se que uma justificação para este efeito é a elevada concentração de ião cloreto presente no meio de pré-concentração, bem como, a elevada afinidade deste ião para com espécies metálicas o que reduz o efeito interferente na determinação de Sb (V).

Tabela 3.9 – Estudo do efeito de tensoactivos no sinal voltamperométrico de Sb (III) e Sb (V). Os valores relativos a “Δs” representam a razão entre: Declive [tensoactivo] = X ppm/ declive [tensoactivo] = 0 ppm x 100; X= 0,0 ppm; 0,2 ppm; 0,5 ppm; 1,0 ppm. Os valores relativos a “c.c.l.” representam o coeficiente de correlação linear obtido em cada calibração realizada.

| Estudos realizados com Sb (III) | | | | | | | |
|---------------------------------|-----|------|-------|-------|-------|-----------|-------|
| | | HTA* | | SLS** | | TX 100*** | |
| | | Δs | c.c.l | Δs | c.c.l | Δs | c.c.l |
| [Tensoactivo]/ ppm | 0,0 | 100 | 1,000 | 100 | 0,998 | 100 | 0,999 |
| | 0,2 | 100 | 1,000 | 98 | 0,999 | 87 | 0,999 |
| | 0,5 | 79 | 1,000 | 93 | 0,998 | 65 | 0,993 |
| | 1,0 | 72 | 0,990 | 96 | 0,999 | 52 | 0,996 |
| Estudos realizados com Sb (V) | | | | | | | |
| | | HTA* | | SLS** | | TX 100*** | |
| | | Δs | c.c.l | Δs | c.c.l | Δs | c.c.l |
| [Tensoactivo]/ ppm | 0,0 | 100 | 1,000 | 100 | 1,000 | 100 | 1,000 |
| | 0,2 | 91 | 0,998 | 97 | 0,997 | 99 | 0,997 |
| | 0,5 | 82 | 0,991 | 97 | 0,987 | 95 | 0,997 |
| | 1,0 | 79 | 0,998 | 95 | 0,999 | 80 | 0,995 |

* - HTA – cloreto de hexadeciltrimetilamónio;

** - SLS – sulfato de lauril e sódio;

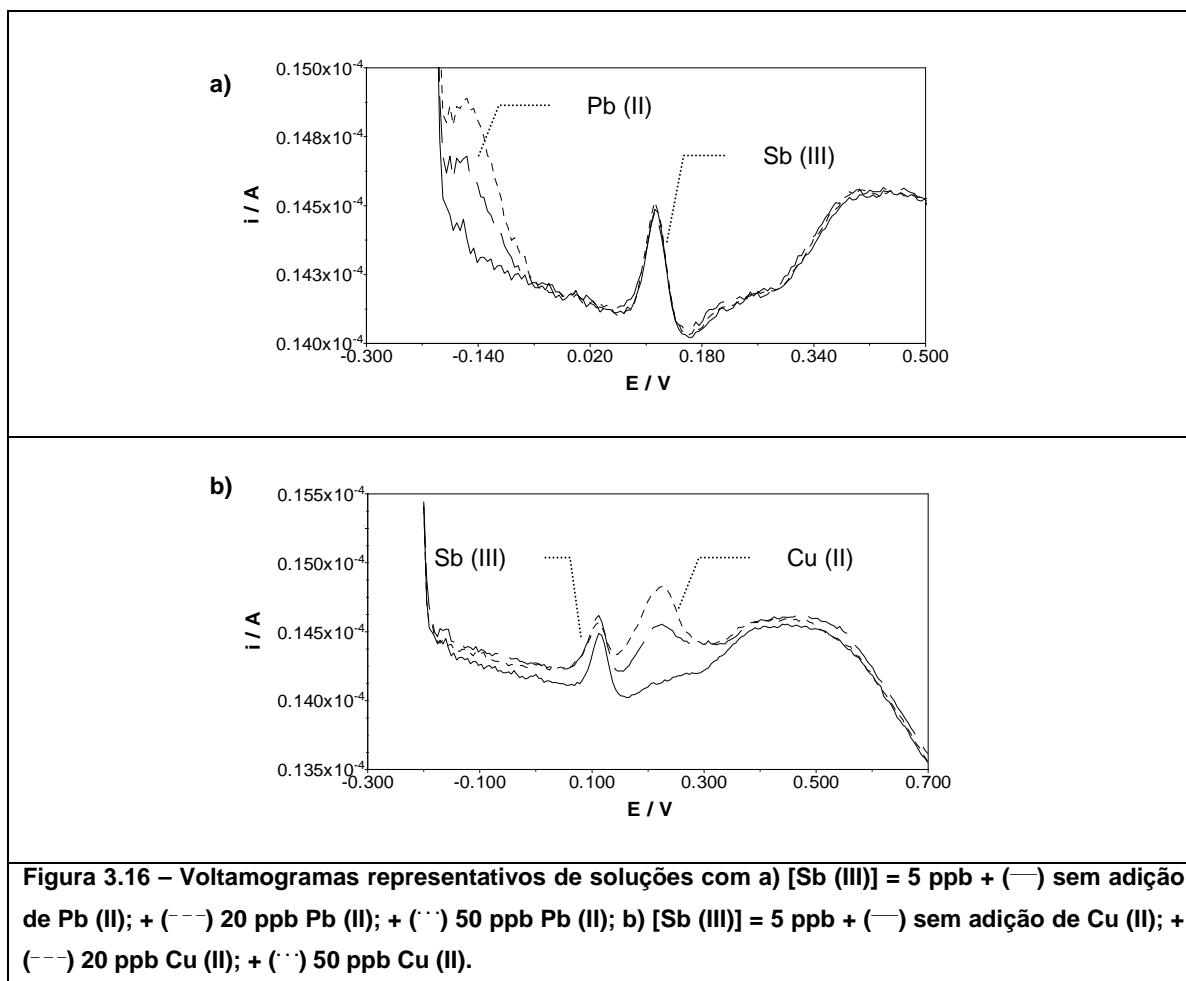
*** - TX100 – triton X-100

3.2.6.2 – Catiões interferentes

Foram estudados os seguintes catiões metálicos como possíveis interferentes à determinação de antimónio num eléctrodo de ouro: Pb (II), Cr (III), Cu (II), As (III) e Hg (II). Estes catiões estão referidos na literatura como sendo electroactivos em eléctrodos de ouro e devido à sua natural ocorrência em águas foram avaliados enquanto interferentes.

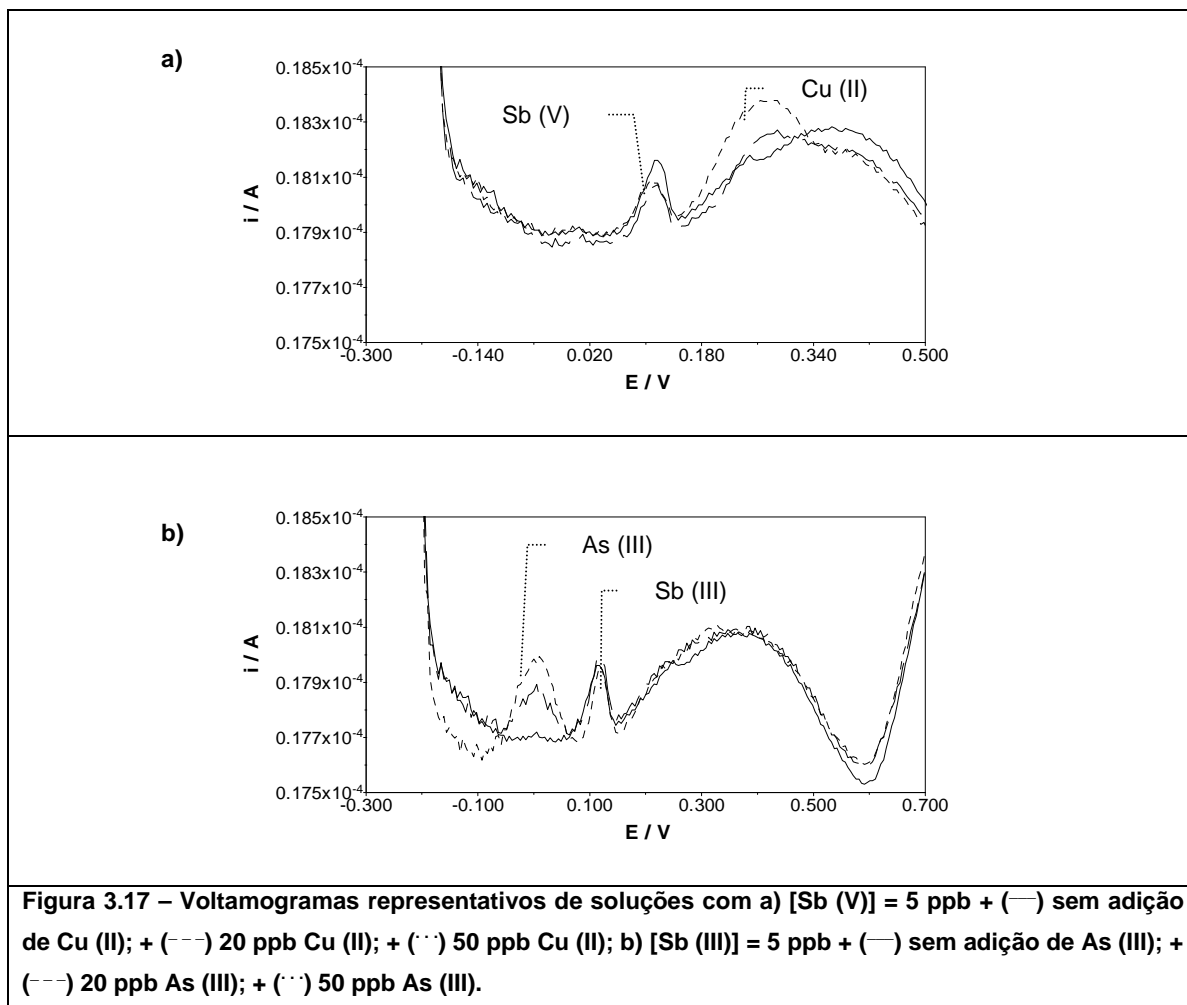
Numa primeira fase, estudou-se o efeito individual de cada um destes catiões, para concentrações até 50 ppb, sobre o sinal de Sb (III) e Sb (V).

Assim, de acordo com as condições experimentais definidas para a determinação de Sb (III), foram identificados sinais voltamperométricos para o catião Pb (II) e para o catião Cu (II) aos potenciais de, respectivamente, cerca de (-130) mV e 230 mV. Adicionalmente, verificou-se que para concentrações de Cu (II) na ordem dos 50 ppb, o sinal correspondente à presença de antimónio sofre um abaixamento (figura 3.16).



Usando as condições experimentais estabelecidas para a determinação de Sb (V)

foram identificados sinais voltamétricos para Cu (II) e As (III) aos potenciais de, respectivamente, cerca de, 260 mV e (-20) mV. Uma vez mais, de entre o conjunto de catiões metálicos estudados, apenas o sinal de ião Cu (II) poderá afectar directamente a determinação de Sb (V), dependendo da concentração presente deste ião, à semelhança dos resultados observados para Sb (III). Na figura 3.17 apresentam-se os voltamogramas respectivos.



Por fim, avaliou-se o efeito da presença conjunta dos iões Hg (II), As (III), Pb (II) e Cr (III) sobre os sinais voltamperométricos dos iões Sb (III) e Sb (V). Para este efeito, foram realizadas curvas de calibração para os iões Sb (III) e Sb (V) nas condições experimentais previamente estabelecidas num meio contendo os iões referidos para concentrações de 50 ppb e 100 ppb de cada interferente.

Nestas condições experimentais, verificou-se uma diminuição da sensibilidade de resposta motivada pela presença dos catiões interferentes, que foi maior no ensaio em que a concentração de todos os interferentes presentes foi de 100 ppb, sendo que, para este caso a redução do declive foi de, cerca de, 10% e de 18% respectivamente em

relação ao declive obtido para Sb (III) e Sb (V) na ausência de interferentes.

Os resultados obtidos sugerem a possibilidade de determinar o ião antimónio em amostras pelo método das adições de padrão mesmo na presença de níveis elevados destes iões interferentes.

3.3 – Aplicação do método proposto de determinação de Sb (III) e Sb (V) a amostras de água

3.3.1 – Procedimento experimental

Foram escolhidas quatro amostras de águas minerais e ainda, duas amostras certificadas para a aplicação das metodologias propostas para a determinação de Sb (III) e Sb (V).

As amostras certificadas ERM-CA010a – “Hard drinking water” e TM-24.2 – “low level fortified standard for trace elements” foram adquiridas à LGC Promochem. A amostra certificada ERM-CA010a está condicionada com ácido nítrico (pH < 2) e contém diversos cátions metálicos com uma concentração próxima aos valores máximos permitidos pela legislação da U.E.; a amostra certificada TM-24.2 foi recolhida no Lago Ontário e posteriormente diluída, filtrada e acidificada com ácido nítrico até 0,2%.

Foi realizado o seguinte tratamento prévio para todas as amostras. Para a determinação de Sb (III) acidularam-se as amostras com HCl concentrado até uma concentração de 0,1 M neste ácido. Para a determinação de Sb (V) acidularam-se as amostras com HCl concentrado até uma concentração de 5,5 M neste ácido. A análise de antimónio por voltametria de redissolução anódica foi realizada de acordo com os parâmetros de potencial e de meio descritos nas tabelas 3.6 e 3.8 respectivamente para a determinação de Sb (III) e Sb (V). Foi seguido o método das adições de padrão. Para todas as amostras foram realizadas adições de 3 ppm, 5 ppm e 7 ppm de Sb (III) e Sb (V).

3.3.2 – Metodologia de referência

As amostras de água de consumo foram analisadas de acordo com a metodologia proposta pela AOAC Official Methods of Analysis³⁶ baseada na determinação por ICP-MS. Para o efeito foi utilizado um ICP-MS PlasmaQuad 3 (VG Elemental, Cheshire, UK). O procedimento experimental consistiu em filtrar previamente as amostras através de um filtro 0,45 µm e acidificar com ácido nítrico a pH ≈ 2.

3.3.3 – Resultados obtidos

Na tabela 3.10 apresentam-se os valores obtidos de concentração de Sb (III) e Sb (V) para as amostras analisadas utilizando o método das adições de padrão, e também, utilizando o método de referência referido.

| | | [Sb (III)] [#] / ppb | [Sb (V)] [#] / ppb | [Sb] valor certificado/ ppb | [Sb] método referência/ ppb |
|----------|------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Amostras | Água 1 | <l.d. | <l.d. | - | 0,216 ± 0,011 |
| | Água 2 | <l.d. | 0,87 ± 0,87 | - | 0,988 ± 0,011 |
| | Água 3 | <l.d. | <l.d. | - | 0,177 ± 0,004 |
| | Água 4 | <l.d. | <l.d. | - | 0,013 ± 0,001 |
| | ERM-CA010a | <l.d. | 10,0 ± 0,7 | 11,9 ± 1,2 | - |
| | TM 24.2 | <l.d. | 2,48 ± 0,47 | 2,5 ± 0,06 | - |

[#] - valores obtidos pelo método de fluxo para um intervalo de confiança de 95%

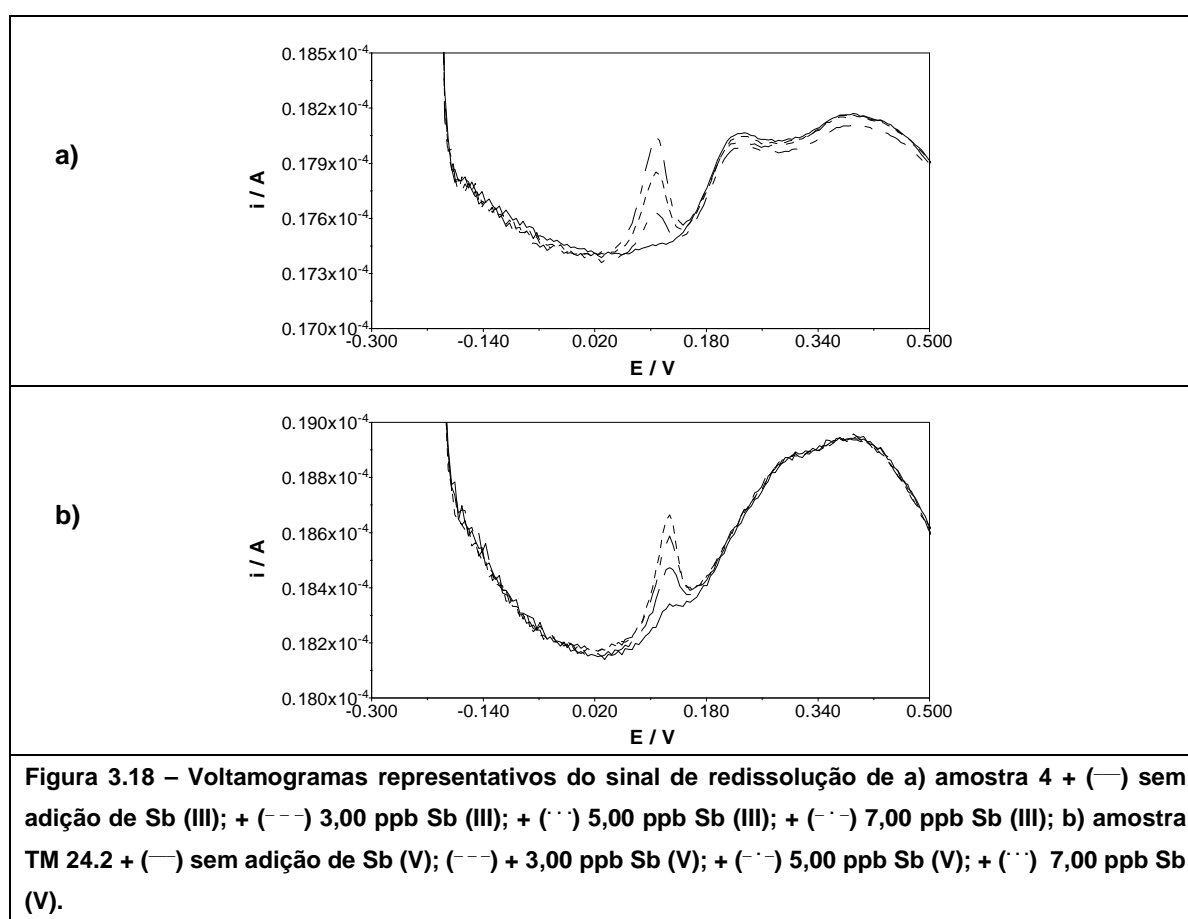
* - valores obtidos pelo método de referência

Não foi identificado um sinal voltamperométrico para o catião Sb (III) em qualquer das amostras analisadas. Este resultado é aceitável atendendo à pouca estabilidade desta espécie em meios pouco ácidos ou na presença de espécies oxidantes conforme foi anteriormente discutido. Não foram observadas diferenças significativas de sensibilidade entre a curva de calibração obtida com soluções padrão de antimónio e as curvas obtidas pelo método das adições de padrão para a generalidade das amostras, com excepção para a amostra 4 e a amostra certificada TM 24.2.

Assim, para a amostra 4, uma justificação para o comportamento referido, poderá ser a concentração existente nesta matriz de catião cobre, de aproximadamente 25 ppb (valor determinado por ICP-MS), cujo sinal de redissolução ocorre a um potencial próximo do sinal de antimónio, como já foi evidenciado anteriormente. Relativamente ao comportamento observado para a amostra TM 24.2, pensa-se que a elevada concentração presente de outros iões, nomeadamente, alumínio, (208 ppb), ferro (236 ppb), zinco (542 ppb), chumbo (95 ppb) ou bário (116 ppb), pode estar a exercer um efeito interferente semelhante ao encontrado durante os estudos previamente realizados com soluções modelo contendo uma mistura de catiões.

Os ensaios realizados para determinação de Sb total revelaram que, apenas para uma amostra de água de consumo foi detectado Sb pelo método proposto. Estes resultados foram confirmados pelos resultados obtidos pelo método de referência que

revelou a existência desta espécie a níveis não detectáveis por redissolução anódica para o tempo de pré-concentração adoptado, com excepção da amostra “Água 2”. Relativamente às diferenças de sensibilidade encontradas entre a curva de calibração obtida com soluções padrão e as curvas obtidas pelo método das adições de padrão para as amostras, verificou-se que os maiores desvios foram observados para as mesmas amostras, amostra 4 e amostra TM 24.2. Também para estes casos são avançadas as mesmas justificações atrás discutidas. A título ilustrativo apresentam-se na figura seguinte dois conjuntos de voltamogramas, um relativo aos sinais de adição de padrão obtidos na determinação de Sb (III) para a amostra de água 4 e outro relativo aos sinais de adição de padrão obtidos na determinação de Sb (V) para a amostra TM 24.2.



Para todas as situações foi possível estabelecer uma correlação linear entre o sinal medido e as quantidades de antimónio adicionado. Os valores de concentração de antimónio determinados por voltametria de redissolução anódica nas amostras ensaiadas, mostraram boa correlação com os valores encontrados pelo método de referência e pelos valores avançados nas amostras certificadas.

3.4 – Conclusões

Foi descrito um processo de construção de um detector tubular de ouro focalizado para ser acoplado a sistemas de fluxo de baixa pressão. O processo de construção sugerido é simples e económico, podendo ser facilmente executado com material corrente de laboratório. O tempo de construção do detector de ouro é de, cerca de, dois dias, sendo que este período de tempo está associado sobretudo aos tempos de secagem da resina condutora e da resina não condutora. A configuração tubular e o diâmetro interno similar ao diâmetro interno da tubagem habitualmente utilizada na implementação de sistemas de fluxo, permitem um acoplamento eficiente do detector em qualquer ponto do sistema de fluxo sem provocar uma alteração significativa do perfil do fluxo. A estratégia seguida para o acoplamento do eléctrodo ao sistema de fluxo, assegurou a não ocorrência de bolhas/ fugas quando a pressão no interior do sistema de fluxo é inferior/ superior à pressão atmosférica (conforme foi possível verificar experimentalmente nos sistemas de fluxo implementados respectivamente na análise de soluções modelo de hipoclorito e na determinação de antimónio).

O detector construído foi aplicado na análise amperométrica de soluções modelo de hipoclorito e no desenvolvimento de uma metodologia para a determinação de antimónio por voltametria de redissolução anódica em águas. Ambas as aplicações apresentadas foram baseadas em sistemas de fluxo distintos. A determinação de hipoclorito foi realizada num sistema de fluxo FIA de canal único ao passo que, a determinação de antimónio foi realizada por num sistema de fluxo baseado num injektor/ comutador manual. Enquanto que numa metodologia baseada em amperometria é essencial que o detector utilizado apresente uma elevada velocidade de resposta, uma linha de base estável e sensibilidade, numa metodologia baseada em redissolução é fundamental uma boa estabilização da superfície do eléctrodo de modo a assegurar repetibilidade nos resultados. Os resultados obtidos por amperometria na análise de soluções de hipoclorito e por voltamperometria de redissolução na determinação de antimónio permitiram validar a utilização do detector construído enquanto detector analítico. Os detectores construídos foram utilizados por vários meses sem perda das suas funcionalidades. Neste contexto destaca-se que durante a realização destes trabalhos não foi realizado qualquer procedimento de rotina baseado em polimentos de limpeza mecânica da superfície do eléctrodo, sendo que todo o condicionamento da superfície do detector foi realizado electroquimicamente.

A metodologia proposta para a determinação de antimónio em águas apresenta por principais vantagens, economia de análise, simplicidade de execução relativamente a outras metodologias descritas anteriormente na literatura^{22, 33, 34} e reduzido pré-tratamento

amostra que é baseado apenas na acidificação com HCl.

Ao nível do efeito dos interferentes, foi possível estabelecer uma correlação linear relativa ao analíto em estudo, nas condições experimentais escolhidas, na presença de substâncias tensioactivas e na presença de diversos catiões metálicos. Ainda relativamente aos resultados obtidos no estudo de iões metálicos enquanto interferentes, foram identificados sinais voltamperométricos para os iões cobre e arsénio o que abre boas perspectivas na utilização deste detector na realização de determinações multiparamétricas.

Referências bibliográficas

- ¹ L. D. Burke, *Gold Bull.*, 37 (2004) 1
- ² S. S. Ermakov, A. V. Borzhitskaya, L. N. Moskvina, *J. Anal. Chem.*, 56 (2001) 542
- ³ A. Ambrosi, R. Antiochia, L. Campanella, R. Dragone, I. Lavagnini, *J. Hazard. Mater.*, 122 (2005) 219
- ⁴ Y. Cai, J. Liu, Y. Shi, L. Liang, S. Mou, *J. Chromat. A*, 1085 (2005) 98
- ⁵ D. W. Bryce, A. Izquierdo, M. D. Luque de Castro, *Anal. Chim. Acta*, 308 (1995) 96
- ⁶ L' Jurica, A. Manová, J. Dzurov, E. Beinrohr, J. A. C. Broekaert, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366 (2000) 260
- ⁷ M. C. Welch, O. Nekrassova, R. G. Compton, *Talanta*, 65 (2004) 74
- ⁸ J. Wang, H. D. Dewald, *Anal. Chim. Acta*, 162 (1984) 189
- ⁹ Z. Gu, H. Ye, D. H. Gracias, *JOM*, 57 (2005) 60
- ¹⁰ P. Norouzi, M. Namazian, A. Badii, *Anal. Sci.*, 20 (2004) 519
- ¹¹ L. Sipos, H. W. Nürnberg, P. Valenta, M. Branica, *Anal. Chim. Acta*, 115 (1980) 25
- ¹² I. Petersson, E. Ahlberg, *J. Electroanal. Chem.*, 485 (2000) 178
- ¹³ M. Kopanica, L. Novotný, *Anal. Chim. Acta*, 368 (1998) 211
- ¹⁴ J. Jin, Y. Suzuki, *Anal. Sci.*, 20 (2004) 205
- ¹⁵ J. N. Miller, J. C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4th ed. (2000), Prentice-Hall, Harlow
- ¹⁶ K. Bencze, *Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry*, (1994), Marcel Dekker, New York
- ¹⁷ S. Rath, L. A. Trivelin, T. R. Imbrunito, D. M. Tomazela, M. N. Jesús, P. C. Marzal, H. F. A. Junior, A. G. Tempote, *Quim. Nova*, 26 (2003) 550
- ¹⁸ USEPA (United States Environmental Protection Agency), "Water Related Fate of the 129 Priority Pollutants", (1979) Vol. 1, USEPA, Washington, D.C., EP-440/4-79-029A
- ¹⁹ Council of European Union, Council Directive 98/83/EC, "Quality of Water for Human Consumption" (1998) *Off. J. L.* 330, 32
- ²⁰ M. Filella, N. Belzile, Y.-W. Chen, *Earth-Sci. Rev.*, 57 (2002) 125
- ²¹ M. Krachler, H. Emons, C. Barbante, G. Cozzi, P. Cescon, W. Shotyk, *Anal. Chim. Acta*, 458 (2002) 387
- ²² N. Ulrich, *Anal. Chim. Acta*, 417 (2000) 201
- ²³ A. Abbaspour, M. Najafi, *Talanta*, 60 (2002) 1079
- ²⁴ F. Quentel, M. Filella, *Anal. Chim. Acta*, 452 (2002) 237
- ²⁵ C. Locatelli, G. Torsi, *Microchem. J.*, 78 (2004) 175

- ²⁶ T. Tanaka, T. Ishiyama, K. Okamoto, *Anal. Sci.*, 16 (2000) 19
- ²⁷ M. Krachler, W. Shotyk, H. Emons, *Anal. Chim. Acta*, 432 (2001) 303
- ²⁸ J. J. Lingane, F. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 530
- ²⁹ M. W. Routh, P. A. Swartz, M. B. Denton, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 1422
- ³⁰ J. Cabral, M. F. Cabral, *Química Analítica*, Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (1981).
- ³¹ F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, *Química Analítica Cualitativa*, (2002), Ed. Paraninfo, Madrid
- ³² F. Quentel, M. Filella, *Anal. Chim. Acta*, 452 (2002) 237
- ³³ R. Miravet, J. F. López-Sánchez, R. Rubio, *Anal. Chim. Acta*, 511 (2004) 295
- ³⁴ N. V. Semenova, L. O. Leal, R. Forteza, V. Cerdà, *Anal. Chim. Acta*, 530 (2005) 113
- ³⁵ A. Economou, P. Fielden, *Analyst*, 118 (1993) 1399
- ³⁶ AOAC Official Methods of Analysis (2000) 9.2.40, 49

Capítulo 4

Desenvolvimento de um detector tubular de ião fluoreto. Avaliação e aplicações analíticas num sistema FIA

4.1 – Considerações gerais sobre o eléctrodo selectivo a ião fluoreto

O eléctrodo selectivo para ião fluoreto baseado num cristal de fluoreto de lantânio foi originalmente apresentado por Frant e Ross¹ em 1966. Estes autores referem como principais vantagens do fluoreto de lantânio, a elevada condutividade, particularmente quando na presença de Eu^{2+} , a reduzida solubilidade do sensor, o comportamento do tipo Nernst para uma larga gama de concentrações de fluoreto e, ainda, a elevada selectividade apresentada para o ião fluoreto.

Posteriormente aos trabalhos de Frant e Ross, foram realizados alguns estudos com vista à optimização das características de resposta deste eléctrodo, quer através de modificações da constituição da membrana original quer pela avaliação de outras substâncias cristalinas à base de sais de fluoreto. De entre os primeiros trabalhos destacam-se os estudos realizados por Vlasov e col.², em 1981. Segundo estes autores,

não foram observadas diferenças significativas no desempenho dos eléctrodos quando se substitui como aditivo na preparação da membrana baseada no cristal de LaF_3 , ião európio por ião cálcio. Nesta linha, destacam-se igualmente os trabalhos de Cattrall e col.^{3, 4}. Estes autores avaliaram as características de resposta de cristais à base de fluoreto de lantanídeos (LnF_3 , Ln = La, Ce, Nd, Sm) na ausência e na presença de diferentes aditivos, respectivamente, CaF_2 e EuF_2 . Estes autores referem que as membranas, contendo como aditivos iões cálcio ou európio, apresentam uma maior condutividade, um maior tempo de resposta e uma maior selectividade relativamente ao ião hidróxido. Adicionalmente, sugerem a utilização de membranas baseadas em NdF_3 para efeitos de construção de eléctrodos selectivos a ião fluoreto. Os autores referem ainda a influência de parâmetros como a geometria do cristal e o processo de crescimento do cristal, sobre as características de resposta do eléctrodo.

De entre os eléctrodos de membrana plástica selectivos a ião fluoreto, destaca-se a utilização de ionóforos constituídos por bases de Schiff⁵, porfirinas⁶ ou outros compostos organometálicos⁷⁻⁹. Aos eléctrodos de membrana plástica estão apontadas algumas desvantagens que não recomendam a sua utilização em análises de rotina. Em particular, está descrita uma baixa selectividade para o ião fluoreto para os eléctrodos com ionóforos baseados em salicilatos, ao passo que para os eléctrodos com ionóforos baseados em porfirinas estão descritos desvios ao comportamento do tipo Nernst⁹. Acrescem ainda como desvantagens associadas aos eléctrodos de condutor móvel em membrana plástica, algumas características menos apreciadas relativamente aos eléctrodos de membrana cristalina nomeadamente, a maior falta de repetibilidade entre unidades, o tempo de vida mais curto ou a necessidade de condicionar previamente os eléctrodos antes da sua utilização.

Outro desenvolvimento do processo de construção do eléctrodo de fluoreto, visou o estabelecimento de um sistema de referência interno sólido, com o objectivo de substituir o tradicional transdutor interno constituído por um eléctrodo de AgCl/Ag mergulhado numa solução de ião fluoreto. Bralic e col.¹⁰, apresentam a construção de um eléctrodo de fluoreto com a referência interna estabelecida pela colocação de uma porção de aço sobre o cristal de LaF_3 . Fjeldly e Nagy¹¹, apresentam a construção de uma referência interna a partir prata metálica e fluoreto de prata.

A substituição da solução de referência interna por um contacto sólido apresenta por principais vantagens, a não falência do eléctrodo quando deixa de haver contacto eléctrico pela solução interna entre o cristal de LaF_3 e o fio AgCl/Ag ¹².

Os eléctrodos selectivos a ião fluoreto encontram actualmente inúmeras aplicações analíticas. Destacam-se, de entre alguns trabalhos encontrados na literatura, a determinação de ião fluoreto em águas residuais e águas de consumo¹³; em produtos

alimentares diversos como, vinho¹⁴, vinagre¹⁵ cerveja¹⁶, ou chás¹⁷; em processos industriais, no controlo da eficiência de processos de cromagem¹⁸; na área de saúde, em amostras biológicas, como urina¹⁹, sangue²⁰ ou ossos²¹.

O eléctrodo selectivo a ião fluoreto tem sido, igualmente, utilizado em titulações nas quais o ião fluoreto participa em reacções de complexação ou de precipitação. Neste contexto, destacam-se os trabalhos publicados na determinação de Fe (III)²², Al (III)²³ ou Se (IV)²⁴, em que o ião fluoreto é utilizado como agente complexante, bem como, na determinação de La (III) e Th (IV)²⁵, em que o ião fluoreto é utilizado como agente precipitante. A viabilidade na aplicação destes eléctrodos em métodos indirectos está, uma vez mais, relacionada com a selectividade e rapidez de resposta deste eléctrodo, bem como, com a velocidade de reacção entre o ião fluoreto e a espécie a determinar. Destaca-se, igualmente, o trabalho realizado por Coetzee e col.²⁶ que ilustram a aplicabilidade do cristal de fluoreto na realização de titulações em meios parcialmente aquosos.

Em suma, os eléctrodos cristalinos de ião fluoreto baseados no cristal de fluoreto de lantânio são, presentemente, a primeira escolha quando se pretende implementar uma metodologia para a determinação de ião fluoreto, podendo encontrar-se disponíveis comercialmente eléctrodos de configuração convencional de diversas marcas baseados neste cristal. Tal, deve-se à robustez do cristal quer quanto às suas características mecânicas, quer quanto às suas características químicas no que respeita à selectividade para o ião fluoreto, ao reduzido risco de passivação e à elevada durabilidade.

A título ilustrativo, referem-se na tabela 4.1 algumas metodologias de referência que adoptam o eléctrodo selectivo de fluoreto de lantânio para a determinação de ião fluoreto.

| Tabela 4.1 – Metodologias de referência para a determinação de ião fluoreto utilizando o eléctrodo selectivo a ião fluoreto. | | |
|--|-------------------|---------------------------|
| | | Entidade |
| Matriz | Urina | NIOSH Método 8308 (1994) |
| | Ar | NIOSH Método 7902 (1994) |
| | Água | APHA Método 4500 C (1992) |
| | Água | EPA Método 9214 (1996) |
| | Plantas/Atmosfera | ASTM Método D 3269 (1996) |
| | Drogas | AOAC (2000) |

NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health; EPA – Environmental Protection Agency; AOAC – Association of Official Analytical Chemists; ASTM – American Society for Testing of Materials; APHA – American Public Health Association

O acoplamento de eléctrodos selectivos a ião fluoreto em sistemas de fluxo surge, pois, como primeira necessidade quando se pretende implementar uma metodologia que proporcione elevados ritmos de análises e um baixo consumo de reagentes. Os eléctrodos convencionais de fluoreto têm a forma de um cilindro onde, em um dos topos, se encontra um cristal de LaF_3 na forma de um disco. Este desenho geométrico do eléctrodo de fluoreto é um obstáculo ao seu acoplamento em sistemas de fluxo e constitui, por isso, o factor limitante do desempenho analítico de um sistema de fluxo. O acoplamento deste tipo de eléctrodos em sistemas de fluxo através das abordagens anteriormente referidas (ver capítulo 1), tais como, *wall-jet*, em cascata ou com através do modelo de cápsula, apresenta muitas limitações ao nível da montagem do sistema de fluxo, não possibilitando aproveitar todas as potencialidades deste detector. Neste contexto, foram encontradas na bibliografia algumas referências ao acoplamento por montagem em cascata^{27, 28}, contudo, poder-se-á dizer que, na generalidade, o processo de acoplamento dos eléctrodos de fluoreto em sistemas de fluxo segue uma configuração *wall-jet*^{29, 30}.

O trabalho publicado em 1972 por Thompson e Rechnitz³¹ descreve as primeiras abordagens para o acoplamento do eléctrodo baseado no cristal de LaF_3 num sistema de fluxo contínuo dedicado para estudos cinéticos em soluções modelo. Estes autores ensaiam o acoplamento baseado no arranjo *wall-jet* através de uma célula especificamente concebida para este efeito e ainda, a construção de um detector tubular. Os resultados obtidos com o desenho tubular, sendo menos satisfatórios do que os obtidos através da estratégia de *wall-jet*, são justificados pela dificuldade na construção do modelo tubular. Foi, igualmente, encontrada uma referência a um detector de fluoreto tubular construído no interior de uma célula de polimetilmetacrilato (PMMA) por Bralic e col.³². Para a construção deste detector, os autores descrevem a utilização de um cristal de LaF_3 , perfurado transversalmente com 1,2 mm de diâmetro interno para a passagem de solução a analisar e, numa localização perpendicular ao canal do fluxo, perfurado longitudinalmente com 5 mm de diâmetro interno, para a colocação do eléctrodo de referência interno e respectiva solução. Contudo, o processo experimental de construção do detector com esta configuração não é apresentado de forma inequívoca, nomeadamente, quanto às condições experimentais para a realização dos orifícios sobre o cristal e quanto ao material utilizado para a imobilização de, nomeadamente, o cristal, o eléctrodo de referência interno e respectiva solução de referência interna, dentro da célula de PMMA.

Neste trabalho, apresenta-se um processo de construção de um detector tubular de ião fluoreto baseado no cristal de fluoreto de lantânio, para ser implementado em

sistemas de fluxo. Adicionalmente, ilustra-se a aplicabilidade do detector construído num sistema FIA na análise do ião fluoreto em diversas matrizes.

4.2 – Construção de um detector tubular selectivo a ião fluoreto

Para o desenvolvimento de um detector tubular de ião fluoreto para acoplamento a sistemas de fluxo, pretendeu-se idealizar um processo de construção rápido, acessível quanto a material e equipamento usual de laboratório e, que fosse de fácil acoplamento aos sistemas de fluxo. O processo de construção para o detector tubular de ião fluoreto pretendeu garantir a imobilização do sensor num suporte inerte, bem como alojar a solução de referência interna juntamente com o eléctrodo de referência de um modo estanque e robusto.

Iniciou-se o processo de construção do detector tubular pela preparação do eléctrodo de referência interno de AgCl/Ag (figura 4.1).

Para este efeito, cortou-se, cerca de, 4 cm de fio de prata e inseriu-se dentro de um tubo de politetrafluoroetileno (PTFE) com, cerca de, 2 cm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro interno, de modo a que permanecessem visíveis ambas as extremidades do fio de prata. Seguidamente, foi aplicada resina não condutora em ambos os topos do tubo de PTFE (tendo o cuidado de deixar as extremidades do fio de prata sem resina), que após endurecimento (12 h a 40 °C), permite fixar de um modo robusto o fio de prata juntamente com o tubo de PTFE (figura 4.1 a). Posteriormente, uma das extremidades do fio de prata foi soldada ao fio condutor interno de um cabo coaxial para, em seguida, se poder proceder ao recobrimento electrolítico da outra extremidade do fio de prata com AgCl (figura 4.1 b). Para este efeito, preparou-se uma solução de HCl 0,1 M e aplicou-se uma diferença de potencial de 0,700 V (*versus* eléctrodo de referência de AgCl/Ag, KCl 3 M, saturado em AgCl) durante 15 min (figura 4.1 c).

Para a avaliação dos eléctrodos de referência construídos, efectuou-se o seguinte procedimento experimental. Mergulhou-se cada eléctrodo construído e um eléctrodo de referência comercial (ver 2.4.4.5) numa solução de NaCl 0,1 M e mediu-se com um milivoltímetro a diferença de potencial estabelecida. Os valores de diferença de potencial observados nestas condições experimentais não diferiram mais do que 7 mV para as diferentes unidades construídas.

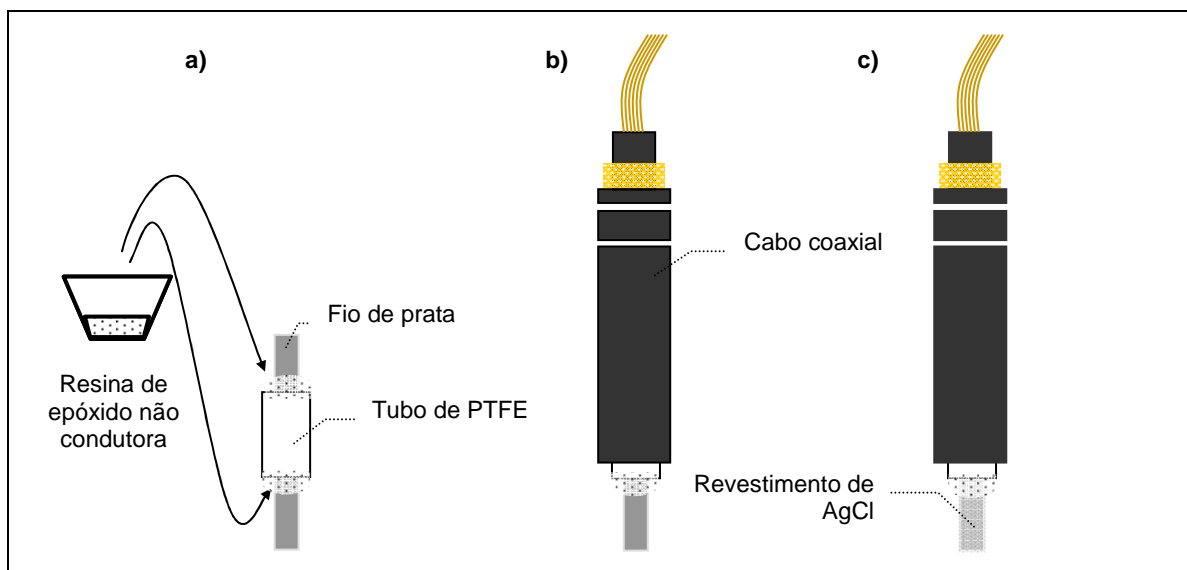


Figura 4.1 – Esquema representativo das etapas do processo de construção de um eléctrodo de referência interno de AgCl/Ag (ver detalhes no texto); a) imobilização do fio de prata dentro de um segmento de tubo de PTFE; b) ligação do fio de prata ao condutor interno de um cabo coaxial; c) recobrimento electroquímico do fio de prata com cloreto de prata.

Para a imobilização do cristal de fluoreto de lantânio optou-se por utilizar células transparentes descartáveis de polimetilmetacrilato (PMMA) vulgarmente utilizadas para análises espectrofotométricas. Estas células apresentam como principais vantagens, o seu baixo custo e ainda a translucidez, permitindo, por isso, observar o seu interior. Para imobilizar o cristal de LaF_3 , utilizou-se resina não condutora de epóxi. Esta escolha justifica-se devido às características físicas e químicas da resina, nomeadamente, não opacidade, o que permite observação do cristal no interior da resina, facilidade de perfuração com material corrente de oficina e baixa reactividade química.

Para a construção do detector tubular selectivo a ião fluoreto realizou-se o seguinte procedimento experimental: partiu-se o cristal em quatro partes iguais com o auxílio de uma lâmina. Cada pedaço foi utilizado para a construção de um detector tubular. Preencheu-se, cerca de, um terço do volume da célula descartável com resina à base de epóxi. Deixou-se a resina em repouso por 12 h a 40 °C para o seu endurecimento e, posteriormente, com o auxílio de uma furadora, abriu-se uma pequena cavidade com as dimensões necessárias para permitir a colocação da membrana selectiva a ião fluoreto (figura 4.2 a). Em seguida, colocou-se a membrana selectiva na cavidade e preencheu-se com nova resina de epóxi o volume da célula descartável até ao recobrimento total da membrana (figura 4.2 b).

Deixou-se novamente o sistema em repouso para endurecimento da resina de epóxi (12 h a 40 °C) e perfurou-se todo o conjunto transversalmente com um diâmetro de, cerca de, 0,8 mm. Para a realização deste orifício foi utilizada uma broca diamantada

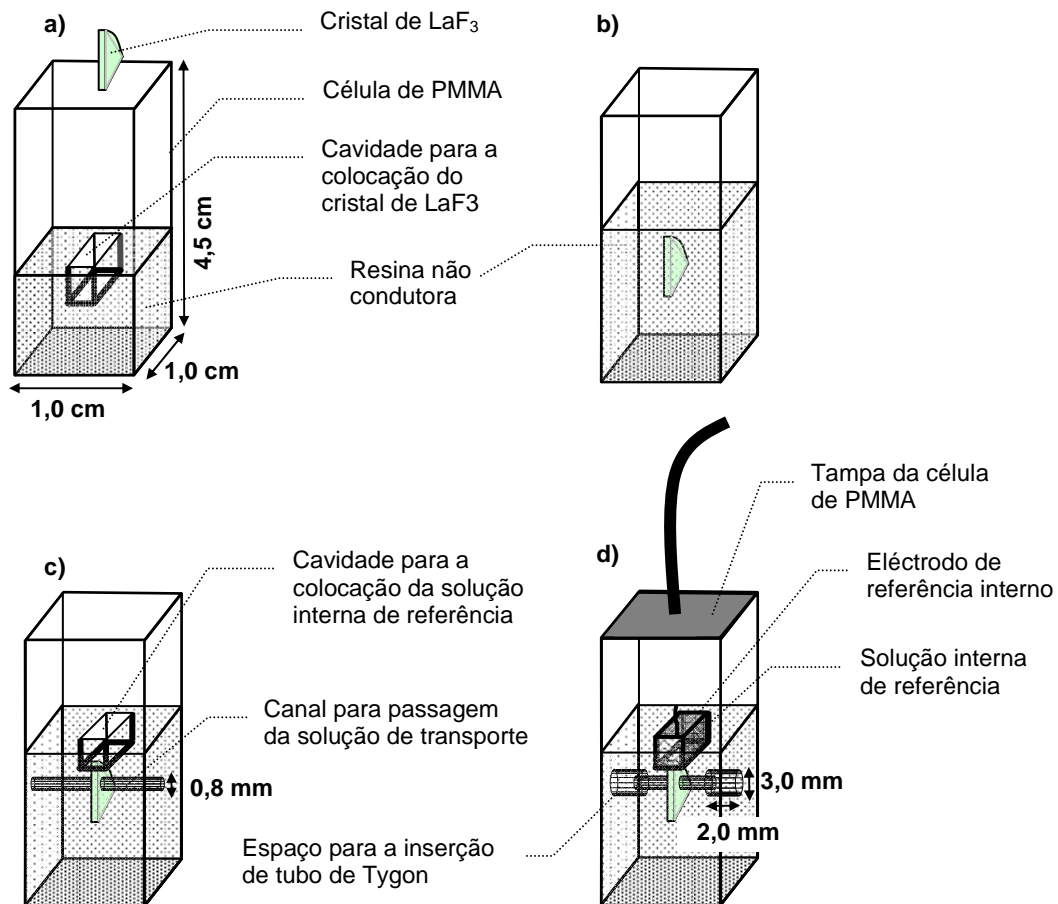
nas condições de funcionamento sugeridas pelo fabricante (velocidade de rotação de, cerca de, 20000 rpm). O diâmetro escolhido para a realização deste orifício é igual ao diâmetro interno da tubagem utilizada na implementação do sistema de fluxo o que permite rentabilizar as vantagens da configuração tubular já anteriormente discutidas (capítulo 1). Abriu-se, igualmente, uma cavidade adicional (para alojar a solução de referência interna) por cima da célula, com a profundidade necessária até expor o cristal (figura 4.2 c).

Para o acoplamento do detector ao sistema de fluxo, procedeu-se ao alargamento das extremidades do orifício anteriormente realizado para 3,0 mm de diâmetro interno (profundidade de 2,0 mm). Em seguida, foi colocado em cada furo um segmento de tubo maleável, por exemplo, Tygon, com diâmetro interno de 1,25 mm e diâmetro externo de 3,0 mm. Este tubo permite um encaixe fácil e suficientemente justo para tubagem de PTFE com 0,8 mm de diâmetro interno e 1,6 mm de diâmetro externo usualmente utilizado na montagem de sistemas de fluxo. Pretendeu-se com esta abordagem substituir o modelo convencional de encaixe roscado utilizado para acoplamento entre os diferentes constituintes do sistema de fluxo. Esta estratégia é de maior simplicidade de construção e igualmente funcional, no que respeita ao isolamento do sistema e à não perturbação do fluxo.

Para a montagem do eléctrodo de referência interno na célula com o sensor de fluoreto de lantânio fez-se atravessar o respectivo cabo coaxial através de um orifício (com igual diâmetro que o cabo coaxial) previamente realizado sobre a tampa da célula de PMMA descartável. Preencheu-se o volume restante da célula com solução de referência interna ($[\text{NaF}] = 0,10 \text{ M}$, $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ M}$) e, por fim, colou-se a tampa à célula de polimetilmetacrilato com resina não condutora (figura 4.2 d).

A figura 4.2 esquematiza as etapas experimentais realizadas agora descritas.

Para o armazenamento dos detectores, lavava-se o canal da passagem da solução de transporte com água ultra-pura, secava-se e guardava-se o detector sem mais cuidados adicionais.



e)

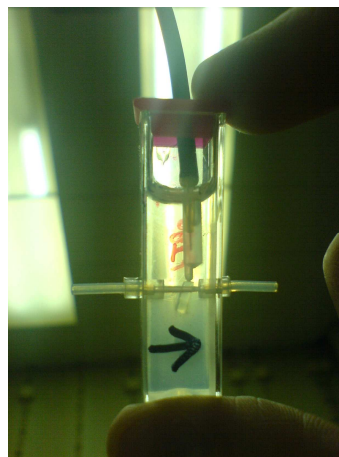


Figura 4.2 – Esquema representativo das etapas de construção de um detector tubular selectivo a ião fluoreto (ver detalhes no texto); a) colocação do cristal de LaF_3 numa cavidade previamente realizada sobre resina não condutora; b) imobilização do cristal de LaF_3 em resina não condutora; c) perfuração do canal para passagem da solução e da cavidade para colocação da solução de referência interna; d) colocação da tampa da célula de PMMA; e) fotografia de um detector tubular selectivo a ião fluoreto.

4.3 – Caracterização do detector tubular selectivo a ião fluoreto num sistema de fluxo contínuo

A avaliação das características intrínsecas do detector construído, nomeadamente os parâmetros analíticos (declive, limite de detecção, limite inferior de resposta linear, repetibilidade e estabilidade do sinal) e os parâmetros dinâmicos (tempo de resposta, tempo de retorno à linha de base e ritmo de análise)³³ foi realizada num sistema de fluxo de canal único, de baixa dispersão (capítulo 2, figura 2.2). Nestas condições experimentais, pretende-se que a concentração do ião principal não sofra alterações significativas de concentração por efeitos de diluição desde a válvula de injeção até à chegada ao detector, sendo que, assim, o sinal registado é unicamente dependente das características de resposta intrínsecas do detector.

Para a caracterização do eléctrodo preparou-se uma solução transportadora constituída por NaF $5,00 \times 10^{-5}$ M, com força iónica ajustada a 0,1 M com KNO₃. A presença de ião fluoreto no transportador tem por objectivo condicionar continuamente a superfície do eléctrodo enquanto que a adição de KNO₃ visa reduzir o ruído eléctrico.

4.3.1 – Parâmetros Analíticos

4.3.1.1 – Declive

O declive do detector potenciométrico foi calculado pela seguinte expressão, $\text{declive} = \Delta E / \Delta \log C$, em que, ΔE é a variação do valor da diferença de potencial e $\Delta \log C$ representa a variação do logaritmo da concentração do analito, sendo que ambos os valores foram obtidos dentro da zona linear da curva de calibração do detector.

Foram ensaiados os caudais de 2,5, 5,0 e 7,5 ml min⁻¹ e para cada caudal, ensaiaram-se três alças de injeção, respectivamente de, 200 µl, 400 µl e 600 µl. Para a obtenção do valor da diferença de potencial relativo ao sinal correspondente a um sistema em regime estacionário, com vista à determinação do valor de percentagem de recuperação, substituiu-se a solução transportadora pela respectiva solução padrão e registou-se o valor da diferença de potencial estabelecido quando a variação do valor desta propriedade foi inferior a 0,2 mV min⁻¹).

Na tabela 4.2 encontram-se os valores de diferença de potencial registados para uma gama de concentrações de ião fluoreto compreendida entre $1,00 \times 10^{-4}$ M e $3,00 \times 10^{-2}$ M, nas condições experimentais acima descritas e, ainda, os valores de recuperação calculados com base na altura do sinal.

Tabela 4.2 – Valores de diferença de potencial (mV) registados a diferentes caudais e volumes de injeção para um detector tubular de ião fluoreto (composição da solução de referência interna [NaF] = 0,10 M, [NaCl] = 0,10 M).

| [F ⁻]/M | 2,5 ml min ⁻¹ | | | | | | 5,0 ml min ⁻¹ | | | | | | 7,5 ml min ⁻¹ | | | | | |
|---|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------------------|--------|--------|--------|-------|--|
| | 200 µl | 400 µl | 600 µl | E.E.* | 200 µl | 400 µl | 600 µl | E.E.* | 200 µl | 400 µl | 600 µl | E.E.* | 200 µl | 400 µl | 600 µl | E.E.* | | |
| | 5,00x10 ⁻⁵ | - | - | - | 232,4 | - | - | - | 231,2 | - | - | - | 231,2 | - | - | - | 230,7 | |
| 1,00x10 ⁻⁴ | 218,6 | 219,1 | 218,3 | 216,4 | 218,6 | 218,1 | 217,9 | 216,0 | 219 | 218,1 | 217,8 | 216,0 | 219 | 218,1 | 217,8 | 215,7 | | |
| 3,00x10 ⁻⁴ | 189,6 | 189,6 | 188,6 | 186,0 | 190,2 | 189,0 | 188,6 | 185,4 | 191,3 | 189,1 | 188,4 | 185,4 | 191,3 | 189,1 | 188,4 | 185,1 | | |
| 1,00x10 ⁻³ | 159,0 | 158,7 | 157,6 | 155,3 | 159,9 | 158,4 | 157,9 | 155,3 | 160,6 | 158,7 | 157,8 | 155,3 | 160,6 | 158,7 | 157,8 | 155,1 | | |
| 3,00x10 ⁻³ | 131,0 | 130,3 | 129,2 | 127,3 | 131,9 | 130,3 | 129,8 | 127,0 | 133,2 | 130,8 | 130,0 | 126,8 | 133,2 | 130,8 | 130,0 | 126,8 | | |
| 1,00x10 ⁻² | 101,8 | 100,0 | 99,0 | 96,4 | 102,2 | 100,3 | 99,7 | 96,5 | 103,4 | 101,0 | 100,1 | 96,1 | 103,4 | 101,0 | 100,1 | 96,1 | | |
| 3,00x10 ⁻² | 73,5 | 72,4 | 71,3 | 68,8 | 75,3 | 73,0 | 72,4 | 68,6 | 76,5 | 73,8 | 72,9 | 68,4 | 76,5 | 73,8 | 72,9 | 68,4 | | |
| | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | | |
| Declive | -58,33 | -59,13 | -59,21 | -59,36 | -57,85 | -58,50 | -58,64 | -59,20 | -57,58 | -58,15 | -58,35 | -59,19 | -57,58 | -58,15 | -58,35 | -59,19 | | |
| C.C.L. | -1,000 | -1,000 | -1,000 | -1,000 | -1,000 | -1,000 | -1,000 | -1,000 | -1,000 | -1,000 | -1,000 | -1,000 | -1,000 | -1,000 | -1,000 | -1,000 | | |
| Valores experimentais da percentagem do sinal potenciométrico obtido relativamente ao valor obtido em situação de estado estacionário. | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| [F ⁻]/M | 2,5 ml min ⁻¹ | | | | | | 5,0 ml min ⁻¹ | | | | | | 7,5 ml min ⁻¹ | | | | | |
| | 200 µl | 400 µl | 600 µl | E.E.* | 200 µl | 400 µl | 600 µl | E.E.* | 200 µl | 400 µl | 600 µl | E.E.* | 200 µl | 400 µl | 600 µl | E.E.* | | |
| | 5,00x10 ⁻⁵ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 1,00x10 ⁻⁴ | 84 | 86 | 87 | - | 82 | 86 | 89 | - | 79 | 84 | 86 | - | 79 | 84 | 86 | - | | |
| 3,00x10 ⁻⁴ | 92 | 93 | 94 | - | 89 | 92 | 93 | - | 87 | 91 | 93 | - | 87 | 91 | 93 | - | | |
| 1,00x10 ⁻³ | 95 | 96 | 97 | - | 94 | 96 | 97 | - | 93 | 95 | 96 | - | 93 | 95 | 96 | - | | |
| 3,00x10 ⁻³ | 96 | 98 | 98 | - | 95 | 97 | 97 | - | 94 | 96 | 97 | - | 94 | 96 | 97 | - | | |
| 1,00x10 ⁻² | 96 | 98 | 98 | - | 96 | 97 | 98 | - | 95 | 96 | 97 | - | 95 | 96 | 97 | - | | |
| 3,00x10 ⁻² | 97 | 98 | 98 | - | 96 | 97 | 98 | - | 95 | 97 | 97 | - | 95 | 97 | 97 | - | | |
| | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | | |
| Média | 93 | 95 | 95 | - | 92 | 94 | 95 | - | 90 | 93 | 94 | - | 90 | 93 | 94 | - | | |

E.E.* - valores relativos ao estado estacionário

Considerando os resultados obtidos para os diferentes caudais e volumes de injeção ensaiados, verificou-se que os valores de declive variaram entre $(-57,6) \text{ mV dec}^{-1}$ e $(-59,2) \text{ mV dec}^{-1}$, o que ilustra a pouca influência do caudal e alça de injeção no valor do declive. Os valores de declive obtidos foram similares ao valor de declive teórico previsto pela equação do tipo Nernst.

Os valores médios de percentagem do sinal obtidos para as condições de caudal e volume de injeção ensaiados, variaram entre, cerca de, 90% e 95% do valor obtido quando se operou o detector tubular de fluoreto em regime de estado estacionário para as mesmas soluções. De um modo geral, os valores de declive e os valores médios de percentagem de recuperação aumentaram para alças de injeção superiores e para caudais mais baixos. Este resultado era esperado atendendo a que o tempo de contacto entre o detector e a amostra aumenta com o volume de amostra injectado e com a diminuição do caudal, possibilitando assim um maior tempo de resposta do detector.

Na sequência dos resultados obtidos da avaliação do declive seleccionaram-se as seguintes condições de fluxo para a restante avaliação do eléctrodo (tabela 4.3)

| Tabela 4.3 – Condições experimentais adoptadas de composição da solução transportadora, caudal e alça de injeção para a avaliação das características intrínsecas de resposta do detector tubular de ião fluoreto. | |
|---|---|
| Solução transportadora | NaF $5,00 \times 10^{-5}$ M, KNO ₃ 0,1 M |
| Caudal | 5,0 ml min ⁻¹ |
| Alça de injeção | 400 µl |

As condições experimentais adoptadas possibilitam um tempo de contacto da superfície do eléctrodo com a amostra de, cerca de, 5 s, permitindo a obtenção de um sinal perto do estado estacionário e ainda, um rápido condicionamento da superfície do eléctrodo.

4.3.1.2 – Limite de detecção e limite inferior de resposta linear

De acordo com a recomendação da IUPAC³³, a determinação do valor de limite de detecção (L.D.) para detectores potenciométricos é realizada por intrapolação gráfica a partir do ponto de intersecção das rectas estabelecidas para a gama de concentrações do ião primário em que o eléctrodo não é sensível (zona I) e, a gama de concentrações do ião primário em que o eléctrodo é sensível (zona II).

Para a caracterização destes parâmetros foram seguidas as condições experimentais referidas na tabela 4.3 excepção feita à composição do transportador. Para

o efeito foi preparada uma solução de ião fluoreto, $1,00 \times 10^{-6}$ M em meio KNO_3 0,1 M. O valor de concentração do ião primário seleccionado foi tão baixo quanto possível de modo a permitir observar uma linha de base estável. Uma vez estabelecida esta condição, realizou-se o seguinte procedimento experimental: num primeiro ensaio foram injectadas soluções de ião fluoreto com concentrações compreendidas entre $1,00 \times 10^{-3}$ M e $2,00 \times 10^{-6}$ M a partir da concentração mais baixa para a concentração mais alta. No segundo ensaio, injectaram-se os padrões preparados iniciando-se pelo padrão com a concentração mais alta até à concentração mais baixa. No último ensaio, procedeu-se como no primeiro.

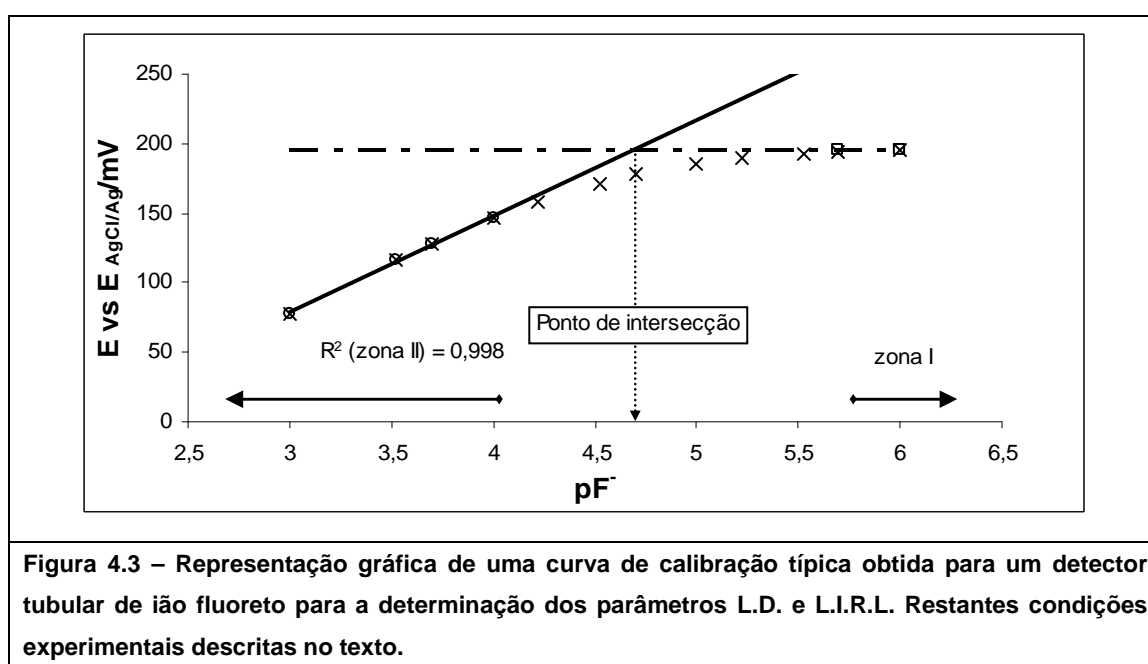
Para efeitos de cálculo para a determinação do limite de detecção, definiu-se a recta para a zona I paralelamente ao eixo das abcissas e tomando o valor médio da diferença de potencial obtido para a concentração de fluoreto existente no transportador.

A figura 4.3 ilustra uma representação gráfica obtida para o ensaio referido.

Na tabela 4.4 estão reunidos os valores de diferença de potencial registados nas condições experimentais atrás descritas e os respectivos valores de limite de detecção e limite inferior de resposta linear (L.I.R.L.) encontrados.

Nas condições experimentais ensaiadas foram obtidos valores de L.D. e de L.I.R.L. de, respectivamente, cerca de, 1×10^{-5} M e 5×10^{-5} M.

Os valores de L.D. e L.I.R.L. constituem apenas uma indicação da ordem de grandeza que é possível obter para os eléctrodos construídos. Efectivamente, observou-se que os valores obtidos podem variar levemente para cada detector de fluoreto construído e para cada curva de calibração realizada.



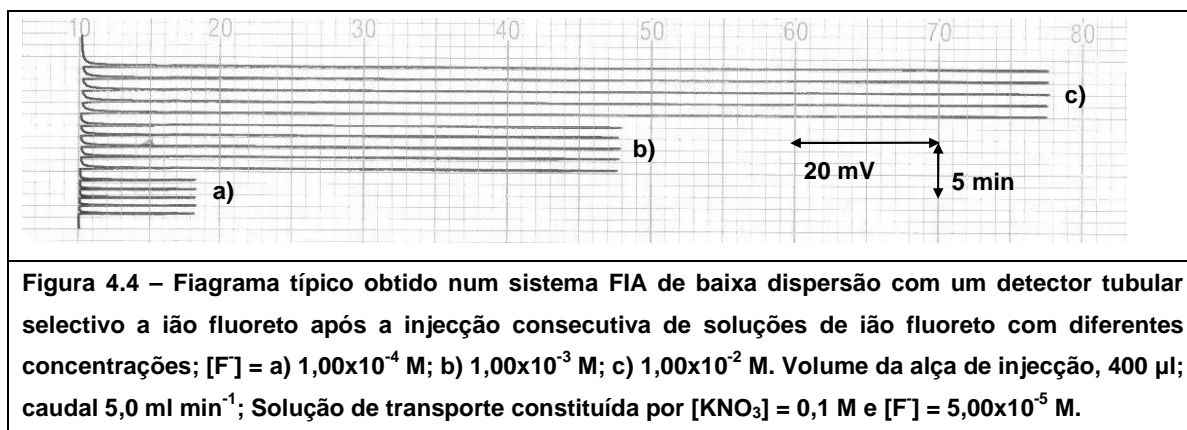
| Tabela 4.4 – Valores típicos de diferença de potencial (mV) obtidos para detectores tubulares de ião fluoreto para cálculo dos valores de limite de detecção (L.D.) e limite inferior de resposta linear (L.I.R.L.). Condições experimentais descritas no texto. | | | | |
|---|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | Ensaio 1 | Ensaio 2 | Ensaio 3 |
| [F]/M | 1,00x10 ⁻⁶ | 312,9 | 313,5 | 314,1 |
| | 2,00x10 ⁻⁶ | 311,8 | 312,3 | 313,4 |
| | 3,00x10 ⁻⁶ | 310,4 | 310,2 | 311,8 |
| | 6,00x10 ⁻⁶ | 306,8 | 306,5 | 307,9 |
| | 1,00x10 ⁻⁵ | 302,8 | 302,5 | 303,5 |
| | 2,00x10 ⁻⁵ | 294,3 | 294,6 | 295,1 |
| | 3,00x10 ⁻⁵ | 287,8 | 287,2 | 288,8 |
| | 6,00x10 ⁻⁵ | 274,7 | 274,2 | 274,7 |
| | 1,00x10 ⁻⁵ | 262,1 | 260,7 | 262,0 |
| | 2,00x10 ⁻⁵ | 244,0 | 242,7 | 244,1 |
| | 3,00x10 ⁻⁴ | 231,7 | 230,8 | 229,0 |
| | 1,00x10 ⁻⁴ | 195,9 | 194,2 | 195,4 |
| | | ↓ | ↓ | ↓ |
| L.D./ M | | 1,63x10⁻⁵ | 1,57x10⁻⁵ | 1,58x10⁻⁵ |
| L.I.R.L./ M | | ≈ 5x10⁻⁵ | | |

4.3.1.3 – Repetibilidade

Nas condições experimentais adoptadas (tabela 4.3; figura 2.2), registou-se a diferença de potencial estabelecida para soluções de ião fluoreto com diferentes concentrações, injectadas consecutivamente. Foram analisadas soluções em ião fluoreto com concentrações de 1,00x10⁻⁴ M, 1,00x10⁻³ M e 1,00x10⁻² M. O coeficiente variacional não foi superior a 3% (n = 5) para qualquer das soluções ensaiadas.

Na figura 4.4 pode observar-se um fiagrama típico obtido para este ensaio.

Os valores de diferença de potencial medidos por diferentes detectores tubulares para a mesma solução modelo de ião fluoreto não apresentaram, em geral, diferenças superiores a 10 mV. As diferenças encontradas são devidas, principalmente, às diferenças entre os vários eléctrodos de referência interno utilizados para a construção dos detectores tubulares conforme anteriormente discutido (ver 4.2).



4.3.1.4 – Traçado de diagramas de Reilley

O estudo da influência do pH sobre a actividade medida de ião fluoreto pretende definir quais as condições de meio mais adequadas neste parâmetro para o funcionamento do detector construído num sistema de fluxo.

Nesta avaliação foram utilizadas as condições experimentais anteriormente descritas (tabela 4.3; figura 2.2). Estudou-se o comportamento do detector tubular de fluoreto para uma gama de pH compreendida entre 4 e 11. O intervalo de pH escolhido foi baseado em estudos similares descritos na literatura sobre o efeito do pH na resposta do eléctrodo de ião fluoreto baseado no cristal de LaF_3 . Assim, escolheu-se $\text{pH} = 4$ como valor mínimo de pH a ensaiar para evitar a ocorrência de perdas significativas de fluoreto sob a forma de $\text{HF}(\text{g})$ ($\text{pK}_a \text{ HF} = 3,17$), enquanto que para limite máximo de pH escolheu-se $\text{pH} = 11$ atendendo à interferência que o ião HO^- exerce sobre a resposta do eléctrodo. O procedimento experimental foi realizado do seguinte modo: foram preparadas soluções de 250 ml em HNO_3 a $\text{pH} = 4$ (com força iónica ajustada a $0,1 \text{ M}$ com KOH) com as seguintes concentrações em ião fluoreto $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$, $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$. O pH da solução, medido continuamente com um eléctrodo de vidro selectivo ao H^+ , foi sendo progressivamente ajustado com diferentes soluções de KOH previamente à injeção de modo a que, nestas condições, a variação da concentração de ião fluoreto durante o ensaio não fosse superior a 5%.

A figura 4.5 ilustra um diagrama de Reilley típico obtido nas condições experimentais descritas.

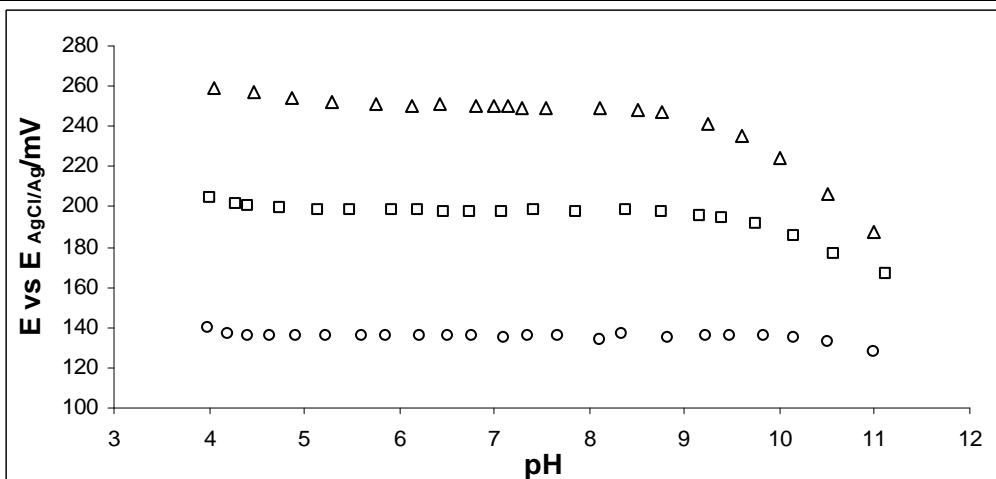


Figura 4.5 – Diagrama de Reilley típico obtido com um detector tubular selectivo a ião fluoreto para soluções com $[F^-] = (\Delta) 1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$; $(\square) 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $(\circ) 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$. Restantes condições experimentais descritas no texto.

Nas condições de fluxo seleccionadas, observou-se que à medida que o pH decresce o sinal potenciométrico do ião fluoreto é afectado negativamente, ao passo que para valores de pH progressivamente mais alcalinos, o sinal para o ião fluoreto é afectado positivamente. Este comportamento foi mais evidente para as soluções menos concentradas em ião fluoreto. O comportamento observado a pH ácido deve-se à formação de complexos entre o catião H^+ e o anião fluoreto³⁴. Quanto ao comportamento observado para a zona alcalina, são sugeridas várias hipóteses. Frant e col. referem que a falta de selectividade para o anião hidróxido pode ser devida a similaridade química (relativamente à carga e raio iónico) entre esta espécie e o anião fluoreto¹. Outras hipóteses para o comportamento observado são a formação de um filme de hidróxido de lantânio na superfície da membrana ou, alternativamente, a substituição de fluoreto por anião hidróxido na superfície da membrana³⁴. Efectivamente, quando se injectaram soluções com pH alcalino verificou-se um difícil retorno à linha de base ao contrário do que se observou quando se injectou a solução de pH mais ácido, o que vai de encontro com a hipótese de o ião fluoreto se acumular à superfície do cristal. Observou-se que para valores de pH compreendidos entre aproximadamente, 5,5 e 7,5 o sinal potenciométrico do ião fluoreto não é significativamente afectado nas condições de fluxo utilizadas para a gama de concentrações compreendidas entre $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$. Refira-se que o perfil observado nos diagramas de Reilley são semelhantes aos encontrados na bibliografia para eléctrodos de fluoreto baseados no cristal de LaF_3 utilizados em sistema discreto.

Os resultados obtidos sugerem por este motivo o ajuste prévio do pH para o intervalo compreendido entre 5,5 e 7,5, na análise de soluções com um detector selectivo

a ião fluoreto baseado no cristal de fluoreto de lantânio.

4.3.1.5 – Estabilidade

Para a avaliação da estabilidade do detector a curto prazo registou-se a diferença de potencial estabelecida para a solução transportadora bombeada continuamente ao longo de 6 h nas condições experimentais adoptadas (tabela 4.3; figura 2.2). Nestas condições experimentais observou-se uma variação da diferença de potencial não superior a $0,4 \text{ mV h}^{-1}$.

Ao nível da estabilidade dos detectores construídos ao longo de um largo intervalo de tempo, foi observado que o declive dos detectores construídos não foi inferior a $(-55) \text{ mV dec}^{-1}$ durante períodos de, cerca de, 6 meses. Durante a utilização dos detectores, o procedimento experimental para o seu armazenamento consistiu apenas em lavar o canal do detector com água e secar.

4.3.2 – Parâmetros dinâmicos

Nas condições experimentais seleccionadas (tabela 4.3; figura 2.2), foi determinado o tempo de resposta, o tempo de retorno e o ritmo de amostragem para soluções de ião fluoreto com concentrações de, respectivamente, $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$, $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$.

O tempo de resposta do detector foi calculado pela diferença de tempo que decorre entre o instante inicial em que o detector está em contacto com a solução modelo até ser atingido 90% do sinal relativo ao estado estacionário respectivo à solução ensaiada. Como tempo de retorno, definiu-se como sendo o intervalo de tempo que decorre entre o instante em que o detector está em contacto com a solução ensaiada (em situação de estado estacionário) até ao instante em que é obtido um valor percentual de sinal de estado estacionário de 5%.

O ritmo de análise foi calculado por extrapolação do número de análises consecutivas realizadas nas condições experimentais referidas.

Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 4.5.

Os valores apresentados relativamente aos parâmetros dinâmicos pretendem ser apenas indicativos quanto à sua ordem de grandeza, uma vez que, considerando as condições experimentais adoptadas, há vários factores que influem directamente sobre as características de resposta do eléctrodo e que não foram aqui objecto de estudo aprofundado e/ou são difíceis de contabilizar. Neste contexto, refira-se o diâmetro do orifício realizado sobre o cristal, o estado físico da membrana após a construção do

detector, a composição do transportador ou ainda, as características físicas do sistema de fluxo, particularmente no que se refere à interligação entre os diferentes dispositivos que o compõem.

Refira-se, igualmente, que os valores apresentados vão de encontro aos valores encontrados na bibliografia para eléctrodos tubulares de membrana cristalina³⁵.

Tabela 4.5 – Figuras de mérito típicas relativas aos parâmetros dinâmicos de um detector tubular selectivo a ião fluoreto.

| | | Tempo de resposta (90 % do valor de sinal relativo a estado estacionário)/ s | Tempo de retorno (5 % do valor residual do sinal obtido)/ s | Ritmo de análise/ h ⁻¹ |
|-------|-----------------------|--|---|-----------------------------------|
| [F]/M | 1,00x10 ⁻⁴ | ≈ 1 | ≈ 9 | ≈ 300 |
| | 1,00x10 ⁻³ | <1 | ≈ 11 | ≈ 240 |
| | 1,00x10 ⁻² | <1 | ≈ 15 | ≈ 120 |

4.3.3 – Comparação dos valores dos parâmetros obtidos com os descritos para eléctrodos convencionais

Na tabela 4.6 resumem-se as figuras de mérito típicas obtidas para o detector tubular construído e as figuras de mérito referidas para um eléctrodo de fluoreto (comercializado pela Orion) de geometria convencional baseado, igualmente, no cristal de LaF₃, a operar em estado estacionário³⁶.

Tabela 4.6 – Figuras de mérito típicas para um detector tubular e para um eléctrodo convencional selectivos a ião fluoreto.

| | Detector tubular* | Eléctrodo convencional ³⁶ |
|--|-------------------------|--------------------------------------|
| Declive/ mV dec ⁻¹ | (-57,6) a (-59,2) | (-54) a (-60) |
| L.D./ M | ≈ 1,6x10 ⁻⁵ | 1x10 ⁻⁶ |
| Estabilidade | <0,4 mV h ⁻¹ | ± 2% h ⁻¹ |
| Intervalo de pH operacional ([F] = 1x10 ⁻⁴ M) | 5,5-7,5 | 5-9,5 |

* Condições experimentais descritas nos pontos 4.3.1 e 4.3.2

Observa-se que os valores apresentados de declive e estabilidade podem ser considerados da mesma ordem de grandeza para ambos os eléctrodos. Os valores de limite de detecção são mais baixos para o eléctrodo convencional, o que é devido ao reduzido tempo de estabilização do sinal obtido pelo detector tubular quando opera em sistemas de fluxo.

Relativamente ao efeito do pH sobre o sinal potenciométrico, observa-se que a

gama de pH onde não existe influência significativa sobre o sinal potenciométrico, é inferior quando comparado com o intervalo encontrado em sistemas estacionários. De acordo com o referido na literatura em estudos similares com eléctrodos selectivos a outras espécies, tal pode deve-se à maior mobilidade do protão e ião hidróxido, relativamente à espécie primária na interface entre a solução e a superfície do eléctrodo. Como o sinal obtido num sistema de fluxo é transiente, este efeito pode ser o responsável pela diferença entre os valores apresentados relativamente a este parâmetro ³⁵.

4.4 – Montagem de um sistema de fluxo FIA para análise de ião fluoreto por potenciometria

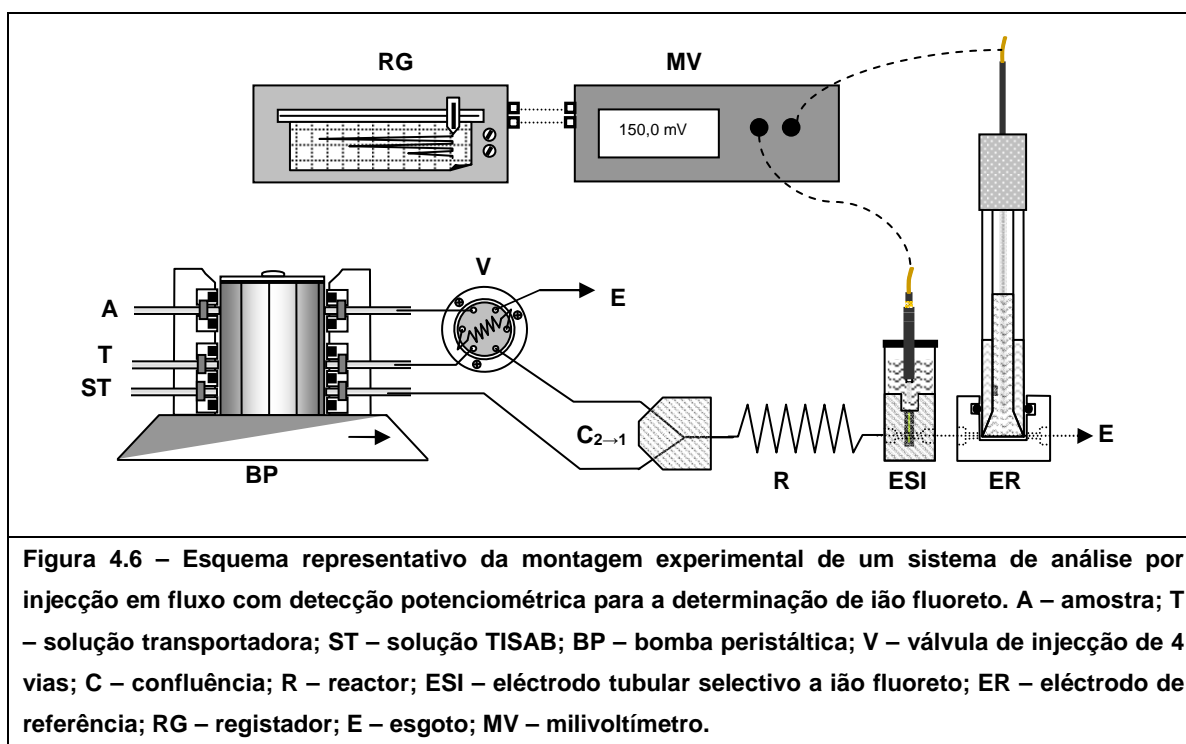
4.4.1 – Sistema de fluxo

Implementou-se um sistema de fluxo para a determinação de ião fluoreto tal que apresentasse por principais vantagens, a simplicidade e facilidade de montagem, o ajuste automático da força iónica e pH da amostra, robustez e elevado ritmo de análise. O sistema de fluxo foi constituído por uma bomba peristáltica, para propulsionar a amostra, o transportador da amostra e, a solução ajustadora de força iónica, pH e, de supressão de interferentes (solução TISAB); uma válvula de injeção de 4 vias dedicada para a injeção da amostra no sistema de fluxo; uma confluência de 2→1 vias, para proporcionar a mistura entre a amostra e a solução TISAB; um reactor para promover a homogeneização da mistura; e um sistema de detecção composto por um detector tubular selectivo a ião fluoreto, um eléctrodo de referência e um milivoltímetro. A figura 4.6 ilustra o sistema de fluxo descrito.

O modo de funcionamento do sistema de fluxo implementado era o seguinte: previamente à análise das soluções padrão ou amostras, deixava-se a bomba peristáltica a bombear continuamente a solução TISAB e a solução transportadora (ao mesmo caudal) de modo a possibilitar a estabilização do sinal potenciométrico. Para a análise das amostras, com a válvula de injeção na posição “ENCHER” lavava-se e enchia-se a alça de injeção com a amostra. Em seguida, rodava-se manualmente a válvula de injeção para a posição “INJECTAR” para que automaticamente o transportador empurrasse a amostra até ao ponto de confluência onde iniciava o condicionamento da amostra pela solução TISAB. A mistura entre a solução TISAB e a amostra decorria então ao longo do reactor até atingir o detector sendo o sinal analítico registado. Entre a injeção das soluções padrão/ amostras a bomba peristáltica permanecia a bombear a solução TISAB e a solução transportadora, com o objectivo de proporcionar continuamente a limpeza e condicionamento da superfície do detector entre análises.

Nas condições experimentais do sistema de fluxo proposto, a concentração da

amostra que atinge o detector é aproximadamente metade da concentração original, uma vez que a amostra e a solução TISAB ao serem bombeadas ao mesmo caudal e, subsequentemente misturadas, sofrem uma diluição de cerca de duas vezes. Neste processo ocorre assim a duplicação do volume de amostra inicialmente injectado. Considerando desprezáveis os efeitos de diluição que ocorrem nas interfaces entre a amostra injectada e a solução transportadora, chega ao detector um segmento de amostra equivalente ao dobro do volume inicialmente injectado o que permite, deste modo, um maior tempo de estabilização do detector.



4.4.2 – Desenvolvimento do método

4.4.2.1 – Estudos preliminares

Estudaram-se, numa primeira fase, os parâmetros comprimento do reactor e volume da alça de injeção com o objectivo de avaliar a gama de resposta linear do sistema de fluxo proposto. Assim, foram ensaiadas três alças de injeção, nomeadamente, de 50 μl , 100 μl e 200 μl e três reactores com, nomeadamente, 100 cm, 300 cm e 500 cm de comprimento. Estes estudos foram realizados com soluções aquosas de ião fluoreto para uma gama de concentrações compreendida entre $2,00 \times 10^{-4}$ M e $2,00 \times 10^{-2}$ M. Foi utilizada como solução de transporte uma solução aquosa contendo uma concentração em ião fluoreto de $1,00 \times 10^{-4}$ M e, uma solução TISAB constituída por NaCl 0,2 M (para a realização dos estudos preliminares a composição da solução TISAB

pretendeu apenas ajustar a força iónica). O caudal da solução de transporte e da solução TISAB foi de $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ (caudal total igual a $2,0 \text{ ml min}^{-1}$). Atendendo a que ocorre uma diluição de aproximadamente metade das soluções bombeadas, a concentração de ião fluoreto que atinge o detector é de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ que possibilita um condicionamento contínuo do eléctrodo e um rápido retorno à linha de base tal como foi anteriormente referido.

Os resultados experimentais obtidos estão descritos na tabela 4.7.

Para todas as condições experimentais avaliadas nos estudos preliminares foram obtidos sinais repetíveis e valores de declive compreendidos entre $(-56) \text{ mV dec}^{-1}$ e $(-59) \text{ mV dec}^{-1}$. Estes resultados reflectem uma boa mistura entre a solução ajustadora de força iónica e a amostra injectada, sem perda de sensibilidade do sistema de fluxo.

Tabela 4.7 – Valores de diferença de potencial (mV) obtidos no sistema de fluxo proposto utilizando diferentes volumes de injeção e diferentes comprimentos de reactores. Valores calculados de declive e de coeficiente de correlação linear (c.c.l.).

| | | Reactor 100 cm; Volume da alça de injeção | | | Reactor 300 cm; Volume da alça de injeção | | | Reactor 500 cm; Volume da alça de injeção | | |
|-------------------------------|-----------------------|--|-------------------|-------------------|--|-------------------|-------------------|--|-------------------|-------------------|
| | | 100 μl | 200 μl | 300 μl | 100 μl | 200 μl | 300 μl | 100 μl | 200 μl | 300 μl |
| | | | | | | | | | | |
| [F]/M | $2,00 \times 10^{-4}$ | 224,1 | 220,4 | 221,7 | 221,9 | 217,9 | 217,0 | 219,5 | 216,0 | 214,7 |
| | $6,00 \times 10^{-4}$ | 192,9 | 192,0 | 192,5 | 196,8 | 189,9 | 187,6 | 194,7 | 188,1 | 185,5 |
| | $2,00 \times 10^{-3}$ | 168,4 | 163,0 | 163,7 | 169,1 | 161,9 | 159,2 | 167,3 | 159,9 | 156,9 |
| | $6,00 \times 10^{-3}$ | 139,7 | 134,2 | 134,7 | 140,9 | 133,0 | 129,2 | 139,1 | 131,2 | 128,1 |
| | $2,00 \times 10^{-2}$ | 108,5 | 102,8 | 103,5 | 109,7 | 102,1 | 98,0 | 108,4 | 100,6 | 97,5 |
| | | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ |
| Declive/ mV dec^{-1} | | -56,86 | -58,61 | -58,86 | -56,06 | -57,71 | -59,30 | -55,59 | -57,55 | -58,34 |
| c.c.l. | | 0,999 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |

4.4.2.2 – Eliminação de interferentes

4.4.2.2.1 – Comentário às soluções TISAB

As soluções TISAB habitualmente utilizadas para determinações potenciométricas com um eléctrodo selectivo a ião fluoreto são compostas por um ajustador de força iónica, habitualmente NaCl, um ajustador de pH, habitualmente o par $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ e um agente complexante, tal como o CDTA.

A necessidade de se misturar uma solução ajustadora de força iónica e pH em determinações potenciométricas com um eléctrodo selectivo a ião fluoreto, está, actualmente, perfeitamente estabelecida. Enquanto que o ajuste de força iónica visa uniformizar o coeficiente de actividade entre soluções com forças iónicas distintas, o

ajuste do pH pretende ajustar as condições de meio para as quais o funcionamento do eléctrodo é independente da concentração das espécies H^+ e OH^- . Adicionalmente, a inclusão do complexante CDTA visa mascarar alguns cátions polivalentes, tais como, Si (IV), Al (III), Ca (II), Mg (II) ou Fe (III) de modo a minimizar assim o estabelecimento de equilíbrios de complexação ou precipitação entre estes cátions e o ião fluoreto e, possibilitando deste modo, a determinação mais exacta da concentração de ião fluoreto total.

A generalidade das soluções TISAB utilizadas para análises potenciométricas de ião fluoreto que se encontram referidas na bibliografia contempla as três funções aqui referidas. Na composição das soluções TISAB, além dos reagentes acima descritos, estão referidos na literatura outros reagentes igualmente utilizados dependendo das amostras a que se destinam. São exemplos, a solução TISAB composta por NaCl como ajustador de força iónica, citrato de sódio como agente complexante e tampão acetato como ajustador do pH (pH = 5,5), utilizada na determinação de ião fluoreto em águas³⁷; Hara e col.³⁸ referem a determinação de ião fluoreto em águas pluviais em meio glicina-HCl, a pH = 2,8; Fouskaki e col.³⁹ referem a determinação de ião fluoreto em amostras de chá utilizando uma solução TISAB composta por tampão MES 0,5 M, NaCl 0,5 M e CDTA 0,01 M (pH = 5,5).

Num sistema de fluxo, importa que a eliminação dos interferentes ocorra de um modo rápido e quantitativo. Por este motivo, no ponto seguinte são apresentados os estudos realizados com diferentes composições de soluções TISAB com vista a avaliar a sua eficiência na eliminação de interferentes durante uma análise em fluxo.

4.4.2.2.2 – Estudo dos cátions interferentes

Estudaram-se como espécies interferentes à determinação potenciométrica do ião fluoreto, os cátions metálicos Al (III), Si (IV), Mg (II), Ca (II) e Fe (III)³⁴. A escolha destes interferentes justifica-se por dois motivos: (1) devido aos equilíbrios que os cátions metálicos estabelecem com o ião fluoreto impedindo assim a determinação potenciométrica da concentração total deste anião e, (2) devido à sua presença natural na generalidade de amostras.

No estudo da eliminação dos interferentes foram preparadas inicialmente três soluções TISAB diferentes conforme se descrevem na tabela 4.8.

| | |
|----------|--|
| TISAB I | NaCl 1,0 M; CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻ 1,0 M; CDTA 0,01 M; pH = 5,5 |
| TISAB IV | TRIS 2,0 M; tartarato de sódio 1,0 M; pH = 5,5 |
| TISAB V | MES 0,5 M; NaCl 0,5 M; pH = 5,5 |

A solução TISAB I é correntemente utilizada em determinações potenciométricas de ião fluoreto^{40, 41}. A solução TISAB IV é sugerida pela Orion Research³⁶ para a determinação de ião fluoreto em amostras com elevado teor em cátions metálicos. A solução TISAB V é sugerida por Fouskaki e col.³⁹ em amostras com elevado teor em catião alumínio.

Para a avaliação das soluções TISAB referidas foram preparadas soluções modelo de ião fluoreto com concentrações de $2,00 \times 10^{-4}$ M, $2,00 \times 10^{-3}$ M e $2,00 \times 10^{-2}$ M em três meios, nomeadamente MI(1), MI(2) e MI(3), distinguindo-se entre si nas concentrações dos cátions interferentes referidos (tabela 4.9).

| | | Meio interferente – MI(1) | Meio interferente – MI(2) | Meio interferente – MI(3) |
|-----------------------|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Cátions Interferentes | [Al (III)]/ M | 1×10^{-5} | 5×10^{-5} | 1×10^{-4} |
| | [Si (IV)]/ M | 3×10^{-4} | $1,5 \times 10^{-3}$ | 3×10^{-3} |
| | [Ca (II)]/ M | 1×10^{-4} | 5×10^{-4} | 1×10^{-3} |
| | [Mg (II)]/ M | 2×10^{-4} | 1×10^{-3} | 2×10^{-3} |
| | [Fe (III)]/ M | 2×10^{-5} | 1×10^{-4} | 2×10^{-4} |

Os níveis máximos de concentração escolhidos para os iões Al (III) e Fe (III) correspondem a um excesso de cerca de 10 vezes relativamente à concentração máxima permitida em águas de consumo⁴² enquanto que, os níveis máximos de concentração escolhidos para os restantes iões referem-se a um excesso de 10 vezes relativamente aos valores de concentração destas espécies comumente encontrados em águas de consumo.

Para a avaliação da eficiência de supressão dos interferentes pelas diferentes soluções TISAB foi escolhido, de entre as condições experimentais previamente estudadas (ver 4.4.2), um volume de injeção de 200 µl e um comprimento de reactor de 5 metros privilegiando assim um maior tempo de mistura entre a solução TISAB e a amostra em detrimento de um maior ritmo de análise. O caudal escolhido foi o mesmo anteriormente seleccionado nos estudos preliminares, de $2,0 \text{ ml min}^{-1}$.

Os resultados obtidos com a solução TISAB I não permitiram uma supressão quantitativa dos interferentes já que, foi observada uma diminuição progressiva da

amplitude do sinal potenciométrico de ião fluoreto à medida que se aumentou a concentração dos iões interferentes. Os ensaios realizados com a solução TISAB IV embora tenham revelado uma maior capacidade na supressão dos interferentes, motivaram uma redução da sensibilidade do eléctrodo. Por último, os resultados obtidos com a solução TISAB V foram os menos eficientes com vista à supressão dos interferentes.

Com o objectivo de otimizar a supressão dos interferentes estudou-se o efeito da adição de uma espécie complexante adicional, Tiron, dentro de um intervalo de concentração compreendido entre $1,0 \times 10^{-3}$ M e $5,0 \times 10^{-2}$ M, sobre a solução TISAB I. Os resultados obtidos com as soluções modelo de ião fluoreto contendo interferentes revelaram uma melhoria na supressão destes interferentes até uma concentração de Tiron de 0,025 M. Estudos realizados com soluções modelo de ião fluoreto contendo, individualmente, cada ião interferente mencionado revelaram que apenas na presença de Tiron é possível suprimir o efeito do ião interferente Al (III). Neste ensaio, foi possível verificar igualmente que apenas o interferente Ca (II) não é totalmente eliminado, devido ao equilíbrio de precipitação que estabelece com o ião fluoreto. Com base nos resultados obtidos optou-se por escolher para estudos posteriores a solução TISAB I contendo uma concentração em Tiron de 0,025 M.

Nas figuras 4.7 e 4.8 podem ser observados os comportamentos referidos para estes estudos.

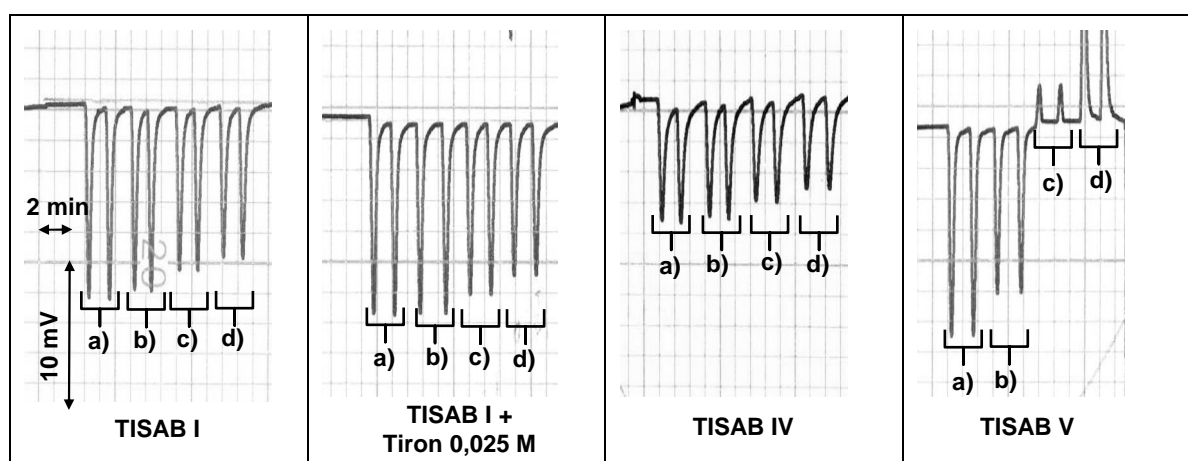


Figura 4.7 – Diagramas típicos obtidos no estudo da eficiência de diferentes soluções TISAB na eliminação de interferentes em soluções modelo de ião fluoreto preparadas em meios com diferentes concentrações de catiões metálicos (tabela 4.9). Soluções modelo com $[F] = 2,00 \times 10^{-4}$ M em a) meio sem interferentes; b) MI 1; c) MI 2; d) MI 3. Condições experimentais descritas no texto.

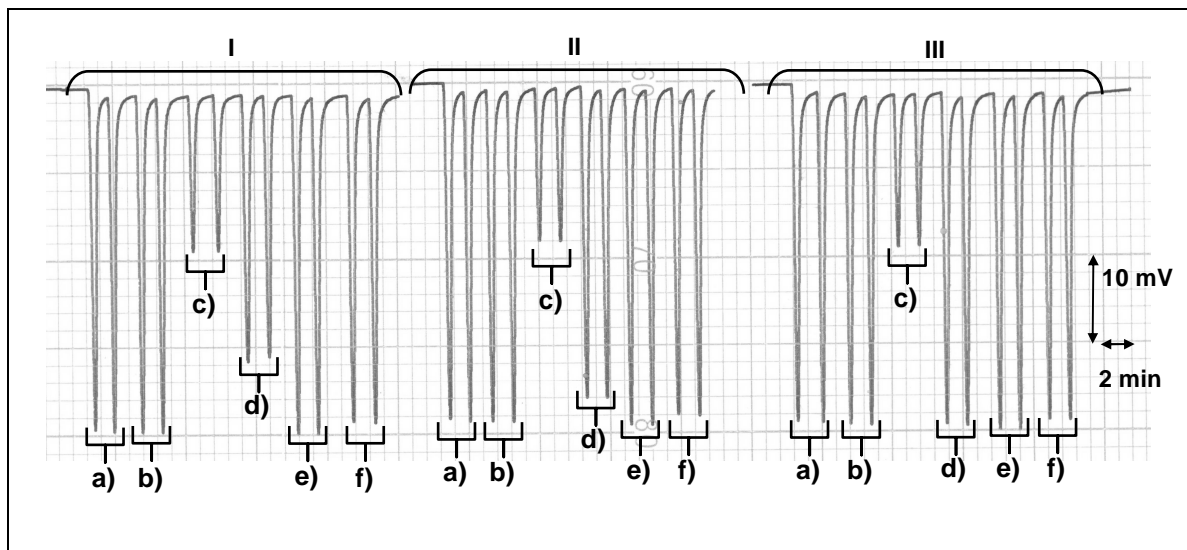


Figura 4.8 – Diagramas típicos obtidos no estudo da eficiência de diferentes soluções TISAB na eliminação de interferentes em soluções modelo contendo íon fluoreto e diferentes cátions metálicos. $[F^-] = 6 \times 10^{-4} \text{ M}$ + a) sem adição de interferentes; b) $[Fe(III)] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$; c) $[Ca(III)] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$; d) $[Al(III)] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; e) $[Si(IV)] = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$; f) $[Mg(II)] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$. Soluções TISAB: I) NaCl 1,0 M, CH_3COOH/CH_3COO^- 1,0 M, pH = 5,5; II) TISAB I; III) TISAB I (modificado com Tiron, 0,025 M). Condições experimentais descritas no texto.

Após a otimização da composição da solução TISAB avaliou-se qual o efeito do comprimento do reactor sobre a supressão dos iões interferentes seleccionados com o objectivo de aumentar o ritmo de análise e minimizar a dispersão da amostra. Assim, foram estudados, reactores de 1 metro, 3 metros e 5 metros adoptando as mesmas condições experimentais atrás mencionadas nos estudos para a escolha da composição da solução TISAB. A utilização de reactores menores proporcionam uma menor dispersão da amostra, embora o menor tempo de residência diminua a eficiência da solução TISAB na supressão dos interferentes.

Estão descritos na tabela 4.10 os valores de recuperação do sinal potenciométrico de íon fluoreto para os três reactores testados e para cada concentração ensaiada e, igualmente, o valor do coeficiente de dispersão médio obtido para a gama de concentrações de íon fluoreto ensaiada.

De acordo com os resultados obtidos verificou-se que para reactores de menor comprimento ocorre uma menor dispersão da amostra e uma menor eficiência da solução TISAB quanto à supressão de iões interferentes, enquanto que para reactores de maior comprimento observou-se um comportamento contrário. Os maiores valores percentuais de recuperação da altura de pico do íon fluoreto com o comprimento do reactor sugerem que a eliminação dos interferentes não é imediata. Deste modo, seleccionou-se para o sistema de fluxo em estudo um reactor com 3 metros de comprimentos, dada a situação

de compromisso entre minimização dos efeitos interferentes provocados pela presença de cátions metálicos e o aumento da dispersão da amostra.

Tabela 4.10 – Valores percentuais de recuperação de altura de pico para soluções modelo de íão fluoreto na presença de diferentes concentrações de íões interferentes. Valor médio do coeficiente de dispersão (D_F -).

| | | Reactor - 1 metro; Meio interferente: | | | Reactor - 3 metros; Meio interferente: | | | Reactor - 5 metros; Meio interferente: | | |
|---------------------|-----------------------|--|--------|--------|---|--------|--------|---|--------|--------|
| | | MI(1)* | MI(2)* | MI(3)* | MI(1)* | MI(2)* | MI(3)* | MI(1)* | MI(2)* | MI(3)* |
| [F ⁻]/M | 2,00x10 ⁻⁴ | 100 | 89,4 | 78,2 | 98,2 | 89,3 | 78,6 | 98,8 | 87,6 | 80,7 |
| | 2,00x10 ⁻³ | 99,2 | 98,5 | 95,7 | 99,6 | 98,3 | 96,4 | 100 | 98,2 | 95,9 |
| | 2,00x10 ⁻² | 98,1 | 93,9 | 93,6 | 99,6 | 98,3 | 97,7 | 99,5 | 98,9 | 98,0 |
| | | ↓ | | | ↓ | | | ↓ | | |
| D_F - | | 2,18 | | | 2,22 | | | 2,31 | | |

* - composição dos meios interferentes descritos na tabela 4.9

Na tabela 4.11 resumem-se os valores das figuras de mérito obtidos para as condições experimentais seleccionadas.

Tabela 4.11 – Resumo das condições experimentais seleccionadas para a determinação de íão fluoreto num sistema de fluxo FIA (figura 4.6) e figuras de mérito típicas.

| |
|--|
| Reactor: 3 metros |
| Alça de injeção: 200 µl |
| Solução TISAB: NaCl 1,0 M; CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻ 1,0 M; CDTA 0,010 M; pH = 5,5; Tiron 0,025 M |
| Solução transportadora: [F ⁻] = 1,00x10 ⁻⁴ M |
| Figuras de mérito |
| Ritmo de análise: ≈ 60 h ⁻¹ ([F ⁻] = 2,00x10 ⁻⁴ M); ≈ 40 h ⁻¹ ([F ⁻] = 2,00x10 ⁻³ M); ≈ 30 h ⁻¹ ([F ⁻] = 2,00x10 ⁻² M) |
| Equação da recta: Y/mV= (-59,8 ± 0,53). log [F ⁻]/ M + (233,5 ± 1,4); c.c.l.= 0,9999 |
| Limite de detecção: ≈ 3x10 ⁻⁵ M |
| Limite mínimo de resposta linear: ≈ 1x10 ⁻⁴ M |

4.4.3 – Aplicação do método proposto à análise de formulações farmacêuticas e amostras de água

4.4.3.1 – Procedimento experimental

Com vista a ilustrar a aplicabilidade da estratégia desenvolvida na determinação de íão fluoreto em amostras aquosas, foram seleccionadas amostras de formulações farmacêuticas e amostras de águas de consumo por serem correntemente analisadas

quanto ao teor deste ião. Adicionalmente, as amostras escolhidas constituem uma escolha adequada com vista à validação do sistema de fluxo proposto devido à larga gama de concentrações que abrangem e, ainda, pela heterogeneidade das matrizes.

As amostras de pastas dentífricas sofreram o seguinte tratamento prévio. Pesou-se rigorosamente uma massa de cada amostra para um gobelé e com o auxílio de uma barra magnética e de um prato de agitação, dissolveu-se totalmente cada amostra. As amostras de comprimidos foram analisadas do seguinte modo. Contaram-se 10 unidades ao acaso, trituraram-se e, em seguida, dissolveram-se totalmente em água. Transferiu-se a solução resultante para um balão volumétrico e fez-se o volume até 500,0 ml. A formulação farmacêutica solução de gotas orais, foi diluída rigorosamente 200 vezes em água. As amostras de colutório e as amostras de água foram analisadas sem qualquer tratamento adicional.

Para a determinação de ião fluoreto nas amostras seleccionadas foi utilizado o sistema de fluxo anteriormente descrito (figura 4.6). As condições de caudal e composição das soluções de transporte e solução TISAB foram as descritas na tabela 4.11, excepto para as determinações das amostras de água relativamente à composição da solução transportadora. Neste caso, foi utilizada uma solução transportadora com uma concentração em ião fluoreto de $2,00 \times 10^{-5}$ M, ou seja, 10 vezes inferior à concentração utilizada ao longo dos ensaios descritos neste texto. Esta opção justifica-se por os níveis de ião fluoreto em águas não excederem normalmente uma concentração de 1×10^{-4} M (valor paramétrico = 1,5 ppm⁴²). Assim, atendendo a que, como já foi anteriormente ilustrado nas condições experimentais propostas, o detector construído possui um limite inferior de resposta linear de, cerca de, 5×10^{-5} M a determinação potenciométrica de ião fluoreto em amostras de água foi realizada após calibração prévia do eléctrodo para níveis de ião fluoreto abaixo do limite inferior de resposta linear por intrapolação na zona não linear de resposta.

4.4.3.2 – Metodologias de referência

As amostras de água foram analisadas pelo método sugerido pela Environmental Protection Agency⁴¹. As formulações farmacêuticas foram analisadas de acordo com o método de referência proposto pela AOAC Official Methods of Analysis⁴⁰. Ambos os métodos referem a determinação de ião fluoreto por potenciometria através de um eléctrodo selectivo a este ião. Para a determinação potenciométrica, as amostras sofrem um passo de diluição a metade com uma solução TISAB de composição NaCl 1,0 M, CH₃COOH/CH₃COO⁻ 1,0 M, CDTA 0,01 M (pH ajustado entre 5,0 e 5,5). Após calibração do eléctrodo selectivo com soluções padrão desta espécie, a determinação de ião

fluoreto das amostras é feita por intrapolação gráfica do valor da diferença de potencial medida para cada amostra. Apenas para o método da AOAC se prevê tratamento prévio para as amostras sólidas, que consiste na solubilização em água, sendo que não é referida qualquer instrução adicional para amostras líquidas.

4.4.3.3 – Resultados obtidos

Todas as amostras foram analisadas em triplicado pelo método proposto e pelo método de referência. Os resultados apresentados na tabela 4.12 representam o valor médio obtido.

Tabela 4.12 – Valores de concentração de íon fluoreto obtidos pelo método proposto e pelo método de referência para diferentes amostras.

| | | [F] método fluxo/ ppm* | C.V./% | [F] método referência/ ppm* | C.V./% | E.R.#/ % |
|-------------|--------------------|------------------------|---------|-----------------------------|--------|----------|
| Amostras | Água 1 | 0,471 ± 0,004 | 0,30 | 0,489 ± 0,033 | 2,19 | 3,8 |
| | Água 2 | 0,528 ± 0,009 | 0,58 | 0,522 ± 0,018 | 1,10 | -1,1 |
| | Água 3 | 0,734 ± 0,034 | 1,52 | 0,716 ± 0,094 | 4,32 | -2,6 |
| | Água 4 | 1,51 ± 0,03 | 0,68 | 1,52 ± 0,10 | 2,13 | 0,5 |
| | Pasta dentífrica 1 | 476 ± 14 | 0,93 | 481 ± 7 | 0,46 | 0,9 |
| | Pasta dentífrica 2 | 1267 ± 28 | 0,72 | 1296 ± 34 | 0,87 | 2,2 |
| | Pasta dentífrica 3 | 1354 ± 46 | 1,13 | 1421 ± 71 | 1,65 | 4,7 |
| | Solução gotas | 1083 ± 18 | 0,54 | 1089 ± 91 | 2,78 | 0,5 |
| | Comprimidos | 0,991 ± 0,055 | 1,82 | 0,981 ± 0,081 | 2,70 | -1,0 |
| | Colutório 1 | 227 ± 14 | 2,06 | 229 ± 4 | 0,60 | 0,9 |
| Colutório 2 | 238 ± 17 | 2,35 | 240 ± 7 | 0,99 | 0,8 | |

* - valores médios de três ensaios

- erro relativo

A análise dos resultados obtidos pelo teste estatístico “Teste t-emparelhado”⁴³ revelou, para um nível de significância de 95%, que as diferenças encontradas não são estatisticamente significativas ($t_{\text{obtido}} = 1,53 < t_{\text{tabelado}} = 2,23$; $n = 3$; 95%). Para o mesmo nível de significância avaliou-se a precisão dos resultados obtidos de ambos os métodos através do teste de significância “Teste F”. Para os valores de desvio padrão 6,20 e 12,4 obtidos para, respectivamente, método de fluxo e método de referência, obteve-se um valor de $F = 3,97 > F_{\text{crítico}} = 2,05$, o que suporta a maior precisão do método proposto. Este resultado está de acordo com o previsto, na medida em que, num sistema de fluxo os fenômenos de histerese são minimizados devido ao permanente condicionamento do

eléctrodo ao contrário do que sucede em medições realizadas em sistema estacionário. Outro aspecto experimental que suporta a melhor precisão do método de fluxo está relacionado com o tempo de resposta do eléctrodo. Enquanto que num sistema de fluxo o tempo de contacto da amostra com o eléctrodo é constante para todas as medições, num sistema de estado estacionário as leituras são realizadas após a estabilização do sinal, pelo que, o valor registado é em grande parte dependente do critério do analista.

A figura 4.9 ilustra um fiagrama típico obtido durante a análise de amostras.

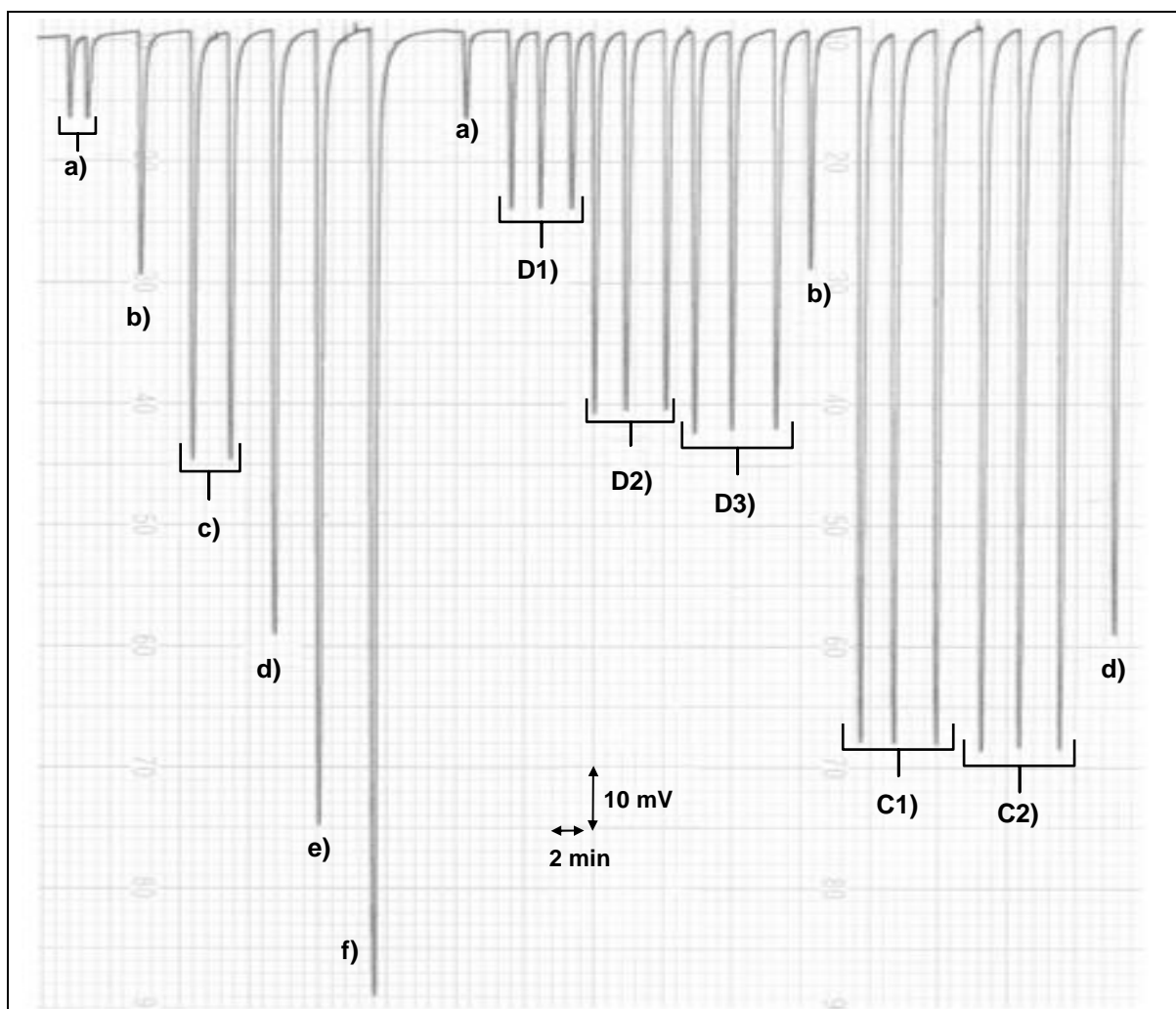


Figura 4.9 – Fiagrama típico obtido na análise de ião fluoreto em amostras num sistema automático com um detector tubular selectivo a ião fluoreto. Soluções padrão de ião fluoreto: a) – $2,00 \times 10^{-4}$ M; b) – $6,00 \times 10^{-4}$ M; c) – $2,00 \times 10^{-3}$ M; d) – $6,00 \times 10^{-3}$ M; e) – $2,00 \times 10^{-2}$ M; f) – $6,00 \times 10^{-2}$ M; Amostras: D1-3) – pasta dentífrica (1-3); C1-2) – colutório (1-2). Condições experimentais descritas na tabela 4.11.

4.5 – Conclusões

O processo de construção do detector selectivo a ião fluoreto com configuração tubular é simples e exequível com instrumentação corrente de laboratório. Através de um

único cristal de fluoreto de lantânio, disponível comercialmente, é possível construir um mínimo de quatro eléctrodos. A utilização de células de PMMA de reduzida dimensão para acomodar o cristal e o transdutor interno do detector, confere robustez na manipulação do detector e facilita o seu acoplamento a sistemas de fluxo. Estas vantagens foram evidentes durante a avaliação das características de resposta intrínsecas do detector, tendo sido obtido um comportamento similar comparativamente às características de resposta conhecidas de eléctrodos de fluoreto convencionais.

Os resultados obtidos na análise de amostras pela metodologia de fluxo proposta foram concordantes com os resultados obtidos através de metodologias de referência e, inclusivamente, mais precisos. Neste contexto, uma vez que as metodologias de referência são, igualmente, baseadas em detecção potenciométrica, poder-se-á referir que a metodologia proposta constitui uma alternativa válida de automatização das metodologias de referência.

Referências bibliográficas

- ¹ M. S. Frant, J. P. Ross, *Science*, 154 (1966) 1553
- ² Y. G. Vlasov, Y. E. Ermolenko, Ion selective electrodes based on lanthanum fluoride single crystals doped with calcium for fluoride determination in seawater, International Symposium on electroanalysis in clinical environment and pharmaceutical chemistry, Cardiff, (1981)
- ³ X. D. Wang, W. Shen, R. W. Cattrall, G. L. Nyberg, J. Liesegang, *Aust. J. Chem.*, 49 (1996) 897
- ⁴ W. Shen, X. D. Wang, R. W. Cattrall, *Electroanalysis*, 7 (1995) 930
- ⁵ J. T. Mitchell-Koch, E. Malinowska, M. E. Meyerhoff, *Electroanalysis*, 17 (2005) 1347
- ⁶ E. Steinle, U. Schaller, M. E. Meyerhoff, *Anal. Sci.*, 14 (1998) 79
- ⁷ N. Chaniotakis, K. Jurkschat, D. Müller, K. Perdikaki, G. Reeske, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004) 2283
- ⁸ K. Perdikaki, I. Tsagkatakis, N. A. Chaniotakis, R. Altmann, K. Jurkschat, G. Reeske, *Anal. Chim. Acta*, 467 (2002) 197
- ⁹ L. Gorski, A. Saniewska, P. Parzuchowski, *Anal. Chim. Acta*, 551 (2005) 37
- ¹⁰ M. Bralic, N. Radic, S. Brinic, E. Generalic, *Talanta*, 55 (2001) 581
- ¹¹ T. A. Fjedly, K. Nagy, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1299
- ¹² H. M. Stahr, P. F. Ross, W. Hyde, *Microchem. J.*, 25 (1980) 232
- ¹³ J. F. van Staden, R. I. Stefan, *Talanta*, 49 (1999) 1017
- ¹⁴ F. S. Interesse, V. Alloggio, F. Lamparelli, G. D'Avella, *Food Chem.*, 25 (1987) 269
- ¹⁵ R. A. S. Lapa, J. L. F. C. Lima, R. Pérez-Olmos, M. P. Ruiz, *Food Control*, 6 (1995) 155
- ¹⁶ J. C. Alcorta, I. Elias, J. L. F. C. Lima, *Rev. Port. Farm.*, XXXIX (1989) 35
- ¹⁷ J. Cao, S. F. Luo, J. W. Liu, Y. Li, *Food Chem.*, 88 (2004) 233
- ¹⁸ R. Pérez-Olmos, M. B. Etxebarria, J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 362 (1998) 230
- ¹⁹ A. Ruiz-Payan, M. Duarte-Gardea, *Microchem. J.*, 81 (2005) 19
- ²⁰ K. Chiba, K. Tsunoda, H. Haraguchi, K. Fuwa, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1582
- ²¹ M. Bezerra de Menezes, M. C. Volpato, P. L. Rosalen, J. A. Cury, *Forensic Sci. Int.*, 137 (2003) 209
- ²² M. Bralic, S. Brinic, E. Generalic and L. Vrsalovic, *Talanta*, 63, (2004) 777
- ²³ H. Wang, Z. Zhang, A. Sun, D. Liu, R. Liu, *Talanta*, 43 (1996) 2067
- ²⁴ J. L. Bernal, E. Barrado, R. Pardo, *Anal. Chim. Acta*, 111 (1979) 71
- ²⁵ J. J. Lingane, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 881

- ²⁶ J. F. Coetzee, M. W. Martin, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 2412
- ²⁷ M. Bralic, N. Radic, *Analisis*, 27 (1999) 57
- ²⁸ W. Frenzel, P. Brätter, *Anal. Chim. Acta*, 185 (1986) 127
- ²⁹ I. Kazuyoshi, H. Tsunoda, *Clin. Chim. Acta*, 308 (2001) 163
- ³⁰ M. Trojanowicz, P. W. Alexander, D. B. Hibbert, *Anal. Chim. Acta*, 366 (1998) 23
- ³¹ H. I. Thompson, G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 300
- ³² M. Bralic, E. Generalic, S. Krka, *Anal. Lett.*, 33 (2000) 1811
- ³³ K. Tóth, K. Stulík, W. Kutner, Z. Fehér, E. Lindner, *Pure Appl. Chem.*, 76 (2004) 1119
- ³⁴ W. Frenzel, P. Brätter, *Anal. Chim. Acta*, 187 (1986) 1
- ³⁵ I. M. P. L. O. Ferreira, J. L. F. C. Lima, L. S. M. Rocha, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, 347 (1993) 314
- ³⁶ Instruction Manual, Model 94-09, 96-09 Fluoride/ Combination fluoride electrodes (1991) Orion Research Inc.
- ³⁷ M. S. Frant, Ross, J. W., *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1169
- ³⁸ H. Hara, C. Huang, *Anal. Chim. Acta*, 338 (1997) 141
- ³⁹ M. Fouskaki, S. Sotiropoulou, M. Koci, N. A. Chaniotakis, *Anal. Chim. Acta*, 478 (2003) 77
- ⁴⁰ AOAC Official Methods of Analysis (2000) 18.4.14
- ⁴¹ EPA, Environmental Protection Agency (1996) Method 9214
- ⁴² Diário da República Portuguesa – 1 Série – A, nº 206, 5 de Setembro de 2001
- ⁴³ J. N. Miller, J. C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4th ed. (2000), Prentice-Hall, Harlow

Capítulo 5

Construção de um detector tubular selectivo a ião cloreto. Aplicação à determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos e leites pelo método das adições de padrão num sistema de fluxo baseado em multisseringa

5.1 – Construção de um detector tubular selectivo a ião cloreto.

5.1.1 – Considerações gerais sobre o eléctrodo de cloreto

Existem descritos na bibliografia diferentes sensores potenciométricos selectivos ao ião cloreto destacando-se os sensores baseados em membrana cristalina¹ e os sensores baseados em membrana plástica²⁻⁴. Embora ambos os tipos de membrana sejam actualmente comercializados, em geral, os sensores cristalinos são preferidos para a generalidade das aplicações analíticas devido não só às características mecânicas que proporcionam uma maior comodidade no manuseamento, como devido à sua selectividade e rapidez de resposta.

O sensor para ião cloreto de membrana cristalina é baseado no co-precipitado de cloreto de prata com sulfureto de prata. Enquanto que a presença do precipitado de cloreto de prata na composição do sensor é responsável pela selectividade ao ião cloreto, a utilização de sulfureto de prata funciona como agente aglutinante, possibilita o aumento da condutividade do sensor e reduz a sensibilidade à luz⁵. Historicamente, ao nível da composição do sensor, foram igualmente estudadas composições baseadas em misturas de sulfureto de mercúrio com cloreto de mercúrio ou cloreto de dimercúrio⁶, embora, actualmente, estes sensores não constituam alternativa para a construção dos eléctrodos devido aos problemas ambientais associados ao mercúrio.

As estratégias descritas na literatura para a construção de eléctrodos selectivos convencionais utilizando o sensor cristalino foram baseadas essencialmente em dois processos distintos, nomeadamente (1) pela utilização de um suporte inerte sobre o qual o sensor cristalino era dispersado ou, alternativamente, (2) através da preparação de uma membrana rígida obtida a partir da prensagem do co-precipitado de AgCl/Ag₂S a pressão elevada^{7, 8}. Relativamente à utilização de suportes inertes na construção destes eléctrodos selectivos, destacam-se as abordagens baseadas na utilização de borracha de silicone⁹, pasta de grafite com nujol ou parafina¹⁰ ou, grafite hidrofobizada¹¹. Actualmente, o processo de construção baseado na utilização de suportes inertes caiu em desuso em detrimento das membranas preparadas por prensagem. Este procedimento aumenta o tempo de vida útil do sensor, facilita o seu manuseamento e principalmente, simplifica o processo de construção dos eléctrodos uma vez que deixa de ser necessário um suporte inerte conforme anteriormente referido. Assim, o processo de construção habitual de eléctrodos convencionais, consiste em fixar a membrana preparada no topo de um tubo de material inerte, sendo a referência interna estabelecida, geralmente, através de um contacto metálico directamente aplicado sobre a superfície da membrana¹.

As características intrínsecas do eléctrodo de cloreto, nomeadamente, rapidez de resposta, elevada selectividade, resistência mecânica, sensibilidade para um largo intervalo de concentração e aplicabilidade para uma larga gama de pH, possibilitam a sua utilização nas mais diversas matrizes. Destaca-se ainda o facto de o eléctrodo ser indiferente à cor e/ou turvação das amostras o que possibilita a sua utilização em amostras sem necessidade de proceder a pré-tratamentos morosos ou complexos das mesmas. A título ilustrativo pode-se referir a utilização deste eléctrodo em análises de cloreto em plantas¹², carne¹³ ou soluções parenterais¹⁴. A utilização deste eléctrodo é igualmente recomendada para a realização de metodologias de referência em amostras de água¹⁵ ou solos¹⁶.

Para a determinação potenciométrica de ião cloreto em sistemas de fluxo foram inicialmente utilizados eléctrodos de AgCl/Ag, destacando-se neste contexto os trabalhos

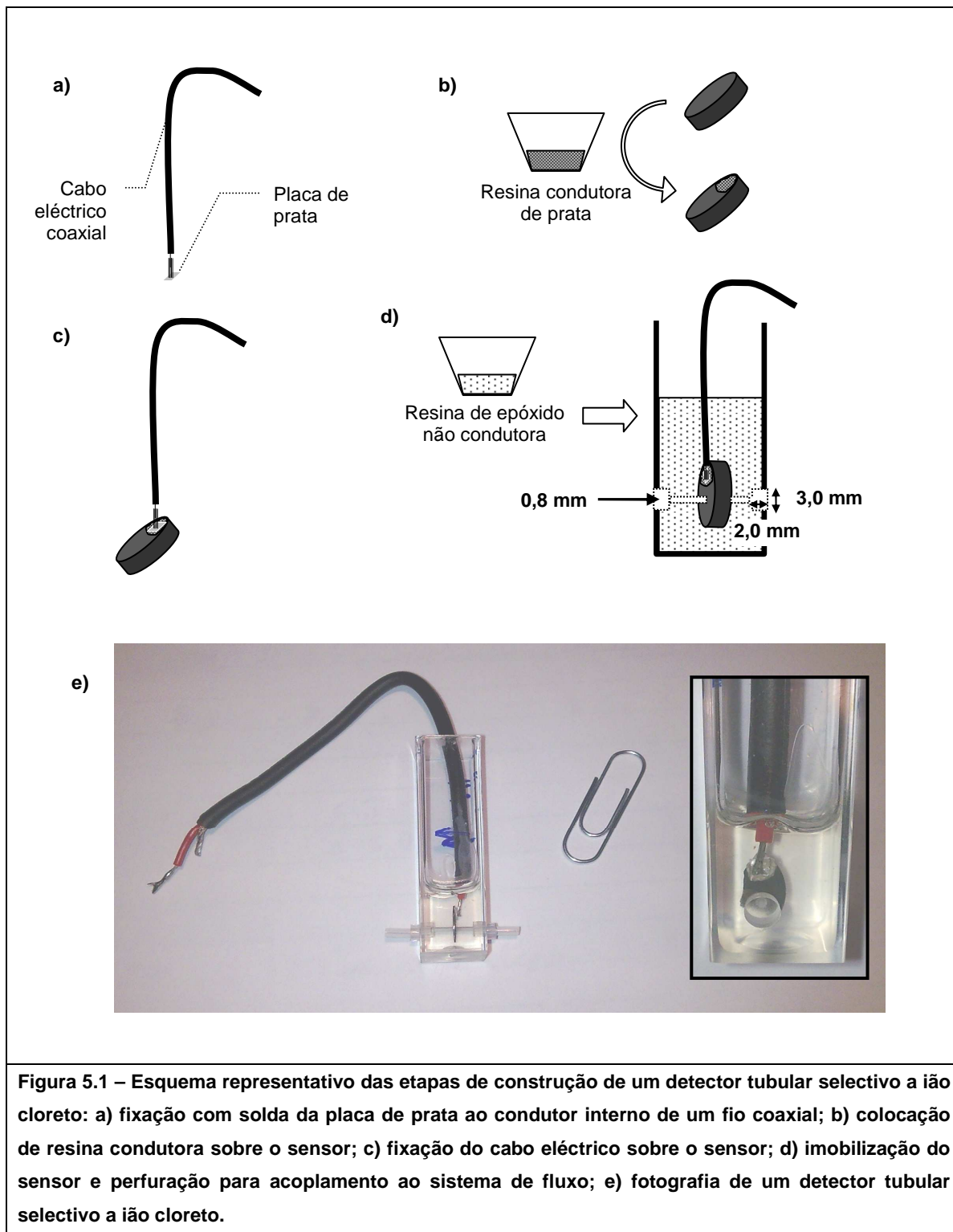
de Tomlinson¹⁷ em 1977 e de van Staden¹⁸ em 1986, cujo acoplamento dos eléctrodos foi baseado, respectivamente, no arranjo de “fio no circuito” (ver capítulo 1, figura 1.5) e na configuração tubular. Contudo, dadas as vantagens reconhecidas ao sensor cristalino de AgCl/Ag₂S para a construção de detectores potenciométricos selectivos ao ião cloreto e, com o desenvolvimento de sistemas automáticos que permitiu, principalmente, aumentar o ritmo de análises e reduzir o consumo de reagentes, proporcionou-se o acoplamento deste tipo de sensor em sistemas de fluxo. São exemplos, o acoplamento de um eléctrodo de configuração convencional num sistema de fluxo baseado em multisseringa¹⁹, ou o acoplamento de detectores com uma configuração tubular em sistemas automáticos baseados em análise por injeção em fluxo^{20, 21} ou, em análise por injeção sequencial²².

O modelo de construção estabelecido para os eléctrodos de membrana cristalina¹ consiste em acomodar a membrana sensora no interior de um pequeno cilindro de polimetilmetacrilato que por sua vez, é fixado num módulo especificamente concebido para ser acoplado no sistema de fluxo (capítulo 1, figura 1.7). Esta abordagem apresenta algumas desvantagens, nomeadamente ao nível da falta de simplicidade do processo de construção e a falência na estanquicidade entre as diferentes peças que compõem o monobloco. Ressalta destas desvantagens o cuidado acrescido que o analista deve ter ao nível da implementação do referido processo de acoplamento. Neste sentido, pretendeu-se otimizar o processo de construção de eléctrodos tubulares selectivos a ião cloreto, baseado no processo de construção utilizado anteriormente para os eléctrodos tubulares de ião fluoreto, beneficiando assim das vantagens que este modelo de construção apresentou.

Descreve-se em seguida o procedimento experimental seguido na construção do eléctrodo selectivo a ião cloreto.

5.1.2 – Construção de um detector de membrana cristalina selectivo a ião cloreto de configuração tubular

O procedimento experimental realizado para a construção de um detector selectivo a ião cloreto baseado numa membrana cristalina de AgCl/Ag₂S (capítulo 2, ponto 2.1.3) está esquematizado na figura 5.1.



Soldou-se o fio interno de um cabo eléctrico coaxial sobre a superfície de uma placa de prata com, cerca de, 2 mm^2 (figura 5.1 a). Em seguida, aplicou-se uma pequena porção da resina condutora de prata sobre a superfície da membrana prensada (figura 5.1 b) e premiu-se a placa de prata anteriormente soldada ao cabo coaxial sobre a zona da membrana com a resina condutora (figura 5.1 c). Deixou-se todo o sistema secar na

estufa a 70 °C durante 12 h para endurecimento da resina condutora e boa aderência da placa de prata sobre a membrana prensada.

Posteriormente colocou-se uma pequena porção de resina de epóxido não condutora dentro de uma célula de polimetilmetacrilato (PMMA) e mergulhou-se completamente a membrana e o contacto eléctrico na resina. Deixou-se a peça a 40 °C durante 12 h para o endurecimento completo da resina. Por fim, como auxílio de uma furadora, perfurou-se transversalmente a peça (direccionado à membrana) com um diâmetro interno de 0,8 mm (520 rpm), com o cuidado de o orifício não ser realizado sobre o contacto eléctrico.

Para o acoplamento do detector ao sistema de fluxo alargaram-se as extremidades do orifício anterior para, cerca de, 3,0 mm de diâmetro interno (2,0 mm de profundidade) de modo a acomodar um segmento de tubo maleável, por exemplo, Tygon, com, cerca de, 3 mm de comprimento, que possibilita um encaixe fácil e eficaz do tubo transportador de solução (figura 5.1 d).

Os detectores construídos, quando não utilizados, eram guardados secos e ao abrigo da luz, após lavagem com água ultra-pura do canal para a passagem da solução de transporte.

5.1.3 – Avaliação do detector

Os detectores construídos foram avaliados quanto às suas características analíticas (ver capítulo 4, ponto 4.3.1) e dinâmicas (ver capítulo 4, ponto 4.3.2) num sistema FIA de canal único de baixa dispersão (capítulo 2, figura 2.2). Nestes estudos foram utilizadas soluções modelo de ião cloreto preparadas em KNO_3 0,1 M como ajustador de força iónica.

A solução transportadora foi constituída por um electrólito de suporte KNO_3 0,1 M para minimização do ruído eléctrico e por NaCl $5,00 \times 10^{-5}$ M para melhor condicionamento e estabilização do detector.

Os resultados obtidos relativamente às características analíticas, nomeadamente, declive, limite de detecção, limite inferior de resposta linear e estabilidade do sinal, foram análogos aos valores já descritos na literatura¹ para o mesmo tipo de detector em condições experimentais similares pelo que a avaliação destes parâmetros não será objecto de mais considerações.

Relativamente à avaliação dos parâmetros dinâmicos, nomeadamente, tempo de resposta, tempo de retorno à linha de base e ritmo de análise, são apresentados na tabela 5.1 as figuras de mérito respectivas a estes parâmetros. Na figura 5.2 pode observar-se um diagrama típico para soluções modelo de ião cloreto obtido nas condições

experimentais referidas.

| Tabela 5.1 – Figuras de mérito típicas relativas aos parâmetros dinâmicos de um detector tubular selectivo a ião cloreto. | | | | |
|---|-----------------------|--|--|--------------------|
| | | Tempo de resposta (tempo que decorre até o sinal atingir 90% do sinal estacionário)/ s | Tempo de retorno à linha de base (tempo que decorre até o sinal cair 95%)/ s | Ritmo de análise/h |
| [Cl ⁻]/M | 1,00x10 ⁻⁴ | <1 | ≈ 2 | ≈ 660 |
| | 1,00x10 ⁻³ | <1 | ≈ 3 | ≈ 600 |
| | 1,00x10 ⁻² | <1 | ≈ 4 | ≈ 540 |

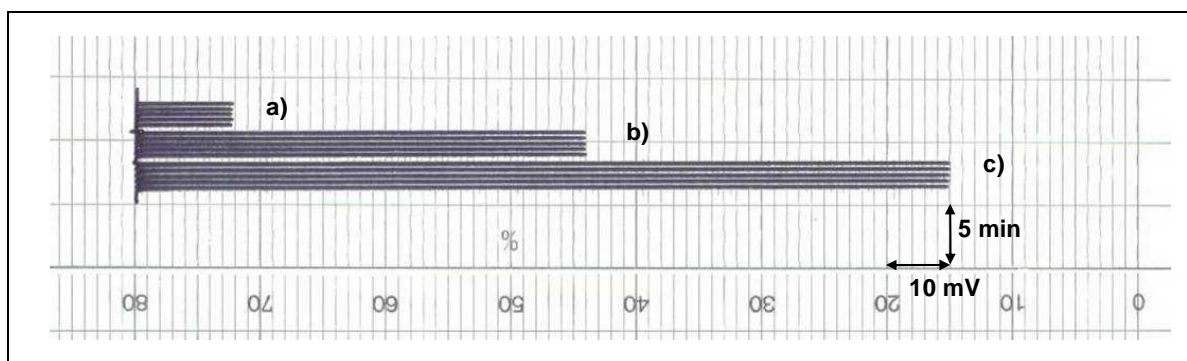


Figura 5.2 – Diagrama típico obtido num sistema FIA de baixa dispersão com um detector tubular selectivo a ião cloreto após a injeção consecutiva de soluções de ião cloreto com diferentes concentrações. [Cl⁻] = a) 1,00x10⁻⁴ M; b) 1,00x10⁻³ M; c) 1,00x10⁻² M; Volume da alça de injeção 200 µl; caudal 5,0 ml min⁻¹. Solução transportadora constituída por [KNO₃] = 0,1 M e [Cl⁻] = 5,00x10⁻⁵ M.

Os valores obtidos quanto aos parâmetros dinâmicos são similares aos valores encontrados na literatura¹ o que comprova a robustez e viabilidade do processo de construção apresentado, possibilitando deste modo o acoplamento dos detectores tubulares a sistemas de fluxo.

5.2 – Desenvolvimento de um sistema de fluxo baseado em multisseringa para a determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos e em leites pelo método das adições de padrão

5.2.1 – Generalidades sobre o método de adição de padrão em sistemas automáticos

Os métodos de calibração podem ser divididos em três categorias diferentes de acordo com o procedimento experimental realizado e análise dos dados obtidos: método intrapolativo, método extrapolativo e método indicativo²³. Os métodos intrapolativos

englobam, de um modo geral, o método da curva de calibração, em que amostras e soluções padrão são preparadas separadamente e analisadas separadamente. A quantificação do analíto é realizada por intrapolação da curva de calibração construída a partir dos valores medidos para as soluções padrão analisadas. Nos métodos indicativos ou titulações, a substância padrão é continuamente adicionada à amostra e o sinal analítico é medido continuamente durante e após a reacção que se estabelece. O ponto em que ocorre a alteração do declive da propriedade medida traduz directa ou indirectamente, a reacção completa do analíto. O método extrapolativo corresponde ao método da adição de padrão (MAP) e será discutido com maior profundidade neste texto.

Nos métodos extrapolativos a substância padrão é adicionada à amostra pelo que a medição da propriedade analítica é realizada conservando a matriz da amostra. O princípio subjacente ao MAP compreende os três seguintes passos: 1) adição à amostra de uma quantidade conhecida do analíto em avaliação; 2) medição da propriedade analítica para cada adição efectuada; 3) quantificação do analíto em estudo por extrapolação da correlação obtida entre a propriedade medida e a quantidade de analíto presente/adicionado.

Uma vez que a composição de qualquer amostra real é normalmente desconhecida o MAP apresenta, pois, por principal vantagem permitir compensar o efeito de matriz inerente a qualquer amostra analisada. Tratando-se de um método de extrapolação, o MAP apresenta por desvantagens uma maior incerteza associada à quantificação do analíto em avaliação, que resulta da propagação do erro inerente à extrapolação da correlação realizada e, ainda, de o pressuposto de que a correlação entre a propriedade analítica medida e a concentração do analíto obedece a uma relação linear, o que nem sempre se verifica²⁴. O MAP apresenta igualmente a desvantagem de, a nível experimental, ser necessária a preparação de novas soluções a partir da amostra original com custos directos quanto ao consumo de amostra, reagentes e tempo. Neste contexto, o desenvolvimento de sistemas automáticos, nomeadamente de sistemas FIA, constituíram uma preciosa ferramenta para a implementação do método de adição de padrão, pois a execução de rotinas experimentais, tais como, o manuseamento de amostras, a adição de reagentes ou simples diluição ou pré-concentração, puderam ser facilmente executadas de um modo automático com superior rapidez e precisão e, igualmente, com redução da intervenção do analista.

A preparação das soluções para a realização do MAP pode seguir duas estratégias diferentes, (1) adicionar as espécies interferentes a soluções contendo o analíto em estudo ou (2) adicionar esse analíto à amostra²⁵. Enquanto que a primeira opção é meramente académica, uma vez que as espécies interferentes são na maioria dos casos não identificadas, a segunda opção é, por isso, a situação mais realista e

viável para realizar o MAP. Têm sido estudadas diferentes alternativas no sentido de realizar o MAP em sistemas de fluxo sob a perspectiva de automatizar esta metodologia, estando já descritas na literatura diferentes estratégias que permitem realizar toda a preparação das amostras de um modo automático. Para tal, tem contribuído o desenvolvimento de instrumentação diversa que permite realizar as estratégias agora citadas, como são exemplos, sistemas para propulsão/aspiração a caudal ajustável, confluências de várias vias, câmaras de mistura, entre outros. Diversos autores têm, por isso, avançado com critérios de classificação para caracterizar de um modo sistemático as diferentes estratégias utilizadas para realizar o MAP em sistemas de fluxo. Assali e col.²⁶ dividem as estratégias seguidas para a realização de MAP em FIA reverso, FIA convencional e confluência de zonas. Koscielniak²⁷ reduz a classificação das diferentes estratégias encontrados na literatura para a realização do MAP em métodos por extrapolação e por intrapolação.

Observa-se, contudo, que as estratégias encontradas na literatura para a realização do MAP assentam em diferentes combinações das características chave de cada classificação dos métodos de adição de padrão em fluxo, o que não facilita a adopção de um critério inequívoco para a classificação dos sistemas de fluxo já descritos (tabela 5.2).

A utilidade analítica do método das adições de padrão conforme foi agora descrito de forma reduzida justifica o desenvolvimento de metodologias de fluxo que facilitem a execução desta metodologia. Assim, neste trabalho pretende-se abordar a aplicação do MAP utilizando um sistema de fluxo baseado em multisseringa com detecção potenciométrica.

A multisseringa, originalmente descrita por Cerda e col.²⁸ em 1999, é um dispositivo de gestão de fluidos que, actualmente, é correntemente utilizado na implementação de sistemas automáticos. A multisseringa possui um conjunto de 4 seringas cujos êmbolos estão ligados entre si e são, por isso, movimentados de um modo simultâneo. O caudal é definido pela capacidade de cada seringa e pela velocidade a que o êmbolo é deslocado. Cada seringa está acoplada a uma válvula solenóide de duas vias que são controladas individualmente e permitem assim a comunicação individual e independente de cada seringa com o sistema de fluxo. Adicionalmente, a multisseringa possui saídas digitais que possibilitam o controlo adicional de, por exemplo, válvulas solenóides. A multisseringa apresenta por principais vantagens poder despender ou aspirar volumes muito reduzidos de um modo reprodutível e com baixa pulsação. Como principais desvantagens destaca-se a necessidade de este dispositivo ser controlado unicamente por computador.

Tabela 5.2 – Referências bibliográficas de sistemas de fluxo implementados para aplicação do método das adições de padrão.

| | | Aplicação | Observações | Quantificação | Erro relativo /% |
|--------------------------|--|--|---|---------------|--|
| Referência bibliográfica | I. Lugo, H. Carrero, L. E. Leon (2001) ²⁹ | Determinação de ferro em leite por UV/Vis | Um volume de amostra em recirculação num sistema fechado é substituído por igual volume de solução padrão | Extrapolação | <4,2%; 20 amostras /h ⁻¹ |
| | M Assali, I. M. Raimundo Jr, I. Facchin (2001) ²⁶ | Determinação de crómio (VI) por UV/Vis | O volume da solução padrão adicionado é definido pelo tempo de abertura de uma válvula solenóide | Extrapolação | <2,9%; 15 amostras /h ⁻¹ |
| | M. Novik, I. Berregi, A. Ríos, M. Valcárcel (1999) ³⁰ | Estudos com soluções modelo de ião nitrato (UV/Vis) | A mistura entre a amostra e a solução padrão é realizada por confluência | Extrapolação | (-); (-) |
| | P. Campíns-Falco, F. Bosch-Reig, F. Blasco-Gómez (1999) ³¹ | Estudos com soluções modelo de laranja de metilo e clorofenol (UV/Vis) | A amostra e padrão são misturados por injeção sequencial | Intrapolação | <7,5%; (-) |
| | S. M. V. Fernandes, A. O. S. S. Rangel; J. L. F. C. Lima, (1998) ³² | Determinação de cobre (II) por EAA em cerveja | A amostra e padrão são injectadas simultaneamente num sistema FIA e misturadas por confluência de zonas | Extrapolação | <5,8%; 75 amostras /h ⁻¹ |
| | J. F. Tyson, A. B. Idris (1984) ³³ | Determinação de crómio em aço por EAA | A adição de padrão é realizada sobre a amostra que é utilizada como transportador (FIA reverso) | Intrapolação | <5%; (-) |

Em virtude das potencialidades que este dispositivo de gestão de fluidos apresenta, o número de publicações onde se descrevem metodologias automáticas baseadas em multisseringa tem vindo a aumentar³⁴, sendo que, contudo, o acoplamento de detectores potenciométricos neste tipo de sistemas de fluxo é muito reduzido e, mais ainda, a implementação do MAP neste tipo de sistemas de fluxo não foi ainda objecto de estudo. A estratégia estudada para a aplicação do MAP num sistema de fluxo baseado em multisseringa, baseou-se em misturar consecutivamente, por confluência, um volume idêntico de cada solução padrão com a amostra, de modo a que nestas condições, as

concentrações de todos os componentes da amostra permanecessem constantes para todas as adições realizadas.

Com vista a ilustrar a aplicabilidade da utilização da multisseringa numa metodologia baseada no MAP, descrevem-se em seguida duas aplicações analíticas distintas, nomeadamente, (1) a determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos e (2) a determinação de ião cloreto em leites. No primeiro caso, a aplicação do método das adições de padrão justifica-se devido à diferença significativa de força iónica que existe para banhos electrolíticos de acordo com a respectiva composição original dos mesmos, ao passo que, a aplicação do método das adições de padrão em leites justifica-se no sentido de minimizar os efeitos de matriz deste tipo de amostra. Para a determinação do teor de ião cloreto foi utilizado um detector selectivo com uma configuração tubular, construído de acordo com o procedimento experimental anteriormente descrito (ver 5.1.2).

5.2.2 – Expressão de cálculo

Num sistema automático com detecção potenciométrica, a expressão de cálculo para a determinação da concentração do analíto (Ca) presente numa amostra, pelo MAP, pode ser deduzida directamente a partir equação modificada de Nernst. Atendendo a que a concentração total do analíto após a adição de padrão é dada pelo somatório da quantidade existente (Ca x Va) com a quantidade adicionada (Cp x Vp) dividido pelo volume total (Vt), temos que:

$$E = k + S \times \log C \Leftrightarrow E = k + S \times \log \left(\frac{C_p \times V_p + C_a \times V_a}{V_t} \right) \Leftrightarrow$$

rearranjando a expressão anterior vem,

$$\Leftrightarrow \frac{E}{S} - \frac{k}{S} = \log \left(\frac{C_p \times V_p + C_a \times V_a}{V_t} \right) \Leftrightarrow 10^{\frac{E}{S} - \frac{k}{S}} = \frac{C_p \times V_p + C_a \times V_a}{V_t}$$

atendendo a que o factor de diluição da amostra “Fa” é dado pela razão entre o caudal da amostra e o caudal total e, analogamente, o factor de diluição da solução padrão “Fp” é dado pela razão entre o caudal da solução padrão e o caudal total, a equação anterior pode ser simplificada para:

$$\Leftrightarrow 10^{\frac{E-k}{S}} = \frac{C_p}{F_p} + \frac{C_a}{F_a}, \text{ rearranjando temos que,}$$

$$\Leftrightarrow 10^{\frac{E}{S}} = \underbrace{\frac{1}{10^{\frac{-k}{S}} \times F_p}}_{\text{declive obtido}} \times C_p + \underbrace{\frac{1}{10^{\frac{-k}{S}} \times F_a}}_b \times C_a$$

ou seja, representando graficamente os valores de “ $10^{E/S}$ ” em função dos valores de concentração dos padrões adicionados obtém-se uma curva de calibração ajustável a uma equação do tipo:

$$\Leftrightarrow 10^{\frac{E}{S}} = \text{declive obtido} \times C_p + b$$

Assim, a expressão de cálculo para a determinação da concentração do analito presente numa amostra, pelo método das adições de padrão é obtida a partir do valor experimental “b”, do seguinte modo,

$$b = \frac{1}{10^{\frac{-k}{S}} \times F_a} \times C_a \Leftrightarrow C_a = b \times 10^{\frac{-k}{S}} \times F_a,$$

multiplicando ambos os lados desta equação pelo declive obtido vem:

$$C_a \times \frac{1}{10^{\frac{-k}{S}} \times F_p} = b \times 10^{\frac{-k}{S}} \times C_a \times \frac{1}{10^{\frac{-k}{S}} \times F_p}, \text{ simplificando,}$$

$$C_a = \frac{b \times F_a}{\text{declive obtido} \times F_p} \quad \text{equação (1)}$$

Resumindo, na equação 1, “ F_a ” e “ F_p ” são obtidos experimentalmente e os termos “declive obtido” e “b” são respectivamente, o declive experimental e a ordenada na origem que se obtêm a partir da equação da recta para cada amostra analisada.

5.2.3 – Sistema de fluxo

Idealizou-se um sistema de fluxo capaz de possibilitar a análise de ião cloreto em banhos electrolíticos e em leites tomando por objectivo evitar qualquer pré-tratamento das amostras. Na figura 5.3 está esquematizada a montagem experimental realizada.

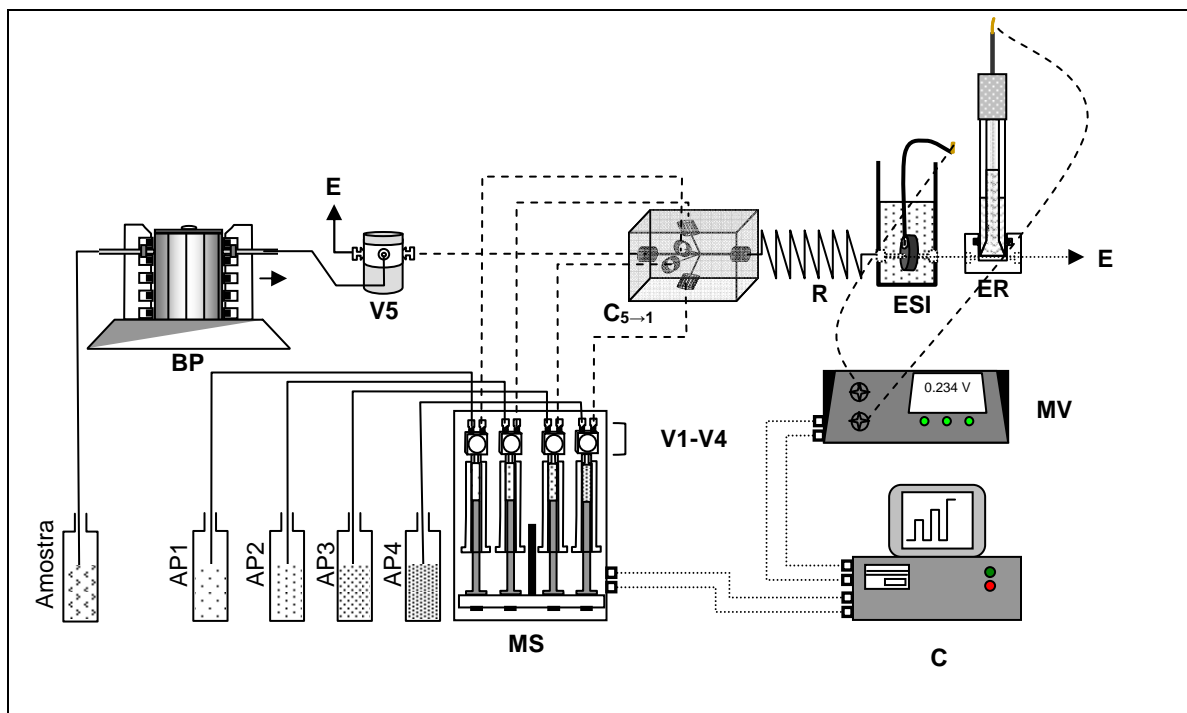


Figura 5.3 – Esquema representativo da montagem experimental de um sistema de fluxo baseado em multisseringa para a determinação de íão cloreto pelo método das adições de padrão. BP – bomba peristáltica; MS – multisseringa; AP – solução de adição de padrão; C_{5→1} – confluência; R – reactor; V1-5 – válvula solenóide; MV – milivoltímetro; ESI – eléctrodo tubular selectivo a íão cloreto; ER – eléctrodo de referência; E – esgoto; C – computador.

O sistema de fluxo foi constituído por uma multisseringa (equipada com 4 seringas de 10 ml acopladas a válvulas solenóides (V1-V4) que permitem direccionar as soluções padrão (AP1-AP4) para o sistema de fluxo ou para o devido frasco se, respectivamente, as válvulas estiverem ligadas ou desligadas) dedicada para a gestão das soluções padrão, uma bomba peristáltica (equipada com um tubo de impulsão de Tygon, 0,35 mm de diâmetro interno que permite com a bomba peristáltica utilizada, um caudal máximo de 0,70 ml min⁻¹) para a propulsão da amostra, uma válvula solenóide de duas vias (V5) que possibilita direccionar a amostra bombeada para o detector (com a válvula desligada) ou para o esgoto (com a válvula ligada), uma confluência de 2→1 vias (possui um canal central com diâmetro interno de 0,8 mm e 4 canais laterais com um diâmetro interno de 0,3 mm) onde confluem as soluções padrão e a amostra; um reactor para homogeneização da mistura entre cada solução padrão e a amostra; um sistema de detecção potenciométrico constituído por um eléctrodo de referência de AgCl/Ag, um detector tubular selectivo a íão cloreto e um milivoltímetro.

A opção de se utilizar uma bomba peristáltica dedicada para a propulsão da amostra, ao invés de destinar uma das seringas da multisseringa, permite trocar a

amostra e condicionar o respectivo canal de um modo mais rápido e eficiente. Adicionalmente, permite a utilização de volumes elevados de amostra quando necessário.

Descreve-se em seguida, mais detalhadamente, o modo de funcionamento do sistema de fluxo para a realização do MAP. Os passos 1 e 2 têm por objectivo condicionar todos os canais do sistema de fluxo com as respectivas soluções. Assim, no início da execução da rotina (passo 1), as seringas são preenchidas com cada solução padrão enquanto a amostra é bombeada em direcção ao esgoto para lavagem do tubo de impulsão. No passo 2, todas as soluções padrão e amostra são dispensadas simultaneamente em direcção ao detector para condicionamento de cada canal respectivo a cada solução. No passo 3, com a bomba peristáltica parada, é propulsionada solução AP1 para lavar o reactor e simultaneamente condicionar o detector. Os passos seguintes compreendem as 4 adições consecutivas de solução padrão sobre a amostra. Assim, no passo 4 é propulsionado simultaneamente um volume definido de amostra e de AP1, cuja mistura se processa desde o ponto de confluência e ao longo do reactor até ao detector. No passo 5, a bomba peristáltica é parada e a AP1 é novamente propulsionada de modo a limpar o reactor e condicionar o detector. Para as três adições de padrão restantes, são repetidos os dois últimos passos descritos mas em que a amostra é misturada respectivamente com a AP2, AP3 e AP4.

A rotina idealizada para a determinação potenciométrica de ião cloreto pelo método das adições de padrão está descrita na tabela 5.3.

| | | Descrição |
|-------|----|---|
| Passo | 1 | Enchimento das seringas e condicionamento do canal da amostra |
| | 2 | Condicionamento dos canais de acesso à confluência |
| | 3 | Limpeza do reactor e condicionamento do detector |
| | 4 | Adição de padrão 1 |
| | 5 | Limpeza do reactor e condicionamento do detector |
| | 6 | Adição de padrão 2 |
| | 7 | Limpeza do reactor e condicionamento do detector |
| | 8 | Adição de padrão 3 |
| | 9 | Limpeza do reactor e condicionamento do detector |
| | 10 | Adição de padrão 4 |
| | 11 | Limpeza do reactor e condicionamento do detector |

Refira-se que nestas condições experimentais ocorre uma diluição da amostra que decorre do passo da adição de padrão.

Em suma, pretendeu-se com um só passo de enchimento das seringas, possibilitar a realização consecutiva de quatro adições de padrão, uma de cada solução padrão respectiva.

Previamente à análise das amostras o sistema de fluxo era calibrado nas mesmas condições experimentais utilizando água ultra-pura bombeada a partir da bomba peristáltica para a determinação da sensibilidade do eléctrodo e caudal da bomba peristáltica. Os valores dos caudais debitados pela bomba peristáltica e pela multisinga são usados para a determinação dos valores dos factores de diluição da amostra e da solução padrão (ver 5.2.2).

Durante a execução da rotina experimental eram registados 4 valores de diferença de potencial por segundo sendo que cada valor de potencial representava o valor médio de 100 leituras consecutivas relativas à conversão do sinal analógico em sinal digital. Os dados obtidos após a realização de cada rotina experimental, dos valores de potencial e dos caudais medidos eram, por fim, tratados de acordo com a expressão deduzida e apresentada previamente (ver 5.2.2, equação (1)).

5.2.4 – Determinação potenciométrica de ião cloreto em banhos electrolíticos

5.2.4.1 – Generalidades

Os banhos electrolíticos são utilizados na indústria metalúrgica, nomeadamente, em aplicações de anti-corrosão ou para fins de ornamentação de diversas peças metálicas. A composição dos banhos electrolíticos inclui habitualmente sais de cloreto devido, particularmente, à elevada solubilidade destes sais e à boa eficiência que conferem nos processos de electrodeposição. Adicionalmente, banhos electrolíticos que possuem um elevado teor em ião cloreto proporcionam uma melhoria das características mecânicas das peças submetidas a processos electrolíticos³⁵. Neste sentido, torna-se importante monitorizar a concentração de ião cloreto neste tipo de matrizes.

São exemplos de metodologias de fluxo para determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos sistemas baseados em detecção espectrofotométrica³⁶, pseudo-titulação com um eléctrodo selectivo de prata³⁷ ou, por potenciometria directa usando um eléctrodo selectivo a ião cloreto³⁵. Destacam-se como desvantagens, na metodologia espectrofotométrica, a necessidade de diluir convenientemente a amostra e a utilização de sais de mercúrio na reacção de desenvolvimento de cor enquanto que, nas metodologias que envolvem a titulação do ião cloreto, habitualmente é utilizado como

titulante AgNO_3 , que é dispendioso. Por sua vez, a técnica potenciométrica constitui a alternativa mais comumente utilizada para a determinação em causa. As características intrínsecas dos detectores potenciométricos, nomeadamente, selectividade, indiferença à cor ou turvação, sensibilidade para uma elevado intervalo de concentrações do analito e a velocidade de resposta, fazem desta técnica analítica uma ferramenta útil para a caracterização química de banhos electrolíticos. São igualmente exemplos da utilização de detectores potenciométricos na caracterização de banhos electrolíticos, as metodologias desenvolvidas para a determinação de ácido bórico³⁸ ou ião fluoreto³⁹.

A utilização de eléctrodos selectivos na análise de banhos electrolíticos requer, habitualmente, uma diluição do banho por dois motivos, primeiro, porque a elevada concentração dos iões presentes não permite uma resposta rápida dos eléctrodos; segundo, porque em metodologias baseadas em potenciometria directa, é necessário igualar a força iónica das amostras e das soluções padrão, uma vez que a actividade das espécies apresenta uma variação crescente com o aumento da força iónica do meio. No contexto da aplicação do método da curva de calibração é, pois, inevitável a situação de compromisso entre a diluição a realizar e o condicionamento do meio com vista a ajustar a força iónica das amostras/padrões de um modo rigoroso. Por este motivo as diferentes estratégias encontradas na bibliografia para a análise em fluxo de banhos electrolíticos envolvem metodologias que realizam uma elevada diluição em linha da amostra para posterior ajuste da força iónica. São exemplos dessas estratégias a utilização de câmaras de mistura³⁷, unidades de diálise^{40, 41} ou sistemas FIA de alta dispersão³⁹.

Neste trabalho discute-se a aplicabilidade de um sistema de fluxo baseado em multisseringa para a determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos pelo MAP. Esta estratégia pretende ser uma alternativa válida e de simples implementação relativamente aos sistemas de fluxo já descritos. A opção pelo MAP obvia as dificuldades inerentes à determinação potenciométrica de ião cloreto em banhos electrolíticos, relacionadas com o ajuste da força iónica destas amostras, já que deixa de ser necessário implementar estratégias que promovam elevadas diluições da amostra³⁸. Adicionalmente, a implementação do MAP através de um sistema automático permite maximizar o ritmo de amostragem de uma metodologia tradicionalmente morosa.

Descrevem-se em seguida os estudos realizados com vista à implementação de um sistema de fluxo para a determinação de ião cloreto pelo MAP em banhos electrolíticos.

5.2.4.2 – Desenvolvimento do método de adição de padrão

Para o desenvolvimento do método foram estudados os parâmetros caudal,

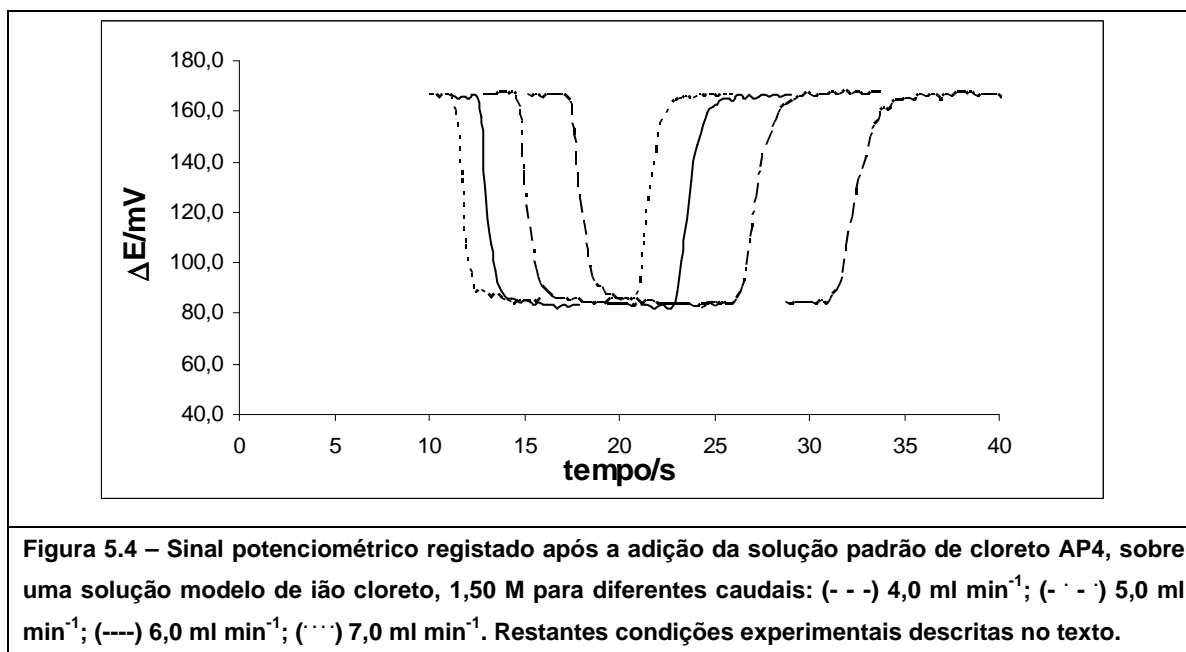
estabilidade do sinal (em função do comprimento do reactor e factor de diluição da amostra), volume de adição de padrão e gama de linearidade.

Para o estudo do parâmetro caudal foram preparadas soluções modelo de ião cloreto com concentrações de $5,00 \times 10^{-2}$ M, $5,00 \times 10^{-1}$ M e 1,50 M em água ultra-pura. Estas concentrações foram escolhidas com vista a reproduzir o nível habitual de ião cloreto presente em banhos electrolíticos. Para realizar as adições de padrão foram preparadas soluções padrão com os seguintes níveis de ião cloreto, $2,00 \times 10^{-3}$ M, $1,00 \times 10^{-2}$ M, $2,00 \times 10^{-2}$ M, $3,00 \times 10^{-2}$ M, com força iónica ajustada a 0,1 M com KNO_3 . Tal como foi referido anteriormente a solução padrão de cloreto de menor concentração, $2,00 \times 10^{-3}$ M, foi igualmente utilizada para estabelecimento da linha de base e condicionamento do detector.

O estudo inicial do caudal, pretendeu avaliar a eficiência do passo de limpeza dos canais de fluxo e condicionamento da superfície do eléctrodo quando se analisam soluções contendo elevada concentração de sais, no caso particular sais de cloreto, como são exemplo os banhos electrolíticos. Enquanto que um valor de caudal baixo acarreta elevados tempos de lavagem do sistema, caudais elevados proporcionam um menor tempo de mistura entre a solução padrão e a amostra desde o ponto de confluência até ao detector, bem como, um menor tempo de estabilização do sinal do detector. Assim, estudaram-se os caudais totais de 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0 ml min^{-1} para uma diluição da amostra de 30 vezes no passo de adição de padrão. Escolheu-se um reactor de 35 cm com uma configuração em figura de oito e um volume de adição de padrão de 600 μl (tabela 5.3 – passos 4, 6, 8 e 10). Nestas condições experimentais, é simulada uma situação em que a concentração de ião cloreto dentro do sistema de fluxo é elevada. O volume de solução dispendido para condicionar todo o sistema com a solução de menor concentração foi de 800 μl (tabela 5.3 – passos 5, 7, 9 e 11).

A figura 5.4 ilustra os resultados obtidos para uma solução modelo de ião cloreto 1,50 M nas condições experimentais referidas.

Para os diferentes caudais ensaiados, foi possível observar um sinal estacionário para a mistura entre a solução modelo e a solução padrão, bem como, quando se condicionou todo o sistema com a solução padrão de menor concentração AP1. O uso de valores de caudal baixos acarretou tempos de estabilização maiores à medida que se ensaiaram as soluções de cloreto com maior concentração. Deste modo, optou-se por escolher um caudal de 6,0 ml min^{-1} que nas condições referidas possibilitou uma eficiente mistura entre a solução padrão e a amostra, bem como um rápido condicionamento do sistema, para um baixo volume de solução gasto.



Para a avaliação da estabilidade do sinal foram estudados, para os mesmos níveis de ião cloreto referidos, diferentes diluições da amostra e diferentes comprimentos de reactor. Os factores de diluição seleccionados foram de, respectivamente de 50 x, 40 x e 30 x e o comprimento dos reactores de, respectivamente, 25 cm, 35 cm e 50 cm. Estes ensaios foram realizados a um caudal total de 6,0 ml min⁻¹, seguindo os mesmos volumes de adição de padrão e condicionamento referidos anteriormente.

Para todos os ensaios realizados, foi observado um perfil de sinal semelhante ao obtido no estudo anterior (figura 5.4). Adicionalmente, não foram observadas oscilações de valor de potencial superiores a, cerca de, 0,4 mV, ao longo de todo o perfil do sinal, o que atesta o baixo ruído eléctrico que o sistema de fluxo proposto apresenta. Assim, com base nestes resultados escolheu-se para ensaios futuros um reactor de 35 cm que garantiu uma boa homogeneização entre as soluções num curto intervalo de tempo.

Foram estudados diferentes volumes de adição da solução padrão, com o objectivo de minimizar o consumo das soluções de adição de padrão e paralelamente aumentar o ritmo de amostragem. Assim, estudaram-se os volumes de adição de padrão de 600 µl, 450 µl, e 300 µl para diferentes factores de diluição da amostra (50 x, 40 x e 30 x). Mantiveram-se os parâmetros anteriormente seleccionados quanto ao comprimento do reactor e caudal. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 5.4.

Com base nos resultados obtidos no estudo realizado sobre o volume de adição de padrão, observou-se que a exactidão aumentou para maiores volumes adicionados de solução de adição de padrão. Este comportamento justifica-se já que quanto maior o volume de solução de adição de padrão adicionado maior o tempo de estabilização concedido ao detector. Assim, observou-se que os melhores resultados foram obtidos

para um volume de padrão igual a 600 µl, em que os erros não foram superiores a 5 %.

Tabela 5.4 – Valores percentuais dos erros relativos obtidos na análise de soluções modelo de ião cloreto pelo método das adições de padrão para diferentes volumes de adição de padrão e factores de diluição*.

| | | Factor de diluição | | | | | | | | |
|----------------------|-----------------------|----------------------------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|
| | | 50 x | | | 40 x | | | 30 x | | |
| | | Volume de adição de padrão | | | Volume de adição de padrão | | | Volume de adição de padrão | | |
| | | 600 µl | 450 µl | 300 µl | 600 µl | 450 µl | 300 µl | 600 µl | 450 µl | 300 µl |
| [Cl ⁻]/M | 5,00x10 ⁻² | -2,0 | -13,9 | -47,9 | 3,7 | -6,0 | -23,8 | -5,4 | -18,7 | -7,2 |
| | 5,00x10 ⁻¹ | -4,3 | -8,0 | -43,5 | -3,0 | -5,3 | -27,4 | -1,1 | -6,1 | 1,1 |
| | 1,50 | 0,7 | -3,8 | -53,1 | 3,5 | 2,0 | -28,2 | -1,0 | 7,9 | -8,7 |

* valores médios para 3 ensaios

Por fim, com vista a escolher qual o factor de diluição mais ajustado para a determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos, foram preparadas soluções modelo deste ião numa gama de concentrações compreendida entre 1,00x10⁻² M e 2,50 M, e analisadas no sistema de fluxo proposto para factores de diluição de 50 x, 40 x e 30 x. Mantiveram-se as restantes condições experimentais de caudal e comprimento de reactor previamente seleccionadas (tabela 5.5).

Atendendo aos valores obtidos, observou-se que os desvios encontrados na determinação da concentração das soluções de ião cloreto mais concentradas pelo método proposto, aumentaram à medida que se diminuiu o factor de diluição bem como, os desvios encontrados na determinação da concentração das soluções de ião cloreto menos concentradas aumentaram com o aumento do factor de diluição. Para a primeira situação referida, a diferença de potencial registada entre as diferentes adições de padrão para as amostras mais concentradas é muito pequena e, deste modo, pequenas flutuações do sinal potenciométrico são suficientes para provocar o desvio referido; os desvios observados para a segunda situação referida devem-se à falta de sensibilidade do sistema de fluxo e/ou condições experimentais seleccionadas para a determinação de soluções de ião cloreto com baixa concentração.

Tabela 5.5 – Aplicação do método das adições de padrão a soluções modelo de ião cloreto com concentrações compreendidas entre 0,01 M e 2,5 M, para diferentes factores de diluição*.

| | | Factor de diluição = 50 x | | | | Factor de diluição=40x | | Factor de diluição=30x | |
|----------------------|-----------------------|------------------------------|----------|------------------------------|-------------|------------------------------|----------|------------------------------|----------|
| | | [Cl ⁻] obtida/ M | E.R. #/% | [Cl ⁻] obtida/ M | E.R. #/% | [Cl ⁻] obtida/ M | E.R. #/% | [Cl ⁻] obtida/ M | E.R. #/% |
| [Cl ⁻] M | 1,00x10 ⁻² | 0,0110±0,005 | 10 | <u>0,010 ± 0,005</u> | <u>0,0</u> | 0,0123±0,0051 | 23,3 | 0,0104±0,0053 | 3,8 |
| | 2,00x10 ⁻² | 0,0184±0,003 | -7,8 | <u>0,017 ± 0,005</u> | <u>-15</u> | 0,0196±0,0013 | -2,1 | 0,0202±0,0050 | 1,1 |
| | 5,00x10 ⁻² | 0,0504±0,003 | 0,3 | <u>0,048 ± 0,002</u> | <u>-4,0</u> | 0,0523±0,005 | 4,6 | 0,0475±0,0053 | 5,0 |
| | 1,00x10 ⁻¹ | 0,101±0,005 | 0,7 | <u>0,095 ± 0,003</u> | <u>-5,0</u> | 0,0976±0,012 | -2,4 | 0,0916±0,0073 | -8,4 |
| | 5,00x10 ⁻¹ | 0,486±0,008 | -2,8 | <u>0,480 ± 0,005</u> | <u>-4,0</u> | 0,490±0,028 | -2,1 | 0,493±0,031 | -1,3 |
| | 1,00 | 0,953±0,02 | -4,7 | <u>0,947 ± 0,05</u> | <u>-5,3</u> | 1,00±0,04 | 0,2 | 1,00±0,05 | 0,3 |
| | 1,50 | 1,49±0,04 | -0,4 | <u>1,47 ± 0,02</u> | <u>-2,0</u> | 1,48±0,11 | -1,6 | 1,56±0,11 | 3,9 |
| | 2,00 | 2,01±0,05 | 0,6 | <u>1,98 ± 0,02</u> | <u>-1,0</u> | 2,17±0,16 | 8,4 | 2,14±0,21 | 7,1 |
| | 2,50 | 2,49±0,07 | -0,2 | <u>2,50 ± 0,05</u> | <u>0,0</u> | 2,72±0,49 | 8,7 | 2,90±0,29 | 15,9 |

*valores médios para 3 ensaios (intervalo de confiança = 95%); os valores sublinhados foram obtidos baseados em duas adições de padrão, respectivamente, AP1 e AP4. Os restantes valores apresentados foram obtidos baseados em 4 adições de padrão.

erro relativo

Com base nos resultados obtidos e atendendo às características das amostras que se pretendem analisar, optou-se por seleccionar um factor de diluição de 50 x. Nestas condições experimentais os erros relativos obtidos foram inferiores a 5 %, para uma gama de concentrações compreendida entre 5,00x10⁻² M e 2,50 M. O coeficiente variacional não foi superior a 6% para soluções com uma concentração igual ou superior a 5,00x10⁻² M. Com base nestes resultados definiu-se uma gama de aplicabilidade desta metodologia para concentrações compreendidas entre 5,00x10⁻² M e 2,50 M. O tempo de ciclo, que inclui o condicionamento dos canais do sistema de fluxo e a execução de quatro adições de padrão é de, cerca de, 114 s, o que representa um ritmo de análise de, cerca de, 31 amostras h⁻¹. Dentro do factor de diluição seleccionado (50 x), foi igualmente avaliada a possibilidade de simplificar a metodologia proposta pela redução do número de adições de padrão realizadas, nomeadamente de 4 adições para 2 com o objectivo de aumentar do ritmo de amostragem da metodologia. Considerando os valores obtidos para a adição do padrão 1 e para a adição do padrão 4 (tabela 5.5), obtiveram-se resultados semelhantes ao nível dos erros e da precisão além de, nestas condições ser possível um ritmo de análise de, cerca de, 42 amostras h⁻¹.

A figura 5.5 ilustra um sinal potenciométrico típico obtido para soluções modelo de ião cloreto após a adição consecutiva de 4 soluções de adição de padrão, bem como a respectiva correlação estabelecida de acordo com o modelo proposto neste texto.

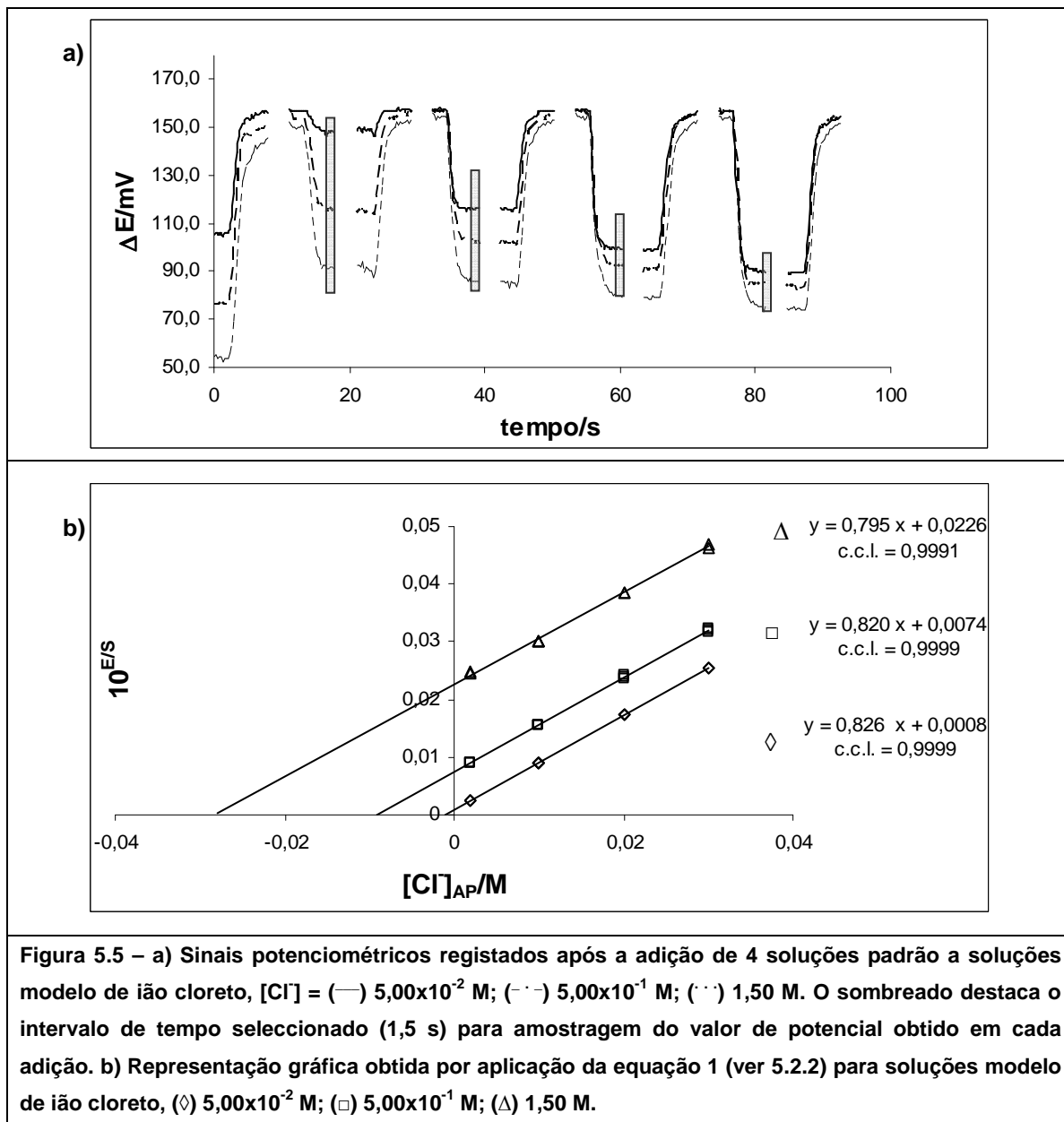


Figura 5.5 – a) Sinais potenciométricos registados após a adição de 4 soluções padrão a soluções modelo de ião cloreto, $[Cl^-] = (—) 5,00 \times 10^{-2} M$; $(- - -) 5,00 \times 10^{-1} M$; $(- \cdot -) 1,50 M$. O sombreado destaca o intervalo de tempo seleccionado (1,5 s) para amostragem do valor de potencial obtido em cada adição. b) Representação gráfica obtida por aplicação da equação 1 (ver 5.2.2) para soluções modelo de ião cloreto, $(\diamond) 5,00 \times 10^{-2} M$; $(\square) 5,00 \times 10^{-1} M$; $(\Delta) 1,50 M$.

A tabela 5.6 resume as condições experimentais escolhidas após a optimização dos parâmetros anteriormente referidos.

Importa referir que as condições experimentais seleccionadas envolvem um grau de diluição da amostra elevado. Nestas condições e considerando a composição de banhos electrolíticos comumente utilizados (tabela 5.7), a generalidade destas amostras apresenta um intervalo de força iónica compreendido entre 0,05 M e 0,15 M. Para esta amplitude de força iónica, a aplicação do método das adições de padrão constitui uma estratégia válida dentro da diluição realizada, se atendermos a que, numa perspectiva da aplicação do método da curva de calibração, para nivelar a força iónica das amostras/padrões seria necessário aumentar a força iónica em pelo menos 25 vezes com todas as desvantagens experimentais que representa trabalhar com soluções com

força iónica maior ou igual a 2,5 M, nomeadamente, elevado consumo de reagentes, aumento da viscosidade das soluções, aumento do tempo de resposta do eléctrodo e redução do ritmo de amostragem.

Tabela 5.6 – Rotina experimental adoptada para a realização do método das adições de padrão na determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos.

| | | Volume MS/ μ l | Caudal MS/ ml min^{-1} | V1 | V2 | V3 | V4 | V5 | Caudal BP/ ml min^{-1} | Descrição |
|-------|----|-----------------------|---------------------------------------|----|----|----|----|----|---------------------------------------|---|
| Passo | 1 | 6700(p) | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 (b) | Enchimento das seringas e condicionamento do canal da amostra |
| | 2 | 300 (d) | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0,5 (b) | Condicionamento dos canais de acesso à confluência |
| | 3 | 800 (d) | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | Condicionamento do detector |
| | 4 | 600 (d) | 5,88 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,12(b) | Adição da solução AP1 |
| | 5 | 800 (d) | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | Condicionamento do detector |
| | 6 | 600 (d) | 5,88 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0,12(b) | Adição da solução AP2 |
| | 7 | 800 (d) | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | Condicionamento do detector |
| | 8 | 600 (d) | 5,88 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0,12(b) | Adição da solução AP3 |
| | 9 | 800 (d) | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | Condicionamento do detector |
| | 10 | 600 (d) | 5,88 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0,12(b) | Adição da solução AP4 |
| | 11 | 800 (d) | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | Condicionamento do detector |

MS – multisseringa (p) – sentido de encher as seringas; (d) – sentido de esvaziar as seringas; BP – bomba peristáltica; (b) – bombear; V (1/0) – válvula solenóide (ligada/ desligada) V1-V4 – válvula solenóide acoplada a uma seringa de 10 ml

5.2.4.3 – Análise de banhos electrolíticos

5.2.4.3.1 – Procedimento experimental

Os banhos electrolíticos foram preparados de acordo com as composições descritas na literatura⁴² (tabela 5.7) e conservados em frascos de polietileno.

As amostras foram analisadas no sistema de fluxo em triplicado, sem qualquer pré-tratamento, de acordo com as condições experimentais optimizadas (tabela 5.6; figura 5.3) e os resultados obtidos foram comparados com os valores obtidos pela metodologia de comparação.

5.2.4.3.2 – Metodologia de comparação

Os banhos electrolíticos foram analisados quanto ao teor em cloreto de acordo com o método de Mohr. Na execução da titulação, o indicador visual foi substituído por um eléctrodo convencional de membrana cristalina selectivo a prata²⁰.

Todas as amostras foram analisadas em triplicado.

5.2.4.3.3 – Resultados obtidos

Os resultados apresentados na tabela 5.7 representam o valor médio obtido para os ensaios realizados em triplicado.

De acordo com os resultados obtidos, não foram encontradas diferenças significativas entre os valores de concentração de cloreto obtidos pelo método de referência e pelo método de fluxo, conforme evidenciado pela análise estatística “Teste t-emparelhado”⁴³ ($t_{\text{obtido}} = 0,48 < t_{\text{tabelado}} = 2,57$; $n = 5$; 95%). O coeficiente variacional médio foi inferior a 3% para o conjunto de amostras analisadas.

| Tabela 5.7 – Determinação da concentração de ião cloreto em banhos electrolíticos pela metodologia de fluxo e pelo método de referência. | | | | | |
|--|------------------|---|-------------------------------------|--|------------------|
| | | | [Cl ⁻] método fluxo/ M* | [Cl ⁻] método referência/ M* | Erro relativo/ % |
| Banho electrolítico | <i>Watts</i> | NiCl ₂ .6H ₂ O 0,19 M NiSO ₄ .6H ₂ O 1,25 M H ₃ BO ₃ 0,61 M | 0,351 ± 0,009 | 0,362 ± 0,007 | -3,0 |
| | <i>Hard</i> | NH ₄ Cl 0,47 M NiSO ₄ .6H ₂ O 0,63 M H ₃ BO ₃ 0,49 M | 0,449 ± 0,008 | 0,455 ± 0,006 | -1,3 |
| | <i>Acid zinc</i> | NaCl 0,51 M ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,61 M Na ₂ SO ₄ 0,63 M | 0,475 ± 0,008 | 0,492 ± 0,001 | -3,5 |
| | Cloreto acetato | NiCl ₂ .6H ₂ O 0,57 M Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .4H ₂ O 0,42 M | 1,05 ± 0,03 | 1,07 ± 0,01 | -1,9 |
| | Cloreto sulfato | NiCl ₂ .6H ₂ O 0,74 M NiSO ₄ .6H ₂ O 0,76 M H ₃ BO ₃ 0,65 M | 1,41 ± 0,03 | 1,37 ± 0,02 | +2,9 |
| | Cloreto | NiCl ₂ .6H ₂ O 1,26 M H ₃ BO ₃ 0,61 M | 2,39 ± 0,05 | 2,34 ± 0,01 | +2,1 |

* valores médios para 3 ensaios (intervalo de confiança = 95%)

A figura 5.6 ilustra um sinal típico obtido durante a análise de amostras.

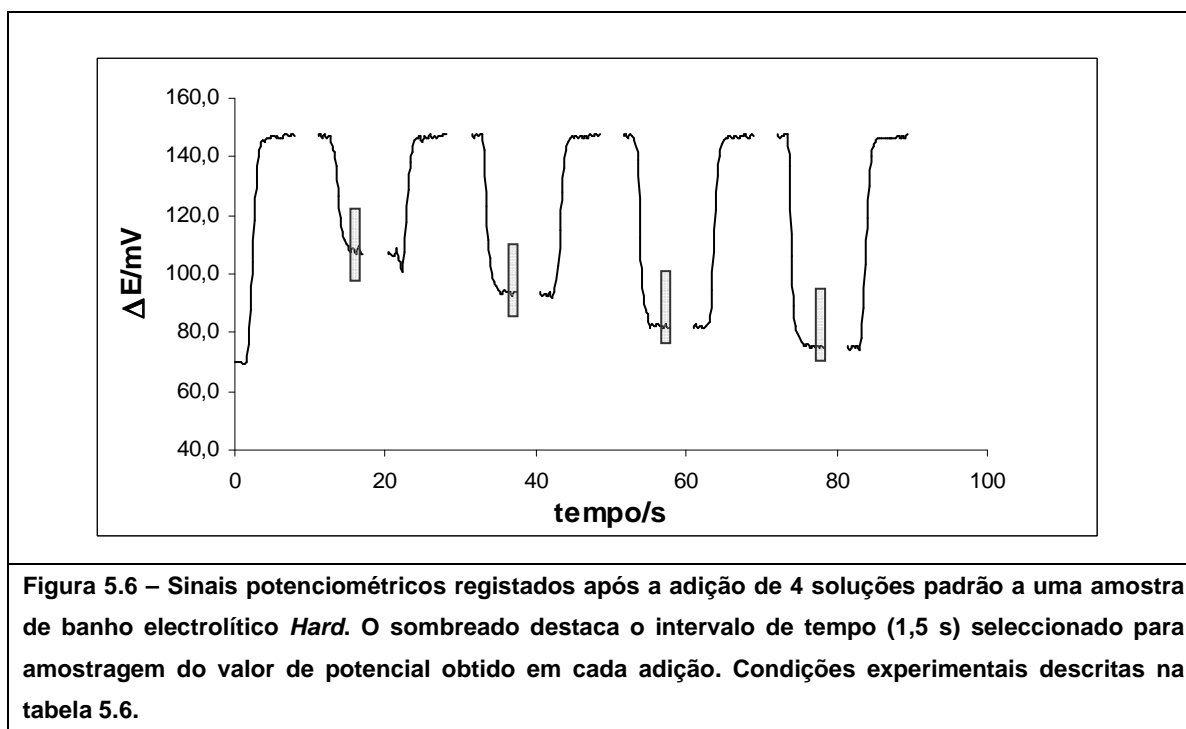


Figura 5.6 – Sinais potenciométricos registados após a adição de 4 soluções padrão a uma amostra de banho electrolítico *Hard*. O sombreado destaca o intervalo de tempo (1,5 s) seleccionado para amostragem do valor de potencial obtido em cada adição. Condições experimentais descritas na tabela 5.6.

A metodologia desenvolvida apresenta como principais vantagens a simplicidade do sistema de fluxo utilizado e a rapidez de análise sem necessidade de incluir dispositivos dedicados para a realização de diluição da amostra. Os resultados apresentados ilustraram igualmente a estabilidade dos detectores tubulares construídos na determinação potenciométrica de ião cloreto em banhos electrolíticos.

5.2.5 – Determinação potenciométrica de ião cloreto em leites

5.2.5.1 – Generalidades

A determinação de ião cloreto em leites é, actualmente, um parâmetro químico controlado rotineiramente embora não esteja estabelecido um valor máximo definido legalmente em Portugal. Para além das propriedades organolépticas promovidas directa e indirectamente pela concentração deste ião no leite, que inevitavelmente influem na apreciação deste produto alimentar pelo consumidor, o teor existente de ião cloreto está correlacionado com a idade do gado ou fase de lactação⁴⁴. Mais importante, o teor deste ião constitui um indicador forte sobre o estado de saúde do gado. Assim, a concentração de ião cloreto de leite proveniente de gado saudável deverá situar-se entre 800 ppm e 1200 ppm, ao passo que em situação de mastite (infecção bacteriana) a concentração de ião cloreto no leite pode atingir os 2000 ppm. O valor de 1400 mg l⁻¹ é tido como o valor

máximo acima do qual se pode suspeitar do estado de saúde do gado⁴⁵.

Outro motivo que justifica a quantificação de ião cloreto em leites, prende-se com a adição fraudulenta de sal ao leite com o propósito de aumentar a densidade desta bebida, particularmente quando o modo de pagamento por parte de indústrias de lacticínios é baseado no valor desta relação.

O doseamento do ião cloreto em amostras de leite é tradicionalmente realizado através de volumetrias de Volhard. Este procedimento é, não só, moroso pelas reacções químicas envolvidas como dispendioso dado o maior consumo de catião prata em processos de titulações de retorno. Por estes motivos, tem sido dedicada alguma atenção ao desenvolvimento de metodologias alternativas que permitam substituir a titulação referida. Destaca-se na bibliografia pesquisada uma metodologia baseada em condutimetria⁴⁶ e maioritariamente, metodologias baseadas na técnica potenciométrica. A aplicação de metodologias potenciométricas no doseamento de ião cloreto em leites deve-se às reconhecidas vantagens que os eléctrodos selectivos oferecem, nomeadamente, a aplicabilidade para uma elevada gama de concentrações de ião cloreto sem necessidade de realizar pré-concentração ou diluição da amostra, o facto deste tipo de detecção ser independente da cor ou turvação da amostra, o baixo custo de análise, ou o pré-tratamento simples da amostra ao nível do ajuste de pH e força iónica.

As metodologias baseadas na técnica potenciométrica para a determinação de ião cloreto em leites dividem-se em titulações⁴⁷ e em métodos intrapolativos/ extrapolativos. A principal dificuldade na utilização de detectores potenciométricos para a determinação de ião cloreto em leites, é a necessidade de minimizar as modificações das características de resposta normais do eléctrodo provocadas pela matriz leite. Os trabalhos publicados baseados em metodologias por intrapolação/ extrapolação referem pré-tratamentos de amostras morosos para minimizar o efeito de matriz e assim minimizar as modificações da resposta do eléctrodo, sendo proposto por muitos autores a limpeza da superfície do eléctrodo durante a análise de amostras (tabela 5.8).

Recentemente, têm sido desenvolvidos sistemas automáticos para a determinação de ião cloreto em leites. Destacam-se os trabalhos baseados em sistemas FIA, nomeadamente, com unidades de diálise proposto por van Staden⁴⁵ e, metodologias baseadas em pseudo-titulação descritas por Ferreira e col.⁴⁸ e Lima e col.⁴⁹. Relativamente a sistemas automáticos baseados em sistemas SIA destacam-se os trabalhos publicados por Silva e col.⁴⁶ e Lima e col.⁴⁷ baseados em, respectivamente, diálise da amostra e pseudo-titulação.

Tabela 5.8 – Resumo de algumas metodologias potenciométricas descritas para a quantificação de ião cloreto em leites.

| | | Procedimento experimental | Método | Resultados |
|--------------------------|---|--|------------------------------|---|
| Referência bibliográfica | P. J., Muldoon, B. J. Liska ⁵⁰ | Condicionamento da amostra a pH = 2 com HNO ₃ | Curva de Calibração | - |
| | A. W. M. Sweetsur ⁵¹ | Aquecimento prévio da amostra a 37 °C; Diluição 10x em meio KNO ₃ 1 M. Prevê o condicionamento do eléctrodo com EDTA e detergente entre análises | Curva de calibração | Desvios positivos relativamente ao método de referência |
| | H. L. De Clercq, J. Mertens, D. L. Massart ⁵² | Diluição 1:1 da amostra com HNO ₃ 6%; Medição potenciométrica em meio acético pH = 4,5 (NaNO ₃ 2 M) | Curva de calibração | Precisão inferior relativamente ao método de referência |
| | J. L. Bernal, M. J. del Nozal, A. J. Aller, L. Deban ⁵³ | Diluição da amostra em meio acético 1 M, pH = 5, NaNO ₃ 1 M | Método das adições de padrão | Equivalentes ao método de referência |
| | R. Perez-Olmos, J. Echevarria ⁵⁴ | Amostras condicionadas a 90 °C por 1 h e posterior diluição 10 x com HNO ₃ 0,1 M | Curva calibração | Equivalentes ao método de referência |
| | A. F. Heir, C. G. Beck, T. M. F. Pretejohn ⁵⁵ | Condicionamento da amostra a pH = 7. Refere a necessidade de lavar frequentemente o eléctrodo com EDTA e tensoactivos | Curva de calibração | - |
| | C. L. V. A. Fernandes, J. L. F. C. Lima, A. S. C. Machado ⁵⁶ | Condicionamento da amostra (1:1) com KNO ₃ 2 M e HNO ₃ 2x10 ⁻³ M. Refere a necessidade de limpar frequentemente o eléctrodo | Curva de calibração | Equivalentes ao método de referência |

Neste trabalho pretende-se ilustrar a aplicabilidade de um sistema de fluxo baseado numa multisseringa para executar o método das adições de padrão com vista à determinação potenciométrica de ião cloreto em leites. O método de adição de padrão justifica-se na determinação em causa atendendo à crescente variedade de leites actualmente comercializados, cuja matriz é passível de promover modificações das características normais de resposta do eléctrodo selectivo.

Descrevem-se, em seguida, os estudos realizados.

5.2.5.2 – Desenvolvimento do método de adição de padrão

Para o desenvolvimento de uma metodologia automática para a determinação de ião cloreto em leites pelo método das adições de padrão, foi utilizado um sistema de fluxo

semelhante ao descrito para a determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos (figura 5.3). Também neste trabalho, estudou-se uma rotina de análise que possibilitasse com um só passo de enchimento das seringas a realização de 4 adições de padrão de um modo automático, rápido e sem necessidade de pré-tratamento da amostra. Os passos e funções da rotina utilizada seguiram uma estratégia análoga à apresentada no estudo da determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos (tabela 5.3).

A calibração do sistema de fluxo, para a determinação da sensibilidade do eléctrodo e caudal debitado da bomba peristáltica, foi realizada de acordo com o procedimento já referido (ver ponto 5.2.3). O tratamento dos dados seguiu o mesmo procedimento descrito na metodologia proposta para a determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos.

Realizaram-se alguns estudos preliminares com soluções modelo de ião cloreto com o objectivo de avaliar a aplicabilidade do sistema de fluxo adoptado quanto à exactidão e estabilidade do sinal obtido. Assim, foram preparadas soluções aquosas de ião cloreto com concentrações de $5,00 \times 10^{-3}$, $1,00 \times 10^{-2}$ e $5,00 \times 10^{-2}$ M em meio aquoso. Estas concentrações de ião cloreto seleccionadas abrangem o teor de cloreto habitualmente presente em leite. As soluções da adição de padrão de ião cloreto (AP1-AP4) foram preparadas com as concentrações de $3,00 \times 10^{-3}$ M, $6,00 \times 10^{-3}$ M e $9,00 \times 10^{-3}$ M e $1,20 \times 10^{-2}$ M em meio 0,2 M em KNO_3 . Nestas condições de meio, pretende-se ajustar a força iónica dentro dos valores que possibilitam o bom funcionamento do eléctrodo. Fixou-se um caudal de $5,0 \text{ ml min}^{-1}$.

Foram estudados factores de diluição de 5 x, 10 x e 20 x e volumes de solução padrão de 600 μl , 450 μl e 300 μl . O comprimento do reactor utilizado foi de 35 cm.

A tabela 5.9 resume os resultados obtidos para as condições experimentais referidas.

Nas condições anteriormente referidas de meio e fluxo ficou evidenciado uma homogeneização eficiente entre a adição de padrão e a solução modelo para qualquer factor de diluição ensaiado, bem como uma rápida estabilização do sinal. De um modo geral, no processo de aquisição do sinal potenciométrico o ruído associado não foi superior a $\pm 0,2 \text{ mV}$. Para o volume de injeção igual a 600 μl foram obtidos erros relativos inferiores a 5% ao passo que para volumes de injeção menores os erros observados foram superiores. Este comportamento é justificado pelo menor tempo de estabilização concedido ao detector e que resulta num desvio crescente relativamente à concentração prevista. Este comportamento foi mais evidente quando o volume de solução injectado foi de 300 μl . Com base nestes resultados optou-se por prosseguir os estudos de desenvolvimento do método de adição de padrão utilizando um volume de injeção de 600 μl .

Tabela 5.9 – Valores percentuais dos erros relativos obtidos na análise de soluções modelo de ião cloreto pelo método das adições de padrão para diferentes volumes de adição de padrão e factores de diluição*.

| | | Factor de diluição | | | | | | | | |
|----------------------|-----------------------|----------------------------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|
| | | 5 x | | | 10 x | | | 20 x | | |
| | | Volume de adição de padrão | | | Volume de adição de padrão | | | Volume de adição de padrão | | |
| | | 300 µl | 450 µl | 600 µl | 300 µl | 450 µl | 600 µl | 300 µl | 450 µl | 600 µl |
| [Cl ⁻]/M | 5,00x10 ⁻³ | -10,7 | -2,7 | -3,0 | -6,4 | 5,9 | -5,1 | -13,3 | -5,4 | 1,6 |
| | 1,00x10 ⁻² | -9,8 | -2,7 | -2,2 | -5,7 | 0,9 | -4,6 | -11,1 | -6,3 | 2,6 |
| | 5,00x10 ⁻² | -9,3 | -3,0 | -2,2 | -2,6 | 3,4 | -4,5 | -4,1 | -9,5 | -1,6 |

* valores médios para 2 ensaios

A generalidade das metodologias sugeridas na bibliografia consultada, refere a necessidade de proceder a uma limpeza da superfície do eléctrodo entre análises consecutivas de leites. A modificação das características de resposta do eléctrodo quando utilizado em amostras de leite resulta, principalmente, da adsorção de proteínas à sua superfície, particularmente a caseína que constitui, cerca de, 80% da fracção proteica existente nesta bebida. A este respeito destacam-se os estudos realizados por Clercq⁵⁶ em soluções modelo contendo caseína que ilustram o efeito que esta proteína exerce sobre a resposta do eléctrodo. Este último autor descreve ainda modificações da resposta do eléctrodo provocadas pelo anião citrato também existente no leite. Perez-Olmos⁵⁸ refere a elevada afinidade que aminoácidos com grupos tiol apresentam face ao eléctrodo selectivo de cloreto. Com vista a minimizar as interferências da matriz sobre as características de resposta do eléctrodo a generalidade das metodologias propostas para a determinação de ião cloreto em leites referem a necessidade de acidular a amostra. A acidulação do meio permite precipitar a caseína existente no leite, contudo, não está descrito que este tratamento permita a eliminação de todos os interferentes existentes na matriz leite. Além dos interferentes referidos que ocorrem naturalmente no leite, acresce ainda a modificação posterior desta bebida como são exemplos a adição de, cacau, vitaminas, cálcio, que resultam no aumento da complexidade da matriz leite.

Efectivamente, a análise de leite nas condições experimentais utilizadas nos ensaios prévios, ilustraram o efeito matriz que é exercido sobre o eléctrodo, pois não permite obter uma resposta estável. A figura 5.7 ilustra o comportamento descrito.

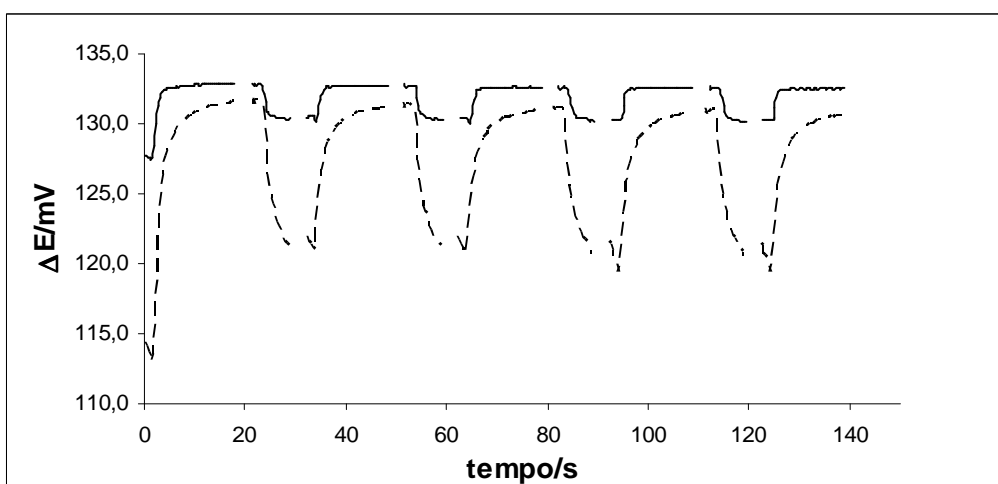


Figura 5.7 – Sinais potenciométricos obtidos para (—) uma solução modelo com $[Cl^-] = 1,00 \times 10^{-3} M$ e, para (- - -) uma amostra de leite. Detalhes experimentais descritos no texto.

Neste sentido, foram estudadas algumas composições de meio na preparação das soluções padrão de modo a possibilitar um tratamento em-linha da amostra com o objectivo de permitir uma rápida estabilização do sinal e um rápido condicionamento do detector, sem perda das suas características normais de resposta, quando é analisada uma amostra de leite.

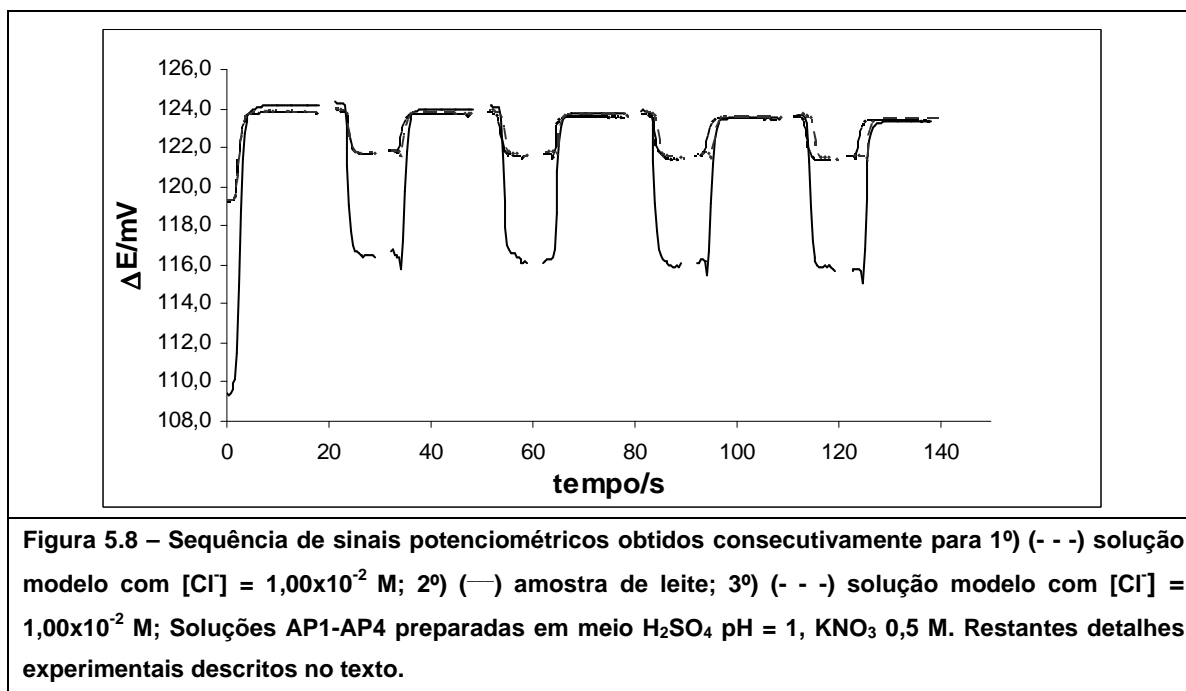
Foram, por isso, utilizados os seguintes meios na preparação das soluções de adição de padrão (AP1-AP4): Meio 1 constituído por NaNO₃ 1,0 M, tampão acetato 1,0 M, pH = 5; meios 2, 3 e 4 constituídos por KNO₃ 0,5 M, ajustados com HNO₃ aos valores de pH de, respectivamente, 1,0, 2,0 e 3,0; meios 5, 6 e 7 constituídos por KNO₃ 0,5 M, ajustados com H₂SO₄ aos valores de pH de, respectivamente, 1,0, 2,0 e 3,0; meios 8, 9 e 10 constituídos por KNO₃ 0,5 M, ajustados com H₃PO₄ aos valores de pH de, respectivamente 1,0, 2,0, e 3,0.

O “Meio 1” está referido por Bernal e col.⁵³ para condicionamento prévio da amostra na determinação de ião cloreto em leite pelo método das adições de padrão utilizando um eléctrodo selectivo a ião cloreto. Os meios 2-10 foram estudados tomando por base as condições recomendadas na metodologia de referência⁵⁷ em que a amostra é diluída duas vezes com ácido nítrico (pH_{final} ≈ 0,3 M), sendo que, nas condições propostas, pretendeu-se averiguar qual o efeito do pH bem como, o efeito da natureza do contra-ião sobre a estabilidade de resposta e condicionamento do eléctrodo. Na realização deste estudo, mantiveram-se as condições experimentais previamente utilizadas, nomeadamente, reactor de 35 cm e factor de diluição de 20 vezes.

Os resultados obtidos utilizando o “Meio 1” não constituíram uma alternativa válida nas condições experimentais propostas. Os resultados obtidos em condições de meio

ácido revelaram um condicionamento do eléctrodo e estabilização do sinal melhores para condições progressivamente mais ácidas. Adicionalmente, não foram observadas diferenças significativas para os diferentes ácidos estudados. Em face dos resultados obtidos, optou-se por seguir os ensaios subseqüentes preparando as soluções AP1-AP4 em meio ácido sulfúrico pH = 1, assegurando nestas condições um meio apreciavelmente ácido e uma elevada força iónica (figura 5.8).

Nos ensaios realizados em meio ácido foi evidente a formação imediata da precipitação da proteína. Esta evidência inviabilizou os ensaios com factores de diluição do leite de 10 e 5 vezes, uma vez que nestas condições experimentais, a maior quantidade de precipitado formado provocava alterações do caudal e/ou entupimento do sistema de fluxo. Por este motivo, adoptou-se um factor de diluição de 20 vezes para a realização dos ensaios seguintes.



Os estudos de desenvolvimento da metodologia prosseguiram com o objectivo de avaliar a extensão da reacção da acidulação do leite que ocorre durante o passo da adição de padrão. Para o efeito, foi avaliado o sinal potenciométrico obtido da mistura do leite com a solução padrão após tempos de reacção de 60 s, 30 s, 3 s, 2 s e 1,5 s. Mantiveram-se as restantes condições experimentais previamente estabelecidas sendo que, para o estudo dos tempos de reacção de 60 e 30 s, colocou-se no sistema de fluxo um reactor de 150 cm, tal que permitisse acomodar a mistura reaccional antes de esta atingir o detector e utilizou-se uma estratégia de paragem de fluxo. Para os tempos de 3 s, 2 s e 1,5 s foram utilizados reactores com, respectivamente, 50 cm, 35 cm e 25 cm.

Para o estudo descrito não foram observadas diferenças significativas dentro dos diferentes intervalos de tempo ensaiados, o que sugere que a precipitação da proteína existente no leite ocorre quantitativamente num curto intervalo de tempo. Este resultado é indicativo de que a acidulação da amostra é realizada rapidamente o que minimiza a ocorrência de alterações das características de resposta do eléctrodo. Deste modo, prosseguiram-se os ensaios com um reactor de 35 cm.

Caracterizou-se, por fim, a metodologia proposta quanto à gama de concentrações de ião cloreto, exactidão e ritmo de amostragem para soluções aquosas deste ião com concentrações compreendidas entre $5,00 \times 10^{-2}$ M e $1,00 \times 10^{-3}$ M, utilizando as condições experimentais previamente seleccionadas. Os valores apresentados na tabela 5.10 são valores típicos obtidos nas condições experimentais referidas.

Tabela 5.10 – Aplicação do método das adições de padrão a soluções modelo de ião cloreto com concentrações compreendidas entre $1,00 \times 10^{-3}$ M e $5,00 \times 10^{-2}$ M*.

| | | 4 adições de padrão (AP1 - AP4) | | 2 adições de padrão (AP1 e AP4) | |
|----------------------|-----------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|------------------|
| | | [Cl ⁻] obtida /M* | Erro relativo/ % | [Cl ⁻] obtida /M* | Erro relativo/ % |
| [Cl ⁻]/M | $1,00 \times 10^{-3}$ | $1,17 (\pm 0,36) \times 10^{-3}$ | 17 | $1,19 (\pm 0,50) \times 10^{-3}$ | 19 |
| | $3,00 \times 10^{-3}$ | $3,12 (\pm 0,42) \times 10^{-3}$ | 4,0 | $3,22 (\pm 0,11) \times 10^{-3}$ | 7,3 |
| | $5,00 \times 10^{-3}$ | $4,75 (\pm 0,21) \times 10^{-3}$ | -5,0 | $4,78 (\pm 0,16) \times 10^{-3}$ | -4,4 |
| | $1,00 \times 10^{-2}$ | $1,00 (\pm 0,04) \times 10^{-2}$ | 0,0 | $9,88 (\pm 0,29) \times 10^{-3}$ | -1,2 |
| | $3,00 \times 10^{-2}$ | $2,89 (\pm 0,04) \times 10^{-2}$ | -3,7 | $2,94 (\pm 0,04) \times 10^{-2}$ | -3,7 |
| | $5,00 \times 10^{-2}$ | $4,75 (\pm 0,07) \times 10^{-2}$ | -5,0 | $4,74 (\pm 0,08) \times 10^{-2}$ | -5,2 |

* valores médios para 3 ensaios (intervalo de confiança = 95%)

De acordo com os resultados obtidos, foram observados desvios inferiores a 5% entre os valores calculados a partir da metodologia em fluxo e os valores previstos nas soluções modelo para uma gama de concentrações compreendida entre $3,00 \times 10^{-3}$ M e $5,00 \times 10^{-2}$ M. Para soluções modelo com concentrações inferiores a $3,00 \times 10^{-3}$ M observaram-se erros relativos superiores bem como uma diminuição da precisão. Este comportamento explica-se pela elevada concentração das soluções AP1 - AP4 relativamente às soluções modelo de ião cloreto mais diluídas, já que, a concentração em ião cloreto resultante da mistura entre a solução da adição de padrão com a solução modelo permanece praticamente inalterada com a diminuição da concentração da solução modelo. Ao nível da precisão foram obtidos valores de coeficiente variacional inferiores a 5% para valores de concentração de ião cloreto superiores a $5,00 \times 10^{-3}$ M, pelo que, foi definida esta concentração como valor mínimo para a aplicação desta metodologia.

O tempo de ciclo, correspondente ao tempo de execução de uma rotina de quatro adições de padrão foi de, cerca de, 180 s, o que representa um ritmo de amostragem de, aproximadamente, 20 amostras h⁻¹. No caso de a rotina idealizada executar apenas duas adições de padrão o ritmo de amostragem é de, cerca de, 27 amostras h⁻¹. Nestas condições (adição da solução AP1 e adição da solução AP4) observou-se que os valores de erro obtidos ao nível da exactidão e precisão não foram significativamente diferentes dos obtidos quando se realizaram as quatro adições (tabela 5.10).

A tabela seguinte resume os passos estabelecidos para a aplicação do método das adições de padrão utilizando um sistema de fluxo baseado em multisseringa para a determinação de ião cloreto em leites.

Tabela 5.11 – Rotina experimental adoptada para a realização do método das adições de padrão na determinação de ião cloreto em leites.

| | | Volume MS/ μ l | Caudal MS/ ml min ⁻¹ | V1 | V2 | V3 | V4 | V5 | Caudal BP/ ml min ⁻¹ | Descrição |
|-------|----|--------------------|---------------------------------|----|----|----|----|----|---------------------------------|---|
| Passo | 1 | 9600(p) | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 (b) | Enchimento das seringas e condicionamento do canal da amostra |
| | 2 | 300 (d) | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0,5 (b) | Condicionamento dos canais de acesso à confluência |
| | 3 | 1500(d) | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | Condicionamento do detector |
| | 4 | 600 (d) | 4,75 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,25(b) | Adição da solução AP1 |
| | 5 | 1350(d) | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | Condicionamento do detector |
| | 6 | 600 (d) | 4,75 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0,25(b) | Adição da solução AP2 |
| | 7 | 1350(d) | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | Condicionamento do detector |
| | 8 | 600 (d) | 4,75 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0,25(b) | Adição da solução AP3 |
| | 9 | 1350(d) | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | Condicionamento do detector |
| | 10 | 600 (d) | 4,75 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0,25(b) | Adição da solução AP4 |
| | 11 | 1350(d) | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | Condicionamento do detector |

MS – multisseringa (p) – sentido de encher as seringas; (d) – sentido de esvaziar as seringas; BP – bomba peristáltica; (a) – bomba a aspirar; (b) – bomba a bombear; V (1/0) – válvula solenóide (activada/desactivada).

Na figura 5.9 ilustra-se um sinal obtido para soluções modelo de ião cloreto nas condições experimentais propostas.

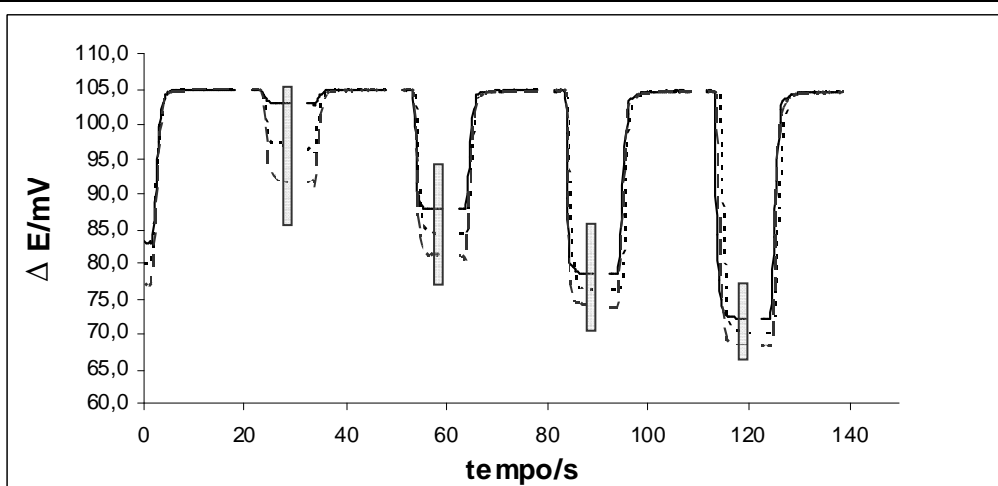


Figura 5.9 – Sinais potenciométricos obtidos após a adição de 4 soluções padrão a soluções modelo de ião cloreto, com $[Cl^-]$ = (—) $1,00 \times 10^{-3}$ M; (···) $3,00 \times 10^{-3}$ M; (- · -) $5,00 \times 10^{-3}$ M. O sombreado destaca o intervalo de tempo (1,5 s) seleccionado para amostragem do valor de potencial obtido em cada adição. Restantes condições experimentais descritas no texto.

5.2.5.3 – Análise de leites

5.2.5.3.1 – Procedimento experimental

A metodologia desenvolvida foi aplicada à análise de leites e os resultados obtidos comparados com os valores de concentração de ião cloreto determinados a partir da metodologia de referência.

Foram escolhidas 9 amostras de leite distintas disponíveis comercialmente. As amostras foram analisadas em triplicado no sistema de fluxo desenvolvido sem qualquer tratamento prévio de acordo com as condições experimentais seleccionadas (tabela 5.11 e figura 5.3).

5.2.5.3.2 – Metodologia de referência

O procedimento de referência é baseado na titulação potenciométrica com nitrato de prata utilizando um eléctrodo de segunda espécie $AgCl/Ag$ em que, previamente, a amostra é diluída a metade com ácido nítrico $0,3 M^{57}$.

Para a realização do método de referência seguiu-se o procedimento referido mas tendo sido adoptado um eléctrodo selectivo de Ag_2S . As amostras foram analisadas em triplicado.

5.2.5.3.3 – Resultados obtidos

Os resultados obtidos para as amostras de leites analisadas estão descritos na tabela 5.12.

Os resultados obtidos pelo método de adições de padrão e pelo método de referência não diferiram mais de 3,1 % entre si e foram estatisticamente iguais de acordo com o teste estatístico, “Teste t-emparelhado”⁴³ ($t_{\text{obtido}} = 0,21 < t_{\text{tabelado}} = 2,31$; $n = 8$; 95%).

Relativamente à precisão da metodologia proposta, para o conjunto de amostras analisadas foi obtido um coeficiente variacional médio igual a 5%.

Os valores obtidos para a quantificação de ião cloreto pelo método das adições de padrão foram igualmente tratados matematicamente com vista a quantificar a concentração de ião cloreto seguindo o método da curva de calibração. Os resultados obtidos pelo método da curva de calibração foram para a generalidade das amostras superiores em, cerca de, 10 a 30 % relativamente aos resultados obtidos pela metodologia de referência. Estes resultados atestam a necessidade da quantificação de ião cloreto em leites seguindo o método das adições de padrão.

Tabela 5.12 – Determinação da concentração de ião cloreto em leites pela metodologia de fluxo e pelo método de referência.

| | | [Cl ⁻] método fluxo/ M* | [Cl ⁻] método referência/ M* | E.R.#./ % |
|---------|--|-------------------------------------|--|-----------|
| Amostra | Leite meio gordo com sabor morango (1) | 2,80 (± 0,19) x 10 ⁻² | 2,85 (± 0,05) x 10 ⁻² | -1,8 |
| | Leite magro (2) | 3,03 (± 0,20) x 10 ⁻² | 3,04 (± 0,04) x 10 ⁻² | -0,3 |
| | Leite gordo (3) | 2,85 (± 0,12) x 10 ⁻² | 2,85 (± 0,03) x 10 ⁻² | 0,0 |
| | Leite meio-gordo (4) | 2,95 (± 0,15) x 10 ⁻² | 2,89 (± 0,03) x 10 ⁻² | 2,1 |
| | Leite biológico (5) | 3,37 (± 0,13) x 10 ⁻² | 3,31 (± 0,01) x 10 ⁻² | 1,8 |
| | Leite meio-gordo enriquecido em cálcio (6) | 2,97 (± 0,14) x 10 ⁻² | 2,95 (± 0,02) x 10 ⁻² | 0,7 |
| | Leite com chocolate e vitaminas (7) | 3,50 (± 0,18) x 10 ⁻² | 3,43 (± 0,02) x 10 ⁻² | 2,0 |
| | Leite com chocolate (8) | 2,81 (± 0,09) x 10 ⁻² | 2,89 (± 0,04) x 10 ⁻² | -2,8 |
| | Leite com chocolate (9) | 3,40 (± 0,20) x 10 ⁻² | 3,51 (± 0,04) x 10 ⁻² | -3,1 |

* valores médios para 3 ensaios (intervalo de confiança = 95%)

- erro relativo

Na figura 5.10 apresenta-se um sinal típico obtido pela metodologia proposta na análise de uma amostra de leite.

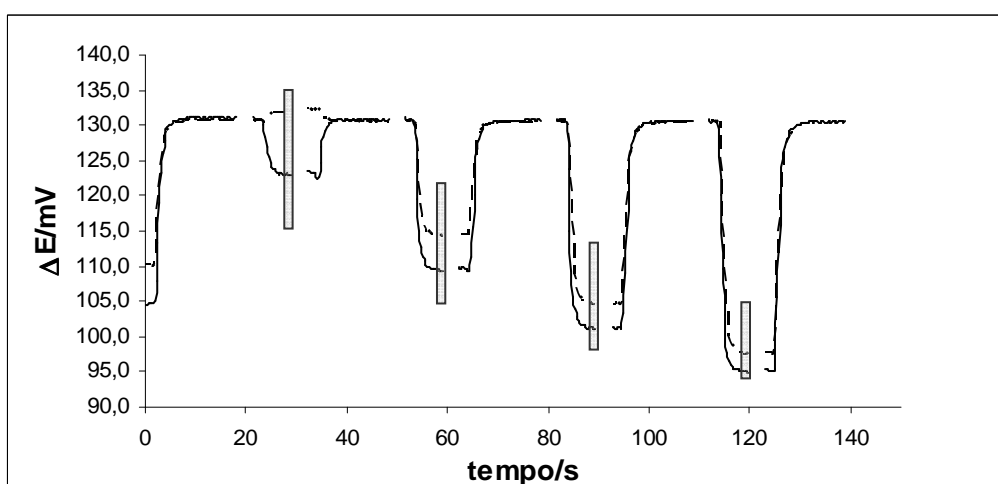


Figura 5.10 – Sinais potenciométricos obtidos para (- -) a calibração do sistema de fluxo com água e, para (—) a análise da amostra de leite “Leite meio gordo enriquecido com cálcio”. O sombreado destaca o intervalo de tempo (1,5 s) seleccionado para amostragem do valor de potencial obtido em cada adição. Restantes condições experimentais descritas no texto.

A metodologia proposta para a determinação de ião cloreto em leites através de um sistema automático baseado em multisseringa é simples e de fácil implementação. Não foram observadas modificações significativas das características intrínsecas do funcionamento do detector ao longo da análise das amostras. Este comportamento ilustra o rápido e eficiente condicionamento do detector utilizando as condições experimentais escolhidas, para o tratamento em-linha da matriz do leite. A rotina adoptada apresenta por principais vantagens, comparativamente à metodologia de referência, menor influência do operador ao nível da preparação das amostras e/ou leitura do sinal e uma maior rapidez de análise.

5.3 – Conclusões

Ilustrou-se a aplicabilidade de um sistema de fluxo baseado em multisseringa na aplicação do método das adições de padrão utilizando a detecção potenciométrica. A metodologia proposta foi aplicada à determinação de ião cloreto em banhos electrolíticos e em leites. O sistema de fluxo apresentado foi optimizado no sentido de não requerer qualquer pré-tratamento das amostras (o tratamento necessário é realizado em-linha) e permite a realização de 4 adições de padrão sucessivas após um único passo de enchimento das seringas. A montagem experimental adoptada é simples e de fácil implementação pois baseia-se no acoplamento directo dos diferentes módulos que compõem o sistema de fluxo. A configuração tubular do detector potenciométrico, similar

à configuração da tubagem utilizada, permitiu com volumes reduzidos obter uma resposta rápida e repetível da propriedade medida, o que se tornou vantajoso para a implementação da metodologia baseada no método das adições de padrão, particularmente ao nível da rapidez de análise.

O processo de construção do detector tubular selectivo ao ião cloreto é simples, rápido, de baixo custo e permite um fácil acoplamento a sistemas de fluxo. O procedimento adoptado simplifica tanto quanto possível todos os passos de construção e acoplamento ao sistema de fluxo e contrasta com o processo de construção anterior, no qual o detector é acoplado ao sistema de fluxo por intermédio de um suporte especificamente concebido para esse efeito. O processo de construção apresentado permitiu reproduzir as características intrínsecas de resposta do eléctrodo anteriormente estabelecidas e abre boas perspectivas para a sua utilização em outros sistemas automáticos.

Referências bibliográficas

- ¹ I. M. P. L. V. O. Ferreira, J. L. F. C. Lima, L. S. M. Rocha, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 347 (1993) 314
- ² M. Rothmaier, W. Simon, *Anal. Chim. Acta*, 271 (1993) 135
- ³ M. Rothmaier, U. Schaller, *Anal. Chim. Acta*, 327 (1996) 17
- ⁴ K. P. Xiao, P. Bühlmann, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 1038
- ⁵ J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado, *Rev. Port. Quim.*, 21 (1979) 153
- ⁶ J. F. Lechner, I. Sekerka, *J. Electroanal. Chem.*, 57 (1971) 317
- ⁷ M. S. Frant, J. W. Ross, (1970) *Ger. Offen.* 1.942.379
- ⁸ J. D. Czaban, G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 471
- ⁹ E. Pungor, K. Toth, *Analyst*, 95 (1960) 625
- ¹⁰ S. Mesaric, E. A. M. F. Dahmen, *Anal. Chim. Acta*, 64 (1973) 431
- ¹¹ J. Ruzicka, C. G. Lamm, *Anal. Chim. Acta*, 54 (1971) 1
- ¹² J. L. F. C. Lima, A. O. S. S. Rangel, M. R. S. Souto, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 27 (1996) 37
- ¹³ I. M. P. L. V. O. Ferreira, J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, R. P. Olmos, A. Rios, *Analyst*, 121 (1996) 1393
- ¹⁴ R. A. S. Lapa, J. L. F. C. Lima, E. Barrado, H. Vela, *Il Farmaco*, 52 (1997) 127
- ¹⁵ USEPA, Method 9212 (1996)
- ¹⁶ P. R. Hesse, *A Text Book of Soil Chemical Analysis* (1972) Chemical Publishing, New York
- ¹⁷ K. Tomlinson, K. Torrance, *Analyst*, 102 (1977) 1
- ¹⁸ J. F. Van Staden, *Anal. Chim. Acta*, 179 (1986) 407
- ¹⁹ A. Andrade-Eiroa, J. A. Erustes, R. Forteza, V. Cerda, J. L. F. C. Lima, *Anal. Chim. Acta*, 467 (2002) 25
- ²⁰ J. L. F. C. Lima, L. S. M. Rocha, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 38 (1990) 127
- ²¹ I. M. P. L. V. O. Ferreira, J. L. F. C. Lima, A. O. S. S. Rangel, *Anal. Sci.*, 10 (1994) 801
- ²² E. Santos, M. C. B. S. M. Montenegro, C. Couto, A. N. Araújo, M. F. Pimentel, V. L. Silva, *Talanta*, 63 (2004) 721
- ²³ P. Koscielniak, *Anal. Chim. Acta*, 438 (2001) 323
- ²⁴ J. W. Hosking, K. R. Oliver, B. T. Sturman, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 307
- ²⁵ P. Koscielniak, J. Kozak, M. Herman, *Instrum. Sci. Technol.*, 30 (2002) 251
- ²⁶ M. Assali, I. M. Raimundo Jr, I. Facchin, *J. Autom. Methods Manag. Chem.*, 23 (2001) 83

-
- ²⁷ P. Koscielniak, J. Kozak, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 36 (2006) 27
- ²⁸ V. Cerdà, J. M. Estela, R. Forteza, A. Cladera, E. Becerra, P. Altimira, P. Sitjar, *Talanta*, 50 (1999) 695
- ²⁹ I. Lugo, H. Carrero, L. E. Leon, *Anal. Lett.*, 34 (2001) 2735
- ³⁰ M. Novic, I. Berregi, A. Rios, M. Valcarcel, *Anal. Chim. Acta*, 381 (1999) 287
- ³¹ P. Campíns-Falco, F. Bosch-Reig, F. Blasco-Gómez, *Anal. Chim. Acta*, 379 (1999) 89
- ³² S. M. V. Fernandes, A. S. S. Rangel, *J. AOAC Int.*, 81 (1998) 645
- ³³ J. F. Tyson, A. B. Idris, *Analyst*, 109 (1984) 23
- ³⁴ M. A. Segundo, L. M. Magalhães, *Anal. Sci.*, 22 (2006) 3
- ³⁵ A. N. Araujo, M. B. Etxebarria, J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, R. Pérez-Olmos, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 351 (1995) 614
- ³⁶ D. A. Whitman, G. D. Christian, J. Ruzicka, *Analyst*, 113 (1988) 1821
- ³⁷ M. Begoña Etxebarria, J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, R. Pérez-Olmos, *Anal. Sci.*, 13 (1997) 89
- ³⁸ R. Pérez-Olmos, M. Garcia, M. B. Etxebarria, J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, *Analisis*, 24 (1996) 143
- ³⁹ R. Pérez-Olmos, M. B. Etxebarria, J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro *Fresenius J. Anal. Chem.*, 362 (1998) 230
- ⁴⁰ J. F. van Staden, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340 (1991) 415
- ⁴¹ J. E. Silva, M. F. Pimentel, V. L. Siva, M. C. B. S. M. Montenegro, A. N. Araújo, *Anal. Chim. Acta*, 506 (2004) 197
- ⁴² F. A. Lowenheim, *Electroplating: Fundamentals of source finishing* (1978), MacGraw Hill, New York
- ⁴³ J. N. Miller, J. C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4th ed. (2000), Prentice-Hall, Harlow
- ⁴⁴ L. S. Castillo, G. W. Trimmerger, B. L. Herrington, C. R. Henderson, K. L. Turk, *J. Dairy Sci.*, 44 (1961) 1961
- ⁴⁵ J. F. van Staden, *Anal. Lett.*, 19 (1986) 1407
- ⁴⁶ F. V. Silva, G. B. Souza, L. F. M. Ferraz, A. R. A. Nogueira, *Food Chem.*, 67 (1999) 317
- ⁴⁷ M. J. R. Lima, S. M. V. Fernandes, A. O. S. S. Rangel, *Food Control*, 15 (2004) 609
- ⁴⁸ I. M. P. L. V. O. Ferreira, J. L. F. C. Lima, A. O. S. S. Rangel, *Food Chem.*, 50 (1994) 423
- ⁴⁹ J. L. F. C. Lima, C. Delerue-Matos, M. C. V. F. Vaz, *Cienc. Tecnologia Alimentar*, 2 (2000) 234
- ⁵⁰ P. J. Muldoon, B. J. Liska, *Dairy Sci.*, 54 (1971) 117

⁵¹ A. W. M. Sweetsur, *Analyst*, 99 (1974) 690

⁵² H. L. De Clercq, J. Mertens, D. L. Massart, *J. Agr. Food Chem.*, 22 (1974) 153

⁵³ J. L. Bernal, M. J. del Nozal, A. J. Aller, L. Deban, *Anal. Bromatol.*, 33 (1981) 219

⁵⁴ R. Perez-Olmos, J. Echevarria, *Quim. Ind.*, 29 (1983) 275

⁵⁵ A. F. Heir, C. G. Beck, T. M. F. Pretejohn, *Aust. J. Dairy Technol.*, 26 (1971) 110

⁵⁶ C. L. V. A. Fernandes, J. L. F. C. Lima, A. S. C. Machado, *Rev. Port. Quim.*, 24 (1982) 213

⁵⁷ AOAC Official Methods of Analysis (2000), 50.1.10

Capítulo 6

Construção de um detector tubular selectivo a ião nitrato. Aplicação à determinação potenciométrica de ião nitrato num sistema automático baseado em análise por interface única em fluxo (SIFA)

6.1 – Construção e avaliação de um detector tubular selectivo a ião nitrato

6.1.1 – Considerações gerais sobre o eléctrodo selectivo a ião nitrato

Os eléctrodos selectivos a ião nitrato têm sido correntemente utilizados para diversos fins destacando-se a sua utilização frequente na monitorização de águas, extractos de vegetais¹, solos², carnes³ ou em formulações farmacêuticas⁴. A importância na determinação da concentração de ião nitrato resulta do facto deste ião ser considerado precursor na formação de nitrosaminas cuja presença está associada à ocorrência de defeitos congénitos e a algumas formas de cancro⁵. Deste modo, estão actualmente definidos limites máximos de ião nitrato em águas potáveis de 10 ppm

($1,61 \times 10^{-4}$ M) pela USEPA⁶ e de 11,3 ppm ($1,82 \times 10^{-4}$ M) pela EC⁷.

O recurso a eléctrodos selectivos a ião nitrato para a determinação deste ião deve-se às características de resposta que estes eléctrodos possuem, nomeadamente, sensibilidade para um largo intervalo de concentrações, reduzido pré-tratamento de amostra e, rapidez de resposta, estando, inclusive, recomendada a sua utilização em metodologias de referência, nomeadamente, para águas^{8,9}.

Historicamente, o primeiro eléctrodo selectivo a ião nitrato surge nos finais da década de 60, concebido e comercializado pela Orion Research¹⁰. Tratava-se de um eléctrodo de membrana líquida cujo funcionamento se baseava, de acordo com os autores, no equilíbrio de partição de ião nitrato que se desenvolvia entre a membrana líquida (que possuía um complexo de níquel com 4,7-difenil-1,10-fenantrolina solubilizado em p-nitrocumeno) e a solução cuja actividade do ião se pretendia determinar. Desde então, o desenvolvimento de eléctrodos selectivos a ião nitrato prosseguiu de um modo semelhante ao verificado para a generalidade de outros eléctrodos selectivos com incidência sobre, não só, a constituição do sensor, bem como, do processo de construção.

No início da década de 70, surgem diferentes composições do sensor, através da comercialização de outros modelos, designadamente da Beckman e da Corning¹¹ (baseado numa mistura de nitrato de tridodecilhexadecilamónio em nitrofeniloctiléter), bem como, por trabalho pioneiro de outros autores, nomeadamente por Coetzee e col.^{12,13} que sugerem sensores baseados em Aliquat 336S. Mais recentemente, destacam-se igualmente os trabalhos baseados em outros sais de amónio quaternários¹⁴ e oxazamacrociclos¹⁵. Ao nível do processo de construção do eléctrodo salienta-se a imobilização do sensor em policloreto de vinilo¹⁶ e a substituição da solução de referência interna por um contacto sólido¹⁷ o que permitiu construir eléctrodos com uma maior robustez física.

Uma compilação mais extensiva sobre o desenvolvimento de eléctrodos selectivos a ião nitrato quanto aos sensores propostos e quanto à construção de detectores potenciométricos está descrita por Lin e col.¹⁸.

Ao nível da implementação dos eléctrodos selectivos de ião nitrato em sistemas de fluxo, destaca-se o trabalho pioneiro publicado por Milham¹⁹, na determinação deste ião em extractos de plantas baseado num sistema de fluxo não segmentado. Este autor apresenta uma célula de fluxo especificamente concebida para acomodar um eléctrodo comercializado pela Orion Research sob uma configuração análoga ao arranjo de cápsula (ver capítulo 1, figura 1.1). A célula de fluxo especialmente concebida para o efeito, permitia ainda acomodar uma barra magnética com o objectivo de melhorar o desempenho do eléctrodo através da agitação da solução.

Outras estratégias utilizadas para o acoplamento de eléctrodos selectivos a ião nitrato em sistemas de fluxo incluem as configurações habituais utilizadas com outros detectores potenciométricos tais como, arranjo em cascata²⁰, *wall-jet*²¹ e, ainda, a configuração tubular²². Conforme foi anteriormente referido, o modelo descrito de construção de detectores tubulares de membrana plástica, consiste em preencher um cilindro de polimetilmetacrilato (PMMA) com resina condutora à base de grafite, realizar o orifício dedicado para a passagem da solução e, posteriormente depositar o sensor, sendo que, para o acoplamento ao sistema de fluxo, o cilindro é fixado entre dois suportes de PMMA com o auxílio de parafusos (ver capítulo 1, figura 1.10). As dificuldades deste modelo de acoplamento resultam essencialmente do facto de ocorrerem fugas do sistema de fluxo (quando o sistema de fluxo opera em pressão positiva) ou aparecimento de bolhas de ar (quando o sistema de fluxo opera em pressão negativa) motivadas pelas interfaces entre o cilindro de PMMA e os suportes de PMMA.

No ponto seguinte, descreve-se o desenvolvimento de um detector potenciométrico selectivo a ião nitrato com uma configuração tubular, cujo objectivo foi aperfeiçoar o modelo de construção anteriormente descrito na literatura, ao nível da simplicidade do processo de construção e da minimização dos problemas ao nível do acoplamento do detector ao sistema de fluxo.

6.1.2 – Construção de um detector tubular selectivo a ião nitrato

Para a construção de um detector tubular selectivo a ião nitrato idealizou-se um procedimento experimental que fosse simples, rápido, exequível sem recurso a maquinaria específica e, que possibilitasse um fácil acoplamento do detector ao sistema de fluxo de modo a permitir rentabilizar as vantagens já referidas do acoplamento dos detectores tubulares em sistemas automáticos. Neste sentido, abordou-se a possibilidade de construir o detector no interior de ligadores de fluxo. As principais vantagens da utilização dos ligadores são o baixo custo, estarem disponível comercialmente (ver capítulo 2, ponto 2.1.4) e o facto de serem *per si* acopláveis a sistemas de fluxo de baixa pressão.

Na figura 6.1 esquematizam-se as etapas de construção do detector tubular que seguidamente se descrevem.

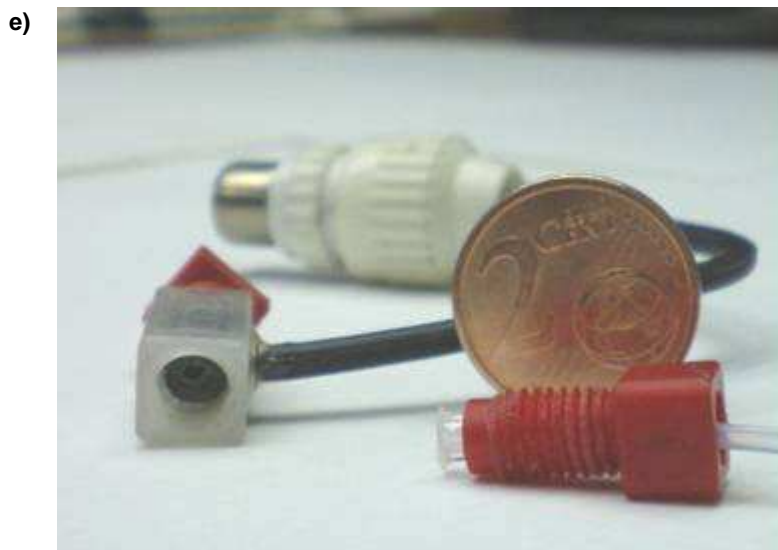
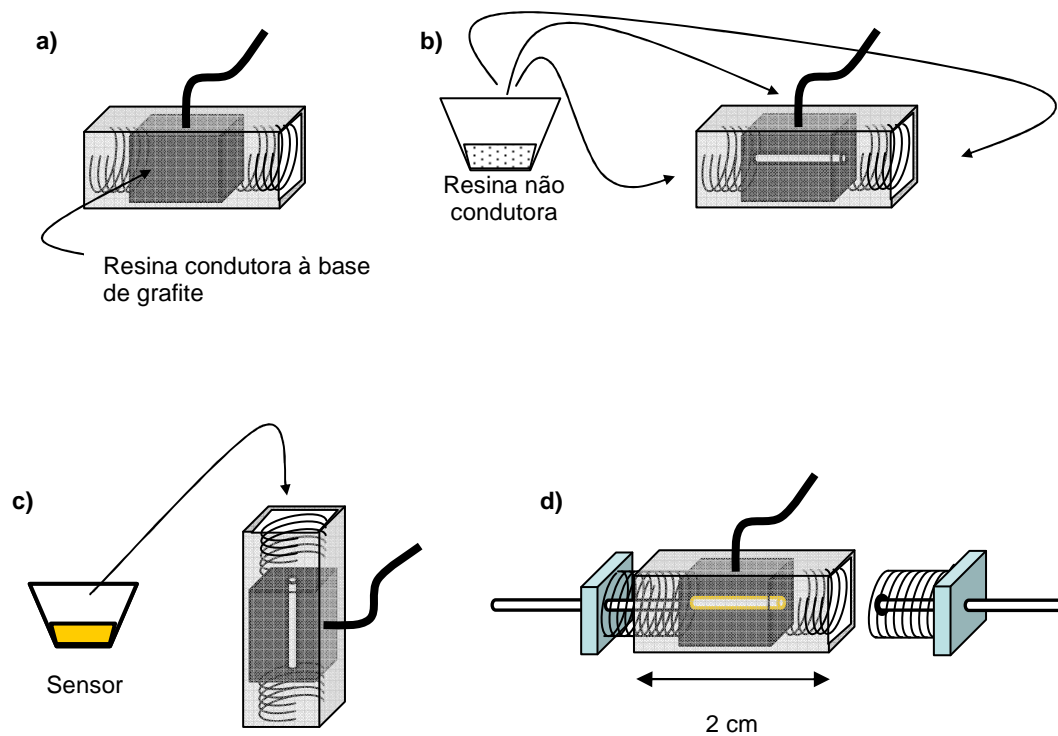


Figura 6.1 – Esquema representativo das etapas de construção de um detector tubular de membrana plástica; a) inserção do suporte condutor à base de grafite e inserção do condutor interno do cabo coaxial no suporte condutor; b) isolamento com resina não condutora; c) deposição do sensor; d) acoplamento ao sistema de fluxo; e) fotografia de um detector tubular selectivo a ião nitrato.

Para a construção dos detectores tubulares começou-se por furar o ligador em uma das faces, com um diâmetro de 3,0 mm, para a inserção do cabo coaxial condutor. Posteriormente, introduziu-se resina condutora à base de grafite cuidadosamente no interior ao centro do ligador e mergulhou-se o cabo condutor pelo orifício anteriormente realizado (figura 6.1 a). Em seguida, deixou-se toda a peça a secar até ao endurecimento da resina condutora à base de grafite (24 h a 40 °C).

Uma vez endurecido o suporte condutor de grafite, aplicou-se resina não condutora em ambas as extremidades do suporte condutor de modo a proceder ao isolamento eléctrico. Aplicou-se também esta resina em redor do furo realizado no ligador por onde se mergulhou o cabo eléctrico, para fortalecer fisicamente a ligação do cabo eléctrico ao ligador. Após secagem da resina não condutora (12 h a 40 °C) procedeu-se à realização de um furo longitudinal com um diâmetro de 1,0 mm para a deposição do sensor (figura 6.1 b).

O sensor de ião nitrato (preparado de acordo com o procedimento experimental descrito no capítulo 2) foi cuidadosamente depositado por gotejamento sobre ambos os lados do furo realizado com o auxílio de uma pipeta de Pasteur (figura 6.1 c). Após a realização desta operação deixou-se o eléctrodo a secar por um dia de modo a evaporar todo o tetrahidrofurano.

Para o acoplamento do detector ao sistema de fluxo, foram utilizados dois conectores (ver capítulo 2, ponto 2.1.4), onde previamente se inseriram duas extremidades de tubo de PTFE flangeadas e dois anéis de borracha (figura 6.1 d).

6.1.3 – Avaliação do detector

A avaliação das características intrínsecas dos detectores foi efectuada após prévio condicionamento de cada unidade numa solução de NaNO_3 0,1 M por um dia. Os detectores construídos eram então avaliados quanto às suas características analíticas (ver capítulo 4, ponto 4.3.1) e dinâmicas (ver capítulo 4, ponto 4.3.2) num sistema de fluxo de baixa dispersão baseado numa montagem FIA de canal único (capítulo 2, figura 2.2). Nestes estudos foram preparadas soluções modelo de ião nitrato em meio Na_2SO_4 0,033 M como ajustador de força iónica. A solução transportadora foi composta por Na_2SO_4 0,033 M e NaNO_3 $5,00 \times 10^{-5}$ M esta última para melhor condicionamento e estabilização do eléctrodo.

Nestas condições experimentais os resultados obtidos relativamente às características analíticas, nomeadamente, declive, limite inferior de resposta linear, limite de detecção e estabilidade do sinal, foram semelhantes aos valores referidos na literatura²³ para detectores tubulares a operar em condições experimentais similares pelo

que este assunto não será objecto de mais considerações.

Relativamente à avaliação dos parâmetros dinâmicos ilustram-se na figura 6.2 os sinais típicos de soluções modelo de ião nitrato obtidos com um detector tubular construído de acordo com o procedimento experimental acima referido. São igualmente apresentados os valores de figuras de mérito relativos à avaliação dos parâmetros dinâmicos nas condições de fluxo descritas (tabela 6.1).

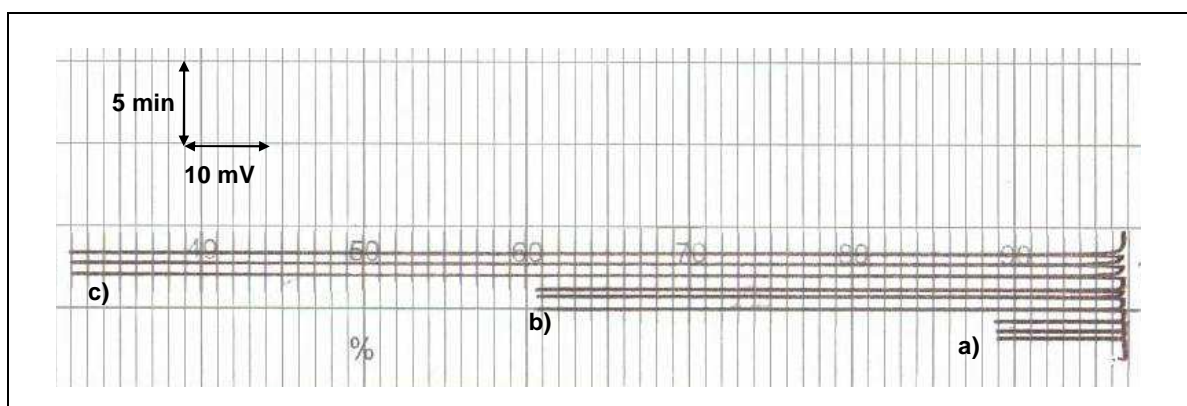


Figura 6.2 – Diagrama típico obtido num sistema FIA de baixa dispersão com um detector tubular selectivo a ião nitrato após a injeção consecutiva de soluções de ião nitrato com diferentes concentrações. $[\text{NO}_3^-]$ = a) $1,00 \times 10^{-4}$ M; b) $1,00 \times 10^{-3}$ M; c) $1,00 \times 10^{-2}$ M; volume da alça de injeção: 200 μl ; caudal 4,0 ml min^{-1} . Solução transportadora constituída por $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,033$ M e $[\text{NO}_3^-] = 5,00 \times 10^{-5}$ M.

Tabela 6.1 – Figuras de mérito típicas relativas aos parâmetros dinâmicos de um detector tubular selectivo a ião nitrato.

| | | Tempo de resposta (tempo que decorre até o sinal atingir 90% do sinal estacionário)/ s | Tempo de retorno à linha de base (tempo que decorre até o sinal cair 95%)/ s | Ritmo de análise/ h |
|-----------------------------------|-----------------------|--|--|---------------------|
| [NO ₃ ⁻]/M | 1,00x10 ⁻⁴ | ≈ 1 | ≈ 3 | ≈ 450 |
| | 1,00x10 ⁻³ | <1 | ≈ 3,5 | ≈ 360 |
| | 1,00x10 ⁻² | <1 | ≈ 5 | ≈ 280 |

Os valores obtidos quanto aos parâmetros dinâmicos estão igualmente de acordo com os valores descritos na bibliografia²² o que demonstra a viabilidade do processo de construção e a robustez no modo de acoplamento do detector ao sistema de fluxo.

6.2 – Fundamentação da estratégia análise por interface única em fluxo (SIFA)

Historicamente, a primeira técnica de fluxo alternativa à técnica originalmente

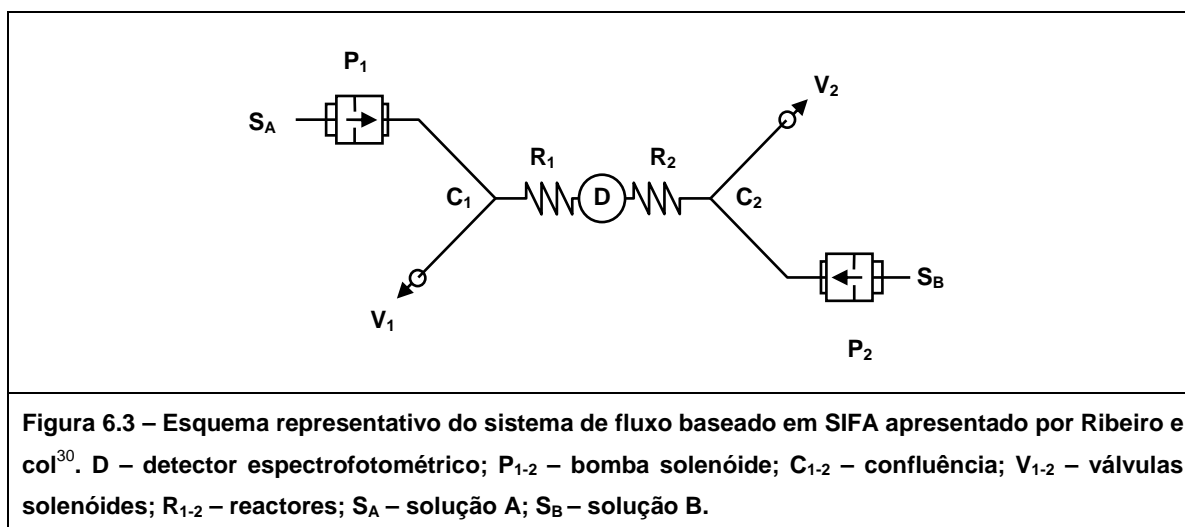
proposta por Skeegs (SFA – análise em fluxo segmentado)²⁴ surge com o aparecimento da análise por injeção em fluxo (FIA) apresentada por Ruzicka²⁵. Propunha-se, deste modo, a transição entre uma estratégia onde o sinal analítico era obtido após o estabelecimento do estado de equilíbrio e sob um regime de fluxo segmentado (SFA), para uma estratégia baseada em regime de fluxo contínuo e em que o sinal analítico era obtido em condições de não equilíbrio físico e químico (FIA). Esta nova abordagem representou um marco no desenvolvimento das diferentes estratégias de fluxo que apareceram posteriormente destacando-se neste contexto, a análise por injeção sequencial (SIA)²⁶, a multicomutação²⁷, a multisseringa²⁸ e, mais recentemente, a multi-impulsão²⁹.

Os sistemas SIA caracterizam-se pela facilidade com que executam a inversão do sentido de fluxo, sendo esta uma característica que possibilita uma boa eficiência na mistura entre diferentes soluções. Nos sistemas multicomutados, a estratégia de mistura das soluções é baseada na inserção alternada de volumes definidos (respectivos a diferentes soluções) para um mesmo canal onde a mistura posteriormente se desenvolve ao longo do sistema de fluxo. Os sistemas multi-impulsão distinguem-se pelo fluxo turbulento proporcionado pela utilização de bombas solenóides como unidades de propulsão das soluções, em oposição ao fluxo predominantemente laminar gerado por outros dispositivos de propulsão. Depreende-se, pois, que as diferentes estratégias de gestão de fluidos, estão demarcadas à custa de singularidades particulares que conferem aos sistemas de fluxo, dentro das quais se torna possível definir diferentes padrões de fluxo, (nomeadamente, fluxo laminar ou turbulento) ou diferentes processos de mistura de soluções (como, por exemplo, FIA ou multicomutação). Importa sobressair que em todas as estratégias de fluxo agora referidas a quantidade de amostra analisada é rigorosamente controlada, através de um processo de amostragem que pode ser baseado em volume (por exemplo, através da utilização de alças de injeção, tal como sucede em sistemas FIA, ou através de um número definido de pulsos em sistemas multibomba) ou baseado em tempo (tal como sucede em sistemas SIA). O controlo da quantidade de amostra analisada torna-se, pois, um importante parâmetro de optimização que define as figuras de mérito de uma metodologia analítica.

Mais recentemente, foi proposto por Ribeiro e col.³⁰ uma nova estratégia de gestão de fluidos designada de análise por interface única em fluxo (SIFA). Esta estratégia baseia-se no gradiente de concentração que ocorre durante o desenvolvimento da interface estabelecida entre duas soluções adjacentes que são propulsionadas/aspiradas ao longo de um sistema de fluxo. O gradiente de concentração resulta da interpenetração das soluções envolvidas devido à maior velocidade do líquido no centro seccional dos canais do sistema de fluxo do que junto às paredes destes canais. A

estratégia SIFA é ilustrada por Ribeiro e col. com um sistema de fluxo caracterizado por o detector estar colocado no centro da montagem experimental e em que soluções distintas são propulsionadas a partir das duas extremidades do sistema de fluxo (figura 6.3).

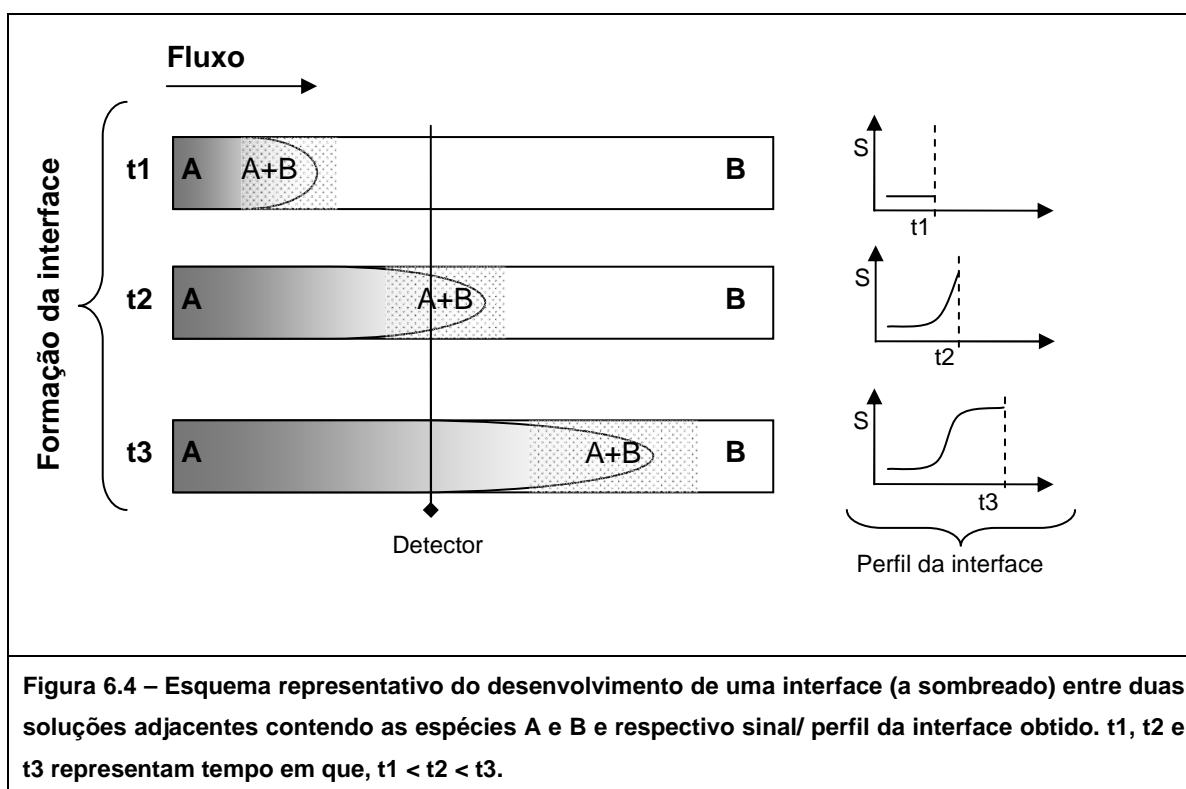
Estes autores realizam estudos espectrofotométricos sob dois modos distintos. Num primeiro modo, a interface desenvolve-se à medida que as soluções se dirigem para o detector sendo a interface posteriormente desprezada; alternativamente, por um segundo modo, a interface desenvolve-se de um modo análogo ao anterior mas, ao invés de ser desprezada, a interface é consecutivamente orientada no sentido do detector por reversões do sentido de fluxo. De acordo com a primeira estratégia, os sinais analíticos puderam ser explorados para fins quantitativos e ainda caracterizados quanto ao seu perfil. Os estudos realizados a partir de reversões consecutivas da interface ilustraram as potencialidades da estratégia SIFA com vista à caracterização cinética de reacções químicas. Focar-se-á, em seguida, alguns aspectos teóricos relacionados com o desenvolvimento de uma interface num sistema de fluxo (sem reversão do sentido de fluxo).



Ilustra-se esquematicamente na figura 6.4, o desenvolvimento de uma interface, bem como, o respectivo perfil, considerando duas soluções distintas que contêm os componentes A e B.

Na interface ocorre a mistura entre as duas soluções adjacentes não se atingindo o equilíbrio físico ou químico entre essas soluções tal como sucede em técnicas de fluxo contínuo propostas posteriormente ao SFA. A interface, ou zona de reacção, aumenta progressivamente com o tempo e depende do caudal e comprimento do reactor. Do ponto de vista do sinal obtido, obtém-se um perfil da interface representativo da passagem de toda a zona da reacção pela superfície do detector. Efectivamente, a região de interface

apresenta a combinação de todas as condições experimentais em que o coeficiente molar de todas as espécies presentes nas soluções adjacentes varia entre 0 e 1. Esta característica confere uma elevada versatilidade do ponto de vista da utilidade analítica do sinal obtido, uma vez que é possível seleccionar qual o momento da reacção que, por exemplo, reúne as condições mais favoráveis quanto à concentração dos reagentes ou da amostra, já que, este momento da reacção pode ser visualizado directamente pelo sinal fornecido pelo detector.



O perfil da interface que se obtém num sistema de fluxo pode ser considerado como uma situação intermédia entre dois casos limite (do ponto de vista teórico), nomeadamente, (1) onde a mistura entre as soluções adjacentes é inexistente e (2) onde a mistura entre as soluções adjacentes é instantânea e homogénea. Desta situação intermédia resulta um perfil em forma em “S”, como se ilustra na figura 6.5. O perfil em forma de “S” é tão mais simétrico quanto maior o grau de mistura que ocorrer entre as soluções adjacentes³¹.

A formação da interface e as respectivas características agora referidas não são, contudo, exclusivas para a estratégia SIFA. O perfil em forma de “S” (figura 6.5 c) pode ser obtido através de outros processos de gestão de fluidos, como por exemplo através de um sistema FIA se munido de uma alça de injeção com um elevado volume (tal que seja suficiente para promover um sinal de estado estacionário).

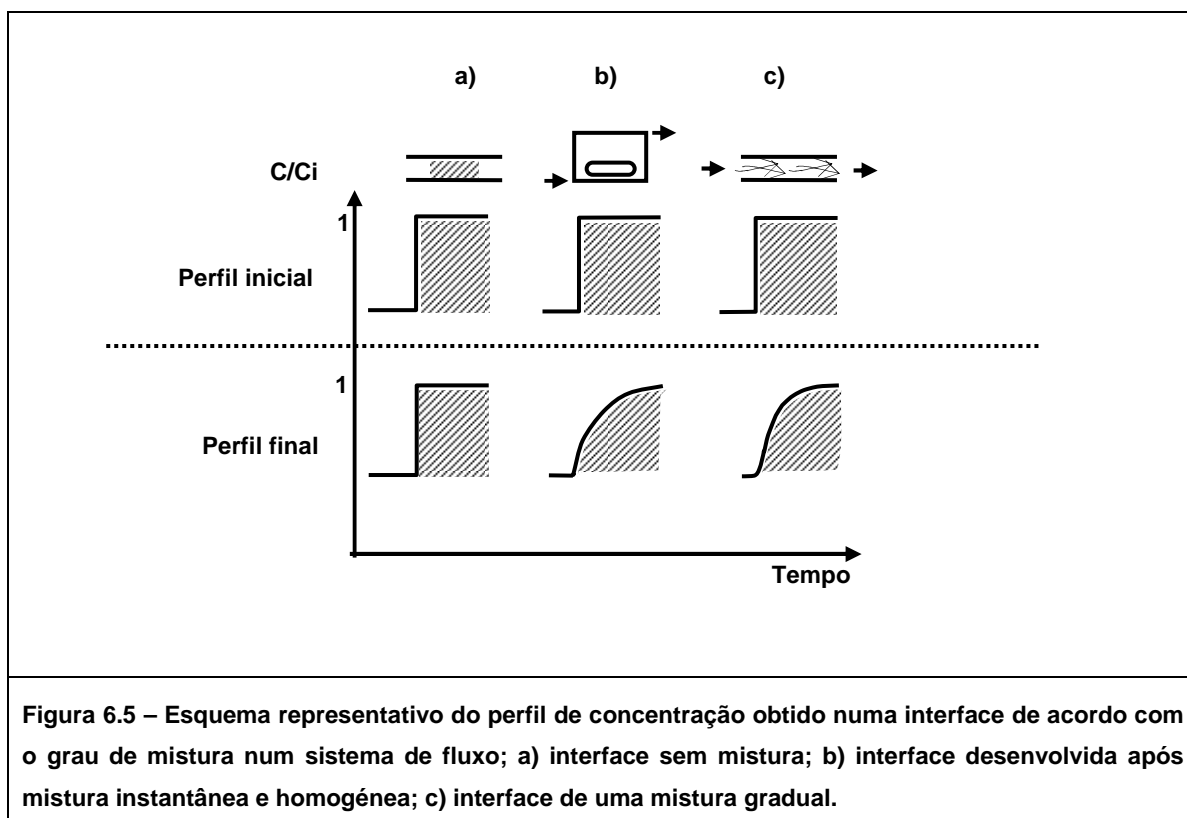


Figura 6.5 – Esquema representativo do perfil de concentração obtido numa interface de acordo com o grau de mistura num sistema de fluxo; a) interface sem mistura; b) interface desenvolvida após mistura instantânea e homogênea; c) interface de uma mistura gradual.

Conceptualmente, a principal característica do conceito SIFA é a possibilidade de não ser necessário controlar a quantidade de amostra sobre a qual recai a determinação. Esta particularidade difere de todas as anteriores estratégias de gestão de fluidos onde a quantidade de amostra analisada é rigorosamente controlada sendo, inclusive, um importante parâmetro de optimização na implementação de uma metodologia analítica conforme foi anteriormente referido. Do ponto de vista da instrumentação necessária para a implementação de um sistema de fluxo baseado em SIFA, poder-se-á referir que esta estratégia é simples e fácil de implementar. Para a implementação de um sistema de fluxo SIFA sem reversão do sentido do fluxo, o equipamento necessário será, no limite, constituído apenas de um dispositivo de propulsão/aspiração de soluções e de um dispositivo de comutação além, obviamente, do sistema de detecção. Comparativamente a sistemas de fluxo onde a amostragem é realizada baseada no controlo do volume, em SIFA todos os problemas de funcionamento associados aos dispositivos de inserção de volumes rigorosos deixam de existir ou de contribuir para o erro final de uma determinação. Em face do referido, destaca-se, igualmente, a maior facilidade na miniaturização dos sistemas de fluxo proporcionando nesta perspectiva menores volumes gastos e elevados ritmos de análise.

Os sistemas de fluxo com detecção potenciométrica têm sido correntemente

implementados em química analítica dadas as vantagens que este tipo de montagens apresenta. Destacam-se a maior simplicidade do sistema de fluxo uma vez que a selectividade do detector não obriga a um tratamento da amostra muito extensivo ao passo que, do ponto de vista do detector, o seu acoplamento a sistemas de fluxo permite rentabilizar as suas características de funcionamento. No capítulo 1 são referidos diversos exemplos que ilustram as potencialidades deste tipo de montagens pelo que não serão aqui objecto de maior discussão.

Sob o ponto de vista da aplicabilidade da estratégia SIFA em análises potenciométricas, a interface pode ser explorada com vista a realizar todo o tratamento da amostra. Destaca-se, a título ilustrativo o ajuste da força iónica, a eliminação de interferentes por reacção química, a formação de espécies electroactivas, a realização de procedimentos de adição de padrão, o aumento da selectividade do detector, entre outros. Com base neste pressuposto, no trabalho que se segue sugere-se pela primeira vez a implementação de um sistema de fluxo com detecção potenciométrica baseado na estratégia SIFA, explorando a interface obtida à custa de um único movimento de aspiração de duas soluções adjacentes.

Ilustra-se a estratégia SIFA na determinação de ião nitrato em amostras de água e em extractos de vegetais utilizando um detector selectivo de membrana plástica com uma configuração tubular.

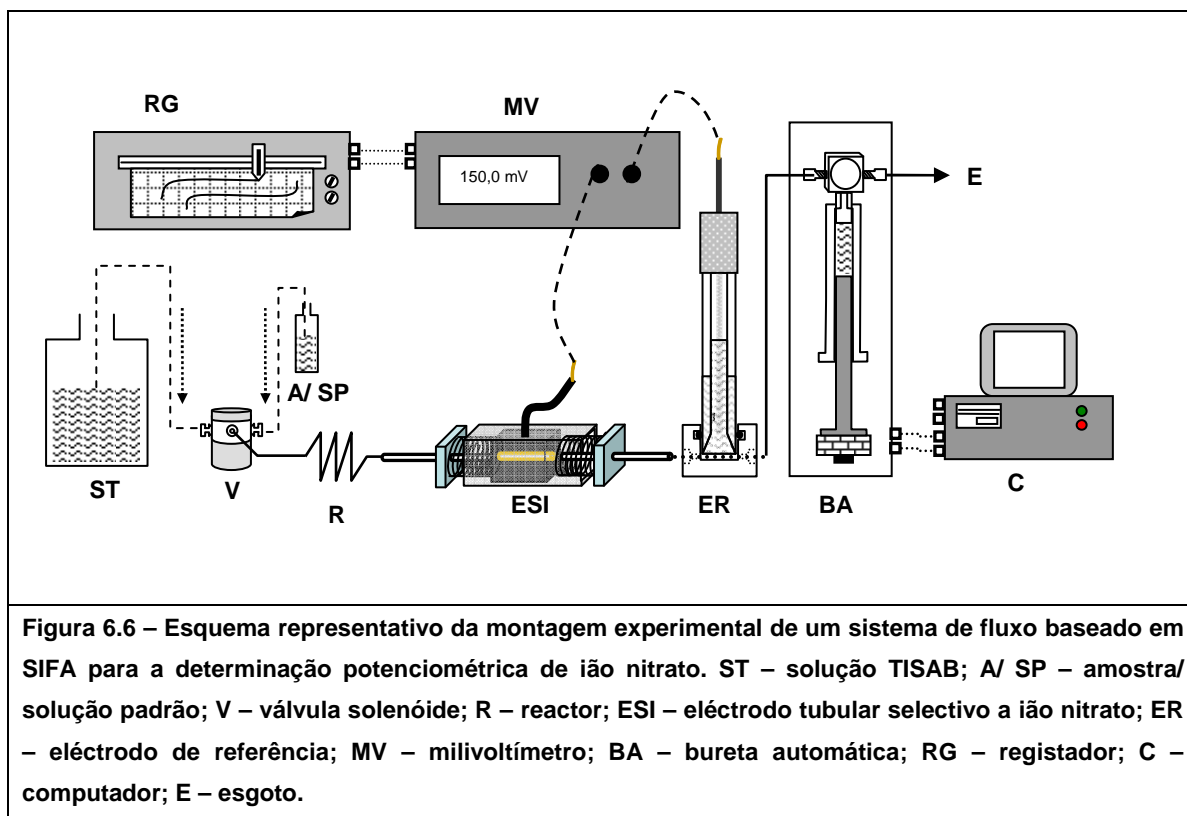
6.3 – Determinação de ião nitrato em águas e extractos de vegetais

6.3.1 – Sistema de fluxo

O sistema de fluxo foi idealizado com o objectivo de ser tão simples quanto possível de modo a permitir a realização de análises em fluxo baseadas no conceito de análise por interface única em fluxo. O sistema de fluxo foi constituído por uma bureta automática munida de uma seringa de 5 ml para aspiração das soluções, uma válvula solenóide que permite comutar entre aspirar a amostra/ solução padrão ou, a solução ajustadora de força iónica e pH (solução TISAB), um reactor ao longo do qual se estabelece a interface e, um sistema de detecção composto por um detector tubular selectivo a ião nitrato e por um eléctrodo de referência ligados a um milivoltímetro conforme se esquematiza na figura 6.6.

Na implementação de um sistema de fluxo baseado em SIFA, o principal cuidado a ter para a execução da metodologia proposta é garantir a reprodutibilidade da interface uma vez que é através do sinal do perfil da interface que é realizada a análise quantitativa da concentração de ião nitrato. Atendendo a esta particularidade, seleccionou-se como sistema de propulsão/aspiração das soluções uma bureta

automática. As buretas automáticas contrastam com outros sistemas de aspiração/propulsão, nomeadamente bombas peristálticas, por proporcionarem um fluxo reprodutível e sem pulsos apreciáveis. O equipamento utilizado possui uma resolução de 2500 passos que combinado com a seringa acoplada (5 ml) permite, a aspiração/propulsão de volumes iguais a 2 µl.



Alternativamente ao sistema de fluxo apresentado poder-se-ia implementar um sistema de fluxo para a realização da estratégia SIFA baseado em propulsão, através da inserção de duas buretas automáticas dedicadas respectivamente para a solução TISAB e para a amostra. Contudo, do modo proposto, o sistema de fluxo torna-se mais simples e, adicionalmente, o ritmo de análise é também superior uma vez que não será necessário proceder a uma etapa de lavagem da seringa (relativa à bureta dedicada à amostra) entre amostras.

Atendendo ao sistema de fluxo proposto, o desenvolvimento da interface entre a solução condicionadora e a amostra pode ser realizada de dois modos distintos, nomeadamente (1) aspirando inicialmente a amostra de modo a preencher todo o canal de fluxo posterior à válvula de comutação, sendo a interface formada posteriormente, através da aspiração da solução TISAB ou, alternativamente, (2) aspirando inicialmente a solução TISAB tal que todo o canal de fluxo posterior à válvula de comutação fique preenchido com esta solução, sendo a interface formada no decurso da aspiração

posterior da amostra. A primeira opção foi a adoptada pois possibilita um menor consumo de amostra e, adicionalmente, reduz a exposição do detector aos constituintes da matriz.

Em face do referido, a rotina estudada baseou-se nos cinco passos seguintes conforme se descreve na tabela 6.2.

| | | Válvula solenóide* | Descrição |
|-------|---|--------------------|--|
| Passo | 1 | 0 | Condicionamento do canal da amostra |
| | 2 | 1 | Limpeza do reactor e da superfície do detector |
| | 3 | 1 | Estabilização da pressão interna do sistema de fluxo |
| | 4 | 0 | Análise da amostra/ solução padrão |
| | 5 | 1 | Limpeza do reactor e da superfície do detector |

* 1 – Válvula solenóide ligada; 0 – válvula solenóide desligada

No primeiro passo, com a válvula solenóide desligada, a amostra é aspirada de modo a lavar o respectivo canal. No segundo passo, a válvula solenóide é ligada e a solução TISAB aspirada para limpeza do reactor e da superfície do eléctrodo. No terceiro passo, o sistema de fluxo permanece em repouso de modo a estabilizar a pressão interna. No quarto passo, a válvula é desligada, a amostra aspirada e o sinal da interface registado. No quinto e último passo, a válvula é novamente ligada e a solução TISAB aspirada novamente para limpeza do reactor e da superfície do eléctrodo. Após a realização destes cinco passos a bureta propulsiona para o esgoto todo o volume de soluções aspirado de modo a possibilitar novo ensaio.

Uma vez que o sistema de fluxo foi idealizado para operar em modo de aspiração, a principal desvantagem desta estratégia reside na formação de bolhas de ar que resulta da pressão inferior à pressão atmosférica que se desenvolve dentro do sistema de fluxo. Assim, houve o cuidado de reduzir tanto quanto possível o comprimento do canal de aspiração da amostra, de modo a reduzir a formação de bolhas durante a análise e, ainda, minimizar o tempo de lavagem do canal em causa.

6.3.2 – Desenvolvimento do método

6.3.2.1 – Estudos preliminares

Foram realizados estudos preliminares com amostras modelo de ião nitrato com o objectivo avaliar o perfil do sinal da interface formado, em função dos parâmetros comprimento do reactor e do caudal, utilizados no sistema de fluxo proposto. Para o

efeito foram preparadas soluções aquosas de ião nitrato com concentrações de $1,00 \times 10^{-4}$ M, $3,00 \times 10^{-4}$ M, $1,00 \times 10^{-3}$ M, $3,00 \times 10^{-3}$ M e $1,00 \times 10^{-2}$ M. Estas concentrações estão dentro da zona de resposta linear do eléctrodo de nitrato e abrangem a concentração deste ião habitualmente presente em amostras de água e extractos de vegetais. Nestes estudos preliminares preparou-se uma solução TISAB contendo Na_2SO_4 0,25 M e NaNO_3 $1,00 \times 10^{-5}$ M. A presença de ião nitrato pretende auxiliar no restabelecimento da linha de base e condicionamento do eléctrodo enquanto que a presença de sulfato de sódio pretende fixar a força iónica. A escolha da concentração referida para o sulfato de sódio pretende possibilitar o ajuste de força iónica mesmo em condições em que a extensão da mistura entre a amostra e a solução condicionadora é reduzida.

Foram estudados reactores com 10 cm, 20 cm e 30 cm de comprimento, com configuração em figura de oito e com configuração linear. Para estas condições experimentais foram estudados caudais de, respectivamente, $800 \mu\text{l min}^{-1}$, $320 \mu\text{l min}^{-1}$ e $160 \mu\text{l min}^{-1}$. Estas condições experimentais reflectem a possibilidade de visualizar uma interface após um intervalo de tempo mínimo de, cerca de, 4 s (considerando a utilização de um reactor de 10 cm e um caudal de $800 \mu\text{l min}^{-1}$) ou máximo de, aproximadamente, 1 min (considerando a utilização de um reactor de 30 cm e um caudal de $160 \mu\text{l min}^{-1}$).

Observou-se, conforme seria de esperar, que a dimensão da interface formada aumenta para comprimentos maiores do reactor escolhido e com a diminuição do caudal. Este comportamento é devido ao maior tempo de permanência das soluções dentro do sistema de fluxo, o que por sua vez possibilita uma maior interpenetração entre as soluções adjacentes.

Ao nível da configuração do reactor verificou-se, igualmente, que reactores lineares proporcionam uma interpenetração mais extensa (interfaces maiores) entre a solução modelo e a solução TISAB relativamente a reactores com uma configuração em figura de oito, sendo que, esta diferença é progressivamente maior para reactores mais longos. A figura 6.7 ilustra os sinais típicos obtidos com uma solução modelo para estas situações experimentais descritas.

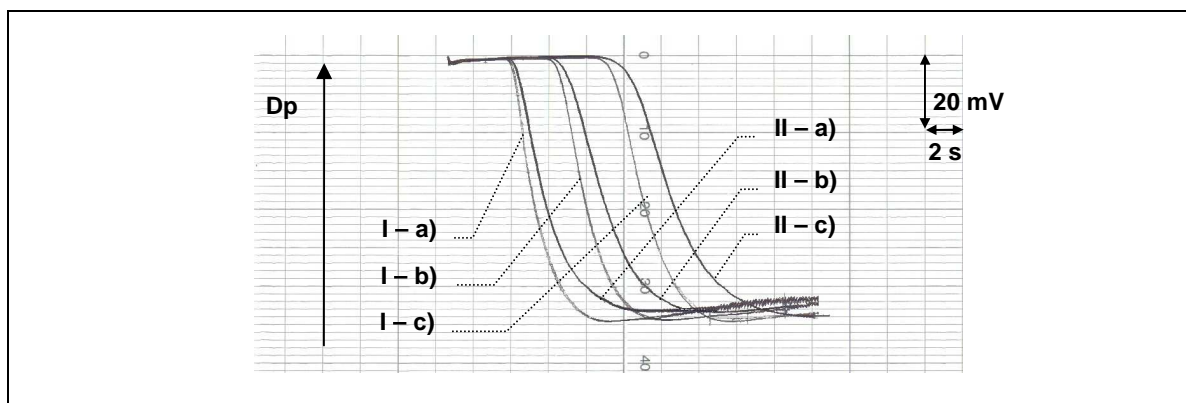


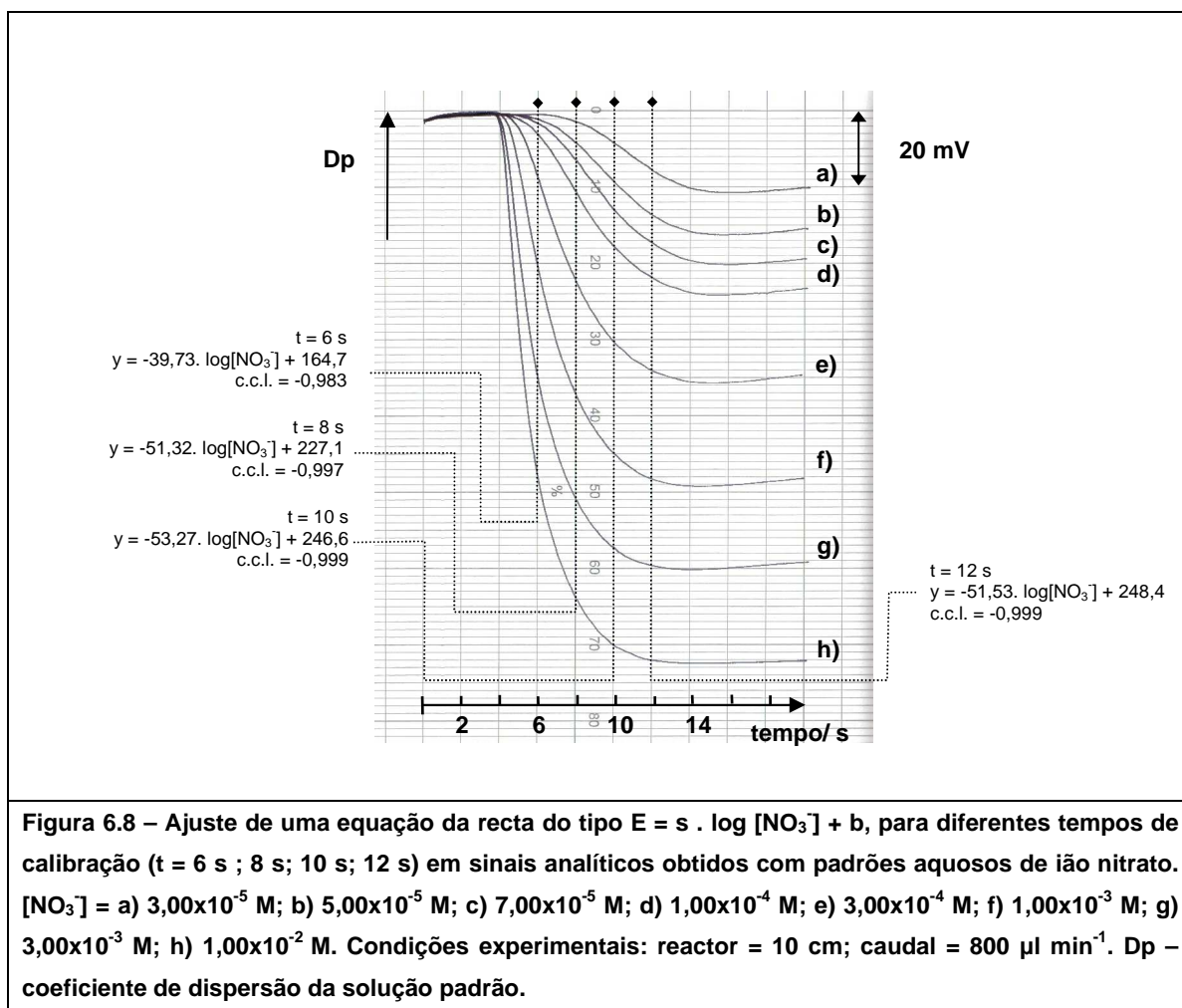
Figura 6.7 – Perfil da interface observado para diferentes comprimentos e configurações de reactor: a) 10 cm; b) 20 cm; c) 30 cm. I) Reactores com configuração em figura de oito; II) reactores com configuração linear; $[\text{NO}_3^-] = 3,00 \times 10^{-4} \text{ M}$; caudal = $160 \mu\text{l min}^{-1}$; velocidade do papel = 1 mm s^{-1} . Dp – coeficiente de dispersão da solução padrão.

Na sequência dos ensaios realizados para a avaliação do perfil da interface em função do comprimento do reactor e do caudal observou-se a formação de bolhas de ar que se alojavam no percurso entre a válvula solenóide e o detector tubular provocando distorção nos perfis das interfaces desenvolvidas. Este problema foi, tal como seria de esperar, mais frequente quando se ensaiaram reactores mais longos.

Os sinais obtidos permitiram observar um baixo ruído eléctrico excepção feita na análise de soluções padrão com baixa concentração de ião nitrato quando o coeficiente de dispersão da solução padrão tende para 1. Efectivamente, nesta situação todo o sistema de fluxo está predominantemente preenchido pela solução padrão que, por ter uma baixa força iónica promove instabilidade no sinal. Esta evidência atesta o ajuste de força iónica da amostra que ocorre na interface em resultado da interpenetração entre a solução de condicionamento e a amostra em análise.

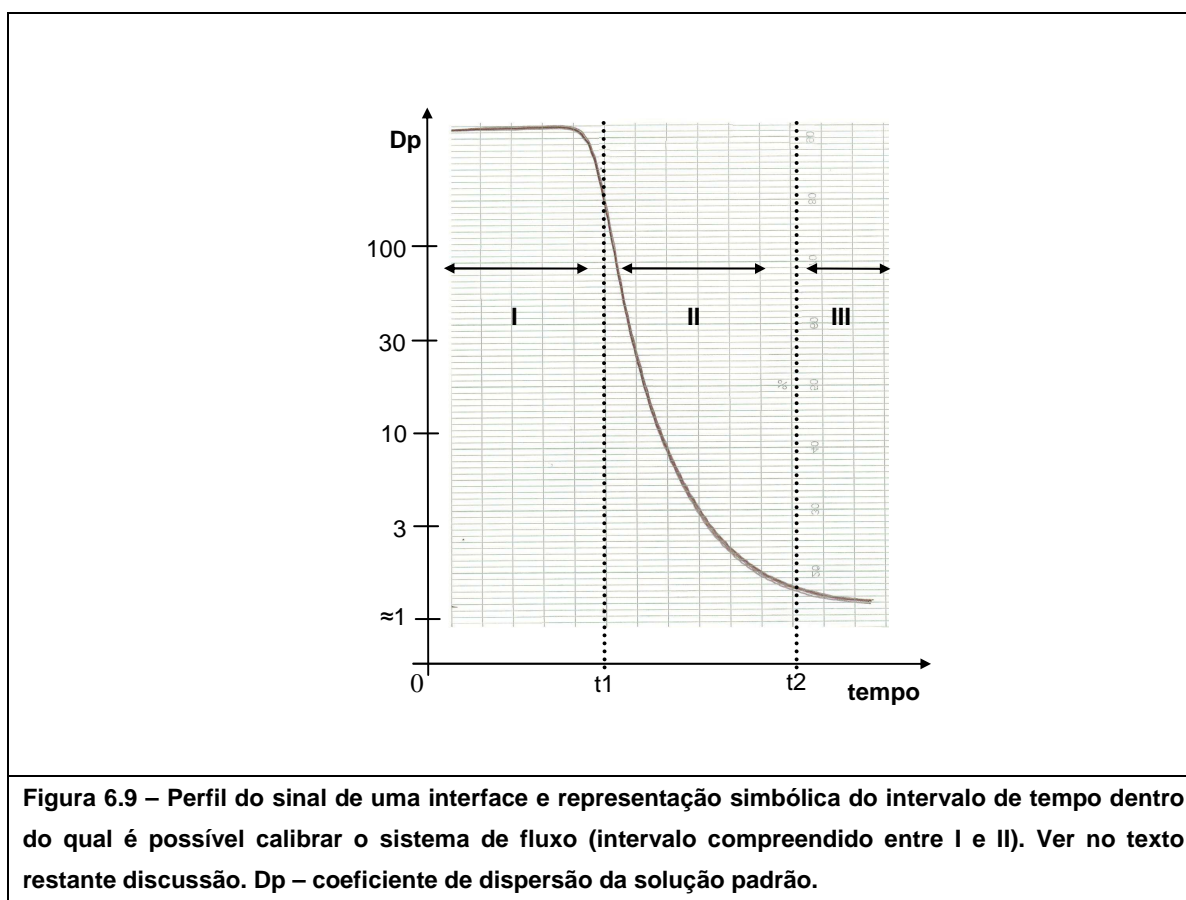
A partir dos ensaios preliminares foi possível constatar que o sistema de fluxo proposto permite recriar uma interface de um modo simples, rápido e repetível. Observou-se, igualmente, que é possível calibrar o sistema de fluxo de acordo com a relação de Nernst, correlacionando, para um tempo definido, a altura de cada sinal (a partir da linha de base) com a concentração de cada solução respectiva, sendo que o valor do declive encontrado aumenta progressivamente com o tempo seleccionado (tempo de calibração) até ao valor obtido para o mesmo eléctrodo a operar em situação discreta. Este comportamento foi observado para todas as condições experimentais ensaiadas. Adicionalmente, para as condições experimentais descritas foram obtidas réplicas de perfis de interfaces em que a variação do sinal não foi superior a $\pm 0,2 \text{ mV}$.

Na figura 6.8 ilustram-se os valores da equação da recta obtidos para quatro tempos de calibração distintos para uma situação experimental concreta.



A partir dos ensaios preliminares descritos, foi possível observar um perfil de sinal típico que decorre do desenvolvimento da interface durante a realização da rotina experimental (figura 6.9). Adicionalmente, a variação da sensibilidade observada em função do tempo de calibração seleccionado, bem como, o gradiente de concentração que se desenvolve numa interface, permitem fazer as seguintes considerações. Os sinais potenciométricos obtidos revelaram um intervalo de tempo dentro do qual, qualquer instante pode ser escolhido para calibrar o sistema de fluxo (figura 6.9, II). Efectivamente, este intervalo de tempo está limitado por um valor mínimo (figura 6.9, I) abaixo do qual a mistura entre a amostra e a solução TISAB diminui progressivamente e a sensibilidade do detector é, também, progressivamente menor; e, por um valor de tempo máximo acima do qual a mistura entre a amostra e a solução TISAB torna-se, igualmente, progressivamente menor (figura 6.9, III). Neste contexto, importa salientar que a mistura entre a amostra e a solução TISAB deve ocorrer em extensão suficiente para suprimir as necessidades de um sistema analítico baseado em detecção potenciométrica, nomeadamente, ao nível do ajuste da força iónica e pH da amostra ou, numa perspectiva

mais abrangente, do tratamento em-linha da amostra com vista à supressão dos interferentes.



Assim, a escolha do tempo de calibração do sistema de fluxo deve ser criteriosa de acordo com o tipo de matriz a ser analisada. Supondo amostras cujo nível de interferências é elevado e o teor no analíto em estudo também é elevado, a calibração do sistema de fluxo deve ser realizada seleccionando um tempo de calibração curto (início da zona II, figura 6.9). Deste modo, a mistura entre a solução TISAB e a amostra possibilita um tratamento em-linha da amostra mais eficiente uma vez que é nesta situação que existe uma proporção maior entre a concentração da solução TISAB e a amostra (e respectivos interferentes da amostra). Noutra perspectiva, supondo amostras com baixo teor no analíto em estudo e com baixo nível de interferentes, a calibração do sistema de fluxo pode ser realizada tomando tempo de calibração elevado (fim da zona II, figura 6.9). Nestas condições, a extensão da mistura entre a solução TISAB e a amostra é suficiente para cumprir o tratamento em-linha da amostra, possibilitando igualmente um limite de detecção mais baixo para o sistema analítico.

6.3.2.2 – Avaliação de interferentes

O eléctrodo selectivo a ião nitrato com sensor baseado no complexo de níquel com 4,7-difenil-1,10-fenantrolina sofre de falta de selectividade para a generalidade das aplicações onde este eléctrodo se mostra útil, particularmente, em relação aos iões cloreto, nitrito e hidrogenocarbonato, conforme tem sido referido repetidamente em vários artigos^{22, 32, 33}. Com vista a minimizar os efeitos destes interferentes foi proposto por Mitrakas e col.³⁴ uma solução ajustadora de força iónica, pH e supressora de interferentes constituída por PbO 0,01 M, Pb(CH₃COO)₂ 0,02 M, KCH₃COO 0,01 M e NH₂SO₃H 0,01 M (pH = 6,8). O óxido de chumbo e acetato de chumbo, possibilitam a floculação de compostos orgânicos, bem como, a precipitação e complexação para o ião cloreto e, precipitação do ião hidrogenocarbonato. O ácido sulfâmico permite a eliminação de ião nitrito enquanto que a presença de acetato de potássio auxilia na tamponação da concentração do ião H⁺ e no ajuste da força iónica.

Para o estudo da eficiência da solução TISAB na supressão de interferentes prepararam-se soluções modelo de ião nitrato com concentrações de 1,00x10⁻⁴ M, 1,00x10⁻³ M e 1,00x10⁻² M, sem interferentes e contendo os interferentes ião cloreto, nitrito e hidrogenocarbonato em diferentes concentrações conforme se descreve na tabela 6.3.

| | | Meio interferente I | Meio interferente II | Meio interferente III |
|--------------|-------------------------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|
| Interferente | [Cl ⁻]/ M | 1x10 ⁻⁴ | 1x10 ⁻³ | 1x10 ⁻² |
| | [HCO ₃ ⁻]/ M | 5x10 ⁻⁴ | 1x10 ⁻³ | 5x10 ⁻³ |
| | [NO ₂ ⁻]/ M | 1x10 ⁻⁵ | 5x10 ⁻⁵ | 1x10 ⁻⁴ |

Os valores escolhidos de concentração mais elevados, excedem os valores máximos permitidos para o ião cloreto e nitrito em águas (valores paramétricos: [Cl⁻] = 250 ppm; ≈ 7x10⁻³ M; [NO₂⁻] = 0,5 ppm; ≈ 1x10⁻⁴ M)³⁵, bem como, o valor habitualmente presente de ião hidrogenocarbonato em águas potáveis ([HCO₃⁻] ≈ 1x10⁻³ M).

Utilizando o sistema de fluxo proposto, avaliou-se a eficiência da solução TISAB, anteriormente descrita, na supressão dos interferentes utilizando um reactor de 10 cm e um caudal de 800 µl min⁻¹. Os valores escolhidos de comprimento do reactor e caudal foram baseados nas condições experimentais seleccionadas referidas anteriormente, dentro das quais é possível obter o ritmo de análise mais elevado.

Observou-se na análise das soluções modelo com elevadas concentrações de

interferentes a formação de precipitado. Este facto provocava menor repetibilidade dos sinais devido, sobretudo, à acumulação do sólido ao longo do sistema de fluxo. Assim, com vista a minimizar a formação do sólido, optou-se por estudar a redução do pH da solução TISAB para valores de pH, 4,5, 4,0 e 3,5, ora através da adição suplementar de ácido sulfâmico ora pela adição suplementar de ácido acético, mantendo a mesma concentração em acetato de chumbo e óxido de chumbo. Esta opção constitui, contudo, uma situação de compromisso entre a diminuição da quantidade de precipitado formado a evolução de CO₂ durante o desenvolvimento da interface, o que pode provocar uma menor repetibilidade nas interfaces formadas devido ao aparecimento de bolhas dentro do sistema de fluxo.

Para todas as situações ensaiadas observou-se que com a diminuição do pH ocorreu uma diminuição significativa da formação do precipitado conforme era previsível. Adicionalmente, para os valores de pH de 4,0 e 3,5 observou-se uma diminuição da amplitude do sinal e um aumento do limite de detecção, sendo que, este comportamento foi mais evidente quando o pH da solução TISAB foi ajustado com ácido acético. Ao nível da eficiência da supressão dos interferentes, comparando os resultados obtidos para as duas soluções TISAB ajustadas a pH = 4,5, não se observaram diferenças significativas, sendo que o efeito dos iões interferentes foi mais pronunciado para as soluções modelo com menor concentração em ião nitrato. Com base nestes resultados, adoptou-se para os ensaios posteriores a solução TISAB com pH = 4,5 ajustado com ácido sulfâmico pois deste modo, com a adição suplementar neste ácido, além de possibilitar o ajuste do pH intensifica-se a redução do interferente nitrito.

Estudou-se em seguida, a possibilidade de otimizar a supressão dos interferentes com base em diferentes caudais, tendo sido estudado, adicionalmente os caudais de 320 µl min⁻¹ e 160 µl min⁻¹. A experimentação de caudais menores possibilita avaliar se uma maior interpenetração e um maior tempo de reacção entre a solução TISAB e a amostra permitem uma supressão mais eficiente dos interferentes.

Na figura 6.10, podem ser observados os sinais analíticos que descrevem os comportamentos descritos para cada solução modelo. Nestes ensaios, com vista a normalizar o sinal da interface, a velocidade do papel foi alterada proporcionalmente ao caudal seleccionado.

Na sequencia dos resultados obtidos a diferentes caudais, observou-se que para concentrações de ião nitrato de 1,00x10⁻³ M e 1,00x10⁻² M, o perfil do sinal potenciométrico observado na presença ou ausência dos iões interferentes foi sobreponível até um coeficiente de dispersão de, cerca de, 2,2, para os três caudais ensaiados.

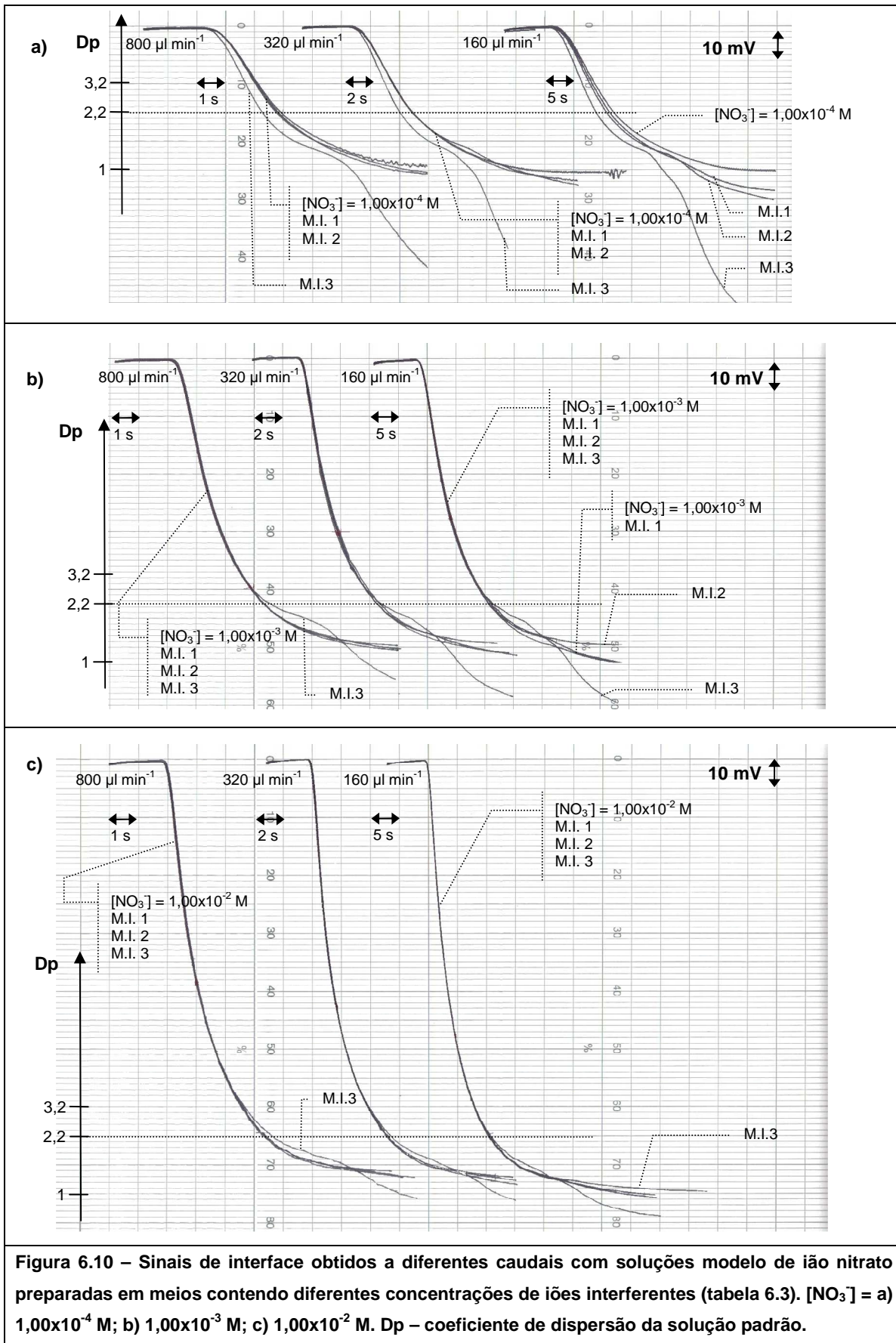


Figura 6.10 – Sinais de interface obtidos a diferentes caudais com soluções modelo de íon nitrato preparadas em meios contendo diferentes concentrações de íons interferentes (tabela 6.3). $[NO_3^-]$ = a) $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$; b) $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; c) $1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$. Dp – coeficiente de dispersão da solução padrão.

Contrariamente, em soluções modelo contendo uma concentração de ião nitrato $1,00 \times 10^{-4}$ M a presença de iões interferentes provocou um desvio superior ao observado para as soluções de ião nitrato mais concentradas, sendo que esse desvio foi mais pronunciado para os menores valores de caudal ensaiados. Assim, para este nível de concentração, apenas para as soluções modelo preparadas nos meios interferentes 1 e 2 analisadas aos caudais de $800 \mu\text{l min}^{-1}$ e $320 \mu\text{l min}^{-1}$, se observou uma sobreposição do perfil respectivo com o perfil de uma solução sem interferentes até um coeficiente de dispersão da solução padrão, $D_p \approx 2,2$.

O comportamento observado ao nível do caudal ilustra a maior velocidade de resposta do eléctrodo para o ião primário relativamente a espécies interferentes. Os resultados obtidos com o detector de ião nitrato construído vão ao encontro dos resultados descritos na bibliografia por Trojanowicz e col.³⁶ onde se descreve a utilização desta mesma estratégia com vista a melhorar a selectividade de eléctrodos selectivos a ião cloreto. Embora este tipo de evidência experimental ainda não tenha sido totalmente explorada em aplicações analíticas, abre boas perspectivas para proporcionar uma maior selectividade em sistemas analíticos com detecção potenciométrica.

Estudou-se ainda a possibilidade de reduzir o desvio do sinal motivado pelos interferentes aumentando o comprimento do reactor para 20 cm e 30 cm, mantendo as restantes condições experimentais descritas anteriormente. Com este ensaio pretendeu-se avaliar se o aumento do tempo de reacção entre a solução TISAB e a amostra possibilita uma maior supressão dos interferentes. Na figura 6.11 pode observar-se o comportamento obtido para soluções de ião nitrato $1,00 \times 10^{-4}$ M nos meios interferentes referidos.

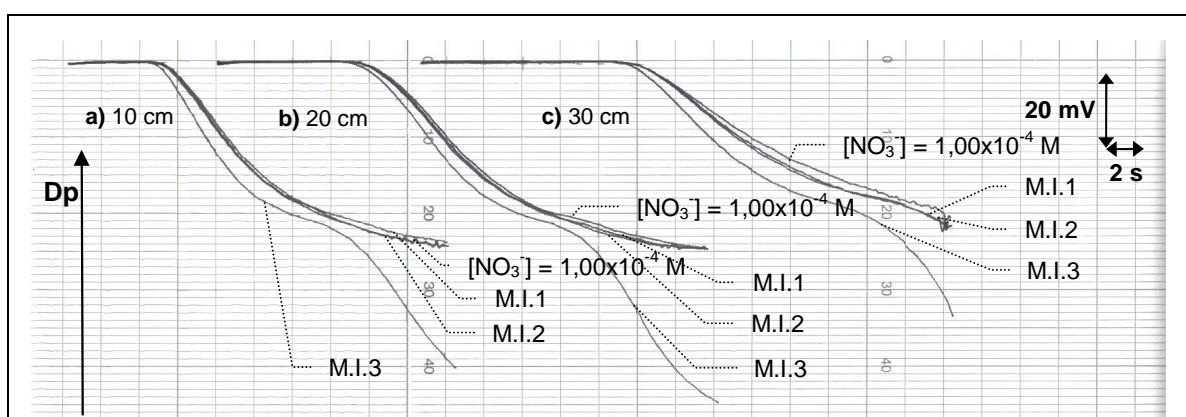


Figura 6.11 – Sinais de interface obtidos para soluções com $[\text{NO}_3^-] = 1,00 \times 10^{-4}$ M, preparadas em meios contendo diferentes concentrações de interferentes (de acordo com a composição descrita na tabela 6.3) num sistema de fluxo com reactor de a) 10 cm; b) 20 cm; c) 30 cm. D_p – coeficiente de dispersão da solução padrão.

Para estas condições experimentais, é possível observar através dos perfis das interfaces obtidas que para o mesmo coeficiente de dispersão o desvio provocado pela presença de iões interferentes aumenta para reactores mais longos. Este comportamento justifica-se atendendo a que o tamanho da interface formada é maior para reactores maiores e consequentemente o tempo que decorre até que um determinado valor de coeficiente de dispersão seja atingido é igualmente maior, período durante o qual o eléctrodo fica mais exposto aos interferentes. Deste modo, optou-se por manter o comprimento do reactor anteriormente seleccionado de 10 cm o que privilegia ainda um maior ritmo de análise conforme foi anteriormente referido (ver ponto 6.3.2.1).

6.3.2.3. Condições experimentais seleccionadas para a análise de ião nitrato em soluções aquosas

Resumem-se na tabela 6.4 as condições experimentais seleccionadas para a determinação de ião nitrato em soluções aquosas e as figuras de mérito respectivas considerando diferentes valores de tempo de calibração, atendendo aos resultados obtidos anteriormente para soluções modelo contendo interferentes (ver 6.3.2.2.).

| Tabela 6.4 – Resumo das condições experimentais seleccionadas para a determinação potenciométrica de ião nitrato num sistema de fluxo baseado em SIFA (figura 6.6) e respectivas figuras de mérito. | | | | | |
|--|---|--------------------|--|------------------------|--|
| Reactor – 10 cm | | | | | |
| Solução TISAB: PbO 0,01 M; Pb(CH ₃ COO) ₂ 0,02 M; NH ₄ SO ₃ 0,015 M; NaNO ₃ 1,00x10 ⁻⁵ M (pH = 4,5) | | | | | |
| Rotina experimental adoptada | | | | | |
| | | Válvula solenóide* | Caudal/ ml min ⁻¹ | Volume aspirado/ μl | Descrição |
| Passo | 1 | 0 | 1,70 | 160 | Condicionamento do canal da amostra |
| | 2 | 1 | 1,70 | 1000 | Limpeza do reactor e da superfície do detector |
| | 3 | 1 | Estabilização da pressão interna do sistema de fluxo por 5 s | | |
| | 4 | 0 | 0,800 | 140 | Análise da amostra/ solução padrão |
| | 5 | 1 | 1,70 | 200 | Limpeza do reactor e da superfície do detector |
| Figuras de mérito | | | | | |
| Ritmo de análise: 40 h ⁻¹ | | | | | |
| Volume de amostra gasto por análise: ≈ 300μl | | | | | |
| Limite de detecção para um tempo de calibração de 6 s – ≈ 1,6x10 ⁻⁴ M; 8 s – ≈ 4x10 ⁻⁵ M; 10 s – ≈ 2x10 ⁻⁵ M | | | | | |
| Limite inferior de regressão linear para um tempo de calibração de 6 s – ≈ 3x10 ⁻⁴ M; 8 s – ≈ 7x10 ⁻⁵ M; 10 s – ≈ 3x10 ⁻⁵ M | | | | | |

* - válvula solenóide ligada/desligada (1/0)

6.3.3 – Aplicação do método de fluxo proposto a amostras de água e a amostras de extractos de vegetais

6.3.3.1 – Procedimento experimental

Aplicou-se a metodologia desenvolvida à determinação de ião nitrato a amostras de águas de consumo e a amostras de extractos de vegetais. Do ponto de vista da avaliação da metodologia proposta, o tipo de amostras seleccionadas constitui uma escolha adequada para a validação do método de fluxo apresentado em virtude da diferente gama de concentrações de nitrato que ocorre em águas e em vegetais e, adicionalmente, pela heterogeneidade das matrizes.

As amostras de água de consumo foram analisadas sem qualquer tratamento prévio.

A preparação dos extractos de vegetais foi realizada do seguinte modo. Pesaram-se rigorosamente, cerca de, 0,1 g de folhas dos vegetais previamente pulverizadas, homogeneizadas e secas a 65 °C para um gobelé. Adicionou-se, aproximadamente, 150 ml de água e deixou-se em agitação contínua durante 30 min à temperatura ambiente. Transferiu-se a solução resultante para um balão volumétrico de 200 ml, perfez-se o volume e homogeneizou-se a solução. Por fim, filtraram-se os extractos através de um filtro 0,45 µm. Os extractos preparados foram utilizados para a determinação de ião nitrato pelo método cromatográfico e pelo método de fluxo estudado.

Na execução da metodologia desenvolvida, na análise de amostras de água de consumo seleccionou-se uma concentração de ião nitrato na solução TISAB igual a $1,00 \times 10^{-5}$ M devido às concentrações habitualmente baixas deste ião neste tipo de matriz. Por sua vez, considerando aos valores de concentração típicos de ião nitrato que ocorrem naturalmente em extractos de vegetais (atendendo à massa da amostra seleccionada), optou-se por fixar a concentração do ião primário em $5,00 \times 10^{-5}$ M, o que possibilita um condicionamento do detector mais eficiente e um retorno do sinal à linha de base mais rápido. As restantes condições experimentais seguidas para a análise de ião nitrato nestas amostras seleccionadas estão descritas no ponto 6.3.2.3.

A quantificação dos valores de ião nitrato presente nas amostras foi realizada por intrapolação directa sobre uma curva de calibração previamente estabelecida.

6.3.3.2 – Metodologias de comparação

Os resultados obtidos da concentração de ião nitrato em águas pela metodologia proposta foram comparados com os obtidos pelo método de referência

espectrofotométrico³⁷ cujo procedimento experimental se descreve. Mediram-se 50 ml de amostra previamente filtradas através de um filtro 0,45 µm e adicionou-se 1 ml de uma solução de HCl 1 M. A determinação da concentração em ião nitrato foi obtida por método directo após intrapolação do valor de absorvância medido a 220 nm.

Para a avaliação dos resultados obtidos da concentração de ião nitrato em extractos de vegetais pela metodologia proposta, realizou-se o método de comparação baseado em cromatografia iónica com detecção condutimétrica. Foi utilizado um cromatógrafo Metrohm, modelo 761 Compact IC, equipado com uma coluna Metrosept Anion Dual 1 (6.1006.020) e um detector condutimétrico. As condições cromatográficas utilizadas foram, caudal de 0,5 ml min⁻¹, volume de injeção de 20 µl e fase móvel constituída por uma solução de Na₂CO₃ 2,0 mM e NaHCO₃ 2,4 mM.

6.3.3.3 – Resultados obtidos

Para a determinação de ião nitrato em amostras de água pela metodologia proposta, seleccionou-se um tempo de calibração de 10 s para a medição da altura dos sinais obtidos das amostras analisadas e para os padrões utilizados na calibração do sistema analítico. Atendendo ao baixo teor de iões habitualmente presentes neste tipo de matriz, a escolha de um tempo de calibração elevado permite quantificar níveis mais baixos de ião nitrato, sem prejuízo quanto à eficiência do tratamento em-linha da amostra. Os resultados obtidos pela metodologia desenvolvida e pelo método de referência estão descritos na tabela seguinte.

Tabela 6.5 – Valores de concentração de ião nitrato obtidos para amostras de água de consumo analisadas por espectrofotometria (método de referência) e pela metodologia de fluxo proposta.

| | | [NO ₃ ⁻] método fluxo / M | C.V./% | [NO ₃ ⁻] método referência /M | C.V./% | Erro relativo/% |
|---------|--------|--|--------|--|--------|-----------------|
| Amostra | Água 1 | 2,89 (±0,11) x 10 ⁻⁵ | 1,2 | 2,80 (±0,01) x 10 ⁻⁵ | 0,1 | 3,4 |
| | Água 2 | 3,49 (±0,15) x 10 ⁻⁵ | 1,4 | 3,65 (±0,07) x 10 ⁻⁵ | 0,6 | -4,3 |
| | Água 3 | 3,72 (±0,08) x 10 ⁻⁵ | 0,7 | 3,77 (±0,08) x 10 ⁻⁵ | 0,7 | -1,4 |
| | Água 4 | 7,81 (±0,54) x 10 ⁻⁵ | 2,3 | 8,30 (±0,08) x 10 ⁻⁵ | 0,3 | -5,9 |
| | Água 5 | < l.d.* | - | 1,14 (±0,06) x 10 ⁻⁵ | 1,6 | - |

* - inferior ao limite de detecção

Os resultados obtidos não revelaram diferenças significativas entre ambas as metodologias como se pode constatar pelo teste estatístico “Teste t-emparelhado” ($t_{\text{obtido}} = 1,21 < t_{\text{tabelado}} = 3,18$; $n = 4$; 95%)³⁸. Ao nível da precisão da metodologia proposta, foram obtidos valores de coeficiente variacional não superiores a 3%.

A metodologia proposta apresenta como principal vantagem relativamente ao método de referência, um maior ritmo de análise (ritmo de análise do método de referência igual a $\approx 20 \text{ h}^{-1}$).

Para a determinação de ião nitrato nos extractos de vegetais, avaliou-se o tempo de calibração mais indicado para proceder à calibração do sistema e análise das amostras, dada a maior diversidade e complexidade das matrizes analisadas. Conforme foi anteriormente referido, a selecção do tempo de calibração faz corresponder um grau de mistura entre a solução a analisar e a solução TISAB, que afecta quer o limite de detecção do sistema analítico quer a eficiência da supressão dos interferentes pela solução TISAB. Assim, os sinais obtidos foram avaliados para diferentes tempos de calibração de, respectivamente, 7 s, 8 s e 10 s.

De acordo com os resultados obtidos foi possível constatar que, de um modo geral, os desvios aumentam para tempos de calibração superiores (tabela 6.6). Estes resultados ilustram a necessidade de realizar a calibração e a análise das amostras seleccionando um valor de tempo de calibração curto que faz corresponder a uma maior dispersão da amostra sobre a solução TISAB e, conseqüentemente, a um tratamento em-linha da amostra mais eficaz. Estes desvios vão de encontro aos resultados e observações anteriormente descritos no estudo de soluções modelo contendo ião nitrato e diferentes concentrações de iões interferentes. Assim, seleccionou-se o tempo de calibração de 7 s para efeitos de quantificação de ião nitrato em extractos de vegetais, sendo que nestas condições os erros encontrados foram inferiores a 6% para todas as amostras analisadas. Estes resultados atestam a escolha das condições experimentais descritas, que possibilitaram o tratamento em-linha da amostra quanto ao pH, força iónica e supressão dos interferentes.

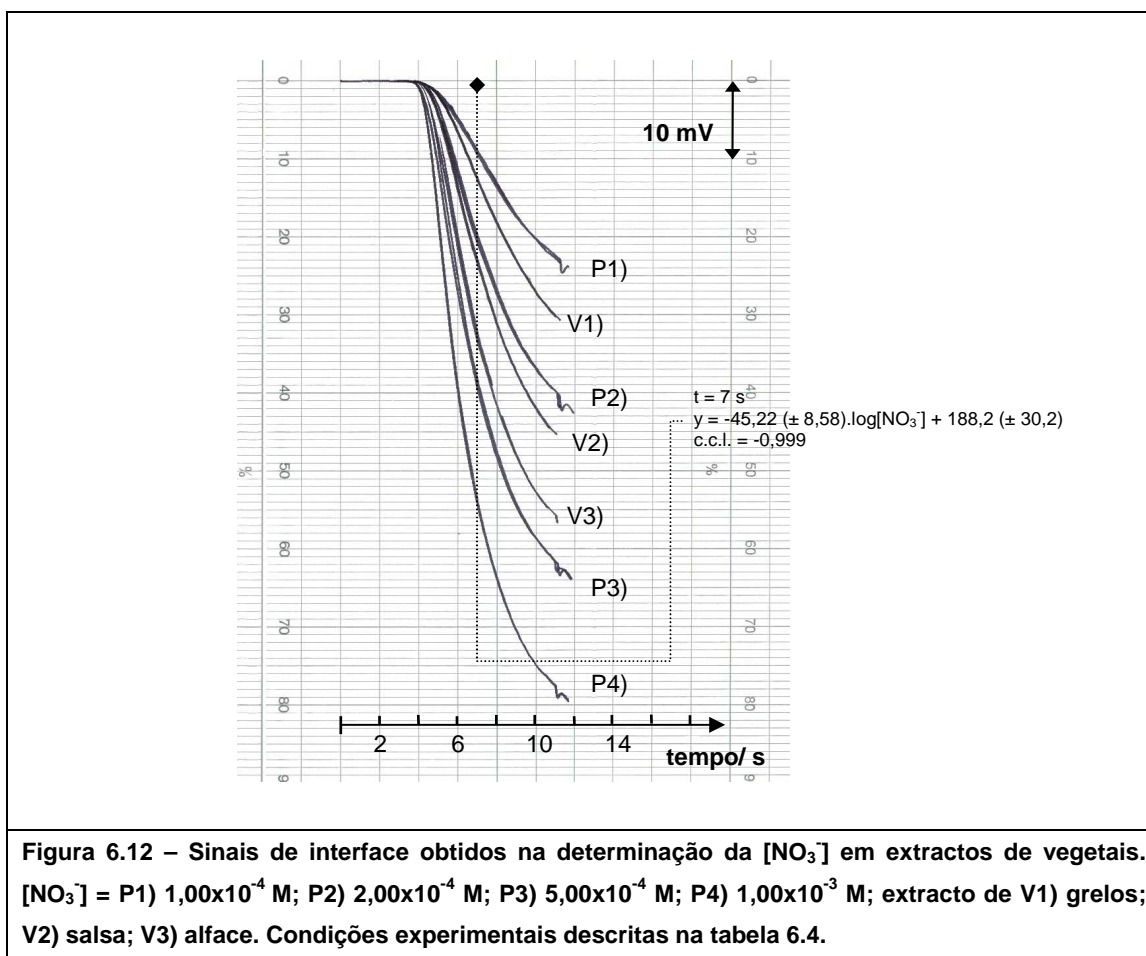
Tabela 6.6 – Valores de concentração de ião nitrato (g kg^{-1} de massa seca) obtidos para extractos de vegetais por cromatografia iónica (C.I.) e pela metodologia de fluxo

| Amostra | Resultados obtidos por C. I. | | Resultados obtidos pela metodologia de fluxo | | | | | |
|-----------|---|--------|--|------------|-------------|---|--------|--|
| | [NO ₃] / g kg^{-1} * | C.V./% | Erro relativo/ % | | | [NO ₃] método fluxo / g kg^{-1} ## | C.V./% | |
| | | | 7 segundos | 8 segundos | 10 segundos | | | |
| Alface | 49,05 (±0,09) | 0,1 | -1,7 | 1,4 | -0,3 | 48,22 (±5,81) | 4,0 | |
| Salsa | 32,06 (±0,13) | 0,1 | -4,8 | 0,4 | 6,5 | 30,53 (±0,54) | 0,6 | |
| Nabiça | 19,80 (±0,29) | 0,5 | 4,5 | 5,0 | 9,1 | 20,69 (±0,87) | 1,4 | |
| Grelos | 15,49 (±0,61) | 1,3 | 2,3 | 3,2 | 5,6 | 15,85 (±0,20) | 0,4 | |
| Coração | 32,64 (±0,45) | 0,5 | -3,7 | 1,3 | 9,9 | 31,44 (±3,01) | 3,2 | |
| Espinafre | 16,22 (±0,57) | 1,2 | 5,1 | 2,3 | 3,6 | 17,04 (±0,42) | 0,8 | |

* - valores médios de ensaios obtidos em triplicado

- valores obtidos considerando um tempo de calibração de 7 segundos

Na figura 6.12 podem observar-se os sinais típicos para algumas amostras de extractos de vegetais.



Uma análise quanto à exactidão dos métodos realizada pelo teste estatístico “Teste t-emparelhado”³⁸ mostrou não existir diferenças significativas entre ambos os métodos ($t_{\text{obtido}} = 2,15 < t_{\text{tabelado}} = 2,57$; $n = 6$; 95%). Ao nível da precisão dos resultados fornecidos pela metodologia proposta foram obtidos valores de coeficiente variacional inferiores a 5% para todas as amostras ensaiadas.

Relativamente aos valores encontrados de concentração de ião nitrato em extractos de vegetais refira-se que são da mesma ordem de grandeza relativamente aos valores comumente descritos na literatura^{1, 18, 34}.

A metodologia proposta apresenta por principais vantagens relativamente ao método cromatográfico, um maior ritmo de análise (o ritmo de análise do método cromatográfico foi de, cerca de, 4 h^{-1}) e um baixo custo quer de implementação do sistema automático quer de análise.

6.4 – Conclusões

O modelo proposto para a construção dos detectores selectivos tubulares é simples, pois todos os procedimentos de construção podem ser facilmente realizados com instrumentação corrente, é pouco laborioso, sendo que o tempo de construção está associado ao tempo de secagem das resinas condutora e não condutora e, posteriormente ao tempo de secagem do tetrahydrofurano após a aplicação do sensor sobre o suporte condutor. O modelo de construção proposto, baseado na utilização de um ligador utilizado na montagem de sistemas de fluxo, contrasta com outros modelos anteriores em que o acoplamento do eléctrodo ao sistema de fluxo requer a prévia imobilização do corpo do eléctrodo num suporte especificamente concebido para este efeito. Assim, o modelo proposto beneficia da utilização de ligadores correntemente utilizados na implementação de sistemas de fluxo o que possibilita o seu acoplamento de um modo eficiente para este fim. A eficiência do acoplamento dos detectores tubulares construídos a sistemas de fluxo ficou demonstrada pelas características de resposta similares a outras unidades tubulares descritas na literatura, destacando-se os tempos curtos de resposta e de retorno à linha de base, bem como o elevado ritmo de análise.

A utilização da estratégia SIFA possibilita a implementação de sistemas simples de gestão de fluidos. Esta característica resulta de, nesta estratégia, não ser necessário a utilização de dispositivos específicos dedicados para o controlo rigoroso sobre a quantidade de amostra analisada, tal qual sucede em estratégias anteriores de análise em fluxo. No caso ilustrado, a gestão de fluidos é realizada unicamente através de uma unidade de propulsão e de uma válvula solenóide. Esta particularidade representa uma vantagem ao nível do custo, facilidade de miniaturização e, adicionalmente, anula todos os problemas operacionais que resultam da necessidade de inserir volumes rigorosos de amostra.

A técnica de análise por interface única em fluxo constitui uma estratégia de gestão de fluidos que pode ser aplicada e explorada em sistemas automáticos com detecção potenciométrica.

Neste tipo de sistema de fluxo o sinal potenciométrico obtido pode ser modificado através dos parâmetros caudal e, comprimento e configuração do reactor, uma vez que estas variáveis condicionam a extensão da interpenetração entre soluções adjacentes durante o movimento destas soluções. Num sistema de fluxo baseado em SIFA com detecção potenciométrica, torna-se necessário definir o tempo de calibração de modo a assegurar um eficiente tratamento em linha da amostra, sem prejuízo quanto à sensibilidade do detector. Este intervalo de tempo, dentro qual o sistema de fluxo pode ser calibrado, apresenta uma grande versatilidade quanto à utilidade do sinal analítico,

pois possibilita seleccionar o momento que reúne as condições de dispersão mais adequadas da amostra e reagente.

Usando esta estratégia, ilustrou-se a determinação de ião nitrato em amostras de água e em extractos de vegetais em que todo o tratamento da amostra, nomeadamente, ajuste do pH, ajuste da força iónica e supressão de interferentes, é realizado na interface desenvolvida.

A estratégia SIFA constitui, assim, um exemplo adicional das potencialidades que os sistemas de fluxo com detecção potenciométrica apresentam.

Referências bibliográficas

- ¹ J. L. F. C. Lima, A. O. S. S. Rangel, M. R. S. Souto, *J. Agric. Food Chem.*, 43 (1995) 704
- ² J. Ruzicka, E. H. Hansen, E. A. Zagatto, *Anal. Chim. Acta*, 88 (1977) 1
- ³ R. Pérez-Olmos, R. Herrero, J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, *Food Chem.*, 59 (1997) 305
- ⁴ N. Zárate, E. Irazu, A. N. Araújo, M. C. B. S. M. Montenegro, R. Pérez-Olmos, *Anal. Sci.*, 24 (2008) 803
- ⁵ M. S. Kurzer, J. Wollenhaupt, D. H. Calloway, *Am. J. Clin. Nutr.*, 34 (1981) 1305
- ⁶ USEPA Web Site: <http://www.epa.gov/safewater/dwh/cioc/nitrates.html>.
- ⁷ CEC Directive 91\676, *Off. J. Eur. Commun.* 1 (1991) 375
- ⁸ USEPA, Method 9210 (1996)
- ⁹ Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters, 20th ed. (1998) Method 4500-NO₃⁻ (D)
- ¹⁰ British Patent 1.197.264 (1968)
- ¹¹ U.S. Patent 3.671.413 (1972)
- ¹² C. J. Coetzee, H. Freiser, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 2071
- ¹³ C. J. Coetzee, H. Freiser, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 1128
- ¹⁴ M. J. Rocheleau, W. C. Purduy, *Analyst*, 117 (1992) 177
- ¹⁵ European Patent EP1393053
- ¹⁶ J. E. W. Davies, G. J. Moody, J. D. R. Thomas, *Analyst*, 97 (1972) 87
- ¹⁷ S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J. M. Paulís, J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado, *Anal. Chim. Acta*, 164 (1984) 147
- ¹⁸ P. K. T. Lin, A. N. Araujo, M. C. B. S. M. Montenegro, R. Pérez-Olmos, *J. Agric. Food Chem.*, 53 (2005) 211
- ¹⁹ Milham, P. J., *Analyst*, 95 (1970) 758
- ²⁰ E. H. Hansen, A. K. Ghose J. Ruzicka, *Analyst*, 102 (1977) 705
- ²¹ L. T. Dimitrakopoulos, T. Dimitrakopoulos, *Electroanalysis*, 13 (2001) 161
- ²² J. Alonso-Chamarro, J. Bartroli, S. Jun, J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, *Analyst*, 118 (1993) 1527
- ²³ J. L. F. C. Lima, A. O. S. S. Rangel, R. S. Souto, *Rev. Port. Farm.*, XLVI (1996) 82
- ²⁴ L. T., Skeggs, *Anal. Am. Clin. Pathol.*, 28 (1957) 311
- ²⁵ J. Ruzicka, E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 78 (1975) 145
- ²⁶ J. Ruzicka, G. D. Marshall, *Anal. Chim. Acta*, 237 (1990) 329

- ²⁷ B. F. Reis, M. F. Giné, E. A. G. Zagatto, J. L. F. C. Lima, R. A. Lapa, *Anal. Chim. Acta*, 293 (1994) 129
- ²⁸ V. Cerdà, J. M. Estela, R. Forteza, A. Cladera, E. Becerra, P. Altimira, P. Sitjar, *Talanta*, 50 (1999) 695
- ²⁹ R. A. S. Lapa, J. L. F. C. Lima, B. F. Reis, J. L. M. Santos, E. A. G. Zagatto, *Anal. Chim. Acta*, 466 (2002) 125
- ³⁰ M. F. T. Ribeiro, J. L. M. Santos, J. L. F. C. Lima, A. C. B. Dias, E. A. G. Zagatto, *Talanta*, 68 (2005) 351
- ³¹ J. Ruzicka, E. H. Hansen, *Flow Injection Analysis*, 2nd ed. (1998) John Wiley & Sons, New York
- ³² S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado, J. M. Paulis, *Anal. Lett.*, 18 (1985) 2291
- ³³ J. L. Paul, R. M. Carlson, *J. Agric. Food Chem.*, 16 (1968) 766
- ³⁴ M. G. Mitrakas, C. A. Alexiades, *Mikrochim. Acta*, 19 (1990) 7
- ³⁵ *Diário da República Portuguesa – 1 Série – A*, nº 206, 5 de Setembro de 2001
- ³⁶ T. K. Krawczyk, M. Trojanowicz, N. El-Murr, *Lab. Rob. Autom.*, 12 (2000) 205
- ³⁷ *Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters*, 20th ed. (1998) Method 4500-NO₃⁻ (B)
- ³⁸ J. N. Miller, J. C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4th ed. (2000), Prentice-Hall, Harlow

Capítulo 7

Conclusões gerais

Nesta tese são apresentados processos de construção originais de detectores electroquímicos com uma configuração tubular para serem acoplados em sistemas automáticos.

Nos processos de construção propostos destacam-se por principais vantagens, o baixo custo, o reduzido tempo de construção, que não excedeu para qualquer dos detectores construídos 3 dias e, a facilidade de construção, pois os procedimentos descritos podem ser reproduzidos em qualquer laboratório que disponha de ferramentas correntes. Ao nível da estratégia seguida para o acoplamento dos detectores construídos ao sistema de fluxo, particularmente para o detector voltamperométrico de ouro e para os detectores potenciométricos de fluoreto e cloreto, a opção de acomodar nos detectores tubos moldáveis que permitem o encaixe por inserção directa da tubagem de PTFE utilizada na montagem de fluxo, revelou ser de uma elevada simplicidade sem perda da estanquicidade do sistema de fluxo. Relativamente ao detector potenciométrico selectivo ao ião nitrato, a utilização de ligadores específicos de sistemas de fluxo (comercialmente

disponíveis) como suporte físico do próprio detector possibilitou *ab initio* um acoplamento eficiente e directo.

O processo de construção descrito para o detector voltamperométrico de ouro com configuração tubular constitui, em face da bibliografia pesquisada, a alternativa à única referência encontrada, por Klatt e col. em 1968, que descreve a construção de um detector com uma configuração similar. O processo de construção do detector potenciométrico de ião fluoreto com configuração tubular constitui, em face da bibliografia pesquisada, uma alternativa aos procedimentos publicados em 2000 e 2008 respectivamente por Bralic e col. e, por Conceição e col. para a construção deste detector com a configuração referida. O processo de construção proposto para o detector tubular de ião cloreto, constitui um procedimento alternativo relativamente ao modelo anteriormente descrito na literatura (por Lima e col. em 1990) para a construção de detectores tubulares de membrana cristalina, sendo que, é mais simples de executar e de acoplar ao sistema de fluxo. O processo de construção apresentado para o detector tubular selectivo ao ião nitrato, considera-se ser, igualmente, mais simples de executar, bem como, de acoplar ao sistema de fluxo, comparativamente ao modelo descrito na literatura para a construção de detectores tubulares de membrana plástica (por Alegret e col. em 1984).

O processo de construção apresentado para o detector potenciométrico de ião cloreto é genérico, podendo ser adoptado para a construção de outros detectores de membrana cristalina. A mesma consideração pode ser feita relativamente ao processo de construção descrito do detector tubular de ião nitrato, atendendo a que também este procedimento pode ser extensível à construção de outros detectores de membrana plástica.

Ao nível das características de resposta intrínsecas dos detectores potenciométricos construídos, relativamente ao detector potenciométrico de ião fluoreto não foram observadas diferenças significativas comparativamente aos valores encontrados para eléctrodos de configuração convencional; relativamente aos detectores potenciométricos selectivos aos iões cloreto e nitrato também não foram encontradas diferenças significativas comparativamente a outros modelos de construção com configuração tubular acoplados em sistemas de fluxo.

Destaca-se o período de utilização de vários meses, para qualquer dos detectores construídos, sem perda significativa das respectivas características intrínsecas de resposta.

Nesta tese, são igualmente apresentados sistemas automáticos com detecção electroquímica, baseados em diferentes estratégias de gestão de fluidos, com vista à

determinação de diversas espécies em amostras ambientais, alimentares e farmacêuticas, com interesse actual.

Sobre o sistema de fluxo apresentado para a determinação de Sb (III) e Sb (V), importa destacar a simplicidade da metodologia proposta e o baixo custo de análise comparativamente aos métodos alternativos descritos na literatura. Adicionalmente, nas condições experimentais adoptadas foi possível identificar sinais voltamperométricos relativos a outros catiões metálicos o que sugere a possibilidade de realizar determinações multiparamétricas utilizando o detector tubular de ouro construído.

Relativamente ao sistema de fluxo FIA apresentado para a determinação de ião fluoreto em amostras de água e em formulações farmacêuticas, foi optimizada a composição de uma solução TISAB que permite uma supressão mais eficiente dos interferentes, nomeadamente, do catião Al^{3+} . Os resultados obtidos pela metodologia de fluxo proposta evidenciaram as vantagens dos sistemas automáticos nomeadamente, quanto a uma maior precisão, exactidão e rapidez de análise, comparativamente com os resultados obtidos pelos métodos de referência baseados, igualmente, na detecção potenciométrica.

Foi desenvolvido, pela primeira vez, um sistema de fluxo baseado numa multisseringa dedicado para a realização do método das adições de padrão que foi aplicado na determinação potenciométrica de ião cloreto em amostras de banhos electrolíticos e em leites. A utilização de uma multisseringa para este propósito beneficia da versatilidade que este equipamento apresenta quanto à gestão independente de quatro soluções distintas, tal qual se explorou no sistema apresentado para a gestão de quatro soluções de adição de padrão. Em ambos os casos práticos referidos, justifica-se a aplicação do método das adições de padrão devido, no caso de banhos electrolíticos, à elevada e distinta força iónica entre amostras, ao passo que no caso de leites, devido às diferentes composições deste produto actualmente comercializadas. O sistema de fluxo proposto permitiu obter resultados estatisticamente iguais aos resultados obtidos por metodologias de comparação, sendo que a metodologia de fluxo descrita é mais simples relativamente a outros métodos encontrados na literatura, uma vez que o tratamento das amostras pelo sistema de fluxo é reduzido em virtude da aplicação do método das adições de padrão.

Foi desenvolvido, pela primeira vez, um sistema de fluxo com detecção potenciométrica baseado na estratégia análise por interface única em fluxo (SIFA). O sistema de fluxo implementado apresenta como principal vantagem a elevada simplicidade, sendo que este foi constituído unicamente por uma válvula solenóide de duas vias e por um sistema de propulsão além do sistema de detecção. Na estratégia de gestão de fluidos SIFA, foi possível optimizar o tamanho da interface formada com vista a

garantir uma sobreposição eficiente de amostra com a solução transportadora, tal que todo o tratamento de amostra, nomeadamente, ajuste de pH, ajuste de força iónica e supressão de interferentes fosse automaticamente realizado pelo sistema de fluxo durante a formação da interface. O sistema de fluxo foi ensaiado em amostras contendo concentrações de ião nitrato num largo intervalo de concentrações, nomeadamente em águas de consumo e em extractos de vegetais, sendo que foram obtidos resultados estatisticamente iguais entre o método de fluxo apresentado comparativamente aos resultados obtidos por metodologias de comparação.

Os sistemas analíticos apresentados ilustram as vantagens recíprocas entre os detectores electroquímicos e a montagem de fluxo, tal como foi inicialmente discutido e exemplificado no capítulo 1 desta tese. Destaca-se, neste contexto, que a selectividade dos detectores evita a necessidade de proceder a tratamentos extensos em-linha das amostras simplificando assim as montagens de fluxo e, por outro lado, o acoplamento dos detectores electroquímicos em sistemas de fluxo, permite rentabilizar as características de resposta do detector, ao nível do ritmo de análise ou tempo de vida do detector. Destaca-se, ainda, a compatibilidade do acoplamento de detectores electroquímicos em sistemas de fluxo baseados em novas estratégias de gestão de fluidos como são exemplo a multisseringa e a análise por interface única em fluxo.