

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**



1150026762



IQ

T/UNICAMP R636d

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA MULTIELETRODO PARA
MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS**

Voltametria Multiplexada com uso de Transformada de Hadamard

TESE DE DOUTORADO

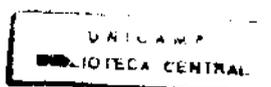
JARBAS JOSÉ RODRIGUES ROHWEDDER

Orientador: Prof. Dr. CÉLIO PASQUINI

-1995-



R636D



C.m. 00083619.0

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	Unicamp
	R636d
V.	Ex.
TERMO BOJ	20762
PROJ	00796
C	0
PRENT	R\$ 11,00
DATA	3/2/96
N.º CPD	

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Rohwedder, Jarbas José Rodrigues
R636d Desenvolvimento de um sistema multieletrodo para medi-
das voltamétricas : voltametria multiplexada com uso de
transformada de Hadamard / Jarbas José Rodrigues
Rohwedder. -- Campinas, [SP : s.n.], 1995.

Orientador: Celio Pasquini.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Voltametria. 2. Ultramicroeletrodos. 3. Transfor-
mada Hadamard. I Pasquini, Celio. II Universidade Esta-
dual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

À Sônia
pelo apoio e dedicação,
mas sobre tudo, pelo seu amor

AGRADECIMENTOS

- Ao Ivo, um grande amigo, sempre prestativo em qualquer momento.
- Ao Wilson e Tuca pelo incentivo e amizade.
- Ao Ronei pela ajuda e discussões durante a elaboração deste trabalho.
- À Adriana pelas discussões durante a datilografia da tese.
- Aos Amigos Affonso, Agenor, Gica, Gusmão, Guto, Magali, Mônica, Renato, Sônia e Susi pelo apoio e amizade.
- À todos os amigos dos Laboratórios de Instrumentação e Química Ambiental ...
- À todos os amigos do Instituto de Química...

Agradecimentos especiais

**Prof. Dr. Celio Pasquini pela orientação sempre efetiva,
mas principalmente pela amizade demonstrada em todos estes anos.**

RESUMO

Autor: Jarbas José Rodrigues Rohwedder

Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini

Foi desenvolvido um sistema multieletrodo para medidas voltamétricas capaz de operar com arranjos de até 31 ultramicroeletrodos (UMEs) em duas formas distintas; na primeira é possível obter uma medida voltamétrica operando com um UME ou um grupo de UMEs a um mesmo potencial; na segunda todos os UMEs operam a potenciais diferentes. O controle das funções do instrumento, aquisição e tratamento de dados são feitos por um microcomputador PC/AT-286 utilizando um programa desenvolvido em linguagem QuickBasic 4.5. A cela eletroquímica utilizada foi baseada em um sistema de dois eletrodos o que permitiu o uso de um único conversor corrente-voltagem, sendo que o sinal analógico deste último foi convertido para digital através de um conversor analógico/digital de 12 bits.

Para a aplicação dos pulsos de potenciais nos eletrodos, foram utilizados dois conversores digital/analógico de 8 bits conectados nas extremidades de um divisor de tensão, construído com 30 resistores de 1 K Ω . A seleção dos eletrodos que serão utilizados em uma medida é feita com auxílio de chaves analógicas controladas pelo microcomputador.

Para avaliar o instrumento foram construídos dois arranjos de UMEs utilizando fios de cobre com diâmetro de 55 μm embutidos em resina de poliéster. Em ambos os casos os eletrodos possuem o formato de disco, os quais foram recobertos com um filme de mercúrio antes de serem empregados nas medidas voltamétricas.

O programa desenvolvido permite que sejam aplicados potenciais à cela eletroquímica de forma semelhante à rampa linear ou triangular e pulso normal ou diferencial.

O instrumento construído permitiu ainda o desenvolvimento de uma nova metodologia de obtenção das correntes geradas nos eletrodos, utilizando leituras multiplexadas e transformada de Hadamard, que resulta em uma melhoria na relação sinal/ruído das medidas.

ABSTRACT

Author: Jarbas José Rodrigues Rohwedder

Supervisor: Celio Pasquini

A multielectrode system for voltammetric analysis has been developed making use of the advantages related to the use of solid-state ultramicroelectrodes (UMEs). The instrument is capable of dealing with 31 UMEs in two different forms: in the first one, it is possible to obtain a voltammetric curve using only 1 UME or groups of UMEs at the same potential; in the second form, every UMEs work at different potential values. The control and data acquisition functions are performed through a PC/AT-286 microcomputer running a software written in Quick-Basic 4.5. The electrochemical cell, with a two electrodes configuration, has the counterelectrode connected to a single current-to-voltage converter. Current signals were converted to digital using a 12 bits analog-to-digital converter.

The excitation potential was applied to the electrodes using two 8 bits digital-to-analog converter connected to the extremities of a voltage divider formed by 30 resistors of 1 k Ω .

Two arrays of UMEs, using a mercury film deposit onto the surface of a 55 μm diameter copper wire, were constructed in order evaluate the instrument.

The potential difference applied to the electrodes can assume the shape of a linear ramp or triangular function as well as differential or normal pulse.

A new methodology, using multiplexed currents, was also developed. This method make use of Hadamard transform resulting in a better signal/noise ratio for the measured currents.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 CONSTRUÇÃO DE UM ARRANJO DE ULTRAMICROELETRODOS.....	5
2.1 Nomenclatura e Dimensão.....	6
2.2 Características dos Ultramicroeletrodos.....	8
2.2.1 Explorando o Tamanho.....	8
2.2.2 Difusão em Ultramicroeletrodos.....	9
2.2.3 Dupla Camada Elétrica e Corrente Capacitiva.....	12
2.2.4 Queda Ôhmica.....	13
2.3 Formas de Construção e Geometria de Ultramicroeletrodos.....	15
2.4 Arranjos de Ultramicroeletrodos.....	17
2.4.1 Formas de Construção de Arranjos de Ultramicroeletrodos.....	20
2.5 Limitações e Desvantagens.....	21
2.6 Eletrodos de Filme de Mercúrio.....	23
2.6.1 Eletrodos de Filme de Mercúrio com Substrato de Cobre.....	25
2.7 Construção de Arranjos de UMEs com Filme de Mercúrio Utilizando Cobre Metálico como Substrato.....	26
3 CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA MULTIELETRODO PARA ANÁLISES VOLTAMÉTRICAS.....	32
3.1 Celas Voltamétricas.....	32
3.1.1 Celas Voltamétricas com Múltiplos Eletrodos de Trabalho.....	39
3.2 Instrumentos Voltamétricos.....	43
3.2.1 Instrumentos Voltamétricos Multicanal.....	44

3.3 Construção de um Sistema Voltamétrico Multieletrodo.....	47
3.3.1 O Instrumento.....	47
3.3.2 Sistema de Interfaceamento.....	49
3.3.3 Conversor Corrente-Voltagem.....	53
3.3.4 Sistema de Conversão Analógico/Digital.....	55
3.3.5 Sistema de Controle do Potencial Aplicado à Cella Eletroquímica e Seleção do Eletrodo de Trabalho.....	60
3.4 Programa de Controle, Aquisição e Tratamento de Dados.....	68
3.4.1 Programa para Aplicação do Potencial e Leitura de Corrente.....	68
3.4.2 Programa de Tratamento dos Dados.....	74
3.5 Avaliação do Desempenho do Sistema Voltamétrico Multieletrodo.....	75
3.5.1 Parte Experimental.....	76
3.5.1.1 Soluções.....	77
3.5.2 Estudo do Comportamento do Arranjo de UMEs.....	78
3.5.3 Fator de Correção dos Eletrodos.....	84
3.5.4 Filtros Digitais.....	88
3.5.5 Alguns Aspectos Envolvendo Tratamento de Dados.....	93
3.5.5 Estudo da Estabilidade do Arranjo de UMEs.....	96
3.5.6 Curvas de Corrente em Função do Tempo.....	103
3.5.7 Avaliação do Sistema Voltamétrico em Função da Variação da Concentração da Espécie Eletroativa.....	117
3.5.7.1 Varredura de Eletrodo.....	118
3.5.7.2 Varredura de Potencial.....	126
3.5.7.3 Varredura de Eletrodo de Pulso Diferencial.....	133
3.5.7.4. Varredura de Potencial de Pulso Diferencial.....	139
3.5.7.5. Voltametria de Redissolução Anódica.....	144
3.5.7.5 Limite de Detecção.....	148

4 VOLTAMETRIA MULTIPLEXADA COM USO DE TRANSFORMADA DE HADAMARD.....	152
4.1 Métodos Multiplexados.....	152
4.2 Seleção do Melhor Planejamento de Multiplexação.....	158
4.3 Matriz de Hadamard.....	160
4.4 A Matriz S.....	160
4.5 A Transformada.....	161
4.6 Multiplexação Hadamard Aplicada a Arranjo de UMEs.....	163
4.7 Aplicação de Leitura Multiplexada ao Sistema Voltamétrico Desenvolvido Utilizando a Matriz S de Hadamard.....	166
4.8 Avaliação das Medidas Voltamétricas Multiplexadas em Função da Variação da Concentração da Espécie Eletroativa.....	187
4.9 Limite de Detecção.....	192
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	199
6 REFERÊNCIAS.....	203
7 ANEXO.....	209

I INTRODUÇÃO

Até o final dos anos 70, pesquisas envolvendo métodos voltamétricos empregavam eletrodos de trabalho de dimensões que se situavam basicamente na faixa de centímetros até alguns poucos milímetros. A partir do início da década passada, estas dimensões foram reduzidas à escala de micrometros e, atualmente, pesquisas já estão sendo feitas com o uso de eletrodos na escala de nanometros.

Grande parte da responsabilidade pela redução do tamanho dos eletrodos é atribuída aos eletrofisiologistas em virtude de seus trabalhos envolvendo medidas voltamétricas *in vivo*. Nestes trabalhos, a necessidade de monitorar pontos muito próximos de um tecido celular, levou estes pesquisadores a diminuir cada vez mais o tamanho dos eletrodos. Além disso, muitas medidas, realizadas no monitoramento de neurotransmissores *in vivo*, deveriam ser feitas sem a destruição do tecido cerebral, o que só seria possível com o uso de eletrodos de pequenas dimensões.

Quase no final dos anos 70, Fleischman e colaboradores, iniciaram estudos para a compreensão do mecanismo de resposta de eletrodos sob alta densidade de corrente. Suas observações, concordavam com aquelas previamente descritas por alguns eletrofisiologistas, e mostravam que quando eletrodos de pequenas dimensões eram usados havia um sensível melhora na qualidade dos dados voltamétricos [4].

As primeiras propriedades que foram descritas e garantiram uma melhor qualidade dos dados são: a baixa queda ôhmica que eles apresentam devido as pequenas correntes geradas na cela eletroquímica; corrente capacitiva extremamente pequena devido as suas pequenas áreas e facilidade na obtenção de correntes no estado estacionário, uma vez que a componente radial de transporte de massa é rapidamente estabelecida. Estas propriedades, apesar de simples,

trouxeram a oportunidade da obtenção de dados voltamétricos em situações que anteriormente não eram permitidas, como por exemplo em voltametria ultra-rápida, com taxas de varredura de potencial* da ordem de 1 MV/s [41] e voltametria em meios de alta resistência sem a presença de eletrólito suporte [33]. Além disso, estudos de transporte de massa e mecanismos de reações tornaram-se mais simples de serem implementados, oferecendo dados mais precisos.

Os instrumentos voltamétricos também foram alvos de estudos, e alguns trabalhos demonstraram que devido a baixa queda ôhmica é possível novamente empregar equipamentos baseados em celas eletroquímicas de dois eletrodos sem que ocorram distorções nos dados obtidos [61].

Em um trabalho publicado em 1981, Wightman [1] habilmente resumiu as características únicas dos eletrodos de tamanho reduzido, e seu trabalho colaborou para o crescimento do interesse de muitos pesquisadores por esta área. A partir deste ponto, foi observado um aumento significativo no número de publicações que trata deste assunto e, atualmente, a grande diversidade destes estudos envolve a construção e caracterização dos eletrodos e de arranjos de eletrodos; o tratamento teórico da corrente de difusão; o seu emprego em meios de alta resistividade e em fase gasosa; voltametria ultra-rápida; desenvolvimento de instrumentação apropriada e de novos tipos de detectores; o seu emprego na determinação de vários tipos de analitos e aplicações de interesse biológico.

Particularmente neste trabalho, o interesse está mais voltado ao desenvolvimento de instrumentação aplicada a arranjos destes pequenos eletrodos e a possibilidade de implementar formas de leituras de correntes utilizando métodos multiplexados.

Sob o ponto de vista da instrumentação, arranjos de pequenos eletrodos foram desenvolvidos inicialmente para solucionar o problema das baixas correntes apresentadas por um único electrodo, o que dificultava o seu emprego em instrumentos comerciais. Quando

* Diferença de Potencial é o termo correto para ser utilizado, entretanto, habitualmente na literatura, utiliza-se apenas Potencial para indicar uma Diferença de Potencial.

utilizados sob um mesmo potencial, o arranjo proporcionava um aumento considerável do nível de corrente, e foi observado, que em condições apropriadas, a corrente total medida era proporcional a soma das correntes geradas em cada eletrodo [45]. Além disso, o arranjo de eletrodos apresentava as mesmas propriedades observadas para um único eletrodo.

Os arranjos também apresentam excelentes características ao atuarem como detectores em medidas voltamétricas e amperométricas em fluxo, podendo ser destacado o aumento do limite de detecção causado pelo seu emprego em técnicas como cromatografia líquida de alta eficiência e em análise em fluxo [42]. Alguns trabalhos têm mostrado, também, a possibilidade de seu emprego como detector multicanal, onde cada eletrodo opera a diferentes potenciais [68]. Isto tem proporcionado análises mais rápidas, aumento de resolução, e ainda torna possível gerar espécies *in situ* por um determinado eletrodo do arranjo as quais serão detectadas por outro subsequente.

Até o presente momento todos os instrumentos descritos na literatura apresentam em seu circuito eletrônico, um conversor corrente-voltagem associado a cada eletrodo de trabalho [69]. Além da esperada diferença das medidas de corrente causada pelas diferenças físicas como a áreas dos eletrodos, estes instrumentos podem ainda aumentar estas diferenças devido ao uso de vários amplificadores operacionais e dos demais componentes eletrônicos a eles associados. Considerando o aspecto econômico, estes instrumentos possuem um custo elevado uma vez que o número de dispositivos eletrônicos é proporcional ao número de eletrodos. Por último, todos os instrumentos multicanais desenvolvidos até o presente momento estão baseados em modelo de cela eletroquímica de três eletrodos o que, como mencionado anteriormente, não é uma necessidade fundamental quando eletrodos de dimensões micrométricas são utilizados.

Com base nestes aspectos e nas vantagens relatadas para eletrodos de escala micrométrica, este trabalho propõe o desenvolvimento de um instrumento capaz de operar com arranjos de eletrodos utilizando apenas um único conversor corrente-voltagem. Para avaliar a performance do instrumento foram construídos arranjos de eletrodos de filme de mercúrio com

base de cobre

Outro objetivo que levou a propor o desenvolvimento do instrumento com apenas um único conversor corrente-voltagem, foi a possibilidade de implementar leituras multiplexadas em voltametria com uso de transformada de Hadamard.

Em procedimentos instrumentais de análise, métodos de multiplexação têm por objetivo melhorar a relação sinal/ruído, sem que para isso, ocorra um aumento do tempo de aquisição de dados. Estes métodos se baseiam na transmissão de vários sinais simultaneamente por um único canal, ou seja, o sinal que alcança o detector é na realidade resultante de vários sinais individuais. Ao final da obtenção dos sinais, os métodos multiplexados exigem uma etapa adicional de tratamento dos dados para que os sinais individuais possam ser recuperados.

A multiplexação é mais comumente aplicada a métodos espectrofotométricos de análise, e entre as várias técnicas de multiplexação a que emprega transformada de Fourier é, sem dúvida, a mais utilizada. Porém nos últimos anos, a técnica empregando a transformada de Hadamard vem se mostrando uma alternativa interessante em relação a transformada de Fourier [78]. Esta técnica apresenta a vantagem de ser de fácil implementação e seus cálculos matemáticos empregam basicamente soma e subtrações o que requer uma menor capacidade computacional diminuindo, conseqüentemente, o tempo necessário ao processamento dos dados quando comparada a transformada de Fourier [79]. Além disso as propriedades da multiplexação de Hadamard permitem que ela seja aplicada à medida voltamétrica de corrente contínua e corrente alternada enquanto que a transformada de Fourier tem sido aplicada somente ao último caso.

2

CONSTRUÇÃO DE UM ARRANJO DE ULTRAMICROELETRODOS

O uso de eletrodos, em medidas voltamétricas, em escala micrométrica apresenta várias vantagens quando comparados com aqueles eletrodos tradicionais em escala de milímetros [1-11]. Este comportamento único tem despertado o interesse de muitos pesquisadores confirmado pelo grande número de trabalhos publicados na última década e ainda por uma tendência de aumento nos últimos anos [11].

Apesar da literatura especializada descrever estes estudos como uma nova área emergente no campo da voltametria, algumas revisões bibliográfica [6, 8, 11] atentam para o fato que a mais de 50 anos tem-se relatos do uso deste tipo de eletrodos. Aparentemente, o trabalho pioneiro na utilização de eletrodos em dimensões micrométricas foi descrito por Davies e Brink [12], em 1942. Estes autores empregaram um microdisco de platina de raio de 12,5 μm para a determinação amperométrica de oxigênio em tecido muscular. Desta forma, o uso deste eletrodo garantia uma ótima resolução espacial (análise pontual), destruição mínima do tecido, e baixo consumo de oxigênio. Estas características foram usadas mais tarde, nos anos 70, e marcaram o início da utilização destes eletrodos em medidas voltamétricas *in vivo* [13-16]. Atualmente, estes estudos apresentam ainda grande interesse [17].

Pesquisas efetivas no desenvolvimento destes eletrodos começaram realmente no final da década de 70 e início de 80. Pode-se atribuir este desenvolvimento, principalmente, ao avanço ocorrido no campo da eletrônica e o desenvolvimento de novas técnicas de construção de eletrodos em escalas diminutas [4]. Tais avanços fizeram renascer este campo de pesquisa da eletroquímica e, considerando que, muito do desenvolvimento e conhecimento nesta área

ocorreu quase que em sua totalidade na última década, denominá-la de uma nova área não é, certamente, uma tendência totalmente equivocada.

Este capítulo revê diversos aspectos relacionados ao uso e construção de eletrodos em escala de micrometros e descreve a construção de um arranjo destes eletrodos, constituídos de discos de cobre recobertos por um filme de mercúrio metálico.

2.1-NOMENCLATURA E DIMENSÃO

Como em qualquer nova área de estudo, a multiplicidade de definições, especificações e nomenclatura sempre causa alguma polêmica. Em estudos voltamétricos, utilizando eletrodos de proporções micrométricas, estes problemas também ocorrem sendo que dois deles podem ser destacados. O primeiro diz respeito a nomenclatura utilizada para denominar este eletrodos, e o segundo refere-se ao limite de seu tamanho.

Termos como microeletrodos, eletrodos microvoltamétricos e ultramicroeletrodos (UME) são encontrados na literatura para denominar eletrodos na escala de micrometros. A princípio o termo microeletrodo parece ser o mais apropriado, porém esta denominação já é empregada para eletrodos clássicos utilizados em medidas voltamétricas que possuem escala de milímetros. Esta dificuldade forçou os pesquisadores a procurar nomes alternativos para evitar ambiguidades, assim, Wightman [1] em 1981 utilizou a denominação de eletrodos microvoltamétricos, porém o próprio autor, em um trabalho publicado mais recentemente, passou a empregar o termo ultramicroeletrodo [4].

Até a presente data este problema permanece, sendo possível encontrar na literatura o uso das três denominações e, em alguns casos, mais de um nome é encontrado em um mesmo trabalho. Apesar de parecer um problema simples, isto pode causar dificuldades, como por exemplo, em levantamentos bibliográficos [11].

Recentemente, o termo nanodo tem sido utilizado para descrever eletrodos que apresentam dimensões na escala de nanometro [18-20]. Este parece ser um nome bem apropriado pois não deve causar nenhuma ambiguidade com os demais eletrodos.

Neste trabalho, será usado o termo ultramicroeletrodo (UME) para denominar eletrodos que se situam na faixa de micrometros, não porque ele é mais apropriado que os demais e nem porque esta parece ser a tendência da literatura especializada, mas simplesmente para evitar confusões com os eletrodos clássicos utilizados na voltametria.

Uma segunda dificuldade encontrada nesta área está relacionada com a definição do tamanho dos ultramicroeletrodos (UME). É possível encontrar em certos trabalhos o estabelecimento de limites para as dimensões destes eletrodos, sem deixar claro, no entanto, em que base teórica ou mesmo experimental tais limites foram considerados. Assim, os mais variados tamanhos podem ser encontrados na literatura para definir eletrodos como sendo pertencentes a classe dos UMEs.

O simples fato de estabelecer limites de tamanho pode ser apenas uma atitude arbitrária [11], pois já é reconhecido que as características singulares deste eletrodos não dependem só de seu tamanho mas também da sua geometria de construção e da taxa do potencial aplicado [1, 6].

Métodos utilizados para caracterizar UMEs envolvem a aplicação de rampa triangular de potencial (voltametria cíclica) comparando os dados de correntes obtidos com modelos teóricos de corrente de difusão [4], a análise do comportamento da onda de corrente versus potencial em diversas situações [1], comparação dos resultados obtidos entre um UME e um eletrodo clássico [21, 22], entre outros. Wightman e Wipf sugerem um procedimento e reagentes para caracterizar se um dado eletrodo se comporta como um UME [4].

Como pode ser observado caracterizar um eletrodo como sendo pertencente a classe dos UME é uma tarefa mais complicada do que estabelecer uma nomenclatura apropriada, uma vez que parâmetros como tamanho, geometria e taxa do potencial aplicado em uma medida afetam esta decisão.

2.2-CARACTERÍSTICAS DOS ULTRAMICROELETRODOS

Além de suas pequenas dimensões que permitiram um significativo avanço em medidas voltamétricas *in vivo*, outras características como difusão radial, baixa queda ôhmica, pequena corrente capacitiva e aumento da densidade de corrente, proporcionaram a realização de medidas voltamétricas em determinadas situações as quais não eram acessíveis com o uso de eletrodos clássicos.

Atualmente são relatadas medidas voltamétricas em meio de alta resistência (solventes orgânicos de baixa constante dielétrica e em fase gasosa), medidas sem a presença de eletrólito suporte, aumento da resolução temporal (voltametria ultra-rápida), investigações de coeficiente de difusão e mecanismos de reações nos mais variados meios e medidas com alto grau de resolução espacial. Além disso, medidas envolvendo o estado estacionário se tornaram mais fácil de serem realizadas, uma vez que o processo de difusão é mais rapidamente estabelecido, evitando assim, problemas de convecção.

Concomitantemente a este desenvolvimento, foi também observado um grande avanço em estudos teóricos de mecanismos de difusão para as mais variadas formas geométricas de eletrodos os quais colaboraram decisivamente para o desenvolvimento desta área.

Algumas das principais características dos UMEs indicadas acima serão brevementes discutidas nas próximas seções com a finalidade de compreendê-las melhor e indicar como elas têm sido exploradas em estudos voltamétricos.

2.2.1-EXPLORANDO O TAMANHO

As pequenas dimensões físicas dos UMEs permitem realizar medidas eletroquímicas em pequenos volumes ou em pontos discretos com localização microscópica. Esta característica vem sendo explorada principalmente na determinação de neurotransmissores em cérebro de mamíferos [13, 16, 17].

Outras aplicações que podem ser destacadas envolvem a medida da heterogeneidade de concentrações químicas [23], mapeamento da camada de difusão para eletrodos voltamétricos de tamanhos convencionais [24], contribuição para uma melhor resolução em medidas cromatográficas com colunas capilares [25], facilidade na obtenção de dados no estado estacionário em curto intervalo de tempo [6] e medidas de análise por redissolução anódica em volumes muito pequenos, por exemplo 5 μL [26].

Estas características criam um novo domínio para ser explorado em medidas eletroquímicas e se constituíram na primeira vantagem observada para o uso dos UMEs. Tais aplicações não devem ser limitadas apenas a estes exemplos citados acima e são esperadas novas aplicações com base principalmente na diminuição do tamanho dos eletrodos e no avanço da tecnologia de sua fabricação.

2.2.2-DIFUSÃO EM ULTRAMICROELETRODOS

Quando diferentes regiões de potenciais químicos são criados em uma solução, as moléculas do soluto movem-se entre as duas regiões até que seja estabelecido novamente uma condição homogênea. Este processo temporário de transporte líquido de massa da região de alto potencial químico para a de baixo potencial químico é denominado de difusão. Este fluxo de massa pode ser estabelecido pelas diferenças de temperatura, de densidade ou de potencial [27].

Em métodos voltamétricos, a difusão é gerada pela aplicação de um de potencial apropriado sobre o eletrodo sendo este suficiente para iniciar uma reação de redução ou de oxidação de uma espécie presente na interface eletrodo-solução. Nesta interface, a reação eletroquímica causa a diminuição na concentração da espécie em estudo, gerando uma região onde a concentração da espécie em questão é diferente daquela presente na solução. Este fato faz surgir um fluxo líquido de massa entre a região de maior concentração para a de menor concentração. A região onde a variação da concentração em função da variação da distância é

diferente de zero ($\partial C/\partial x \neq 0$) exibe um gradiente de concentração [27]. Assim, em voltametria, o gradiente de concentração ocorre na região adjacente ao eletrodo na qual a composição química é alterada através de um processo de eletrólise [3]. Tratamento matemático para o comportamento do fluxo de massa é previsto nas leis de Fick [4, 27].

Quando o processo é governado exclusivamente por difusão, isto é, na ausência de fenômenos convectivos e de migração, a corrente obtida como resposta da reação de oxirredução ao nível do eletrodo é definida como sendo a corrente de difusão (i_d). Na prática, vários fatores, os quais muitas vezes são difíceis de serem controlados, afetam a medida exata da corrente de difusão.

Movimentos de migração da espécie eletroativa são mais fáceis de serem controlados e praticamente são eliminados com a adição, na solução em estudo, de uma espécie eletroativa inerte (eletrólito suporte). Porém mesmo realizando-se medidas em uma solução em repouso é comum o aparecimento de movimento convectivo, por exemplo, eletrodos clássicos em forma de disco, com diâmetro de 3 mm, necessitam de dois a três minutos para que medidas de corrente de difusão sejam obtidas [1]. Neste período de tempo, podem ocorrer o aparecimento de movimentos convectivos causados por pequenas vibrações ou por diferença de temperatura resultando em dados irreprodutíveis.

Quando UMEs são usados, o processo de difusão é rapidamente estabelecido a intervalos de tempo da ordem de milisegundos. Nestes intervalos curtos, não é possível ou mesmo provável, que ocorra o aparecimento de movimentos convectivos. A explicação para este fato está relacionada a camada de difusão e ao transporte de massa para o eletrodo. Para eletrodos convencionais a formação da camada de difusão é mais lenta e durante sua formação predomina a difusão planar e o efeito da difusão radial só é observada para longos períodos de tempo. Já para um UME, devido a sua pequena dimensão, a formação da camada de difusão é rápida e ambas, as difusões planar e radial, são estabelecidas em um menor intervalo de tempo, fazendo com que o transporte de massa para o eletrodo seja mais efetivo.

Bond e colaboradores [28] comprovaram experimentalmente este fato comparando a resposta para um eletrodo na forma de disco de raio de $12,5\ \mu\text{m}$ embutido em uma superfície isolante contra um eletrodo de disco de mesma dimensão sendo este rebaixado em relação a superfície do isolante, com altura do rebaixo de $100\ \mu\text{m}$ conforme mostrado na figura 2.1. O último eletrodo se comporta apresentando um plano limitado pelas paredes internas do isolante. Assim, os dados experimentais comprovam que o eletrodo de disco embutido aproxima mais rapidamente o estado estacionário do que o eletrodo rebaixado. Além disso a comparação das correntes obtidas para o estado estacionário revela um valor maior para o primeiro eletrodo confirmando a presença da difusão radial. A comparação dos dados experimentais com tratamento teórico mostra que o eletrodo rebaixado se aproxima de um comportamento planar o que não é observado para o eletrodo de disco embutido e nivelado à superfície do isolante.

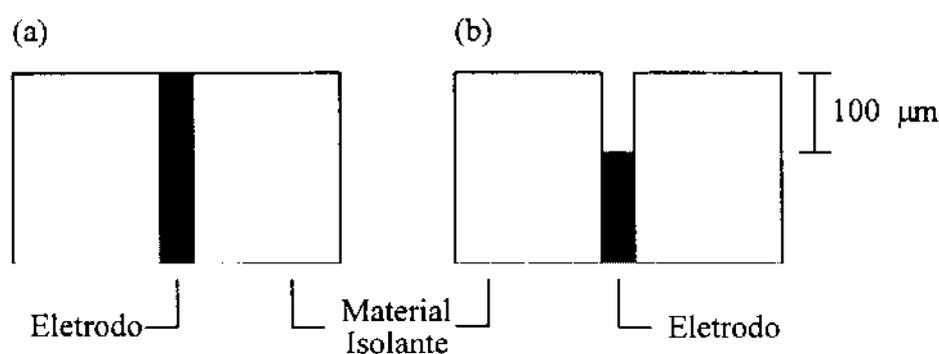


Figura 2.1- (a) UME na forma de disco embutidos e nivelado na superfície do material isolante (b) UME na forma de disco rebaixado em relação à superfície do material isolante.

Trabalhos experimentais e teóricos têm mostrado as vantagens de se usar UMEs para a obtenção de voltamogramas em estado estacionário e mostram também que a geometria deste eletrodos, e não somente seu tamanho, tem importância para que verdadeiros estados

estacionários sejam alcançados [4, 6, 29, 30]. Esta característica dos UMEs tem facilitado o estudo de mecanismos de reações e a obtenção de dados mais precisos para coeficientes de difusão [4].

Quando UMEs estão operando sob condições de estado estacionário, o fluxo de massa resultante da difusão é muito alto e efeitos convectivos são menos aparentes, favorecendo o seu uso como detectores em cromatografia líquida de alta eficiência e em análise em fluxo [4]. Desta forma uma melhor relação sinal/ruído é obtida para estes eletrodos quando comparados aos eletrodos clássicos devido ao fato daqueles serem menos sensíveis a flutuações causadas por pulsações da bomba de impulsão dos fluídos [4]. Outra aplicação de interesse, baseada neste mesmo fato, é a medida de oxigênio em sistema biológicos, onde movimentos convectivos podem aparecer [1].

2.2.3-DUPLA CAMADA ELÉTRICA E CORRENTE CAPACITIVA

A interface eletrodo-solução se comporta como um capacitor, quando um potencial é aplicado sobre o eletrodo, assumindo-se que nenhuma transferência de carga ocorre entre este e a solução. Desta forma, um acúmulo de carga na superfície do eletrodo resulta em um acúmulo de carga na solução imediatamente vizinha ao eletrodo, podendo ser formada por cátions, ânions ou moléculas do próprio solvente, dependendo do sinal do potencial aplicado. Esta região adjacente ao eletrodo é denominada de dupla camada elétrica e durante sua formação uma corrente capacitiva (i_c) flui pelo sistema.

Para tempos pequenos após a aplicação do potencial ou para baixas concentrações da espécie eletroativa, a corrente capacitiva pode exceder a corrente faradaica (i_f), tornando-se um importante interferente em medidas voltamétricas, ao ponto de ser responsável, em determinados casos, pela deterioração do limite de detecção.

Como a corrente capacitiva é proporcional a área do eletrodo, quando esta é diminuída, ocorre um aumento da relação corrente faradaica/corrente capacitiva (i_f/i_c). Este aumento

ocorre porque a corrente devido a formação da dupla camada elétrica diminui exponencialmente com o decréscimo da área do eletrodo enquanto que a corrente faradaica diminui linearmente em relação ao decréscimo da área [1, 2].

Assim, o uso de UMEs reduz a capacitância da dupla camada elétrica facilitando a mudança rápida do potencial do eletrodo, permitindo realizar medidas voltamétricas mais rápidas do que aquelas obtidas quando eletrodos clássicos são usados [31].

2.2.4-QUEDA ÔHMICA

Quando uma corrente é forçada a fluir por uma cela eletroquímica gera um potencial que se opõe ao potencial aplicado. Este potencial é o produto da corrente total que passa pela cela (i_t) versus a resistência da solução (R_s) e é conhecido como queda ôhmica. Então, o potencial real da cela é dado pela diferença entre o potencial do eletrodo de trabalho e o de referência menos o potencial devido ao produto $i_t R_s$.

Na prática, o efeito da queda ôhmica causa distorções nas curvas voltamétricas como achatamento nas ondas de corrente-voltagem e modificações no potencial de meia onda ou de pico [32].

Quando UMEs são usados em medidas voltamétricas, a corrente total da cela eletroquímica, soma da corrente faradaica e capacitiva, é muito menor do que aquela produzida por eletrodos de tamanhos convencionais. Este fato, de imediato, diminui os efeitos causados pela queda ôhmica e facilita medidas voltamétricas em meios de alta resistência.

Nos últimos anos, esta característica dos UMEs tem sido largamente explorada e um grande número de trabalhos têm sido publicados utilizando meios de alta resistência, denominados de meios exóticos [11]. Bond e colaboradores [33, 34] têm demonstrado que,

quando UMEs na forma de disco com 1 e 25 μm de raio são usados, a queda ôhmica é muito pequena mesmo se as medidas voltamétricas forem realizadas em solventes orgânicos sem a adição de eletrólito suporte. Em outro trabalho [35], os mesmos autores, realizam medidas de ferroccno em acetonitrila em temperatura muito baixa (abaixo do ponto eutético), com e sem a adição de eletrólito suporte, e também observaram uma pequena queda ôhmica para os mesmos eletrodos citados anteriormente. Outro exemplo, que pode ser citado, são as medidas voltamétricas de pulso diferencial realizadas em ólcos com o objetivo de desenvolver uma metodologia para a determinação de produtos de oxidação [36].

O uso destes pequenos eletrodos como detectores de cromatografia líquida de alta eficiência e em cromatografia gasosa [37] são exemplos práticos da possibilidade de se empregar estes eletrodos em meios de alta resistência. Além disso, particularmente para a cromatografia gasosa, o emprego de UMEs como detectores tem possibilitado um aumento significativo do limite de detecção para esta técnica.

Devido a baixa queda ôhmica observada para UMEs é possível a utilização de celas eletroquímicas baseadas em dois eletrodos, tornando desta forma, a instrumentação mais simples. Além disso, baseando-se neste fato, o tratamento teórico para o cálculo do valor da queda ôhmica é simplificado e muitos trabalhos têm mostrado que para voltametria em estado estacionário este valor é independente da geometria do UME utilizado [38, 39].

A combinação de uma pequena corrente capacitiva e uma baixa queda ôhmica têm proporcionado medidas voltamétricas ultra-rápidas de até 20 KV/s sem apresentar distorções significativas [40]. Acima de 500 KV/s, a queda ôhmica apresenta um valor considerável e sua causa é atribuída principalmente à corrente capacitiva. Porém, alguns trabalhos mostram que quando técnicas de deconvolução [32] são usadas, é possível realizar medidas com taxas de potencial que podem chegar a 1 MV/s. Estas técnicas ultra-rápidas têm sido empregadas principalmente em estudos cinéticos de reações de transferência de elétrons com excelentes resultados [41].

2.3-FORMAS DE CONSTRUÇÃO E GEOMETRIA DE ULTRAMICROELETRODOS

Os UMEs têm sido construídos com as mais variadas formas geométricas tais como discos, anéis, cilindros, bandas, esferas e semi-esferas como mostrado na figura 2.2. Os materiais empregados são dos mais variados tipos como fibra de carbono, carbono vítreo, fio e filmes de metais. Também são usados vários tipos de materiais isolantes como vidro, quartzo, mica, cerâmica e resina epóxi. As técnicas de fabricação são também muito diversificadas, podendo ser utilizadas técnicas simples como de embutir uma fibra ou um fio em um tubo de vidro, passando por tecnologias mais sofisticadas como microlitografia, "sputtering", "silk screening" [21] ou empregando microscopia de varredura de tunelamento [19].

Das geometrias citadas, discos, anéis e semi-esferas têm sido as mais utilizadas devido principalmente a sua facilidade de construção. Outro aspecto importante para estas geometrias está no fato de possuírem alta taxa de transferência de massa (difusão radial) facilitando a obtenção de dados no estado estacionário [6]. Uma geometria possui sempre vantagens e desvantagens sobre outra. Assim, semi-esferas, que são basicamente construídas pela deposição de mercúrio sobre um UME na forma de disco, possuem a maior taxa de transferência de massa [6, 30] porém o depósito pode apresentar defeitos e não cobrir totalmente o substrato, resultando em dados irreprodutíveis. Discos são mais fáceis de serem construídos, são mais robustos e sua superfície pode ser facilmente renovada por um simples polimento [4]. Porém, esta geometria apresenta um transporte de massa menos homogêneo na sua superfície [6, 8]. Quando comparados aos eletrodos de disco os eletrodos na forma de anel apresentam uma maior uniformidade no transporte de massa [6], são também robustos e sua superfície é de fácil tratamento. Porém, sua construção é mais difícil e apresentam um tamanho total muito maior do que as outras geometrias o que os torna menos úteis em medidas onde a resolução espacial é necessária [8].

Carbono, ouro e platina são os materiais mais utilizados na construção de UMEs. Além das vantagens já conhecidas que estes materiais apresentam em medidas voltamétricas, estes são encontrados no mercado na forma de fios com diâmetro variando de 0,5 a 50 μm

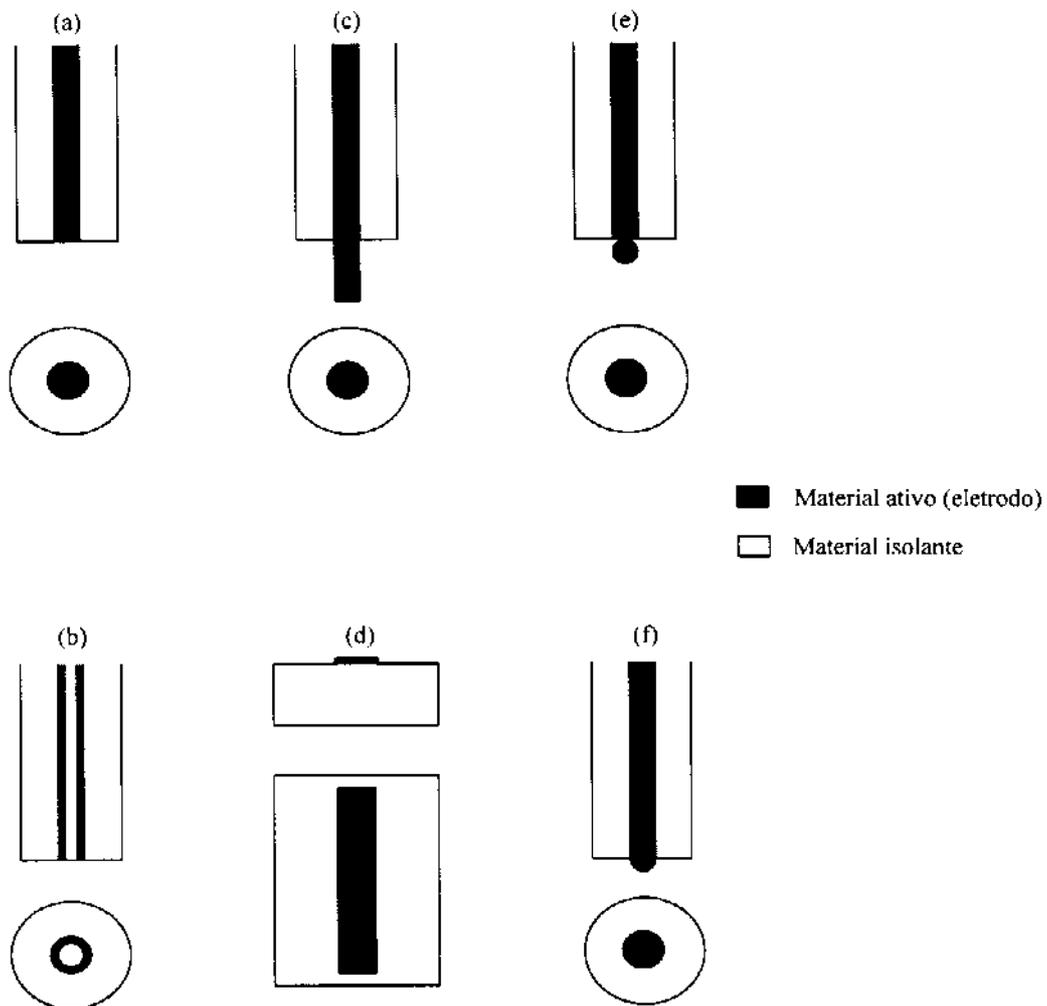


Figura 2.2 - Vista em corte (superior) e frontal (inferior) de diferentes formas geométricas de UMEs. (a) Disco. (b) Anel. (c) Cilindro. (d) Banda. (e) Esfera. (f) Semi-esfera.

O suporte tem, basicamente, a finalidade de criar uma isolação do material sensível e de fornecer uma rigidez mecânica ao eletrodo. Em geometrias como a de disco, semi-esferas e anéis, o suporte também afeta o modo de transporte de massa. As resinas epóxi, quando utilizadas como material isolante, atuam também como agentes adesivos para o material ativo do eletrodo. Uma das dificuldades em usar estes tipos de resinas encontra-se na possibilidade de formação de bolhas de ar durante a fabricação dos eletrodos, o que pode resultar, futuramente, em um aumento da área exposta do material ativo. Durante o tratamento do eletrodo, como por exemplo a etapa de polimento, estas bolhas podem causar uma modificação da área exposta do eletrodo e, desta forma, uma mudança na grandeza da corrente medida. Este problema é de difícil solução e muitas vezes resulta na inutilização do eletrodo [8].

2.4-ARRANJOS DE ULTRAMICROELETRODOS

Arranjo de ultramicroeletrodos é o nome dado para a configuração de vários UMEs em um único bloco. O número de UMEs em um arranjo pode variar desde algumas poucas unidades até algumas centenas de eletrodos. O desenvolvimento deste tipo de eletrodo foi motivado, principalmente, por observações feitas por pesquisadores que atuam na área de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica. Estes pesquisadores notaram um aumento na relação sinal/ruído nesta técnica quando eletrodos de grafite, de tamanhos convencionais, foram preparados pela mistura de partículas de grafite com agente aglutinante [42]. Na verdade este eletrodo pode ser visualizado como possuindo em sua superfície várias ilhas de material ativo e inativo nas quais, respectivamente, uma reação eletroquímica pode ocorrer ou onde isto não é permitido [43].

Estas observações foram confirmadas em um estudo onde vários eletrodos de grafite foram preparados com diferentes razões de partículas de grafite e agente aglutinante. Os resultados mostraram que a melhor relação sinal/ruído é obtida quando o eletrodo possui uma alta porcentagem do agente aglutinante, de tal maneira que a área efetiva do eletrodo é na

realidade menor que sua área geométrica [44]. Desta forma foi proposto que estas pequenas ilhas de grafite se comportam como múltiplos eletrodos de pequenas dimensões sendo menos sujeitos a flutuações da vazão dos fluidos.

Com base nestas observações Caudili e Wightman [42] desenvolveram um arranjo de UMEs composto de 100 eletrodos, sendo cada eletrodo constituído por uma fibra de carbono com raio de 5 μm . Este arranjo foi construído com o objetivo de avaliar seu desempenho como detector amperométrico em medidas de cromatografia líquida de alta eficiência e em análise em fluxo. Os dados foram comparados contra um eletrodo de carbono vítreo convencional e mostraram que para o arranjo não há dependência em relação ao fluxo ao contrário da observação feita para o eletrodo clássico. Assim uma melhor relação sinal/ruído é esperada quando arranjos de UMEs são usados como detectores amperométricos em regime de fluxo.

Outro fato que colaborou para o interesse do uso de UMEs é o aumento da corrente faradaica observado para estes eletrodos. Quando um único UME é usado, medidas de correntes abaixo de nanoampere são normalmente encontradas. Já com o uso de arranjos destes eletrodos a corrente é consideravelmente maior. Estudos têm mostrado que, sob condições bem definidas, a corrente faradaica total produzida por estes eletrodos é na verdade a soma das correntes de cada eletrodo que compõem o arranjo [45]. Desta forma, é possível utilizar este tipo de eletrodo em instrumentos comerciais sem qualquer modificação dos mesmos. Esta mesma situação é difícil de ser realizada com um único UME porque, na maioria dos casos, os instrumentos comerciais não são construídos para monitorar correntes na faixa observada para estes eletrodos.

Características como pequena corrente capacitiva, baixa queda ôhmica e facilidade de realizar medidas no estado estacionário são também observadas para os arranjos de UMEs, desta forma, estes arranjos permitem um aumento da corrente faradaica sem que ocorra a perda das principais características dos UMEs [46].

Arranjos de UMEs apresentam uma propriedade particular quando se analisa a camada de difusão de dois eletrodos vizinhos. Para tempos pequenos após a aplicação do potencial,

cada eletrodo se comporta independentemente um do outro, e prevalece o modelo de difusão linear. Para tempos intermediários a componente radial de difusão torna-se importante como aquela esperada para um único UME. Porém, para tempos longos é observado uma interação entre as camadas de difusão para os eletrodos vizinhos diminuindo assim a concentração da espécie eletroativa nas proximidades dos eletrodos [43]. Em outras palavras, para tempos tendendo a zero ($t \rightarrow 0$) a corrente segue o modelo planar somente para a superfície ativa do eletrodo, enquanto para tempos tendendo ao infinito ($t \rightarrow \infty$) a corrente segue este mesmo modelo porém agora para toda superfície geométrica do eletrodo (material ativo e inativo). Para tempos intermediários é observado o modelo de difusão esférica, sendo que a grandeza deste tempo é determinada pela distância entre dois eletrodos vizinhos [46]. Este fato, de extrema importância, deve ser levado em consideração no momento da construção do arranjo de eletrodos para que se possa tirar proveito de toda a sua potencialidade.

Arranjos de UMEs podem ser utilizados em duas formas distintas [47]. Na primeira todos os eletrodos são mantidos em um mesmo potencial durante a medida da corrente [48-50], enquanto na segunda, eletrodos individuais ou grupos de eletrodos são mantidos em diferentes potenciais durante uma medida [51-54]. Neste último tipo de emprego, um voltamograma completo pode ser obtido em intervalos pequenos de tempo em um procedimento que se assemelha a obtenção de um espectro de radiação eletromagnética monitorado com o uso de um arranjo de fotodiodos [54].

Outra forma de se empregar arranjos de eletrodos operando a diferentes potenciais faz uso dos chamados arranjos de UMEs intercalados [51]. Neste caso, dois grupos distintos de arranjos são montados em um único bloco de tal maneira que cada eletrodo pertencente a um grupo esteja posicionado alternadamente em relação aos eletrodos do outro grupo. Um grupo de eletrodos é mantido em um potencial capaz de gerar uma espécie eletroativa que inicialmente não estava presente no meio. Devido a proximidade dos eletrodos, a espécie gerada pode difundir para os eletrodos do segundo grupo onde, são então, detectadas. Arranjos intercalados

têm sido mais utilizados como detectores em análise em fluxo e em cromatografia líquida de alta eficiência melhorando a sensibilidade e seletividade das medidas [53].

2.4.1-FORMAS DE CONSTRUÇÃO DE ARRANJOS DE UMEs

Assim como para UMEs, arranjos de UMEs são construídos nas mais variadas formas geométricas, como mostrado na figura 2.3, com diversos tipos de materiais ativos e inativos. No caso de arranjos de UMEs observa-se que geometria na forma de banda é a mais usual devido a facilidade de sua construção [21].

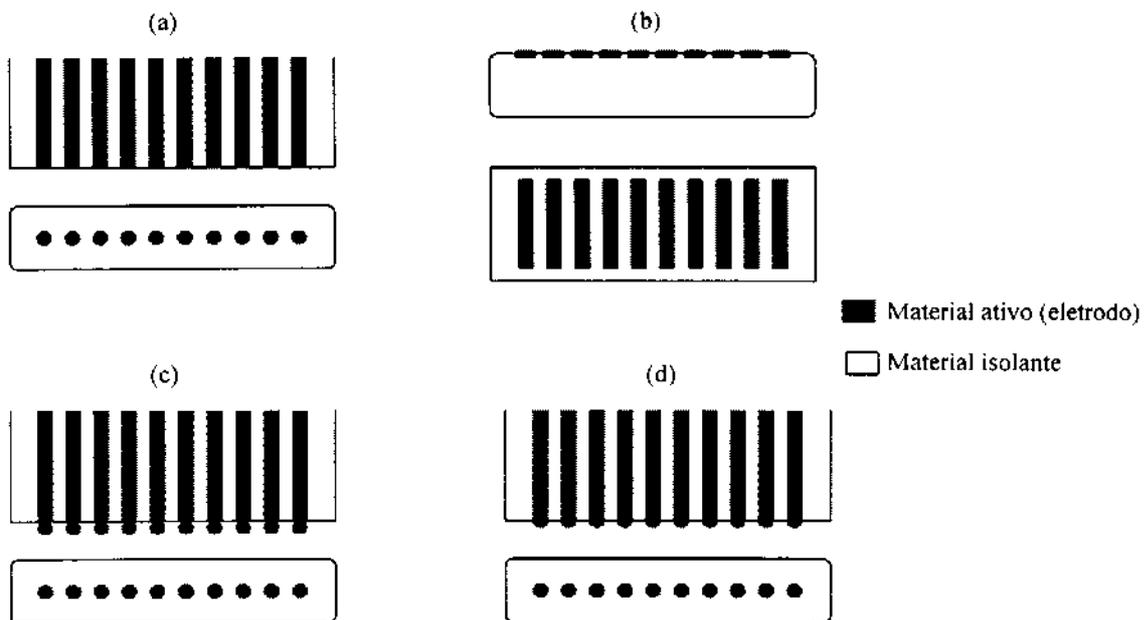


Figura 2.3 - Vista em corte e frontal de alguns arranjos lineares de UMEs com diferentes geometrias. (a) Arranjo de UMEs na forma de disco. (b) Arranjo de UMEs na forma de banda. (c) Arranjo de UMEs na forma de esfera. (d) Arranjo de UMEs na forma de semi-esfera.

Uma característica particular na construção dos UMEs que deve ser ressaltada é a forma como estão dispostos os eletrodos no arranjo. Disposições lineares [53], quadradas [46], retangulares [42], hexagonais [43], circulares [55] e aleatórias [56], como mostrado na figura 2.4, têm sido propostas e avaliadas. Destas, as que têm sido mais utilizadas são as disposições lineares e aleatórias sendo que estas últimas são caracterizadas principalmente pelos eletrodos construídos a partir de partículas de grafite aglutinadas [56-58]. Estes tipos de eletrodo são fáceis de serem construídos mas apresentam a desvantagem de formarem um arranjo cujos eletrodos não podem operar em diferentes potenciais. Desta forma, grande atenção têm sido dada a disposição linear, que, além da vantagem de se poder operar os eletrodos a diferentes potenciais, são de fácil construção e o seu tamanho total é pequeno quando comparado às demais disposições [21]. Muitos estudos práticos e teóricos têm sido realizados para otimizar a construção de arranjos de UMEs na forma de bandas e com disposição linear, mostrando que não é só o seu formato geométrico e sua disposição que são importantes, mas também a razão entre a área ativa em relação da área inativa [47, 52, 59, 60]. Estes estudos têm colaborado para a construção de arranjos de eletrodos com elevada relação sinal/ruído para serem empregados, principalmente, como detectores amperométricos em análise em fluxo e em cromatografia líquida de alta eficiência resultando no aumento do limite de detecção destas técnicas.

2.5-LIMITAÇÕES E DESVANTAGENS

Assim como para outros tipos de detectores (fotoelétricos, eletroquímicos, térmicos e radioquímicos), os UMEs possuem suas limitações e desvantagens.

O seu pequeno tamanho é, naturalmente, uma das primeiras dificuldades encontradas para sua construção. Trabalhar com materiais na escala de micrometros envolve manipulações cuidadosas, destreza e muita paciência. Além disso, sua construção necessita de ferramentas

especiais e instrumentos apropriados os quais nem sempre são encontrados em laboratórios de eletroquímica ou eletroanalítica.

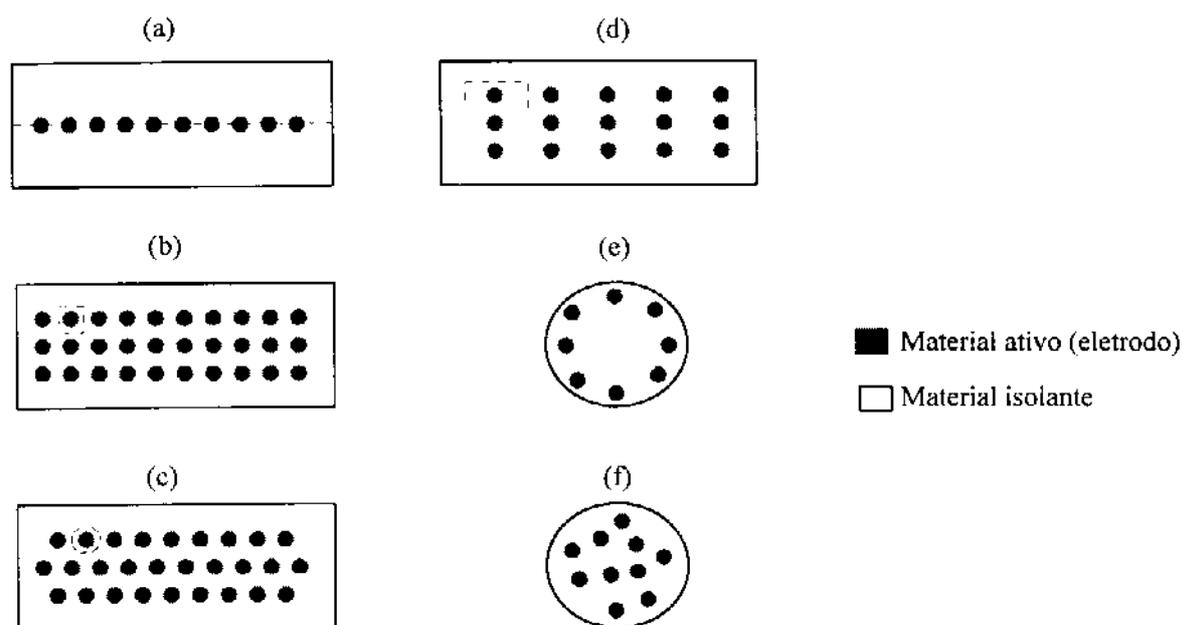


Figura 2.4 - Vista frontal de algumas formas de disposição de arranjos de UMEs. (a) linear. (b) Quadrada. (c) Hexagonal. (d) Retangular. (e) Circular. (f) Aleatória

A construção de um único eletrodo ou de arranjos muitas vezes pode levar mais de um dia e defeitos de fabricação, tais como pequenas bolhas de ar e formação de canais que possam permitir a penetração da solução entre o material isolante e o material ativo, podem vir a inutilizar o eletrodo. A formação imperfeita de filmes, como por exemplo os de mercúrio, é, muitas vezes, de difícil percepção [8].

Devido a sua pequena área superficial, impurezas no material utilizado para a construção de UME, as quais muitas vezes não são críticas para eletrodos de tamanhos

convencionais, tornam-se neste caso importantes e podem ser a causa de sinais irreprodutíveis [8]. Polimentos mal feitos podem também alterar o sinal uma vez que pequenas ranhuras podem modificar substancialmente a área destes eletrodos. Polimentos cuidadosos com materiais abrasivos de várias granulometrias são necessários para assegurar uma boa superfície do eletrodo o que pode demandar muito tempo.

Um problema que tem sido verificado particularmente para eletrodos de dimensões nanométricas está na violação da regra da eletroneutralidade. Devido ao seu pequeno tamanho a camada de difusão do eletrodo possui uma dimensão comparável a dupla camada elétrica e assim o modelo de difusão clássico da eletroneutralidade e transporte de massa difusional não é apropriado [20]. Além disso, simulações têm mostrado que o movimento aleatório das moléculas na camada de difusão pode ser também uma fonte de ruído para estes pequenos eletrodos [8].

A pequena grandeza da corrente faradaica gerada pelos UMEs torna muitas vezes inapropriado o uso de potenciostatos comerciais e devido a este fato, sob o ponto de vista analítico, os limites de detecção são inferiores àqueles obtidos com eletrodos clássicos [1, 8]. Desta forma, muitas vezes se torna necessário modificar os potenciostatos ou até mesmo construir instrumentos específicos para trabalhar com UMEs.

Ainda com respeito a instrumentação, amplificadores operacionais utilizados como conversores corrente voltagem devem ser de boa qualidade e capazes de medir correntes na faixa de nanoampères ou menor, com baixo nível de ruído. Uma boa blindagem dos cabos dos eletrodos e gaiola de Faraday são indispensáveis na obtenção de sinais livres de interferência do ambiente de trabalho [4].

2.6-ELETRODOS DE FILME DE MERCÚRIO

Eletrodos de filme de mercúrio (MFE) são preparados a partir do depósito de mercúrio metálico sobre um substrato com propriedades elétricas condutoras. O filme é normalmente

preparado através da redução eletroquímica de íons Hg^{+2} em solução ácida. O substrato promove uma estabilidade física do filme líquido, sendo que os materiais mais usados são ouro, platina, prata, carbono e carbono vítreo [27].

Os MFEs foram basicamente desenvolvidos para serem utilizados em análises por redissolução anódica (ASV) principalmente porque apresentam melhor sensibilidade e resolução do que o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE) [61-62]. A explicação deste fato, é atribuída a maior relação área/volume que estes eletrodos apresentam quando comparado ao HMDE. Desta forma a concentração de um metal reduzida no filme de mercúrio é maior do que na gota de mercúrio e além disso, devido ao seu menor volume, a difusão do metal para dentro do mercúrio líquido também é menor proporcionando determinações com maior sensibilidade e resolução [27].

O campo de aplicação dos MFE não se restringe apenas a ASV, atualmente é comum o seu emprego dentro das mais variadas técnicas voltamétricas, em espectroeletroquímica, e como detectores em análise em fluxo e em cromatografia líquida de alta eficiência [61, 63, 64]. Neste último caso pode ser destacado duas vantagens, a sua facilidade de implementação e a possibilidade de construção de celas de fluxo com volumes extremamente pequenos [63].

Eletrodos preparados a partir de mercúrio metálico puro são muito usados por apresentarem um elevado sobrepotencial à evolução de hidrogênio, resultando em uma larga faixa de aplicação a potenciais negativos. Um eletrodo ideal de MFE deveria ser capaz de empregar a mesma faixa de potencial observada para o eletrodo construído a partir de mercúrio metálico puro. Entretanto, quando substratos metálicos são usados, pode ocorrer a sua dissolução no filme de mercúrio formando uma amalgama que com o passar do tempo difunde até a superfície do filme causando a diminuição do sobrepotencial para o hidrogênio [27]. Além disso esta contaminação do filme de mercúrio pelo substrato pode provocar a formação de compostos intermetálicos. Isto pode causar sérios problemas de reprodutibilidade em ASV pois impede que todo metal reduzido no eletrodo seja recuperado na etapa de redissolução [63].

Para evitar estes problemas é comum o uso de substratos a base de carbono, os quais não se dissolvem no mercúrio metálico e portanto não contaminam o filme. Por outro lado, o filme de mercúrio sobre carbono é mecanicamente instável e portanto de baixa durabilidade. Filmes sobre platina e prata são mais estáveis, porém o primeiro forma filme não homogêneo causando um menor sobrepotencial para o hidrogênio e o segundo pode formar alguns compostos com metais introduzidos no filme [30, 61]. Filmes de mercúrios formados sobre ouro são bem estáveis e uniformes, porém apresentam um baixo sobrepotencial para o hidrogênio [67]. Na realidade não é ainda conhecido um substrato ideal para a produção de MFE, esforços têm sido feitos neste sentido e diversos substratos têm sido pesquisados [61-69].

Os UMEs com filmes de mercúrio têm sido produzidos para gerar eletrodos na forma de semi-esferas, esferas [30] e também para utilizar as principais vantagens associadas aos eletrodos voltamétricos de mercúrio [3]. Basicamente, os substratos usados são fibras de carbono, ou fios de ouro, platina, ou irídio [4, 69]. Estes eletrodos têm sido utilizados em estudos do comportamento da difusão em UMEs [4, 30], aplicação em técnicas voltamétricas ultra-rápidas [40] e na determinação de metais por ASV em volumes discretos [26, 69] e por análise em fluxo [68].

2.6.1-ELETRODOS DE FILME DE MERCÚRIO COM SUBSTRATO DE COBRE

Estudos têm mostrado que cobre pode ser usado como substrato para MFE. Quando comparado a eletrodos preparados com substratos de ouro, platina, prata e níquel, o de cobre apresenta um maior sobrepotencial para o hidrogênio em relação aos três primeiros sendo apenas menor em 20 mV em relação ao níquel. Além disso o filme preparado sobre cobre apresenta uma melhor estabilidade mecânica que em carbono vítreo, sendo comparável a platina e prata e perdendo em estabilidade para ouro e níquel [67].

A preparação de eletrodo de filme de mercúrio em base de cobre (CBMFE) envolve inicialmente o tratamento do substrato de cobre através do desgaste mecânico feito com materiais abrasivos até a obtenção de uma superfície regular. Posteriormente o cobre é devidamente lavado com água e solução de ácido fosfórico. Após esta etapa, o filme de mercúrio é preparado por eletrodeposição ou formação espontânea mergulhando o substrato em uma solução ácida contendo íons Hg^{+2} . Uma espessura do filme de $1,0 \mu\text{m}$ é obtida quando o processo de eletrodeposição é mantido por 3 min. Já quando o filme é produzido espontaneamente uma espessura de $0,1$ a $1,5 \mu\text{m}$ é obtida para intervalos de tempo de 1 e 10 min, respectivamente [61].

Estudos envolvendo medidas de ASV utilizando CBMFE mostram que chumbo e tálio não formam compostos intermetálicos com o cobre proveniente do substrato. Índio e cádmio são levemente afetados por estes eletrodos por interagirem com o substrato sólido, porém quando a espessura do filme é igual ou superior a $1,5 \mu\text{m}$ este efeito não é observado. Por último, zinco forma compostos intermetálicos com cobre e ao menos que as concentrações dos dois metais no filme de mercúrio possa ser controlada deve-se evitar a determinação deste metal com CBMFE [61].

Aplicações com uso de CBMFE envolvem a determinação amperométrica [63] e de pulso diferencial [64] de íons metálicos através de técnicas de análise em fluxo.

2.7 CONSTRUÇÃO DE ARRANJOS DE UMEs COM FILME DE MERCÚRIO UTILIZANDO COBRE METÁLICO COMO SUBSTRATO

Baseado na discussão acima observa-se que é possível construir UMEs com filmes de mercúrio utilizando-se substrato de cobre. De imediato, vantagens como alto sobrepotencial para o hidrogênio, estabilidade do filme e durabilidade do eletrodo, que são características desejáveis em eletrodos voltamétricos, podem ser encontrados com o uso de CBMFE. Além disso o custo do material é bem menor quando comparado ao demais substratos normalmente

empregados. A principal desvantagem destes eletrodos é a contaminação do filme pelo substrato que pode levar a formação de compostos intermetálicos com alguns elementos. Por outro lado, íons chumbo e cádmio, que são metais largamente empregados em estudos voltamétricos envolvendo eletrodos a base de mercúrio metálico, não são afetados por este tipo de substrato.

Dois arranjos de UMEs de filme de mercúrio em base de cobre (CBMFE-UME) foram construídos. Em ambos os casos, cada UME possui o formato de disco embutido em um material isolante sobre o qual é então depositado o filme de mercúrio.

O fio de cobre usado possui diâmetro aproximado de 55 μm e foi obtido a partir de um cabo comercial constituído de 7 fios de cobre com revestimento (isolação elétrica) de polietileno. Uma resina de poliéster foi utilizada como suporte provendo rigidez mecânica aos eletrodos e isolação elétrica.

O primeiro arranjo foi construído com 31 UMEs dispostos em forma circular, sendo que cada eletrodo pode ser monitorado independentemente. Já o segundo arranjo possui 217 UMEs disposto de forma aproximadamente retangular. Neste caso, os 217 eletrodos formam 31 grupos independentes, cada um composto por 7 eletrodos sendo que estes últimos operam no mesmo potencial aplicado.

O diâmetro do substrato de 55 μm foi utilizado pois foi o menor fio de cobre encontrado comercialmente. Na realidade, fios com diâmetros menores foram encontrados, porém estes apresentavam um revestimento (verniz) cobrindo toda sua extensão. Tratamentos químicos com ácidos, bases e solventes orgânicos não foram capazes de remover seu revestimento, sendo que a única forma encontrada para a sua remoção foi através de desgaste mecânico. Isto porém, poderia acarretar em mudança no diâmetro do fio e, conseqüentemente, nas áreas dos eletrodos. A construção dos eletrodos com este material, poderia causar futuras interferências do revestimento nas medidas e, além disso, sua dissolução poderia permitir a formação de canais por onde a solução em estudo poderia penetrar. Desta forma optou-se pelo

primeiro fio de cobre mesmo este possuindo um diâmetro maior do que os demais encontrados.

Na construção do arranjo de forma circular um tubo de polietileno com 2,0 cm de diâmetro e 8,0 cm de altura foi utilizado como molde, mostrado na figura 2.5. Na base deste tubo foram feitos 31 orifícios com ajuda de uma agulha no sentido radial de forma a fazer um círculo com 1,5 cm de diâmetro. Um único fio de cobre proveniente de diferentes pedaços do cabo comercial foi então introduzido neste orifício, de tal forma a manter pelos menos 1,0 cm do fio de cobre sem a isolação de polietileno. Após a passagem dos 31 fios em cada orifício, eles foram colados na base do tubo de polietileno com adesivo, a base de resina epóxi, para evitar o vazamento da resina de poliéster. Após a secagem do adesivo, cada cabo foi cuidadosamente esticado.

A resina foi lentamente adicionada dentro do molde para evitar a formação de bolhas de ar. A resina polimeriza em um período de 10 a 12 horas possuindo rigidez e transparência semelhantes a aquelas observadas para placas de acrílico. Finalmente o molde é cortado e cuidadosamente removido.

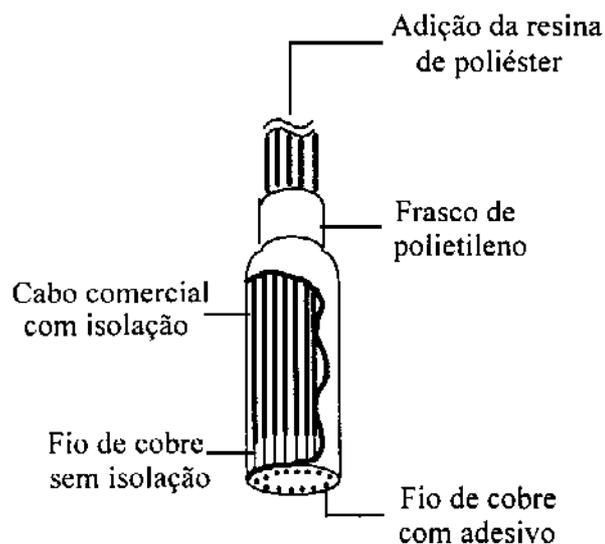


Figura 2.5- Desenho mostrando a construção do arranjo de CBMFE-UME com disposição circular.

Para a construção do segundo arranjo de CBMFE-UME foram inicialmente utilizados dois pedaços de tela de "silk-screening" de polietileno com dimensões de 3,5 cm de comprimento e 1,3 cm de largura. Estes dois pedaços de tela com, "mesh" 200, foram montados paralelamente a uma distância de 2,0 cm conforme mostrado na figura 2.6. Os 7 fios pertencentes ao cabo comercial foram então passados com ajuda de uma pinça através das duas telas em orifícios vizinhos. Posteriormente eles foram cuidadosamente esticados e então colados com adesivo, a base de resina epóxi, na tela inferior e superior.

Este procedimento foi repetido para os 31 conjuntos e a seguir esta montagem foi colocada em um molde previamente construído, dentro do qual, foi adicionada a resina de poliéster lentamente. Assim, como no caso anterior, após um período de 10 a 12 horas o molde foi removido.

Em ambas as construções de cada arranjo descritas anteriormente, o cabo de cobre proveniente de cada eletrodo possui uma extensão de 1 m e, desta forma, serviram também como condutores de sinal até o instrumento de medida, evitando assim a necessidade de conexões intermediárias.

Um conector tipo "D" (Alphicon) de 36 pinos foi usado como terminal de ligação ao instrumento e para evitar a interferência de sinais do ambiente de trabalho, os 31 cabos dos eletrodos foram blindados com auxílio de uma malha de cobre a qual foi posteriormente aterrada ao equipamento.

Os arranjos de eletrodos foram então cortados de forma a expor somente a seção transversal do fio de cobre. No caso do segundo arranjo o corte também removeu a tela de "silk-screening" inferior.

Posteriormente os arranjos foram submetidos ao desgaste mecânico com diversas lixas, de diferentes granulometrias, até que sua superfície apresentasse uma boa regularidade. A partir deste ponto, os eletrodos foram polidos em uma politriz especialmente construída para esta finalidade com diversos materiais abrasivos. Na primeira etapa do polimento foi utilizado um produto comercial (Kaol) tendo como agente abrasivo a dolomita, depois disso foram

empregadas duas aluminas (Arotec) com granulometrias de 1,0 e 0,3 μm próprias para trabalhos metalográficos.

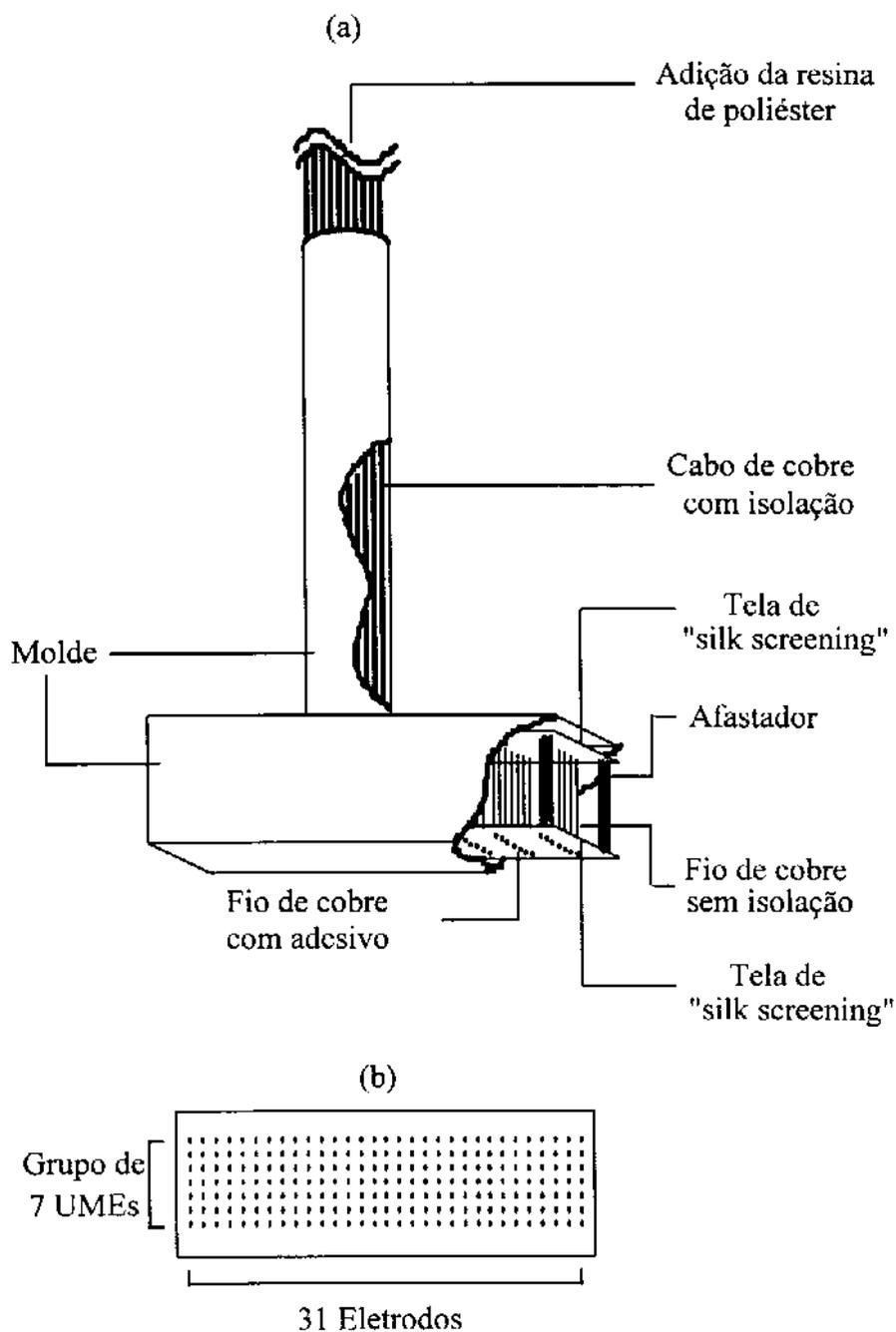


Figura 2.6- Desenho mostrando a construção do arranjo de CBMFE-UME com disposição aproximadamente quadrada. (a) Vista lateral. (b) Vista frontal

Quando todos os eletrodos de cobre, observados através de uma lupa (Carl Zeiss) com aumento máximo de 100 vezes, não apresentassem mais ranhuras em sua superfície o arranjo foi lavado diversas vezes com água corrente e posteriormente com água deionizada. A seguir ele foi mergulhado em uma solução a 60% de H_3PO_4 por 1 min. Passado este período de tempo os eletrodos foram novamente lavados com água deionizada e mergulhados em uma solução contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de Hg^{2+} por 10 min para a formação espontânea do filme de mercúrio.

Quando os eletrodos não estavam sendo usados foram estocados em uma solução $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 previamente purgada com nitrogênio para eliminar o oxigênio dissolvido.

3

CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA MULTIELETRODO PARA ANÁLISES VOLTAMÉTRICAS

Técnicas analíticas instrumentais são convenientemente discutidas em termos da resposta obtida após aplicação de um sinal de excitação. Em métodos voltamétricos a corrente gerada em uma cela voltamétrica, resultado de uma reação de oxi-redução que ocorre ao nível do eletrodo, é a resposta do sistema. Esta corrente é verificada após a apresentação de um sinal de estímulo, que neste caso, é caracterizado por um potencial elétrico aplicado ao eletrodo. Estes sinais de excitação e de resposta em métodos voltamétricos têm uma correspondência muito próxima com as leis da eletricidade e é comum fazer representação de celas voltamétricas em termos de circuitos elétricos. Estas representações ajudam compreender melhor os fenômenos e a instrumentação ligados a este tipo de medida.

3.1 - CELAS VOLTAMÉTRICAS

Uma cela voltamétrica (EQ) composta de um eletrodo de trabalho (WE) e um contra-eletrodo (CE), pode ser representada pela combinação de resistores e capacitores como é indicado na figura 3.1. Neste esquema os capacitores representam a dupla camada elétrica formada na interface eletrodo-solução para o contra-eletrodo (C_{CE}) e eletrodo de trabalho (C_{WE}), respectivamente, e o resistor (R_s) representa a resistência da solução. O potencial aplicado (E_a) e a corrente total (i_t) são ambos medidos entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

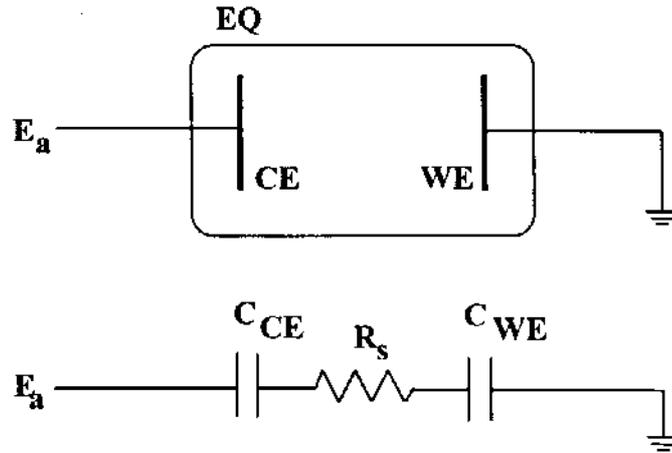


Figura 3.1 - Representação elétrica de uma cela voltamétrica. E_a , potencial aplicado. EQ, cela eletroquímica. CE, contra-eletródo. WE, eletródo de trabalho. C_{CE} , C_{WE} , capacitores que representam a dupla camada elétrica formada na interface da solução com o contra-eletródo e o eletródo de trabalho, respectivamente. R_s , resistor que representa a resistência da solução.

Quando um potencial é aplicado na cela, mesmo na ausência de uma espécie eletroativa, uma corrente flui pelo sistema durante a formação da dupla camada elétrica. Esta corrente denominada de corrente capacitiva (i_c) é máxima no momento da aplicação do potencial e decai exponencialmente com o tempo. Considerando agora que uma espécie eletroativa esteja presente e o potencial aplicado seja suficiente para permitir uma reação de oxidação-redução, outro tipo de corrente, denominada de corrente faradaica (i_f), pode fluir pela cela. Diferente da i_c que decai exponencialmente com o tempo, o decaimento desta corrente é proporcional a $t^{-1/2}$ sob condições de difusão linear [4].

Então, dependendo do momento em que é feita a medida da corrente gerada na cela, esta pode representar a soma das correntes capacitiva e faradaica [4]. Como o interesse de análises voltamétricas está somente nas medidas de i_f , tais medidas são feitas após um tempo da aplicação do potencial para garantir a maior relação i_f/i_c . Este tempo de espera depende do produto da capacitância total da cela (C_{CE} mais C_{WE}) versus a resistência da solução ($R_s C_T$),

denominado constante de tempo da cela, e é semelhante ao tempo para carregar um circuito elétrico que apresenta um capacitor em série com um resistor. Assim a corrente capacitiva pode ser dada por:

$$i_c = E_a/R_s \exp(-t/R_s C_t) \quad (3.1)$$

Esta equação mostra que a taxa de decaimento da corrente capacitiva, e portanto a constante de tempo da cela, depende da resistência da solução (R_s) e da capacitância da cela (C_t).

Considerando que em métodos voltamétricos apenas o eletrodo de trabalho é polarizado, o contra-eletrodo deve ter uma área suficientemente grande para que o potencial aplicado produza uma baixa densidade de carga sobre ele. Desta forma, a área do contra-eletrodo é muito maior do que do eletrodo de trabalho, e assim $C_{CE} \gg C_{WE}$. Como os capacitores estão em série, a capacitância total da cela C_t é dada por:

$$1/C_t = 1/C_{CE} + 1/C_{WE} \quad (3.2)$$

assim,

$$C_t \cong C_{WE} \quad (3.3)$$

ou seja, a capacitância total da cela depende somente da capacitância da dupla camada elétrica formada na interface da solução e o eletrodo de trabalho [32]. Então a equação 3.1 pode ser reescrita como:

$$i_c = E_a/R_s \exp(-t/R_s C_{WE}) \quad (3.4)$$

Isto mostra também que a constante de tempo da cela depende só do produto $R_s C_{WE}$, e que pode-se diminuir o valor i_c da cela apenas controlando a área do eletrodo de trabalho. Este fato, tem sido largamente explorado com o uso de UMEs, o que tem diminuído consideravelmente a constante de tempo da cela voltamétrica permitindo, desta forma, o desenvolvimento de técnicas ultra-rápidas para as medidas de corrente [31, 40, 41].

Quando não há passagem de corrente em uma cela eletroquímica, a diferença de potencial aplicado é dividida entre as interfaces dos eletrodos e a solução imediatamente próxima a eles, e nenhuma diferença de potencial é estabelecida na solução. Porém, com a passagem de uma corrente, ocorre o aparecimento de um potencial que se opõe ao potencial aplicado denominado de queda ôhmica, o qual é determinado pelo produto $i_t R_s$ [27]. O diagrama de potencial indicado na figura 3.2 mostra como se comporta o potencial de uma cela sem a passagem de corrente (a) e com a passagem de uma corrente (b).

A figura 3.2(a) mostra que, quando não há passagem de corrente, o potencial aplicado é dividido entre a superfície dos eletrodos e a solução imediatamente adjacente a eles (a divisão não precisa ser necessariamente equivalente como mostrado na figura).

Se, agora, uma pequena corrente flui pela cela e a resistência da solução for baixa, a queda ôhmica será desprezível e, assim, o valor do potencial na interface do eletrodo de trabalho-solução (ϕ_{WE}) será igual a aquele encontrado para a situação onde não há passagem de corrente na cela. Porém, se o valor da corrente for alta e a resistência da solução for grande, o potencial devido ao produto $i_t R_s$ pode causar uma mudança no valor de ϕ_{WE} como indicado pela linha mais fina da figura 3.2(b). Para que seu valor seja restabelecido é necessário aumentar o valor do potencial aplicado de uma quantidade igual a $i_t R_s$.

A queda ôhmica é uma das principais causas de distorções observadas nas curvas voltamétricas e seu efeito tem limitado o uso desta técnica em meios de alta resistência ou quando uma corrente muito grande passa pela cela.

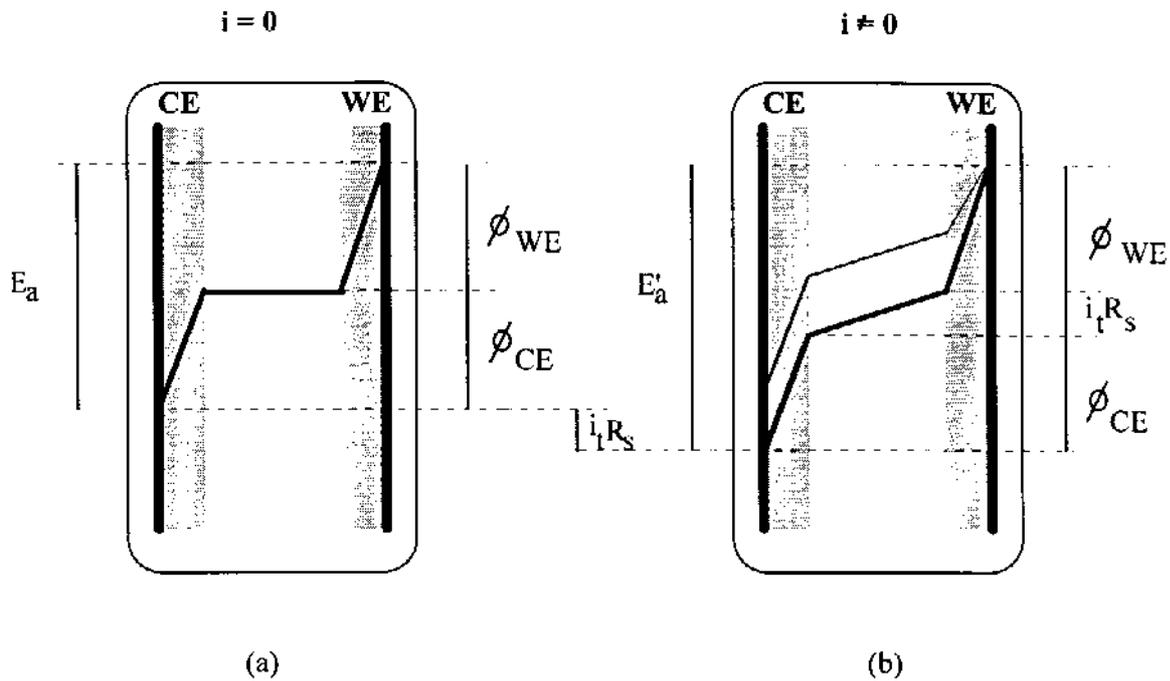


Figura 3.2 - Diagrama de potencial para uma cela eletroquímica. (a) Sem a passagem de corrente. (b) Com passagem de corrente. E_a potencial aplicado, E'_a potencial aplicado mais a queda ôhmica ($i_t R_s$). ϕ_{CE} e ϕ_{WE} potencial na interface eletrodo-solução do contra eletrodo e eletrodo de trabalho, respectivamente.

Para diminuir o seus efeitos, um modelo de cela empregando três eletrodos tem sido utilizado. Neste caso a dupla função do contra eletrodo, exercida na cela anterior, de completar o circuito para que a corrente possa fluir pelo sistema e garantir um potencial constante, é substituído por dois eletrodos, auxiliar (AE) e referência (RE), que assumem a primeira e a segunda função do contra eletrodo, respectivamente [27]. A representação elétrica de uma cela de três eletrodos é mostrado na figura 3.3.

No modelo de três eletrodos, a maior parte da resistência da solução é compensada e portanto o valor da queda ôhmica é menor do que aquela presente em cela de dois eletrodos.

No entanto existe ainda uma parte da resistência da solução não compensada (R_u), determinada pela distância entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, e neste caso, a queda ôhmica é dada por $i_t R_u$. O valor de R_u e, conseqüentemente, o valor da queda ôhmica, pode ser diminuído mantendo-se o eletrodo de referência o mais próximo possível do eletrodo de trabalho [32].

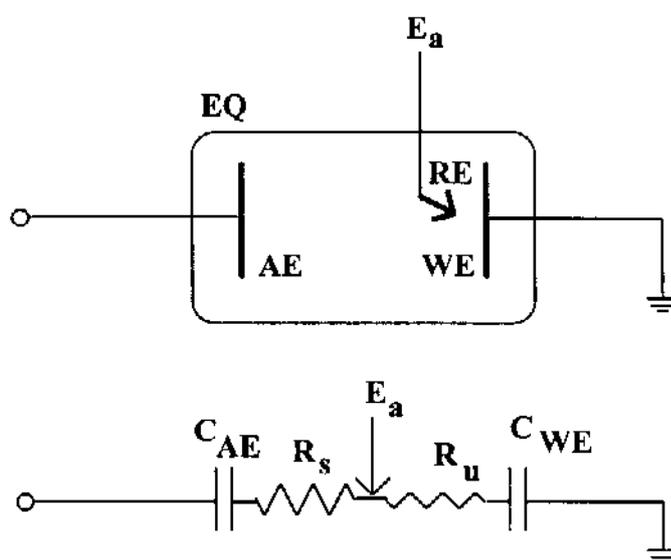


Figura 3.3 - Representação eletrônica de uma célula voltamétrica de três eletrodos. RE eletrodo de referência. AE, eletrodo auxiliar. R_u , resistência não compensada. Os demais itens têm o mesmo significado da figura 3.1.

Celas de três eletrodos são portanto mais adequadas quando a resistência da solução ou a corrente da ccla são muito elevadas. Além disso, este tipo de ccla permite um controle automático do potencial da ccla através de uma etapa de realimentação que normalmente é

encontrada nos instrumentos que operam com três eletrodos que, neste caso, recebem o nome de potenciostato [27].

Como discutido, a queda ôhmica é um fator importante em métodos voltamétricos e seu valor, determinado pelo produto de $i_t R_s$, pode ser controlado tanto pela grandeza da corrente que passa pela cela como pela grandeza da resistência da solução. É comum diminuir a resistência da solução pela adição de um sal inerte, chamado de eletrólito suporte, o qual não deve apresentar qualquer reação com o eletrodo de trabalho na faixa do potencial escolhido. O eletrólito suporte tem a função de transportar carga através da solução e normalmente sua concentração é mantida pelos menos 50 vezes maior que a concentração da espécie eletroativa. Quando solventes orgânicos são usados, principalmente aqueles que apresentam baixa constante dielétrica, torna-se muitas vezes difícil se encontrar um eletrólito suporte apropriado. Quando isto é possível seu uso é limitado pela sua baixa solubilidade no solvente escolhido [33].

Outra forma de controlar a grandeza da queda ôhmica é manter a corrente total da cela a um nível suficientemente baixo. Lembrando que a corrente total (i_t) que flui na cela é a soma da corrente capacitiva (i_c) e faradaica (i_f) é possível então, diminuir a corrente total da cela reduzindo o tamanho do eletrodo de trabalho, uma vez que tanto i_c como i_f dependem da área deste eletrodo [4].

Com o advento dos UMEs, a corrente gerada na cela se tornou consideravelmente menor que aquela observada para eletrodos clássicos, este fato tem diminuído significativamente o valor da queda ôhmica [2] possibilitando seu uso em soluções que apresentam alta resistência ou mesmo sem a presença de eletrólito suporte [33].

Sob o ponto de vista da instrumentação, os UMEs trouxeram a possibilidade de utilizar novamente celas de dois eletrodos, o que simplifica a construção de instrumentos e celas eletroquímicas e evita problemas de ruídos da parte eletrônica como aqueles observados em sistemas de três eletrodos [36, 37].

Fitch e Evans [70] avaliaram o uso de celas de dois e três eletrodos para medidas voltamétricas com o uso de um UMEs de platina com diâmetro nominal de 10 μm . Neste estudo foram realizadas medidas de voltametria cíclica para 9,10-antraquinona a uma concentração de 3,4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ em dimetilformamida contendo 0,6 $\text{moles}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de tetratilamônio como eletrólito suporte. Várias taxas de varredura de potencial, na faixa de 0,1 a 8000 V/s, foram aplicadas em seus estudos. Os autores observaram que os dados de corrente são idênticos para os dois tipos de cela usados, e o acompanhamento do potencial tanto para o eletrodo de referência (sistema de três eletrodos), como para o contra-eletrodo (sistema de dois eletrodos) não mostram qualquer desvio em relação ao potencial aplicado para estes eletrodos durante as medidas.

Quando os dados de corrente, para o modelo de cela de dois eletrodos, foram comparados com simulação digital, a média dos desvios de corrente foram melhores que 4%, dentro dos valores observados para os erros experimentais. Outra conclusão importante, feita pelos autores, mostra que não há qualquer alteração nos dados obtidos conectando-se o contra-eletrodo ou o eletrodo de trabalho ao terra da cela eletroquímica. Este fato garante uma flexibilidade de escolha no desenvolvimento de futuros instrumentos voltamétricos principalmente os multicanais, uma vez que, até o momento sempre foi recomendado manter o eletrodo de trabalho aterrado para garantir uma maior estabilidade do sistema.

3.1.1 - CELAS VOLTAMÉTRICAS COM MÚLTIPLOS ELETRODOS DE TRABALHO

Celas voltamétricas podem ser facilmente adaptadas para operarem com vários eletrodos de trabalho simultaneamente [27]. A figura 3.4 mostra o desenho de uma cela com múltiplos eletrodos de trabalho e sua representação eletrônica. Neste caso, é considerado que a

corrente gerada em cada eletrodo de trabalho pode ser medida independentemente, ou seja para cada eletrodo existe um conversor corrente-voltagem, os quais não foram indicados na figura.

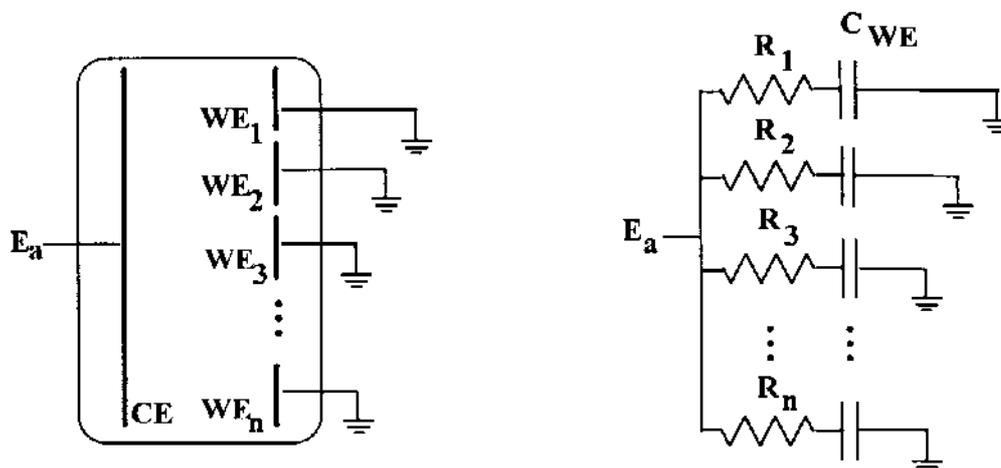


Figura 3.4 - Cella voltamétrica com múltiplos eletrodos de trabalho (WE_1, \dots, WE_n) e sua representação eletrônica. Os demais itens têm o mesmo significado da figura 3.1.

Considerando que todos os eletrodos de trabalho estão operando a um mesmo potencial, e o potencial aplicado (E_a) não é suficiente para polarizar o contra eletrodo, a capacitância da cela depende somente das duplas camadas elétricas formadas na interface da solução com cada eletrodo de trabalho (equação 3.3). Além disso, se as áreas de cada eletrodo de trabalho são iguais e suas distâncias para o contra eletrodo são também as mesmas, pode-se representar a capacitância equivalente da cela por nC e a resistência equivalente por R/n [45]. Isto pode ser feito, porque a cela é formada por n malhas em paralelo cada uma composta por um resistor em série com um capacitor. Desta forma a corrente capacitiva de uma cela multieletrodo pode ser representada por:

$$i_c = E_a / (R/n) \exp(-t / (R/n)nC) = E_a / (R/n) \exp(-t / (RC)) \quad (3.5)$$

A equação mostra que a corrente capacitiva pode ser proporcional ao número de eletrodos, enquanto sua taxa de decaimento, e portanto a constante da cela, não se altera com o aumento do número de eletrodos de trabalho [45].

A corrente faradaica total da cela é proporcional ao número de eletrodos e pode ser interpretada como a soma das correntes que fluem por uma malha de resistores em um ponto comum.

Como pode ser observado pelo desenho da cela mostrado na figura 3.4, existe somente um controle de potencial ou seja somente um contra eletrodo, e todos os eletrodos de trabalho estão aterrados. Então, quando ocorre a mudança no potencial da cela este será sentido simultaneamente por todos os eletrodos de trabalho e, desta forma, a mesma reação eletródica ocorrerá em todos eles. Porém, se cada eletrodo de trabalho for conectado a pontos distintos do circuito eletrônico, de tal forma que o seu potencial seja diferente um em relação ao outro, reações distintas poderão ser monitoradas simultaneamente.

A figura 3.5 mostra o desenho de uma cela multieletrodos onde cada eletrodo opera com potenciais distintos. Nesta figura é mostrado também seu esquema eletrônico e os pontos de conexão (P_1, \dots, P_n), os quais proporcionam os diferentes potenciais para cada eletrodo de trabalho. Desta forma garante-se que mesmo com um único controle de potencial, externo à cela (E_d), diferentes reações podem ser monitoradas ao mesmo tempo. Assim como, para o caso anterior, cada eletrodo está associado a um conversor corrente-voltagem, os quais, também, não são mostrados nesta figura.

Sistemas de cela de três eletrodos também podem ser construídos para operar na forma de multieletrodo e seu desenho é semelhante ao da figura 3.5, sendo somente necessária a substituição do contra eletrodo pelo eletrodo de referência e auxiliar como mostrado anteriormente.

Infelizmente, na prática, quando eletrodos de trabalho de tamanhos convencionais são usados, o número destes eletrodos em celas voltamétricas nunca é maior que algumas poucas unidades, mesmo com o uso de celas baseadas em três eletrodos. Isto é explicado pelo

aumento do valor da queda ôhmica que ocorre com o aumento do número de eletrodos presentes na cela.[27].

Por outro lado, quando UMEs são empregados, o número de eletrodos de trabalho presentes em uma cela pode ser de algumas centenas sem que seja observado um valor significativo da queda ôhmica [45]. Isto traz uma nova perspectiva para o desenvolvimento de instrumentos e celas para a detecção simultânea de vários elementos em métodos voltamétricos e também para o desenvolvimento de novos detectores para cromatografia líquida de alta eficiência e análise em fluxo [5, 25, 37].

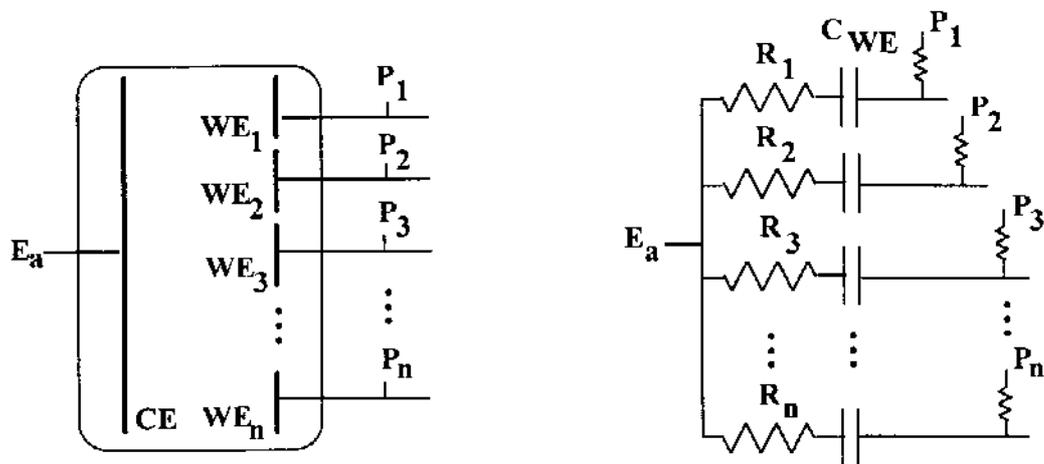


Figura 3.5 - Cella voltamétrica com múltiplos eletrodos de trabalho (WE_1, \dots, WE_n) operando a diferentes potenciais. A figura a direita mostra sua representação eletrônica, onde P_1, \dots, P_n são os diferentes níveis de potenciais aplicados a cada eletrodo de trabalho. Os demais itens têm o mesmo significado da figura 3.1.

3.2-INSTRUMENTOS VOLTAMÉTRICOS

Instrumentos voltamétricos comerciais são, basicamente, construídos para operar com modelo de cela de três eletrodos e são calibrados para as faixas de correntes observadas para os eletrodos clássicos. Esta última característica tem dificultado o seu uso em estudos envolvendo UMEs e por este motivo alguns pesquisadores têm proposto mudanças nestes instrumentos [71].

Quando técnicas convencionais são usadas estas modificações ficam restritas à substituição do amplificador operacional (OA), usado como conversor de corrente-voltagem (C/V), por um de melhor qualidade e/ou na adição de um segundo amplificador destinado a aumentar o ganho do sinal [70-72]. Porém quando técnicas de voltametria ultra-rápida são usadas a instrumentação comercial não é apropriada e neste caso o desenvolvimento do instrumento, muitas vezes acoplado a microcomputadores [41] ou a osciloscópios digitais [70], torna-se necessário. Nestes casos, cuidados especiais com os filtros analógicos devem ser tomados para que sua constante de tempo não seja maior do que aquela apresentada pela cela voltamétrica.

Cuidados como blindagens dos fios dos eletrodos, cela e instrumentos são muitas vezes desnecessárias em medidas envolvendo eletrodos clássicos, mas com o uso de UMEs estes fatores não podem ser esquecidos sob pena de se obter resultados com alto nível de ruído.

Recentemente, foi descrito na literatura um instrumento para medidas eletroquímicas baseado em cela de dois eletrodos para operar exclusivamente com UMEs [73-74]. Neste caso, o instrumento é totalmente controlado por computador e opera em uma faixa de corrente de 2 μA a 200 pA com taxa máxima de varredura de potencial de 20 V/s. Técnicas voltamétricas como voltametria cíclica, voltametria de redissolução de varredura linear e de pulso, onda quadrada e cronoamperometria de duplo pulso foram avaliadas e o instrumento desenvolvido apresentou excelente performance quando comparado a aqueles que utilizam celas de três eletrodos.

3.2.1-INSTRUMENTOS VOLTAMÉTRICOS MULTICANAL

Instrumentos multicanais são definidos como sendo aqueles que podem analisar simultaneamente mais de um elemento ou espécie química. Este tipo de instrumento é mais comumente encontrado em métodos espectroscópicos de análise, que utilizam, por exemplo, os espectrofotômetros com arranjo linear de fotodiodos.

Apesar de pouco comuns, existem descrições na literatura de instrumentos destinados a realizar medidas voltamétricas onde mais de um eletrodo de trabalho são empregados em uma única cela [27]. Normalmente este tipo de instrumento se caracteriza por apresentar um conversor corrente-voltagem (C/V) para cada eletrodo de trabalho e alguns dispositivos eletrônicos, como chaves analógicas, multiplexadores, ou conversores A/D com entradas multiplexadas, que permitam a leitura individual da corrente proveniente de cada eletrodo. Evidentemente, cada eletrodo de trabalho opera a potenciais diferentes e isto é tradicionalmente obtido com auxílio de um divisor de tensão. O modelo de cela de três eletrodos é o mais usado neste caso. A figura 3.6 mostra um esquema geral de instrumentos voltamétricos multicanais.

Nos últimos anos têm sido desenvolvidos instrumentos capazes de operar com até 16 eletrodos de trabalho de tamanhos convencionais [75-77]. Estes instrumentos foram também desenhados para operar com modelos de cela de três eletrodos, sendo que neste, o potencial é aplicado diretamente sobre cada eletrodo de trabalho e o circuito de realimentação, onde estão ligados os eletrodos de referência e auxiliar, é aterrado. Desta forma, o instrumento torna-se mais flexível, pois os potenciais de cada eletrodo de trabalho podem variar independentemente.

Por outro lado, para cada canal é necessário o uso de um conversor corrente-voltagem associado a um conversor digital/analógico (D/A), sendo este último, responsável pela aplicação do sinal de excitação sobre cada eletrodo de trabalho, o que torna a construção do instrumento mais complexa e de custo mais elevado.

Todos os instrumentos, previamente descritos, foram avaliados na análise em fluxo e em cromatografia líquida de alta eficiência, apresentando diferenças de resposta para cada canal mesmo quando todos os eletrodo de trabalho operam ao mesmo potencial. Este comportamento de resposta foi atribuído às diferentes áreas dos eletrodos [75, 76] e foram corrigidas normalizando a respostas dos eletrodos para os dados de corrente obtida para uma espécie eletroativa aplicando o mesmo potencial sobre todos eletrodos.

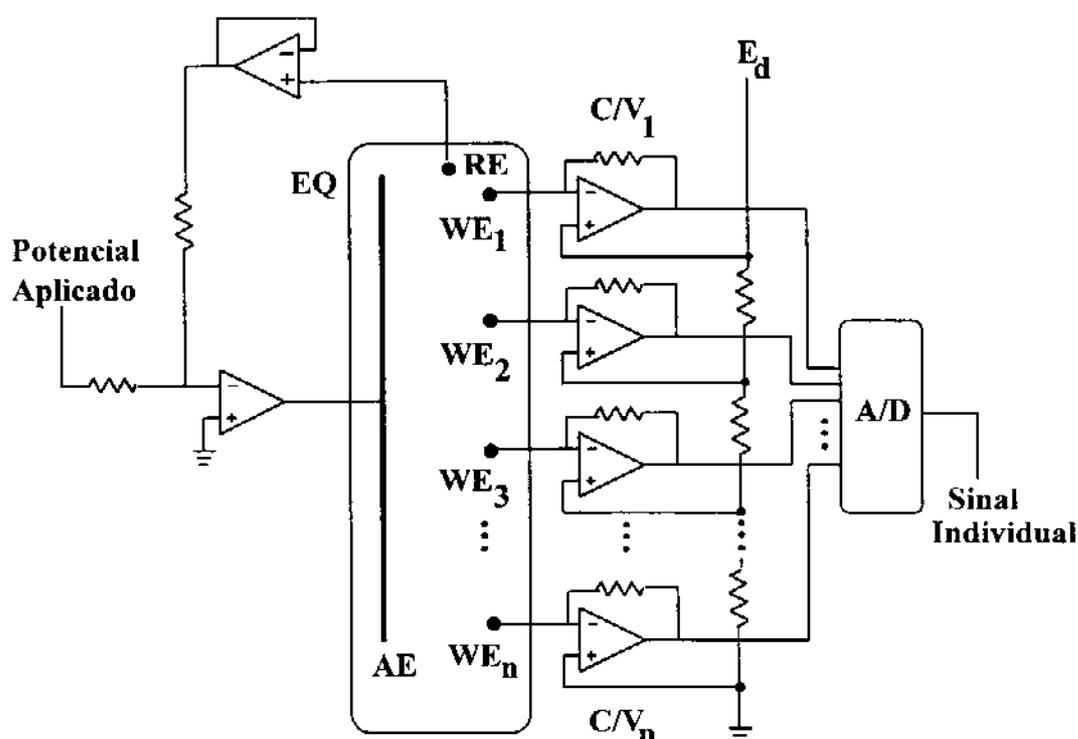


Figura 3.6- Esquema de um instrumento voltamétrico multicanal. A/D, conversor analógico digital com entrada multiplexada. C/V, conversores corrente voltagem. E_d , potencial aplicado ao divisor de tensão. Os demais itens seguem a mesma definição da figura 3.3.

Instrumentos multicanais dedicados a operar com arranjos de UMEs são ainda raros e somente dois instrumentos são descritos na literatura [78-80].

Dees e Tobias [78] adaptaram a um instrumento comercial 120 conversores de corrente-voltagem e um multiplexador de 128 canais de tal forma a permitir leituras individuais das correntes de um arranjo contendo 100 UMEs. Cada eletrodo do arranjo é feito de platina suportados sobre uma placa de silício dispostos de tal modo a formar uma matriz de 10 x 10 eletrodos. Cada eletrodo possui forma quadrada com lado de 98 μm afastados uns dos outro por 2 μm . O sistema foi utilizado para o estudo de transferência de massa em processos eletroquímicos onde o arranjo de UMEs simularia a área de um único eletrodo.

Um estudo mais aplicado de instrumentos multicanais utilizando UMEs foi realizado por Aoki e colaboradores [79, 80]. Nestes trabalhos os autores desenvolveram um instrumento dedicado a trabalhar com um arranjo de 16 UMEs. O instrumento segue novamente o modelo tradicional de cela de três eletrodos e as diferenças de potencial entre os eletrodos de trabalho são determinadas por uma divisor de tensão semelhante ao mostrado na figura 3.6. A seleção das leituras das correntes de cada eletrodo é feita por dois multiplexadores de oito canais controlados por microcomputador e os dados analógicos são convertidos para digitais com um A/D de 12 bits. Cada UME de ouro possui formato de banda com largura de 100 μm , comprimento de 3 mm e espessura de 200 nm e foram dispostos de forma linear e adaptados a uma cela de fluxo.

Além da leitura de 16 canais uma variação da forma de leitura permite a aplicação de até 5 diferentes pulsos de potencial para cada eletrodo e desta forma simula um instrumento com 80 canais.

O sistema foi avaliado como detector amperométrico em análise em fluxo e em cromatografia líquida de alta eficiência tendo como principal vantagem o aumento da resolução destas técnicas e a diminuição da corrente residual atribuída principalmente a corrente capacitiva.

3.3-CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA VOLTAMÉTRICO MULTIELETRODO

O principal objetivo que inspirou este trabalho foi de avaliar o uso do método multiplexado baseado na transformada de Hadamard em medidas voltamétricas. Para tanto, havia a necessidade de se utilizar um instrumento capaz de operar com diversos eletrodos de trabalho, permitindo ainda, que tais eletrodos pudessem ser selecionados de forma apropriada, segundo a matriz de Hadamard, durante as várias etapas necessárias para a realização de uma medida multiplexada.

A falta de um instrumento que satisfizesse tais requisitos tornou necessário o seu desenvolvimento. Isto foi feito, procurando fazer uso das principais vantagens descritas para o emprego de UMEs em medidas voltamétricas, discutidas anteriormente.

Discussões a respeito de medidas multiplexadas fazendo uso da transformada de Hadamard serão elaboradas no próximo capítulo, reservando as próximas seções deste capítulo para a descrição do instrumento e sua avaliação em medidas voltamétricas tradicionais.

3.3.1- O INSTRUMENTO

O desenvolvimento do instrumento teve como base o modelo de cela eletroquímica de dois eletrodos sendo que o único conversor corrente-voltagem foi ligado ao contra-eletrodo como descrito no estudo de Fitch e Evans [70]. Com este modelo de cela, a implementação do instrumento foi mais simples e de menor custo quando comparado aos potenciostatos multicanais descritos na literatura e citados anteriormente. [75-80].

A figura 3.7 mostra o desenho esquemático do instrumento desenvolvido com seus componentes principais. Muitas das partes do esquema são repetitivas e portanto foram suprimidas.

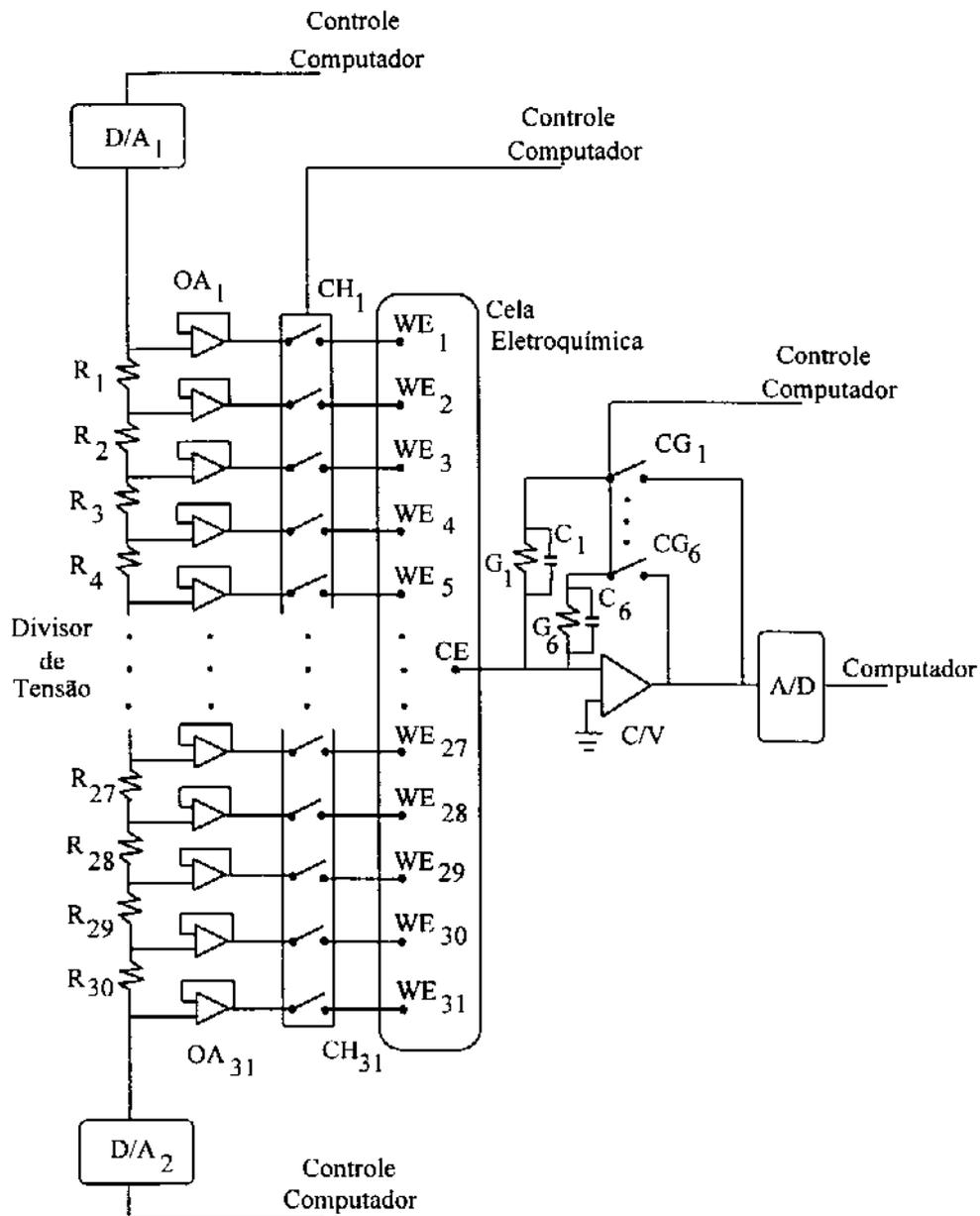


FIGURA 3.7 - Desenho esquemático do sistema voltamétrico multieletrodo desenvolvido.

O esquema mostra que o contra-eletrodo (CE) está ligado ao conversor corrente-voltagem (C/V), enquanto que os 31 eletrodos de trabalho (WE₁-WE₃₁) estão ligados, através de chaves analógicas (CH₁-CH₃₁), ao sistema de controle do potencial aplicado à cela

eletroquímica. Este sistema é composto por um divisor de tensão contendo 30 resistores (R_1 - R_{30}), 2 conversores digitais/analógicos (D/A_1 e D/A_2) de 8 bits e 31 amplificadores operacionais (OA_1 - OA_{31}).

Os sinais analógicos de corrente gerada na cela eletroquímica, após passarem pelo conversor corrente-voltagem, são transformados em digitais com auxílio de um conversor analógico/digital (A/D) de 12 bits.

A seleção dos eletrodos empregados em uma medida é feita através de chaves analógicas (CH_1 - CH_{31}) controladas pelo microcomputador. Sistema semelhante, empregando chaves analógicas (CG_1 - CG_6), é utilizado para selecionar os resistores (G_1 - G_6) que determinam o ganho do conversor corrente-voltagem.

Um computador marca Zenith, compatível com IBM PC/AT 286, provido de um coprocessador matemático 80287 foi utilizado para controlar as funções do instrumento, bem como, fazer a aquisição e tratamento dos dados. Isto foi obtido, através de uma interface paralela de 8 bits, construída no próprio laboratório, e de um programa desenvolvido em linguagem QuickBasic 4.5.

3.3.2 - SISTEMA DE INTERFACEAMENTO

O sistema de comunicação entre o microcomputador e o instrumento utiliza uma comunicação tipo "handshake" através de uma interface paralela de oito bits operando de modo assíncrono proposto por D. J. Malcome-Lawes [81], compatível com microcomputadores da linha IBM-PC.

A interface utiliza uma porta do usuário de comunicação bidirecional programável modelo 8255 mais uma lógica formada por portas tipo NAND (74LS30) e OR (74LS32). Esta porta é utilizada para o envio de endereços e de dados para o instrumento e recebimento de

dados pelo microcomputador. Este sistema, mostrado na figura 3.8, é montado em um cartão apropriado e colocado no conector de expansão ("slot") do microcomputador.

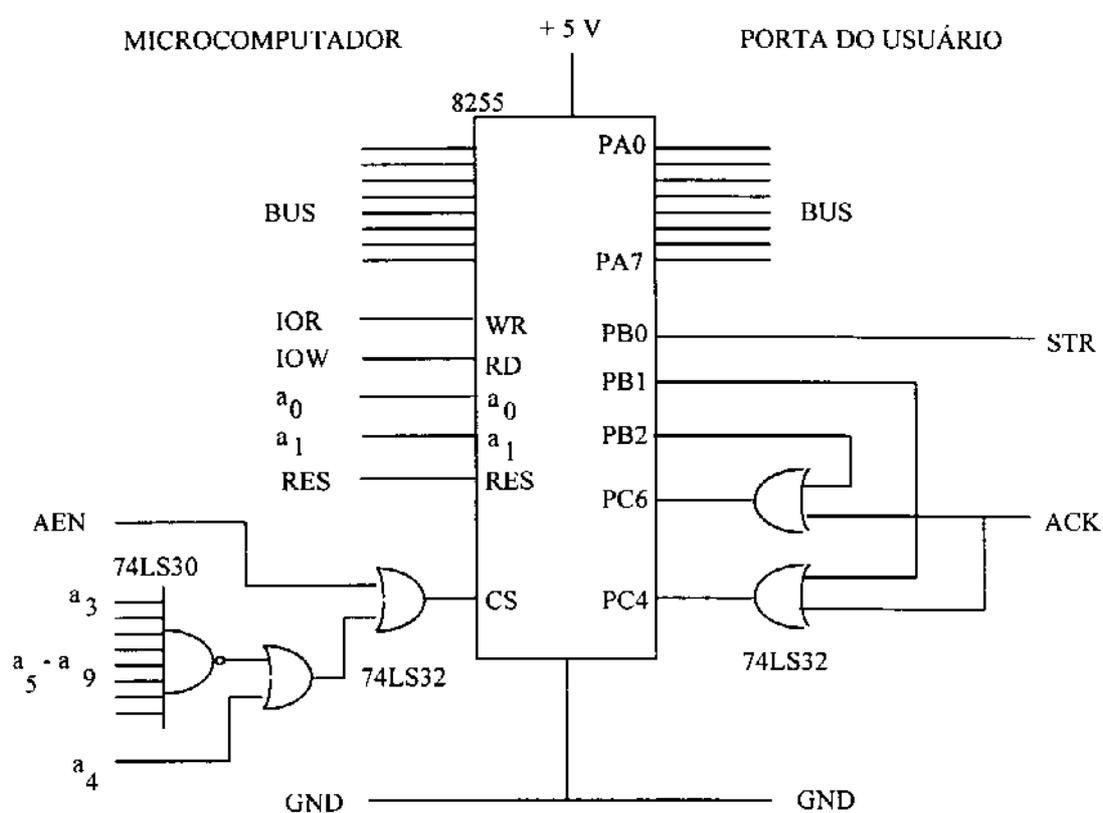


Figura 3.8 - Esquema eletrônico da porta do usuário de comunicação programável utilizada no sistema de interfaccamento, tendo como componente principal uma porta de comunicação programável modelo 8255.

Oito linhas de dados provenientes da porta A da 8255 formam o barramento de dados (BUS) operando de modo bidirecional. Duas linhas de controle (STR e ACK) completam o sistema, utilizando o bit PB0 da porta B e os bits PC4 e PC6 da porta C da 8255, sendo responsáveis pela sincronização da transferência dos sinais entre o computador e o instrumento.

Outra parte também importante do sistema de interfaceamento é o circuito de endereçamento mostrado na figura 3.9. Este circuito, localizado no próprio instrumento, é responsável pelo direcionamento dos dados provenientes do microcomputador para os diversos componentes que formam o instrumento.

O sistema é composto por um "flip-flop" (4013), por portas tipo NOR (4001), NAND (4068), inversoras (4069) e um "latch" (74LS373).

O sistema inicia a operação com um pulso da linha STR proveniente do microcomputador, o qual é direcionado pelo "flip-flop" e pela lógica a ele associada, para o "latch" de endereçamento permitindo que o endereço, previamente colocado no barramento de dados (BUS), entre no "latch" ficando, então, armazenado. Imediatamente o sistema gera um pulso na linha ACK, o qual é interpretado pelo microcomputador como a confirmação da chegada do endereço. A seguir um dado é colocado, via porta do usuário, no barramento de dados e um novo pulso na linha de STR libera o endereço inicialmente armazenado de maneira a permitir que ele habilite o dispositivo selecionado a receber o dado enviado. Novamente, um pulso retorna através da linha ACK indicando o final da operação.

O procedimento completo de envio do endereço e do dado é realizado em um tempo de 188 μ s. O diagrama de pulso é mostrado na figura 3.10 e foi obtido com auxílio de um osciloscópio (marca Hitachi, modelo V660) de duplo canal com frequência máxima de trabalho de 60 MHz.

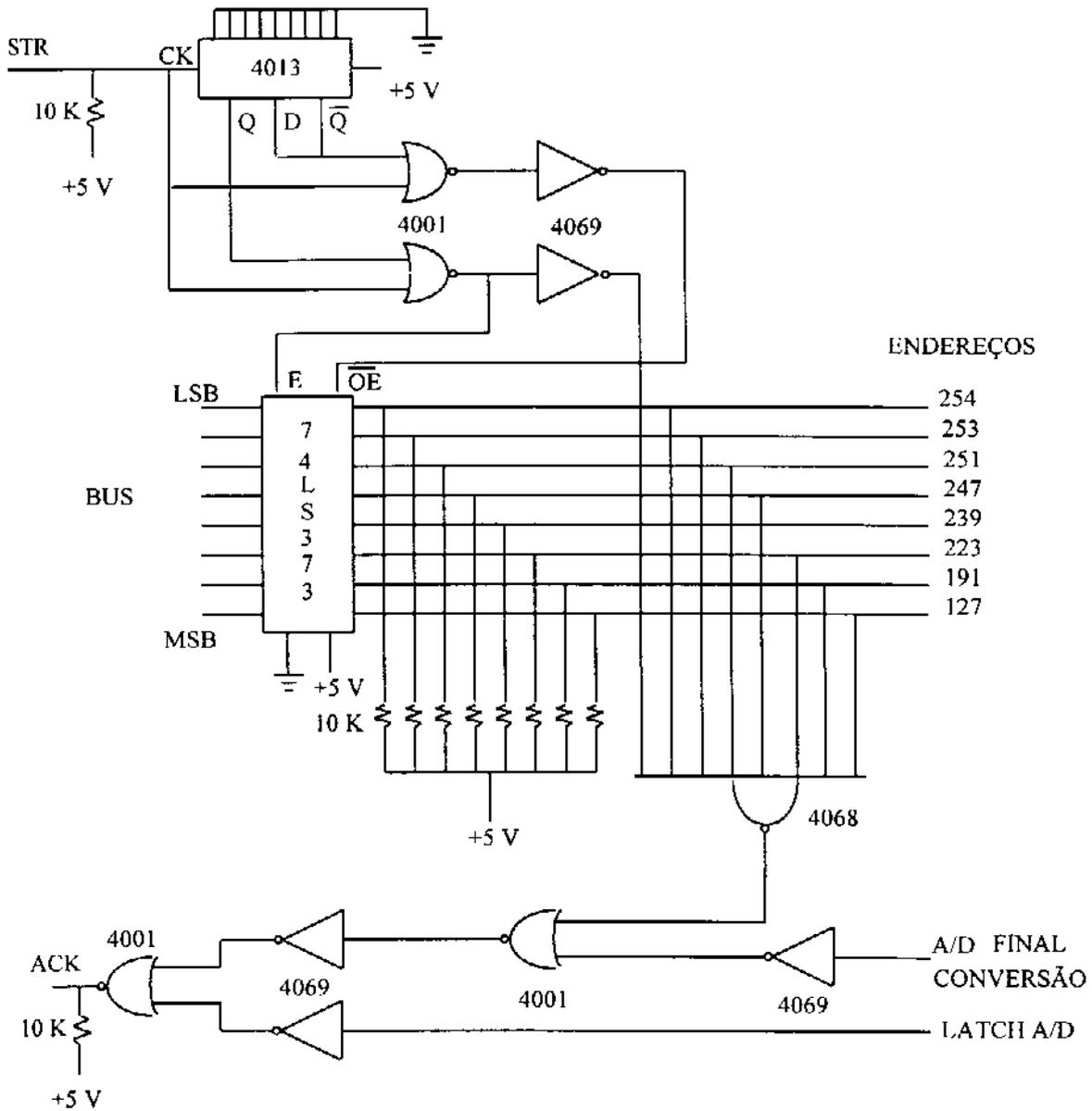


Figura 3.9 - Circuito eletrônico do sistema de endereçamento utilizado na interface.

3.3.3-CONVERSOR CORRENTE-VOLTAGEM

Na construção do circuito eletrônico do conversor corrente-voltagem mostrado na figura 3.11 foi empregado um amplificador operacional tipo FET modelo LF 356. Este circuito integrado foi escolhido por apresentar qualidades apropriadas das quais podem ser destacadas a baixa corrente de "offset" (3 pA), o elevado modo de rejeição comum (100 dB), o elevado "slew rate" (12 V/ μ s) e alta impedância de entrada ($10^{12} \Omega$).

Foram associados ao conversor seis diferentes resistores (R_1 - R_6), os quais determinam o fundo de escala de trabalho do instrumento. A seleção do resistor de ganho é feita através de chaves analógicas tipo ADG 201A controladas pelo microcomputador via um "latch" tipo 74LS373.

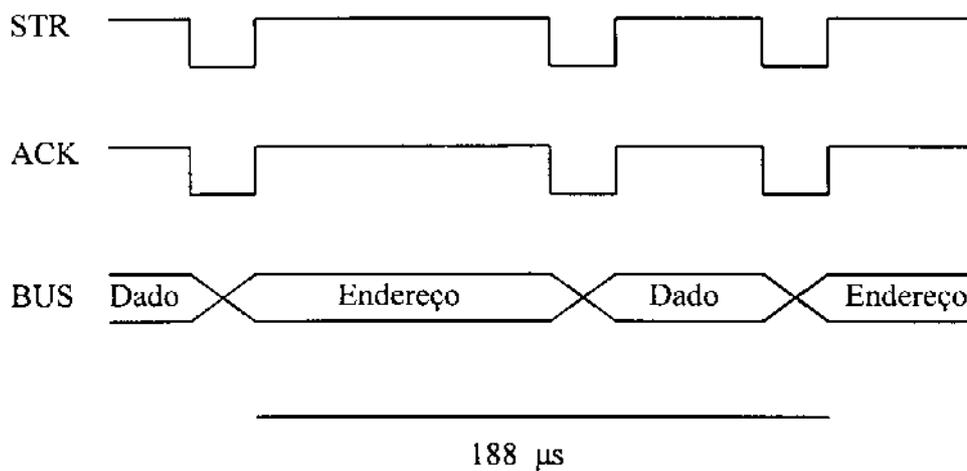


Figura 3.10 - Diagrama de pulso para o sistema de endereçamento da interface. STR, sinal de controle (computador→instrumento). ACK, sinal de controle (instrumento→computador). BUS, Barramento de dados.

Cada resistor possui um capacitor ligado em paralelo formando assim um filtro para minimizar o nível de ruído, sendo que as constantes de tempo de todos estes filtros foram dimensionados para ter um valor aproximadamente igual a 155 μ s. Esta constante é aproximadamente 3 vezes menor que a constante de tempo observada para a descarga do capacitor devido a formação da dupla camada elétrica ao nível dos eletrodos utilizados nas medidas. A tabela 3.1 mostra os fundos de escala de trabalho do instrumento e os valores dos resistores e dos capacitores utilizados no circuito do conversor corrente-voltagem com suas respectivas constantes de tempo. Finalmente, um segundo amplificador operacional modelo OP 07 foi utilizado como um segundo estágio de amplificação, com ganho fixo de 100 vezes.

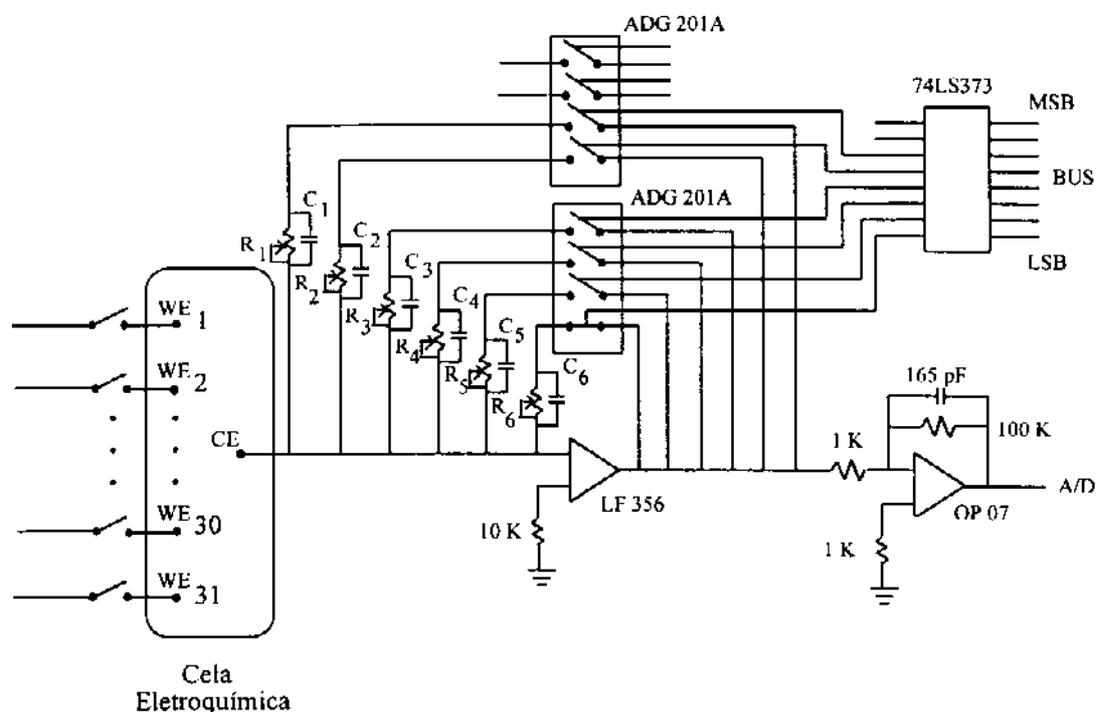


Figura 3.11 - Circuito eletrônico do conversor corrente-voltagem empregado no instrumento.

Tabela 3.1 - Fundos de escala de corrente do potenciostato multicanal. Valores dos resistores e dos capacitores utilizados no conversor corrente-voltagem com suas respectivas constantes de tempo.

Ganho	Fundo de escala (μA)	Resistor ($\text{K}\Omega$)	Capacitor (nF)	Constante de Tempo (μs)
1	100 a -100	0,470	330	155
2	50 a -50	1	150	150
3	5 a -5	10	15,6	156
4	1 a -1	47	3,30	155
5	0,5 a -0,5	100	1,65	165
6	0,1 a -0,1	470	0,33	155

3.3.4-SISTEMA DE CONVERSÃO ANALÓGICO/DIGITAL

Os sinais proveniente do conversor corrente voltagem são convertidos para digitais com auxílio de um conversor analógico/digital (A/D) de 12 bits marca Analog Devices AD-7672 como mostra a figura 3.13. Além do A/D o sistema de conversão inclui também uma fonte de referência bipolar de alta precisão marca Analog Devices AD 588, um "latch" 74LS373 e um monoestável 4528.

Como a interface possui somente 8 linhas de dados e o sinal convertido pelo A/D possui 12 bits, o "latch" foi utilizado para armazenar os 4 bits menos significativos desta conversão para a posterior leitura pelo microcomputador.

Este sistema exige, então, dois sinais de endereçamento, um para o conversor A/D e outro para o "latch". Porém, o sistema de endereçamento possuía mais uma única linha disponível e, desta forma, foi necessário a sua multiplexação. Isto foi obtido com o uso de um "flip-flop" (4013) e de portas NOR (4001) e inversoras (4069). Além disso mais um bit (PB3) da porta programável 8255 foi utilizado para colocar o "flip-flop" em um estado que permita sempre o envio do primeiro sinal, do endereço multiplexado, para o conversor A/D.

flop" para o "latch" liberando para a leitura os 4 bits menos significativos da conversão do A/D, previamente armazenados.

O processo de conversão dos sinais de corrente provenientes da cela eletroquímica é inicializado imediatamente após aplicação do potencial sobre os eletrodos e o tempo total para uma conversão é de 254 μ s. O diagrama de pulso é mostrado na figura 3.13 e também foram obtidos com auxílio de um osciloscópio.

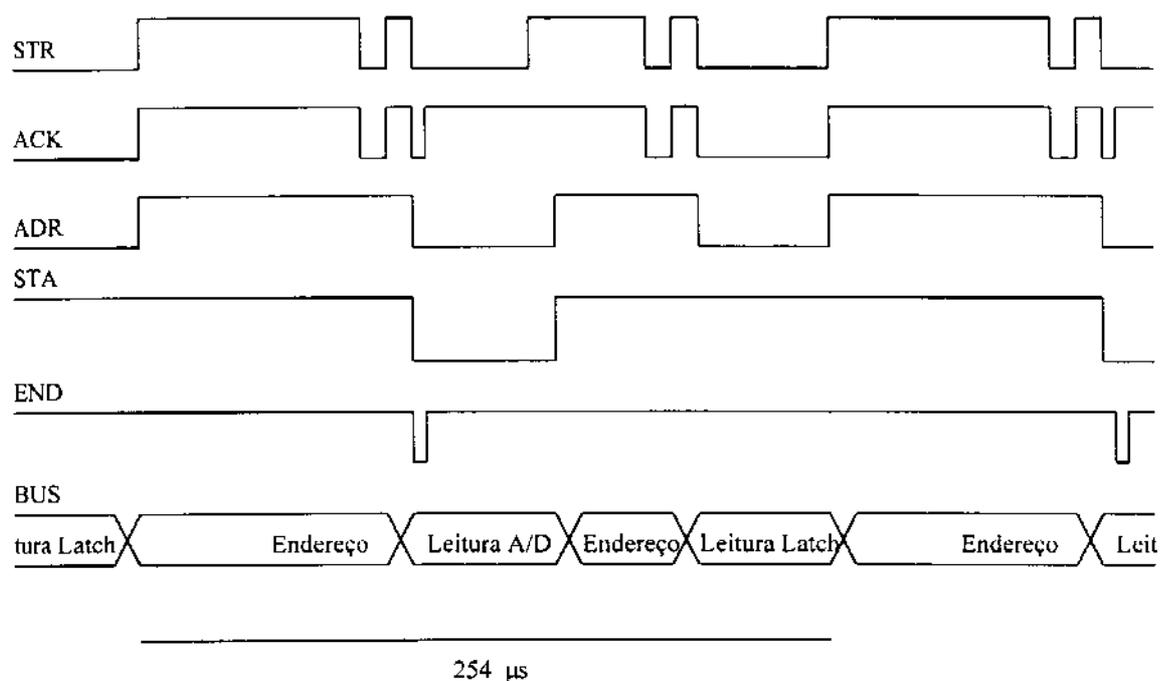


Figura 3.13 - Diagrama de pulso do sistema de conversão analógico/digital. STR e ACK, sinais de controle. ADR, sinal de endereçamento. STA, início de conversão do A/D. END, final de conversão do A/D. BUS, Barramento de dados.

O sistema foi calibrado com auxílio de um gerador de corrente, montado especialmente para esta finalidade, e um multímetro (marca Metex, modelo M4630) sensibilidade máxima de leitura de corrente de $0,01 \mu\text{A}$.

O A/D opera em um modo bipolar dentro de uma faixa de $\pm 5 \text{ V}$ e a resolução da leitura de corrente obtido com este sistema depende do fundo de escala selecionado no conversor corrente-voltagem conforme mostra a tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Resolução de leitura de corrente para o sistema de conversão analógico/ digital conforme os diferentes fundos de escala do conversor corrente-voltagem.

Ganho	Fundo de escala (μA)	Resolução de Leitura de corrente / bit (nA)
1	100 a -100	47
2	50 a -50	24
3	5 a -5	2,4
4	1 a -1	0,45
5	0,5 a -0,5	0,22
6	0,1 a -0,1	0,046

Uma vez que o multímetro usado nas calibrações não possuía sensibilidade suficiente para calibrar o fundo de escala mais sensível do instrumento, este foi obtido através de uma extrapolação, considerando as demais calibrações, e portanto não possui o mesmo grau de confiança dos demais. As calibrações foram feitas diversas vezes, em diferentes dias, sendo que os resultados encontrados diferiram menos que 0,5%.

Estudos mostraram a presença de um ruído de alta frequência no circuito do conversor corrente-voltagem e do sistema de conversão analógico digital. Medidas destes ruídos foram feitas para cada fundo de escala do conversor corrente-voltagem, mostrados na tabela 3.3, estando a cela eletroquímica desconectada e conectada ao instrumento. Nesta último caso, foi observado também, a existência de uma interferência de 60 Hz, a qual foi atribuída a rede de

alimentação do laboratório. Esta interferência é totalmente eliminada com o uso de uma gaiola de Faraday envolvendo a cela eletroquímica. Neste caso foi utilizada uma tela de aço empregada em trabalho de "silk screening" de 200 "mesh".

Tabela 3.3 - Medidas da amplitude de ruído pico a pico para os diversos fundo de escala do instrumento.

Fundo de escala (μA)	Amplitude do Ruído ^a pico a pico (μA)	% do Fundo de Escala	Amplitude do Ruído ^b pico a pico (μA)	% do Fundo de escala
100 a -100	0,620	0,3	0,431	0,2
50 a -50	0,310	0,3	0,310	0,3
5 a -5	0,024	0,2	0,103	1,0
1 a -1	0,005	0,3	0,097	4,9
0,5 a -0,5	0,0043	0,4	0,090	9,0
0,1 a -0,1	0,0066	3,3	0,155	78,0

a-Cela eletroquímica desconectada

b-Cela eletroquímica conectada com gaiola de Faraday

A análise dos dados para quando a cela eletroquímica está desconectada do instrumento mostra que a amplitude do ruído é independente do valor do ganho determinado para o conversor corrente-voltagem, exceto para o fundo de escala mais sensível. Quando a entrada do conversor A/D é desconectada do conversor corrente-voltagem e aterrada, a amplitude do ruído é de 14 unidades o que representa 0,4% do fundo de escala de leitura do A/D (14/4096). Este fato mostra que a malha de ganho utilizada no conversor corrente-voltagem não impõe qualquer ruído ao sistema com excessão do fundo de escala mais sensível. Neste último caso, o elevado valor do resistor de ganho (470 K) pode ser a causa do aumento do valor do ruído.

Os dados obtidos com cela eletroquímica conectada foram realizados mergulhando os eletrodos em solução $0,1 \text{ mol/L}^{-1}$ de NaNO_3 na presença e ausência de uma espécie

eletroativa. Diferentes potenciais foram aplicados à cela, sendo também variado o número de eletrodos de trabalho efetivamente conectados durante as medidas. Estas medidas mostraram que as amplitudes dos ruídos são independentes do potencial aplicado e também do número dos eletrodos de trabalho utilizados nas medidas. Porém, é evidente que a simples conexão da cela eletroquímica ao instrumento causa um aumento considerável no nível de ruído. Mesmo a blindagem dos cabos dos eletrodos e o uso de uma gaiola de Faraday, não foram suficientes para diminuir os valores dos ruídos. Na realidade, não se tem uma conclusão satisfatória para explicar a causa do aumento observado nos níveis de ruído quando a cela eletroquímica é conectada ao instrumento. Como alternativa foram usadas médias das leituras para os ganhos que apresentaram um aumento no nível de ruído. Por exemplo, para o ganho 5, média de 5 leituras diminuíram a amplitude pico a pico do ruído para $0,027 \mu\text{A}$ o que corresponde a 2,7 % do total do fundo de escala. Já para o ganho 6, este valor foi de 14 % para uma média de 10 leituras.

3.3.5-SISTEMA DE CONTROLE DO POTENCIAL APLICADO À CELA ELETROQUÍMICA E SELEÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

Para uma maior facilidade de compreensão do instrumento proposto, o sistema de controle do potencial aplicado a cela eletroquímica e o sistema de seleção dos eletrodos de trabalho que serão utilizados em uma medida são apresentados conjuntamente, conforme mostrado na figura 3.14. O sistema de controle do potencial é composto por dois conversores digitais/analógicos ZN 428 de 8 bits. Ambos estão conectados nas extremidades de um divisor de tensão, formado por 30 resistores de filme metálico com precisão de 1%, através de dois circuitos somadores montados com auxílio de amplificadores operacionais OP 07. Este dois últimos circuitos foram empregados para proporcionar a aplicação de potencial na faixa de $\pm 1,8 \text{ V}$. Esta faixa pode ser facilmente ampliada ou reduzida com a troca dos resistores que compõem estes circuito.

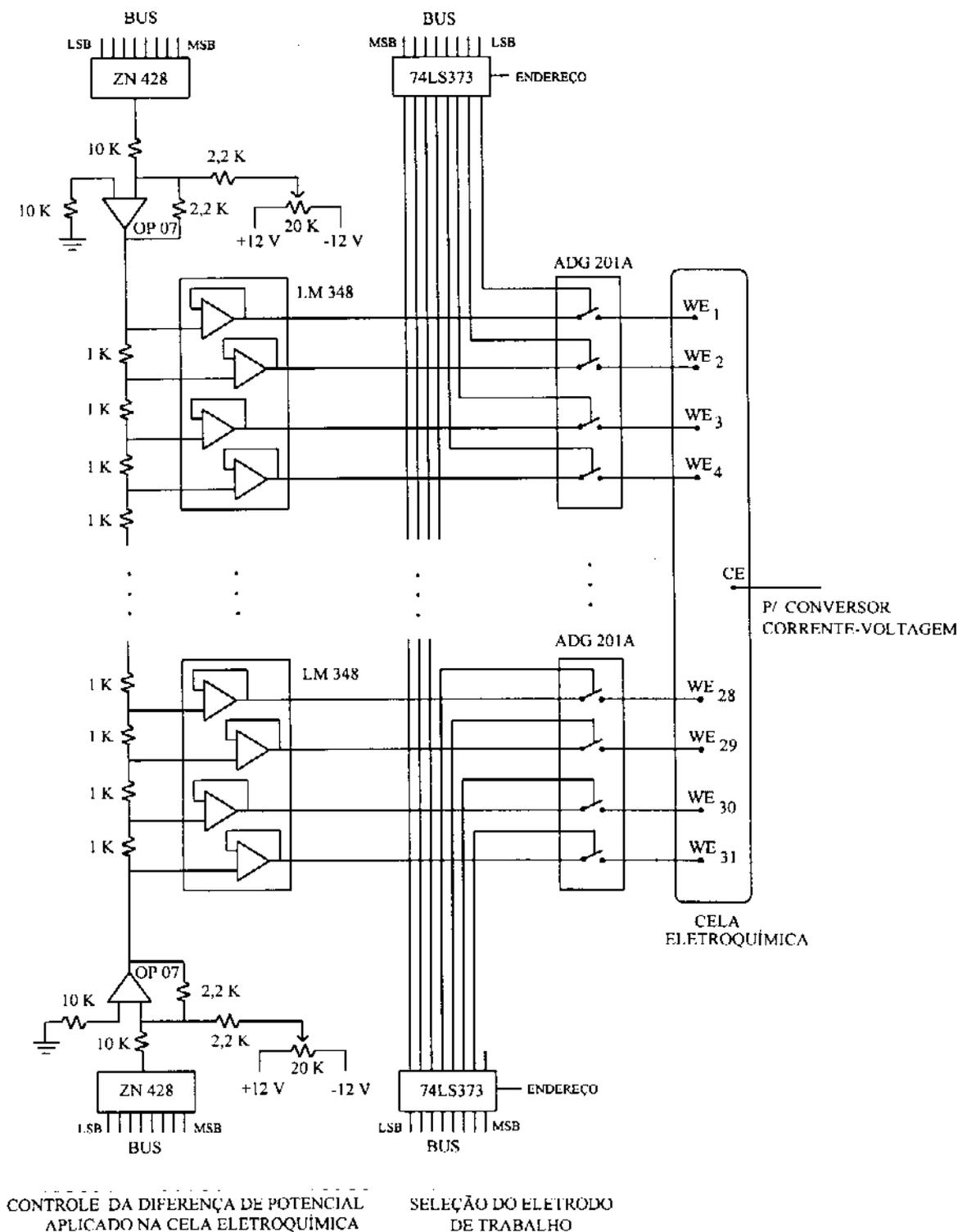


Figura 3.14 - Sistema de controle da diferença de potencial aplicado a cela eletroquímica e seleção do eletrodo de trabalho.

Foram também utilizados, entre a conexão do divisor de tensão e os eletrodos, circuitos integrados LM 348, os quais apresentam 4 amplificadores operacionais por unidade. Estes amplificadores foram adicionados ao sistema para evitar drenagem excessiva de corrente do divisor de tensão o que poderia causar a perda do controle de potencial aplicado aos eletrodos.

Os dois conversores D/As são controlados pelo microcomputador e ambos podem operar independentemente em toda a faixa de potencial indicada anteriormente. Desta forma é possível a aplicação de potencial aos eletrodos de trabalho de duas formas distintas. No primeiro modo de operação ambos os conversores D/As aplicam ao divisor de tensão o mesmo potencial garantindo que todos os eletrodos previamente selecionados irão trabalhar ao mesmo potencial. Incrementando ou decrementando a diferença de potencial aplicada em ambos os conversores o resultado é uma rampa de potencial igual para todos os eletrodos como mostrado na figura 3.15 A. No segundo modo de operação os conversores são mantidos a diferentes potenciais, de forma que, o potencial aplicado a cada eletrodo é agora determinado pela diferença de potencial entre os conversores D/As e sua posição de conexão ao divisor de tensão como é mostrado na figura 3.16 B. A equação 3.6, descrita abaixo, pode ser usada para encontrar o potencial de trabalho de cada eletrodo quando os conversores D/As estão operando em potenciais diferentes.

$$P(WE_n) = P(D/A_1) + [(P(D/A_2) - P(D/A_1)) / 30] \times (n-1) \quad (3.6)$$

onde:

n = posição de conexão do eletrodo no divisor de tensão a partir do conversor D/A que opera no menor potencial (n assume valores de 1 a 31).

$P(WE_n)$ = potencial do eletrodo conectado na posição n do divisor de tensão.

$P(D/A_1)$ = potencial do conversor D/A que opera no menor potencial.

$P(D/A_2)$ = potencial do conversor D/A que opera no maior potencial.

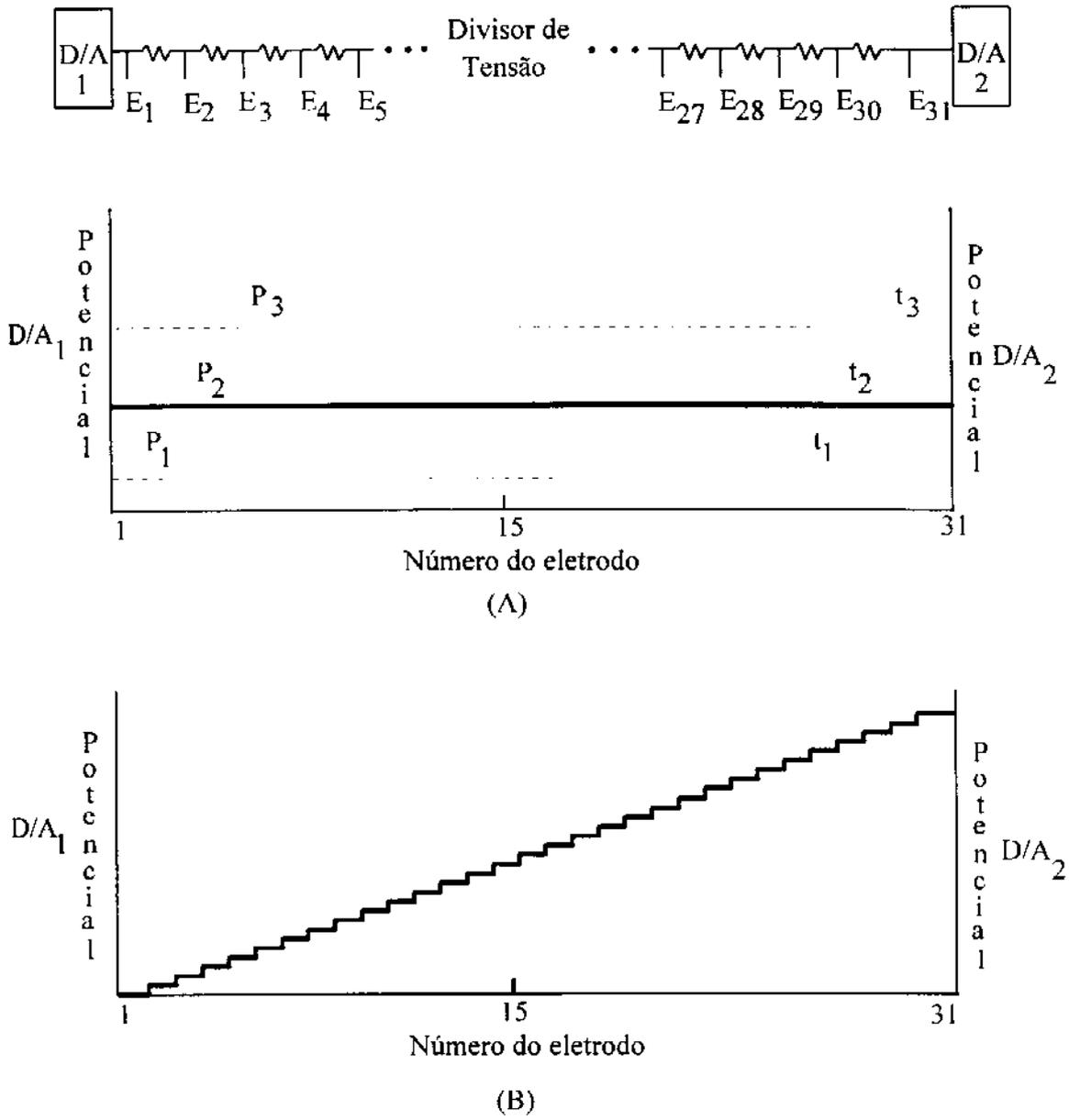


Figura 3.15 - Modo de operação do sistema de controle de aplicação da diferença de potencial na cela eletroquímica. Conversores D/As operando ao mesmo potencial (A) e a potenciais diferentes (B). P₁, P₂ e P₃ demonstram a mudança de potencial que ocorrem nos dois conversores D/As nos tempos t₁, t₂ e t₃, respectivamente.

Os potenciais de ambos os conversores D/As foram calibrados com auxílio de um multímetro (marca Mctex, modelo M-4630) com sensibilidade de 0,1 mV, obtendo-se uma resolução de 14 mV/bit para cada conversor.

O potencial real aplicado aos eletrodos foi avaliado em diferentes experimentos estando a cela eletroquímica desconectada e conectada ao instrumento. Neste último caso, o arranjo de UMEs foi mergulhado em uma solução de NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} e utilizando como contra eletrodo um eletrodo de Ag/AgCl saturado com KCl . Os dados obtidos para quando ambos os conversores D/As estão operando sobre o mesmo potencial (-1,0 V) são mostrados na tabela 3.4.

Os dados desta tabela, mostram uma tendência do valor do potencial encontrado ser maior, em alguns milivolts, do que o potencial nominal. Porém, quando o potencial de ambos os D/As são modificados para valores positivos os dados encontrados são menores que os valores nominais. A grandeza desta diferença também varia dependendo do valor de potencial aplicado pelos conversores, porém nunca ultrapassa o valor da resolução dos D/As de 14 mV. Este fato, sugere que os valores encontrados para as diferença entre o potenciais nominais e reais têm como causa principal a resolução dos conversores D/As.

Por outro lado, a comparação destes valores com os dados obtidos quando a cela eletroquímica está conectada ao instrumento, e todos os eletrodos de trabalho estão operando sob o mesmo potencial (-1,0 V), revela que não há mudança significativa do potencial do sistema de controle, nas condições de operação do instrumento. Neste caso, a corrente máxima observada na cela foi de $40 \mu\text{A}$.

Situação semelhante é encontrada quando os dois conversores D/As estão operando em potenciais diferentes. Os dados da tabela 3.5 foram obtidos com o D/A_1 operando a um potencial nominal de 0,0 V e o D/A_2 a -1,0 V estando a cela eletroquímica conectada e desconectada do instrumento.

Tabela 3.4 - Potencial real aplicado aos eletrodos quando ambos os conversores A/Ds estão operando ao mesmo potencial (-1,0 V) com a cela eletroquímica desconectada e conectada ao instrumento.

No. do Eletrodo	Pot. Nominal (V)	Pot. Encontrado (V) ^a	Diferença (mV)	Pot. Encontrado (V) ^b	Diferença (mV)
1	-1,0000	-0,9987	-1,3	-0,9983	-1,7
2	-1,0000	-0,9998	-1,2	-0,9997	-0,3
3	-1,0000	-1,0001	+0,1	-1,0002	+0,2
4	-1,0000	-1,0010	+1,0	-1,0009	+0,9
5	-1,0000	-1,0026	+2,6	-1,0026	+2,6
6	-1,0000	-1,0021	+2,1	-1,0002	+0,2
7	-1,0000	-1,0062	+6,2	-1,0062	+6,2
8	-1,0000	-1,0042	+4,2	-1,0042	+4,2
9	-1,0000	-1,0036	+3,6	-1,0035	+3,5
10	-1,0000	-1,0039	+3,9	-1,0077	+7,7
11	-1,0000	-1,0047	+4,7	-1,0047	+4,7
12	-1,0000	-1,0058	+5,8	-1,0056	+5,6
13	-1,0000	-1,0067	+6,7	-1,0065	+6,5
14	-1,0000	-1,0057	+5,7	-1,0055	+5,5
15	-1,0000	-1,0043	+4,3	-1,0041	+4,1
16	-1,0000	-1,0069	+6,9	-1,0066	+6,6
17	-1,0000	-1,0069	+6,9	-1,0066	+6,6
18	-1,0000	-1,0069	+6,9	-1,0069	+6,9
19	-1,0000	-1,0072	+7,2	-1,0074	+7,4
20	-1,0000	-1,0078	+7,8	-1,0076	+7,6
21	-1,0000	-1,0079	+7,9	-1,0069	+6,9
22	-1,0000	-1,0070	+7,0	-1,0085	+8,5
23	-1,0000	-1,0072	+7,2	-1,0082	+8,2
24	-1,0000	-1,0087	+8,7	-1,0070	+7,0
25	-1,0000	-1,0085	+8,5	-1,0076	+7,6
26	-1,0000	-1,0073	+7,3	-1,0069	+6,9
27	-1,0000	-1,0079	+7,9	-1,0066	+6,6
28	-1,0000	-1,0077	+7,7	-1,0065	+6,5
29	-1,0000	-1,0073	+7,3	-1,0072	+7,2
30	-1,0000	-1,0077	+7,7	-1,0078	+7,8
31	-1,0000	-1,0088	+8,8	-1,0079	+7,9

a-cela eletroquímica desconectada do instrumento.

b-cela eletroquímica conectada ao instrumento.

No primeiro caso, existe também uma tendência do valor de potencial real ser sempre maior do que o valor nominal. Assim, como no caso anterior, esta diferença depende do potencial de trabalho dos dois conversores D/As e, em nenhum caso, foi observado uma diferença maior do que a da resolução dos D/As.

Quando a cela eletroquímica está conectada ao instrumento, utilizando as mesmas condições descritas anteriormente, observa-se uma pequena variação do potencial real em relação ao caso anterior, porém esta variação é novamente, menor que a resolução dos D/As, demonstrando que, também, neste modo de operação, o sistema proposto opera de maneira satisfatória.

O sistema de seleção dos eletrodos, mostrado na figura 3.14, é composto por 8 circuitos integrados ADG-201A e por 4 "latches" 74LS373. Cada CI ADG-201A possui, na realidade, um conjunto de 4 chaves, as quais podem ser controladas independentemente.

Por conveniência, é mostrado no esquema apenas dois conjuntos de 4 chaves e dois "latches", sendo que os demais componentes que formam o sistema seguem a mesma montagem.

O processo de seleção do eletrodo envolve o envio do endereço pelo microcomputador, o qual irá habilitar o "latch" desejado para receber o dado responsável pela seleção do eletrodo através da conexão da chave analógica correspondente. O diagrama de pulso usado neste sistema é semelhante àquele mostrado na figura 3.10, sendo o tempo de seleção para cada eletrodo igual a 188 μ s.

O sistema é bastante flexível, permitindo que diferentes formas de seleção dos eletrodos sejam realizadas, tal como, o emprego de um eletrodo ou grupos de eletrodos a um mesmo potencial ou ainda que todos eles possam operar a potenciais diferentes. Todo este sistema envolve somente o uso de dois conversores D/A, o que é uma vantagem em relação a outros trabalhos descritos na literatura onde cada eletrodo necessita de um conversor D/A para poder operar a potenciais diferentes [75-77].

Tabela 3.5 - Potencial real aplicado aos eletrodos quando os conversores A/Ds estão operando a potenciais diferentes ($D/A_1 = 0,0$ V e $D/A_2 = -1,0$ V) com a cela eletroquímica desconectada e conectada ao instrumento.

No. do eletrodo	Pot. esperado (V)	Pot. encontrado (V) ^a	Diferença (mV)	Pot. encontrado (V) ^b	Diferença (mV)
1	-0,0000	-0,0043	+4,3	-0,0077	+7,7
2	-0,0333	-0,0385	+5,2	-0,0371	+3,8
3	-0,0667	-0,0721	+8,4	-0,0806	+13,9
4	-0,1000	-0,1062	+6,2	-0,1098	+9,8
5	-0,1333	-0,1410	+7,7	-0,1390	+5,7
6	-0,1667	-0,1738	+7,1	-0,1752	+8,5
7	-0,2000	-0,2112	+11,2	-0,2039	+3,9
8	-0,2333	-0,2424	+9,1	-0,2408	+7,5
9	-0,2667	-0,2748	+8,1	-0,2772	+10,5
10	-0,3000	-0,3084	+8,4	-0,3066	+6,6
11	-0,3333	-0,3425	+9,2	-0,3359	+2,9
12	-0,3667	-0,3769	+10,2	-0,3723	+5,3
13	-0,4000	-0,4112	+11,2	-0,4089	+8,9
14	-0,4333	-0,4432	+9,9	-0,4376	+4,3
15	-0,4667	-0,4753	+8,6	-0,4740	+7,3
16	-0,5000	-0,5110	+11,0	-0,5033	+3,3
17	-0,5333	-0,5446	+11,3	-0,5390	+5,7
18	-0,5667	-0,5777	+11,0	-0,5758	+9,1
19	-0,6000	-0,6114	+11,4	-0,6050	+5,0
20	-0,6333	-0,6453	+12,0	-0,6410	+7,7
21	-0,6667	-0,6784	+11,4	-0,6700	+3,0
22	-0,7000	-0,7106	+10,6	-0,6994	+0,6
23	-0,7333	-0,7441	+10,8	-0,7433	+10,0
24	-0,7667	-0,7789	+12,2	-0,7727	+6,0
25	-0,8000	-0,8119	+11,9	-0,8019	+1,9
26	-0,8333	-0,8439	+10,6	-0,8384	+5,1
27	-0,8667	-0,8778	+11,1	-0,8673	+0,6
28	-0,9000	-0,9100	+10,0	-0,9038	+3,8
29	-0,9333	-0,9437	+10,4	-0,9403	+7,0
30	-0,9667	-0,9764	+9,7	-0,9698	+3,1
31	-1,0000	-1,0104	+10,4	-1,0081	+8,1

a-Cela eletroquímica desconectada do instrumento.

b-Cela eletroquímica conectada ao instrumento.

3.4-PROGRAMA DE CONTROLE, AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS

Os programas utilizados para controle, aquisição e tratamento dos dados foram desenvolvidos em linguagem Quick-Basic 4.5 sendo que, nos dois primeiros casos o programa foi gerado em um modo executável para garantir uma maior reprodutibilidade nos tempos de comunicação entre o computador e o instrumento e também para aumentar a velocidade na aquisição dos dados.

As principais rotinas utilizadas na comunicação entre o microcomputador e o instrumento são mostradas no Anexo.

3.4.1-PROGRAMA PARA APLICAÇÃO DE POTENCIAL E LEITURA DE CORRENTE

Diversas rotinas para a aplicação de potencial na cela eletroquímica foram escritas para os dois diferentes modos de operação dos conversores D/As, descritos anteriormente. Dois procedimentos básicos de leitura do arranjo de eletrodos foram desenvolvidos. No primeiro caso, denominado de varredura de potencial, ambos os conversores D/As têm seus potenciais modificados de forma a aplicarem o mesmo potencial ao divisor de tensão. Esta rotina permite ainda, ao usuário, a seleção do eletrodo ou grupo de eletrodos, pertencente ao arranjo de UME, que serão empregados em uma medida. No segundo caso, denominado de varredura de eletrodo, os dois conversores operam a potenciais distintos e todos os eletrodos, pertencentes ao arranjo, participaram das medidas, sendo que o potencial de cada um deles será determinado pelo seu ponto de conexão ao divisor de tensão e pela diferença de potencial entre os conversores D/As.

Procedimento 1 - VARREDURA DE POTENCIAL

Para este procedimento foram escritas rotinas de aplicação de potencial na cela eletroquímica semelhantes às técnicas de rampa linear, rampa triangular e de pulso diferencial. É importante salientar que para os dois primeiros casos, a rampa de potencial é, na realidade, formada por pequenos pulsos (degrais) devido ao uso de circuitos digitais (conversores D/As). Desta forma, a amplitude mínima permitida para a alteração do potencial aplicado é de 14 mV, devido a resolução dos conversores D/As empregados. Porém, para facilitar as comparações dos dados obtidos com o segundo modo de trabalho do instrumento (varredura de eletrodo) optou-se por usar apenas 31 leituras de corrente por faixa de potencial selecionado. Este número é igual ao número de eletrodos presentes no arranjo e desta forma assegura-se a mesma resolução de potencial para ambos os casos.

Após a prévia seleção da técnica e do potencial inicial e final, o usuário seleciona, também, o eletrodo ou grupo de eletrodos que serão utilizados nas medidas. Ajustados estes parâmetros, a rotina de leitura é inicializada através da conexão das chaves analógicas dos eletrodos selecionados e a aplicação do potencial inicial em cada conversor D/A. Imediatamente, é inicializada a leitura de corrente, sendo que o número de conversões feitas pelo A/D, bem como a faixa empregada no cálculo do valor médio das leituras de corrente foram também pré-selecionadas. Após armazenar os dados o microcomputador aplica a cada conversor D/A o próximo potencial e o processo se repete até que toda medida seja concluída. Esta rotina permite ainda que sejam obtidos voltamogramas com médias de até 20 leituras. A figuras 3.16 resume o modo de operação desta rotina. No final da rotina todas as chaves dos eletrodos são desconectadas para evitar a deterioração dos eletrodos.

De maneira geral, as rotinas para as diferentes técnicas de varredura seguem, basicamente, o mesmo princípio.

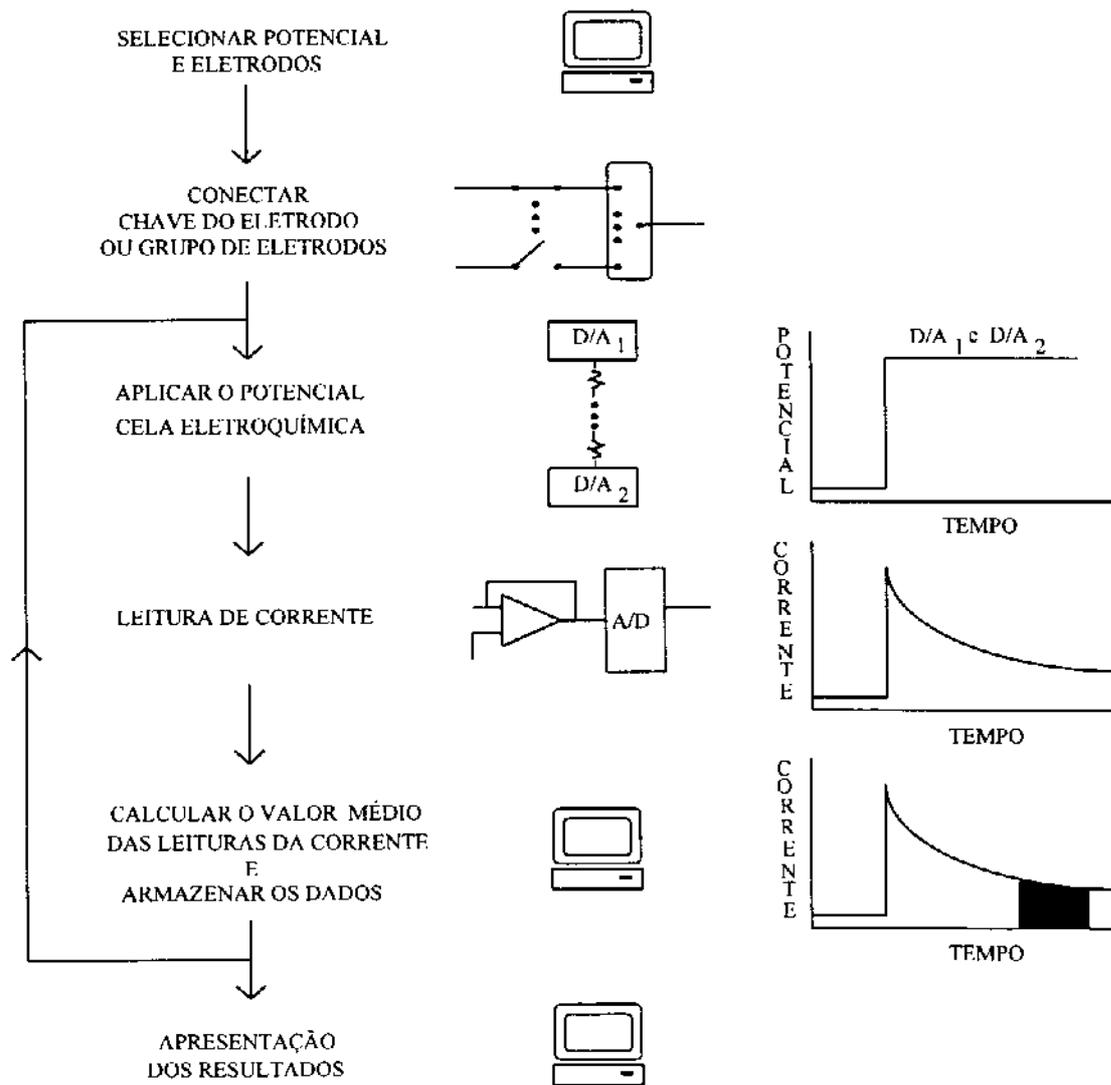


Figura 3.16 - Rotina de leitura para quando ambos os conversores D/As estão operando sob o mesmo potencial.

É evidente que no caso da técnica de pulso diferencial algumas modificações foram necessárias, tais como, um segundo pulso de potencial com amplitude pré-determinada e subtração das correntes lidas.

Procedimento 2 - VARREDURA DE ELETRODO

Para este procedimento, foram escritas rotinas de aplicação de potencial na cela eletroquímica semelhante as técnicas, pulso normal e diferencial.

Como no caso anterior, inicialmente é selecionado o potencial inicial e final que serão utilizados na medida. Posteriormente é conectada a chave do primeiro eletrodo e aplicado o potencial inicial no conversor D/A₁ e o potencial final no conversor D/A₂. Imediatamente, é inicializada a leitura de corrente através do conversor A/D. Assim como no caso anterior, o número conversões e a faixa empregada na integração da corrente foram pré- selecionados. Posteriormente é calculada a média dos valores de corrente convertidos pelo A/D, sendo este valor armazenado. O próximo passo é conectar a chave do segundo eletrodo e repetir as tarefas até que as correntes geradas pelos 31 eletrodos sejam lidas. Da mesma forma que na rotina anterior é permitido que sejam obtidos voltamogramas com médias de até 20 leituras. A figuras 3.17 resume o modo de operação desta rotina.

Rotinas envolvendo técnicas de pulso diferencial também foram escritas para este modo de operação, e novamente neste caso é necessário a inclusão de mais um pulso de potencial com amplitude pré-selecionada e uma etapa de subtração das correntes lidas.

Ao final das rotinas, discutidas anteriormente, os voltamogramas são prontamente apresentados na tela do computador, juntamente com os dados de corrente. É ainda permitido ao usuário a aplicação de filtros digitais com médias móveis e, quando desejado, imprimir e gravar os dados adquiridos em disco.

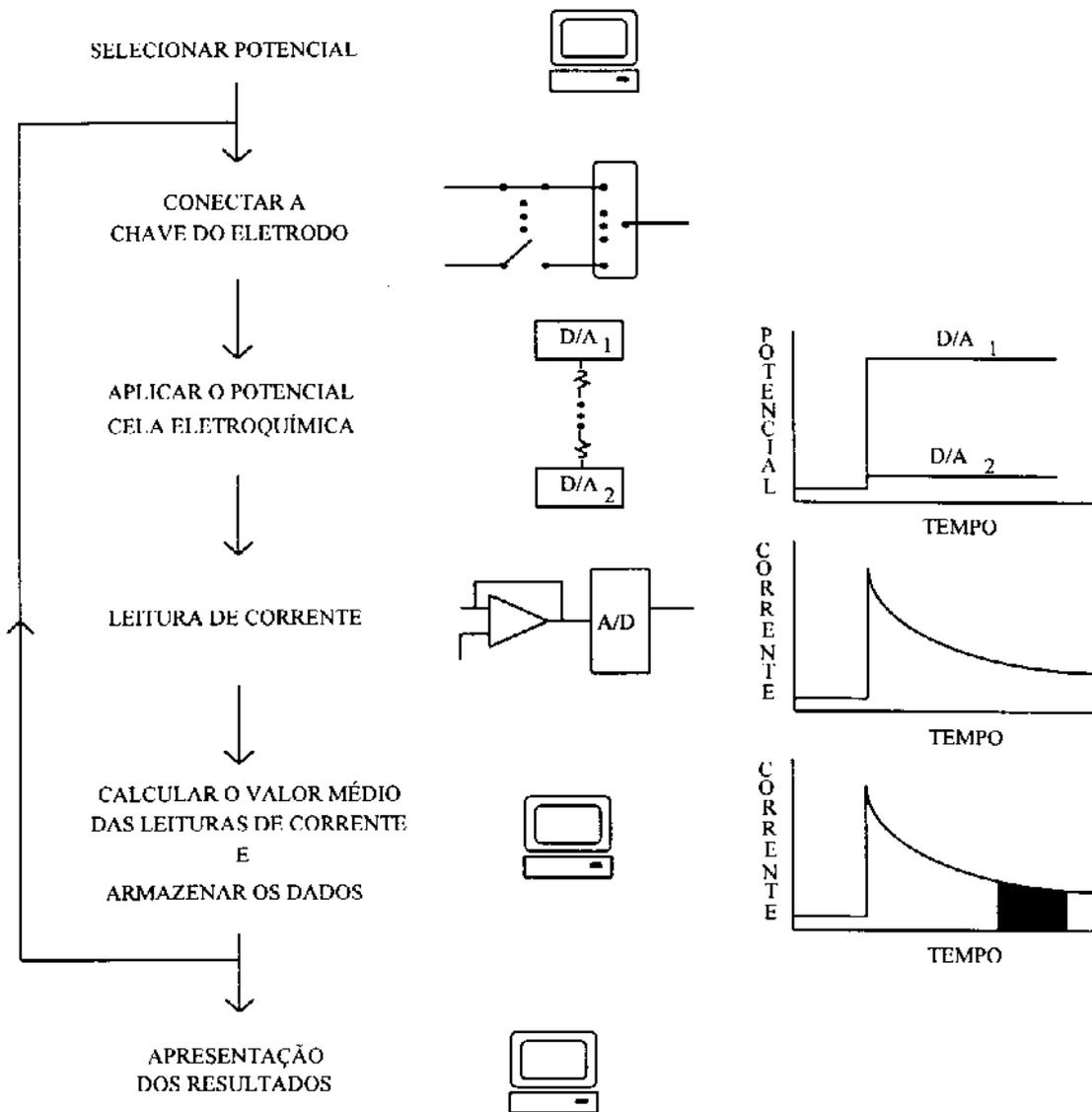


Figura 3.17 - Rotina de leitura para quando os conversores D/As estão operando sob potenciais diferentes.

FATOR DE CORREÇÃO E FILTROS DIGITAIS

Para corrigir distorções nos valores de corrente, causadas por diferenças de áreas dos eletrodos, foi escrita uma rotina que permite normalizar a resposta obtidas para cada um dos diferentes eletrodos pertencentes ao arranjo. Este fator de correção, como foi denominado, é calculado utilizando-se uma rotina específica, semelhante àquela mostrada na figura 3.17. Neste caso, no entanto, cada eletrodo é pulsado a um mesmo potencial, sendo este, suficiente para permitir que ocorra uma reação, a nível do eletrodo, de uma espécie eletroativa presente na cela eletroquímica. A partir dos dados de corrente obtidos é, então, calculado uma média para os resultados que apresentem uma concordância melhor que 8%. A razão entre esta média e a leitura de cada eletrodo resulta no fator de correção para cada eletrodo. Estes dados são gravados e utilizados para normalizar os valores de corrente futuramente adquiridos.

Também para melhorar a relação sinal/ruído e o aspecto da curva voltamétrica, foi escrita uma rotina que permite o uso de três diferentes filtros digitais com média móvel ponderada. Estes filtros podem ser empregados no voltamograma obtido por qualquer uma das técnicas, após o mesmo ser exibido na tela do microcomputador.

CURVAS DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO

Rotinas para a obtenção de curvas de corrente em função do tempo (cronoamperometria) também foram escritas para os dois procedimentos de operação do sistema de controle de potencial proposto. Estas rotinas permitem a aplicação do pulso de potencial com amplitude pré-determinada bem como a seleção do eletrodo ou grupo de eletrodos possibilitando medidas de até 10 pulsos sucessivos. Isto permite avaliar a

grandeza das correntes capacitivas e faradaicas e selecionar a faixa de integração da leitura de corrente com a maior relação i_f/i_c .

3.4.2 - PROGRAMA DE TRATAMENTO DE DADOS

Este programa acessa inicialmente um arquivo contendo as informações de todos os dados previamente gravados. Posteriormente, estes dados são apresentados ao usuário na forma de uma tabela, discriminando o nome do arquivo a técnica utilizada, a concentração da espécie eletroativa e a data de obtenção dos dados. Algumas destas informações foram previamente estabelecidas pelo usuário no momento em que os dados foram gravados tal como o nome do arquivo e concentração da espécie eletroativa. Outras informações são anexadas diretamente pelo programa, como a técnica que foi utilizada e data de aquisição dos dados. A partir desta tabela, que pode conter até 999 arquivos, o usuário pode selecionar até 10 voltamogramas os quais serão exibidos simultaneamente ou sequencialmente. Dados de corrente limite podem ser calculados para todos os voltamogramas selecionado de maneira simultânea, permitindo a comparação de reprodutibilidade dos dados ou a construção de curvas de calibração e adição padrão. Um relatório contendo todos os parâmetros e os dados de corrente de todos os voltamogramas selecionados é fornecido ao usuário.

O programa permite, caso o usuário desejar, que sejam eliminados dos cálculos dados de correntes pertencentes a eletrodos cujas respostas apresentem diferenças significativas dos demais.

O objetivo foi desenvolver um programa flexível e de fácil interação com usuário, deixando que ele possa tomar as decisões e avaliações necessárias.

3.5 - AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO SISTEMA VOLTAMÉTRICO MULTIELETRODO

Para avaliar a performance do sistema proposto, foi necessário construir um arranjo capaz de operar com cada eletrodo de maneira independente, sendo que, em sua construção, optou-se por utilizar um material de fácil obtenção no mercado e de baixo custo. Isto foi feito, em vista da dificuldade de construção de UMEs, que pode levar a sua inutilização [8] devido a defeitos de fabricação, conforme discutido anteriormente. Além disso, acreditou-se que era necessário obter uma certa experiência na construção de tais eletrodos, antes de utilizar técnicas de construção e materiais mais sofisticados.

A possibilidade de se utilizar cobre como substrato para eletrodos de filme de mercúrio, descritas em alguns trabalhos [61, 67], mostrou-se interessante e dentro das características desejadas. Porém, os eletrodos relatados nestes trabalhos, possuíam dimensões da ordem de milímetros, não havendo qualquer dado na literatura sob a utilização deste material na fabricação de UMEs. O uso de resina de poliéster, como suporte e material isolante para os eletrodos, foi também uma inovação na fabricação de UMEs. Estudos preliminares mostraram que a resina possui uma boa resistência ao ataque de soluções aquosas fortemente ácidas e básicas, sendo esta uma característica importante para a construção dos eletrodos.

Baseando-se nestas avaliações preliminares, fica claro a necessidade de se estudar o comportamento do eletrodo construído, o que leva a um impasse. O que seria avaliado primeiro: o eletrodo ou o instrumento desenvolvido? É evidente, que um não pode ser avaliado sem o outro e, portanto, algumas das discussões futuras foram divididas em itens na tentativa de tornar mais fácil a compreensão dos dados obtidos. Na prática, entretanto, os resultados encontrados, ocorreram muitas vezes, de maneira simultânea e em uma ordem cronológica muitas vezes diferente da que será discutida a seguir.

3.5.1 - PARTE EXPERIMENTAL

Como será verificado nas próximas discussões, na maioria dos experimentos realizados, utilizou-se basicamente duas espécies eletroativas, chumbo (II) e cádmio (II). Isto é justificado com base no trabalho de Donten e Kublik [61]. Estes autores verificaram que, em medidas voltamétricas de chumbo (II), envolvendo eletrodos de filme de mercúrio com substrato de cobre, não há a formação de qualquer composto intermetálico com cobre, que possa afetar o desempenho do eletrodo. O mesmo é observado para o cádmio, desde de que a espessura do filme de mercúrio seja maior ou igual a $1,5 \mu\text{m}$, a qual, segundo os mesmos autores, pode ser obtida apenas controlando o tempo de depósito do filme metálico.

Outra vantagem de se utilizar estas espécies, está no fato, dos sistemas Pb^{2+} - $\text{Pb}(\text{Hg})$ e Cd^{2+} - $\text{Cd}(\text{Hg})$ serem bem conhecidos em medidas voltamétricas, e, portanto, apropriados para o presente estudo.

Na maioria das medidas, um eletrodo de prata/cloreto de prata, contendo cloreto de potássio saturado, marca Corning, foi utilizado como contra eletrodo.

O oxigênio dissolvido presente nas soluções, utilizadas nas medidas, foi removido através da passagem de nitrogênio gasoso. Dois frascos lavadores contendo, no primeiro, uma solução de metavanadato de amônia e, no segundo, nitrato de crômio, ambos em meio ácido e contendo também um corpo de fundo de amalgama de zinco, foram utilizados para remover possíveis resíduos de oxigênio do gás de purga.

As medidas envolveram a adição de 25 ml de solução do eletrólito suporte na cela eletroquímica, a qual foi desaerada durante 20 a 30 min. Posteriormente, volumes apropriados da solução padrão da espécie eletroativa eram adicionados à cela e uma nova purga de nitrogênio era realizada, sendo que neste caso, o tempo de purga era proporcional ao volume adicionado.

Utilizou-se pipetas volumétricas e pipetadores automáticos, de volume variado, nas adições da solução padrão na cela eletroquímica.

Todos os materiais foram devidamente lavados com ácido nítrico 10 % (v/v) antes de sua utilização.

Um frasco de cloreto de polivinila, provido de tampa de polietileno, com volume de 100 ml foi utilizado como cela eletroquímica. Na tampa foram feitos orifícios para permitir a entrada dos electrodos, gás de purga e adição dos padrões.

Nas medidas envolvendo voltametria de redissolução anódica foram utilizados agitador e barra magnética de Teflon nas etapas de pré-concentração.

3.5.1.1 - SOLUÇÕES

-Chumbo(II) (Merck). Solução estoque $4,8313 \text{ mmol.L}^{-1}$ de chumbo (II) foi preparada a partir do metal. Uma certa quantidade do metal na forma de grãos foi lavada inicialmente com uma solução 1:1 de HNO_3 e água desionizada, posteriormente o material foi lavado com água desionizada, álcool e acetona. Após a secagem, 1,0 g do metal foi pesado e dissolvido em 10 ml de uma solução 1:1 de HNO_3 e água desionizada em becker de 400 ml coberto com vidro de relógio. Após a dissolução do metal o ácido restante foi evaporado e o material resultante foi suspenso para um litro com água desionizada contendo $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de HNO_3 .

-Cádmio (II) (Baker Chemical). Solução estoque $8,8968 \text{ mmol.L}^{-1}$ foi preparada a partir do metal. O procedimento foi semelhante ao descrito para a solução de chumbo (II)

-Nitrato de Sódio (Merck). Solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

-Tampão Acetato (ácido acético Mallinckrodt e acetato de sódio Mallinckrodt). Solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido acético e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de acetato de sódio (pH 4,7).

-Ácido Nítrico (Merck). solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

-Ácido Nítrico (Merck). Solução 10 % (v/v)

-Mercúrio (II) Solução de $0,01 \text{ moles.L}^{-1}$ de Hg^{2+} contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 foi preparada a partir da dissolução de mercúrio metálico (grau polarográfico, pureza 99,99999% Carlo Erba) em ácido nítrico.

-**Ácido Fosfórico** (Merck). Solução a 60 %.

-**Metavanadato de amônia** (Merck) Solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de metavanadato de amônia em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl.

-**Nitrato de Crômio** (Vetec) Solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrato de Crômio em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl.

3.5.2-ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO ARRANJO DE UMEs

Estudos iniciais envolvendo o arranjo de 31 UMEs, dispostos de forma circular, mostraram uma diferença muito grande de resposta para cada eletrodo. A figura 3.18 mostra o voltamograma obtido para uma solução $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 utilizando a técnica de varredura de eletrodo (cada eletrodo operando a potenciais diferentes). O filme de mercúrio metálico foi obtido pela redução natural de íons Hg^{2+} (sem aplicação de potencial), com tempo de depósito de 10 min.

Considerando que filmes de mercúrio podem apresentar irregularidades de formação [30], isto poderia ser, a primeira vista, a causa desta diferença de respostas. Baseado nisto, foi, inicialmente, estudada formas variadas do tratamento da superfície do substrato. Neste caso, os fios de cobre foram polidos com diferentes materiais abrasivos, tais como dolomita, aluminas e pasta de diamante, com granulometria variando entre $0,5$ a $0,05 \mu\text{m}$. Após a etapa de polimento, foram testados diferentes solventes na limpeza da superfície do substrato, tais como, água desionizada, álcool, acetona e hidrocarbonetos. Em todos os casos estudados, os resultados obtidos foram semelhantes ao mostrado na figura 3.18, onde se concluiu que outro fator, e não o tratamento empregado na superfície do substrato, era responsável pela variação de resposta observada para os eletrodos.

Estudos realizado por Donten e Kublik [61], mostravam que filmes de mercúrio apresentam as melhores características quando preparados pela redução natural de íons Hg^{2+} sobre a superfície de cobre metálico. Porém, quando o substrato possui mercúrio remanescente

de outros depósitos, filmes mais homogêneas são obtidos através da aplicação de um potencial. Neste caso, o potencial escolhido deve ser menor do que aquele observado para a evolução de hidrogênio. O tempo de depósito é outro fator importante na preparação do filme, pois afeta diretamente sua espessura.

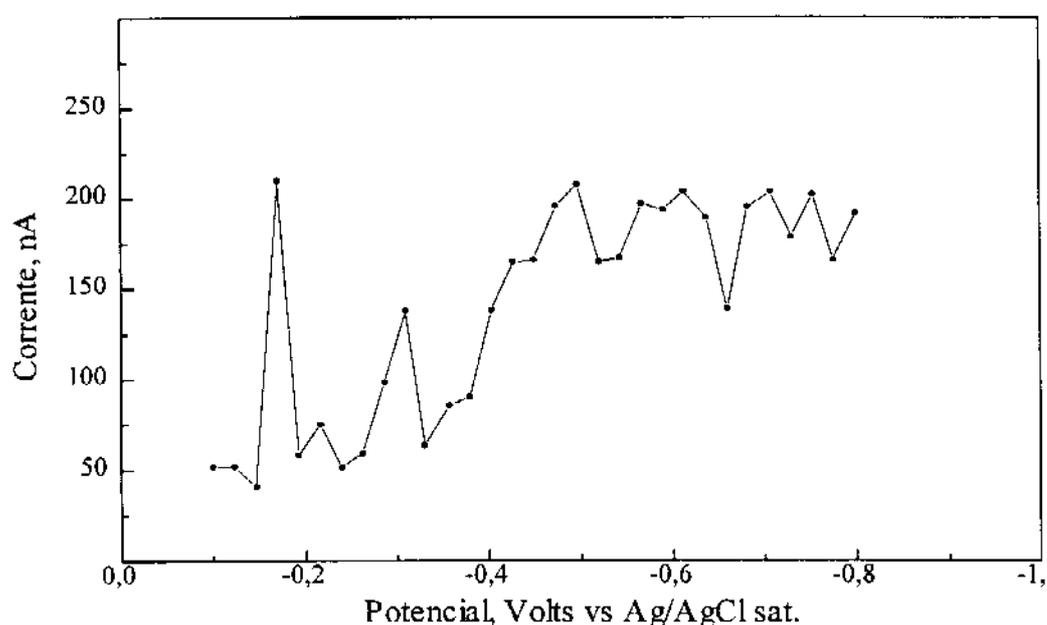


Figura 3.18 - Voltamogram de uma solução $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 utilizando a técnica de varredura de eletrodo. Eletrodo de trabalho, arranjo de 31 UMEs. Contra eletrodo, eletrodo de Ag/AgCl com KCl saturado. Filme de mercúrio metálico obtido por redução natural de íons Hg^{2+} , com tempo de depósito de 10 min.

Considerando as afirmações acima, foi estudado o comportamento de resposta dos eletrodos em relação a filmes de mercúrio preparados a diferentes potenciais e por diferentes intervalos de tempo. Foram utilizados tempos de depósito entre 1 a 30 min, com ou sem a aplicação de potencial na faixa de 0,0 a -0,5 V. Entre cada depósito, os eletrodos foram devidamente lixados e polidos para eliminar o filme de mercúrio anterior. Para tempos

menores que 5 min, independente da existência ou não de um potencial aplicado, os eletrodos apresentaram maiores diferenças de resposta. Porém acima deste tempo, os resultados não eram significativamente melhores do que aqueles mostrados na figura 3.18. Situação semelhante foi notada quando não havia a remoção do filme de mercúrio entre as etapas de depósitos.

Desta forma, chegou-se a conclusão de que dois fatores poderiam ser responsáveis pelos resultados encontrados, a diferença de área dos eletrodos e a penetração de solução por canais formados entre os fios de cobre e a resina de poliéster. O primeiro caso poderia ser justificado devido a dificuldade encontrada, durante a construção do arranjo, em esticar todos os fios de cobre de maneira exatamente igual. Desta forma, os fios não seriam perfeitamente paralelos, resultando em uma diferente exposição da área formada pela secção transversal de cada fio. Em alguns casos as diferenças de respostas são muito elevadas para serem justificadas somente pela diferença de área, nestes casos é possível a ocorrência de formação de canais, porém não se encontrou evidências que pudessem comprovar este fato.

Desta maneira, um novo arranjo de UMEs foi construído, de tal forma que, cada eletrodo do arranjo é formado por um conjunto de 7 UMEs. Com isto, as diferenças de respostas entre os 31 eletrodos, poderiam ser minimizadas através de uma distribuição média destas diferenças entre o conjunto de 7 UMEs.

A figura 3.19 mostra o voltamograma obtido, com o uso deste novo arranjo, para uma solução $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 utilizando a técnica de varredura de eletrodo. Novamente, os pontos mostrados na curva indicam a resposta de cada eletrodo, que neste caso, é formada pela soma das respostas de 7 UMEs. O filme de mercúrio foi preparado da mesma maneira que aquela descrita para a figura 3.18.

A dados revelam uma menor diferença de resposta entre os eletrodos, porém ela ainda está presente. Isto confirma também, que grande parte das diferenças de resposta entre os eletrodos do arranjo formado apenas por 1 UME tem como causa principal a diferença de área entre os eletrodos e a possível formação de canais.

Com base em todos estes resultados foi selecionado este último eletrodo para os futuros estudos. A preparação do filme de mercúrio será realizada sem a aplicação de potencial, mergulhando-se o arranjo em uma solução $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de Hg^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 por 10 min. Entre cada depósito, os eletrodos foram lixados e polidos, como descrito na seção 2.8.

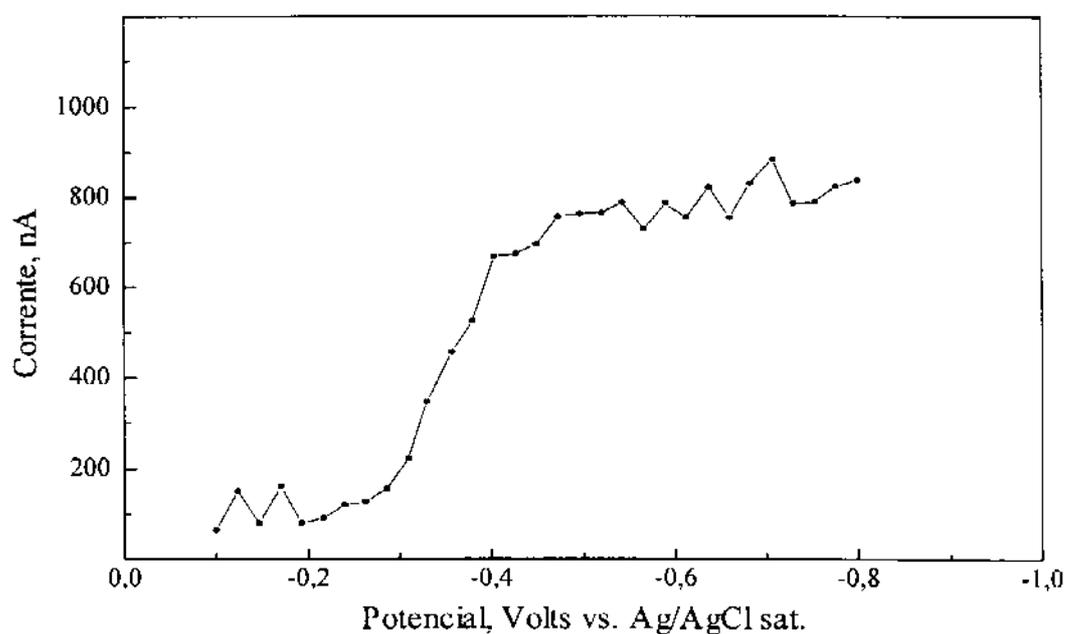


Figura 3.19 - Voltamogram de uma solução $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 utilizando a técnica de varredura de eletrodo. Eletrodo de trabalho, arranjo de 31 eletrodos formado por um grupo de 7 UMEs. Contra eletrodo, Ag/AgCl com KCl saturado. Filme de mercúrio metálico, redução natural de íons Hg^{2+} , com tempo de depósito de 10 min.

Durante o estudo do desempenho do sistema voltamétrico ocorreram várias preparações de novos filmes de mercúrio. Observou-se que, de maneira geral, havia uma concordância entre os resultados obtidos para as diferentes preparações dos filmes. Porém, em certo casos, observou-se que alguns eletrodos passavam a responder de maneira completamente diferente para diferentes preparações do depósito de mercúrio, como pode ser

observado na figura 3.20. Neste exemplo, são mostrados os voltamogramas para uma solução de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 para três diferentes preparações do filme de mercúrio, feitos em dias diferentes. As curvas (a), (b) e (c) representam a ordem cronológica de preparação do filme. Como pode ser observado, o eletrodo de número 17, indicado na figura, apresenta uma resposta muito diferente na curva (b) quando comparada com as outras curvas.

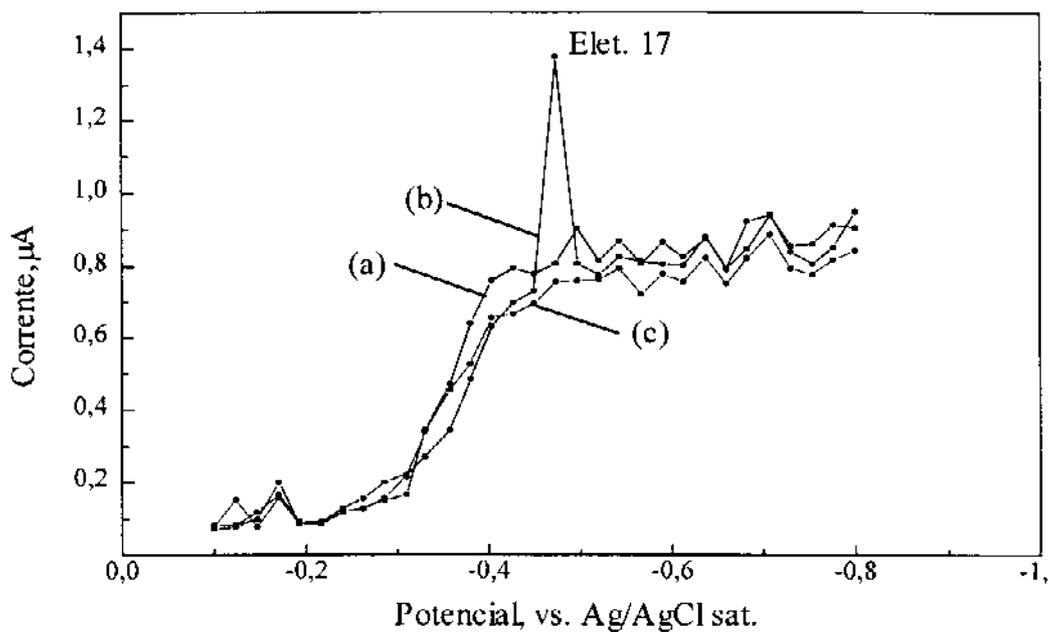


Figura 3.20 - Voltamogramas de uma solução $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 utilizando a técnica de varredura de eletrodo. Eletrodo de trabalho, arranjo de 31 eletrodos formados por grupo de 7 UMEs. Contra eletrodo, Ag/AgCl com KCl saturado. As curvas (a), (b) e (c) mostram os dados obtidos para diferentes preparações do filme de mercúrio, em diferentes dias, seguindo a ordem cronológica de preparação.

A observação deste eletrodo, com auxílio de um microscópio, nas condições que resultou na curva (b), não revelou uma diferença significativa no filme de mercúrio, quando comparado aos demais.

O fato de a curva (c) ter sido obtida com o filme de mercúrio preparado posteriormente aquele da curva (b) pode revelar que, durante a polimerização da resina de poliéster, na etapa de construção do eletrodo, pequenas bolhas de ar tenham sido retidas na vizinhança do eletrodo. Considerando que entre os depósitos de mercúrio, o arranjo foi sempre lixado e polido, para garantir uma remoção total do mercúrio, anteriormente depositado, estas pequenas bolhas podem ter alcançado a superfície do eletrodo permitindo, assim, a formação de canais e o aumento na sua área efetiva [8].

Isto foi comprovado, removendo-se do conjunto de 7 UMEs, um ou mais de um eletrodo de forma a impedir que ele participasse da medida, adicionado-se na sua superfície um adesivo, a base de epoxi, de forma a isolá-los.

A figura 3.21 mostra dois voltamogramas para íons chumbo (II) nas mesmas condições descritas anteriormente. Na curva (a) todos os 7 UMEs que formam o eletrodo número 17 estão em operação, enquanto que na figura (b) um único eletrodo deste conjunto foi isolado.

O resultado mostra que apenas um eletrodo do grupo de 7, é responsável pelo aumento excessivo de resposta do eletrodo de número 17, comprovando a tese de que este aumento é causado, principalmente, pela formação de canais.

Este exemplo dado para o eletrodo 17, não foi um caso isolado, outros eletrodos mostraram comportamentos semelhantes, revelando que cuidados especiais devem ser tomados durante a preparação do eletrodo no que diz respeito a presença de bolhas de ar no material que será utilizado como suporte para os eletrodos. Materiais de baixa viscosidade e com tempo de polimerização lento são mais recomendados pois permitem que possíveis bolhas sejam eliminadas durante a etapa de polimerização deste material.

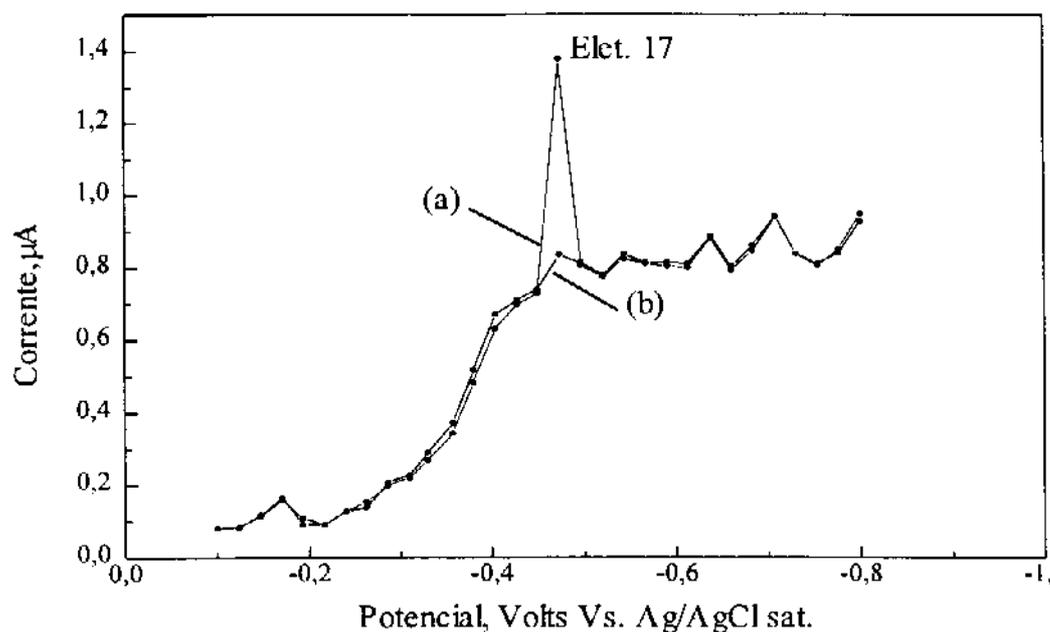


Figura 3.21 - Voltamogram de uma solução $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{+2} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 utilizando a técnica de varredura de eletrodo. Eletrodo de trabalho, arranjo de 31 eletrodos formados por grupo de 7 UMEs. Contra eletrodo, Ag/AgCl com KCl saturado. A curva (a) mostra a resposta para o eletrodo número 17 quando seus 7 UMEs estão expostos, enquanto que na curva (b) 1 UME deste mesmo conjunto foi isolado com adesivo a base de epoxi.

3.5.3-FATOR DE CORREÇÃO DOS ELETRODOS

Na tentativa de corrigir as diferenças de resposta observadas para os eletrodos, foi desenvolvido um método para normalizar as respostas de corrente.

A medidas de corrente para cada eletrodo são semelhantes àquela utilizada na técnica de varredura de eletrodo, sendo que neste caso, o mesmo potencial é aplicado a cada eletrodo. Este potencial é selecionado de modo a permitir que ocorra na superfície de cada eletrodo a

mesma reação. A partir destes dados de corrente, é calculada uma média para as resposta dos eletrodos que apresentem concordância melhor que 8%. A razão entre esta média e a leitura de corrente obtida para cada eletrodo resulta no fator de correção. Posteriormente, os 31 fatores são utilizados para corrigir a resposta de cada eletrodo.

A figura 3.22 exemplifica um conjunto de fatores de correção encontrados para os eletrodos, após aplicação de um potencial de -0,8 V, estando presente na cela eletroquímica uma solução $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cd^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 .

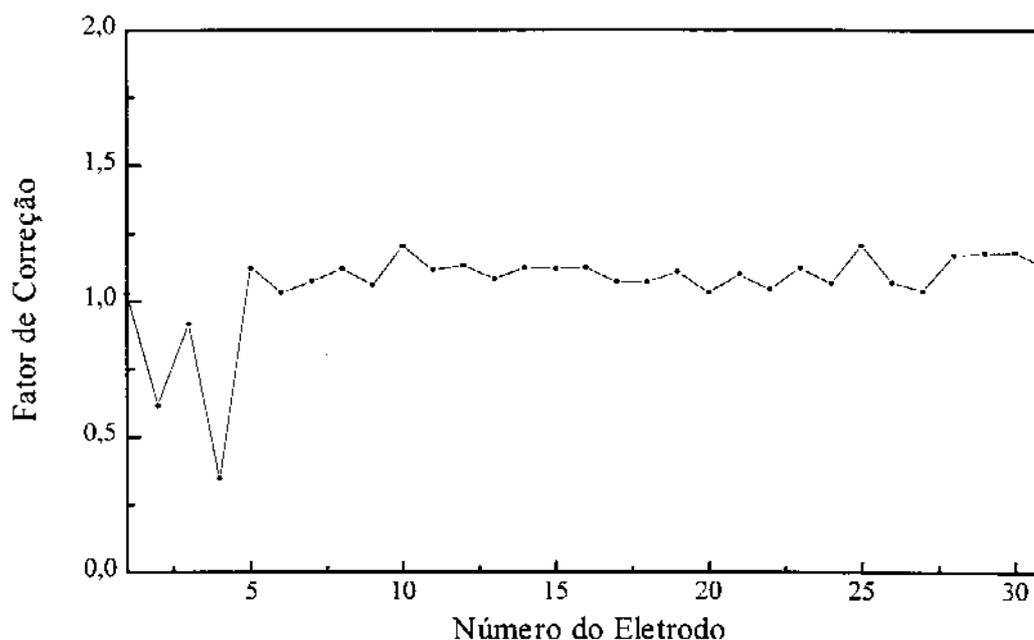


Figura 3.22 - Curva mostrando os 31 fatores de correção para o arranjo de 31 eletrodos formados por grupo de 7 UMEs. Potencial aplicado em todos os eletrodos -0,8 V. Solução $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cd^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 . Contra eletrodo, Ag/AgCl com KCl saturado.

A figura 3.23 mostra o voltamograma para o íon cádmio (II), nas mesmas condições utilizadas anteriormente, sem a aplicação do fator de correção (a) e após a aplicação do fator de correção (b).

O uso do fator de correção diminui as diferenças de resposta dos eletrodos e melhora o aspecto da curva, sendo este o seu objetivo principal.

No entanto, deve-se observar que nem todos os eletrodos foram corrigidos de maneira satisfatória. Resultados semelhantes são observados mesmo em situações onde, tanto o fator de correção como os voltamogramas, foram obtidos através de médias de 3, 10 e 20 leituras. Estes casos sugerem que a falta de correção, observada para alguns eletrodos, não deve ser consequência da diferença de medidas causada por ruídos ou interferências durante o processo de obtenção dos dados.

Justificativas baseadas na formação de canais, por onde a espécie eletroativa possa migrar entre o fio de cobre e a resina, causando assim uma diferença muito grande de resposta dos eletrodos, parecem ser inconsistente se analisarmos, por exemplo, os eletrodos de número 2 e 4. Neste caso, o eletrodo que apresenta a maior diferença de resposta (eletrodo 4) foi convenientemente corrigido, enquanto que o outro (eletrodo 2) continua a apresentar uma diferença de resposta, mesmo depois de aplicado o fator de correção.

Aparentemente, a causa principal deste comportamento está ligada às diferenças de potencial aplicado aos eletrodos durante as medidas de corrente para o cálculo do fator de correção e da obtenção do voltamograma. No exemplo mostrado, algumas destas diferenças podem alcançar até 0,7 V, e desta forma, é possível que ocorram mudanças na interface eletrodo-solução.

Este tipo de correção, no entanto, pode causar alteração nos valores da corrente limite. Isto ocorre, principalmente, devido ao tipo de cálculo empregado que envolve o uso de valores médios de correntes para encontrar os valores do fator de correção. Valores médios são muito afetados, quando um único dado de um determinado conjunto possui um desvio muito grande.

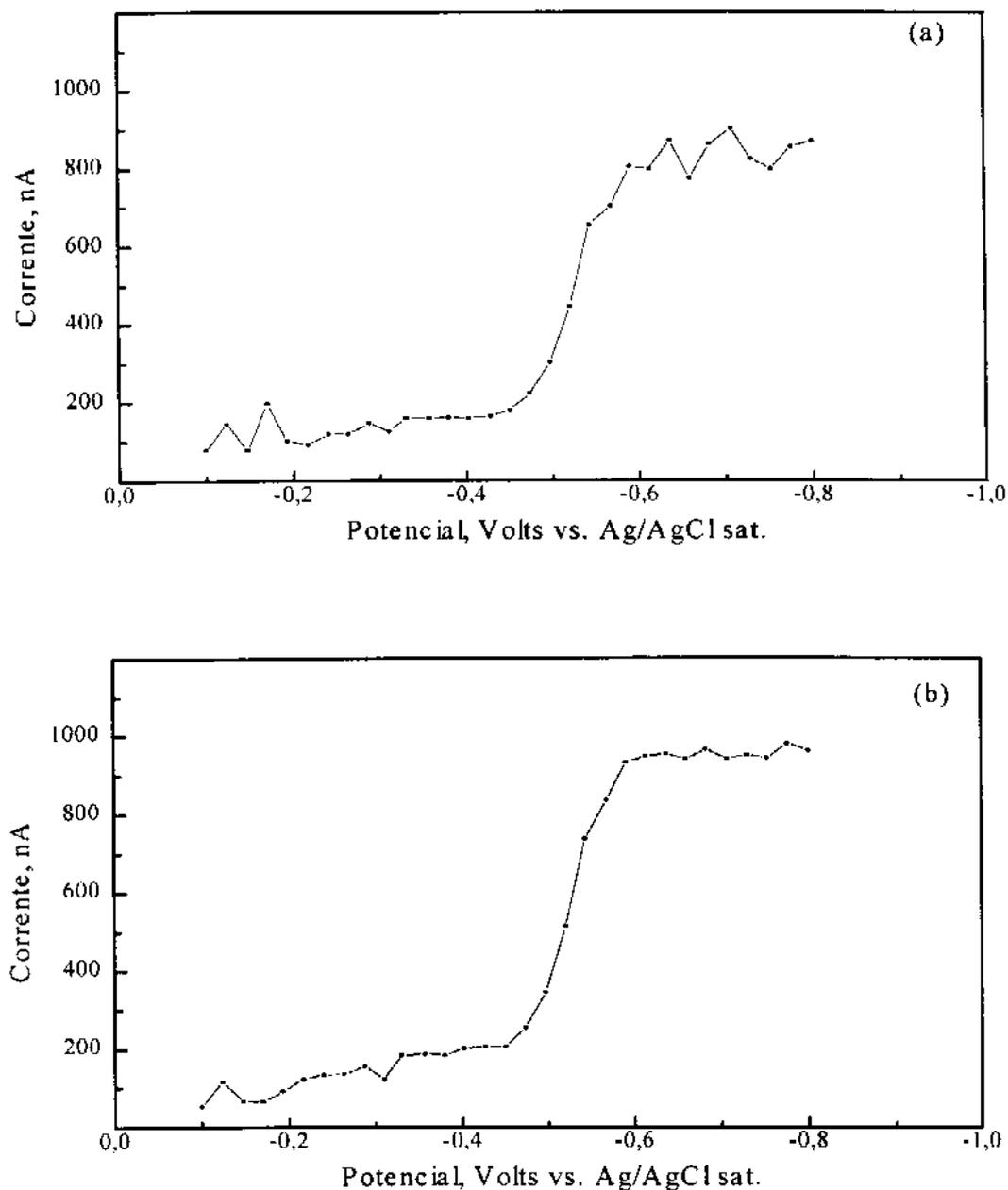


Figura 3.23 - Voltamogramas obtidos utilizando-se a técnica de varredura de eletrodo para uma solução contendo $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cd^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 . Eletrodo de trabalho, arranjo de 31 eletrodos formados por grupo de 7 UMEs. Contra eletrodo, Ag/AgCl com KCl saturado. (a) sem a aplicação do fator de correção e (b) com a aplicação do fator de correção.

Assim, se eletrodos que possuíssem uma diferença de resposta muito elevada em relação aos demais, como por exemplo os eletrodos 2 e 4 da figura 3.22, fossem considerados para o cálculo da média, esta seria muito afetada por estes resultados. Com isto, todas as respostas de cada eletrodos seriam também afetados no momento da correção.

Para tentar minimizar estes fatos, foram considerados, para efeito do cálculo da média, somente as respostas dos eletrodo que apresentassem valores concordantes entre si melhor que 8 %.

Este fato, no entanto, tem pouca importância nas determinações quantitativas, se tanto os voltamogramas das soluções padrão, bem como os das amostras, sofrerem o mesmo tipo de correção, como será verificado futuramente.

O uso da mediana, para calcular o fator de correção, também foi avaliado recentemente e se mostrou mais apropriado, uma vez que, valores discrepantes de resposta dos eletrodos não afetam este tipo de cálculo. O seu emprego é portanto aconselhado, quando houver a necessidade de correções deste tipo.

No entanto, todas as correções de resposta dos eletrodos, que serão mostradas neste trabalho, foram realizadas utilizando a metodologia descrita anteriormente, uma vez que a obtenção dos dados ocorreu antes da análise do uso da mediana.

3.5.4 - FILTROS DIGITAIS

Com o objetivo de melhorar a relação sinal/ruído, para os dados de corrente obtidos, e também melhorar o aspecto das curvas voltamétricas, foram empregados filtros digitais com média móvel ponderada [82].

O programa desenvolvido possui 3 opções diferentes de filtros. No primeiro caso, denominado de filtro 2, a média é calculada entre dois pontos vizinhos, tendo cada um o mesmo peso. No segundo caso, denominado de filtro 3, a média é calculada entre 3 pontos

vizinhos, novamente todos eles possuem o mesmo peso. No último caso, denominado de filtro 5, a média é calculada entre 5 pontos vizinhos, tendo o valor central peso 3, seus vizinhos mais próximos peso 2 e os mais distantes peso 1. As relações matemáticas são mostradas a seguir:

Filtro 2.

$$I_n = (i_n + i_{n+1}) / 2 \quad (3.7)$$

Filtro 3.

$$I_n = (i_{n-1} + i_n + i_{n+1}) / 3 \quad (3.8)$$

Filtro 5.

$$I_n = [(i_{n-2}) + 2(i_{n-1}) + 3(i_n) + 2(i_{n+1}) + (i_{n+2})] / 9 \quad (3.9)$$

onde :

i_n = inésimo valor de corrente encontrada.

I_n = inésimo valor de corrente calculado.

A figura 3.24(a) mostra um voltamograma médio para 6 medidas de uma solução 0,15 mmol.L⁻¹ de Pb²⁺ em 0,1 mol.L⁻¹ de NaNO₃ com o desvio padrão para cada um dos 31 eletrodos do arranjo formados por grupo de 7 UMEs. Quando cada um dos 6 voltamogramas são primeiramente tratados com o filtro 5 e, posteriormente, calculado os valores médios para cada eletrodo, ocorre uma sensível diminuição nos valores dos desvios, como mostrado na figura 3.24(b). Neste caso, foi encontrado um ganho médio de 8 vezes na relação sinal/ruído.

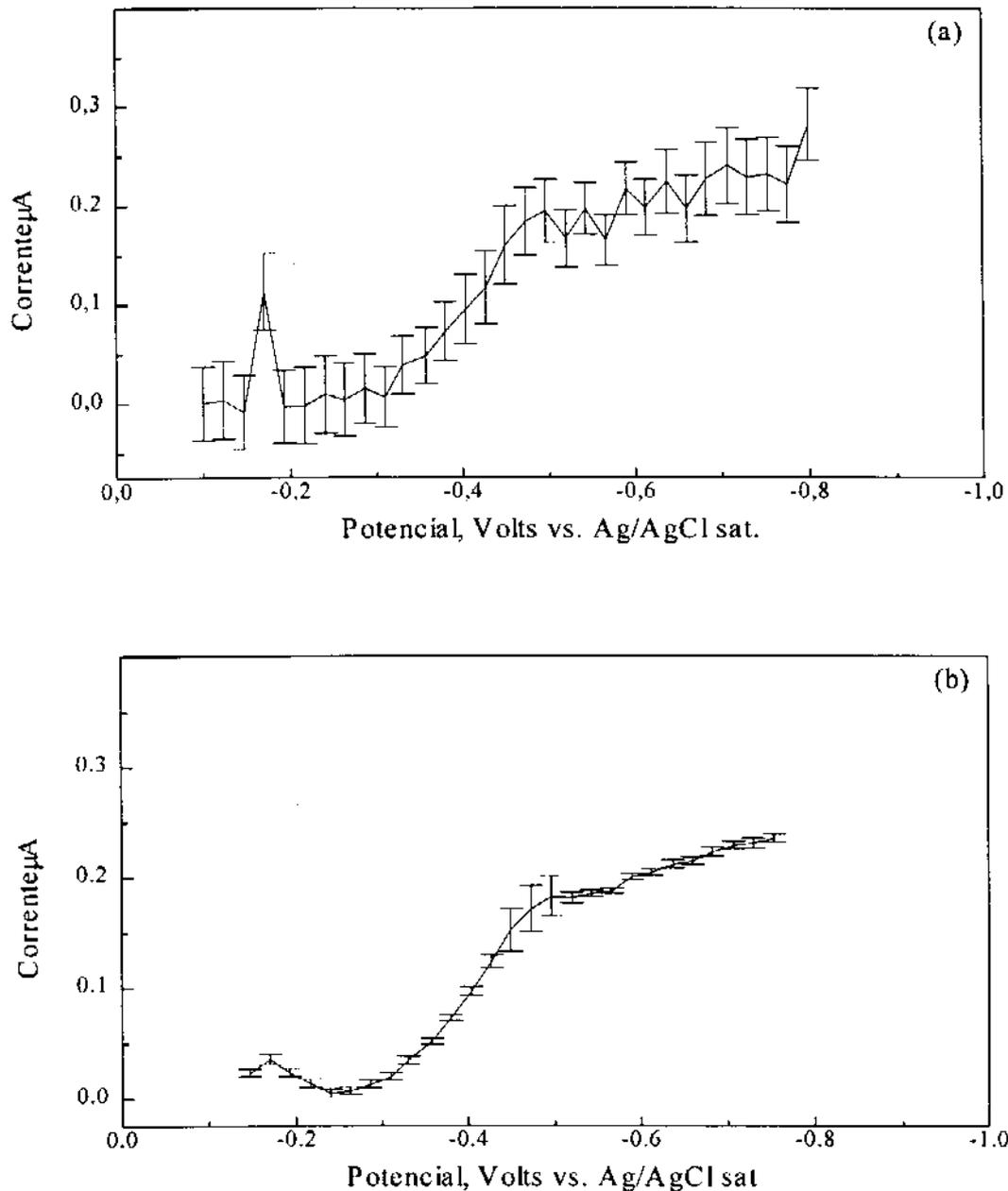


Figura 3.24 - Voltamograma para uma solução contendo $0,15 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 . Técnica, varredura de eletrodo. Eletrodo de trabalho, arranjo de 31 eletrodos formados por grupo de 7 UMEs. Contra eletrodo, Ag/AgCl com KCl saturado. (a) Dados originais, média de 6 voltamogramas e os desvios padrão para a corrente de cada eletrodo, (b) aplicação do filtro 5 para cada voltamograma antes do cálculo do valor médio.

Considerando que o aumento da relação sinal/ruído para uma média de 6 leituras é igual a 2,5 vezes ($s/(6)^{1/2}$, onde s representa o do desvio padrão), o ganho proporcionado pelo emprego do filtro 5 é, então, de 3,2 vezes (ganho total encontrado experimentalmente de 8 vezes, dividido pelo ganho esperado teóricamente, proporcionado pelo cálculo da média de 6 leituras de 2,5 vezes). Este valor encontrado, é muito próximo ao valor esperado teóricamente de 3 vezes ($s/(9)^{1/2}$) para o emprego do filtro 5.

Dados experimentais mostram que para a média de 6 voltamogramas, após a aplicação dos filtros 2 e 3, foram encontrados um aumento médio da relação sinal/ruído de 6 e 3 vezes, respectivamente, sendo que, teóricamente, estes valores deveriam ser 3,5 e 4,3 vezes. Para estes dois filtros os resultados encontrados são diferentes daqueles valores esperados teóricamente, principalmente, para o filtro número 2.

Simulações realizadas com curvas teóricas mostram que o valor do ganho proporcionado por estes filtros, para a relação sinal/ruído, dependem do comportamento relativo de resposta dos eletrodos. Desta forma, quando as curvas apresentam desvios semelhantes acima e abaixo do valor médio, o filtro número 2 proporciona um ganho muito maior do que aquele esperado teóricamente. Mesmo nesta situação, o ganho proporcionado pelo filtro número 5 não sofreu alterações significativas e portanto este filtro foi escolhido para o tratamento dos voltamogramas.

Além de melhorar a relação sinal/ruído o uso destes filtros proporciona também um melhor aspecto ao voltamograma como é mostrado na figura 3.25. A curva (a) mostra o emprego do filtro 5 nos dados referentes ao voltamograma mostrado na figura 3.23(a). No outro exemplo, curva (b), é mostrado o mesmo voltamograma após a aplicação do fator de correção e o filtro número 5.

Nos casos onde o fator de correção foi utilizado, foi verificado a mesma relação sinal/ruído para cada filtro, indicando desta forma, que o fator de correção não proporciona qualquer alteração nos desvios observados sendo sua única função a de melhorar o aspecto da curva.

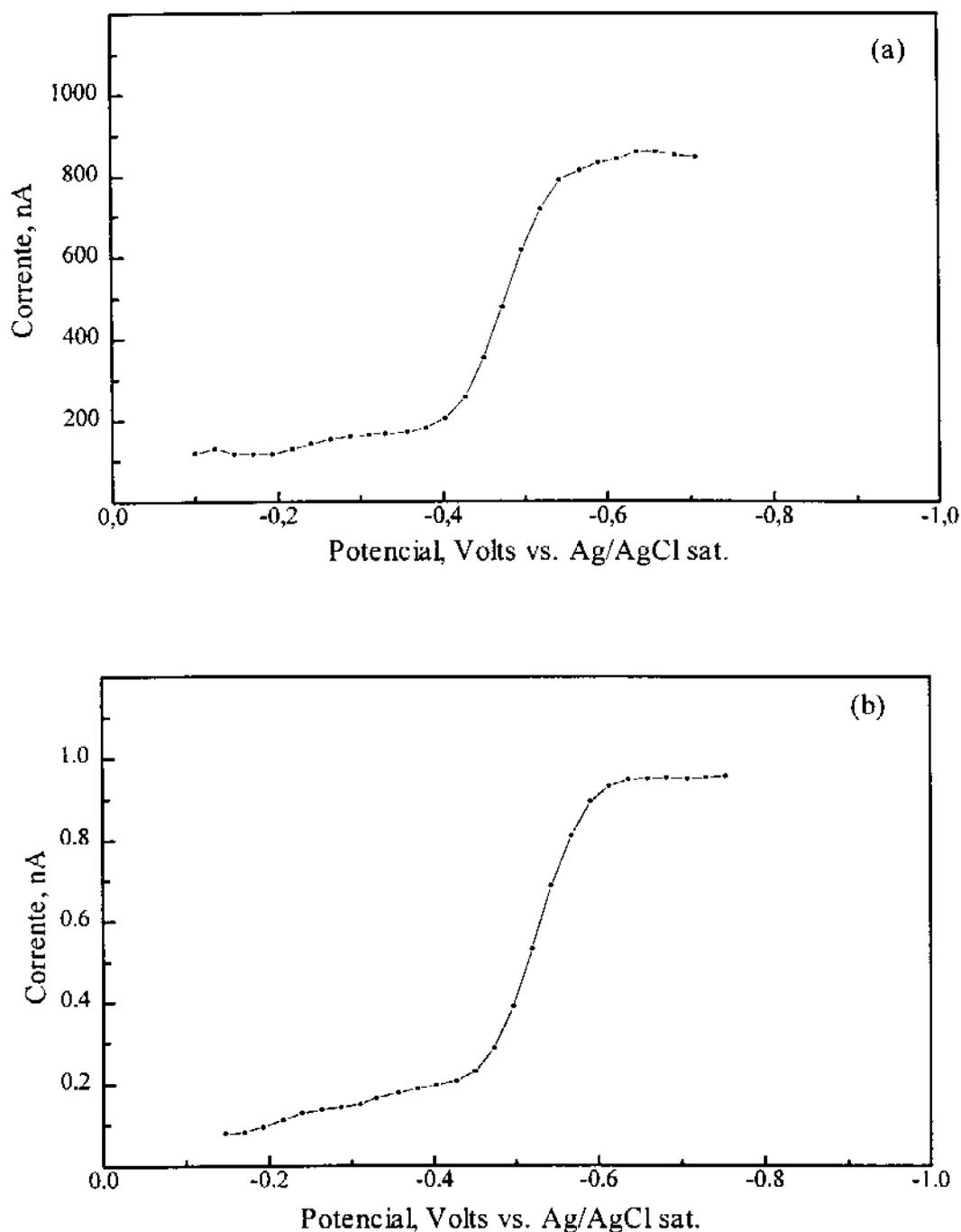


Figura 3.25 - Voltamograma utilizando a técnica de varredura de eletrodo para uma solução contendo $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cd^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 . Eletrodo de trabalho, arranjo de 31 UMEs formados por grupo de 7 eletrodos. Contra eletrodo, Ag/AgCl com KCl saturado. (a) A aplicação do filtro digital 5 e (b) Fator de correção mais filtro digital 5.

3.3.5 - ALGUNS ASPECTOS ENVOLVENDO TRATAMENTO DE DADOS

Os cálculos da corrente total (i_T) e da corrente limite (i_l) são feitos diretamente pelo programa desenvolvido, sendo que o último valor pode ser encontrado por dois procedimentos diferentes. O primeiro caso envolve a subtração da corrente residual, obtida para quando somente o eletrólito suporte está presente na cela, daqueles valores de corrente encontrados para o voltamograma da espécie de interesse. No segundo caso, a corrente limite é encontrada diretamente através do voltamograma quando a espécie de interesse está presente, sem que seja necessário a obtenção da curva para o eletrólito suporte. Em ambos os casos o usuário pode selecionar os pontos pertencentes ao voltamograma que serão utilizados nos cálculos. Este procedimento permite a eliminação dos dados que apresentem distorções significativas dos demais e que, portanto, possam influir no resultado final. Tal fato, é observado, principalmente, nos casos onde a técnica de varredura de eletrodo é utilizada, devido as diferenças de resposta de cada eletrodo.

Por exemplo, no caso dos voltamogramas que apresentam formas semelhantes àquelas observadas para a voltametria de corrente contínua (DC), o usuário seleciona os pontos, localizados na região dos potenciais onde não há reação com a espécie de interesse e na faixa que determina a corrente limite. Uma melhor reta é então traçada para o primeiro grupo de pontos, a qual é então subtraída de todos os valores de corrente do segundo grupo. A média obtida para estas diferenças resulta na corrente limite.

A figura 3.26 mostra o comportamento do valor da corrente limite para quando os eletrodos que apresentam respostas significativamente diferentes dos demais são considerados nos cálculos e quando eles são eliminados. Este voltamograma foi obtido a partir de uma solução $0,35 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 , utilizando a técnica de varredura de eletrodo. Na figura 3.26(a) é mostrado o resultado do cálculo para todos os dados de corrente compreendidos respectivamente na região da corrente residual (i_T) e na faixa que determina a corrente limite (i_l), os quais estão assinalados por um círculo.

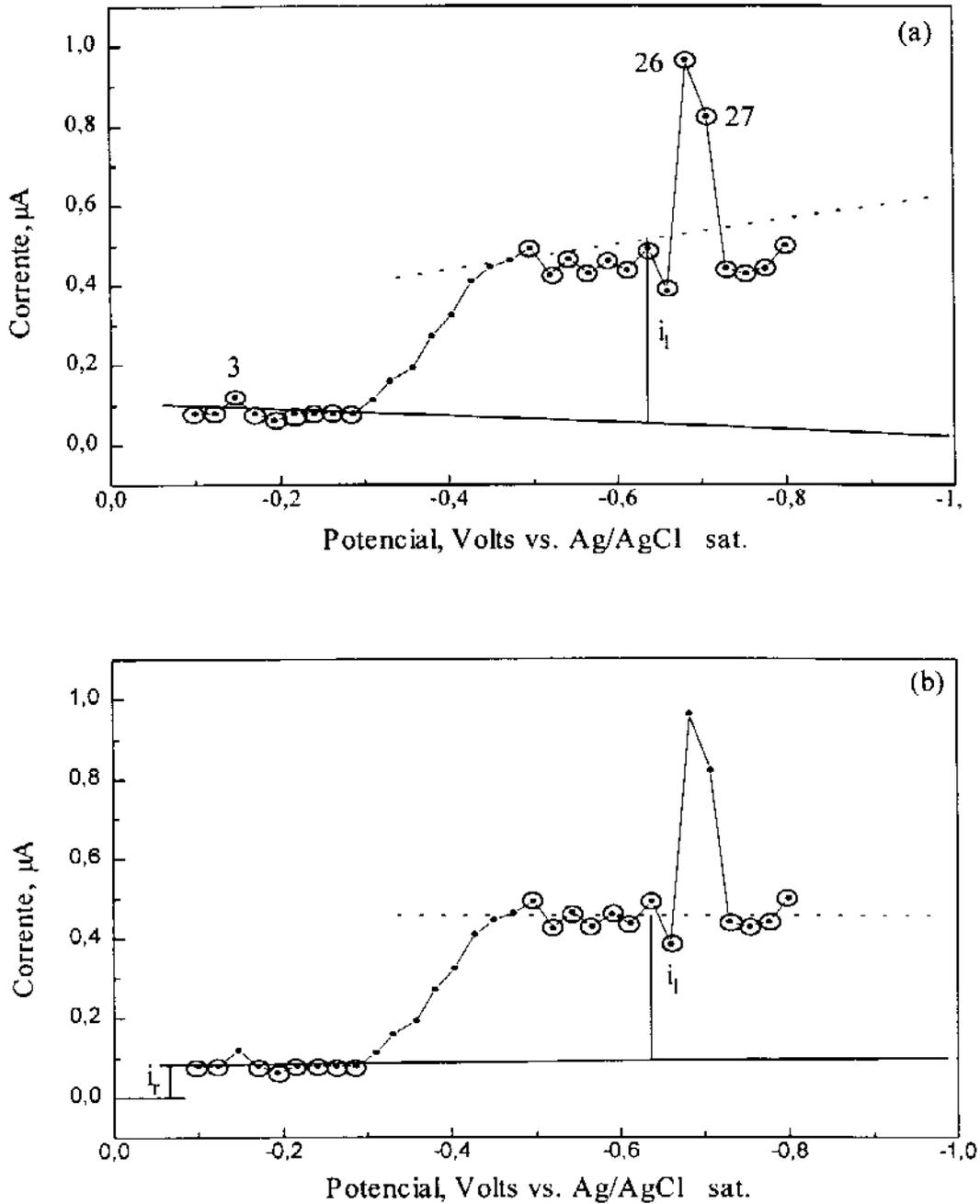


Figura 3.26 - Comportamento do valor da corrente limite quando eletrodos que apresentam respostas significativamente diferentes são empregadas nos cálculos. Os pontos marcados por um círculo foram aqueles utilizados nos cálculos. i_l , corrente limite. i_r , corrente residual

A figura 3.26(b) mostra o mesmo resultado quando são eliminados dos cálculos os dados que apresentam respostas significativamente diferentes. As retas pontilhadas, mostradas nas duas figuras, foram colocadas apenas para indicar como os eletrodos que apresentam respostas diferentes dos demais afetam a medida da corrente limite. Como pode ser observado, a grandeza desta corrente é afetada para a situação onde todas as respostas dos eletrodos, localizados na duas regiões, são consideradas nos cálculos.

Por exemplo, a resposta do eletrodo de número 3, indicado na figura 3.26(a) é 50% maior que aquela apresentada por seu vizinhos, eletrodos de número 2 e 4. Isto faz com que a reta que determina a corrente residual sofra um desvio assentado.

Se os valores de corrente, obtidos para os eletrodos de número 26 e 27, forem utilizados no cálculo para encontrar o valor de i_l , este sofrerá um aumento significativo, como pode ser observado na figura 3.26. As diferenças de respostas destes dois eletrodos em relação as médias de corrente obtidas para os demais eletrodos situados na região da corrente limite, é 2,1 e 1,8 vezes maior, respectivamente.

A figura 3.26(b) revela ainda que os dados de corrente selecionados para o cálculo de i_l ainda apresentam diferenças, porém, neste caso, o valor médio de corrente encontrado para estes dados apresenta um desvio padrão relativo de 7%. Este valor foi frequentemente encontrado em diversas medidas, e tem sua origem nas diferenças de resposta dos eletrodos.

Nos cálculos envolvendo a determinação da corrente total (i_t), soma da corrente residual e limite, procedimentos semelhantes àqueles discutidos foram seguidos. Estes procedimentos são importantes quando se propõe a comparação de resultados, principalmente em relação aqueles que envolvem a técnica de varredura de eletrodo.

Quando voltamogramas na forma de pico, semelhantes àqueles obtidos em técnicas de pulso diferencial (DP), são analisados, os valores da corrente de pico (i_p) são encontrados seguindo-se um procedimento parecido com o discutido anteriormente. Desta forma, o usuário, seleciona os pontos do voltamograma situados na região dos potenciais onde não há reação da

espécie de interesse. Em seguida é selecionado o ponto de máximo do pico ou uma série de pontos os quais terão seus valores subtraídos da reta formada pelo primeiro grupo de pontos.

3.5.5 - ESTUDO DA ESTABILIDADE DO ARRANJO DE UMEs

Para avaliar a estabilidade do arranjo de UMEs, foram realizadas medidas de uma solução $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ NaNO}_3$, ao longo de 7 dias consecutivos, utilizando a técnica de varredura de eletrodo. Esta técnica foi escolhida porque ela permite o acompanhamento individual do comportamento de cada de eletrodo.

A cada dia foram realizadas medidas antes e após submeter os eletrodos a voltametria cíclica em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 , na faixa próxima de oxidação do mercúrio e evolução de hidrogênio. Este procedimento foi utilizado para homogeneizar o filme de mercúrio sobre a superfície do substrato de cobre, através de um processo de re-oxidação e de redução do mercúrio [61].

O mesmo procedimento foi utilizado durante os 7 dias de estudo, o qual envolveu a obtenção de 12 voltamogramas para a solução de Pb^{2+} sendo que destes, 6 foram obtidos antes da voltametria cíclica em meio ácido e 6 após esta etapa.

Entre os experimentos, o eletrodo de trabalho foi estocado em 50 ml de solução $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 para evitar a oxidação do filme pelo ar [61]. Esta solução foi devidamente purgada com nitrogênio para eliminar o oxigênio dissolvido.

A figura 3.27 mostra os voltamogramas para a solução de Pb^{2+} para o primeiro, terceiro e sétimo dia de estudo, obtidos antes e após a voltametria cíclica em meio ácido. Em cada gráfico são mostrados os 6 voltamogramas obtidos em cada situação. As figuras mostram as curvas sem qualquer tipo de tratamento, tal como, fator de correção ou filtros digitais.

Na tabela 3.6 estão resumidos os dados médios e os respectivos desvio padrão para a corrente total e limite antes e após a voltametria cíclica em meio ácido ao longo dos 7 dias de estudos.

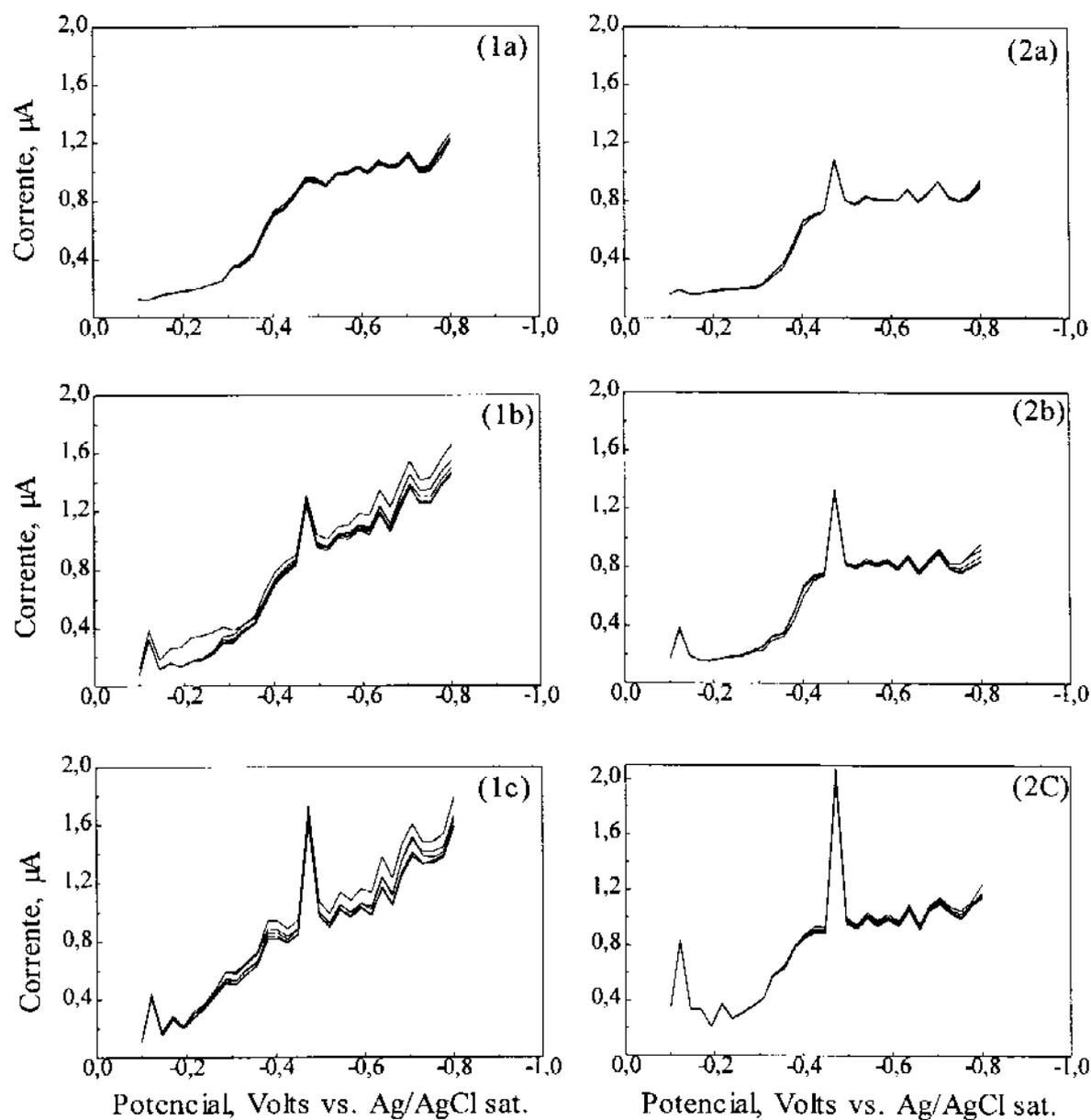


FIGURA 3.27 - Curvas voltamétricas para $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{+2} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 . Técnica, varredura de eletrodo. Eletrodo de trabalho, arranjo 31 eletrodos formados por um grupo de 7 UMEs. Contra eletrodo: eletrodo de prata/cloreto de prata. As curvas 1a, 1b e 1c foram obtidas para o primeiro, terceiro e sétimo dia respectivamente antes da voltametria cíclica em HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e as curvas 2a, 2b e 2c foram obtidas nos mesmos dias, após a voltametria cíclica. Cada figura mostra 6 curvas voltamétricas.

Em todos os casos, os dados foram obtidos utilizando-se sempre a resposta de corrente para o mesmo grupo de eletrodos. Eletrodos que apresentaram resposta discordantes dos demais não foram utilizados nos cálculos.

Tabela 3.6 - Média de 6 medidas e seus desvios padrão relativos para a corrente total e limite para uma solução $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 , antes e após submeter os eletrodos a 60 varreduras de voltametria cíclica em meio ácido.

Dia	Antes da Voltametria Cíclica				Após a Voltametria Cíclica			
	Corrente total (μA)		Corrente Limite (μA)		Corrente total (μA)		Corrente Limite (μA)	
	Média	S_r (%)	Média	S_r (%)	Média	S_r (%)	Média	S_r (%)
1	1,01	1,0	0,54	1,3	0,84	0,4	0,52	3,8
2	1,13	2,7	0,57	1,8	0,92	1,1	0,56	3,5
3	1,18	2,5	0,56	1,8	0,83	2,5	0,54	3,7
4	1,09	3,7	0,57	5,2	0,93	0,5	0,62	3,2
5	1,08	4,6	0,56	5,5	0,87	3,5	0,55	3,6
6	1,14	3,5	0,10	30	0,90	2,2	0,60	1,6
7	1,20	2,5	-	-	1,03	1,9	0,61	1,6

Com o passar do tempo os voltamogramas obtidos, antes da aplicação da voltametria cíclica (figura 3.27 1a-1c), revelam uma sensível modificação no formato da curva. Esta modificação é resultado da deterioração do filme de mercúrio, comprovada por observações feitas ao microscópio. Os filmes, inicialmente com característica espelhada, ao longo dos dias, assume uma forma cristalina e opaca na grande maioria dos eletrodos concordando com observações feitas por outros pesquisadores [61]. As curvas apresentam um aumento para a corrente total devido a uma diminuição de espessura do filme de mercúrio e, também, a maior exposição de cobre metálico do substrato, o qual apresenta um menor sobrepotencial para o

hidrogênio quando comparado ao mercúrio [67]. Estas observações são confirmadas pelos resultados mostrados na tabela 3.6 onde se verifica um aumento médio de 20% para a corrente total entre o primeiro e sétimo dia de estudo.

Mesmo assim, a grandeza da corrente limite, para os dados obtidos antes da voltametria cíclica em meio ácido, permanece praticamente a mesma até o quinto dia de estudo. Isto mostra que todos os eletrodos, mesmo aqueles que operam a potenciais onde não ocorre reação da espécie eletroativa, sofrem uma deterioração do filme de mercúrio. Isto pode ser observado na figuras 3.27 (1a-1c), através do aumento dos valores da corrente residual. Estes dados também revelam que mesmo havendo uma modificação acentuada de resposta, os eletrodos continuam respondendo de maneira quantitativa para a espécie eletroativa.

A partir do sexto dia existe uma queda acentuada do valor de i_l e no sétimo dia sua medida é impossível, como pode ser confirmada pela observação pelos voltamogramas 1c da figura 3.27.

A primeira característica que pode ser observada nos voltamogramas obtidos, após expor os eletrodos a voltametria cíclica em meio ácido, é um melhor aspecto da curva. Observações ao microscópio mostram que o filme de mercúrio ganha novamente um aspecto espelhado, na grande maioria dos eletrodos. Este fato é justificado pelas etapas de oxidação e redução do mercúrio metálico presente nos eletrodos, possibilitando assim, uma restauração do filme.

Mesmo assim, com o passar dos dias, a corrente total tende a aumentar de maneira semelhante àquela observada nos casos onde os eletrodos não foram submetidos a voltametria cíclica em meio ácido. Este fato indica a perda da quantidade inicial de mercúrio que forma o filme metálico, devido a formação de uma amalgama sólida com o substrato, diminuindo sua espessura e aumentando, desta forma, o valor da corrente residual [61].

Os resultados médios para i_l para o sexto e sétimo dia são semelhantes, indicando que a voltametria cíclica em meio ácido é útil como uma etapa de restauração do filme de mercúrio.

A figura 3.28 mostra as primeiras 20 curvas de voltametria cíclica em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 , para o primeiro e sétimo dia de estudo, para o arranjo de 31 eletrodos formados por grupos de 7 UMEs. A técnica de varredura de potencial foi utilizada neste caso, de forma que, todos os eletrodos do arranjo operam ao mesmo potencial. As curvas foram obtidas entre 0,2 e -1,3 V com taxa de varredura de potencial igual a 100 mV/s.

Através destes voltamogramas é possível confirmar uma diminuição do sobrepotencial de hidrogênio devido a diminuição da espessura do filme de mercúrio e exposição do substrato de cobre metálico [67]. Outro fato que também pode ser observado nesta figuras é a maior diferença dos valores de corrente na parte central do voltamograma (corrente catódica e anódica), revelando um desgaste maior do filme de mercúrio [61].

De maneira geral, o processo de restauração do filme melhorou os resultados e com o uso deste procedimento, considerando somente os 5 primeiros dias, a repetibilidade (expresso pelo desvio padrão relativo, $n=6$) dos dados para a corrente limite apresentou valores melhores que 3,7 % para as curvas obtidas em um mesmo dia, enquanto que no outro caso, os resultados foram melhores que 5,5 %. Durante os sete dias de estudo, a repetibilidade foi melhor que 6,7% para as medidas realizadas com a restauração do filme de mercúrio.

Estudos visando a verificação da estabilidade dos eletrodos frente a uma segunda espécie eletroativa também foram realizados envolvendo solução $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cd^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 .

Os estudos envolveram também 7 dias consecutivos de medidas. Neste caso, a cada dia foram obtidos 320 voltamogramas da solução, após a voltametria cíclica em meio ácido. Destes dados foram utilizados apenas, os voltamogramas de número 1, 5, 10, 20, 40, 80, 160 e 320 nos cálculos dos valores médios de i_t e i_l e seus respectivos desvios padrão relativos mostrados na tabela 3.7. Os demais procedimentos são exatamente iguais àqueles utilizados no estudo anterior.

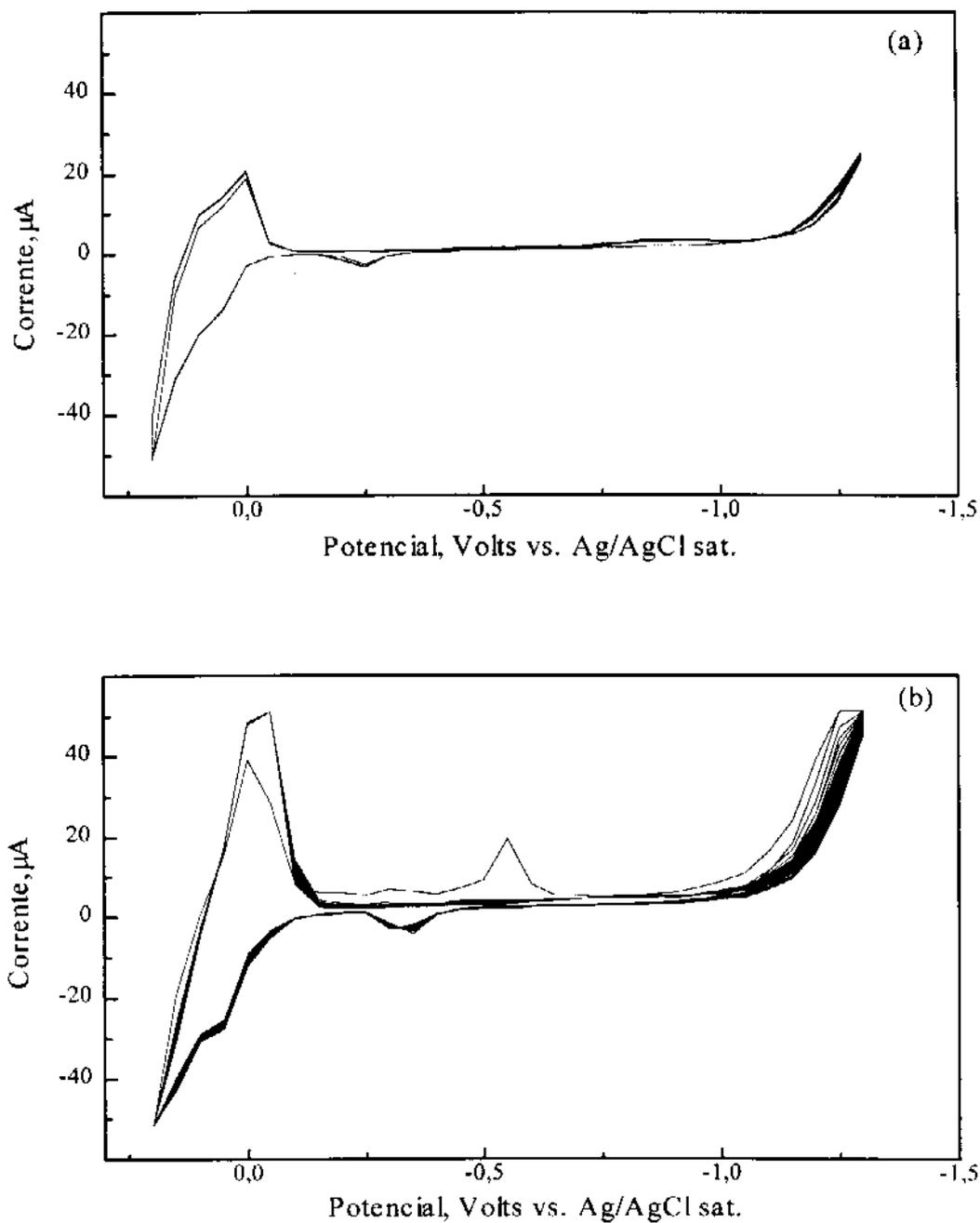


Figura 3.28 - Curvas de voltametria cíclica em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 para a restauração do filme de mercúrio dos eletrodos. Cada figura mostra os 20 primeiros ciclos. (a) Primeiro dia. (b) Sétimo dia. Taxa de varredura 100 mV/s . Técnica varredura de potencial. Eletrodo de trabalho, arranjo de 31 eletrodos formado por grupo de 7 UMEs.

Tabela 3.7 - Médias de 8 medidas para a corrente total e limite para uma solução $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cd^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 , após 60 varreduras de voltametria cíclica em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 . As médias e os desvio padrão relativos foram calculadas a partir das curvas de número 1, 5, 10, 20, 40, 80, 160 e 320.

Dia	Corrente total (μA)		Corrente Limite (μA)	
	Média	S_r (%)	Média	S_r (%)
1	0,85	1,2	0,52	1,0
2	0,89	3,4	0,56	1,4
3	0,91	1,0	0,47	2,1
4	0,93	0,6	0,57	5,3
5	0,92	0,9	0,44	2,3
6	0,92	2,2	0,47	4,2
7	0,95	3,2	0,51	3,9

A análise dos dados revela um aumento nos valores da corrente total e limite com o envelhecimento do filme de mercúrio, indicando a sua deterioração. A repetibilidade para as medidas realizadas em um mesmo dia são melhores que 3,4 % para a corrente total e de 5,3 % para a corrente limite. Já para os 7 dias de estudo, este valor foi de 3,5 % e 9,6 %, respectivamente.

Este estudo também mostra, que a maior causa da deterioração do filme está relacionada ao seu envelhecimento e não ao número de medidas realizadas com o eletrodo. Deve-se lembrar, que neste caso, em um único dia, foram obtidos 320 voltamogramas, enquanto nos 7 dias do experimento anterior foram realizadas apenas 84 medidas.

A figura 3.29 mostra, um exemplo, dos 6 voltamogramas (número 1, 5, 10, 20, 40, 80, 160 e 320) para a solução $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ de Cd^{2+} , obtida no segundo dia.

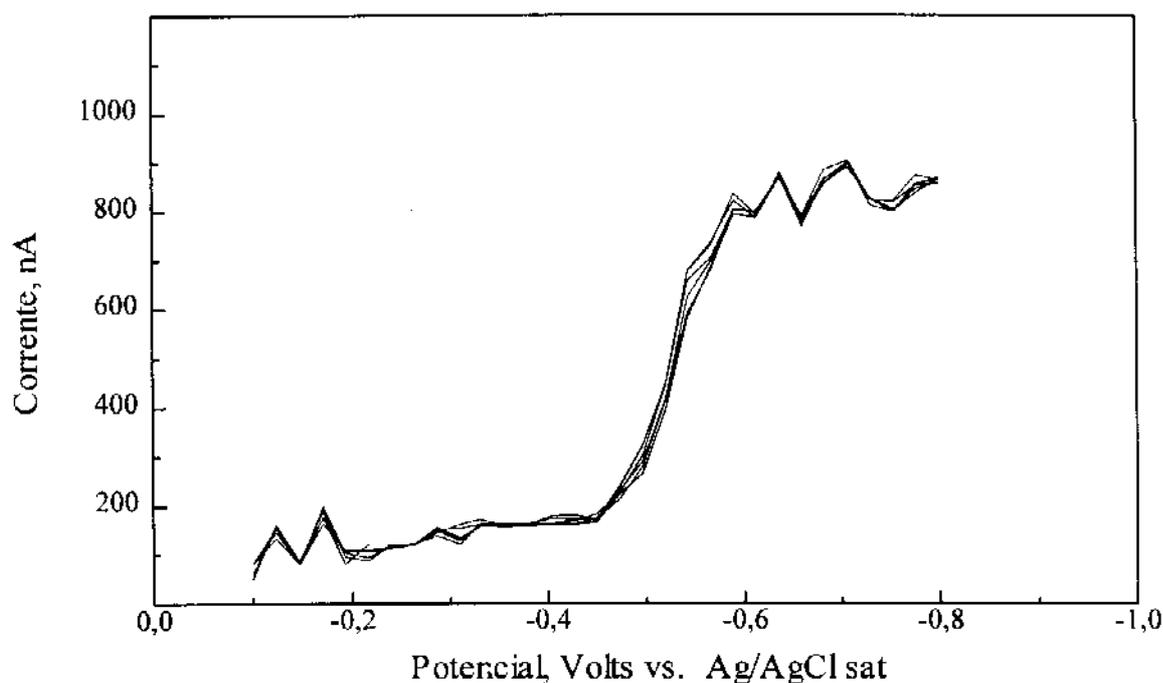


Figura 3.29 - Voltamograma para solução $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cd^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaNO_3 . Eletrodo de trabalho, arranjo de 31 eletrodos formados por grupo de 7 UMEs. As curvas se referem aos voltamogramas de número 1, 5, 10, 20, 40, 80, 160 e 320, obtidas no segundo dia de estudo após submeter o eletrodo de trabalho em 60 varreduras de voltametria cíclica em meio ácido

3.5.6 - CURVAS DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO

Curvas de corrente em função do tempo, conhecidas como cronoamperometria, se caracterizam pela aplicação de um pulso de potencial ao eletrodo de trabalho, a partir de um

potencial onde nenhuma reação de oxidação-redução da espécie eletroativa ao nível do eletrodo ocorre para um potencial onde isto é verificado [27].

O sistema voltamétrico construído permite a obtenção de curvas de corrente em função do tempo para um eletrodo individual, assim como, para grupos de eletrodos pertencentes ao arranjo de UMEs. A seleção do potencial aplicado, assim como, do eletrodo ou grupo de eletrodos de trabalho é feita pelo usuário, sendo ainda possível selecionar se um grupo de eletrodos irá operar a um mesmo potencial ou a potenciais diferentes.

A velocidade de aplicação do pulso de potencial é limitado pelo dois amplificadores operacionais localizados nos extremos do divisor de tensão do sistema de controle de potencial, mostrado na figura 3.14. Estes amplificadores possuem um "slew rate" típico de 0,3 V/ μ s permitindo, desta forma, que sejam aplicados potenciais a uma taxa máxima de 0,3 MV/s.

A taxa máxima de aquisição de dados de corrente, determinado pelo sistema de conversão analógico/digital, é de 3973 pontos/s, sendo que o tempo mínimo para a aquisição do primeiro dado após a aplicação do potencial é de 254 μ s.

Neste trabalho, este tipo de técnica foi utilizada para verificar o comportamento de resposta dos diferentes eletrodos, pertencentes ao arranjo, frente a diferentes formas de pulso de potencial. Este procedimento permitiu encontrar o melhor intervalo de tempo, após a aplicação do potencial, que apresenta a maior relação i_f/i_c , como também, verificar o comportamento de resposta do sistema desenvolvido frente ao aumento do número de eletrodos que participam de uma medida.

A figura 3.30 mostra as curvas de corrente em função do tempo obtidas para uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaNO₃ (a) e para a uma solução 0,5 mmol.L⁻¹ de Pb²⁺ em 0,1 mol.L⁻¹ de NaNO₃ (b).

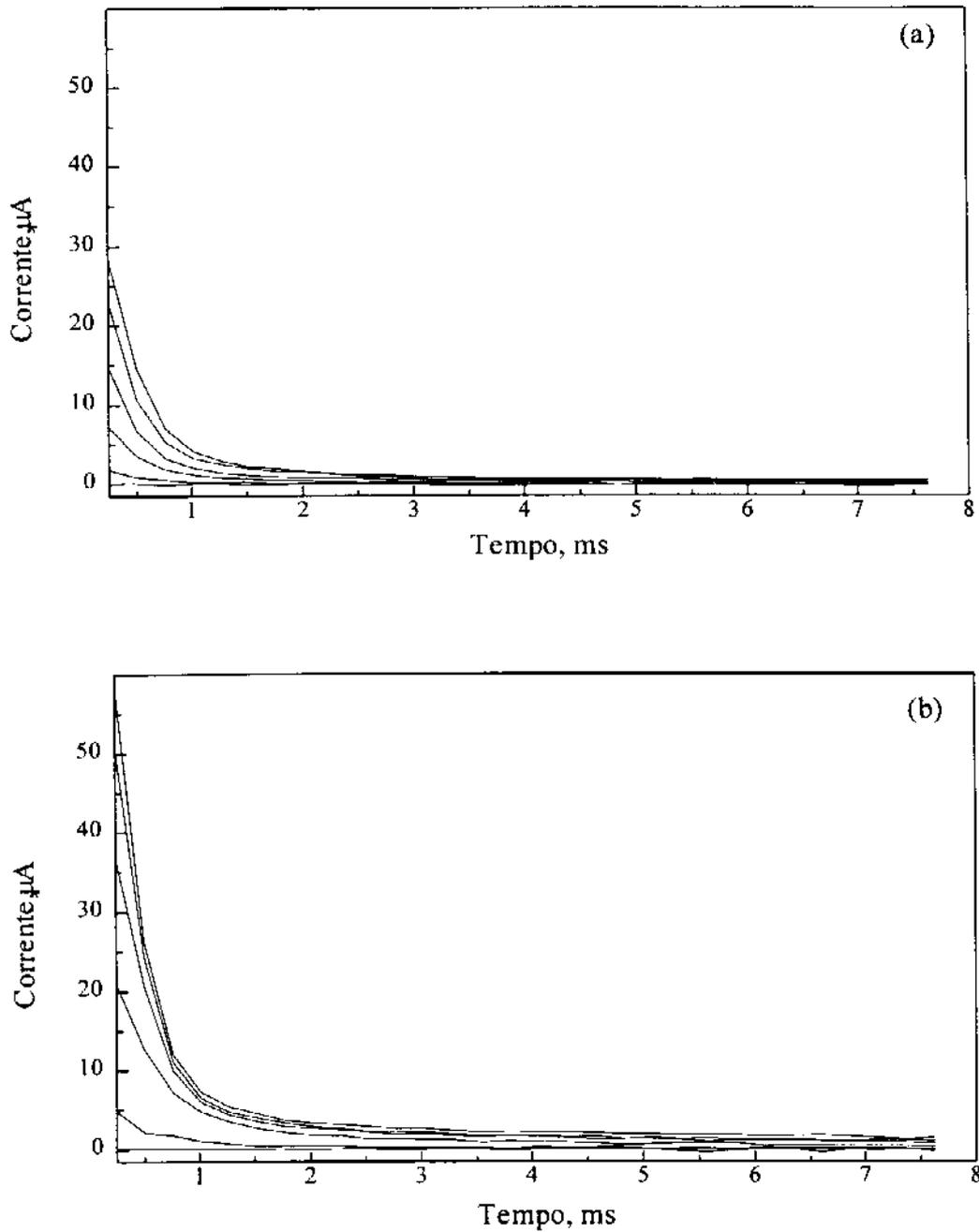


Figura 3.30 - Curvas de corrente em função do tempo para pulsos de potenciais na faixa de 0,0 a -1,0 V com incrementos de 0,2 V, utilizando um eletrodo formado por grupo de 7 UMEs. Contra eletrodo, Ag/AgCl sat. (a) Solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaNO₃. (b) Solução 0,5 mmol.L⁻¹ de Pb²⁺ em 0,1 mol.L⁻¹ de NaNO₃.

Estas curvas mostram o comportamento de resposta do sistema após a aplicação de pulso de potencial na faixa de 0,0 a -1,0 V com incrementos de 0,2 V para um eletrodo formado por um grupo de 7 UMEs. Em ambas as figuras, é possível observar um aumento da corrente que flui pelo sistema em função do aumento do potencial aplicado.

Apenas na presença do eletrólito suporte, a corrente que aparece na cela eletroquímica, pode ter diferentes causas. Dependendo do potencial aplicado e do intervalo de tempo em que ela é medida, sua causa pode ser atribuída a formação da dupla camada elétrica ao nível da interface eletrodo-solução, redução de oxigênio dissolvido e de alguma impureza presente na solução, a redução do próprio solvente, ou ainda ser a combinação destes fatores.

A redução do oxigênio é normalmente evitada fazendo passar pela solução um gás inerte o qual eliminará a presença deste gás na solução. Impurezas presentes, podem ser eliminadas pela purificação do solvente e do eletrólito suporte. A redução do solvente depende da faixa do potencial escolhido e do material do eletrodo utilizado nas medidas. Porém, a corrente gerada devido a formação da dupla camada elétrica dificilmente pode ser eliminada, sendo sua causa a maior fonte de interferência para medidas voltamétricas. Uma maneira de minimizar seu efeito, é fazer a medida da corrente em intervalos de tempo que apresentam a maior relação i_f/i_c , de tal modo que o tempo escolhido seja o menor possível, evitando assim, a perda desnecessária de tempo na aquisição dos dados.

A comparação das curvas mostradas na figura 3.30 (a) e (b) revelam um aumento da corrente, para o último caso, devido a presença de uma espécie eletroativa na solução. Medidas de correntes tomadas para os primeiros intervalos de tempo devem apresentar, uma grande contribuição da corrente capacitiva e portanto esta região deve ser evitada, sob pena de obter curvas voltamétricas distorcidas.

Para encontrar o intervalo de tempo de medida da corrente, para os UMEs construídos, de forma a encontrar a melhor relação i_f/i_c , as curvas de corrente em função do tempo foram divididas em diversas regiões. Para cada uma destas regiões é calculado um valor médio de corrente a partir da soma de todos os valores de corrente situados dentro da faixa pré-

selecionada. No exemplo mostrado na figura 3.31, a curva de corrente em função do tempo foi dividida em 3 regiões, denominadas de média 1, média 2 e média 3. Uma média dos valores de corrente para cada uma destas regiões foi encontrada para diversas curvas, nas quais um eletrodo formado por um grupo de 7 UMEs, sofre a aplicação de um pulso de potencial na faixa de -0,1 a -1,0 V com incremento de -0,1 V, com ou sem espécie eletroativa. Estas curvas foram obtidas em condições semelhantes àsquelas mostradas na figura 3.30. Através destes valores médios foram construídas curvas de corrente em função do potencial como mostra a figura 3.32.

Cálculos da corrente, utilizando processos de obtenção da área abaixo da curva de corrente em função do tempo, para cada uma das regiões, também foram realizados e mostraram resultados semelhantes.

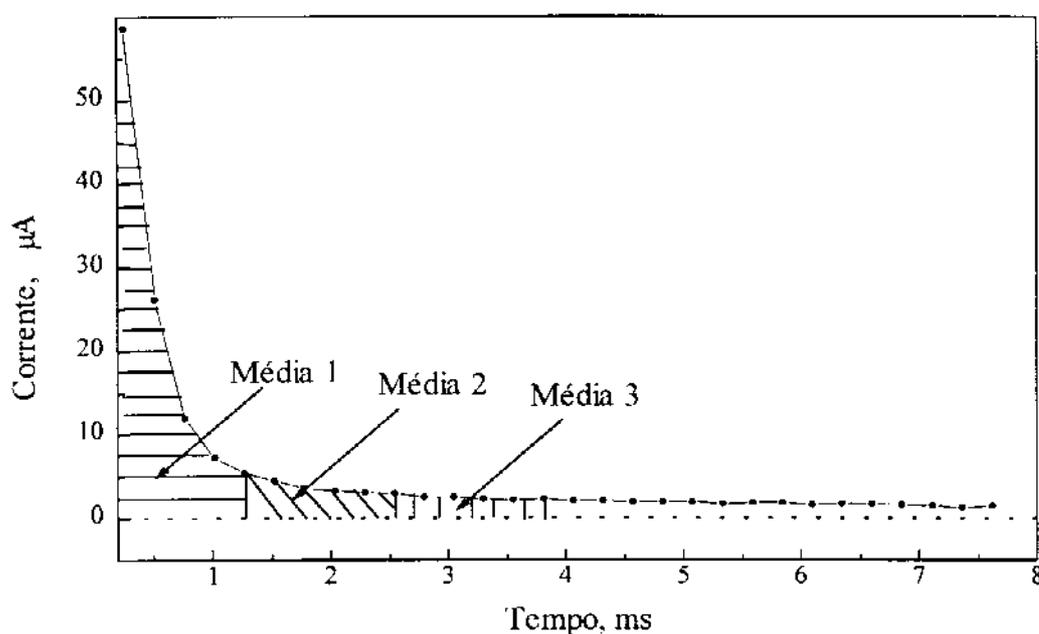


Figura 3.31 - Regiões para o cálculo do valor médio de corrente. Os pontos mostrados na curva se referem as medidas de corrente após a conversão analógico/digital à intervalos de tempo de 254 µs.

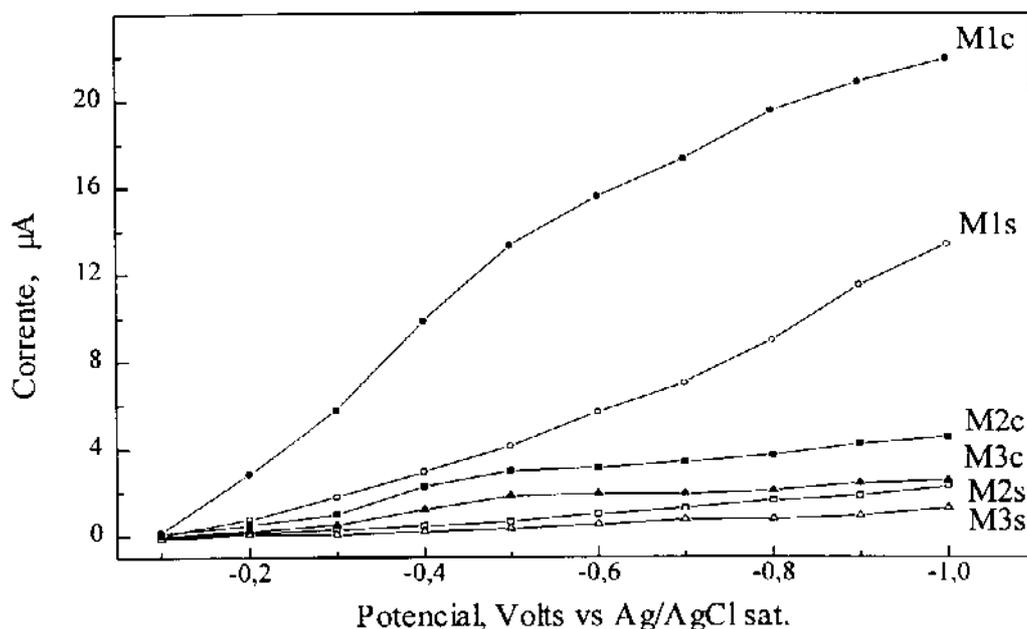


Figura 3.32 - Valores médios de corrente em função do potencial para diferentes regiões da curva de corrente em função do tempo. As curvas M1, M2 e M3 foram obtidas, respectivamente, a partir das regiões 1, 2 e 3 mostradas na figura 3.30. A letra "s" indica que as medidas foram realizadas sem a presença de espécie eletroativa (solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3), enquanto a letra "c" representa as medidas realizadas com espécie eletroativa (solução $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3).

As curvas M1c e M1s, da figura 3.32, foram construídas a partir dos valores médios de corrente para a região 1 com e sem espécie eletroativa, respectivamente. A primeira curva mostra um aumento apreciável de corrente, quando comparado a segunda curva, devido a redução dos íons Pb^{2+} imediatamente próximos ao eletrodo. Porém esta região mostra ainda uma quantidade apreciável de corrente capacitiva como pode ser constatado pela alta variação de corrente em função do potencial $14 \mu\text{A/V}$, mostrado pela curva M1s.

As curvas obtidas a partir da região dois, M2c e M2s com e sem espécie eletroativa, respectivamente, revelam que nesta região grande parte da corrente capacitiva foi eliminada. Porém, a segunda curva mostra ainda uma tendência de aumento da corrente em função do potencial aplicado cerca de $2,5 \mu\text{A}/\text{V}$.

As curvas obtidas na região 3 são as que apresentam a menor tendência de aumento da corrente em função do potencial aplicado. Na realidade existe ainda um aumento de aproximadamente $1 \mu\text{A}/\text{V}$, porém, este valor permanece praticamente constante, mesmo que os valores médios de corrente sejam calculadas para regiões que apresentem um maior intervalo de tempo após a aplicação do potencial.

Isto mostra que as medidas de corrente podem ser efetuadas para intervalos de tempos maiores que 2,5 ms após a aplicação do potencial, garantindo desta forma que praticamente toda a corrente capacitiva foi eliminada. Assim, os voltamogramas obtidos neste trabalho foram construídos a partir de dados de correntes tomados após um intervalo de tempo mínimo de 2,5 ms após a aplicação do potencial.

Para garantir também uma maior relação sinal/ruído os dados de corrente, na grande maioria dos casos, são médias adquiridas entre os intervalos de tempo de 2,54 a 6,35 ms o que representa aquisição de 16 pontos pelo sistema de conversão analógico/digital. Esta região foi escolhida para otimizar a aquisição dos dados para os eletrodos utilizados, porém o programa desenvolvido permite ao usuário a seleção para intervalo de tempo entre 0,254 a 127 ms (1 a 500 pontos de conversão realizadas pelo conversor A/D). O valor médio é consequência direta da faixa de tempo pré-selecionada e é calculada automaticamente pelo microcomputador durante a construção do voltamograma.

Estas curvas de corrente em função do tempo também revelam um valor elevado da corrente residual e, como discutido anteriormente, este valor permanece praticamente constante para quando as medidas de corrente são feitas para tempos maiores que 2,5 ms. Mesmo após sucessivos borbulhamentos de nitrogênio na solução em estudo, este valor não foi

alterado, demonstrando que o valor encontrado não tem como causa a presença de oxigênio dissolvido na solução.

Presença de impurezas no eletrólito suporte foram descartadas, uma vez que, tanto para novas soluções, preparadas com sais de diferentes procedências, como também para diferentes eletrólitos suporte este comportamento permanece praticamente o mesmo.

A principal causa deste alto valor de corrente é, provavelmente, resultante da própria natureza do UMEs construídos. Yoshida mostra em seu estudos que quando cobre é utilizado como substrato em eletrodos de filme de mercúrio o sobrepotencial para o hidrogênio é função da espessura do filme de mercúrio [67]. Medidas do potencial de pico (E_p) para voltametria cíclica em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo $1 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ HClO}_4$ a uma taxa de variação de potencial de 2 mV/s , revelam que este valor pode variar de aproximadamente $-0,8$ a $-1,4 \text{ V}$ quando a espessura do filme varia de acordo com a massa de mercúrio depositada entre 1 a $80 \mu\text{g.cm}^{-1}$. Para este mesmo estudo, cobre puro apresentou um sobrepotencial para o hidrogênio de aproximadamente -0.7 V .

Em seus estudos das características de filmes de mercúrio sobre substrato de cobre, Donten e Kublik [61] encontraram valor de $-1,0 \text{ V}$ para o sobrepotencial de hidrogênio para um filme com espessura de $3 \mu\text{m}$. Estes autores também mostram que com o envelhecimento do filme ocorre um deslocamento deste valor para potenciais mais positivos, indicando como causa provável a diminuição da espessura do filme do metálico.

Além disso ambos estudos, citados anteriormente, indicam que quando comparado ao eletrodo de mercúrio, o eletrodo de filme de mercúrio sobre substrato de cobre apresenta um menor sobrepotencial para o hidrogênio devido a formação de ligas de mercúrio e cobre que difundem para a superfície do filme, mudando assim, a sua estrutura superficial. Desta forma, estes eletrodos não podem ser comparados como eletrodos constituídos puramente de mercúrio metálico e, assim, as correntes residuais dependem da espessura inicial do filme de mercúrio e do seu tempo de envelhecimento.

Uma análise qualitativa dos dados experimentais revela uma concordância com as observações feitas por estes pesquisadores, uma vez que, para filmes recém preparados a corrente residual em média são menores que aquela observada com o envelhecimento do filme metálico. A figura 3.32 mostra as curvas de voltametria cíclica estando todos os eletrodos do arranjo operando ao mesmo potencial. Os dados foram obtidos para uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 em uma faixa de potencial de 0,2 a -1,3 V a uma taxa de 100 mV/s.

A curva (a) representa um filme de mercúrio recém preparado, a curva (b) foi obtida para o segundo dia de preparação do filme. A curva (c) mostra os dados referentes ao cobre sem filme de mercúrio, sendo que os eletrodos foram devidamente polidos e submetidos à varredura de potencial imediatamente após sua imersão na solução ácida livre de oxigênio dissolvido.

Os eletrodos que apresentam filmes recém preparados mostram uma corrente catódica e anódica semelhantes e a corrente residual na faixa central é aproximadamente de $0,2 \mu\text{A}$. Com o envelhecimento do filme ocorre um aumento da diferença da corrente catódica e anódica e a corrente residual aumenta para aproximadamente $4,5 \mu\text{A}$. A tendência desse alargamento da faixa central mostra uma perda da característica do filme de mercúrio, e com o passar do tempo o eletrodo tende a se comportar como um eletrodo "misto de cobre e mercúrio". Isto pode revelar uma diminuição da espessura do filme, a migração de cobre para sua superfície e ainda a exposição de cobre metálico [61, 67].

A curva (b) mostra também o aparecimento de dois picos, o primeiro localizado na direção catódica próxima de -0,55 V e a segunda na direção anódica próxima a -0,35 V. Estes picos são também encontrados quando a voltametria cíclica é realizada sobre os eletrodos sem filme de mercúrio (cobre puro), após deixar estes repousar na solução do eletrólito por alguns minutos. Esta reação, não reversível, pode indicar a formação de óxido sobre o metal como nos casos citados para o eletrodo de platina [91].

A partir destas observações é possível concluir que, com o envelhecimento dos eletrodos, além da diminuição da espessura do filme de mercúrio, esteja também ocorrendo a exposição do substrato metálico para alguns dos eletrodos do arranjo.

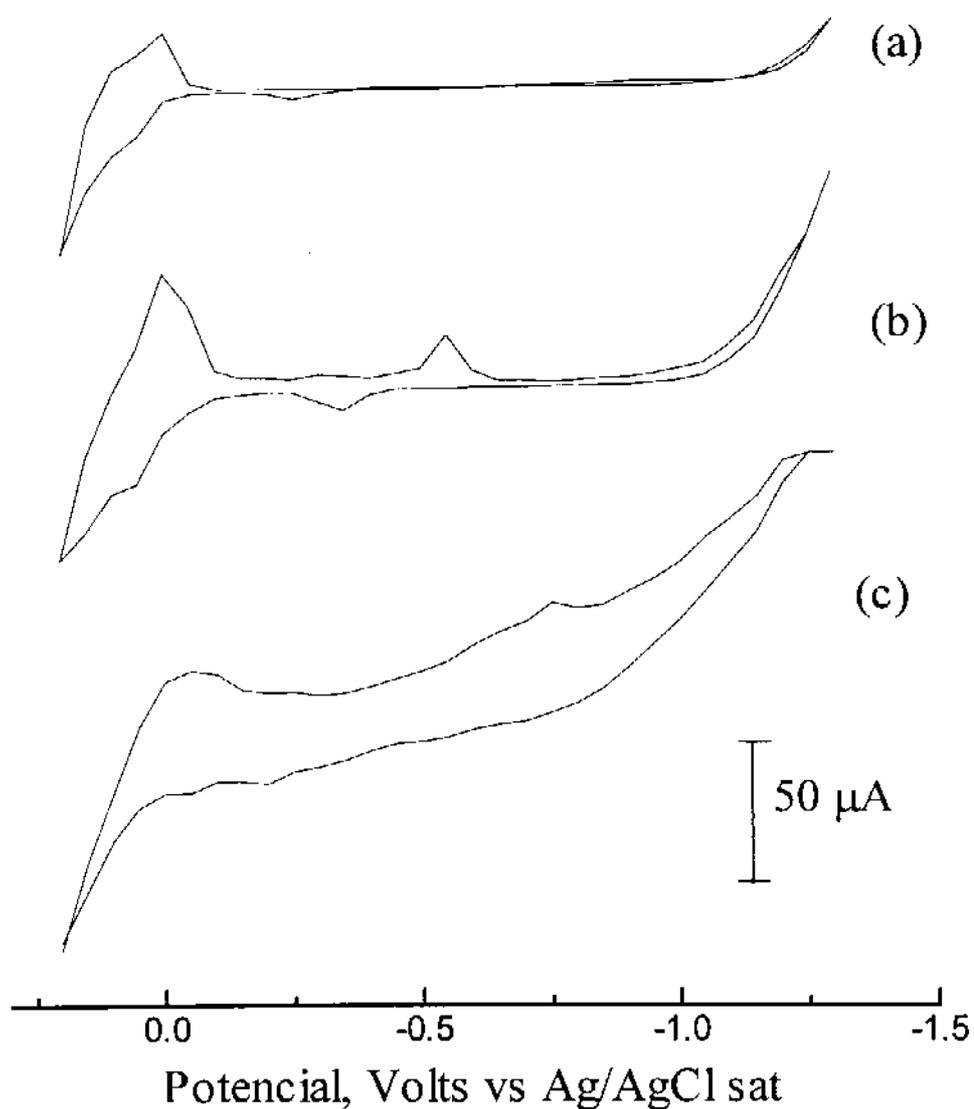


Figura 3.33 - Voltametria cíclica em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 com taxa de varredura de 100 mV/s para os 31 eletrodos formados por grupo de 7 UMEs operando simultaneamente no mesmo potencial. (a) Filme de mercúrio recém preparado. (b) segundo dia após a preparação do filme. (c) eletrodos sem filme de mercúrio (cobre puro).

Para avaliar o comportamento do sistema frente ao aumento do número de eletrodos envolvidos em uma medida, foram construídas curvas de corrente em função do tempo para 1, 2, 4, 8, 16 e 31 eletrodos formados por grupos de 7 UMEs, em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 , com um potencial aplicado de $-0,4 \text{ V}$. Os resultados são mostrados na figura 3.34.

Conforme pode ser observado nesta figura ocorre um aumento da corrente à medida que o número de eletrodos é acrescido, porém, apesar disto, a constante de tempo da cela eletroquímica varia muito pouco.

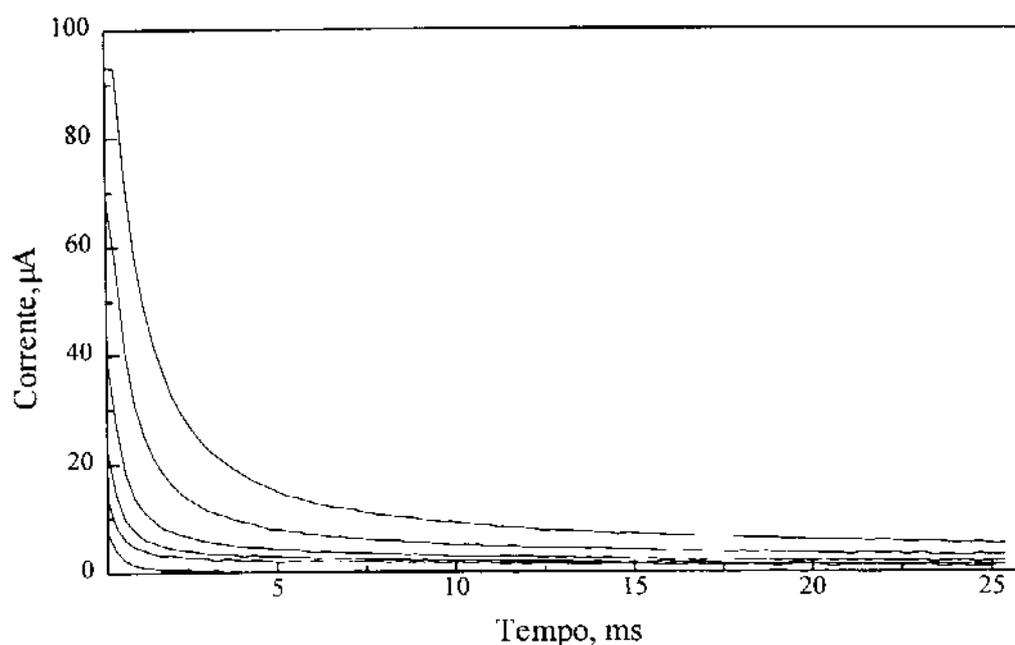


Figura 3.34 - Curvas de corrente em função do tempo para o aumento do número de eletrodos. Em todos os casos foram aplicados um pulso de potencial de $-0,4 \text{ V}$ para 1, 2, 4, 8, 16 e 31 eletrodos formados por grupos de 7 UMEs, em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 .

Segundo Strohben e colaboradores [45] este fato pode ser explicado comparando a cela eletroquímica, formada por vários eletrodos, a um circuito elétrico formado por capacitores e resistores associados em paralelo conforme mostrado anteriormente na figura 3.4. Desta forma a capacitância e resistência equivalente da cela seria igual a nC e R/n , onde n representa o número de eletrodos. A corrente capacitiva poderia ser representada, então, pela equação 3.5, a qual prevê um aumento desta corrente em função do aumento do número de eletrodos sem que ocorra um aumento da constante da cela. Este é apenas um modelo aproximado, uma vez que uma cela eletroquímica apresenta uma complexidade bem maior do que a descrita neste modelo e diversos fenômenos que ocorrem na interface eletrodo-solução não estão sendo considerados.

Interpolações da curva de corrente em função do tempo para quando um único eletrodo é pulsado, figura 3.4, revela que a constante de tempo da cela possui um valor de 377 μ s. Baseado neste valor e utilizando a equação 3.4, a curva teórica que melhor se ajusta a curva experimental apresenta um valor da resistência da cela de 30 $K\Omega$ e uma capacitância de 12 nF, resultando em uma constante de tempo para a cela de 360 μ s. Estes valores foram testados substituindo a cela eletroquímica por um resistor de 33 $K\Omega$ e um capacitor de 13 nF ligados em série sobre os quais foi aplicado um pulso de potencial de -0,4 V. Estes valores foram utilizados por serem os elementos resistivo e capacitivo disponíveis que mais se assemelhavam ao valor do sistema.

A figura 3.35 mostra as curvas experimentais obtidas para um UME, a curva para quando a cela é substituída por um malha formada por um resistor e um capacitor em série e a curva teórica obtida a partir da equação 3.4. Outras combinações de resistores e capacitores, com a mesma constante de tempo, tanto para a curva teórica como no caso da substituição da cela eletroquímica por resistores e capacitores levam a valores significativamente diferentes. Desta forma foi assumido que a resistência e a capacitância da cela eletroquímica possui valores aproximados de 30 $K\Omega$ e 12 nF, respectivamente, quando um grupo de 7 UMEs é utilizado.

Substituindo agora estes valores na equação 3.5 e considerando que o valor da resistência, para o primeiro termo da equação, diminui a uma razão de R/n com o aumento do número de eletrodos observa-se que o resultado real encontrado para o sistema desenvolvido possui um comportamento semelhante àquele previsto pela equação.

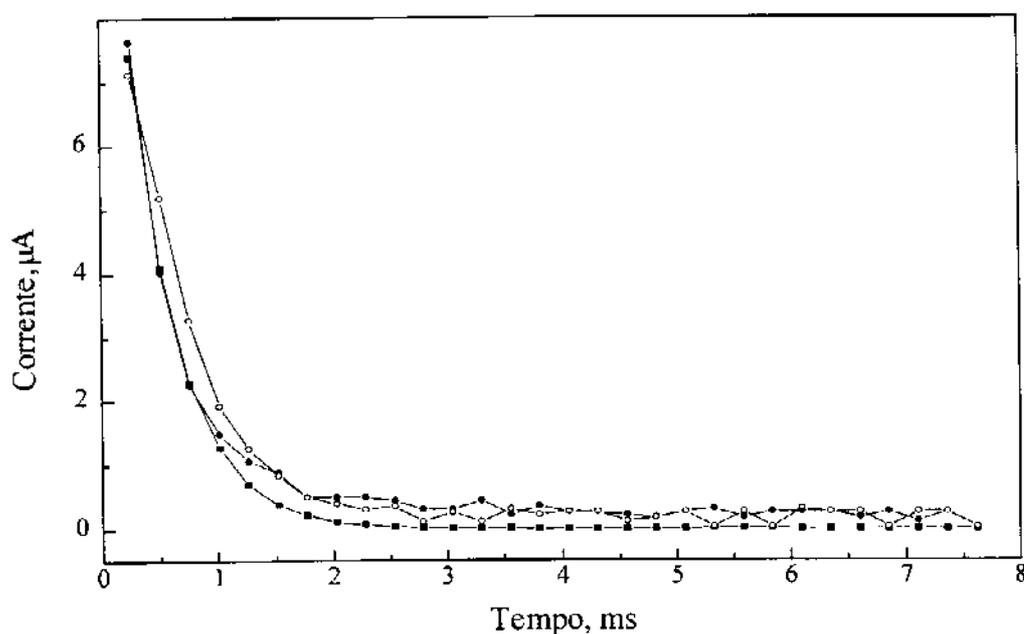


Figura 3.35 - Curvas de corrente em função do tempo. (●) Um UMEs em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 , potencial aplicado $-0,4 \text{ V}$. (○) Substituição da cela eletroquímica por um resistor de $33 \text{ K}\Omega$ e um capacitor de 13 nF associados em série, pulso de $-0,4 \text{ V}$. (■) Curva Teórica obtida a partir da equação 3.5 utilizando $R = 30 \text{ K}\Omega$ e $C = 12 \text{ nF}$ e $\Delta E = 0,4 \text{ V}$.

A figura 3.36 mostra a comparação entre o valor da resistência da cela eletroquímica para o aumento do número de eletrodos encontrados experimentalmente e aquele previsto pela equação 3.5. Os dados revelam que a resistência não diminui como o esperado, podendo ter como causa a diferença de resposta dos eletrodos. De qualquer modo, fica evidente que as

respostas de corrente geradas na cela eletroquímica seguem o modelo proposto por Strohben e colaboradores [45].

Outra característica importante é encontrada quando interpolações com equações teóricas são feitas para cada uma das curvas mostradas na figura 3.34. Neste caso observa-se um aumento do valor da constante de tempo da cela em função do aumento do número de eletrodos, porém este aumento é de apenas duas vezes (de 377 a 780 μ s) para um aumento de 31 eletrodos. Isto mostra que as medidas de corrente, nos casos onde existe um aumento efetivo do número de eletrodos na cela, podem ser feitas no mesmo intervalo de tempo utilizado para a medida de corrente de um único eletrodo, sem prejuízo de perda da relação i_p/i_c .

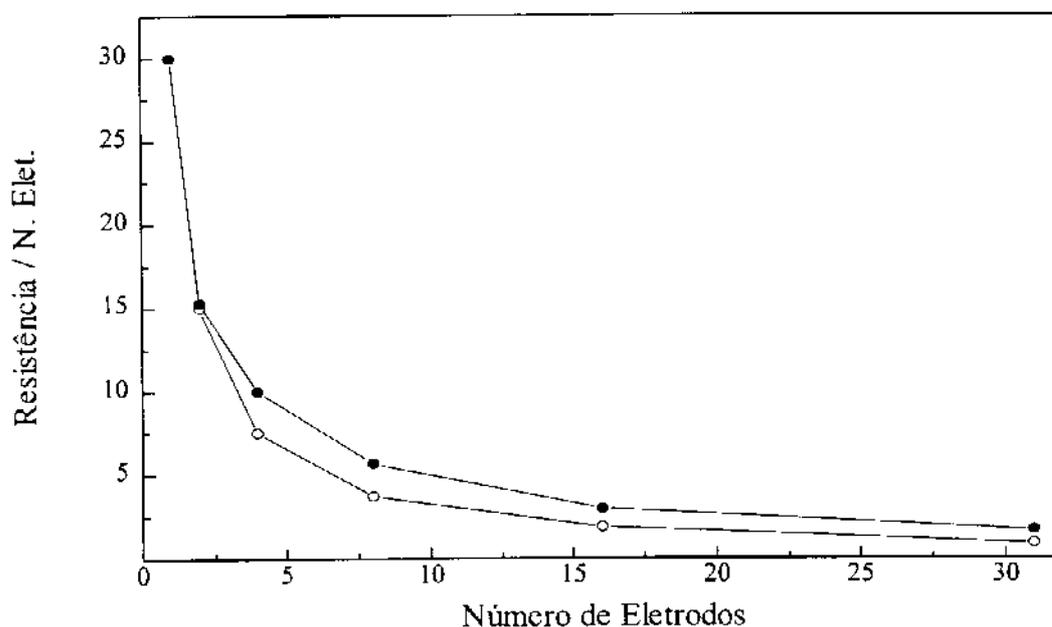


Figura 3.36 - Resistência da cela em função do número de eletrodos. (●) Valores encontrados através da interpolação das curvas mostradas na figura 3.34. (°) Valores esperados teoricamente segundo o modelo de um circuito elétrico de associação de resistores e capacitores em paralelo.

3.5.7 - AVALIAÇÃO DO SISTEMA VOLTAMÉTRICO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA ESPÉCIE ELETROATIVA

Para avaliar o comportamento de resposta do sistema voltamétrico desenvolvido em função da variação da concentração de uma espécie eletroativa foram construídas diferentes curvas de calibração para íons Pb^{2+} , empregando como eletrólito suporte soluções $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $NaNO_3$ e tampão acetato (pH 4,7).

Uma faixa de potencial de $-0,1$ a $-0,8 \text{ V}$ foi empregada para evitar a deterioração dos eletrodos devido a possível oxidação de Hg^{2+} do filme metálico, e, também, para minimizar o efeito da corrente residual.

O tempo de permanência do potencial sobre cada eletrodo foi também uniformizado para as diferentes técnicas, sendo que este período foi determinado pelo número de pontos de corrente adquiridos durante o processo de conversão analógico-digital. Em todos os casos foram realizadas 100 medidas de corrente, após a aplicação do potencial sobre os eletrodos, o que é equivalente a um tempo de 25 ms. Deste período, apenas os dados compreendidos em um intervalo de tempo de 2,5 a 6,4 ms foram utilizados para calcular o valor médio da corrente para cada eletrodo.

O procedimento experimental utilizado, em todos os casos, baseou-se na adição de 25 ml do eletrólito suporte e sua deaeração, através do borbulhamento de nitrogênio gasoso, por 30 minutos. Passado este período de tempo, 6 voltamogramas desta solução foram obtidos para cada técnica estudada. Posteriormente, foram realizadas sucessivas adições de uma solução estoque do material eletroativo, com auxílio de uma micropipeta. Entre cada adição, a solução contida na cela eletroquímica foi novamente desaerada, por um tempo não inferior a 3 min, e obtido o seu respectivo voltamograma.

3.5.7.1 - VARREDURA DE ELETRODO

Para a técnica denominada de varredura de eletrodo, onde cada eletrodo opera a diferentes potenciais, o sinal de excitação é semelhante àquele empregado em Voltametria de Pulso Normal, como mostra a figura 3.37. Entretanto, se cada eletrodo for considerando separadamente, este sistema pode ser interpretado como um processo de cronoamperometria, onde diferentes pulsos de potenciais são aplicados sobre cada um deles.

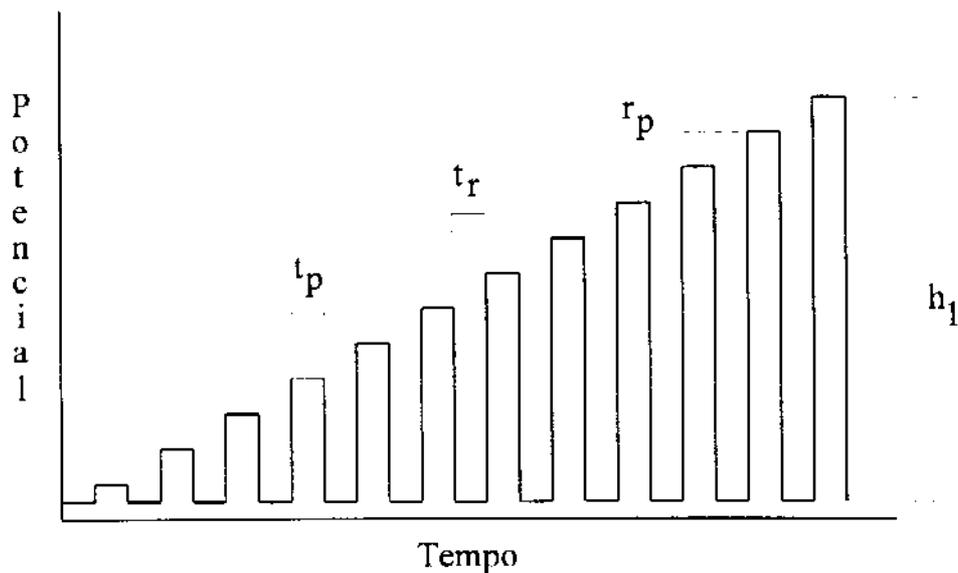


Figura 3.37 - Forma de aplicação do potencial sobre os eletrodos na técnica de varredura de eletrodo. h_1 , altura de pulso, t_p , Tempo de aplicação do potencial. t_r , Tempo de repouso. r_p , Resolução do potencial aplicado.

O sistema voltamétrico permite dois modos diferentes de operação dos conversores D/As e das chaves analógicas, que resultam no mesmo sinal de excitação. No primeiro caso, os conversores D/As operam a diferentes potenciais, sendo eles, o potencial inicial e final da medida. O potencial é efetivamente aplicado sobre cada eletrodo no momento em que sua respectiva chave analógica é conectada. No segundo caso, ambos os conversores são mantidos no mesmo valor do potencial inicial, após a conexão da chave analógica do eletrodo o potencial final é aplicado sobre um dos conversores permanecendo o outro inalterado.

O primeiro modo de operação pode causar problemas de ruídos na leitura da corrente, uma vez que esta é feita imediatamente após a conexão da chave analógica. Além disso, o eletrodo não tem um potencial inicial definido podendo prejudicar a reprodutibilidade dos dados.

Por outro lado, o segundo sistema, garante que todos os potenciais aplicados sobre cada eletrodo sejam formados a partir de um mesmo valor inicial de potencial e, também, elimina a possibilidade do aparecimento de correntes capacitivas geradas através do processo de conexão das chaves analógicas.

Ambos os sistemas foram avaliados, e a princípio, existe uma tendência para que os dados sejam menos reprodutivos para o primeiro caso, no entanto, os resultados obtidos não são suficientes para se chegar a uma conclusão definitiva e novos estudos devem ser ainda realizados. Assim, o segundo processo foi escolhido para os casos nos quais as medidas de correntes envolvem processos de chaveamento dos eletrodos durante as medidas de corrente.

A altura do pulso é determinada pela posição de conexão do eletrodo ao divisor de tensão e a diferenças de alturas entre cada pulso, ou seja a resolução de potencial para um voltamograma, depende da faixa de potencial escolhido, podendo ser calculado pela equação 3.10.

$$R_p = PF - PI / (N_e - 1) \quad (3.10)$$

onde:

R_p = Resolução de potencial para um voltamograma.

PF = Potencial final

PI = Potencial inicial

N_e = Número de eletrodo do arranjo

Como, o potencial inicial e final escolhidos para estes estudos foi de -0,1 e -0,8 V, respectivamente, a resolução de potencial neste caso é igual a 23 mV.

O diagrama de blocos mostrado na figura 3.38 resume os passos principais da subrotina, do programa desenvolvido, que executa as leituras de correntes e o controle do instrumento para a técnica de varredura de eletrodo.

Neste caso, é inicialmente selecionado o número de varreduras. Posteriormente, um potencial de repouso igual ao potencial inicial é aplicado em cada conversor D/A, e a chave analógica do primeiro eletrodo é conectada. Após este passo, o potencial final é aplicado no segundo conversor e, imediatamente, é realizada a leitura da corrente gerada neste eletrodo por um tempo pré-estabelecido. O potencial do conversor D/A que estava operando com o potencial final é novamente alterado para o potencial de repouso. Uma média da corrente é então calculada a partir dos dados previamente obtidos sendo este último valor armazenado. Esta operação é repetida até que a leitura de corrente seja feita para todos os 31 eletrodos.

Nos casos onde o número de varreduras é igual ou maior que 2, todo este procedimento é novamente repetido, até que o número de ciclos seja igual ao número de varreduras selecionadas inicialmente, sendo o voltamograma obtido igual a média das diversas varreduras. O tempo gasto para realizar um ciclo completo depende do número de pontos de leitura de corrente e do tempo de repouso escolhido.

Considerando que o tempo de repouso seja zero, e um único dado de corrente seja lido por eletrodo, um ciclo completo é realizado em 43 ms. Deve-se lembrar ainda, que este tempo foi calculado para um microcomputador compatível com um IBM-PC/286 com frequência de

"clock" de 8 MHz. Nestas condições, a taxa máxima de variação do potencial aplicado para a faixa de potencial selecionado é aproximadamente igual a 16000 mV/s.

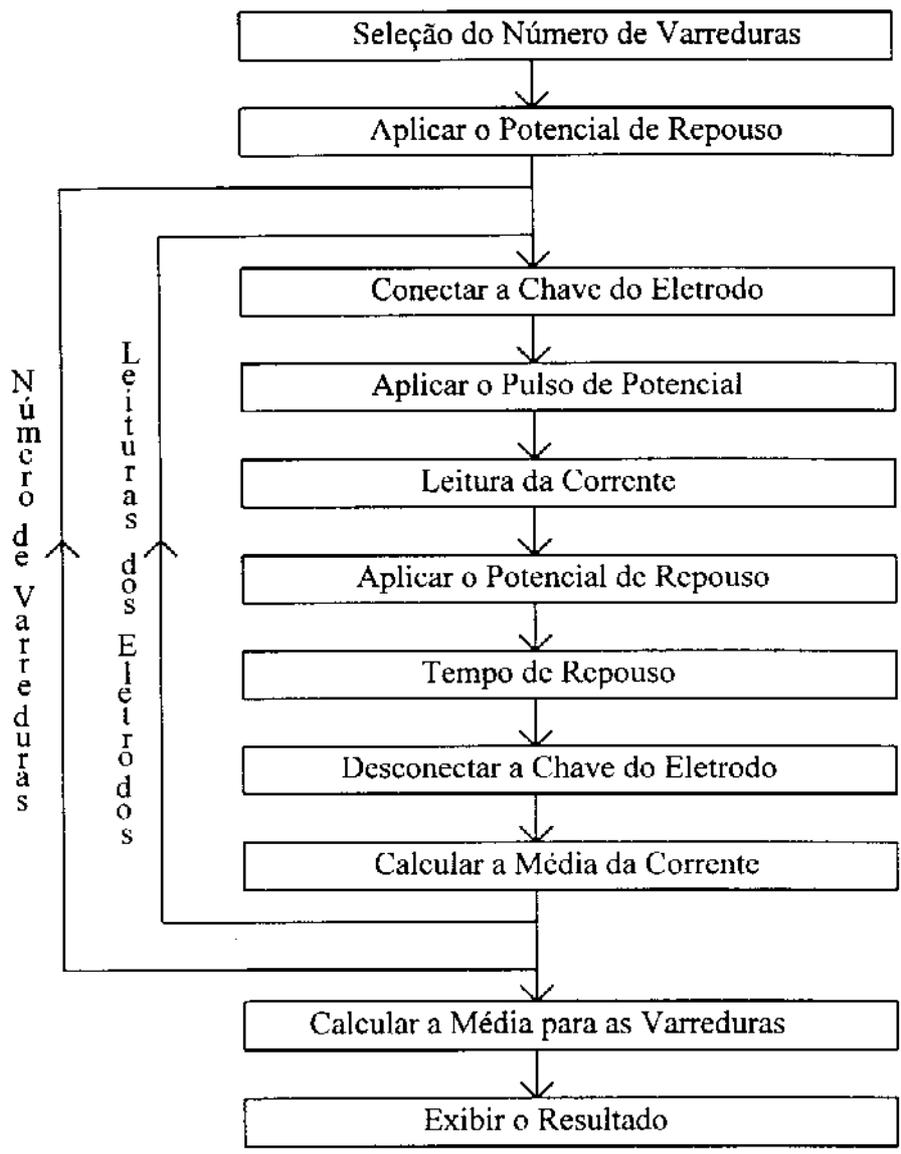


Figura 3.38 - Diagrama de blocos para a subrotina de controle dos sistema voltamétrico e aquisição de dados para a técnica de varredura de eletrodo.

Considerando que o potencial aplicado sobre cada eletrodo foi mantido por um período de tempo de 25 ms, a medida de um único ciclo é feita em 822 ms, o que equivale a uma taxa de variação de potencial de 850 mV/s.

Avaliações do sistema voltamétrico para taxas de variação do potencial maiores dependem de novos estudos, mais principalmente, da construção de um novo arranjo de UMEs cujas as áreas dos eletrodos devem ser menores do que aquelas utilizadas neste trabalho, uma vez que o tempo de descarga da corrente capacitiva foi o fator limitante. Mesmo assim, a taxa de potencial utilizada é aproximadamente 100 vezes maior do que aquela comumente empregada com o uso de eletrodos clássicos, cujos tamanhos apresentam-se na ordem de milímetros.

A figura 3.39 mostra os voltamogramas obtidos através da técnica de varredura de eletrodo para uma solução contendo Pb^{2+} na faixa de concentração de 0,1 a 1,9 mmol.L⁻¹ em 0,1 mol.L⁻¹ de NaNO₃ com taxa de variação de potencial equivalente a 850 mV/s. A figura 3.39(a) mostra os voltamogramas obtidos sem qualquer tipo de tratamento, enquanto a figura 3.39(b) mostra os mesmos voltamogramas após a aplicação do fator de correção e do filtro digital número 5.

As curvas construídas a partir dos dados originais mostram que os eletrodos de número 26 e 27, indicados na figura 3.39(a), possuem uma resposta maior que a médias dos demais eletrodos situados na região da corrente limite, enquanto o eletrodo 25 possui uma resposta menor.

Apesar destas diferenças, estes eletrodos apresentam resposta de corrente proporcional a concentração da espécie eletroativa. Este fato pode ser confirmado verificando-se a figura 3.40 que, além das curvas de calibração construídas para os eletrodos 25, 26 e 27, também mostra a curva obtida através do valor médio da corrente para os demais eletrodos situados na região da corrente limite. A tabela 3.8 resume os dados encontrados para as 4 curvas de calibração.

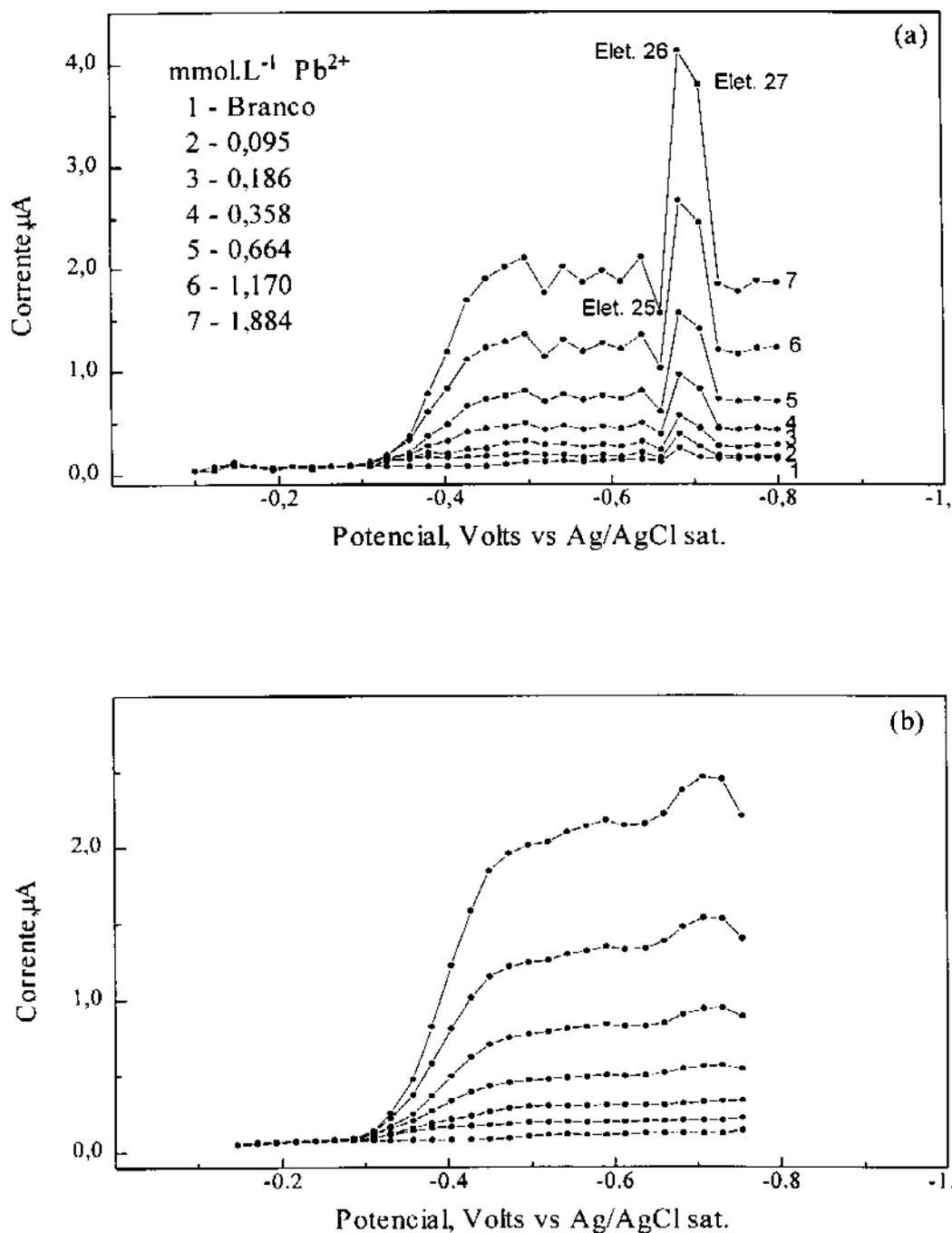


Figura 3.39 - Voltamogramas de varredura de eletrodo para Pb^{+2} na faixa de concentração de 0,1 a 1,9 $mmol.L^{-1}$ em 0,1 $mol.L^{-1}$ de $NaNO_3$. Taxa de variação do potencial equivalente a 850 mV/s. (a) curvas sem qualquer tipo de tratamento. (b) curvas obtidas após a aplicação do fator de correção e filtro 5.

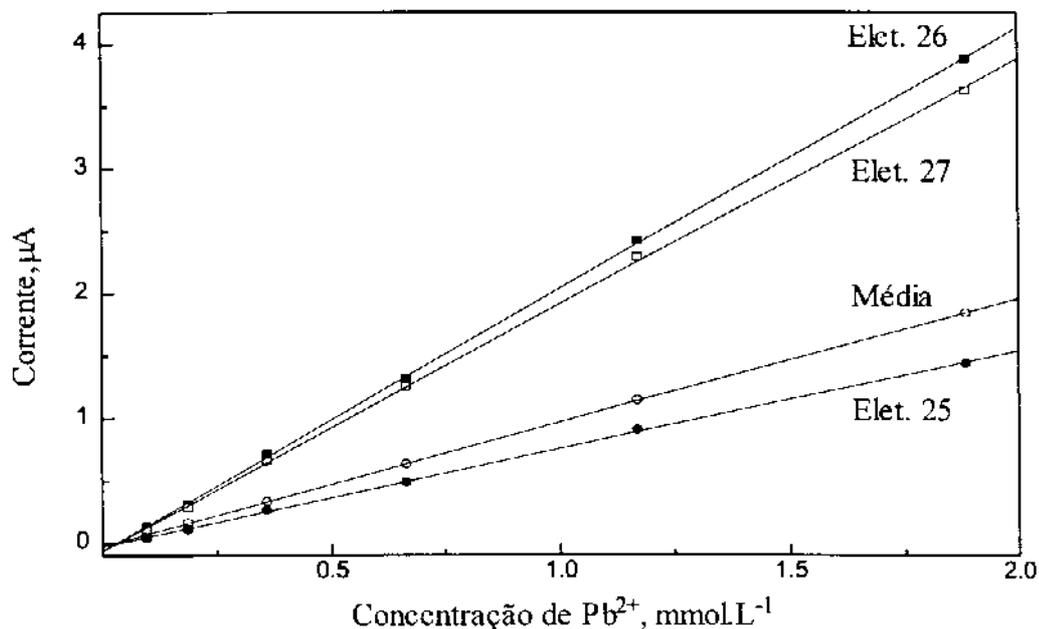


Figura 3.40 - Curvas de calibração para Pb^{2+} obtidas a partir dos voltamogramas mostrados na figura 3.37(a). (○) Valor médio de corrente calculado para os eletrodos situados na região da corrente limite com exceção dos eletrodos 25, 26 e 27. (●) Curva para o eletrodo 25. (□) Curva para o eletrodo 27. (■) Curva para o eletrodo 26.

Tabela 3.8 - Dados referentes as curvas de calibração mostrada na figura 3.40. s_a e s_b representam os desvios padrão do coeficiente angular e linear, respectivamente. S representa a estimativa do erro padrão.

Eletrodo	Coef. Angular ($\mu A/mm\text{ol.L}^{-1}$)	Coef. Linear	Correlação	s_a	s_b	S
média	0,993	-0,024	0,99997	0,004	0,004	0,006
25	0,785	-0,028	0,9998	0,008	0,008	0,01
26	2,10	-0,06	0,99991	0,01	0,01	0,02
27	1,97	-0,06	0,9998	0,02	0,02	0,03

Este comportamento independente de cada eletrodo é de extrema relevância para o sistema proposto, pois revela a possibilidade do emprego de eletrodos modificados em um mesmo arranjo e, desta forma, monitorar diferentes espécies em um único ciclo. Além disto, é possível também realizar métodos de calibração do tipo multivariada uma vez que o sistema proposto se comporta como um sistema multidetector, semelhante, por exemplo, a um arranjo de fotodiodos.

A comparação dos valores de sensibilidades, mostradas na tabela 3.8, para a curva de calibração construída com os dados de corrente gerada pelos eletrodos 26 e 27, são aproximadamente o dobro do valor encontrado para a curva média, enquanto que o valor obtido para o eletrodo 25 apresenta uma sensibilidade 20 % menor.

O menor valor de sensibilidade encontrado para o eletrodo 25 pode ser justificado em função deste eletrodo apresentar uma área menor do que aqueles eletrodos utilizados para a construção da curva média. Porém, no caso dos eletrodos 26 e 27 é mais provável que tenha ocorrido falha no material isolante possibilitando a infiltração de solução, uma vez que observações ao microscópio não revelaram diferenças significativas de suas áreas ou do filme de mercúrio em relação aos demais eletrodos.

Os voltamogramas obtidos para este procedimento, não apresentam a formação de picos, característica normalmente encontrada em voltametria que utiliza eletrodos de estado sólido. O próprio processo de aplicação de potencial, é completamente diferente de uma rampa de potencial e, portanto os efeitos de remoção da espécie eletroativa das vizinhanças do eletrodos durante a leitura da corrente não são observados. Mesmo quando sucessivos voltamogramas são obtidos o comportamento da curva é semelhante aquele mostrado anteriormente, revelando que a camada de difusão de cada eletrodo é restabelecida entre cada ciclo.

Os valores da corrente limite, para 6 medidas de uma solução $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} apresentou um desvio padrão relativo de 0,8 %.

3.5.7.2 - VARREDURA DE POTENCIAL

Neste tipo de varredura, os dois conversores D/As operam no mesmo potencial permitindo que um eletrodo ou grupos de eletrodos operem neste mesmo potencial aplicado. O sinal de excitação utilizado nesta técnica é mostrado na figura 3.41.

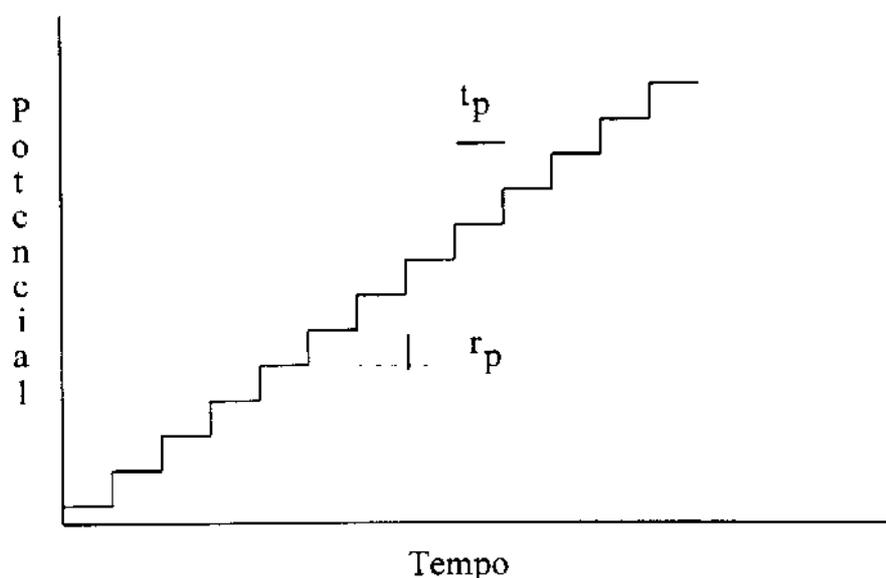


Figura 3.41 - Forma de aplicação do potencial sobre os eletrodos na técnica de varredura de potencial. t_p Tempo de aplicação do potencial. r_p Resolução do potencial aplicado.

Neste caso, o sinal de excitação aplicado sobre os eletrodos, se comporta como uma escada onde cada degrau representa a alteração do potencial nos dois conversores D/As, cujo valor mínimo é definido pela sua resolução. Este tipo de sinal, é normalmente encontrado nos casos onde circuitos digitais são utilizados para gerar a rampa de potencial [27].

A resolução de potencial aplicada neste caso foi a mesma utilizada para varredura de eletrodo, e, desta forma, a cada ciclo 31 leituras de correntes foram obtidas para a construção dos voltamogramas

Os passos principais executados durante o ciclo de leitura são mostrados na figura 3.42.

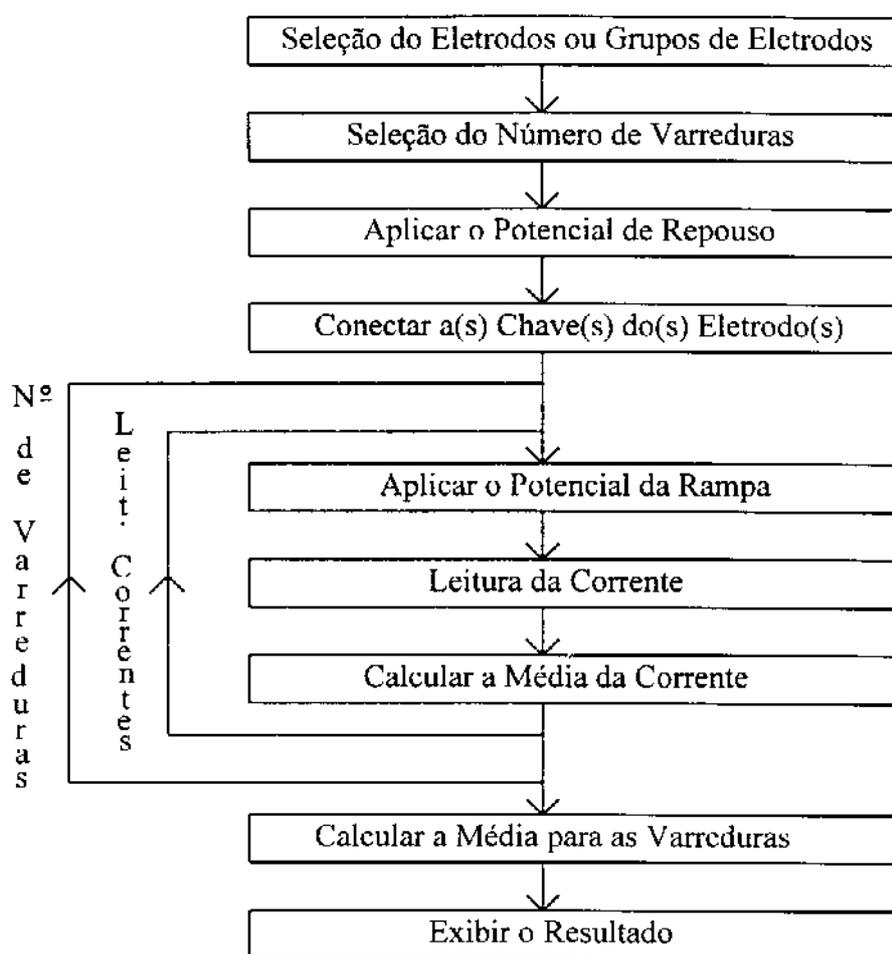


Figura 3.42 - Diagrama de blocos para a subrotina de controle dos sistema voltamétrico e aquisição de dados para a técnica de varredura de potencial.

Neste caso, é inicialmente selecionado o eletrodo ou o grupo de eletrodos que participarão efetivamente de uma medida e em seguida o número de varreduras. Antes de conectar as chaves dos eletrodos selecionados, é aplicado em cada conversor D/A o potencial de repouso, que neste caso foi sempre igual ao potencial inicial. A leitura da corrente gerada pelos eletrodos é feita após cada incremento de potencial sobre os conversores D/As. Assim como no caso da varredura de eletrodo, um voltamograma médio é calculado caso o número de varreduras seja igual ou maior que 2.

O menor tempo para a realização de um ciclo completo, neste caso, é de 20 ms. Porém, como o tempo de aplicação do potencial sobre cada eletrodo foi estabelecido em 25 ms, a taxa de variação do potencial, neste caso, é equivalente a 870 mV/s. Esta taxa de potencial, um pouco maior do que aquela encontrada na varredura de eletrodo, deve-se ao fato do menor número de operações que são realizadas por ciclo, nesta técnica.

A figura 3.43 mostra os voltamogramas obtidos para esta técnica. As curvas mostradas na figura 3.43(a) foram obtidas com o emprego de um único eletrodo composto por um grupo de 7 UMEs, enquanto que aquelas mostradas na figura 3.43(b) se referem ao emprego de 16 eletrodos compostos por 7 UMEs. Nos dois casos, todas as curvas foram tratadas com o filtro digital número 5.

As soluções empregadas neste experimento são exatamente as mesmas utilizadas na construção da curva de calibração para a varredura de eletrodo.

Neste tipo de varredura, as curvas voltamétricas apresentam comportamento semelhante àquele encontrado quando eletrodos de estado sólido, de dimensões da ordem de milímetros são utilizados com taxas de variação do potencial da ordem de 10 mV/s.

O decaimento da corrente observado, após passar por um valor máximo, mostra que a taxa de eletrólise excede a taxa de difusão da espécie eletroativa em direção a superfície do eletrodo [1]. Isto revela, que para a taxa de variação do potencial aplicado, 870 mV/s, os efeitos da difusão radial tem menos importância que a difusão planar para os eletrodos construídos.

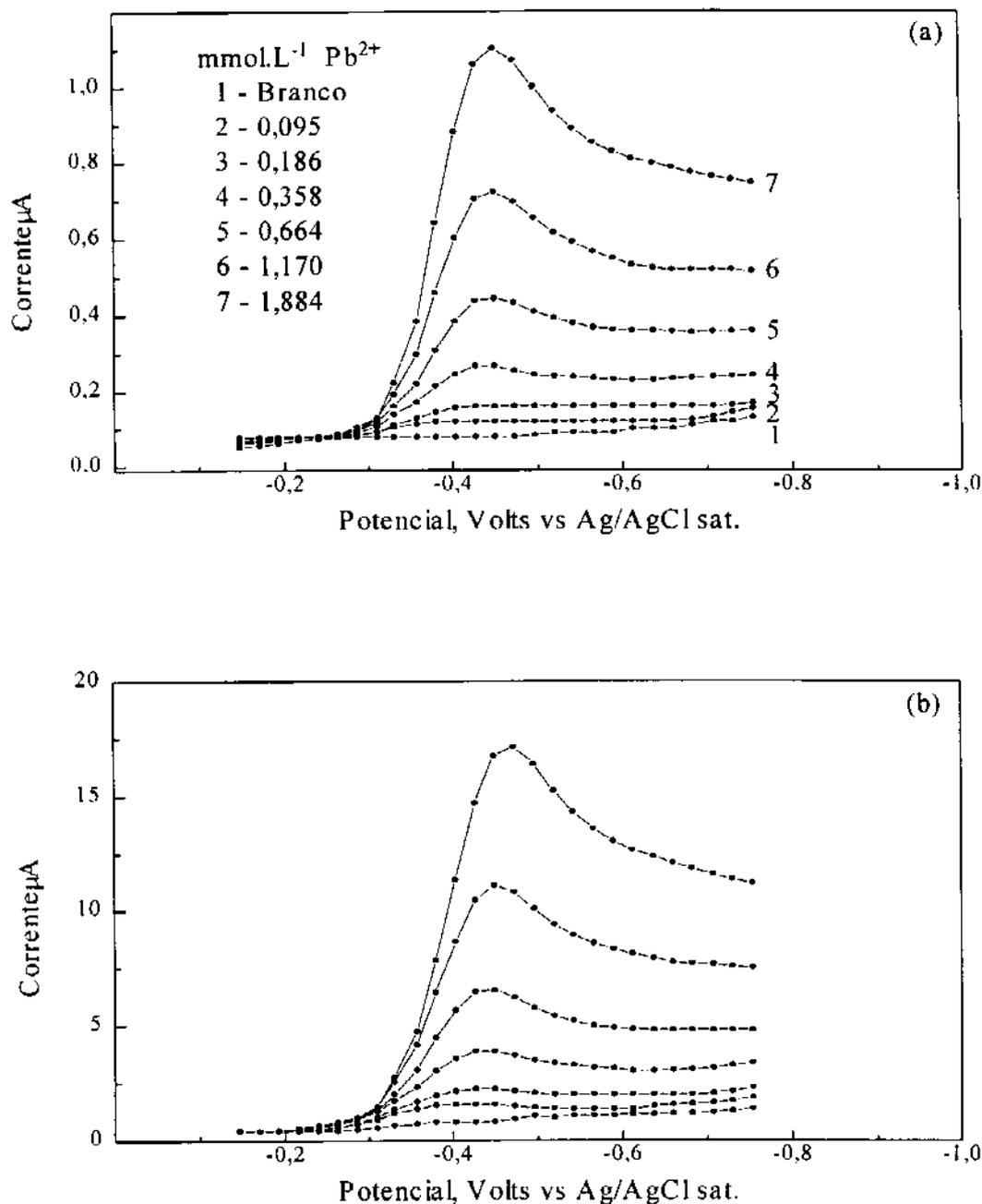


Figura 3.43 - Voltamogramas de varredura de potencial para Pb^{+2} na faixa de concentração de 0,1 a 1,9 $mmol.L^{-1}$ em 0,1 $mol.L^{-1}$ de $NaNO_3$. (a) Curvas para 1 eletrodo formado por um conjunto de 7 UMEs. (b) Curvas para 16 eletrodos formados por um conjunto de 7 UMEs. Taxa de variação do potencial equivalente a 870 mV/s. Em ambos os casos as curvas foram tratadas com o filtro digital número 5.

Para taxa de variação do potencial da ordem de 160 mV/s, este comportamento não é mais observado, como mostra a figura 3.44, neste caso, tanto a componente de difusão radial como a planar passam a ser importantes no transporte de massa para a superfície do eletrodo [4]. Isto mostra que a diminuição da área do eletrodo, facilita a obtenção de dados no estado estacionário [1], uma vez que esta taxa de variação do potencial ainda é bem superior do que aquela normalmente empregada para eletrodos clássicos.

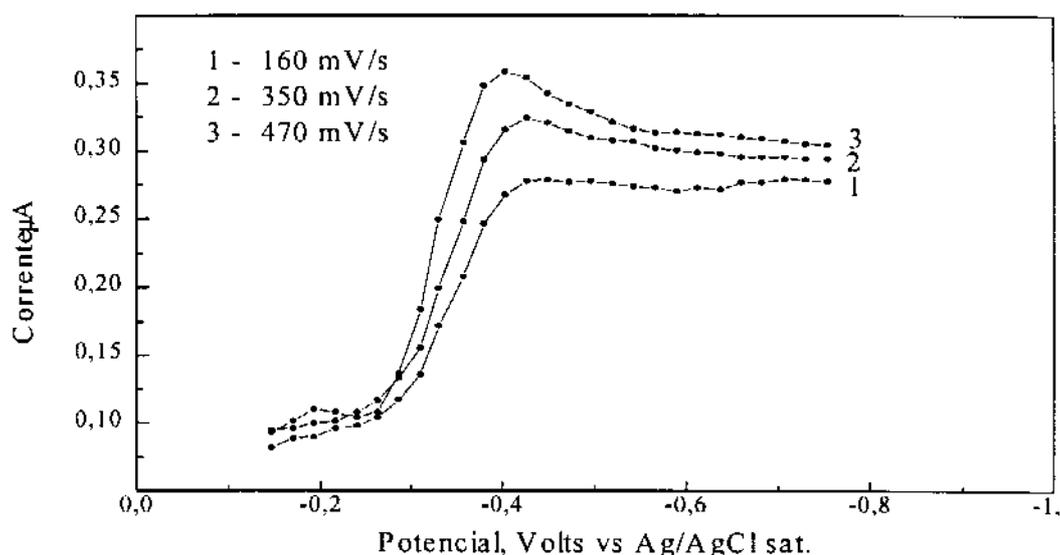


Figura 3.44 - Voltamogramas com diferentes taxas de potencial aplicado para uma solução de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 . Varredura de potencial utilizando 1 eletrodo formado por grupos de 7 UMEs.

A tabela 3.9 mostra os dados para as curvas de calibração de Pb^{2+} , obtidas a partir da corrente de pico dos voltamogramas mostrados na figura 3.43, antes do tratamento com filtro

digital. A escolha pelos dados originais, tanto nesta técnica como para a varredura de eletrodo, foi feita para evitar qualquer possibilidade de alteração dos resultados pelo emprego dos filtros digitais e fator de correção dos eletrodos.

Tabela 3.9 - Dados referentes as curvas de calibração para Pb^{2+} obtidos a partir dos voltamogramas, antes da aplicação do filtro digital, mostrado na figura 3.43. O desvios representados por s_a , s_b e S têm o mesmo significado daquele mostrado na tabela 3.8, 1E, varredura de potencial para 1 eletrodo formado por um grupo de 7 UME, 16E, varredura de potencial para 16 eletrodos formados por grupo de 7 UMEs.

Técnica	Coef. Ang. ($\mu A/mm\text{ol.L}^{-1}$)	Coef. Lin.	Correl.	s_a	s_b	S
1E	0,594	-0,019	0,9998	0,005	0,005	0,008
16E	9,87	-0,25	0,9998	0,08	0,08	0,1

Comparando as sensibilidades das curvas obtidas para a varredura de potencial com 1 eletrodo e com 16 eletrodos, observa-se que a última é 16,6 vezes maior do que a primeira, mostrando que as correntes faradaicas geradas nos eletrodos se comportam de maneira aditiva [45].

Este resultado, foi confirmado, através de medidas de uma solução contendo $0,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} e $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cd^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $NaNO_3$, utilizando a técnica de varredura de potencial, alterando-se o número de eletrodos que participam efetivamente da medida. As curvas em função do aumento do número de eletrodos, para chumbo e cádmio, mostram um comportamento aditivo da corrente faradaica para ambas as espécies. Os dados referentes a estas curvas são mostrados na tabela 3.10

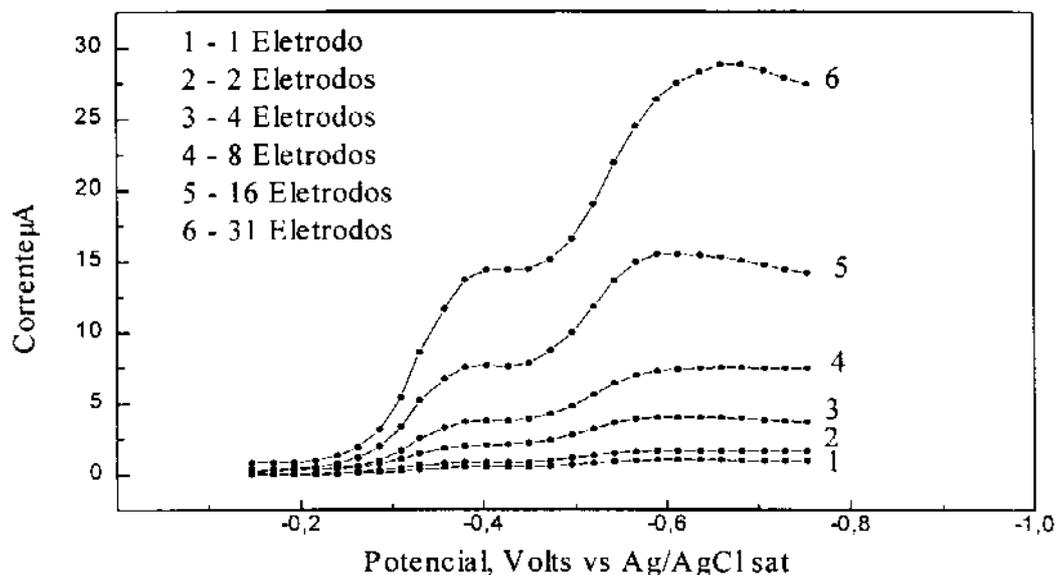


Figura 3.45 - Voltamogramas para uma solução contendo $0,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} e $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cd^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 , obtidos com o aumento do número de eletrodos que efetivamente participam da medida. Técnica de varredura de potencial. Taxa de variação do potencial equivalente a 870 mV/s .

Tabela 3.10 - Dados referentes ao aumento da corrente em função do aumento do número de eletrodos para os voltamogramas de chumbo e cádmio mostrado na figura 3.45. Os desvios padrão s_a , s_b e S têm o mesmo significado descrito anteriormente.

Espécie Eletroativa	Coef. Angular ($\mu\text{A/Eletrodo}$)	Coef. Linear	Correlação	s_a	s_b	S
Pb^{2+}	0,464	-0,03	0,9997	0,005	0,08	0,1
Cd^{2+}	0,468	-0,03	0,9998	0,005	0,07	0,1

Estes resultados mostram um comportamento bem definido da corrente em função do aumento do número de eletrodos para ambas as espécies eletroativas, confirmando que as características individuais de cada eletrodo, pertencentes ao arranjo de UMEs, são mantidas [5, 45, 46].

Comparando a sensibilidade da varredura de potencial, utilizando 1 eletrodo, com aquela obtida para a varredura de eletrodo, (curva média tabela 3.8), podemos observar que a sensibilidade desta última é 67 % maior que a primeira. Dois fatores podem ter contribuído para este aumento, os maiores valores das amplitudes de pulso e o fato destes pulsos terem sido aplicados em diferentes eletrodos durante a medida.

A repetibilidade, para 6 medidas de uma solução $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} , empregando 1 e 16 eletrodos formado por grupo de 7 UMEs apresentaram desvio padrão relativo de 2,2 e 1,9 %, respectivamente. Apesar dos maiores valores de corrente observados para o uso de 16 eletrodos, a repetibilidade observada é semelhante ao caso onde 1 eletrodo é utilizado. Por outro lado, o valor encontrado para a varredura de eletrodo é melhor que os dois casos anteriores. Considerando que com o uso de 16 eletrodos, os valores de corrente são aproximadamente 9 vezes maiores que os encontrados naquela técnica, isto sugere que a causa principal destes piores valores de repetibilidade é a forma pelo qual o sinal de excitação é aplicado aos eletrodos.

3.5.7.3 - VARREDURA DE ELETRODO DE PULSO DIFERENCIAL

O sinal de excitação, nesta técnica, é composto por um pulso de alta amplitude e um de baixa amplitude ambos gerados sobre cada eletrodo. Nestes casos, duas leituras de corrente, após o primeiro e o segundo sinal de excitação, são realizadas. Posteriormente, o segundo valor

de corrente é subtraído do primeiro e o resultado final é utilizado para a construção dos voltamogramas. A figura 3.46 mostra o esquema do sinais de excitação impostos aos eletrodos.

Assim como para as duas técnicas descritas anteriormente, as leituras dos valores de correntes, foram realizadas em intervalos de tempo compreendidos entre 2,5 a 6,4 ms após a aplicação de cada pulso de potencial.

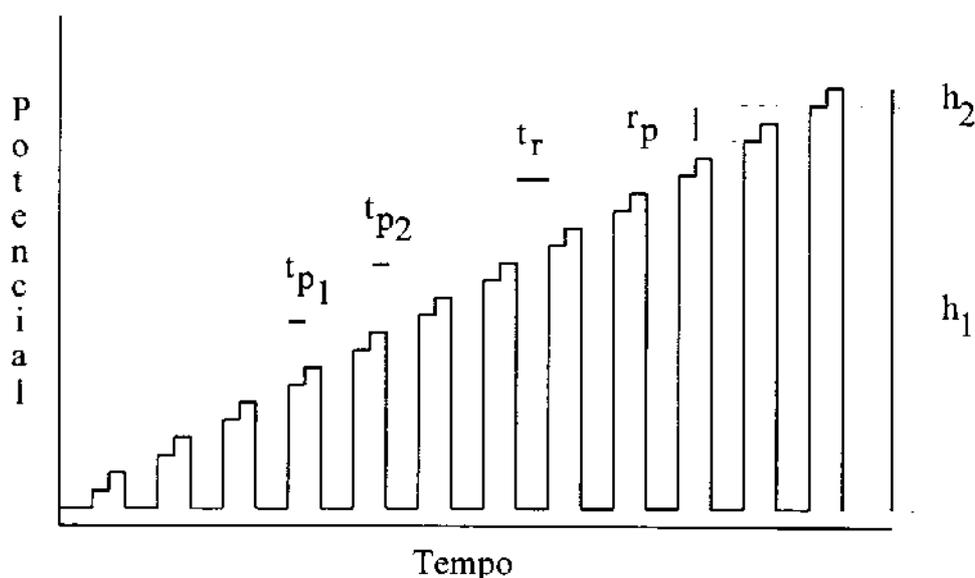


Figura 3.46 - Sinal de excitação sobre os eletrodos para a técnica de varredura de eletrodo de pulso diferencial. t_{p1} e t_{p2} , Tempo de aplicação do potencial para o pulso de alta e baixa amplitude, respectivamente. h_1 e h_2 , altura do pulso de alta e baixa amplitude, respectivamente. t_r , tempo de repouso. r_p , Resolução do potencial aplicado.

De maneira geral, o diagrama mostra que o sinal de excitação é uma mistura do sinal de excitação empregada na Voltametria de Pulso Normal e Pulso Diferencial. Técnicas semelhantes são relatadas na literatura e denominadas de Voltametria de Pulso Normal Diferencial [27], nas quais a resposta obtida é semelhante a um voltamograma de Pulso Normal. Para o sistema proposto, o voltamograma possuem o formato de picos, como aqueles encontrado para a Voltametria de Pulso Diferencial, e por este motivo optou-se por denominar esta técnica de Varredura de Eletrodo de Pulso Diferencial.

O tempo mínimo gasto para realizar um ciclo completo, para a leitura dos 31 eletrodos, considerando uma única leitura de corrente para cada pulso e tempo de repouso igual zero é de 62 ms. Durante os experimentos, no entanto, o tempo de potencial aplicado para cada pulso foi de 12,7 ms, e desta forma um ciclo completo é realizado em 830 ms o que equivale a uma taxa de variação do potencial de 840 mV/s para a faixa de potencial selecionado.

A subrotina que executa as leituras das correntes e o controle do instrumento para esta técnica é semelhante àquela utilizada para a varredura de eletrodo, como mostra a figura 3.47. Nesta caso, apenas foi adicionado o controle do pulso de baixa amplitude e mais uma etapa de leitura e cálculo do valor médio das correntes. A amplitude deste pulso é fixada pelo usuário antes do início da medida, e igualmente aplicada nos dois conversores D/As. Esta amplitude pode ser selecionada entre os valores de 14 a 200 mV, sendo que o menor valor é limitado pela resolução dos conversores D/As utilizados.

A figura 3.48 mostra os voltamogramas obtidos através da técnica de varredura de eletrodo de pulso diferencial para uma solução contendo Pb^{2+} na faixa de concentração de 0,036 a 0,23 mmol.L⁻¹ em 0,1 mol.L⁻¹ de NaNO₃ com taxa de variação do potencial equivalente a 840 mV/s e amplitude de pulso de 50 mV. A figura 3.48(a) mostra os voltamogramas obtidos sem qualquer tipo de tratamento enquanto a figura 3.48(b) mostra os mesmos voltamogramas após a aplicação do fator de correção e do filtro digital número 5.

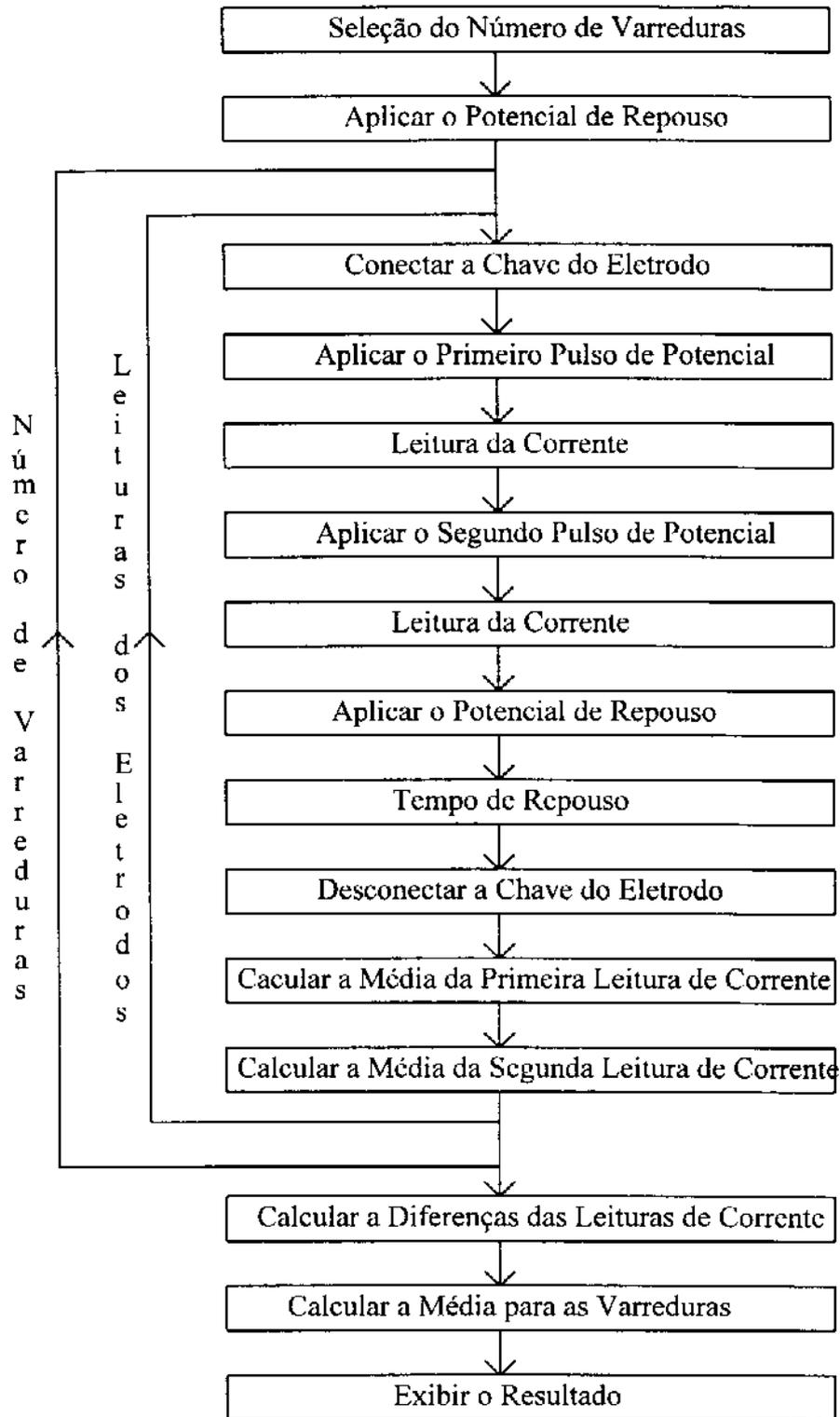


Figura 3.47 - Diagrama de blocos para a subrotina de controle do sistema voltamétrico e aquisição de dados para a técnica de varredura de eletrodo de pulso diferencial.

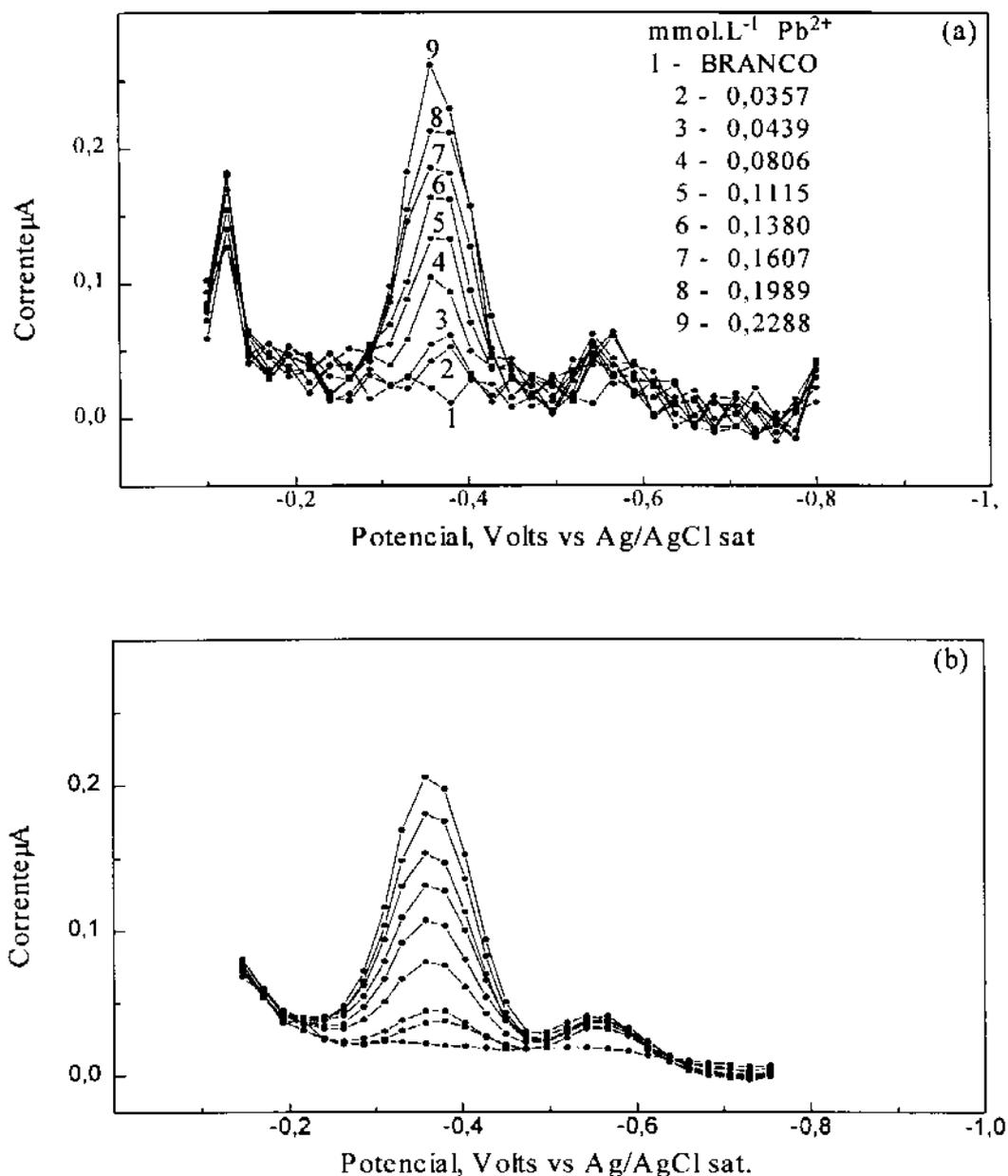


Figura 3.48 - Voltamogramas obtidos através da técnica de varredura de eletrodo de pulso diferencial para uma solução contendo Pb^{2+} na faixa de concentração de 0,036 a 0,23 mmol.L^{-1} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $NaNO_3$ com taxa de variação do potencial equivalente a 840 mV/s e amplitude de pulso de 50 mV . (a) Voltamogramas obtidos sem qualquer tipo de tratamento. (b) Voltamogramas após a aplicação do fator de correção e do filtro digital número 5.

A figura 3.48(a) mostra que, também para esta técnica, é possível observar a diferença de resposta entre alguns eletrodos e além disso, devido aos baixos valores de corrente apresentados por este tipo de medida é possível, ainda, observar a presença dos ruídos menos visíveis nas outras técnicas discutidas anteriormente.

É evidente neste caso, que o emprego do fator de correção e do filtro digital número 5 causam uma sensível melhora nos aspectos das curvas, como mostra a figura 3.48(b). No entanto, o aumento da relação sinal/ruído é causado pelo uso do filtro digital, e neste caso o fator de correção não tem qualquer influência. Outro fato que deve ser considerado, é a diminuição do valor da corrente de pico, quando este filtro é utilizado, devido ao processo de cálculo empregado. No entanto, este comportamento tem pouca importância se todos os voltamogramas, dos padrões e da amostra, sofrerem o mesmo tipo de tratamento.

Os dados referentes às curvas de calibração obtidos a partir dos voltamogramas, mostrados na figura 3.48, sem qualquer tipo de tratamento e com o emprego do fator de correção e do filtro digital número 5, são mostrados na tabela 3.11.

Tabela 3.11 - Dados referentes às curvas de calibração obtidos a partir dos voltamogramas mostrados na figura 3.48. Voltamogramas sem qualquer tipo de tratamento (1), e após tratamento com fator de correção e filtro digital número 5 (2).

	Coef. Ang. ($\mu\text{A}/\text{mmol.L}^{-1}$)	Coef. Lin.	Correl.	s_a	s_b	S
(1)	1,08	-0,013	0,996	0,04	0,005	0,007
(2)	0,88	0,016	0,9991	0,02	0,002	0,003

Os dados mostram que tanto o coeficiente de correlação como os desvios padrão de cada parâmetro da curva, obtida após o tratamento, apresentam melhores valores do que aqueles encontrados para o caso onde os voltamogramas não sofreram qualquer tipo de tratamento.

A repetibilidade para a corrente de pico, para 6 medidas de uma solução $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} , apresentou um desvio padrão relativo de 1,1 % para as curvas sem qualquer tipo de tratamento e 0,8 % para as curvas tratadas com fator de correção e filtro digital número 5.

A sensibilidade apresentada para esta técnica é semelhante àquela encontrada para a varredura de eletrodo sem o emprego de pulso diferencial, no entanto é possível verificar que neste caso ocorre uma sensível diminuição dos valores observados para a corrente residual, uma das principais causas da deterioração do limite de detecção em métodos voltamétricos [27].

3.7.5.4 - VARREDURA DE POTENCIAL DE PULSO DIFERENCIAL

Neste caso o sinal de excitação é composto por uma rampa na forma de escada onde sobre cada degrau é aplicado um pulso de potencial com amplitude pré-selecionada, como mostra a figura 3.49. As leituras de correntes são realizadas a intervalos de tempo compreendidos entre 2,5 a 6,4 ms após o incremento de potencial (degrau) e depois da aplicação do pulso de potencial.

O sinal de excitação neste caso é a soma de uma rampa de potencial na forma de escada associado a aplicação de um pulso de baixa amplitude, sendo este sinal comumente encontrado em sistema voltamétrico que utilizam circuitos digitais para gerar a rampa de potencial [27].

A subrotina que executa as leituras das correntes é mostrada na figura 3.50. O tempo mínimo para executar um ciclo completo é de 39 ms, sendo que nestes experimento cada ciclo foi realizado em 810 ms, o que equivale a uma taxa de variação do potencial de 860 mV/s.

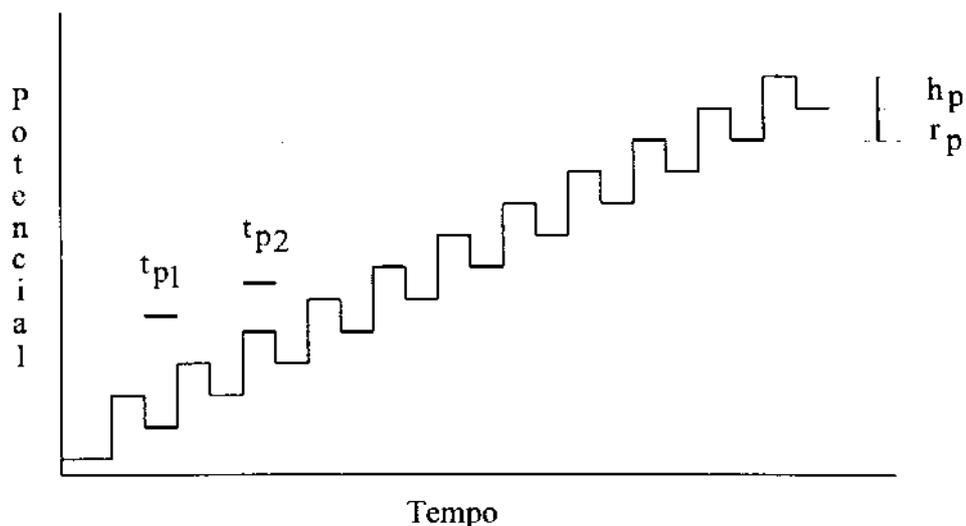


Figura 3.49 - Sinal de excitação sobre os eletrodos para a técnica de varredura de potencial de pulso diferencial. t_{p1} e t_{p2} , Tempo de aplicação de potencial para o incremento de potencial e para o pulso. h_p , altura do pulso de potencial. r_p resolução do potencial aplicado.

A figura 3.51 mostra os voltamogramas obtidos para esta técnica. As curvas mostradas na figura 3.51(a) foram obtidas com o emprego de um único eletrodo composto por um grupo de 7 UMEs, enquanto que aquelas mostradas na figura 3.51(b) se referem ao emprego de 16 eletrodos compostos por 7 UMEs. Nos dois casos, todas as curvas foram tratadas com o filtro digital número 5. As soluções empregadas neste experimento são exatamente as mesmas utilizadas na construção da curva de calibração para a varredura de eletrodo de pulso diferencial.

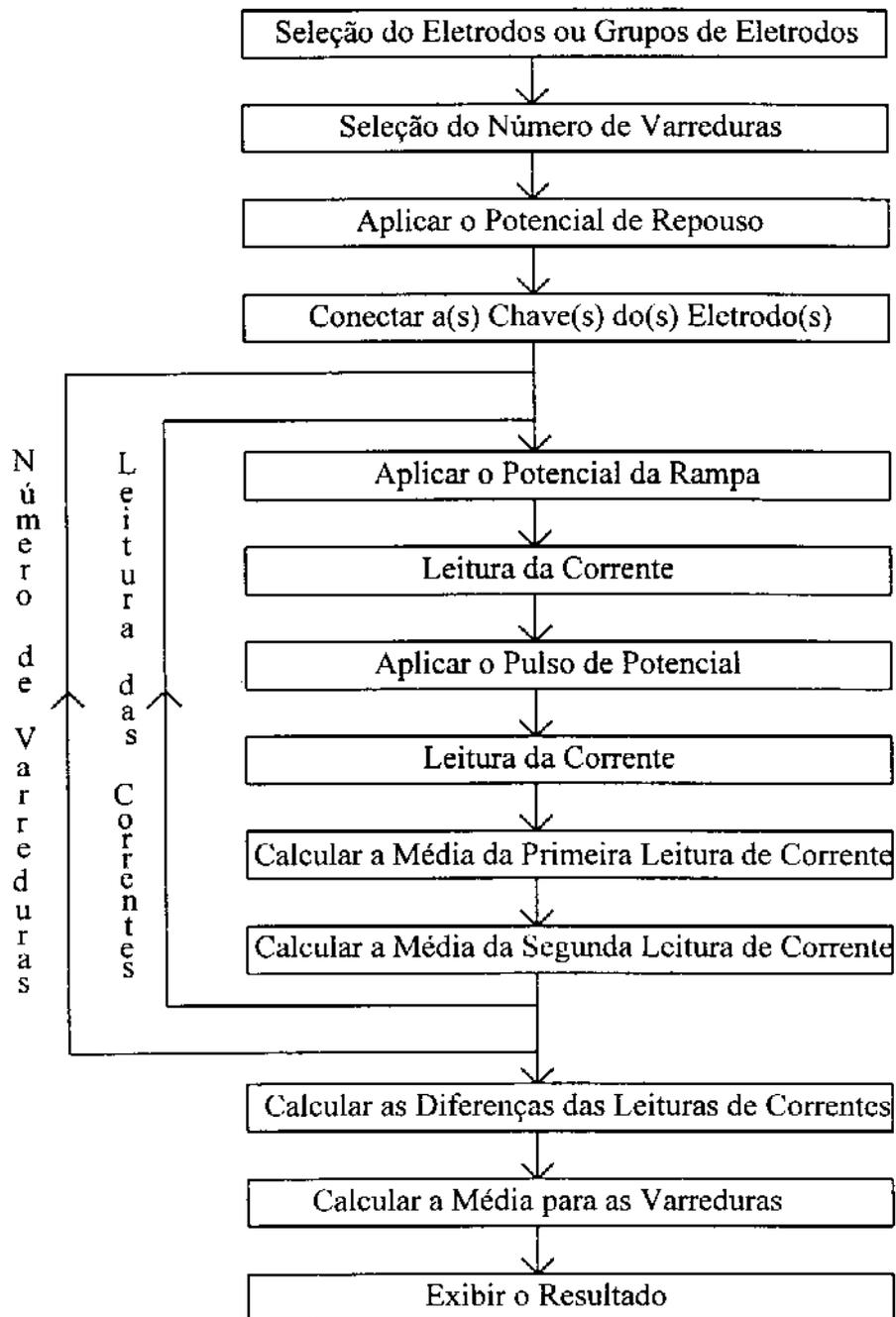


Figura 3.50 - Diagrama de blocos para a subrotina de controle do sistema voltamétrico e aquisição de dados para a técnica de varredura de potencial de pulso diferencial.

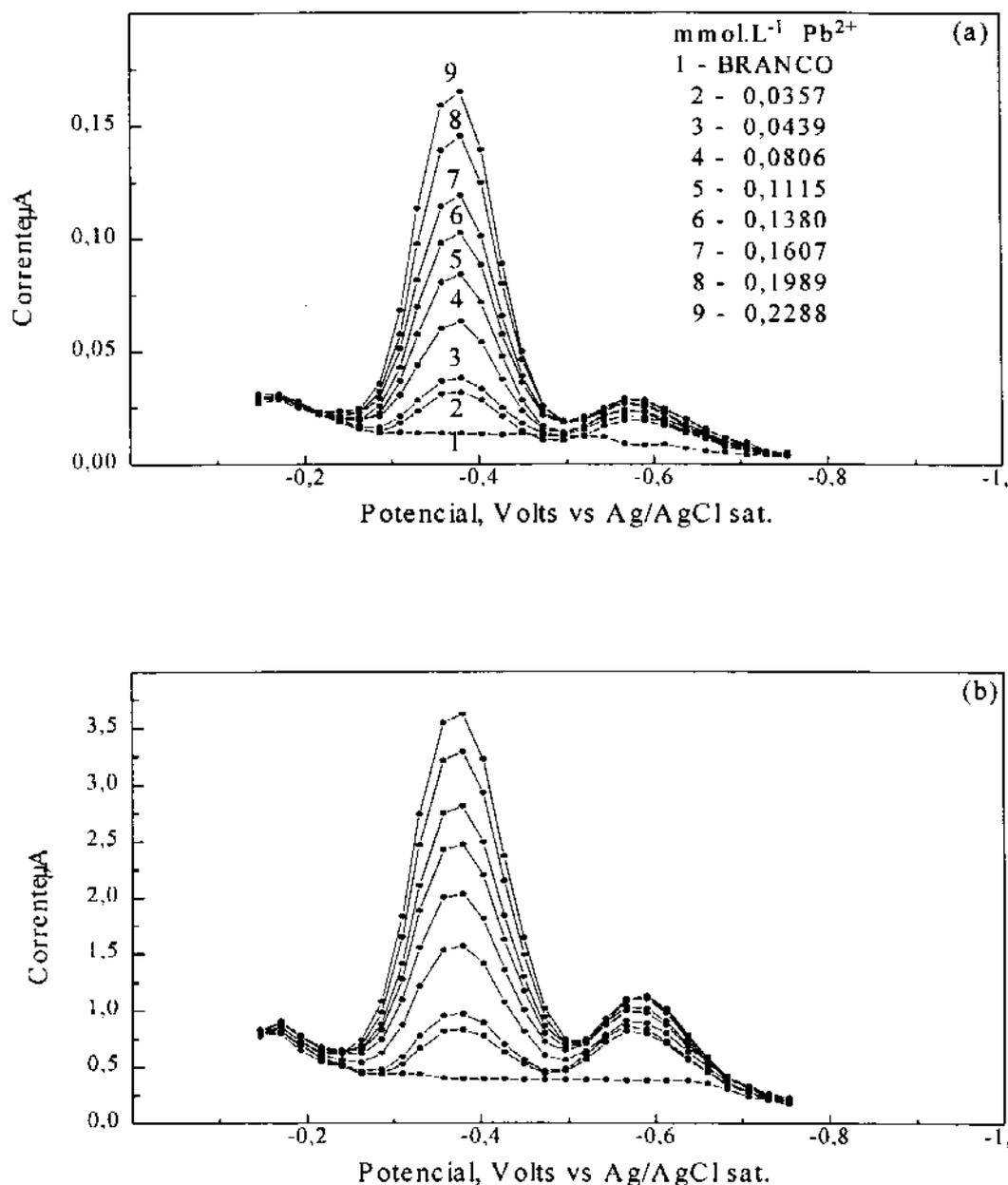


Figura 3.51 - Voltamogramas obtidos com a técnica de varredura de potencial de pulso diferencial para soluções de contendo Pb^{2+} na faixa de concentração de 0,036 a 0,23 mmol.L^{-1} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $NaNO_3$ com taxa de variação de potencial equivalente a 860 mV/s . (a) Curva para 1 eletrodo formado por grupo de 7 UMEs. (b) curva para 16 eletrodos formados por grupos de 7 UMEs. Em ambos os casos as curvas foram tratadas com filtro digital número 5.

Os resultados obtidos para a curva de calibração utilizando 1, 16 e 31 eletrodos formados por grupos de 7 UMEs são mostrados na tabela 3.12. A sensibilidade encontrada para a curva obtida com 16 e 31 eletrodos mostram um aumento de 21 e 32 vezes, respectivamente, em relação a curva obtida com o uso de 1 eletrodo.

Tabela 3.12 - Dados referentes as curva de calibração para Pb^{2+} obtidos a partir da técnica de varredura de potencial de pulso diferencial para a faixa de concentração indicada na figura 3.51. Os desvios tem o mesmo significado discutido anteriormente. 1E, Curva para 1 eletrodo formado por grupo de 7 UMEs. 16E, curva para 16 eletrodos formados por grupos de 7 UMEs. 31E curva para 31 eletrodos formados por grupos de 7 UMEs. Todos os dados são referentes aos voltamogramas sem qualquer tipo de tratamento.

	Coef. Ang. ($\mu A/mm\text{ol.L}^{-1}$)	Coef. Lin.	Correl.	s_a	s_b	S
1 E	0,93	0,001	0,9997	0,01	0,005	0,002
16 E	19,6	0,04	0,997	0,6	0,08	0,1
31 E	30,2	0,01	0,9998	0,6	0,06	0,08

O maior valor de sensibilidade encontrado para o primeiro caso, em relação àquele esperado teóricamente, se deve a presença, neste grupo, de alguns eletrodos cujas respostas são maiores que o valor encontrado para 1 eletrodo. Por outro lado, no segundo caso, alguns eletrodos apresentavam respostas menores que as observadas nas medidas realizadas com 1 eletrodo. Desta forma, a sensibilidade de resposta obtida para o grupo de 31 eletrodos foi próxima daquela esperada teoricamente.

Os desvios padrão relativos encontrados para os valores da corrente de pico, para 6 medidas de uma solução $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $NaNO_3$, foram 2,4, 2,6 e 2,0 % para as medidas realizadas com 1, 16 e 31 eletrodos, respectivamente. Em todos os caso, estes valores também foram inferiores àqueles encontrados para a varredura de eletrodo de

pulso diferencial, reforçando a hipótese que este comportamento é causado pelo tipo de sinal de excitação que é imposto aos eletrodos, como verificado para a varredura de eletrodo e varredura de potencial discutidos anteriormente.

3.7.5.5 - VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA

Esta técnica de redissolução anódica foi empregada para avaliar o comportamento do sistema voltamétrico desenvolvido frente a pré-concentração de traços da espécie eletroativa. Neste caso durante a etapa de redissolução foi empregada a técnica de varredura de potencial de pulso diferencial.

Inicialmente foi estudado o comportamento da corrente de pico em função do tempo de pré-concentração para soluções 0,05 e 1,5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em 0,1 mol.L^{-1} de tampão acetato (pH 4,74) empregando um eletrodo formado por grupo de 7 UMEs, como mostra a figura 3.52.

Durante todo o tempo de aplicação do potencial de depósito a solução foi agitada, e antes de realizar a redissolução da espécie eletroativa a solução permaneceu em repouso por um período de 30 seg.

A curva para a solução mais diluída mostra que só começa haver resposta efetiva de corrente para tempo de depósito maiores que 30 s. Já a curva obtida para a concentração de 1,5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ mostra que acima de 120 s começa a haver a saturação do filme de mercúrio dos eletrodos pela redução da espécie eletroativa.

Com base nestes resultados, foram construídas curvas de calibração para Pb^{+2} na faixa de concentração de 0,05 a 1,5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ em solução 0,1 mol.L^{-1} de tampão acetato, para tempos de depósito de 60 e 120 s com tempo de repouso de 30 s. O potencial de depósito aplicado foi de -0.8 V. Os resultados para as curvas de calibração são mostrados na tabela 3.13 e o sinal de resposta obtido para o tempo de depósito de 60 s é mostrado na figura 3.53

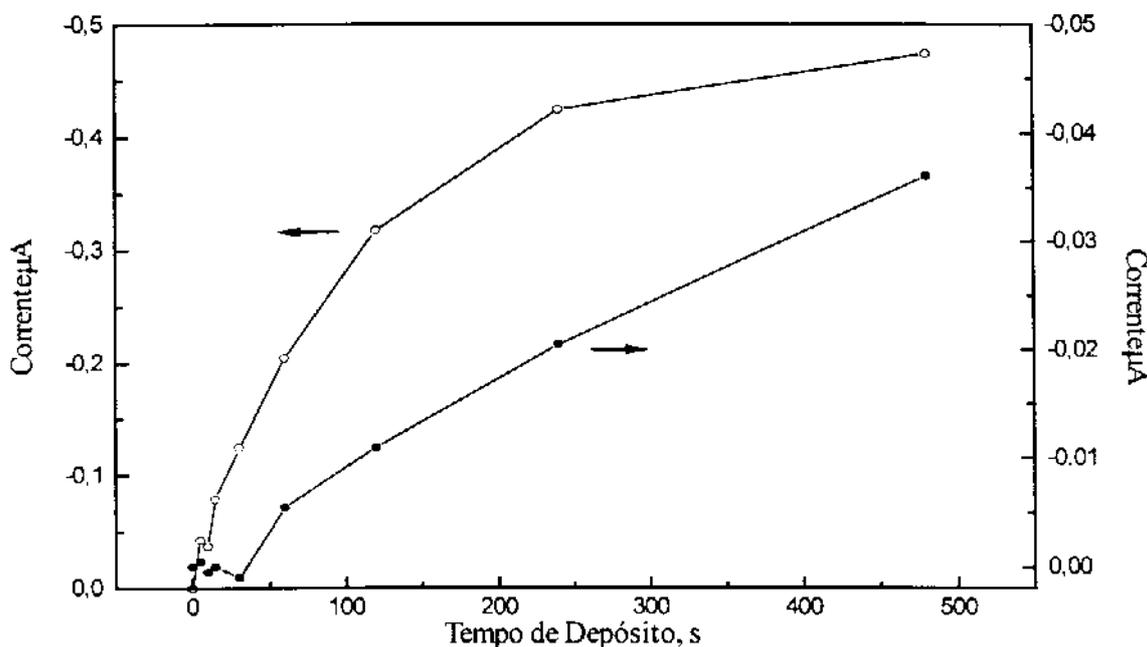


Figura 3.52 - Comportamento da corrente de pico em função do tempo de depósito empregando 1 eletrodo formado por grupo de 7 UMEs para solução $0,05 (\bullet)$ e $1,5 (\circ) \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de tampão acetato pH (4.74) tempo de repouso 30 s. Potencial de depósito $-0,8 \text{ V}$. Varredura de potencial de pulso diferencial. Taxa de variação do potencial equivalente a 860 mV/s .

Tabela 3.13 - Dados referentes as curva de calibração para Pb^{2+} obtidos a partir da técnica de redissolução anódica com varredura de potencial de pulso diferencial para a faixa de concentração $0,05$ a $1,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$, empregando um eletrodo formado por grupo de 7 UMEs. Tempo de depósito 60 e 120 s. Tempo de repouso 30 s. Potencial de depósito $-0,8 \text{ V}$. Os desvios têm o mesmo significado discutido anteriormente. Todos os dados são referentes aos voltamogramas sem qualquer tipo de tratamento.

Tempo de depósito (s)	Coef. Ang. ($\mu\text{A}/\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Coef. Lin.	Correl.	s_a	s_b	S
60	-0,147	0,008	0,9993	0,003	0,002	0,004
120	-0,191	-0,003	0,9992	0,004	0,003	0,005

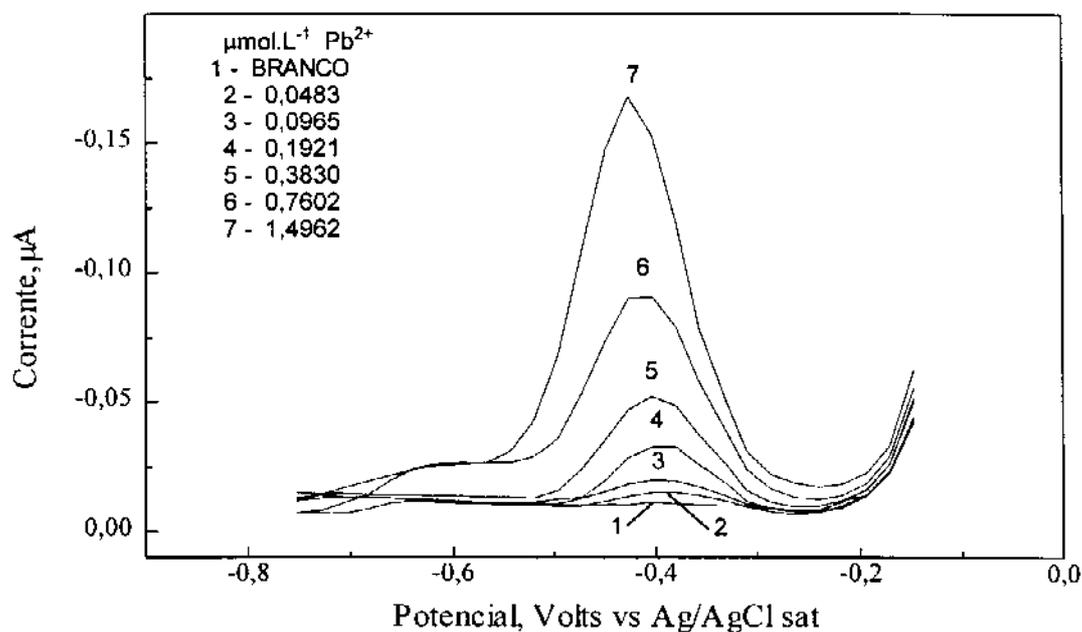


Figura 3.53 - Voltamograma de redissolução anódica com varredura de potencial de pulso diferencial para Pb^{2+} na faixa de concentração de 0,05 a 1,5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ em solução 0,1 mol.L^{-1} de tampão acetato (pH 4,74). Tempo de depósito 60 s. Tempo de repouso 30 s. Potencial de depósito -0,8 V. Taxa de variação do potencial equivalente a 860 mV/s. Voltamogramas obtidos após aplicação do filtro digital número 5.

Os resultados mostram um comportamento linear de resposta da corrente para ambos os tempos de depósito, revelando que para esta faixa de concentração não existe a saturação do filme de mercúrio.

Desta forma foi também avaliado o comportamento de resposta do sistema voltamétrico para o aumento do número de eletrodos que participam efetivamente da medida. Desta forma foram construídas curvas de calibração para Pb^{2+} utilizando 16 e 31 eletrodos formados por grupos de 7 UMEs. O tempo de depósito foi de 120 s mantendo-se as demais condições utilizadas na construção da curva de calibração para o emprego de 1 eletrodo. A

tabela 3.14 mostra os valores encontrados para estas curvas de calibração e também aquela encontrada para quando 1 eletrodo foi utilizado.

Tabela 3.14 - Dados referentes as curvas de calibração para Pb^{2+} obtidos a partir da técnica de redissolução anódica com varredura de potencial de pulso diferencial para a faixa de concentração 0,05 a 1,5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Tempo de depósito 120 s. Tempo de repouso 30 s. Potencial de depósito -0,8 V. Os desvios têm o mesmo significado discutido anteriormente. 1E, Curva para 1 eletrodo formado por grupo de 7 UMEs. 16E, curva para 16 eletrodos formados por grupos de 7 UMEs. 31E, curva para 31 eletrodo formados por grupos de 7 UMEs. Todos os dados são referentes aos voltamogramas sem qualquer tipo de tratamento.

	Coef. Ang. ($\mu\text{A}/\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Coef. Lin.	Correl.	s_a	s_b	S
1E	-0,191	-0,003	0,9992	0,004	0,003	0,005
16E	-3,8	0,01	0,9993	0,07	0,05	0,09
31E	-5,6	-0,1	0,996	0,3	0,2	0,3

O aumento de sensibilidade causado pelo emprego de 16 e 31 eletrodos, em relação as medidas realizadas com 1 eletrodo, todos formados por grupos de 7 UMEs, foi de 19,9 e 29,3 respectivamente. O valor encontrado para o primeiro caso é maior que o esperado teoricamente devido, novamente, a presença, neste grupo, de alguns eletrodos cujas respostas são maior que o valor encontrado nas medidas realizadas para 1 eletrodo. Da mesma, forma o menor resultado de sensibilidade para a situação envolvendo 31 eletrodos é devido a resposta média destes eletrodos ser menor que a resposta obtida para as curvas obtidas para um único eletrodo.

O desvio padrão encontrado, para um tempo de depósito de 120 s, e mantendo as mesmas condições descritas anteriormente, foi de 1,9 % para 6 medidas de uma solução 0,097 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em tampão acetato, empregando-se 1 eletrodo formado por grupo de 7 UMEs.

3.5.7.5 - LIMITE DE DETECÇÃO

Uma das formas normalmente empregada para encontrar o limite de detecção de uma método instrumental se baseia na razão entre o valor de três vezes o desvio padrão da prova em branco pelo valor da sensibilidade obtida através da curva de calibração [93]. Entretanto, tal método, só pode ser empregado se a curva de calibração apresentar um comportamento linear mesmo para baixas concentrações da espécie de interesse.

Apesar de algumas curvas de calibração, obtidas com o sistema voltamétrico construído, apresentarem um comportamento linear, mesmo para baixas concentrações de Pb^{2+} , tal comportamento não foi sempre observado. Na realidade, curvas construídas em diferentes dias para uma mesma técnica apresentaram comportamentos totalmente diferentes, como mostra a figura 3.54. Neste caso, ambas as curvas de calibração, foram obtidas para a técnica de varredura de eletrodo de pulso diferencial em diferentes dias. Este comportamento, foi também observado para outras técnicas descritas anteriormente, o que descarta a possibilidade de ser característica exclusiva de algumas das técnicas empregadas.

Foi verificado também que quando os eletrodos não sofrem o tratamento da voltametria cíclica em meio ácido existe uma tendência para que a resposta obtida seja semelhante àquela mostrada na curva 1. Desta forma, é provável que este comportamento de resposta seja devido ao tipo de eletrodo empregado, no entanto, esta afirmação necessita ainda de novos estudos para verificar sua veracidade.

Assim o limite de detecção encontrado para cada técnica, mostrada na tabela 3.15, foi obtido sempre para o pior resultado utilizando dois diferentes métodos. Nos casos onde a curva de calibração se comporta como a curva 1, o resultado envolve a soma do valor encontrado para o ponto P, indicado na figura 3.54, com o valor referente a 3 vezes o desvio padrão apresentado por seis voltamogramas do branco. No caso da curva de calibração se comportar como a curva 2 o limite de detecção é encontrado a partir da divisão do valor que representa 3 vezes o desvio padrão do branco pela inclinação da curva de menor sensibilidade,

curva C_2 mostrada na figura 3.54. Desta forma, tentou-se eliminar resultados que possam ser melhores que os realmente possíveis de serem encontrados com o uso do sistema voltamétrico desenvolvido.

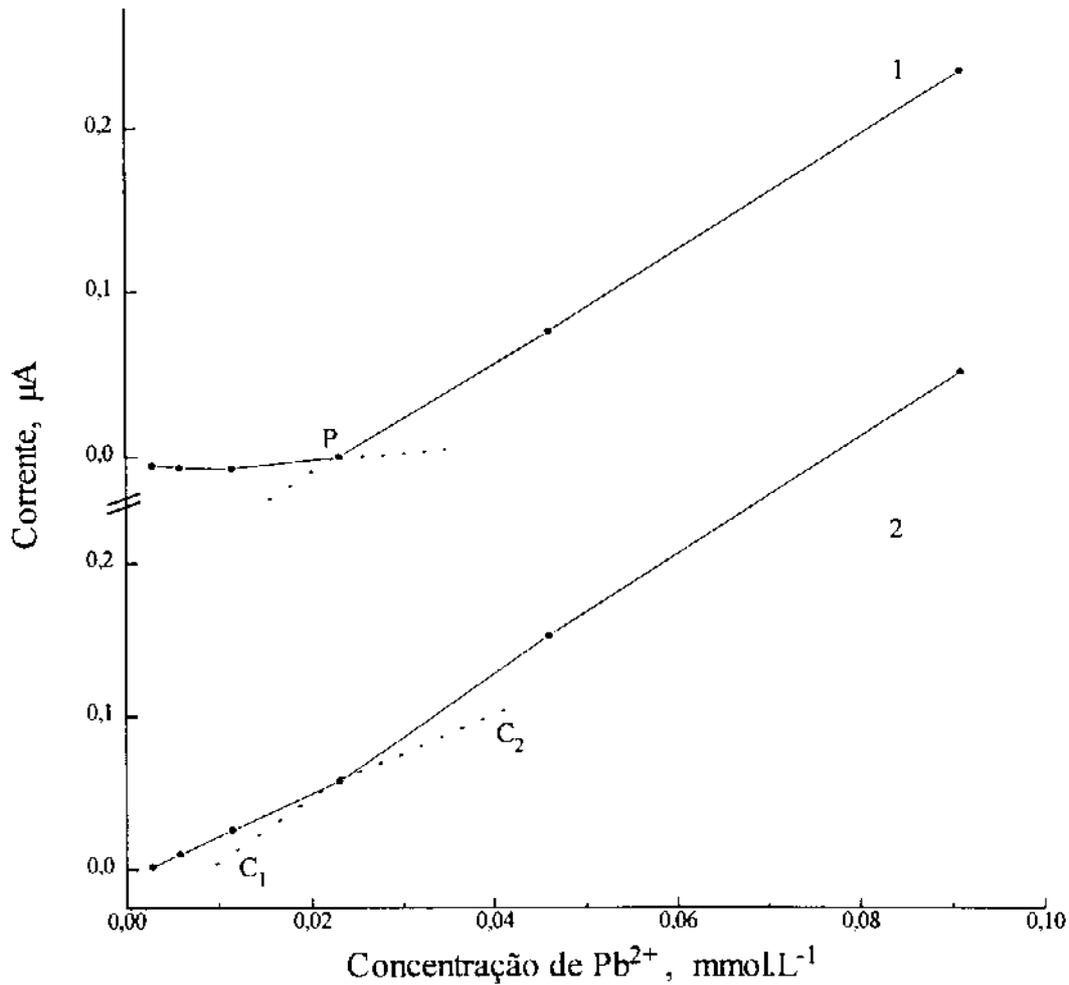


Figura 3.54 - Diferentes comportamentos de curvas de calibração encontrada para Pb^{2+} utilizando o sistema voltamétrico desenvolvido.

Tabela 3.15 - Limite de detecção de Pb^{2+} para as diferentes técnicas utilizadas na avaliação dos sistema voltamétrico desenvolvido.

Técnica	Concentração de Pb^{2+} ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
Varredura de Eletrodo	9
Varredura de Potencial (1 eletrodo)	42
Varredura de Potencial (16 eletrodos)	6
Varredura de Eletrodo de Pulso Diferencial	32
Varredura de Potencial de Pulso Diferencial (1 eletrodo)	18
Varredura de Potencial de Pulso Diferencial (16 eletrodos)	3
Varredura de Potencial de Pulso Diferencial (31 eletrodos)	1
Redissolução Anódica (1 eletrodo)	0,089
Redissolução Anódica (16 eletrodos)	0,018
Redissolução Anódica (31 eletrodos)	0,052

Apesar das dificuldades encontradas nos cálculos do limite de detecção, uma comparação dos resultados, mostra que as técnicas de varredura de eletrodo e de potencial são comparáveis as técnicas voltamétricas que empregam sinais de excitação de larga amplitude, como por exemplo a voltametria de pulso normal, cujo limite de detecção, para alguns metais, pode chegar a concentração de 10^{-6} mol.L⁻¹ [27]. Considerando que tal resultado é obtido com o emprego de eletrodos cujas áreas são maiores do que aquelas empregadas neste trabalho, os resultados mostram que o sistema proposto apresenta boa sensibilidade para este tipo de sinal de excitação.

Por outro lado, para as técnicas de baixa amplitude, como a voltametria de pulso diferencial, cujo limite de detecção é normalmente relatado como sendo da ordem de 10^{-7} mol.L⁻¹ [27], o sistema proposto apresenta uma menor sensibilidade.

Os valores do limite de detecção encontrados para a voltametria de redissolução anódica são melhores quando comparados as demais técnicas, o que é esperado devido a sua característica de pré-concentração. Os resultados são inferiores aos encontrados para o uso de eletrodo de gota de mercúrio, que pode alcançar concentrações da ordem de 10^{-10} mol.L⁻¹ para alguns metais o que pode ser consequência da menor área dos eletrodos empregados neste trabalho.

4

VOLTAMETRIA MULTIPLEXADA COM USO DE TRANSFORMADA DE HADAMARD

Um sinal gerado através de um sensor, tal como um eletrodo ou uma fotomultiplicadora, converte a medida de uma grandeza físico-química monitorada em uma grandeza elétrica. Normalmente, este sinal contém uma parte de interesse, a qual é gerada pelo próprio analito e outra parte indesejada, muitas vezes causado pelos diversos componentes que formam o instrumento a ser utilizado na medida. A segunda parte, denominada de ruído, estabelece o limite de detecção de um método de análise e a precisão da medida.

A capacidade de separar o sinal de interesse do ruído é uma propriedade desejável para instrumentos de análise principalmente devido a demanda atual por análises cada vez mais sensíveis. Basicamente, o aumento da relação sinal/ruído tem sido alcançado utilizando dispositivos eletrônicos tais como filtros analógicos ou através de algoritmos computacionais muitas vezes chamados de filtros digitais. Outros métodos, envolvendo o tratamento matemático após a obtenção dos dados também são largamente empregados. Um caso particular destes métodos envolve o uso de medidas multiplexadas as quais têm recebido uma atenção especial principalmente por aliar um aumento da relação sinal/ruído com um menor tempo de obtenção das medidas.

4.1 - MÉTODOS MULTIPLEXADOS

O termo multiplexação é utilizado para definir uma forma de comunicação onde vários sinais são transportados simultaneamente por um único canal.

Quando aplicado a instrumentos de análise este método permite a medida simultânea de vários sinais analíticos em contraste com os métodos clássicos, onde somente um sinal é analisado de cada vez. A resposta de um instrumento que utiliza métodos multiplexados é então a combinação de vários sinais analíticos, e para que cada um possa ser recuperado é necessário uma etapa de tratamento de dados, normalmente obtida através da solução de sistemas de equações [83].

Para facilitar a compreensão deste método pode-se analisar o exemplo dado na figura 4.1. Nesta figura, são mostradas duas diferentes formas de leituras da corrente proveniente de três eletrodos de trabalho (WE_1 , WE_2 e WE_3) contidos em uma única cela voltamétrica. Cada eletrodo pode operar a diferentes potenciais representados por P_1 , P_2 e P_3 . O instrumento voltamétrico utilizado neste exemplo é semelhante ao instrumento proposto neste trabalho, possui somente um contra eletrodo (CE) e um único conversor corrente-voltagem por onde irá fluir toda a corrente gerada na cela.

No primeiro caso (leitura individual), as chaves analógicas são conectadas individualmente de forma a permitir a leitura de corrente de cada eletrodo separadamente. No segundo caso (leitura multiplexada) as chaves são conectadas duas a duas, de tal modo, que a corrente lida é a soma das correntes provenientes de dois eletrodos diferentes. Neste caso, para se obter todas as combinações possíveis são necessárias três leituras, o que é igual ao número necessário para obter uma leitura individual de cada eletrodo. Porém cada eletrodo foi lido duas vezes possibilitando assim o cálculo da média destas leituras. Para encontrar a mesma média no caso das leituras individuais são necessárias um total de 6 leituras (duas para cada eletrodo). Considerando que o tempo necessário para realizar uma única medida é o mesmo em ambos os métodos, podemos concluir que as leituras multiplexadas demandam menos tempo de análise [83], demonstrando assim, a primeira vantagem de um método multiplexado.

Agora pode-se verificar o que ocorre com a relação sinal/ruído utilizando-se os mesmos procedimentos de leitura das correntes descritos anteriormente. Em ambos os casos é

considerado que a cada leitura está associada a um ruído, o qual não é correlacionado a medida, ou seja, os ruídos são independentes da amplitude do sinal de corrente.

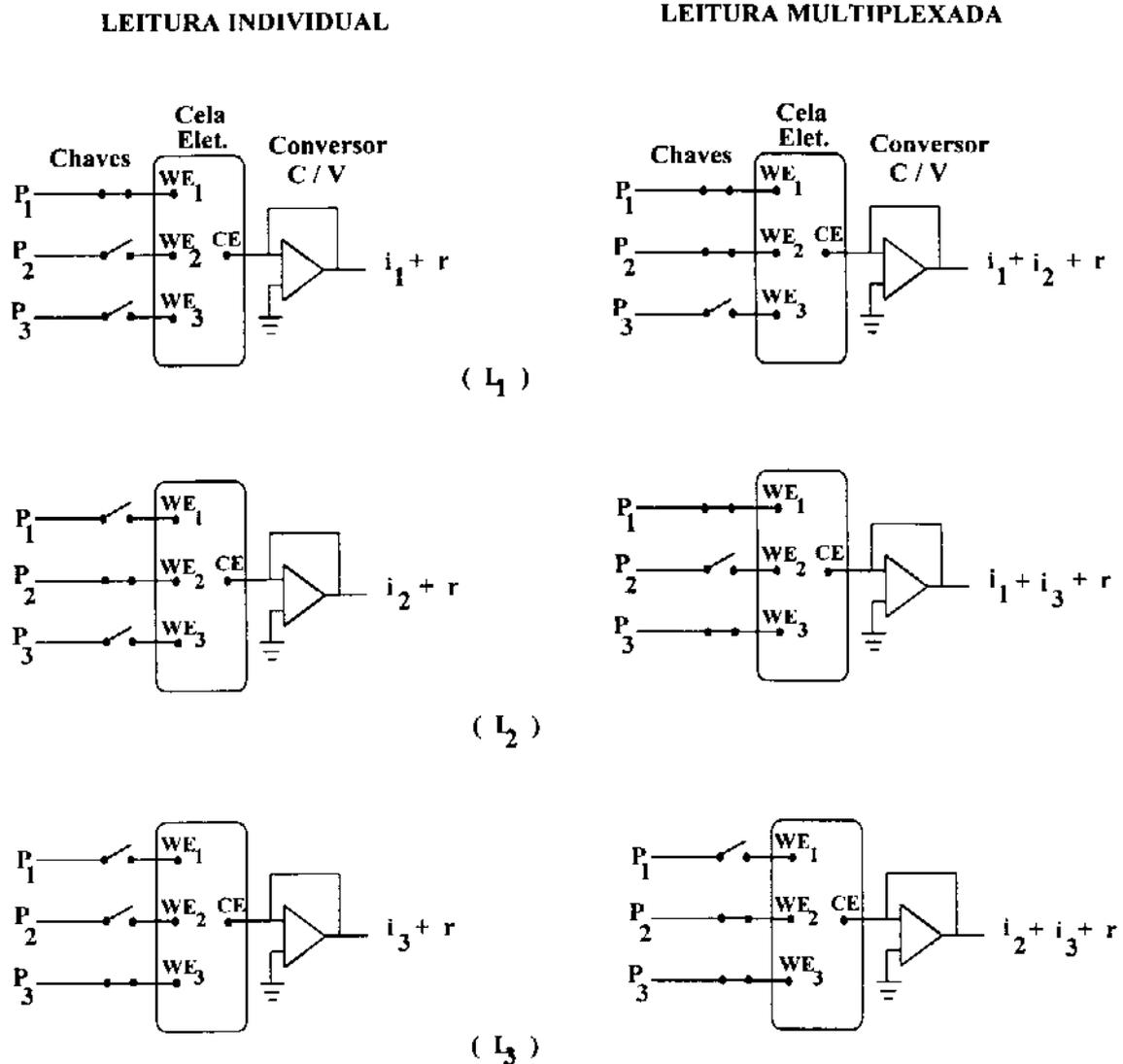


Figura 4.1- Exemplo comparativo para a leitura individual e multiplexada para um instrumento voltamétrico contendo três eletrodos de trabalho.

No caso das leituras individual o que se pretende é encontrar as três correntes reais i_1 , i_2 e i_3 a partir das leituras L_1 , L_2 e L_3 . Porém como é mostrado na figura 4.1 cada leitura de corrente está associado a um ruído aleatório r_1 , r_2 e r_3 , desta forma pode-se representar as leituras por:

$$\begin{aligned} L_1 &= i_1 + r_1 \\ L_2 &= i_2 + r_2 \\ L_3 &= i_3 + r_3 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Como uma única medida foi realizada a melhor estimativa da corrente \hat{i}_i é a própria medida i_i , assim:

$$\begin{aligned} \hat{i}_1 &= i_1 \\ \hat{i}_2 &= i_2 \\ \hat{i}_3 &= i_3 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Assumindo que os componentes do ruído não sejam correlacionados com cada medida, o erro dado por $e_i = \hat{i}_i - i_i$ é então devido somente ao ruído da instrumentação, desta forma podemos escrever:

$$\begin{aligned} e_1 &= r_1 \\ e_2 &= r_2 \\ e_3 &= r_3 \end{aligned} \tag{4.3}$$

Desta forma, o erro quadrático e_i^2 de cada estimativa é então a variância σ_i^2 do ruído gerado pelo conversor corrente-voltagem, assim temos:

$$\begin{aligned} e_1^2 &= \sigma^2 \\ e_2^2 &= \sigma^2 \\ e_3^2 &= \sigma^2 \end{aligned} \tag{4.4}$$

No segundo caso a leitura das correntes são feitas de forma multiplexada e os valores de correntes são na realidade a soma de duas correntes individuais mais o ruído gerado pelo processo de medida. Desta forma cada leitura pode ser escrita por:

$$\begin{aligned} L_1 &= i_1 + i_2 + r_1 \\ L_2 &= i_1 + i_3 + r_2 \\ L_3 &= i_2 + i_3 + r_3 \end{aligned} \tag{4.5}$$

Neste caso a melhor estimativa de \hat{i}_j é representada pela combinação lineares de i_j , assim:

$$\begin{aligned} \hat{i}_1 &= L_1 + L_2 - L_3 = i_1 + \frac{1}{2} (r_1 + r_2 - r_3) \\ \hat{i}_2 &= L_1 + L_3 - L_2 = i_2 + \frac{1}{2} (r_1 + r_3 - r_2) \\ \hat{i}_3 &= L_2 + L_3 - L_1 = i_3 + \frac{1}{2} (r_2 + r_3 - r_1) \end{aligned} \tag{4.6}$$

Novamente assumindo que os componentes do ruído não sejam correlacionados, o erro é então devido ao ruído gerado pela instrumentação, desta forma tem-se:

$$\begin{aligned} e_1 &= \frac{1}{2} (r_1 + r_2 - r_3) \\ e_2 &= \frac{1}{2} (r_1 + r_3 - r_2) \\ e_3 &= \frac{1}{2} (r_2 + r_3 - r_1) \end{aligned} \tag{4.7}$$

Assim o erro quadrático e_i^2 de cada estimativa é então a variância σ_i^2 do ruído gerado pelo processo de medida, e desta forma, os erros se convertem em:

$$\begin{aligned} e_1^2 &= \frac{1}{4} (3\sigma^2) \\ e_2^2 &= \frac{1}{4} (3\sigma^2) \\ e_3^2 &= \frac{1}{4} (3\sigma^2) \end{aligned} \tag{4.8}$$

Observe-se que a equação 4.8 pode ser escrita desta forma porque os ruídos são independentes das intensidades dos sinais medidos e os ruídos têm a mesma probabilidade de assumir valores positivos e negativos e portanto $r_1 = r_2 = r_3$. A análise dos dados (equações 4.4 e 4.8) mostra que os valores dos erros quadráticos para a leitura multiplexada são aproximadamente 75% dos valores encontrados para as leituras individuais, demonstrando que é possível reduzir os erros quadráticos utilizando medidas multiplexadas.

Teoricamente, quanto maior o número de elementos medidos simultaneamente, maior deverá ser a diminuição do erro quadrático causando, conseqüentemente, um aumento da relação sinal/ruído. Este fato é conhecido como ganho de multiplexação ou como ganho de Fellgett [83], outra característica importante de métodos multiplexados.

Técnicas de multiplexação são mais comumente aplicadas a métodos espectrofotométricos, e, entre as várias técnicas existentes, a que emprega a transformada de Fourier é sem dúvida a mais utilizada. O seu emprego trouxe grandes avanços às técnicas instrumentais de análise, podendo ser destacada a sua aplicação em técnicas de ressonância nuclear magnética e espectrofotometria de infravermelho.

Em métodos eletroquímicos ela tem sido empregada principalmente no processamento de dados voltamétricos obtidos através da técnica de corrente alternada visando o estudo de mecanismos de reações de eletrodo [84].

Nos últimos anos, espectroscopistas têm utilizado as técnicas que empregam a transformada de Hadamard como uma alternativa para a transformada de Fourier no desenvolvimento de novos instrumentos. Estes estudos têm demonstrado que a transformada de Hadamard apresenta a vantagem de ser mais facilmente implementada, e, devido a apresentar cálculos mais simples, ela demanda um menor tempo computacional [89].

Assim como no caso da transformada de Fourier, o emprego da transformada de Hadamard em métodos eletroquímicos tem se restringido aos estudos voltamétricos de corrente alternada [86-88].

4.2- SELEÇÃO DO MELHOR PLANEJAMENTO DE MULTIPLEXAÇÃO

Um planejamento de multiplexação ideal busca maximizar o número de vezes que uma medida é efetuada com o menor número de observações possíveis. Na realidade o número total de observações nunca é menor que o número de objetos.

No exemplo mostrado na figura 4.1, para a leitura de corrente multiplexada, foi estabelecido que o melhor planejamento de multiplexação é feito através da leitura dos eletrodos aos pares, neste caso o planejamento é simples e óbvio. Porém se o número de eletrodos de trabalho for aumentado na cela eletroquímica, qual seria o melhor planejamento de multiplexação ?

Para uma melhor compreensão vamos utilizar um modelo de pesagem utilizando balanças de um e dois pratos. O objetivo do experimento é encontrar o melhor planejamento de pesagem para vários objetos utilizando uma única balança.

Escrevendo o conjunto de equações lineares que representam uma medida multiplexada na forma de uma matriz temos:

$$L = Wi + r \quad (4.3)$$

ou então,

$$\begin{bmatrix} L_1 \\ L_2 \\ \vdots \\ L_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} W_{11} & W_{12} & \cdots & W_{1i} \\ W_{21} & W_{22} & \cdots & W_{2i} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ W_{i1} & W_{i2} & \cdots & W_{ii} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_1 \\ i_2 \\ \vdots \\ i_i \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \vdots \\ r_i \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

onde L, i e r são as matrizes colunas que contém as medidas dos pesos combinados, os pesos verdadeiros de cada objeto e o erro associado a cada pesagem, respectivamente.

A matriz W representa o planejamento de pesagem onde cada linha corresponde ao experimento de medida (pesagens) e cada coluna corresponde aos objetos que serão pesados. Para o modelo de balança de dois pratos, a seguinte convenção será feita: quando o número da matriz for 1 o objeto é colocado no prato esquerdo da balança, quando for -1 o objeto é colocado no prato direito. Já para a balança de um único prato será assumido que o objeto é pesado quando o número da matriz for 1 e quando for 0 o objeto não será pesado durante esta observação.

Usando esta notação podemos escrever três tipos de matriz W para os planejamentos de pesagem, mostradas na tabela 4.1. No primeiro caso (a) a pesagem será feita de maneira tradicional, onde cada objeto é pesado individualmente, no segundo caso (b) serão realizadas múltiplas determinações de três objetos utilizando uma balança de um prato, por fim, no terceiro caso (c) serão também realizadas múltiplas determinações para quatro objetos utilizando, neste caso, uma balança de dois pratos.

Tabela 4.1 - Matriz W para três planejamentos de pesagem

Pesos Combinados	Objetos (a)			Objetos (b)			Objetos (c)			
	i_1	i_2	i_3	i_1	i_2	i_3	i_1	i_2	i_3	i_4
L_1	1	0	0	1	1	0	1	1	1	1
L_2	0	1	0	1	0	1	1	-1	-1	1
L_3	0	0	1	0	1	1	1	-1	1	-1
L_4	—	—	—	—	—	—	1	1	-1	-1

4.3 - MATRIZ DE HADAMARD

Uma matriz que produz o melhor planejamento de pesagem quando "+1s" e "-1s" podem ser usados, como no exemplo da balança de dois pratos, é conhecida como matriz de Hadamard. Ela é uma matriz formada por "+1s" e "-1s" com a propriedade de possuir um produto escalar entre duas linhas quaisquer sempre igual a zero [83], ou seja:

$$(W_{11})(W_{21}) + (W_{12})(W_{22}) + \dots + (W_{1j})(W_{2j}) = 0 \quad (4.9)$$

A matriz de Hadamard pode ser construída fazendo inicialmente com que todos os números da primeira linha e da primeira coluna sejam iguais a +1, esta matriz é então denominada de normalizada. Respeitando então a propriedade indicada na equação 4.9 os próximos números devem ser colocados de forma que em cada linha exista o mesmo número de valores +1 e -1, ou seja, cada linha deve conter $\frac{1}{2}n$ de valores iguais a +1 e $\frac{1}{2}n$ iguais -1 onde n é igual ao número de objeto que serão pesados. Um exemplo de uma matriz de Hadamard para n = 4 é a matriz (c) da tabela 4.1. Outras técnicas matemáticas para gerar a matriz de Hadamard podem ser encontradas na literatura [89-90].

A matriz de Hadamard pode ser construída para ordem de n = 1, 2, 4, e os demais números inteiros que sejam múltiplos de 4.

A matriz de Hadamard apresenta a vantagem de FcIlgett cujo fator de ganho da relação sinal/ruído é igual a $n^{1/2}$, onde n é o número de objetos a serem medidos.

4.4- A MATRIZ S

A matriz S proporciona o melhor planejamento de pesagem para balança de um prato [83, 89]. Ela é formada por "0s" e "1s" e é obtida a partir da matriz de Hadamard. Por exemplo, utilizando a matriz (c) da tabela 4.1 devemos inicialmente omitir a primeira linha e a

primeira coluna, depois substituir todos os valores +1 por zero e os valores -1 por +1. A matriz resultante é, então, composta por $\frac{1}{2}(n-1)$ de valores iguais a zero e $\frac{1}{2}(n+1)$ iguais +1. Desta forma, o número +1 em uma dada linha, indica que aquele objeto deve ser pesado, enquanto o número zero, indica que aquele objeto deve ser excluído da medida. A matriz (b) da tabela 4.1 é um exemplo de uma matriz S gerada a partir da matriz de Hadamard (c) da tabela 4.1.

Desta forma a matriz S só pode ser construída para a ordem n-1 onde n = 1, 2, 4 e os demais números inteiros múltiplos de 4.

O fator de ganho esperado na relação sinal/ruído para a matriz S é $\frac{1}{2}(n^{1/2})$, ou seja, a metade do valor obtido para a matriz de Hadamard, uma vez que neste caso, os objetos são medidos a metade das vezes.

4.5 - A TRANSFORMADA

Uma vez, realizada as pesagens utilizando qualquer uma das matrizes descritas acima, os dados obtidos refletem a soma das massas dos vários objetos empregados em cada medidas. O próximo passo, será o de encontrar os pesos individuais de cada objeto. Isto envolve a solução de n equações e n incógnitas obtidas a partir do planejamento de pesagem (matriz S ou de Hadamard), onde L_1, L_2, \dots, L_n representam os valores medidos e y_1, y_2, \dots, y_n os valores individuais a serem estimados.

Se y_i é igual a

$$y_i = x_i + r_i \quad (4.10)$$

onde: y_i representa os valores individuais a serem estimados, x_i a massa real do objeto e r_i o erro associado com a pesagem.

Escrevendo o conjunto lineares das medidas na forma de uma matriz temos:

$$\begin{bmatrix} L_1 \\ L_2 \\ \vdots \\ L_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} W_{11} & W_{12} & \cdots & W_{1i} \\ W_{21} & W_{22} & \cdots & W_{2i} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{i1} & W_{i2} & \cdots & W_{ii} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_i \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

A solução para encontrar os pesos individuais de cada objeto é obtida pela multiplicação da inversa da matriz planejamento pela matriz coluna que contém os pesos combinados [83], ou seja :

$$y = W^{-1} L \quad (4.12)$$

onde W^{-1} é a inversa da matriz que contém o planejamento de pesagem, L a matriz coluna que possui os pesos combinados e y a matriz coluna que contém os valores individuais dos pesos de cada elemento.

A inversa da matriz de Hadamard pode ser facilmente encontrada fazendo a transposta da matriz original e multiplicando o resultado final por $1/n$ onde n representa o número de objetos a serem pesados.

A transposta da matriz de Hadamard pode ser obtida rodando de 180° todos os elementos pertencentes a matriz através de sua diagonal principal. Por exemplo, se a matriz H , for igual a matriz de Hadamard (c) da tabela 4.1 temos:

$$H = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

então fazendo primeiramente a transposta da matriz, a sua inversa é calculada como:

$$H^{-1} = \frac{1}{n} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \end{bmatrix} \quad (4.14)$$

onde n , neste exemplo é igual a 4.

A inversa da matriz S é ainda mais fácil de ser obtida bastando para isso trocar todos os zeros por -1 e multiplicar o resultado por $2/(n+1)$. Então a inversa da matriz (b) da tabela 4.1 é representada por :

$$S^{-1} = \frac{2}{n+1} \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.15)$$

onde n , neste exemplo é igual a 3.

Como visto, a transformada de Hadamard é facilmente obtida e seu cálculos envolvem basicamente soma e subtrações o que facilita a sua execução através do uso de computadores permitindo a obtenção de resultados em intervalos curtos tempo [89].

4.6 - MULTIPLEXAÇÃO HADAMARD APLICADA A ARRANJOS DE UMES

Baseado nas discussões anteriores é possível, teóricamente, aplicar a transformada de Hadamard na multiplexação das leituras de correntes provenientes de um arranjo de eletrodos

empregados em medidas voltamétricas. Para tanto, é necessário que as leituras das correntes dos eletrodos possam ser feitas de maneira combinada na forma de um planejamento de multiplexação como discutido anteriormente.

A matriz S (b) da tabela 4.1, gerada a partir de uma matriz de Hadamard, é um bom exemplo. Cada linha da matriz é semelhante a uma combinação de níveis lógicos existentes a um determinado instante. Cada um destes níveis lógicos pode ser utilizado para controlar as chaves analógicas de instrumentos semelhantes ao mostrado na figura 4.1, de tal forma a permitir que sejam feitas as leituras multiplexadas dos valores de corrente proveniente dos três eletrodos. O diagrama de nível lógico em função do tempo é mostrado na figura 4.2. O número 0 da matriz representa um nível de tensão baixo (0 V) e portanto a chave está desconectada, o número 1 representa o nível de tensão alto (5 V) e portanto a chave analógica esta conectada* .

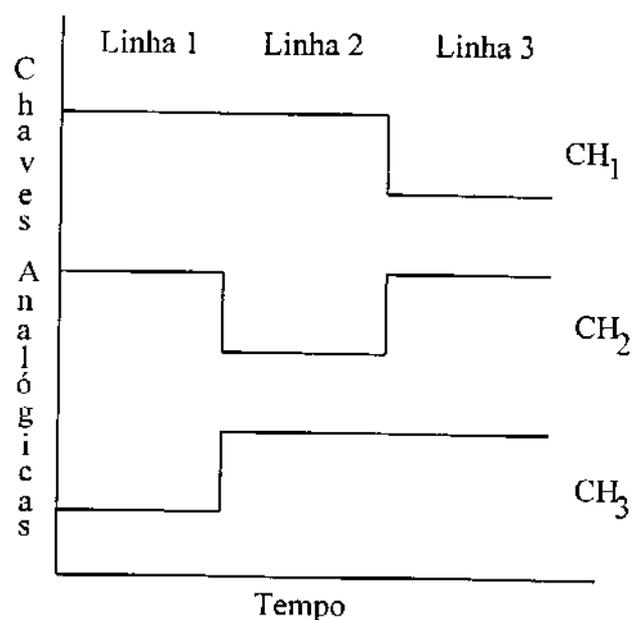


Figura 4.2- Diagrama de nível lógico representado a partir da matriz S (b) da tabela 4.1.

* A chave analógica utilizada no instrumento desenvolvido (ADG 201 A) opera de maneira inversa do exemplo dado, de qualquer maneira, o programa de controle do instrumento faz automaticamente a inversão dos níveis lógicos antes de enviá-los para as chaves.

Após a conexão das chaves analógicas é feita a leitura de corrente, sendo o seu resultado a combinação de duas correntes geradas a partir dos eletrodos correspondentes.

Supondo-se que as três leituras multiplexadas de corrente, obtidas utilizando-se o instrumento da figura 4.1 e a matriz (b) da tabela 4.1, foram $L_1 = 23 \mu\text{A}$, $L_2 = 10 \mu\text{A}$ e $L_3 = 15 \mu\text{A}$, então podemos escrever:

$$\begin{bmatrix} L_1 \\ L_2 \\ L_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 23 \\ 10 \\ 15 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

rearranjando-se a equação e obtendo-se a inversa da matriz temos:

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{bmatrix} = \frac{2}{3+1} \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 23 \\ 10 \\ 15 \end{bmatrix} \quad (4.17)$$

Os resultados individuais das correntes de cada eletrodo podem ser encontrados multiplicando cada linha da matriz inversa pela matriz coluna que contém os valores das leituras multiplexadas, assim:

$$\begin{aligned} y_1 &= 2 / (3 + 1) (+23 + 10 - 15) = 9 \mu\text{A} \\ y_2 &= 2 / (3 + 1) (+23 - 10 + 15) = 14 \mu\text{A} \\ y_3 &= 2 / (3 + 1) (-23 + 10 + 15) = 1 \mu\text{A} \end{aligned} \quad (4.18)$$

Isto mostra que, a princípio, é possível multiplexar um arranjo de n eletrodos através de uma matriz de S , de tal forma a obter um aumento na relação sinal/ruído, e diminuindo também o tempo de aquisição dos dados.

4.7 - APLICAÇÃO DE LEITURA MULTIPLEXADA AO SISTEMA VOLTAMÉTRICO DESENVOLVIDO UTILIZANDO A MATRIZ S DE HADAMARD

Um dos principais objetivos deste trabalho, foi o de avaliar a possibilidade do emprego da transformada de Hadamard, aplicada a leituras multiplexadas das correntes provenientes de um arranjo de UMEs. Desta forma, foi inicialmente empregada uma matriz S , gerada a partir de uma matriz de Hadamard normalizada, composta de 31 linhas e 31 colunas [89]. Esta matriz foi empregada no controle das chaves analógicas associadas com cada eletrodo (figura 3.14). Como cada grupo de 8 chaves analógicas está associado a um "Latch" (CI - 74373), a matriz foi dividida em quatro grupos, sendo que os 3 primeiros contém oito colunas e o último contém 7 colunas. Desta forma, é necessário o envio de quatro "bytes" de controle pelo computador para que a leitura multiplexada referente a cada linha da matriz seja executada. A figura 4.3 mostra a matriz S utilizada neste controle, sendo que cada coluna está associada a um eletrodo e cada linha representa uma leitura multiplexada. Em cada linha da matriz os valores iguais a 1 indicam que as respectivas chaves analógicas dos eletrodos estão conectadas, enquanto os valores zeros indicam que elas estão desconectadas. Em outras palavras, os valores iguais a 1 representam os eletrodos que participam efetivamente da medida e conseqüentemente, o resultado desta medida é a soma das correntes geradas por estes eletrodos.

Cada leitura (linha da matriz), corresponde a soma das correntes proveniente de 16 eletrodos, e em um ciclo completo de leitura, cada eletrodo participa 16 vezes das medidas (coluna da matriz). Após a etapa de desmultiplexação dos valores obtidos, o sinal individual de cada eletrodo corresponde a uma média de 16 medidas.

Leitura	Eletrodos																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
1	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1
2	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1
3	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0
4	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1
5	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0
6	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0
7	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1
8	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1
9	1	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0	1	0
10	0	1	1	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0
11	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0	0	1
12	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0
13	1	0	1	1	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1
14	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1
15	1	1	0	1	0	0	1	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0	0	1	0	1	1	0
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
17	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
18	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0
19	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1
20	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0
21	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	1
22	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1
23	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0
24	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
25	1	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	0	1
26	0	1	1	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1
27	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0
28	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1
29	1	0	1	1	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0
30	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	1	1	0	0
31	1	1	0	1	0	0	1	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1
	"Latch" 1							"Latch" 2							"Latch" 3							"Latch" 4									

Figura 4.3 - Matriz S utilizada para o controle da chaves analógicas dos eletrodos nas medidas voltamétricas multiplexadas.

O sinal de excitação aplicado a cada eletrodo é semelhante àquele utilizado na técnica de varredura de eletrodo. Da mesma forma que, neste último caso, o potencial de operação de cada eletrodo depende da sua posição de conexão no divisor de tensão e dos respectivos potenciais de cada conversor D/As. As equações 3.6 e 3.10 podem também ser empregadas para encontrar o potencial de cada eletrodo e a resolução do potencial, respectivamente.

O diagrama de blocos mostrado na figura 4.4 resume os passos principais da subrotina que executa a leitura das correntes multiplexadas e o controle do instrumento.

Esta subrotina é semelhante àquela empregada na técnica de varredura de eletrodo, sendo que neste caso, a cada ciclo de leitura dos eletrodos, são conectadas as chaves de 16 eletrodos conforme estabelecido por cada linha da matriz S. Ao final do ciclo, é exibida a curva dos valores de leitura da corrente multiplexada em função do número de leitura (linha da matriz). Posteriormente, são calculados os valores individuais de corrente para cada eletrodo, etapa de desmultiplexação de corrente, resultando na curva de corrente em função do potencial aplicado (voltamograma). Assim como, para os demais casos discutidos anteriormente, o voltamograma obtido é uma média das diversas leituras nas situações onde o número de varreduras igual ou maior que 2.

O tempo gasto para realizar um ciclo completo, para tempo de repouso igual a zero e fazendo-se uma única leitura de corrente multiplexada por linha da matriz é igual a 78 ms. Considerando que o potencial aplicado durante a leitura de cada linha da matriz foi mantida por um período de tempo de 25 ms, e ainda que, a média das correntes multiplexadas de cada linha foram calculadas para o intervalo de tempo de 2,5 a 6,4 ms, o tempo necessário para um ciclo completo nesta condições é de 860 ms. Como o potencial inicial e final, durante as medidas, foram mantidos em -0,1 e -0,8 V, a taxa de variação do potencial aplicado equivale a 814 mV/s.

A figura 4.5(a) mostra a curva dos valores de corrente total em função do número de leituras multiplexadas (linha da matriz), enquanto a figura 4.5(b) mostra o voltamograma

obtido após desmultiplexação destes valores para uma solução de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 .

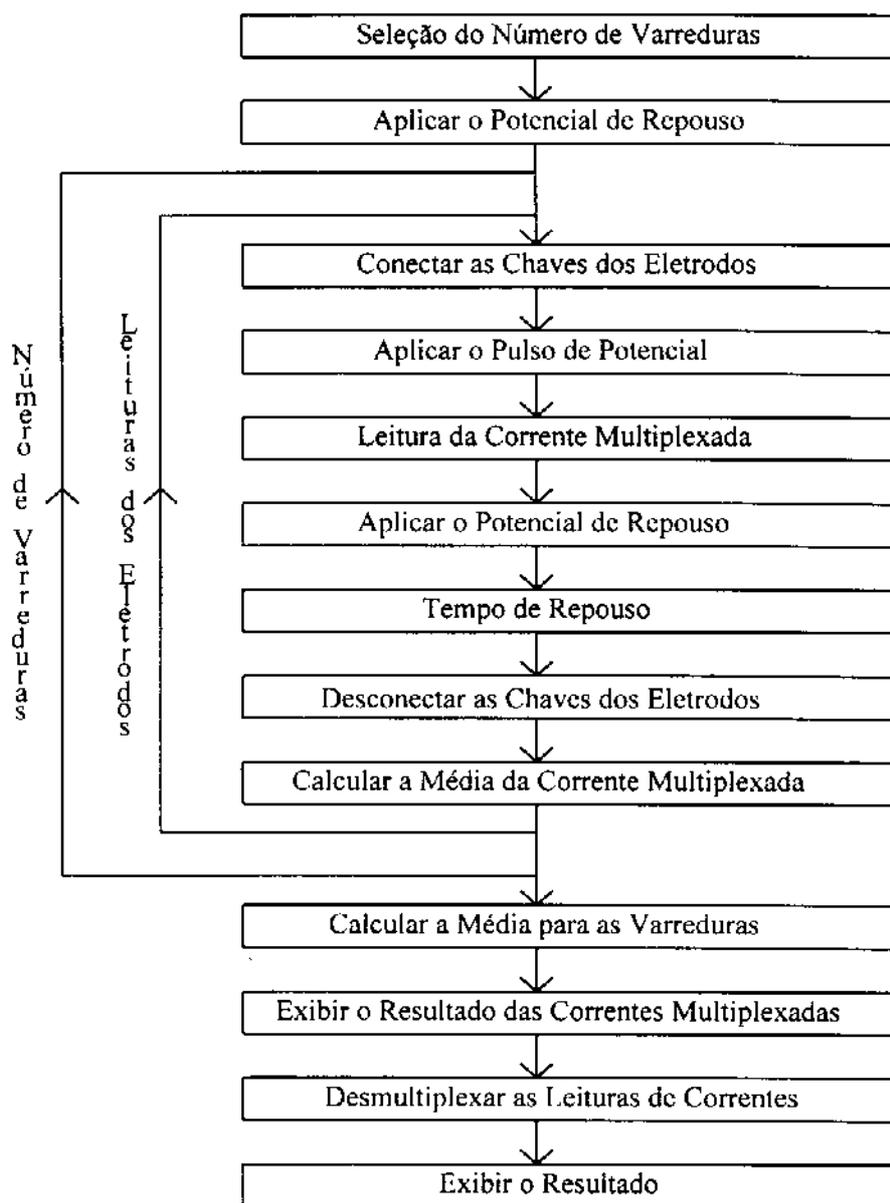


Figura 4.4 - Diagrama de blocos para a subrotina de controle dos sistema voltamétrico e aquisição de dados para a leitura multiplexada das correntes.

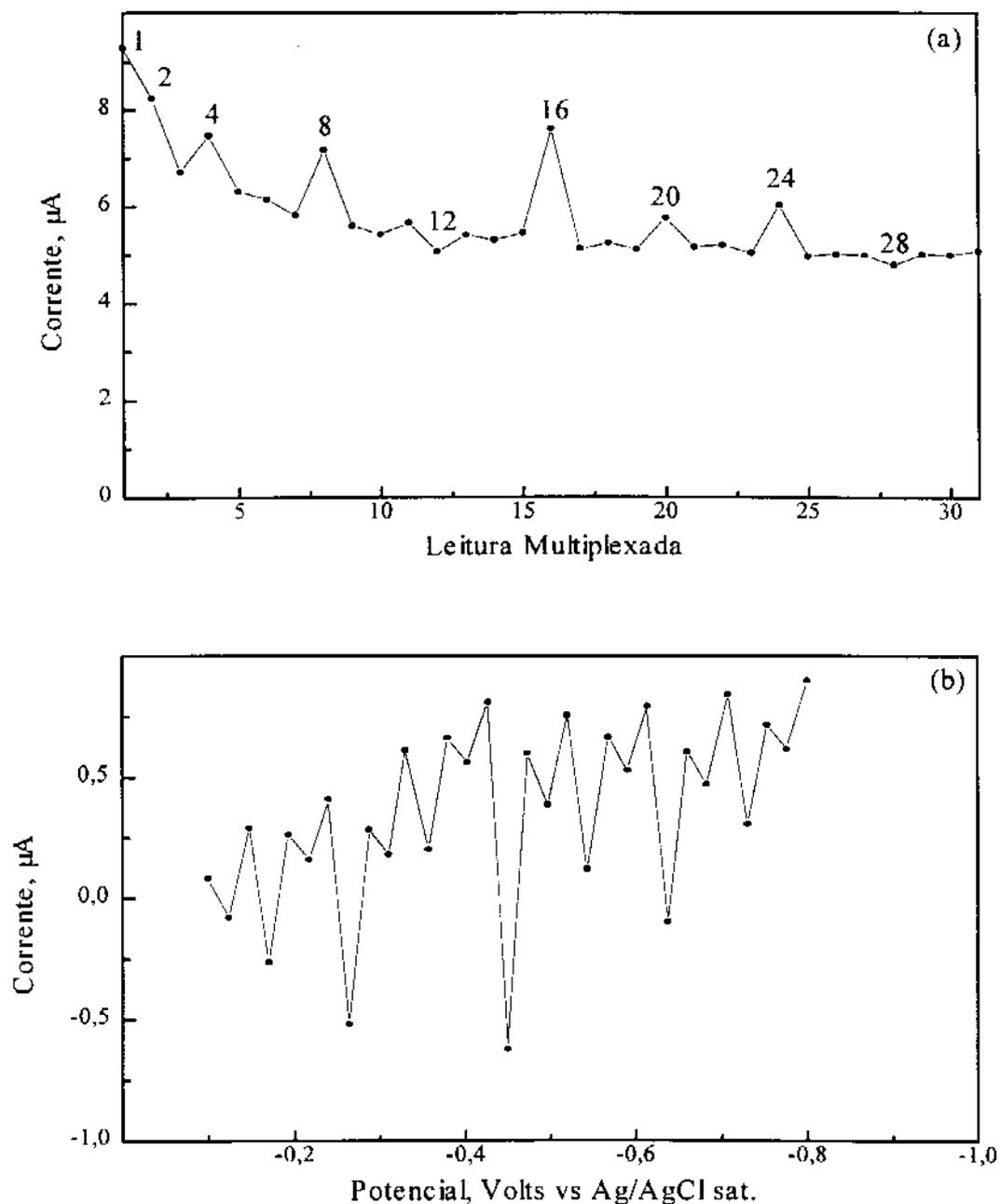


Figura 4.5 - (a) Leitura multiplexada dos valores de corrente para as linhas da matriz S mostrada na figura 4.3. (b) Curva voltamétrica obtida após a etapa de desmultiplexação dos valores de leituras de corrente mostrados na figura (a). Solução de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 . Taxa de variação de potencial equivalente a 814 mV/s

O resultado obtido após a etapa de desmultiplexação mostra uma curva voltamétrica com características totalmente diferentes daquelas esperadas.

Mesmo após o emprego do fator de correção, a curva continua a exibir o mesmo aspecto, isto elimina a possibilidade deste comportamento ter sido causado pelas diferenças de resposta dos eletrodos. Ademais, os voltamogramas obtidos anteriormente nunca mostraram comportamento semelhante a este.

Por outro lado, o comportamento da curva está relacionado com a maneira pela qual o potencial é aplicado sobre cada eletrodo durante cada uma das leituras (linha da matriz).

Observando-se as primeiras 16 linhas da matriz, mostrada na figura 4.6, é possível verificar que a grande maioria dos eletrodos têm suas chaves analógicas conectadas nas duas primeiras linhas. Na realidade, apenas 16 eletrodos participam da medida na primeira linha, o que corresponde a 51 % do total de eletrodos do arranjo. Somando os eletrodos que participam pelo menos uma vez na primeira e na segunda linha este resultado sobe para 77 %, sendo este resultado novamente obtido quando a terceira linha é incluída nos cálculos. Observa-se que os eletrodos de número 4, 12, 20 e 28 só participaram pela primeira vez das medidas na quarta linha, enquanto que isto só irá ocorrer na oitava linha para os eletrodos 8 e 24. Por fim, o eletrodo 16 só irá participar pela primeira vez da medida na linha 16, totalizando, então, o uso de 100 % dos eletrodos pelo menos uma vez.

Além disso, alguns eletrodos, como por exemplo aqueles cujos valores da matriz estão destacados em fundo preto, são utilizados na primeira linha mas não na segunda, enquanto aqueles destacados em cinza mais claro são utilizados nas duas primeiras linhas.

Várias outros tipos de combinações são possíveis de serem realizadas, mas estes são suficientes para demonstrar que o resultado obtido está relacionado à forma do emprego dos eletrodos durante a leitura das correntes multiplexadas.

Desta forma, os eletrodos foram divididos em quatro grupos diferentes, aqueles que sofrem a aplicação do potencial na primeira linha mas não na segunda (Grupo I em preto),

Leitura	Eletrodos																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
1	1	0	0	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1
2	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0
3	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0
4	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0	1	1	1
5	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	1	0	1	0	1	1	0	1
6	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0
7	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1
8	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	
9	1	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1
10	0	1	1	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0
11	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0	0	1
12	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0
13	1	0	1	1	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1
14	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1
15	1	1	0	1	0	0	1	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0	0	1	0	1	1	0
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	

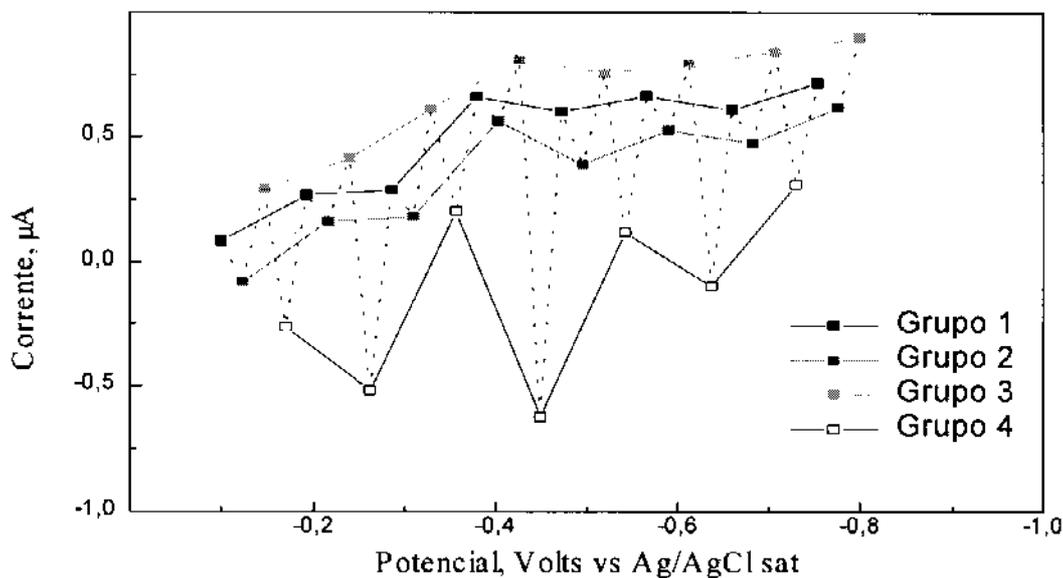


Figura 4.6 - Comparação do comportamento de resposta dos eletrodos segundo a forma de aplicação do potencial sobre os eletrodos. As diferentes curvas mostradas se referem aos quatros diferentes grupos destacados para as primeiras 16 linhas da matriz S.

aqueles que sofrem a aplicação do potencial na segunda linha mas não na primeira (Grupo 2 em cinza escuro), aqueles que sofrem a aplicação do potencial na primeira e segunda linha (Grupos 3 em cinza claro) e, por último, aqueles que sofrem a aplicação do potencial só após a quarta linha (Grupo 4, valores destacados por um quadrado).

Estes grupos foram então relacionados aos sinais de cada eletrodo após a etapa de desmultiplexação (voltamograma), também mostrado na figura 4.6. Cada uma das quatro curvas indicadas nesta figura foram obtidas através da interligação dos pontos correspondente a cada grupo, enquanto a linha tracejada corresponde ao voltamograma obtido.

As curvas para os três primeiros grupos, guardando as devidas proporções, mostram um perfil que se assemelha a uma curva voltamétrica como aquelas encontradas para a varredura de eletrodo.

Outra característica encontrada é que aqueles grupos nos quais o potencial é aplicado já na primeira leitura (linha da matriz) possuem valores de correntes maiores que aqueles que sofrem a aplicação do potencial na segunda leitura. Por outro lado, aquele que sofre a aplicação do potencial nestas duas linhas foram os que apresentaram os maiores valores de corrente.

Se forem analisados apenas um eletrodo de cada grupo, como por exemplo os eletrodos de número 29, 30 e 31, observa-se que o eletrodo do meio sofre a aplicação do potencial imediatamente após de seus respectivos vizinhos. Este fato pode ter causado a diminuição da concentração da espécie eletroativa da vizinhança deste eletrodo e, portanto, isto pode justificar o menor valor de corrente deste eletrodo e também para os demais eletrodos pertencentes ao seu respectivo grupo.

Este fato fica mais evidente se forem analisados os eletrodos pertencentes ao grupo 4. Neste caso, é preciso considerar primeiro que estes eletrodos não sofrem a aplicação de potencial da mesma forma, no entanto eles foram agrupados por apresentarem valores de corrente sempre menores que para os demais grupos. Além disso é possível verificar que os eletrodos que são empregados pela primeira vez na quarta linha apresentam valores de corrente

maiores do que aqueles que são pulsados na oitava linha e estes últimos, apresentam um valor maior que o eletrodo 16, o qual só é pulsado pela primeira vez na décima sexta linha. Este comportamento, comprova que quando mais tarde um eletrodo for empregado na medida multiplexada, menor será o seu valor de corrente. Isto por sua vez, confirma a hipótese de que durante as medidas ocorre uma diminuição da concentração da espécie eletroativa nas vizinhanças dos eletrodos causando o comportamento de resposta obtido.

Alguns pesquisadores têm demonstrado que o transporte de massa de cada eletrodo pertencente a um arranjo é afetado pelos seus vizinhos, e que este comportamento depende de vários fatores, tais como o tamanho e distância entre os eletrodos, o tempo de aplicação do potencial e também pela forma de disposição do eletrodo no arranjo [43, 46].

Nas discussões anteriores os eletrodos foram analisados considerando-se apenas o comportamento de poucas linhas e de seu vizinhos imediatos na tentativa de facilitar a compreensão dos resultados obtidos. No entanto, é importante salientar que a resposta obtida para cada eletrodo é o resultado de uma média de 16 leituras as quais estão correlacionadas com os demais eletrodos. Além disso, os cálculos da etapa de desmultiplexação envolvem somas e subtrações, o que justifica em certos casos o aparecimento de correntes negativas causada por um processo puramente matemático e, não eletroquímico, como pode parecer no primeiro instante. Esta mesma característica, também justifica os resultados encontrados para os eletrodos cujos potenciais aplicados não são suficientes para permitir a redução de Pb^{+2} presente na solução.

Outro fato que merece destaque, é a corrente total resultante da medida de cada linha da matriz, mostrada na figura 4.5(a). Nos casos onde as linhas concentram o maior valor de números iguais a 1, na região de potencial capaz de permitir a redução de Pb^{2+} , como por exemplo as linhas de número 4, 8, 16, 20 e 24, é esperado que a corrente total seja maior que aquela apresentada pelas linhas 12 e 28, as quais possuem um menor número destes valores em tal região. O exemplo mais claro desta situação é a linha 16, que possui todos os seus 16 eletrodos operando a potenciais capazes de reduzir o metal.

Entretanto, as linhas de número 1 e 2, a quais possuem apenas 10 eletrodos nesta situação, possuem valores de corrente total maior que o observado para a linha 16. Nestes dois casos, tais linhas são as primeiras a sofrerem a aplicação do potencial, causando a redução do material eletroativo localizado na interface eletrodo solução e, conseqüentemente, diminuindo sua concentração nesta região. Conforme o potencial é aplicado para as próximas linhas chega-se a uma condição de equilíbrio, onde a corrente é determinada pelo transporte de massa da espécie eletroativa em direção aos eletrodos, e a partir deste ponto, os valores de corrente passam a se comportar de maneira esperada, se for analisado o comportamento de cada uma das linhas subsequentes .

Por último, avaliações das curvas de corrente em função do tempo (cronoamperometria) descartam a possibilidade da corrente capacitiva ter alguma influência sobre os resultados obtidos. A figura 4.7 mostra um exemplo da comparação destas curvas para as linhas de número 1 e 16, na presença e na ausência de Pb^{2+} . Em ambos os caso uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $NaNO_3$ foi empregada como eletrólito suporte, e a concentração de chumbo utilizada no segundo caso foi de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. A faixa do potencial aplicado para cada linha foi de $-0,1$ a $-0,8 \text{ V}$, ou seja, o eletrodo de número 1 está operando a $-0,1 \text{ V}$, enquanto o eletrodo 31 está a $-0,8 \text{ V}$. Os demais potenciais de cada eletrodo que participa efetivamente em cada linha podem ser encontrados pela equação 3.6.

Quando cada linha da matriz recebe o pulso de potencial na ausência de espécie eletroativa, a corrente capacitiva gerada diminui rapidamente e, praticamente, é inexistente para tempos próximos a 2 ms , após a aplicação do potencial. Ambas as curvas se comportam da mesma forma, só diferindo para os primeiros intervalos de tempo onde a linha 16 mostra um maior valor da corrente capacitiva o que é esperado, uma vez que seus eletrodos sofrem a aplicação dos maiores valores de potenciais. Devido a isto, esta linha também apresenta o maior valor de corrente faradaica quando Pb^{2+} está presente na solução.

Como a média dos valores das correntes totais para cada linha estão sendo calculadas para intervalos de tempo compreendidos entre $2,5$ a $6,3 \text{ ms}$ é pouco provável que esteja

ocorrendo alguma interferência da corrente capacitiva na leitura das correntes faradaica total quando os resultados obtidos na ausência e na presença de Pb^{2+} são comparados.

Desta forma pode-se concluir que a causa das distorções observadas para as medidas multiplexadas estejam ligadas a forma pela qual os eletrodos operam nas diferentes linhas, mas principalmente, devido a mudança na concentração da espécie eletroativa nas vizinhanças dos eletrodos, que é alterada a medida que as primeiras linhas da matriz sofrem a aplicação do potencial durante o ciclo de medidas multiplexadas.

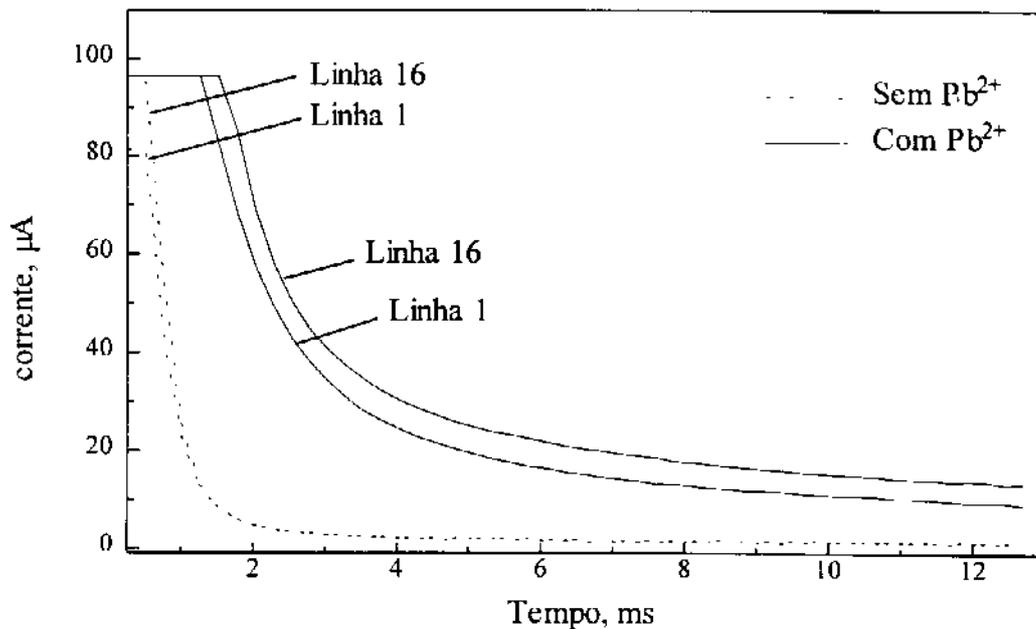


Figura 4.7 - Curvas de corrente em função do tempo para a linha 1 e 16 da matriz S, na presença e ausência de Pb^{2+} . Eletrólito suporte, solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $NaNO_3$. Concentração de Pb^{2+} , $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. Faixa de potencial aplicado, $-0,1$ a $-0,8 \text{ V}$.

Quando esta mesma matriz é aplicada à medidas espectrofotométricas, também foram encontradas distorções nos sinais, porém neste caso, os resultados foram afetados por imperfeições físicas da máscara, a qual determina a passagem dos diferentes comprimentos de onda que irão alcançar o detector. Neste caso, a correção destas imperfeições durante a etapa de construção da máscara eliminaria tais problemas [92]. Porém, no caso da voltametria, as distorções são causadas pelo próprio processo de medida, e neste caso, o uso de matrizes que apresentam uma melhor distribuição, no emprego dos eletrodos ao longo das leituras das correntes multiplexadas pode vir a melhorar o comportamento dos sinais desmultiplexados obtidos.

Desta forma uma segunda matriz foi avaliada, na tentativa de diminuir as diferenças de respostas observadas anteriormente. Neste caso, a matriz S foi obtida a partir de uma matriz de Hadamard gerada segundo um procedimento cíclico [90]. A matriz S resultante é mostrada na figura 4.8.

Esta matriz apresenta uma melhor distribuição do emprego dos eletrodos durante as várias etapas necessárias para a realização das leituras de correntes multiplexadas. Observa-se, que neste caso, 100 % dos eletrodos são empregados pelo menos uma vez na medida até a quinta linha enquanto que, no caso anterior, isto só ocorre na décima sexta linha.

A curva de corrente total para as medidas multiplexadas em função do número de leitura (linha da matriz) e o respectivo voltamograma obtido após a etapa de desmultiplexação para a mesma solução utilizada na avaliação da matriz anterior são mostradas na figura 4.9 (a) e (b), respectivamente.

Assim como no caso anterior, o voltamograma também apresenta distorções, as quais porém, neste caso, são menores que aquelas observadas com o uso da primeira matriz, sendo possível estabelecer uma curva média que possui um formato semelhante ao esperado conforme indicado pela linha tracejada.

Leitura	Eletrodos																															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	
2	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	0	1	1	0	0	0	0	1	
3	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	
4	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	
5	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	
6	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	
7	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	
8	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	
9	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	1	
10	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1
11	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	
12	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	
13	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	1	
14	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	
15	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	
16	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	
17	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	
18	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	0	
19	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	
20	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	
21	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	
22	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0	1
23	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0
24	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1
25	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1
26	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1
27	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	0
28	1	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	0	1
29	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1
30	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0
31	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0
	"Latch" 1							"Latch" 2							"Latch" 3							"Latch" 4										

Figura 4.8 - Matriz S obtida a partir da sua correspondente matriz de Hadamard gerada através de um procedimento cíclico.

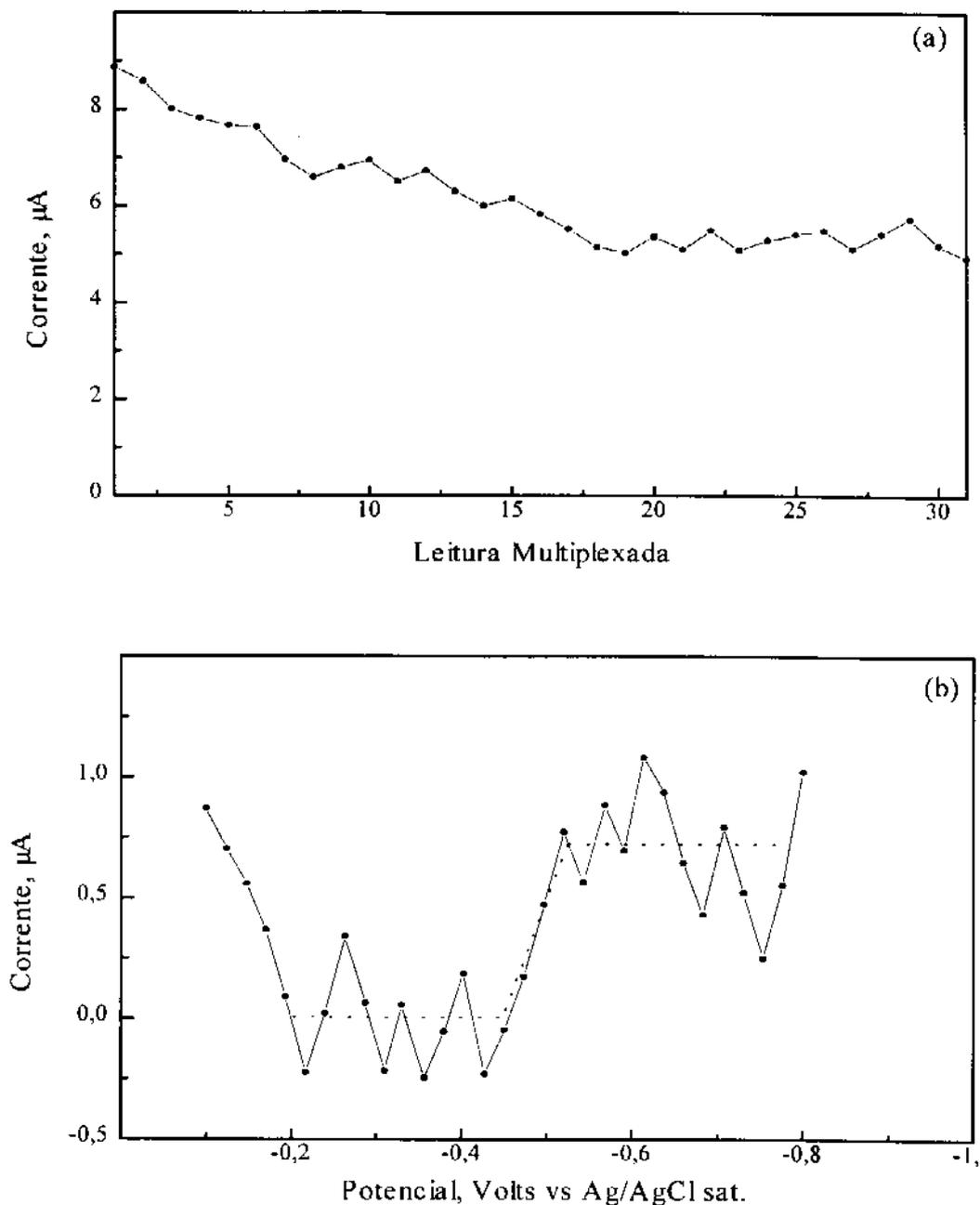


Figura 4.9 - (a) Leitura multiplexada dos valores de corrente para as linhas da matriz S (cíclica) mostrada na figura 4.8. (b) Curva voltamétrica obtida após a etapa de desmultiplexação dos valores de leituras de corrente mostrados na figura (a). Solução de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 . Taxa de variação de potencial equivalente a 814 mV/s

Estabelecer uma relação do comportamento de resposta dos eletrodos em função do seu emprego nas diversas linhas é menos evidente que no caso anterior. Porém, ainda assim, é possível verificar que alguns eletrodos, como por exemplo os de número 6, 12, 15, 16, 29 e 30, os quais sofrem a aplicação do potencial somente após a terceira linha apresentam um valor de corrente desmultiplexada menor que os seus vizinhos imediatos.

A única exceção é o caso do eletrodo 17, cujo emprego só é feito pela primeira vez na linha 3. Porém neste caso, os seus dois vizinhos anteriores, eletrodos 16 e 15, não são empregados na medida enquanto somente o eletrodo 18 é empregado uma única vez.

É claro que, também neste caso, outros tipos de comparações podem ser realizadas, mas é evidente, mais uma vez, que a causa principal das distorções observadas nos voltamogramas obtidos pelo emprego da duas matrizes, estão relacionadas com a alteração da concentração da espécie eletroativa durante o processo de obtenção dos dados na vizinhança do eletrodo.

Outro fato que pode ser ainda destacado, é que para esta matriz existe uma melhor distribuição dos valores iguais a 1 nas diferentes linhas, a qual pode ser confirmada pela curva de corrente multiplexada em função do número de leituras. Observa-se neste caso, que os valores da corrente total de cada linha são mais semelhantes aos obtidos por linhas imediatamente anteriores ou posteriores.

No entanto, também neste caso, observa-se que as primeiras linhas apresentam valores de corrente maiores que aqueles esperados, quando as diversas linhas são comparadas, e novamente conclui-se que este fenômeno está ligado a mudança da concentração da espécie eletroativa na vizinhança dos eletrodos durante as medidas de corrente associada à cada linha.

Baseando-se nestas conclusões, foi então empregada uma nova forma de leitura para as duas matrizes, a qual envolve uma etapa onde os eletrodos são expostos ao mesmo procedimento de leitura para cada matriz, sem porém que os dados de corrente sejam considerados. Esta etapa foi denominada de pré-varredura. Em seguida, um segundo ciclo é

imediatamente executado sendo que neste caso os valores de correntes são armazenados, sendo posteriormente, executada a etapa de desmultiplexação destes valores.

Os resultados obtidos com este tipo de procedimento para uma solução de 0,5 mmol.L⁻¹ de Pb²⁺ em 0,1 mol.L⁻¹ de NaNO₃, com taxa de variação do potencial equivalente a 814 mV/s, empregando-se a primeira e segunda matriz, são mostrados nas figuras 4.10 (a) e (b) respectivamente. Em cada caso, também é mostrada a curva obtida através da técnica de varredura de eletrodo para a mesma solução, com taxa de variação do potencial equivalente a 850 mV/s. Todas as curvas mostradas não sofreram qualquer tipo de tratamento, tal como o uso do fator de correção para os eletrodos ou o emprego de filtros digitais.

Ambas as curvas voltamétricas multiplexadas apresentam comportamento semelhante àquele obtido com o uso da técnica de varredura de eletrodo. Isto se deve ao fato de que, durante o processo de pré-varredura, a concentração de Pb²⁺ na interface eletrodo-solução passa a ser governada pelo transporte de massa. Desta forma, durante o segundo ciclo não existe mais uma diferença inicial de concentração de Pb²⁺ para as primeiras linhas, eliminando-se, praticamente, as distorções observadas anteriormente.

Outro fato que chama a atenção é o menor valor de corrente limite obtido para ambas as curvas voltamétricas multiplexadas em relação a curva obtida para a varredura de eletrodo. Este valor confirma que ocorre uma remoção da espécie eletroativa na vizinhança dos eletrodos durante a etapa de pré-varredura, semelhante ao que ocorre quando uma rampa de potencial do tipo linear é empregada em eletrodos de estado sólido, resultando em uma curva voltamétrica que apresenta a formação de um pico. Porém, neste caso, no entanto este comportamento não fica evidente devido a forma que os eletrodos são empregados, o que causa uma dificuldade na sua interpretação.

Este fato é confirmado quando a cada leitura da corrente total (linha da matriz) os eletrodos que foram utilizados nesta medida são mantidos por um período de tempo, denominado de tempo de repouso, a um potencial que permita a redissolução da espécie

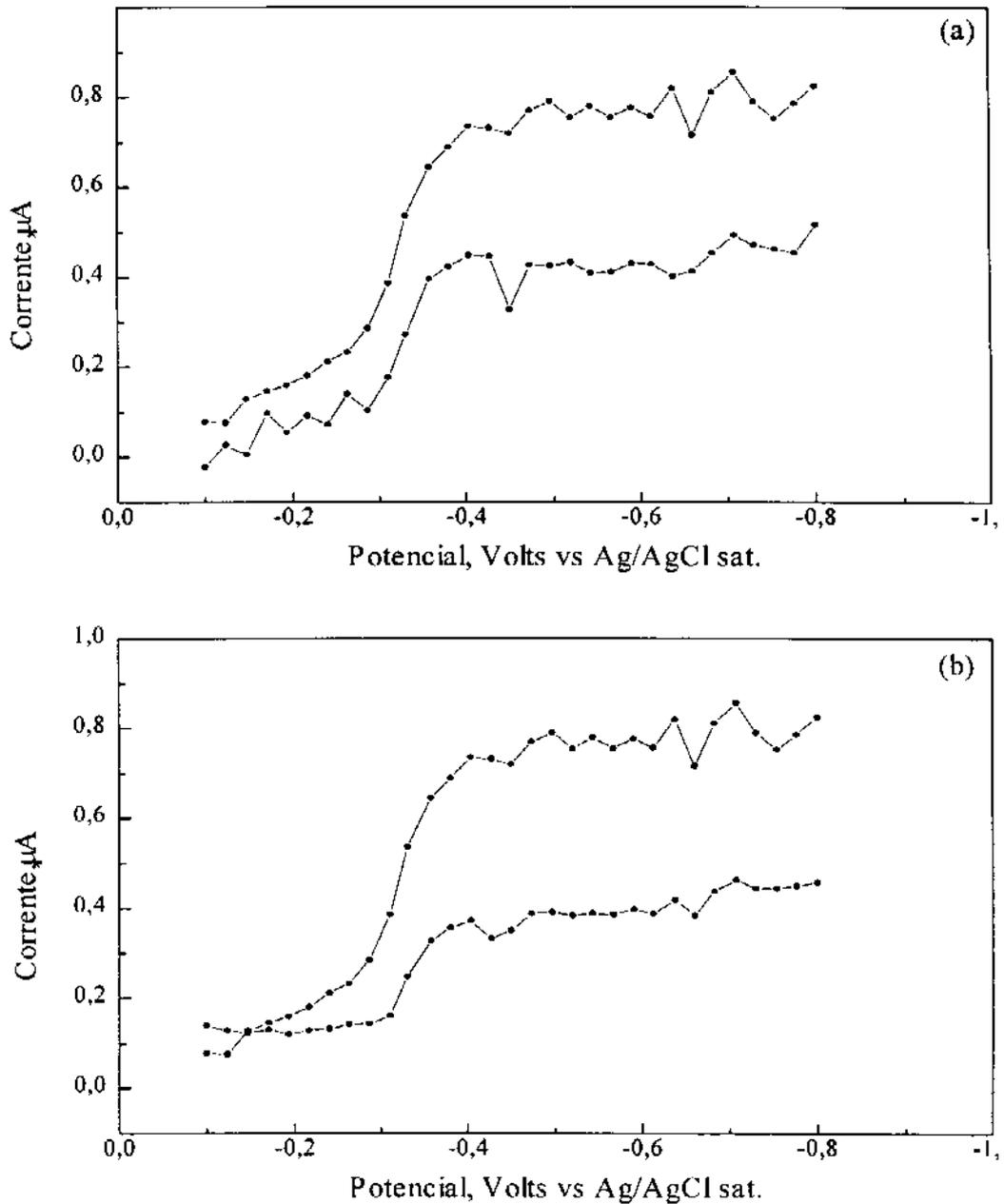


Figura 4.10 - Curvas voltamétricas para solução $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 . (a) Curva voltamétrica desmultiplexada utilizando a matriz S gerada a partir da matriz de Hadamard normalizada. (b) Curva voltamétrica utilizando a matriz S gerada a partir da matriz de Hadamard cíclica. Em ambos os casos as curvas com maior valor de corrente limite foram obtidas com o uso da técnica de varredura de eletrodo.

eletroativa reestabelecendo, desta forma, sua concentração original na vizinhança de cada eletrodo. A subrotina empregada neste caso é a mesma que foi mostrada na figura 4.4, sendo apenas pré- selecionado o tempo de repouso. A figura 4.11 (a) e (b) mostra o resultado encontrado para ambas as matrizes utilizando a mesma solução descrita anteriormente, para tempos de repouso situados na faixa de 0,0 a 0,8 segundos. As curvas mostradas não sofreram qualquer tipo de tratamento. As curvas para tempo de repouso de 0,0 s são as mesmas mostradas na figura 4.9 (a) e (b). Observa-se que um tempo de repouso de 0,1 s é suficiente para alcançar o valor da corrente limite encontrada na varredura de eletrodo. Para tempos maiores que 0,1 s os resultados obtidos são semelhantes e portanto pode-se concluir que este tempo, é suficiente para reestabelecer aproximadamente a concentração inicial da espécie eletroativa.

Com base nestes resultados, conclui-se que realmente existe uma mudança na concentração da espécie eletroativa na vizinhança do eletrodo durante o processo de medida, causando assim uma dificuldade em se obter curvas com o aspecto esperado para um voltamograma tradicional. Observa-se ainda que alguns eletrodos apresentam um comportamento de resposta diferente dos demais, mas, neste caso, tais diferenças são causadas pela variação de suas áreas e, portanto, podem ser facilmente corrigidas utilizando-se o fator de correção.

É interessante observar o que ocorre com as curvas de corrente total em função do número de leituras. A figura 4.12 (a) e (b) mostras estas curvas para a matriz normalizada e matriz cíclica, respectivamente. Em ambas a figuras são mostrada as curvas sem a etapa de pré-varredura, com 1 pré-varredura (tempo de repouso igual a 0,0 s) e aquelas empregando uma pré-varredura e tempo de repouso entre 0,1 a 0,8 s. Observa-se que as curvas, para as duas matrizes, sem etapa de pré-varredura e sem tempo de repouso (curva 1 de cada figura), apresentam um comportamento de resposta diferente para as primeiras linhas quando comparadas com as demais curvas, devido aos fatores já discutidos.

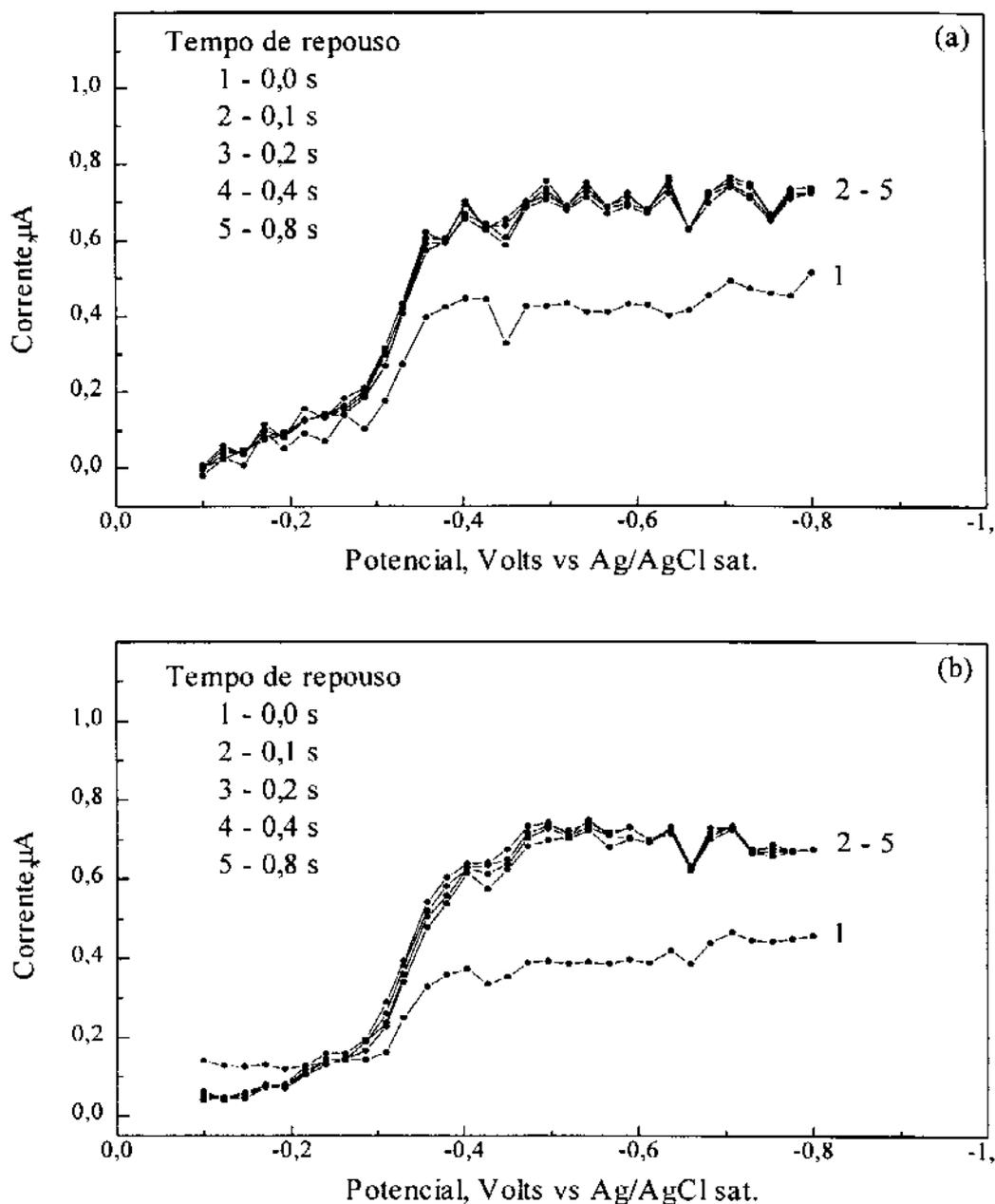


Figura 4.11 - Curvas voltamétricas para solução $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 . (a) Curvas voltamétricas desmultiplexadas obtidas utilizando-se a matriz S gerada a partir da matriz de Hadamard normalizada. (b) Curvas voltamétricas obtidas utilizando-se a matriz S gerada a partir da matriz de Hadamard cíclica. Tempo de repouso situado na faixa de 0,0 a 0,8 seg. Curvas sem qualquer tipo de tratamento.

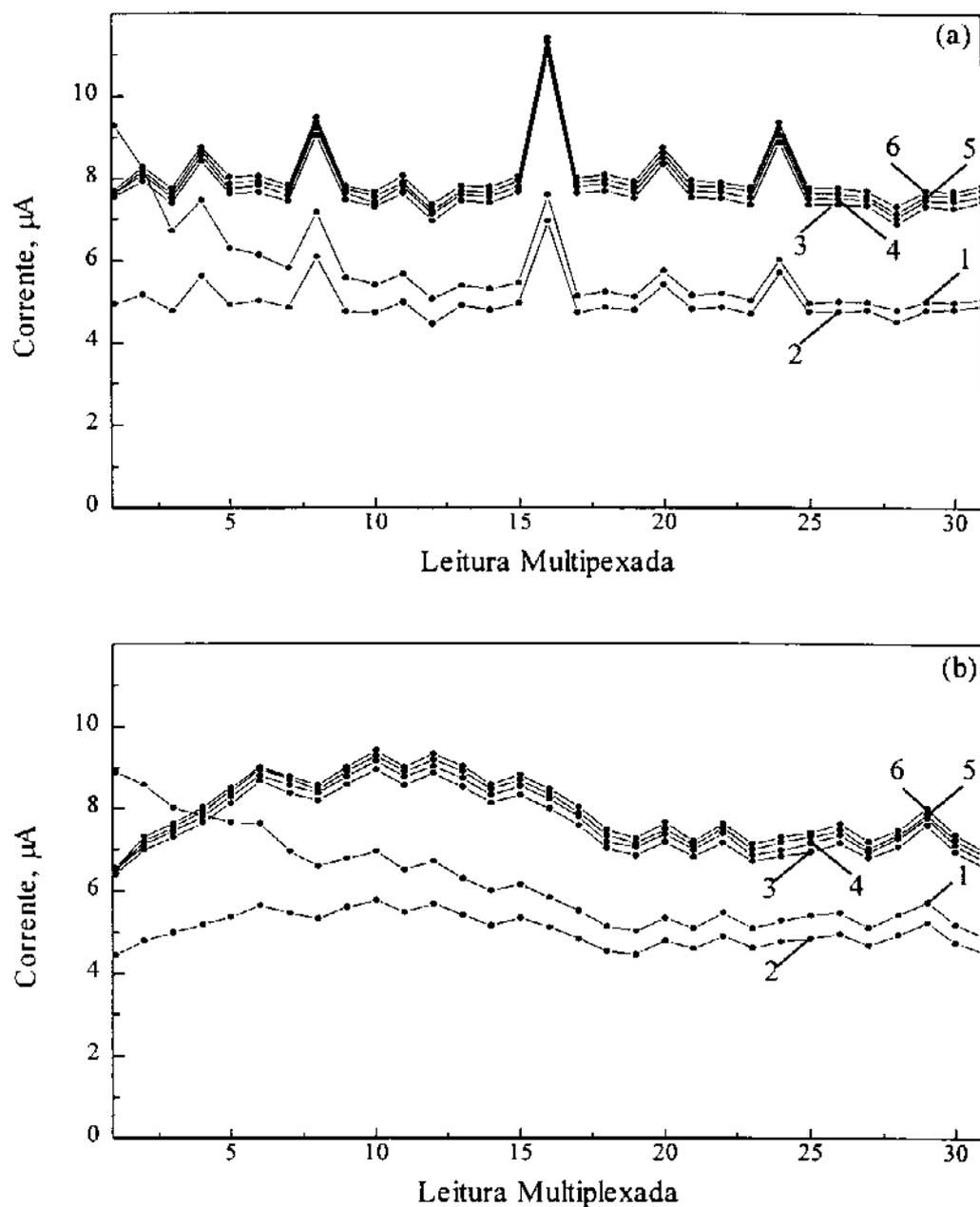


Figura 4.12 - Curvas de corrente total em função do número de leituras multiplexadas para uma solução $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 . (a) matriz S normalizada. (b) matriz cíclica. (1) Sem etapa de pré-varredura e tempo de repouso. (2) Uma etapa de pré-varredura. (3 a 6) Uma etapa de pré-varredura com tempo de repouso igual a 0,1, 0,2, 0,4 e 0,8 s, respectivamente

Comparando-se as curvas, onde um tempo de repouso diferente zero foi empregado (curvas 3 a 4 em cada figura), observa-se que na realidade ocorre um pequeno aumento da corrente total em função do aumento deste tempo. Dois fatores podem contribuir para este comportamento a maior redissolução de chumbo reduzido no eletrodos, e o restabelecimento da concentração da espécie eletroativa devido ao transporte de massa. Porém, em ambos os casos o aumento da corrente é pequeno, não justificando desta forma que seja utilizado tempos de repouso maiores que 0,1 s.

Com base nestas conclusões, os estudos que se seguem foram realizados empregando-se a matriz S, gerada a partir da matriz cíclica de Hadamard, por possuir uma melhor distribuição dos eletrodos que serão utilizados a cada leitura multiplexada e empregando uma etapa de pré-varredura e tempo de repouso igual a 0,1 s, para que os valores da corrente limite sejam comparáveis àqueles observados para a técnica de varredura de eletrodo.

Nestas condições o tempo total para a aquisição dos dados é de 4,7 s, ou seja, aproximadamente 3 vezes menor que aquele necessário para se realizar 16 leituras com a técnica de varredura de eletrodo, o que resultaria em um média de 16 medidas para cada eletrodo. Este mesmo tempo é 8 vezes menor, se apenas uma etapa de pré-varredura for utilizada (sem tempo de repouso), porém nesta situação, ocorre uma perda de sensibilidade aproximadamente igual a 50 % do valor da corrente limite quando comparada ao valor encontrado para a varredura de eletrodo.

Uma das vantagens do uso de métodos multiplexados, empregando a transformada de Hadamard, estabelece que a diminuição no tempo de aquisição dos dados deve ser proporcional ao número de objetos a serem medidos. Quando a matriz S é utilizada a redução de tempo é proporcional a metade do número de objetos [83]. Desta forma, deveria ser esperado uma redução de 16 vezes no tempo para adquirir os valores de corrente de cada eletrodo, o qual não foi obtido devido aos problemas já discutidos. Porém, existe ainda um ganho real de tempo, de pelo menos 3,0 vezes e, estudos preliminares, objetivando a obtenção de um ganho maior em relação ao tempo gasto para a aquisição do dados mostram que este

ganho pode se estender a 4 ou 5 vezes. Porém, tais resultados necessitam ainda de investigações adicionais.

Além disso, é possível que eletrodos que apresentem áreas menores, do que aqueles utilizadas neste trabalho, possam diminuir os efeitos causados pela mudança de concentração da espécie eletroativa, e melhorar esta relação de tempo. Outro fato que deve ser ainda considerado, é que, neste trabalho, as medidas realizadas foram obtidas com a solução em repouso e, provavelmente, em situações onde o transporte de massa seja forçado em direção a superfície do eletrodo, como por exemplo em regime de fluxo, a concentração da espécie eletroativa seja reestabelecida mais rapidamente, proporcionando, desta forma, um menor tempo de aquisição dos dados.

4.8 - AVALIAÇÃO DAS MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS MULTIPLEXADAS EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA ESPÉCIE ELETROATIVA

O procedimento experimental para a avaliação das medidas voltamétricas multiplexadas em função da variação da concentração da espécie eletroativa foi o mesmo aplicado para as demais técnicas, como descrito anteriormente.

A figura 4.13 mostra os voltamogramas multiplexados obtidos para uma solução contendo Pb^{2+} na faixa de concentração de 0,1 a 1,9 $mmol.L^{-1}$ em 0,1 $mol.L^{-1}$ de $NaNO_3$, com taxa de variação de potencial equivalente a 150 mV/s . Todas as curvas mostradas foram tratadas com fator de correção e posteriormente com filtro digital número 5.

A tabela 4.2 resume os dados obtidos para a curva de calibração construída a partir dos voltamogramas, mostradas na figura 4.13, sem qualquer tipo de tratamento.

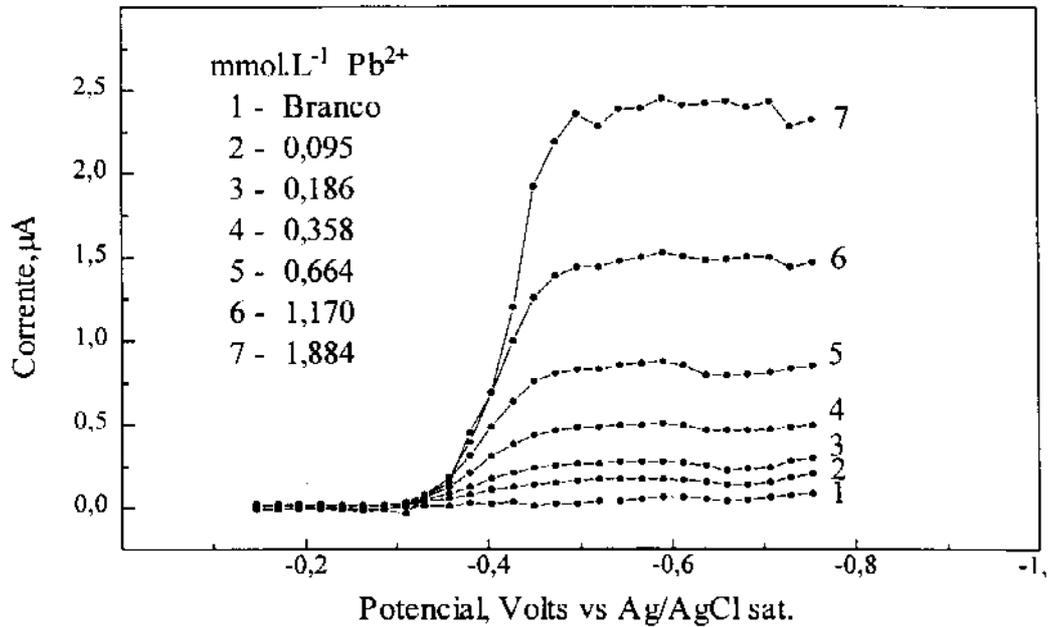


Figura 4.13 - Voltamogramas obtidos através da leitura multiplexada das correntes para Pb²⁺ na faixa de concentração de 0,1 a 1,9 mmol.L⁻¹ em solução de NaNO₃. Taxa de variação de potencial equivalente a 150 mV/s. Todas as curvas foram tratadas com fator de correção e filtro digital número 5.

Tabela 4.2 - Dados referentes as curvas de calibração construída através dos voltamogramas mostrados na figura 4.13. s_a e s_b representam os desvios padrão do coeficiente angular e linear, respectivamente. S representa a estimativa do erro padrão.

Coef. Angular (µA/mmol.L ⁻¹)	Coef. Linear	Correlação	s_a	s_b	S
1,083	-0,006	0,99995	0,005	0,005	0,008

A resposta da corrente em função da concentração de Pb^{2+} apresenta valores semelhantes àqueles encontrados para a técnica de varredura de eletrodo, mostrados na tabela 3.8 (curva média). Isto confirma, que tempo de repouso igual a 0,1 s é suficiente para reestabelecer a concentração da espécie eletroativa ao nível dos valores encontrados para quando o primeiro pulso de potencial é aplicado sobre o eletrodo. Tempos de repouso maiores que 0,1 s resultam em valores de sensibilidade semelhantes ao mostrado na tabela anterior.

O desvio padrão para a corrente de limite de 6 medidas, de uma solução $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 , apresentou um desvio padrão relativo de 0,2% para os voltamogramas sem qualquer tipo de tratamento.

Técnicas envolvendo um sinal de excitação composto de um pulso de larga amplitude seguido de um de baixa amplitude também foram empregados nas medidas multiplexadas. Este sinal é semelhante àquele mostrado na figura 3.46. Neste caso, ambos os pulsos são aplicados para cada linha da matriz, e o valor da corrente obtido é o resultado da subtração da corrente total para o pulso de baixa amplitude menos o valor da corrente total obtido após a aplicação do primeiro pulso. Este valor é então armazenado, e após a leitura de todas as linhas, os dados são desmultiplexados resultando nos valores individuais de corrente para cada eletrodo. O sinal resultante é semelhante ao encontrado para a varredura de eletrodo de pulso diferencial, e portanto esta técnica foi denominada de leitura multiplexada de pulso diferencial. Um tempo de repouso de 0,1 s também foi utilizado após a leitura da corrente gerada com uso de cada linha.

A figura 4.14 mostra os voltamogramas, obtidos com este procedimento de leitura, para uma solução contendo Pb^{2+} na faixa de concentração de 0,036 a $0,23 \text{ mmol.L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 com taxa de variação de potencial equivalente a 147 mV/s e amplitude de pulso de 50 mV . A figura 4.14(a) mostra os voltamogramas sem qualquer tipo de tratamento, enquanto a figura 4.14(b) mostra os mesmos voltamogramas após a aplicação do fator de correção e filtro digital número 5.

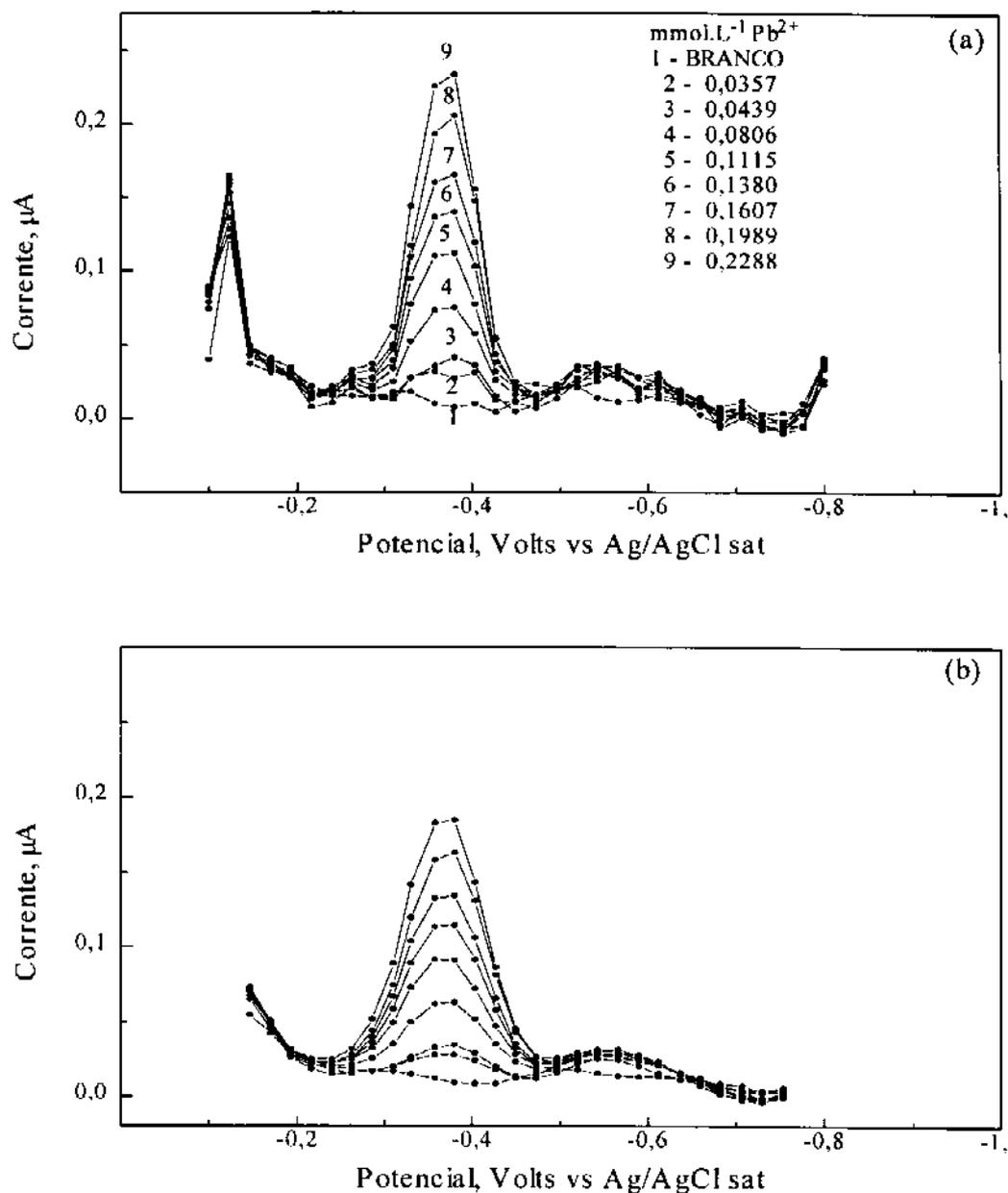


Figura 4.14 - Voltamogramas obtidos através de leituras multiplexadas de pulso diferencial para uma solução contendo Pb^{2+} na faixa de concentração de 0,036 a 0,23 mmol.L⁻¹ em 0,1 mol.L⁻¹ de $NaNO_3$ com taxa de variação de potencial equivalente a 147 mV/s e amplitude de pulso de 50 mV. (a) Voltamogramas obtidos sem qualquer tipo de tratamento. (b) Voltamogramas após a aplicação do fator de correção e do filtro digital número 5.

Também para este caso é possível observar a diferença de resposta para alguns eletrodos, e como no caso da varredura de eletrodo, observa-se um melhor comportamento das curvas após o seu tratamento com o fator de correção e filtro digital.

Assim como, para os voltamogramas obtidos na varredura de eletrodo de pulso diferencial, neste caso, também é verificado a diminuição no valor da corrente de pico para as curvas tratadas com filtro digital devido aos processos matemáticos envolvidos.

A tabela 4.3 mostra os resultados para as curvas de calibração encontrados a partir dos voltamogramas com e sem tratamento.

Tabela 4.3 - Dados para as curvas de calibração obtidos a partir dos voltamogramas mostrados na figura 4.14. Voltamogramas sem qualquer tipo de tratamento (1), e após tratamento com fator de correção e filtro digital número 5 (2).

	Coef. Ang. ($\mu\text{A}/\text{mmol.L}^{-1}$)	Coef. Lin.	Correl.	s_a	s_b	S
(1)	1,02	-0,02	0,9994	0,02	0,002	0,003
(2)	0,813	-0,013	0,9991	0,01	0,002	0,003

A comparação entre as curvas de calibração sem e com tratamento não demonstram nenhuma melhora significativa de seu dados, tal como foi verificado para a varredura de eletrodo de pulso diferencial, mostrados na tabela 3.11. Este comportamento se deve ao tipo de leitura empregado na obtenção dos valores individuais de corrente para cada eletrodo, que neste caso, é o resultado de uma média de 16 medidas.

Comparando as curvas de calibração, sem qualquer tipo de tratamento, para esta técnica e a de varredura de eletrodo de pulso diferencial, verifica-se que os dados obtidos para a leitura multiplexada apresentam melhores valores. Além disso os voltamogramas obtidos

para as medidas multiplexadas apresentam, também um menor ruído nos valores referentes a corrente residual, como pode ser verificado comparando-se as figuras 3.48(a) e 4.14(a).

A repetibilidade para a corrente de pico, para 6 medidas de uma solução $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} , apresentou um desvio padrão relativo de 0,4% para as curvas sem qualquer tipo de tratamento. Este valor, como aqueles encontrados para o procedimento de leitura multiplexada, descritos anteriormente (0,2%) são, aproximadamente, três vezes menores que os respectivos valores encontrados para a varredura de eletrodo e varredura de eletrodo de pulso diferencial, que apresentaram valores iguais a 0,8% e 1,1 %, respectivamente.

Estas primeiras comparações, mostram que os dados obtidos com a leitura multiplexada apresentam sempre melhores resultados que aqueles obtidos com varredura de eletrodo, indicando, inicialmente, que esta técnica traz benefícios na aquisição de dados de correntes provenientes de arranjos de UMEs em medidas voltamétricas.

4.9 - LIMITE DE DETECÇÃO

As curvas de calibração, para baixas concentrações de Pb^{2+} , desta técnica, apresentaram comportamento semelhante ao que foi observado para as demais técnicas. Desta forma o valor do limite de detecção, neste caso, também foi encontrado considerando o pior resultado para as diferentes curvas de calibração construídas.

Os valores do limite de detecção encontrado para Pb^{2+} empregando a leitura multiplexada e leitura multiplexada de pulso diferencial foram iguais a 4 e $12 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados são melhores que os valores encontrados para as técnicas que empregam leituras individuais de eletrodos, tal como varredura de eletrodo e varredura de potencial com 1 eletrodo. No entanto esta comparação deve ser cuidadosamente considerada uma vez que nem sempre o mesmo procedimento de cálculo foi empregado para a sua obtenção.

Porém, considerando-se que o fator limitante, na maioria dos casos, para a determinação do limite de detecção está associado ao desvio padrão apresentado para as medidas do branco, é interessante fazer a comparação deste valor para as diversas técnicas. A tabela 4.4 mostra o valor médio do desvio padrão para as 31 leituras de correntes, obtido para 6 medidas do branco, para as técnicas que não envolvem procedimentos semelhantes ao empregado em pulso diferencial, enquanto a tabela 4.5 mostra os mesmo valores para as técnicas que empregam tal processo. Em todos os casos as medidas foram realizadas para uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 .

Tabela 4.4 - Desvio padrão apresentado para 6 medidas da corrente residual de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaNO_3 , empregando as técnicas que não fazem uso de procedimento semelhantes ao pulso diferencial.

Técnica	Desvio Padrão para 6 Medidas do Branco
Leitura Multiplexada	0,003
Varredura de Eletrodo	0,007
Varredura de Potencial (1 eletrododo)	0,007
Varredura de Potencial (16 eletrodos)	0,01

Tabela 4.5 - Desvio padrão apresentado para 6 medidas da corrente residual de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaNO_3 , empregando as técnicas de pulso diferencial.

Técnica	Desvio Padrão para 6 Medidas do Branco
Leitura Multiplexada de Pulso Diferencial	0,003
Varredura de Eletrodo de Pulso Diferencial	0,009
Varredura de Potencial de Pulso Diferencial (1 eletrodo)	0,009
Varredura de Potencial de Pulso Diferencial (16 eletrodos)	0,05
Varredura de Potencial de Pulso Diferencial (31 eletrodo)	0,07

De maneira geral, o desvio padrão apresentado pelas técnicas de leitura multiplexada são pelo menos 2 vezes menores que os valores apresentados para as demais técnicas.

Se particularmente, for analisado o caso da varredura de eletrodo, a qual emprega o mesmo tipo de sinal de excitação sobre os eletrodos que aquele empregado na leitura multiplexada, tabela 4.4, e considerando ainda que ambas as técnicas apresentam os mesmos valores de sensibilidade para a curva de calibração de Pb^{2+} , pode-se concluir que nesta técnica existe um aumento da relação sinal/ruído pouco maior do que 2. Fazendo um raciocínio semelhante para o caso da varredura de eletrodo de pulso diferencial e a leitura multiplexada de pulso diferencial, tabela 4.5, obtém-se um ganho de 3 vezes.

O fator de ganho teórico esperado para a relação sinal/ruído quando uma matriz S é empregada em medidas multiplexadas é dado por $\frac{1}{2}(n^{1/2})$, onde n representa, neste caso, o número de eletrodos. Desta forma, como 31 eletrodos são empregados nas medidas, o fator de ganho esperado teoricamente é igual a 2,78.

Desta forma, o valor encontrado experimentalmente concorda com o valor esperado teoricamente, demonstrando que é possível melhorar a relação sinal/ruído e, portanto, o limite de detecção utilizando medidas multiplexadas em métodos voltamétricos que façam uso de arranjo de eletrodos.

Para confirmar este resultado novas curvas de calibração foram construídas, sendo que desta vez, a gaiola de Faraday que protege a cela voltamétrica da interferência ambiental foi removida. Desta forma, os sinais de corrente passaram a sofrer uma interferência de sinal com frequência de 60 Hz devido a rede elétrica do laboratório.

A tabela 4.6 mostra os valores médios do desvio padrão das 31 leituras, obtidos para 6 medidas da corrente residual do branco, para as técnicas que não utilizam procedimentos semelhantes a técnica de pulso diferencial, enquanto a tabela 4.7 mostra os mesmos valores para as técnicas que empregam este procedimento. Em todos os casos as medidas foram realizadas para uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $NaNO_3$.

Tabela 4.6 - Desvio padrão apresentado para 6 medidas da corrente residual de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, empregando as técnicas que não fazem uso de procedimentos semelhante ao pulso diferencial. Cella eletroquímica sem gaiola de Faraday.

Técnica	Desvio Padrão para 6 Medidas do Branco
Leitura Multiplexada	0,02
Varredura de Eletrodo	0,05
Varredura de Potencial (1 eletrododo)	0,04
Varredura de Potencial (16 eletrodos)	0,2

Tabela 4.7 - Desvio padrão apresentado para 6 medidas da corrente residual de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, empregando as técnicas de pulso diferencial. Cella eletroquímica scm gaiola de Faraday.

Técnica	Desvio Padrão para 6 Medidas do Branco
Leitura Multiplexada de Pulso Diferencial	0,04
Varredura de Eletrodo de Pulso Diferencial	0,1
Varredura de Potencial de Pulso Diferencial (1 eletrodo)	0,1
Varredura de Potencial de Pulso Diferencial (16 eletrodos)	0,2
Varredura de Potencial de Pulso Diferencial (31 eletrodos)	0,2

Mesmo na presença de um sinais que causam uma interferência não desejada nas medidas, o desvio padrão obtido para as medidas realizadas com processos de leitura multiplexada de corrente são também, neste caso, pelo menos duas vezes menores que os demais desvios observados para as outras técnicas. Além de confirmar o resultado obtido anteriormente, estes dados revelam que interferências em medidas voltamétricas podem ser minimizadas através deste tipo de leitura.

Este fato fica ainda mais evidente, quando são comparadas as curvas médias obtida para o branco com seus respectivos desvios padrão para cada ponto de leitura da corrente, mostradas na figura 4.15. Neste caso, cada curva média, é o resultado de 6 medidas para uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 , obtidas para as diferentes técnicas empregando pulso diferencial.

O limite de detecção para Pb^{2+} encontrado, para cada uma das diferentes técnicas, estando presente um sinal de interferência, é mostrado na tabela 4.8. As curvas mostraram comportamento distinto para uma mesma técnica em dias diferentes, e portanto, também neste caso os valores mostrados na tabela se referem aos piores resultados encontrados.

Desta forma, a comparação destes resultados deve ser vista com restrições, mas novamente é verificado que os limites de detecção, encontrados através das técnicas de leitura multiplexada, são menores que os valores obtidos para os métodos que empregam leituras individuais de eletrodos.

Tabela 4.8 - Limite de detecção de Pb^{2+} para as diferentes técnicas com interferência ambiental de 60 Hz (cela eletroquímica sem gaiola de Faraday).

Técnica	Concentração de Pb^{2+} ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
Leitura Multiplexada	34
Varredura de Eletrodo	83
Varredura de Potencial (1 eletrododo)	242
Varredura de Potencial (16 eletrodos)	27
Leitura Multiplexada de Pulso Diferencial	129
Varredura de Eletrodo de Pulso Diferencial	386
Varredura de Potencial de Pulso Diferencial (1 eletrodo)	385
Varredura de Potencial de Pulso Diferencial (16 eletrodos)	20
Varredura de Potencial de Pulso Diferencial (31 eletrodos)	14

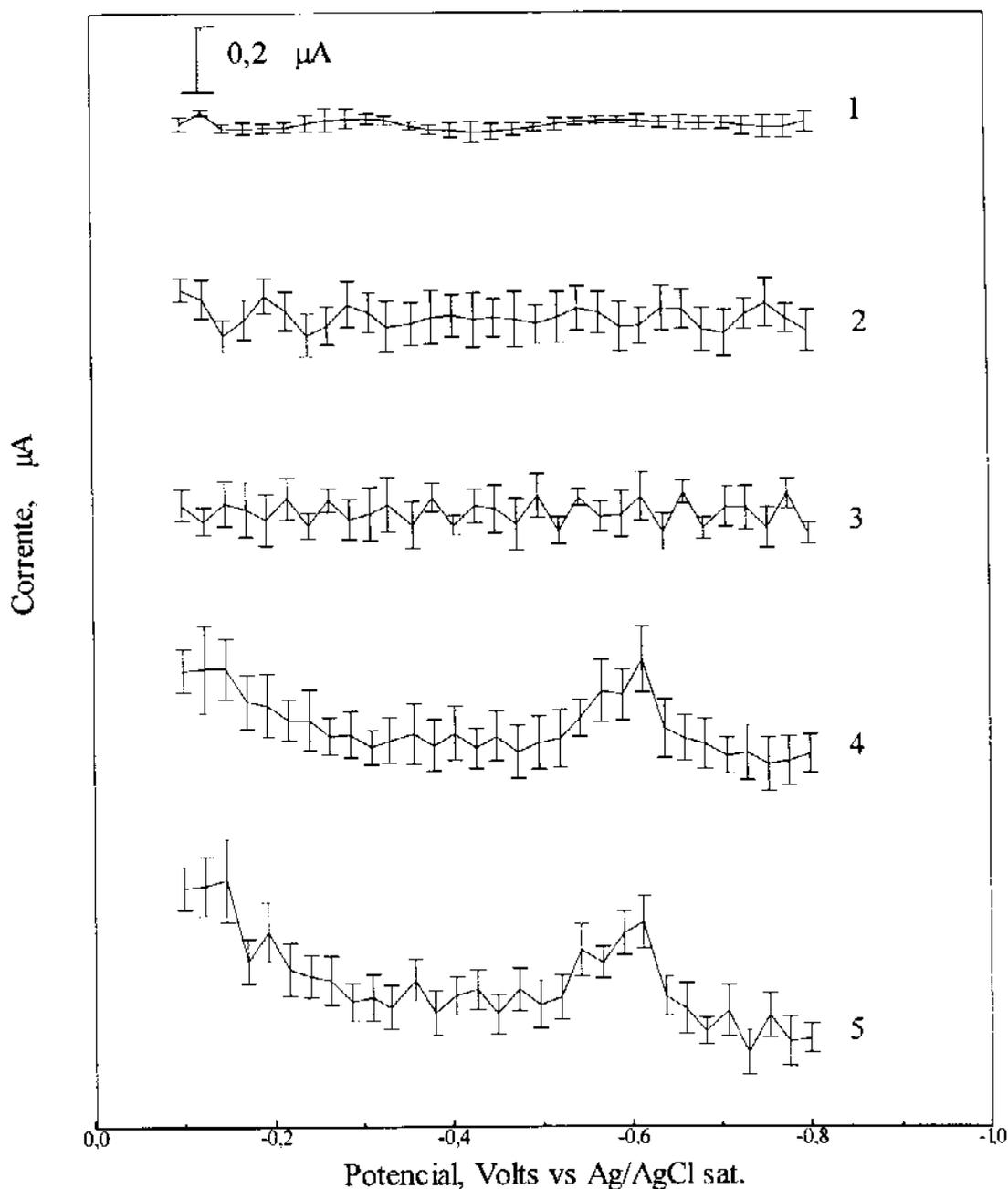


Figura 4.15 - Curvas médias para 6 medidas para uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 e os respectivos desvios padrão para cada leitura da corrente residual. Leitura multiplexada de pulso diferencial (1). Varredura de eletrodo de pulso diferencial (2). Varredura de potencial de pulso diferencial para 1 eletrodo (3), 16 eletrodos (4) e 31 eletrodos (5). Cella eletroquímica sem gaiola de Faraday.

Todos estes resultados confirmam que é possível empregar métodos multiplexados para a leitura de correntes proveniente de arranjo de UMEs, obtendo uma diminuição no tempo de aquisição dos dados e também um ganho na razão sinal/ruído que leva a melhores limites de detecção.

5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O instrumento, proposto neste trabalho, mostrou excelente versatilidade quando empregado em medidas voltamétricas envolvendo arranjos de eletrodos. Isto foi possível, devido ao desenho do circuito eletrônico desenvolvido que, utilizando chaves analógicas para a seleção dos eletrodos, possibilita que estes possam ser selecionados para participar de uma medida das mais variadas formas. O uso de um único conversor corrente-voltagem, o qual está associado ao contra eletrodo, é também um ponto fundamental no desenvolvimento deste instrumento, aliando a simplicidade do desenho eletrônico com a possibilidade de leituras de corrente provenientes de vários eletrodos de trabalho.

Deve-se destacar, dentre as características do instrumento, o emprego dos dois conversores D/As associados nas extremidades de um divisor de tensão, responsável pela aplicação do potencial sobre o arranjo de eletrodos. Este desenho proporciona variadas formas de controle do sinal de excitação em medidas voltamétricas com um baixo custo, e exigindo menor tempo de controle das operações do instrumento por parte do computador. Além disso, este sistema pode ser facilmente expandido, permitindo o emprego de um número maior de eletrodos nas medidas, pela simples adição de resistores e amplificadores operacionais os quais são elementos de baixo custo.

Muito mais do que só realizar medidas a partir de arranjos de eletrodos, o sistema voltamétrico mostra-se também apropriado para estudar o comportamento de resposta destes arranjos das mais variadas formas, permitindo, facilmente, avaliar suas diferenças de resposta para posterior correção, fazer o acompanhamento do comportamento das correntes capacitiva e faradaica com objetivo de encontrar uma melhor relação i_f/i_c no emprego de novos eletrodos e, também, permite que sejam feitos estudos do comportamento da corrente faradaica

proveniente da variação do número de eletrodos que participam de uma medida. Todas estas facilidades podem ser obtidas sem que se necessite realizar nenhuma alteração do instrumento.

Estudos envolvendo a interpenetração da camada de difusão de eletrodos pertencentes a um arranjo de eletrodos, que possam operar de maneira independente uns dos outros, é uma possibilidade futura do emprego do instrumento desenvolvido, visando otimizar a construção de novos arranjos.

Além disso, devido velocidade de aquisição dos dados conseguida, é possível empregá-lo, também, em medidas de análise em fluxo fazendo uso dos gradientes de concentração que esta técnica proporciona. Estes estudos já foram iniciados, e o sistema tem apresentado bom desempenho como mostra a figura 5.1.

A possibilidade de se obter leituras individuais dos eletrodos, o torna, também, apropriado para medidas amperométricas utilizando arranjos de eletrodos modificados. Desta forma, é possível fazer determinações de várias espécies de maneira simultânea, sendo esta, uma proposta para futuros trabalhos.

A análise dos ruídos apresentados pelo instrumento mostra a necessidade de melhorar o desenho da eletrônica associada ao conversor corrente-voltagem e ao conversor analógico/digital para que medidas de correntes, empregando eletrodos de dimensões menores que as utilizadas neste trabalho, possam ser realizadas. Outra modificação também necessária, diz respeito a melhoria da qualidade da fonte de alimentação do instrumento.

As baixas taxas de variação de potencial aplicadas, quando comparadas a outros sistemas que empregam UMEs, podem ser facilmente aumentadas como uso de computadores que apresentem frequência de "clock" maior do aquela utilizada pelo computador empregado neste trabalho. Mesmo assim, dificilmente este sistema poderá operar à taxas muito elevadas, como em alguns casos que são citados na literatura empregando-se UMEs, devido à limitações do sistema de interfaceamento utilizado. Para estas situações será necessário a alteração do sistema de interfaceamento, provavelmente para um modelo síncrono, sendo esta, outra proposta para futuros trabalhos.

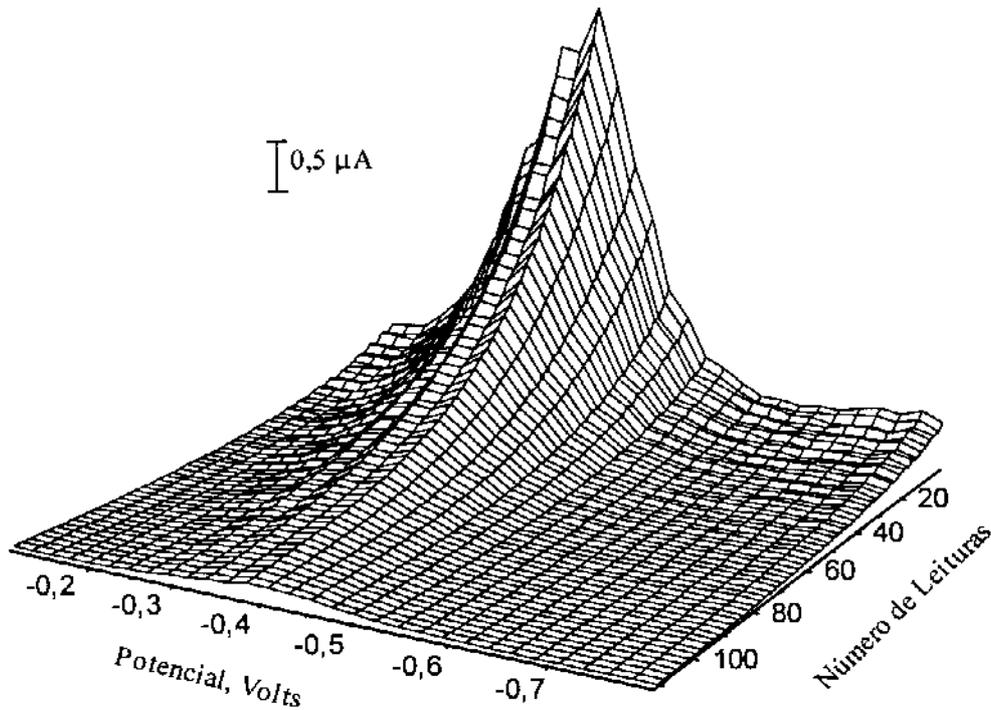


Figura 5.1 Comportamento de resposta de um arranjo de 31 eletrodos de filme de mercúrio com base de cobre formado por grupo de 5 UMEs em análise em fluxo. Técnica de varredura de potencial de pulso diferencial. Injeção de 200 μL de uma solução $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em um fluido carregador contendo $0,1 \text{ moles.L}^{-1}$ de NaNO_3 .

O uso de cobre como substrato para eletrodos de filme de mercúrio mostrou ser uma alternativa interessante na construção de UMEs em substituição a materiais de custo mais elevado como ouro e platina. Por outro lado, eletrodos de filme de mercúrio são difíceis de serem preparados de maneira satisfatória, principalmente nos casos onde é desejado que os diferentes eletrodos apresentem respostas semelhantes. Este fato pode ser contornado em

grande parte através do uso um arranjo de eletrodos, composto por grupos de eletrodos, como o que foi construído neste trabalho.

O arranjo de UMEs de filme de mercúrio com substrato de cobre construído, mostrou que este pode ser utilizado por cinco dias consecutivos (obtendo-se pelo menos 320 medidas/dia), sendo necessário o seu tratamento prévio através de voltametria cíclica em meio ácido e seu acondicionamento em solução levemente ácida, isenta de oxigênio.

A resina de poliéster mostrou-se apropriada como um suporte isolante na construção de UMEs, apresentando boa resistência ao ataque de soluções ácidas e básicas. Depois de seu uso inicial neste trabalho, outros empregos vêm sendo delineados, como na construção de diferentes tipos de celas para análise em fluxo, proporcionando facilidade no manuseio e versatilidade. Este material também tem sido usado na construção de eletrodos íon seletivo para medidas potenciométricas.

No que se refere a construção de UMEs, a sua aderência precisa ser ainda melhor avaliada, pois no caso do arranjo de eletrodos construído, existem indícios de que tenha ocorrido a formação de canais entre este material e os fios de cobre os quais permitiram a penetração da solução empregada nas medidas.

O uso de voltametria multiplexada empregando a transformada de Hadamard, proposta original deste trabalho, mostrou que seu emprego em medidas voltamétricas está sujeita à distorções causadas, principalmente, pela variação da concentração da espécie eletroativa na interface eletrodo solução durante a aquisição das medidas de correntes multiplexadas. Esta variação foi a causa da obtenção de um ganho menor no tempo de aquisição dos dados em relação aquele esperado teoricamente. Por outro lado, o seu emprego mostrou um aumento na relação sinal/ruído das correntes provenientes de arranjos de eletrodos. Os resultados demonstram, também, que o emprego deste procedimento de leitura diminui os efeitos causados por sinais que possam causar interferências nas medidas

Os resultados mostram que as distorções observadas com o emprego da transformada de Hadamard são menores se a matriz que representa o planejamento das medidas apresentar uma melhor distribuição no uso dos eletrodos durante as leituras multiplexadas.

O uso deste procedimento deve trazer maiores benefícios quando aplicado a sistemas onde possa ocorrer um transporte de massa forçado em direção ao eletrodo, como em medidas em análise em fluxo e em cromatografia líquida, principalmente se o arranjo de eletrodos for aplicado como detector amperométrico. Neste caso, também, o uso de métodos multiplexados aplicados a eletrodos modificados pode levar a um aumento na relação sinal/ruído e, conseqüentemente, a uma melhora nos limites de detecção.

1. Wightman, R. M., *Anal. Chem.*, **53** (1981) 1125A.
2. Pons, S. and Fleishmann, M., *Anal. Chem.*, **59** (1987) 1391A.
3. Wightman, R. M., *Science*, **240** (1988) 415
4. Wightman, R. M. and Wipf, D. O., *Electroanal. Chem.*, **15** (1989) 267.
5. Gunasingham, H. and Fleet B., *Electroanal. Chem.*, **15** (1989) 89.
6. Bond, A. M., Oldham, K. B. and Zoski C. G. *Anal. Chim. Acta*, **216** (1989) 177.
7. Wrdrig, C. A., Poter M. D., Ryan, M. D. Strein, T. G. and Ewing, A. G., *Anal Chem.*, **62**, (1990) 1.
8. Stojek, Z., *Mikrochim. Acta*, **II** (1991) 353.
9. Ryan, M. D. and Chambers J. Q. *Anal. Chem.*, **64** (1992) 79.
10. Murthy, A. S. N., *Ind. J. Chem., sect A*, **31** (1992) 633.
11. Bond, A. M., *Analyst*, **119**, (1994) R1.
12. Davies, P. W. and Brink, F., Jr., *Rev. Sci. Instrum.*, **13** (1942) 524.
13. Kissinger, T. P., Hart, J. B. and Adams, R. N., *Brain Research*, **55** (1973) 209.
14. Lane, R. F. and Hubbard, A. T., *Anal. Chem.*, **48** (1976) 1287.
15. Conti, J. C., Strope, E., Adams, R. N. and Marsden, C. A., *Life Science*, **23** (1978) 2705.
16. Cheng, H.-Y., Schenk, J., Huff, R. and Adams, R. N., *J. Electroanal. Chem.*, **100** (1979) 23.
17. O'Neill, R. D., *Analyst*, **118** (1993) 433.
18. Penner, R. M., Heben, M. J., Longin, T. L. and Lewis, N. S., *Science*, **250** (1990) 688.
19. Cassilas, N., Snyder, S. R. and White, H. S., *J. Eletrochem. Soc.*, **138** (1991) 641.
20. Smith, C. P. and White, H. S., *Anal. Chem.*, **65** (1993) 3343.
21. Thormann, W. van den Bosch, P. and Bond, A., *Anal. Chem.*, **57** (1985) 2764.

22. Bixler, J. W. and Bond, A. M., *Anal. Chem.*, **58** (1986) 2859.
23. Kristensen, E. W., Wilson, R. L. and Wightman, R. M., *Anal. Chem.*, **58** (1986) 986.
24. Engstrom, R. C., Weber, M., Wunder, D. J., Burgess, R. and Winkquist, S., *Anal. Chem.*, **[58]** (1986) 844.
25. White, J. G., Claire III, R. L. St. and Jorgenson J. W., *Anal. Chem.*, **58** (1986) 239.
26. Baranski, A. S., *Anal. Chem.*, **59** (1987) 662.
27. Kissinger, P. T. and Heineman, W. R. "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, 1a. ed., New York, 1984.
28. Bond, A. M., Luscombe, D. Oldham, K. B. and Zoski, C. G., *J. Electroanal. Chem.*, **249**, (1988) 1.
29. Zoski, C. G., Bond, A. M., Allinson, E. T. and Oldham, K. B., *Anal. Chem.*, **62** (1990) 37.
30. Birke, L. R. and Huang, Z., *Anal. Chem.*, **64** (1992) 1513.
31. Howell, J. O. and Wightman, R. M., *Anal. Chem.*, **56** (1984) 524.
32. Bard, A. J. and Faulkner, L. R. "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, 1a ed, New York, 1980.
33. Bond, A. M., Fleischmann, M. and Robinson J., *J. Electroanal. Chem.*, **172** (1984) 11.
34. Bond, A. M., Fleischmann, M. and Robinson J., *J. Electroanal. Chem.*, **168** (1984) 299
35. Bond, A. M., Fleischmann, M. and Robinson J., *J. Electroanal. Chem.*, **180** (1984) 257.
36. Lawrence, C. M. and Slater, J. M., *Anal. Proc.*, **29** (1992) 12.
37. Brina, R. Ponds, S. and Fleischmann, M., *J. Electroanal. Chem.*, **244** (1988) 81.
38. Oldham, K. B., *J. Electroanal. Chem.*, **237** (1987) 303.
39. Bruckenstein, S., *Anal. Chem.*, **59** (1987) 2098.
40. Wipf, D. O., Kristensen, W. Deakin, M. R. and Wightman, R. M., *Anal. Chem.*, **60** (1988) 306 .
41. Wipf, D. O. and Wightman, R. M., *Anal. Chem.*, **60** (1988) 2460.
42. Caudili, W. L., Howell, J. O. and Wightman, R. M., *Anal. Chem.*, **54** (1982) 2532.

43. Reller, H., Eisner-Kirowa, E. and Gileadi, E., *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 65.
44. Weisshaar, D. E., Tallman, D. E. and Anderson, J. L., *Anal. Chem.*, **53** (1981) 593.
45. Strohben, W. E., Smith, D. K. and Evans, D. H., *Anal. Chem.*, **62** (1990) 1709
46. Scharifker, B. R., *J. Electroanal. Chem.*, **240** (1988) 61.
47. Fosdick, L. E., Anderson, J. L., Baginski, T. A., and Jaeger, R. C., *Anal. Chem.*, **58** (1986) 2750.
48. Deabreu, M. and Purdy, W. C., *Anal. Chem.*, **59** (1987) 204.
49. Magge, Jr., L. J. and Osteryoung, J., *Anal. Chem.*, **61** (1989) 2124.
50. Odell, D. M. and Bowyer, W. J., *Anal. Chem.*, **62** (1990) 1619.
51. Sanderson, D. G. and Anderson, L. B., *Anal. Chem.*, **57** (1985) 2388.
52. Anderson J. L., Ou, T. Y. and Moldoveanu, S., *J. Electroanal. Chem.*, **196** (1985) 213
53. Aoki, A., Matsue, T. and Uchida, I., *Anal. Chem.*, **62** (1990) 2206.
54. van der Linden., W. F., Bos, M. and Bos, A., *Anal. Proc.*, **26** (1989) 329.
55. Ji, H. and Wang, E., *Talanta*, **63** (1991) 73.
56. Davis, B. K., Weber, S. G. and Sylwester, A. P., *Anal. Chem.*, **62** (1990) 1000.
57. Ou, T. and Anderson, J. L., *Anal. Chem.*, **63** (1991) 1651.
58. Dabek-Zlotorzynska, E., Ahmad, K. and Brajter-Toth, A., *Anal. Chim. Acta*, **246** (1991) 315.
59. Fosdick, L. E., Anderson, J. L., *Anal. Chem.*, **58** (1986) 2481.
60. Weber, S. G., *Anal. Chem.*, **61** (1989) 295.
61. Donten, D. and Kublik, J. *Electroanal. Chem.*, **196** (1985) 275.
62. Gunasingham, H., Tay, B. T. and Ang K. P., *Anal. Chem.*, **58** (1986) 1578.
63. Alexander P. W. and Akapongkul, U., *Anal. Chim. Acta*, **148** (1983) 103.
64. Alexander P. W. and Akapongkul, U., *Anal. Chim. Acta*, **166** (1984) 119.
65. Yoshida, I. and Kihara, S., *J. Electroanal. Chem.*, **86** (1978) 167
66. Yoshida, Z, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54** (1981) 556.
67. Yoshida, Z, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54** (1981) 562.

68. Tay, E. B., Khoo, S. and Loh, S., *Analyst*, **114** (1989) 1039.
69. Kounaves, S. P. and Deng, W., *Anal. Chem.*, **65** (1993) 375.
70. Fitch, A. and Evans, D., *J. Electroanal. Chem.*, **202** (1986) 83.
71. Ewing, A. G., Dayton, M. A. and Wightman, R. M., *Anal. Chem.*, **53** (1981) 1842.
72. Huang, H., He, P. and Faulkner, L. R. *Anal. Chem.*, **58** (1986) 2889.
73. Machado, S. A. S., Mazo, L. H. and Avaca, L. A., *J. Braz. Chem. Soc.*, **3** (1992) 89.
74. Mazo, L. H., Machado, S. A. S. and Avaca, L. A., *Instrum. Scienc. & Technol.*, **22** (1994) 61.
75. Brearly, T. H., Dishi, A. K. and Fielden, P. R. *Anal. Proc.*, **26** (1989) 389.
76. Hoogvliet, J. C., Reijn, J. M. and van Bennekom, W. P. *Anal. Chem.*, **63** (1991) 2418.
77. Fielden, P. R. and McCreedy, T., *Anal. Chim. Acta*, **273** (1993) 111.
78. Dees, D. W. and Tobias, C. W., *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 369.
79. Matsue, T., Aoki, A., Ando, E. and Uchida I., *Anal. Chem.*, **62** (1990) 407.
80. Aoki, A., Matsue, T. and Uchida, I., *Anal. Chem.*, **64** (1992) 44.
81. Malcom-Lawes, D. J., "Microcomputers and Laboratory Instrumentation", Plenum Press, 2a. ed., London, 1988.
82. O' Haver T. C., *J. Chem. Ed.*, **68** (1991) A147.
83. Busch, W. K. and Busch, M. A., "Multielement Detection Systems for Spectrochemical Analysis", John Wiley & Sons, 1a. ed., New York, 1990.
84. Smith, D. E. *Anal. Chem.*, **48**, (1976) 517A.
85. Seelig, P. F. and de Levie, R., *Anal. Chem.*, **52** (1980) 1506.
86. Chang, C. C. and de Levie, R., *Anal. Chem.*, **55** (1983) 356.
87. Varney, M. S., *Anal. Proc.*, **25** (1988) 356.
88. Treado, P. J. and Morris, M. D., *Anal. Chem.*, **61** (1989) 723A.
89. Ibbett, R. N., Aspinall, D. and Grainger, J. F., *Applied Optics*, **7** (1968) 1089.
90. Nelson, E. D. and Fredmar, M. L., *J. Opt. Soc. Am.*, **60** (1970) 1664.

91. Meites, L., "Polarographic Techniques", Interscience Publishers, 2a. ed., New York, 1965.
92. Poppi, R. J., Vazquez, A. M., Pasquini, C., Appl. Spectrosc., **46**, (1992) 1822.
93. IUPAC, "Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis-II. Data Interpretation", Spectrochim. Acta, **33B**, (1978) 242.

Neste anexo são mostradas algumas das principais subrotinas utilizadas no programa de controle e aquisição dos dados do sistema voltamétrico desenvolvido. Subrotinas e/ou subprogramas mencionados e não descritos neste anexo, podem ser obtidos através de solicitação ao autor.

-Constantes utilizadas para o controle da porta do usuário **[81]**.

```
CONST contr% = 1003, PA% = 1000, PB% = 1001, PC% = 1002
CONST OHSTR% = 3, OLSTR% = 2, IHSTR% = 5, ILSTR% = 4, OSSTR% = 11
CONST IACK% = 32, OACK% = 128, hll% = 255
CONST ADC% = 239, dacd% = 223, daci% = 191
CONST iof% = 1
```

-Programação da porta do usuário 8255 **[81]**

```
OUT contr%, 193: OUT PA%, hll%: OUT PB%, OHSTR%
```

-Sincronismo inicial de comunicação entre a interface e o microcomputador

```
SUB instep
IF iof% = 0 THEN EXIT SUB
tsend: GOSUB send: GOSUB send: GOSUB send: z = 0
tag: IF (INP(PC%) AND OACK%) > 0 THEN GOSUB send: GOTO ntest
z = z + 1: IF z <= 100 THEN GOTO tag
GOSUB send: z = 0
tag1: IF (INP(PC%) AND OACK%) > 0 THEN GOSUB send: GOTO ntest
z = z + 1: IF z <= 100 THEN GOTO tag1
fail1: mess$ = "INTERFACE NOT OPERATING - is it on? PRESS <RET>"
BEEP
CALL message(23, 16, 7, mess$)
GOTO tsend
ntest:
GOSUB send: GOSUB send
IF (INP(PC%) AND OACK%) > 0 THEN GOTO fail1 ELSE EXIT SUB
send:
OUT PB%, OHSTR%: OUT PA%, 255
OUT PB%, OLSTR%
OUT PB%, OHSTR%
RETURN
END SUB
```

-Envio de endereço e dado de controle pelo microcomputador para a interface

```

SUB outda (ad%, bytetosend%)
OUT PB%, OHSTR%
OUT PA%, ad%
OUT PB%, OLSTR%
WHILE (INP(PC%) AND OACK% = 0): WEND
OUT PB%, OHSTR%
OUT PA%, bytetosend%
OUT PB%, OLSTR%
WHILE (INP(PC%) AND OACK% = 0): WEND
OUT PB%, OHSTR%
OUT PA%, HIL%
END SUB

```

-Envio de endereço pelo microcomputador e recebimento de dados da interface

```

SUB readinter (ad%, di%)
OUT PB%, OHSTR%
OUT PA%, ad%
OUT PB%, OLSTR%
WHILE (INP(PC%) AND OACK%) = 0: WEND
OUT PB%, OHSTR%
OUT PB%, IHSTR%
OUT PB%, ILSTR%
WHILE (INP(PC%) AND IACK%) = 0: WEND
t = 1
di% = INP(PA%)
OUT PB%, IHSTR%
END SUB

```

- Varredura de eletrodo

```

SUB calpot (currcon(), flagret%, temp, elecp%, medi())
flagret% = 0
ERASE itot
CALL varredura(prescan%, scan%, totscan%, flagret%)
IF flagret% = 1 THEN EXIT SUB
CLS
LOCATE 1, 30: PRINT "ELECT SCAN"
CALL potfix(pr, por%, poren%)
CALL aplipot(por%, poren%)
LOCATE 13, 29: PRINT SPC(20);
LOCATE 12, 25: PRINT "Reading Electrode Array"
temp = TIMER
i = 0
DO WHILE i < totscan%
i = i + 1
elecp% = 0
DO WHILE elecp% < 31
elecp% = elecp% + 1

```

```
elec% = elecp%
IF elecp% <= 8 AND elecp% > 0 THEN
elec% = elec% - 1
elec% = 255 - 2 ^ elec%
CALL outda(254, elec%)
CALL aplipot(pot%, poten%)
CALL currentread(current(), np%)
CALL aplipot(por%, poren%)
CALL delay(ty1)
CALL outda(254, 255)
END IF
IF elecp% > 8 AND elecp% <= 16 THEN
elec% = elec% - 9
elec% = 255 - 2 ^ elec%
CALL outda(253, elec%)
CALL aplipot(pot%, poten%)
CALL currentread(current(), np%)
CALL aplipot(por%, poren%)
CALL delay(ty1)
CALL outda(253, 255)
END IF
IF elecp% > 16 AND elecp% <= 24 THEN
elec% = elec% - 17
elec% = 255 - 2 ^ elec%
CALL outda(251, elec%)
CALL aplipot(pot%, poten%)
CALL currentread(current(), np%)
CALL aplipot(por%, poren%)
CALL delay(ty1)
CALL outda(251, 255)
END IF
IF elecp% > 24 AND elecp% <= 31 THEN
elec% = elec% - 25
elec% = 255 - 2 ^ elec%
CALL outda(247, elec%)
CALL aplipot(pot%, poten%)
CALL currentread(current(), np%)
CALL aplipot(por%, poren%)
CALL delay(ty1)
CALL outda(247, 255)
END IF
CALL curtot(current(), tot)
itot(elecp%, i) = tot
LOOP
LOOP
temp = TIMER - temp
FOR n = 0 TO 3
add% = 255 - 2 ^ n
CALL outda(add%, 255)
NEXT
CALL currentmed(itot(), elecp%, medi())
CALL currconver(medi(), elecp%, currcon())
END SUB
```

-Varredura de potencial

```

SUB pularray (byt1%, byt2%, byt3%, byt4%, currcon(), flagret%, dp, temp, elecp%, medi())
flagret% = 0
ERASE itot, currcon
CLS
LOCATE 1, 30: PRINT "NORM POTEN SCAN"
CALL varredura(prescan%, scan%, totscan%, flagret%)
IF flagret% = 1 THEN EXIT SUB
CALL potfix(pr, por%, poren%)
CALL aplipot(pod%, poden%)
LOCATE 12, 25: PRINT "Reading Electrode Array"
dp = (poten - pot) / 30
temp = TIMER
i = 0
DO WHILE i < totscan%
i = i + 1
elecp% = 0
CALL outda(254, byt1%)
CALL outda(253, byt2%)
CALL outda(251, byt3%)
CALL outda(247, byt4%)
DO WHILE elecp% < 31
elecp% = elecp% + 1
parfix = pot + (dp * (elecp% - 1))
CALL potfix(parfix, poray%, porenay%)
CALL aplipot(poray%, porenay%)
CALL currentread(current(), np%)
CALL curtot(current(), tot)
itot(elecp%, i) = tot
LOOP
CALL aplipot(por%, poren%)
CALL delay(ty1)
LOOP
temp = TIMER - temp
FOR n = 0 TO 3
add% = 255 - 2 ^ n
CALL outda(add%, 255)
NEXT
CALL currentmed(itot(), elecp%, medi())
CALL currconver(medi(), elecp%, currcon())
END SUB

```

-Varredura multiplexada

```

SUB pulhada (flagmard%, currcon(), temp, elecp%, medi(), flagret%)
flagret% = 0
ERASE itot
CALL varredura(prescan%, scan%, totscan%, flagret%)
IF flagret% = 1 THEN EXIT SUB
CLS: LOCATE 1, 30: PRINT "NORM MULT1 SCAN"
LOCATE 10, 23: PRINT "Reading Multiplexed Currents"

```

```

CALL potfix(pr, por%, poren%)
CALL aplipot(por%, poren%)
temp = TIMER
i = 0
DO WHILE i < totscan%
i = i + 1
elecp% = 0
DO WHILE elecp% < 31
elecp% = elecp% + 1
CALL outda(254, h%(elecp%, 1))
CALL outda(253, h%(elecp%, 2))
CALL outda(251, h%(elecp%, 3))
CALL outda(247, h%(elecp%, 4))
CALL aplipot(por%, poren%)
CALL currentread(current(), np%)
CALL aplipot(por%, poren%)
CALL delay(ty1)
CALL outda(254, 255)
CALL outda(253, 255)
CALL outda(251, 255)
CALL outda(247, 255)
CALL curtot(current(), tot)
itot(elecp%, i) = tot
LOOP
LOOP
temp = TIMER - temp
FOR n = 0 TO 3
add% = 255 - 2 ^ n
CALL outda(add%, 255)
NEXT
CALL currentmed(itot(), elecp%, medi())
CALL currconver(medi(), elecp%, currcon())
END SUB

```

-Voltametria cíclica

```

SUB ciclica (byt1%, byt2%, byt3%, byt4%, nelec%, direct$, elecp%, flagret%)
DIM p(61)
flagret% = 0
ERASE itot
CLS : LOCATE 1, 28: PRINT "CYCLIC VOLTAMMETRIC"
tecnic$ = "CYCLIC VOLTAMMETRIC"
fator$ = "N"
num$ = "N"
CALL varredura(prescan%, scan%, totscan%, flagret%)
IF flagret% = 1 THEN EXIT SUB
CALL potfix(pr, por%, poren%)
CALL aplipot(por%, poren%)
LOCATE 13, 28: PRINT "READING ELECTRODES";
CALL outda(254, byt1%)
CALL outda(253, byt2%)
CALL outda(251, byt3%)

```

```

CALL outda(247, byt4%)
CALL delay(ted1)
dp = (poten - pot) / 30
temp = TIMER
i = 0
DO WHILE i < totscan%
i = i + 1
elecp% = 0
DO WHILE elecp% < 61
elecp% = elecp% + 1
IF elecp% <= 31 THEN
parfix = pot + (dp * (elecp% - 1))
END IF
IF elecp% > 31 THEN
parfix = poten - (dp * (elecp% - 31))
END IF
CALL potfix(parfix, poray%, porenay%)
CALL aplipot(poray%, porenay%)
CALL currentread(current(), np%)
CALL curtot(current(), tot)
itot(elecp%, i) = tot
CALL delay(ty1)
LOOP
LOOP
temp = TIMER - temp
FOR n = 0 TO 3
add% = 255 - 2 ^ n
CALL outda(add%, 255)
NEXT
CALL aplipot(pod%, poden%)
CALL cicloconver(itot(), elecp%, cicloconv())
flagfile% = 1
CALL filecurrent(currcon(), cicloconv(), elecp%, scan%, tecnic$, flagfile%, temp, fator$, num$)
CLS
CALL escala(px1, px2, iy1, iy2, 0)
FOR cil% = (prescan% + 1) TO totscan%
FOR K = 1 TO 61
IF K <= 31 THEN
p(K) = pot + (dp * (K - 1))
END IF
IF K > 31 THEN
p(K) = poten - (dp * (K - 31))
END IF
NEXT
FOR l = 1 TO elecp%
currcon(l) = cicloconv(l, cil%)
NEXT
LOCATE 1, 28: PRINT "CYCLIC VOLTAMMETRIC"
scr5: CALL graphics(p(), currcon(), 61, 70, 570, 40, 220, px1, px2, iy1, iy2, 2, 1, .5, 10, 10, " potential", "
current", 0)
LOCATE 25, 10: PRINT "[U]nique Cycle or [T]otal Cycles    CYCLE NUMBER: "; (cil% - prescan%);
IF K$ = "U" THEN K$ = ""
WHILE K$ <> "U" AND K$ <> "T"
K$ = UCASE$(INKEY$)

```

```

WEND
NEXT cil%
K$ = "" 'para zero o T
CALL ciclicover(itot(), elecp%, i)
LOCATE 1, 28: PRINT "CYCLIC VOLTAMMETRIC"
LOCATE 2, 1: PRINT "PI"; pot; "V"; " "; "PF"; poten; "V"; " "; "G"; gan%; " "; "NP"; np%; " "; "NI"; ii%; " ";
"NF"; ifi%; " "; "S"; scan%; " "; "PS"; prescan%; " "; "NE"; nelec%;
LOCATE 2, 70: PRINT "T "; USING "###.#"; temp; : LOCATE 2, 77: PRINT "s"
flagfile% = 1
scl6: CALL direction(direct$, currcon(), cicloconv(), elecp%, scan%, tecnic$, flagfile%, temp, fator$, num$, ni,
grapoint)
IF direct$ = "N" THEN EXIT SUB
CALL tratcurva(currcon(), datacur(), fc(), fator$, smooth$, flagtrat%, num$, grapoint, ni)
LOCATE 25, 3: PRINT SPC(70);
GOTO scl6
END IF
IF direct$ = "C" THEN
CALL escala(px1, px2, iy1, iy2, 1)
cil% = (cil% - scan%)
GOTO scl5
END IF
FOR n = 0 TO 3
add% = 255 - 2 ^ n
CALL outda(add%, 255)
NEXT
CALL aplipot(pod%, poden%)
END SUB

```

-Varredura de eletrodo de Pulso Diferencial

```

SUB calpot (currcon(), flagret%, temp, elecp%, mcdi())
flagret% = 0
ERASE itot
CALL varredura(prescan%, scan%, toscan%, flagret%)
IF flagret% = 1 THEN EXIT SUB
CLS
IF pot > poten THEN
podif = pot - ampl
podfen = poten - ampl
END IF
IF pot <= poten THEN
podif = pot + ampl
podfen = poten + ampl
END IF
CALL potrange(podif, podfen, podif%, podifen%)
CALL potfix(pr, por%, poren%)
CALL aplipot(por%, poren%)
LOCATE 13, 29: PRINT SPC(20);
CLS:LOCATE 1, 30: PRINT "DIFF ELET SCAN"
LOCATE 12, 25: PRINT "Reading Electrode Array"
temp = TIMER

```

```

i = 0
DO WHILE i < totscan%
i = i + 1
elec% = 0
DO WHILE elec% < 31
elec% = elec% + 1
elec% = elec%
IF elec% <= 8 AND elec% > 0 THEN
elec% = elec% - 1
elec% = 255 - 2 ^ elec%
CALL outda(254, elec%)
CALL aplipot(pot%, poten%)
CALL delay(tf1)
CALL aplipot(pot%, poten%)
CALL currentread(current(), np%)
CALL aplipot(podif%, podifen%)
CALL currentread(curredif(), np%)
CALL aplipot(por%, poren%)
CALL delay(ty1)
CALL outda(254, 255)
END IF
IF elec% > 8 AND elec% <= 16 THEN
elec% = elec% - 9
elec% = 255 - 2 ^ elec%
CALL outda(253, elec%)
CALL aplipot(pot%, poten%)
CALL delay(tf1)
CALL aplipot(pot%, poten%)
CALL currentread(current(), np%)
CALL aplipot(podif%, podifen%)
CALL currentread(curredif(), np%)
CALL aplipot(por%, poren%)
CALL delay(ty1)
CALL outda(253, 255)
END IF
IF elec% > 16 AND elec% <= 24 THEN
elec% = elec% - 17
elec% = 255 - 2 ^ elec%
CALL outda(251, elec%)
CALL aplipot(pot%, poten%)
CALL delay(tf1)
CALL aplipot(pot%, poten%)
CALL currentread(current(), np%)
CALL aplipot(podif%, podifen%)
CALL currentread(curredif(), np%)
CALL aplipot(por%, poren%)
CALL delay(ty1)
CALL outda(251, 255)
END IF
IF elec% > 24 AND elec% <= 31 THEN
elec% = elec% - 25
elec% = 255 - 2 ^ elec%
CALL outda(247, elec%)
CALL aplipot(pot%, poten%)

```

```

CALL delay(tf1)
CALL aplipot(pot%, poten%)
CALL currentread(current(), np%)
CALL aplipot(podif%, podifen%)
CALL currentread(curredif(), np%)
CALL aplipot(por%, poren%)
CALL delay(ty1)
CALL outda(247, 255)
END IF
CALL curtot(current(), tot)
itot(elecp%, i) = tot
CALL curtot(curredif(), tot)
diftot(elecp%, i) = tot
LOOP
LOOP
temp = TIMER - temp
FOR n = 0 TO 3
add% = 255 - 2 ^ n
CALL outda(add%, 255)
NEXT
CALL currentmed(itot(), elecp%, medi())
CALL currentmed(diftot(), elecp%, medif())
CALL curconver(medi(), elecp%, currcon())
CALL curconver(medif(), elecp%, difcur())
FOR n = 1 TO 31
currcon(n) = difcur(n) - currcon(n)
NEXT
END SUB

```

-Varredura de potencial de pulso diferencial

```

SUB pularray (byt1%, byt2%, byt3%, byt4%, currcon(), flagret%, dp, temp, elecp%, medi())
flagret% = 0
ERASE itot, currcon
CALL varredura(prescan%, scan%, totscan%, flagret%)
IF flagret% = 1 THEN EXIT SUB
IF pot > poten THEN
podif = pot - ampl
podfen = poten - ampl
END IF
IF pot <= poten THEN
podif = pot + ampl
podfen = poten + ampl
END IF
CALL potrange(podif, podfen, podif%, podifen%)
CALL potfix(pr, por%, poren%)
CLS : LOCATE 1, 28: PRINT "DIFF POTEN SCAN"
LOCATE 12, 25: PRINT "Reading Electrode Array"
dp = (poten - pot) / 30
temp = TIMER
i = 0

```

```

DO WHILE i < totscan%
i = i + 1
elecpc% = 0
CALL outda(254, byt1%)
CALL outda(253, byt2%)
CALL outda(251, byt3%)
CALL outda(247, byt4%)
CALL aplipot(pot%, pot%)
CALL delay(tf1)
DO WHILE elecpc% < 31
elecpc% = elecpc% + 1
parfix = pot + (dp * (elecpc% - 1))
pardix = podif + (dp * (elecpc% - 1))
CALL potfix(parfix, poray%, porenay%)
CALL aplipot(poray%, porenay%)
CALL currentread(current(), np%)
CALL potfix(pardix, podif%, podifen%)
CALL aplipot(podif%, podifen%)
CALL currentread(curredif(), np%)
CALL curtot(current(), tot)
itot(elecpc%, i) = tot
CALL curtot(curredif(), tot)
diftot(elecpc%, i) = tot
LOOP
CALL aplipot(por%, poren%)
CALL delay(ty1)
LOOP
temp = TIMER - temp
FOR n = 0 TO 3
add% = 255 - 2 ^ n
CALL outda(add%, 255)
NEXT
CALL currentmed(itot(), elecpc%, medi())
CALL currentmed(diftot(), elecpc%, medif())
CALL currconver(medi(), elecpc%, currcon())
CALL currconver(medif(), elecpc%, difcur())
FOR n = 1 TO 31
currcon(n) = difcur(n) - currcon(n)
NEXT
END SUB

```

-Varredura multiplexada de pulso diferencial

```

SUB pulhada (flagmard%, currcon(), temp, elecpc%, medi(), flagret%)
flagret% = 0
ERASE itot
CALL varredura(prescan%, scan%, totscan%, flagret%)
IF flagret% = 1 THEN EXIT SUB
IF pot > poten THEN
podif = pot - amp1
podfen = poten - amp1
END IF

```

```

IF pot <- poten THEN
podif = pot + ampl
podfen = poten + ampl
END IF
CALL potrange(podif, podfen, podif%, podifen%)
CALL potfix(pr, por%, poren%)
CALL aplipot(por%, poren%)
CLS:LOCATE 1, 30: PRINT "DIFF MULT SCAN"
LOCATE 10, 23: PRINT "Reading Multiplexed Currents"
temp = TIMER
i = 0
DO WHILE i < totscan%
i = i + 1
elecpc% = 0
DO WHILE elecpc% < 31
elecpc% = elecpc% + 1
CALL outda(254, h%(elecpc%, 1))
CALL outda(253, h%(elecpc%, 2))
CALL outda(251, h%(elecpc%, 3))
CALL outda(247, h%(elecpc%, 4))
CALL aplipot(pot%, poten%)
CALL currentread(current(), np%)
CALL aplipot(podif%, podifen%)
CALL currentread(curredif(), np%)
CALL aplipot(por%, poren%)
CALL delay(tf1)
CALL outda(254, 255)
CALL outda(253, 255)
CALL outda(251, 255)
CALL outda(247, 255)
CALL curtot(current(), tot)
itot(elecpc%, i) = tot
CALL curtot(curredif(), tot)
diftot(elecpc%, i) = tot
LOOP
LOOP
temp = TIMER - temp
FOR n = 0 TO 3
add% = 255 - 2 ^ n
CALL outda(add%, 255)
NEXT
CALL currentmed(itot(), elecpc%, medi())
CALL currentmed(diftot(), elecpc%, medif())
CALL curconver(medi(), elecpc%, curcon())
CALL curconver(medif(), elecpc%, difcur())
FOR n = 1 TO 31
curcon(n) = difcur(n) - curcon(n)
NEXT
END SUB

```

-Voltametria de redissolução anódica

```

SUB pularray (byt1%, byt2%, byt3%, byt4%, curcon(), flagret%, dp, temp, elecpc%, medi())

```

```

flagret% = 0
ERASE itot, currcon
CLS: LOCATE 1, 30: PRINT "STR POTEN SCAN"
CALL varredura(prescan%, scan%, toscan%, flagret%)
IF flagret% = 1 THEN EXIT SUB
IF pot > poten THEN
podif = pot - ampl
podfen = poten - ampl
END IF
IF pot <= poten THEN
podif = pot + ampl
podfen = poten + ampl
END IF
CALL potrange(podif, podfen, podif%, podifen%)
CALL potfix(pr, por%, poren%)
temp = TIMER
CLS: LOCATE 1, 30: PRINT "STR POTEN SCAN"
LOCATE 9, 20: PRINT "      DEPOSITION TIME      ";
LOCATE 11, 28: PRINT "TOTAL TIME (s) :";
LOCATE 13, 28: PRINT "DEPOS. TIME (s) :";
CALL control(notchange, valveon, agiton)
CALL potfix(pf, pof%, pofen%)
CALL aplipot(potf%, pofen%)
CALL outda(254, byt1%)
CALL outda(253, byt2%)
CALL outda(251, byt3%)
CALL outda(247, byt4%)
a = TIMER
DO WHILE TIMER - a <= ted
k$ = UCASE$(INKEY$)
LOCATE 11, 44: PRINT ted,
LOCATE 13, 44: PRINT INT(TIMER - a),
LOOP
CALL control(notchange, valveoff, agitoff)
LOCATE 9, 20: PRINT "      REPOUSE      "
LOCATE 11, 28: PRINT "TOTAL TIME (s) :";
LOCATE 13, 28: PRINT "WAIT TIME (s) :";
a = TIMER
DO WHILE TIMER - a <= tr
k$ = UCASE$(INKEY$)
LOCATE 11, 44: PRINT tr,
LOCATE 13, 44: PRINT INT(TIMER - a),
LOOP
CLS : LOCATE 1, 28: PRINT "STR POTEN SCAN"
LOCATE 12, 25: PRINT "Reading Electrode Array"
dp = (poten - pot) / 30
i = 0
DO WHILE i < toscan%
i = i + 1
elecpc% = 0
DO WHILE elecpc% < 31
elecpc% = elecpc% + 1
parfix = pot + (dp * (elecpc% - 1))
pardix = podif + (dp * (elecpc% - 1))

```

```
CALL potfix(parfix, poray%, porenay%)
CALL aplipot(poray%, porenay%)
CALL currentread(current(), np%)
CALL potfix(pardix, podif%, podifen%)
CALL aplipot(podif%, podifen%)
CALL currentread(curredif(), np%)
CALL curtot(current(), tot)
itot(elecp%, i) = tot
CALL curtot(curredif(), tot)
diftot(elecp%, i) = tot
LOOP
CALL aplipot(por%, poren%)
CALL delay(ty1)
LOOP
temp = TIMER - temp
FOR n = 0 TO 3
add% = 255 - 2 ^ n
CALL outda(add%, 255)
NEXT
CALL currentmed(itot(), elecp%, medi())
CALL currentmed(diftot(), elecp%, medif())
CALL currconver(medi(), elecp%, currcon())
CALL currconver(medif(), elecp%, difcur())
FOR n = 1 TO 31
currcon(n) = difcur(n) - currcon(n)
NEXT
END SUB
```