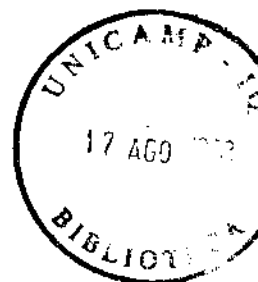


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA
VOLTAMÉTRICO MULTICANAL PARA ESTUDO DE
VOLTAMETRIA MULTIPLEXADA**



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

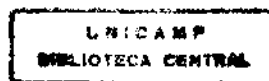
RENATO SANCHES FREIRE



Orientador: Prof. Dr. JARBAS J.R. ROHWEDDER

-1998-

*Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca*



UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	F883d
V.	E.
T.º	34523
P.º	395/98
C.	D. ☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	21/03/98
N.º CPD	000113738

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

F883d Freire, Renato Sanches
Desenvolvimento de um sistema voltamétrico multi-
canal para estudo de voltametria multiplexada / Renato
Sanches Freire. -- Campinas, [SP : s.n.], 1998.

Orientador: Jarbas José Rodrigues Rohwedder.

**Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química.**

1. *Arranjo de ultramicroeletrodos. 2.* Voltametria
multicanal. 3.* Transformada de Hadamard. I.
Rohwedder, Jarbas José Rodrigues. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Tí-
tulo

Freire, Renato Sanches

Desenvolvimento de um sistema
voltamétrico multicanal para e
studo de voltametria multiplex
T/UNICAMP/F883d

(34523/98)

Aos meus pais Zé e Nena, irmãos Bill e Mone,
e a Jú por estarem ao meu lado nas etapas
mais importantes de minha vida,
e sempre com muito amor

AGRADECIMENTOS

- Ao Jarbas pela orientação, empenho e amizade durante todo este trabalho
- Aos Professores Célio, Ivo e Lauro, pelas sugestões
- Aos amigos Airton, Roberta, Jeferson e Maggie pela força, amizade e paciência
- Aos amigos, Ileana, Soraya, Henrique, Renato, Saliba, Carminha, Fernanda, Raquel S., Raquel N., Rosana, Cris, Marta, Cláudia, Wilson, Pedro, Eduardo, Cleidiane, Ronei, Marcelo, Rose, Helena, Noemi, Lorena, Fernando, Antenor, Vilarinho, Antonio, Beth, Rosângela, Simone, Beth, Ronaldo, Mascote, Maria, Patrícia, Elias, Edgar, Sandrinha, Rosana, Marco Zezzi pela solidariedade, apoio e amizade;
- Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica, principalmente a Adélia.
- À todos os amigos do Instituto e da UNICAMP.

RESUMO

Autor: Renato Sanches Freire

Orientador: Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder

Foi desenvolvido um sistema multicanal para medidas voltamétricas, capaz de operar com arranjos de até 63 ultramicroeletrodos (UME). Estes eletrodos podem ser monitorados em duas formas distintas: medida individual (ou em conjunto) a um mesmo potencial, ou a aplicação de diferentes potenciais em cada eletrodo.

Este sistema visou a utilização de células eletroquímicas baseadas no modelo de dois eletrodos. O controle das funções do instrumento e aquisição dos dados são feitos através de uma interface comercial PCL-711S, um microcomputador PC-486 DX2, além de um programa desenvolvido em linguagem Visual Basic 3.0. A versatilidade do circuito eletrônico permitiu a aplicação de técnicas de varreduras tradicionais, tais como, pulso normal, pulso diferencial, rampa na forma de escada, voltametria de redissolução anódica, voltametria cíclica, além de uma técnica que permite o acesso individual de cada eletrodo pertencente ao arranjo.

Fazendo-se uso da possibilidade de monitoramento de vários canais simultaneamente, e de um arranjo de 63 UMEs, foi estudada uma forma de leitura voltamétrica multiplexada na qual foi empregada a Transformada de Hadamard para a recuperação dos sinais individuais. A fim de se avaliar as vantagens deste tipo de medida (aumento da razão sinal/ruído em função do número de eletrodos multiplexados) utilizou-se conjuntos de 15, 31 e 63 UMEs (todos pertencentes ao mesmo arranjo), sendo que para cada conjunto foi gerada uma matriz de planejamento (matriz S cíclica de Hadamard). Os resultados obtidos mostraram uma melhora no limite de detecção em função do aumento do número de eletrodos multiplexados.

ABSTRACT

Author: Renato Sanches Freire

Supervisor: Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder

A multichannel system for voltammetric analysis, capable to work with arrays of 63 ultramicroelectrodes (UME), has been developed. The electrodes can be used in two different forms: in 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 UME works at different potential values. The electrochemical cell, with two electrodes configuration, has the counterelectrode connected to a single current-to-voltage converter.

The control and data acquisition are performed through a PCL-711S commercial interface inserted in a PC-486 DX2 microcomputer running a software written in Visual Basic 3.0. 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, making possible to utilise all voltammetric techniques.

A new methodology, using multiplexed currents, was investigated by making use of the possibility of to access many channels (UMEs) simultaneously. This method make use of Hadamard transform resulting in a better signal/noise ratio as function of the channels number employed in the multiplex reading.

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO.....	1
I.1 - Ultramicroeletrodos.....	1
I.1.1 - Geometria e Materiais Utilizados na Construção de UME.....	3
I.1.2 - Aplicações dos UME.....	5
I.1.3 - Arranjos de Ultramicroeletrodos.....	6
I.1.4 - Limitações e Desvantagens.....	8
I.1.5 - Eletrodos de Filme de Mercúrio.....	9
I.2 - Potenciostato Multicanal.....	12
I.3 - Voltametria Multiplexada com uso da Transformada de Hadamard....	14
1.3.1 - Desmultiplexação.....	19
II - OBJETIVOS.....	21
III - PARTE EXPERIMENTAL.....	22
III.1 - Construção do Arranjo de UME.....	22
III.2 - Implementação do Sistema Voltamétrico Multicanal.....	24
III.2.1 - Conversor Corrente/Voltagem.....	26
III.2.2 - Sistema de Conversão Analógico/Digital.....	27
III.2.3 - Sistema de Controle de Potencial.....	27
III.2.4 - Sistema para a Seleção do Eletrodos de Trabalho.....	29
III.2.5 - Sistemas de Pulso.....	29
III.3 - Programa de Controle e Aquisição de Dados.....	30
III.3.1 - Programa para Aplicação de Potencial.....	35
III.3.1.1 - Varredura de Potencial.....	35
III.3.1.2 - Varredura de Eletrodo.....	36
III.4 - Procedimento para as Medidas Voltamétricas.....	38
III.4.1 - Soluções.....	39
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
IV.1 - Avaliação do Sistema Voltamétrico Multicanal.....	40
IV.2 - Avaliação do Arranjo de UME.....	44

IV.3 - Avaliação das Técnicas Voltamétricas.....	48
IV.4 - Voltametria Multiplexada.....	60
IV.4.1 - Implementação da Voltametria Multiplexada.....	60
IV.4.2 - Avaliações Preliminares da Técnica Multiplexada.....	62
IV.4.3 - Aumento na Razão Sinal/Ruído.....	66
IV.4.4-Interpenetração das Camadas de Difusão na Técnica Multiplexada	71
V - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	75
VI - BIBLIOGRAFIA.....	78
ANEXO I - Esquemas Eletrônicos.....	81
ANEXO II - Matrizes de Hadamard.....	84
ANEXO III - Programa Gerenciador.....	88

I - INTRODUÇÃO

I.1 - ULTRAMICROELETRODOS

O uso de ultramicroeletrodos (UME) tem despertado um grande interesse nas áreas de eletroquímica e eletroanalítica, principalmente devido a seu comportamento eletroquímico peculiar, resultante das suas dimensões na ordem de micrômetros (mesma grandeza da camada de difusão). Esta característica resulta em propriedades vantajosas frente aos eletrodos convencionais, tais como:

(I) **transporte de massa mais efetivo** devido a iguais contribuições das componentes radiais e axiais, que permitem alcançar o estado estacionário em tempos mais curtos do que aqueles obtidos com eletrodos de dimensões na ordem de milímetros. Esta característica tem permitido o estudo de reações eletródicas rápidas, além de justificar também a alta densidade de corrente observada nos UME [1].

Quando UME são utilizados, o processo de difusão é rapidamente estabelecido, em intervalos de tempo na ordem de milissegundos, ao contrário do que é observado em eletrodos tradicionais ($\phi=3$ mm), que necessitam geralmente cerca de 2 ou mais minutos [2]. Nestes pequenos intervalos de tempo, não é provável ou mesmo possível, que ocorram movimentos convectivos. A explicação para este fato está relacionada com o processo de formação da camada de difusão e conseqüentemente, com o transporte de massa para o eletrodo. Para eletrodos tradicionais a formação da camada de difusão é lenta e durante sua

formação predomina a difusão planar, com o efeito da difusão radial sendo observado somente para períodos longos de tempo. Já para um UME, devido a sua pequena dimensão, a formação da camada de difusão é mais 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 [1].

(II) **menor queda ôhmica** possibilitando estudos eletroquímicos de sistemas redox em solventes com elevada resistência ou mesmo na ausência de eletrólito suporte, permitindo também a utilização de instrumentação mais simples, através do emprego de células eletroquímicas baseadas no modelo de dois eletrodos [1,3-8].

Contudo a ausência de eletrólito suporte resulta em uma limitação nos estudos de espécies eletroativas portadoras de carga. Isto se deve a corrente de migração, que deve ser considerada neste caso [6].

Quando uma corrente é forçada a fluir por uma célula eletroquímica gera um potencial que se opõe ao potencial aplicado. Este potencial é o produto da corrente total (i) que passa pela célula versus a resistência da solução (R_s), o qual é conhecido como queda ôhmica.

Como a corrente é proporcional a área do eletrodo, a utilização de UME em medidas voltamétricas, resulta em uma corrente total da célula eletroquímica (soma da corrente faradaica e capacitiva) muito menor do que aquela produzida por eletrodos de tamanhos convencionais.

(III) **elevada razão corrente faradaica/corrente capacitiva** possibilitando altas taxas de varredura [1].

Quando um potencial é aplicado sobre o eletrodo, a interface eletrodo-solução se comporta como um capacitor, considerando-se que nenhuma transferência de carga ocorra entre este e a solução. Nestas condições, há um acúmulo de carga na superfície do eletrodo, que resulta em uma concentração de

carga na solução imediatamente vizinha ao eletrodo, podendo esta ser devida a 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.

Imediatamente 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 [9].

Como a corrente capacitiva é proporcional a área do eletrodo, quando esta última é diminuída, há um aumento da razão corrente faradaica/corrente capacitiva (i_f/i_c). Este aumento ocorre porque a corrente devida 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. A ordem de grandeza do aumento na razão i_f/i_c depende da geometria do eletrodo, sendo que um incremento de 100 vezes nesta razão foi observado por Wightman e Wipf [9] para eletrodos de banda.

Assim, o uso de UME reduz a i_c facilitando uma mudança rápida no potencial do eletrodo, permitindo a realização de medidas voltamétricas mais rápidas que aquelas obtidas quando eletrodos clássicos são usados [2].

1.1.1 – GEOMETRIA E MATERIAIS UTILIZADOS NA CONSTRUÇÃO DE ULTRAMICROELETRODOS

As técnicas de fabricação dos UME são muito diversificadas, podendo ser utilizadas técnicas simples como a que embute uma fibra de carbono ou um fio em

um capilar de vidro ou em resinas, passando por tecnologias mais sofisticadas como fotolitografia, microlitografia, "sputtering" ou "silk screening" [10,11].

Dependendo das utilizações planejadas, os UME podem ser construídos com várias formas geométricas [1], como por exemplo: discos, anéis, cilindros, bandas, esferas e semi-esferas. Vários materiais também podem ser empregados na sua confecção, tais como: fibra de carbono, carbono vítreo, fio e filmes de metais. Da mesma forma, há vários materiais isolantes, dentre eles: vidro, quartzo, mica, cerâmica e resinas epóxi.

As geometrias de discos, anéis e semi-esferas têm sido as mais utilizadas devido principalmente a sua facilidade de construção, além do fato de possuírem altas taxas de transferência de massa, decorrente de uma maior contribuição do transporte radial, tornando estas geometrias vantajosas na obtenção de dados no estado estacionário [1,12]. A concepção de um UME em uma dada geometria sempre apresenta vantagens e desvantagens sobre uma outra configuração.

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 [12], contudo, o depósito pode apresentar defeitos e não cobrir totalmente o substrato, resultando em dados irreproduzíveis.

Discos são mais fáceis de serem construídos, são mais robustos e sua superfície pode ser facilmente renovada por um simples polimento. Todavia, esta geometria apresenta um transporte de massa menos homogêneo na sua superfície [12,13], quando comparado com as geometrias de anel e semi-esfera.

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

O suporte tem, basicamente, a finalidade de criar uma isolamento do material sensível e de fornecer uma rigidez mecânica ao eletrodo. Em geometrias como as de disco, semi-esferas e anéis, o suporte também pode afetar o transporte de massa. As resinas epóxi, quando utilizadas como material isolante, também atuam

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, que podem resultar, futuramente, em um aumento da área exposta do material ativo. Durante o tratamento do eletrodo, como por exemplo, na 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 [14].

1.1.2 - APLICAÇÕES DOS UME

A redução no tamanho dos eletrodos surgiu como uma resposta natural a necessidade dos eletrofisiologistas de realizarem medidas voltamétricas *in vivo*, monitorando pontos muito próximos de um tecido celular, sem a sua destruição [15].

A partir dos estudos pioneiros de Fleischmann e colaboradores [9] com ultramicroeletrodos no início da década de 70, algumas áreas da eletroanalítica e da cinética eletródica, antes experimentalmente inacessíveis por técnicas empregando eletrodos convencionais, tornaram-se objeto de numerosos trabalhos. Houve um considerável aumento nos conhecimentos de processos tão diversos como eletroanálise *in vivo* ou *in natura*, em soluções sem eletrólito suporte ou em eletrólitos pouco condutores, eletrodeposições de núcleos isolados, voltametria com alta taxa de varredura, eletrocatalise de reações envolvendo desprendimento de gases, entre outros [1].

As perspectivas quanto ao uso de ultramicroeletrodos também se estendem a outras aplicações, dentre as quais:

- mapeamento da camada de difusão para eletrodos voltamétricos de tamanhos convencionais [16];
- facilidade na obtenção de dados no estado estacionário, evitando deste modo, problemas de convecção [12];
- medidas de análise por redissolução anódica em volumes muito pequenos, por exemplo 5 μ L [17-19];
- aumento da resolução temporal (voltametria ultra-rápida) [20,21];
- medidas com alto grau de resolução espacial [15,16];
- medidas da heterogeneidade de concentrações químicas, como em estudos de dispersão em análise por fluxo contínuo [22].

Recentemente, o campo de utilização de ultramicroeletrodos tem se expandido de maneira significativa, envolvendo principalmente áreas como bioeletroquímica, monitoramento de poluentes em sistemas naturais e eletroquímica superficial [1]. O uso de UME abrange técnicas como: voltametria cíclica, de redissolução anódica, de pulso normal e diferencial, potenciometria, coulometria, espectroeletroquímica e sensores para cromatografia líquida e gasosa[1].

Apesar destas vantagens, devido a necessidade de se medir correntes muito pequenas, pesquisas efetivas nestas áreas só se tornaram possíveis a partir do final da década de 70, com o avanço ocorrido no campo da eletrônica, além do desenvolvimento de técnicas de construção de eletrodos em escala diminuta.

1.1.3 - ARRANJOS DE ULTRAMICROELETRODOS

Como exposto, uma das principais dificuldades encontradas no uso dos UME é o baixo valor da corrente que é gerada durante uma medida voltamétrica.

Este fato, praticamente impossibilita o seu uso em muitos instrumentos comerciais, que são dimensionados para trabalharem com faixas maiores de correntes, a não ser que os mesmos sejam modificados e redimensionados, pela incorporação de fontes de alimentação estabilizadas com um baixo nível de ruído, conversores corrente/voltagem de alta qualidade e sensibilidade [21]. Ainda assim, quando técnicas voltamétricas ultra-rápidas são utilizadas a instrumentação comercial, geralmente, não é apropriada [23,24].

Uma outra forma de se contornar a dificuldade na leitura dos baixos valores de corrente dos UME é através da sua utilização na forma de arranjos, pois neste caso, a corrente faradaica total produzida no arranjo corresponde a soma das correntes de cada eletrodo [25], obtendo-se assim valores de correntes proporcionais ao número de eletrodos pertencentes ao arranjo.

A utilização de arranjos de UME tem merecido destaque na literatura, pois nesta forma de utilização, as características dos UME antes mencionadas são preservadas. Dentre as principais vantagens do emprego de arranjos de UME têm-se:

- aumento na razão sinal/ruído (SNR^1) e diminuição do volume da cela de detecção em sistemas de fluxo [26-30];
- possibilidade de se utilizar arranjos intercalados (interdigitalizados), onde em um dos arranjos, os eletrodos são mantidos a um potencial capaz de gerar uma espécie eletroativa, enquanto o outro arranjo é utilizado na detecção desta espécie [31-33].
- viabilidade de acesso individual de cada elemento do arranjo, que possibilita sinais seletivos para analitos distintos, tanto pela modificação da superfície dos UME, como pela operação de cada UME a diferentes potenciais [3,11,34].

Todo o desenvolvimento obtido na construção destes arranjos é ainda pouco explorado uma vez que, de maneira geral, o seu emprego se restringe à

¹ Do inglês Signal Noise Ratio

obtenção das duas primeiras vantagens citadas, e poucos trabalhos exploraram o arranjo de maneira que cada eletrodo se torne um elemento independente durante uma medida voltamétrica [11,34-37]. A obtenção de todas as vantagens conferidas pelo emprego de UME, principalmente de arranjos de UME, requer o desenvolvimento de sistemas voltamétricos multicanais.

Arranjos de UME 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 eletrodos vizinhos diminuindo assim a concentração da espécie eletroativa nas proximidades dos eletrodos [38]. Assim, para tempos tendendo a zero a corrente segue o modelo planar somente para a superfície ativa do eletrodo, enquanto para tempos tendendo ao infinito a corrente segue este mesmo modelo, porém agora para toda a 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 [39].

Outro fator que pode resultar em interpenetração das camadas de difusão é a distância entre cada eletrodo pertencente ao arranjo, alguns estudos revelam que a distância mínima entre os UME de um arranjo deve ser igual ou maior que 6 vezes o seu diâmetro [26].

Estes fatos, de extrema importância, devem ser levados em consideração no momento da construção do arranjo de eletrodos para que se possa tirar proveito de toda a sua potencialidade.

I.1.4 – LIMITAÇÕES E DESVANTAGENS

Assim como para qualquer tipo de detector, os UME possuem suas limitações e desvantagens. Uma das primeiras dificuldades encontradas para sua construção é seu pequeno tamanho. Trabalhar com materiais na escala de micrômetros envolve manipulações cuidadosas, destreza e muita paciência.

Defeitos de fabricação, tais como pequenas bolhas de ar, disposição irregular do material ativo 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. No caso, onde filmes são empregados, como por exemplo filmes de mercúrio, a formação imperfeita destes podem comprometer completamente os resultados [14]; polimentos mal feitos da superfície dos UME podem também alterar o sinal uma vez que pequenas ranhuras modificam substancialmente a área destes eletrodos.

A pequena área confere aos UME as vantagens e características singulares antes descritas, mas também trazem desvantagens, sob o ponto de vista analítico, os UME apresentam limites de detecção geralmente inferiores aqueles obtidos com eletrodos clássicos, com exceção de eletrodos com uma grande área superficial como, por exemplo, os ultramicroeletrodos de fibra de carbono [2,14].

I.1.5 – ELETRODOS DE FILME DE MERCÚRIO

Eletrodos de filme de mercúrio (MFE¹) são preparados a partir do depósito de mercúrio metálico sobre um substrato com propriedades elétricas condutoras.

¹ Do inglês Mercury Film Electrode

O filme é mais usualmente 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 [40].

Os MFEs foram basicamente desenvolvidos para serem utilizados em análises por redissolução anódica (ASV¹), principalmente, por apresentarem uma melhor sensibilidade e resolução que o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE²) [41,42]. A explicação deste fato, é atribuída a maior razão área/volume que estes eletrodos apresentam quando comparados ao HMDE, resultando em uma maior concentração de um metal reduzido no filme de mercúrio quando comparado com a gota de mercúrio. Outro fato que também deve ser considerado é o seu menor volume, que diminui a difusão do metal para o interior do mercúrio líquido, o que resulta em maiores valores de correntes de redissolução [40].

O campo de aplicação dos MFEs não se restringe apenas a ASV, atualmente é comum o seu emprego dentro das mais variadas técnicas voltamétricas, e como detectores em análise em fluxo e em cromatografia líquida de alta eficiência [41,43,44]. Podendo-se destacar algumas vantagens como: facilidade de implementação, possibilidade de construção de células de fluxo com volumes extremamente pequenos e fácil regeneração da superfície mesmo em análise em fluxo [43].

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 catódicos [40]. 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 amálgama que com o passar do tempo difunde até a superfície do filme causando uma diminuição do

¹ Do inglês Anodic Stripping Voltammetric

² Do inglês Hanging Mercury Drop Electrode

sobrepotencial para o hidrogênio. Além disso, esta contaminação do filme de mercúrio pelo substrato pode provocar a formação de compostos intermetálicos, comprometendo a reprodutibilidade das medidas em ASV, impedindo que todo metal reduzido no eletrodo seja recuperado na etapa de redissolução [41].

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 [13,41]. Filmes de mercúrio formados sobre ouro são bem estáveis e uniformes, porém apresentam um baixo sobrepotencial para o hidrogênio [41-45].

Os UME com filmes de mercúrio têm sido produzidos para gerar eletrodos na forma de semi-esferas e esferas [13], visando aproveitar as principais vantagens associadas aos eletrodos voltamétricos com base de mercúrio [46]. De maneira geral, os substratos mais usados são fibras de carbono, ou fios de ouro, platina ou irídio [9,45]. Estes eletrodos têm sido utilizados em estudos do comportamento da difusão em UME [9,13], aplicação em técnicas voltamétricas ultra-rápidas [47], determinação de metais por ASV em volumes discretos [17,45] e em análise em fluxo [48].

Estudos têm mostrado que o cobre pode ser usado como substrato para eletrodos de filme de mercúrio (CBMFE¹). Quando comparado a eletrodos preparados com substratos de ouro, platina, prata e níquel, os eletrodos com base de cobre apresentam um maior sobrepotencial para o hidrogênio em relação aos três primeiros sendo apenas menor cerca de 20mV em relação ao níquel. Além disso o filme de mercúrio preparado sobre cobre apresenta uma melhor estabilidade mecânica do que em eletrodos de carbono vítreo, sendo comparável a platina e prata e perdendo em estabilidade para ouro e níquel [49].

¹ Do inglês Copper-Based Mercury Film Electrode

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 a menos que as concentrações dos dois metais no filme de mercúrio possam ser controladas, deve-se evitar a determinação deste metal com CBMFE [41].

Aplicações com o uso de CBMFE envolvem a determinação amperométrica [43] e de pulso diferencial [44] de íons metálicos através de técnicas de análise em fluxo.

1.2 - POTENCIOSTATO MULTICANAL

Apesar de pouco comuns, existem descrições na literatura de instrumentos destinados a realizar medidas voltamétricas onde mais de uma eletrodo de trabalho são empregados em uma única célula voltamétrica [11,29,30,40,50-54]. 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 analógico/digital (D/A) com entradas multiplexadas, que permitam a leitura individual de 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.

Um trabalho desenvolvido por Brearley e colaboradores [34], utilizando-se

eletrodos com diâmetro da ordem de milímetros, mostra a possibilidade de se trabalhar com um arranjo de oito eletrodos de forma independente utilizando um potenciostato multicanal. Outro potenciostato multicanal, agora capaz de operar com dezesseis UME, foi desenvolvido por Aoki e colaboradores [54]. Em ambos os casos, a célula eletroquímica utilizada é baseada em um sistema de três eletrodos e para cada eletrodo de trabalho existe um conversor corrente/voltagem.

A corrente gerada por um UME é muito pequena, e portanto, a queda ôhmica é desprezível, permitindo desta forma, o uso de células eletroquímicas baseadas em um sistema de dois eletrodos. A consideração deste fato, na construção de um sistema voltamétrico multicanal, pode resultar em um instrumento mais simples. Porém, a investigação dos circuitos eletrônicos de células eletroquímicas tradicionais [55], revela que o eletrodo de trabalho está sempre associado ao conversor corrente/voltagem, em outras palavras, este eletrodo está virtualmente aterrado. Caso isto fosse extremamente necessário, o desenvolvimento de um sistema voltamétrico multicanal, baseado em uma célula eletroquímica de dois eletrodos, seria também complexo. Contudo, tal fato não é necessário e, foi demonstrado que, em um sistema de dois eletrodos, o contra-eletrodo pode ser aterrado, isto é, ligado diretamente ao conversor corrente/voltagem, sem que ocorra qualquer modificação do sinal obtido quando comparado com o sistema eletrônico tradicional [24].

Esta última possibilidade, associada ao fato de que esta área é ainda muito pouco explorada levou Rohwedder [3], a construir um sistema voltamétrico multicanal que pudesse utilizar todas as vantagens relatadas para os arranjos de UME. O instrumento desenvolvido era capaz de monitorar até 31 UME, operando em uma célula eletroquímica construída com base no modelo de dois eletrodos, tendo como principal característica a utilização de um único conversor corrente/voltagem ligado diretamente ao contra-eletrodo, o que possibilitou uma sensível simplificação e redução do custo na construção da parte eletrônica, além de permitir a implementação de uma nova técnica de leituras voltamétricas

multiplexadas. O circuito eletrônico deste instrumento, apresentava uma grande versatilidade no sistema de seleção dos eletrodos de trabalho, que permitia a seleção de um eletrodo ou um grupo de eletrodos empregados na medida voltamétrica ou ainda fazer uma medida onde todos os eletrodos são mantidos à potenciais diferentes.

1.3 - VOLTAMETRIA MULTIPLEXADA COM USO DA TRANSFORMADA DE HADAMARD.

Devido a uma necessidade cada vez maior de se realizar análises mais sensíveis, a capacidade de separar o sinal de interesse do ruído é uma propriedade requerida nos instrumentos de análise. Basicamente, o aumento da razão sinal/ruído tem sido alcançado utilizando dispositivos eletrônicos, tais como filtros analógicos ou através de algoritmos computacionais, muitas vezes denominados 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.

A multiplexação descreve sistemas onde um conjunto de informações são transportadas simultaneamente através de um único canal, ou seja, a soma dos sinais provenientes de vários elementos de medidas passam simultaneamente através de um único detector e para que se conheça a magnitude do sinal de cada elemento utilizado na medida é necessário uma etapa de decodificação do sinal. De maneira geral, o uso destes sistemas de leitura tem por objetivo melhorar a razão sinal/ruído e aumentar a velocidade de aquisição de dados.

A Figura 1.3.1 mostra um exemplo comparativo entre uma leitura individual, e uma leitura multiplexada, utilizando-se três eletrodos de trabalho, operando em

potenciais distintos. No primeiro caso a leitura é realizada de modo individual. Isto é feito conectando-se individualmente cada eletrodo, de forma a se permitir a leitura de corrente separadamente, a qual está associado um ruído aleatório gerado pelo próprio detector. No segundo caso, a leitura é feita de modo multiplexado, onde os eletrodos são conectados dois a dois, e o sinal obtido corresponde sempre a soma de dois eletrodos distintos mais o ruído do detector. Assim, nas medidas multiplexadas, as leituras de corrente correspondem a uma combinação linear das correntes individuais de cada eletrodo. Neste caso, para se obter todas as combinações possíveis são necessárias três etapas de leitura, que é igual ao número necessário para se obter uma leitura individual para cada eletrodo. Contudo, cada eletrodo foi lido duas vezes, possibilitando a cálculo de média destas leituras. Este mesmo cálculo pelo método individual, requeria um total de 6 leituras (duas para cada eletrodo). Considerando-se que o tempo necessário para realizar uma etapa de leitura é igual em ambos os métodos, verifica-se que as leituras multiplexadas demandam um tempo menor de análise.

No caso das leituras individuais, busca-se determinar as três correntes reais a partir das leituras:

$$\begin{aligned} L_1 &= i_1 + r_1 \\ L_2 &= i_2 + r_2 \\ L_3 &= i_3 + r_3 \end{aligned} \tag{1.3.1}$$

onde L_i representa as leituras, i_i as correntes reais e r_i o ruído aleatório

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

$$\begin{aligned} \hat{i}_1 &= i_1 \\ \hat{i}_2 &= i_2 \\ \hat{i}_3 &= i_3 \end{aligned} \tag{1.3.2}$$

Assumindo que os componentes do ruído não estejam correlacionados com a amplitude do sinal, e que sejam devidos somente ao ruído do detector, tem-se que o erro quadrático será igual a variância do ruído gerado pelo conversor corrente/voltagem.

$$\begin{aligned}
 e_1 = r_1 &\Rightarrow e_1^2 = \sigma^2 \\
 e_2 = r_2 &\Rightarrow e_2^2 = \sigma^2 \\
 e_3 = r_3 &\Rightarrow e_3^2 = \sigma^2
 \end{aligned}
 \tag{1.3.3}$$

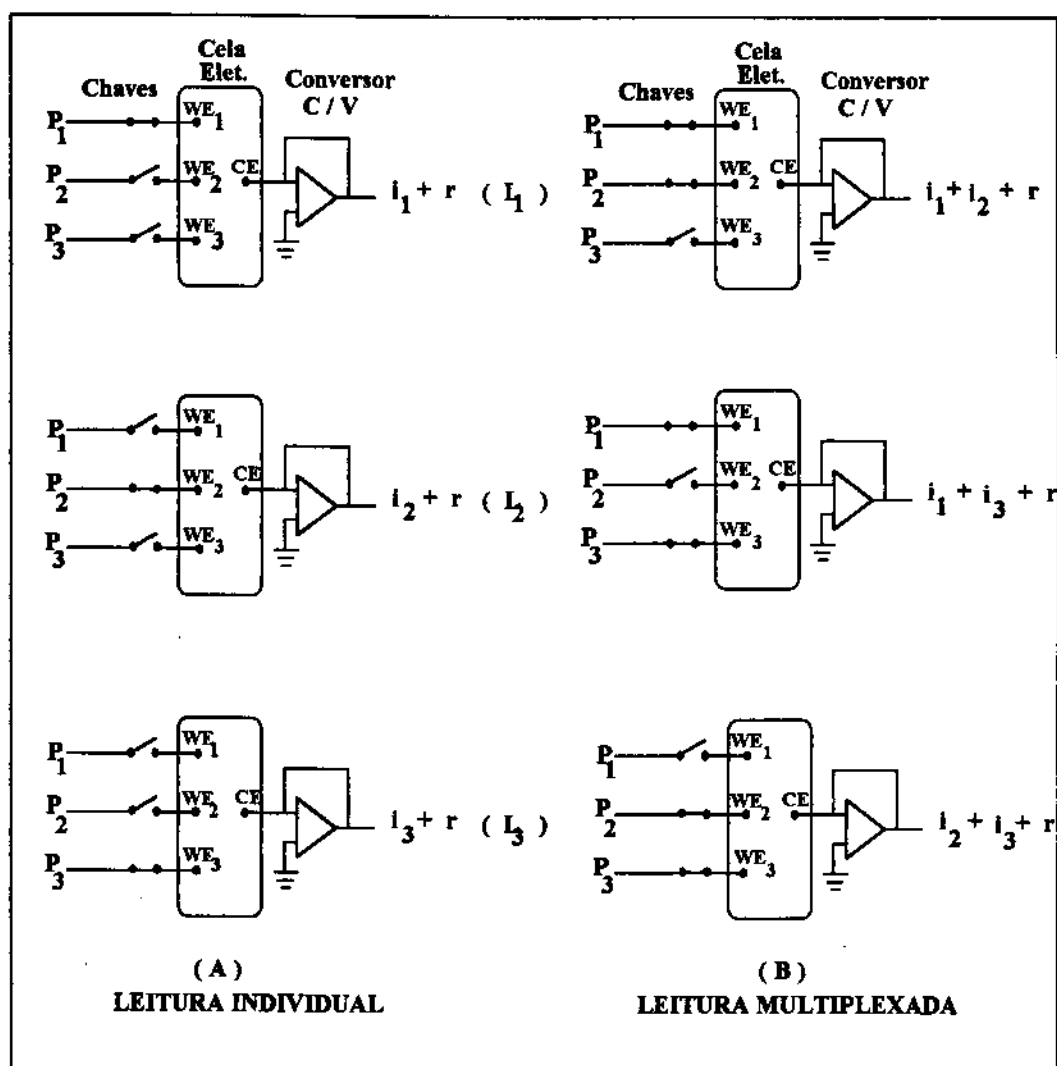


FIGURA 1.3.1 Exemplo comparativo para a leitura individual e leitura multiplexada para uma sistema voltamétrico multicanal operando com 3 eletrodos de trabalho.

No caso das leituras multiplexadas as leituras de corrente são na realidade a soma de duas correntes individuais mais o ruído gerado pelo processo de medida:

$$\begin{aligned} L_1 &= i_1 + i_2 + r_1 \\ L_2 &= i_1 + i_3 + r_2 \\ L_3 &= i_2 + i_3 + r_3 \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

Neste caso, a melhor estimativa da corrente individual de cada eletrodo é dada pela combinação linear de i_i :

$$\begin{aligned} \hat{i}_1 &= (L_1 + L_2 - L_3)/2 = i_1 + \frac{1}{2}(r_1 + r_2 - r_3) \\ \hat{i}_2 &= (L_1 + L_3 - L_2)/2 = i_2 + \frac{1}{2}(r_1 + r_3 - r_2) \\ \hat{i}_3 &= (L_2 + L_3 - L_1)/2 = i_3 + \frac{1}{2}(r_2 + r_3 - r_1) \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

Assim o erro quadrático e_i^2 de cada estimativa é então a variância σ_i^2 do ruído gerado pelo processo de medida:

$$\begin{aligned} e_1 &= \frac{1}{2}(r_1 + r_2 - r_3) \quad \Rightarrow \quad e_1^2 = \frac{1}{4}(3\sigma^2) \\ e_2 &= \frac{1}{2}(r_1 + r_3 - r_2) \quad \Rightarrow \quad e_2^2 = \frac{1}{4}(3\sigma^2) \\ e_3 &= \frac{1}{2}(r_2 + r_3 - r_1) \quad \Rightarrow \quad e_3^2 = \frac{1}{4}(3\sigma^2) \end{aligned} \quad (1.3.6)$$

De onde se obtêm que os erros quadráticos são 25% menores, quando comparados com a leitura individual.

O exemplo de três eletrodos de trabalho, mostra claramente que quanto maior for o número de canais utilizados menor será o erro quadrático associado a cada medida causando, conseqüentemente, um aumento da razão sinal/ruído. Este fato é conhecido como ganho de multiplexação ou como ganho de Fellgett [56].

Utilizando-se somente três eletrodos de trabalho, a sequência de combinações necessárias para que cada eletrodo seja lido duas vezes é facilmente determinada e pode ser representada na forma de uma matriz, como observado na Tabela 1.3.1, onde cada linha representa uma etapa de leitura e cada coluna corresponde a um eletrodo distinto.

Contudo, com o aumento do número de canais, é necessário utilizar uma matriz quadrada de planejamento (matriz cíclica de Hadamard) para se determinar a sequência de combinações otimizada. O número de canais (n) que pode ser gerenciado por este tipo de matriz é dado por $2^k - 1$, com k assumindo valores inteiros. Assim, por imposição da construção da matriz, só se pode gerenciar canais para a ordem $c - 1$, onde $c = 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64$ e assim por diante.

TABELA 1.3.1 - Representação da sequência de leituras para três eletrodos na forma de matriz; onde o número 1 representa eletrodo que participa efetivamente da medida, enquanto o número 0 eletrodo que não participa da medida.

Eletrodo Etapa de Leitura	WE ₁	WE ₂	WE ₃
L ₁	1	1	0
L ₂	1	0	1
L ₃	0	1	1

A matriz cíclica de Hadamard [56-59] é composta por $(n-1)/2$ valores iguais a "0" e $(n+1)/2$ iguais "+1". Exemplos deste tipo de matriz são apresentados no Anexo II, onde mais uma vez, o número "+1" em uma dada linha, indica que aquele canal deve ser monitorado, enquanto o número "0", indica que o canal deve ser excluído da medida.

Assim, por exemplo, para $k = 4$ têm-se uma matriz 15×15 , onde em cada etapa de leitura 8 eletrodos serão monitorados, enquanto 7 não participaram da medida, sendo que ao final de todas as etapas, os 15 eletrodos serão lidos 8 vezes cada.

O fator de ganho esperado na razão sinal/ruído para a matriz de Hadamard é de $(n^{1/2})/2$.

1.3.1 – DESMULTIPLEXAÇÃO

O resultado obtido em cada etapa de leitura multiplexada reflete a soma dos vários canais empregados. Deste modo, após a obtenção destes valores, o passo seguinte envolve a recuperação dos valores individuais de cada eletrodo. Isto requer a solução de n equações e n incógnitas, obtidas a partir do planejamento de leitura (matriz cíclica 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

$$y_i = x_i + r_i \quad (1.3.7)$$

onde: y_i representa os valores individuais a serem estimados, x_i o valor real da medida e r_i o erro associado com a medida.

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

$$\begin{bmatrix} L_1 \\ L_2 \\ \vdots \\ L_i \\ \vdots \\ L_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} W_{11} & W_{12} & \dots & W_{1n} \\ W_{21} & W_{22} & \dots & W_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{i1} & W_{i2} & \dots & W_{in} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{n1} & W_{n2} & \dots & W_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_i \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \quad (1.3.8)$$

A solução para encontrar os valores individuais de cada objeto é obtida pela multiplicação da inversa da matriz de planejamento pela matriz coluna que contém os valores combinados [56], ou seja:

$$y = W^{-1} L \quad (1.3.9)$$

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

A inversa da matriz cíclica de Hadamard é facilmente obtida, bastando para isto trocar todos os zeros por -1 e multiplicar o resultado por $2/(n+1)$. Então a inversa da matriz utilizada no exemplo de três eletrodos de trabalho, da tabela 1.3.1, é representada por:

$$S^{-1} = \frac{2}{n+1} \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.3.10)$$

Onde n , neste exemplo é igual a 3.

Deste modo, a transformada de Hadamard é facilmente obtida e seus cálculos envolvem basicamente soma e subtrações o que facilitada a sua execução através do uso de computadores, permitindo a obtenção de resultados em intervalos curtos de tempo [57].

II - OBJETIVOS

Ampliar e consolidar os estudos sobre a utilização da técnica de voltametria multiplexada, empregando-se a Transformada de Hadamard, iniciados em um trabalho anterior [3].

Construção de um equipamento com 63 canais para avaliar o ganho de multiplexação empregando-se 15, 31 e 63 UME.

Verificar o comportamento do ruído no conversor corrente/voltagem frente ao aumento do número de canais.

Construção de um arranjo com 63 UME que permita o acesso individual de cada eletrodo, possuindo distâncias uniformes entre eles.

Estudar a interação das camadas de difusão de eletrodos vizinhos, durante as leituras multiplexadas.

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 – CONSTRUÇÃO DO ARRANJO DE UME

A avaliação do instrumento desenvolvido foi realizada através de um arranjo de UME de filme de mercúrio empregando cobre como substrato. O fio de cobre utilizado na construção dos eletrodos possui diâmetro aproximado de 55 μm sendo proveniente de um cabo de cobre.

A construção do arranjo, foi realizada utilizando-se tampas de frascos comerciais de polietileno sobre as quais fios de cobre foram cuidadosamente esticados e colados com adesivo a base de cianoacrilato, conforme esquematizado na Figura 3.1.1. Posteriormente, esta montagem foi colocada dentro de uma seringa de polietileno de 60 mL, a qual foi utilizada como molde para a adição da resina de poliéster empregada como suporte para os eletrodos e material isolante.

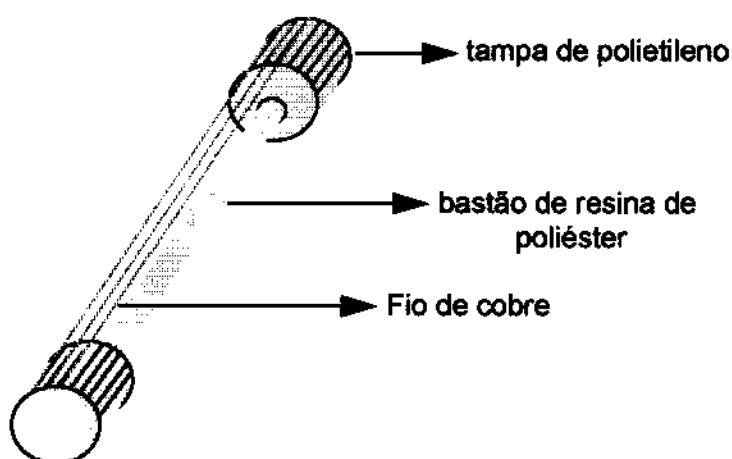


FIGURA 3.1.1 - Esquema da montagem inicial empregado na construção do arranjo de UME.

A resina foi lentamente adicionada dentro do molde para evitar a formação de bolhas de ar, após um período de 10 a 12 horas, o molde foi removido e o eletrodo cortado de forma a expor somente a secção transversal dos fios de cobre. A Figura 3.1.2 ilustra o arranjo construído.

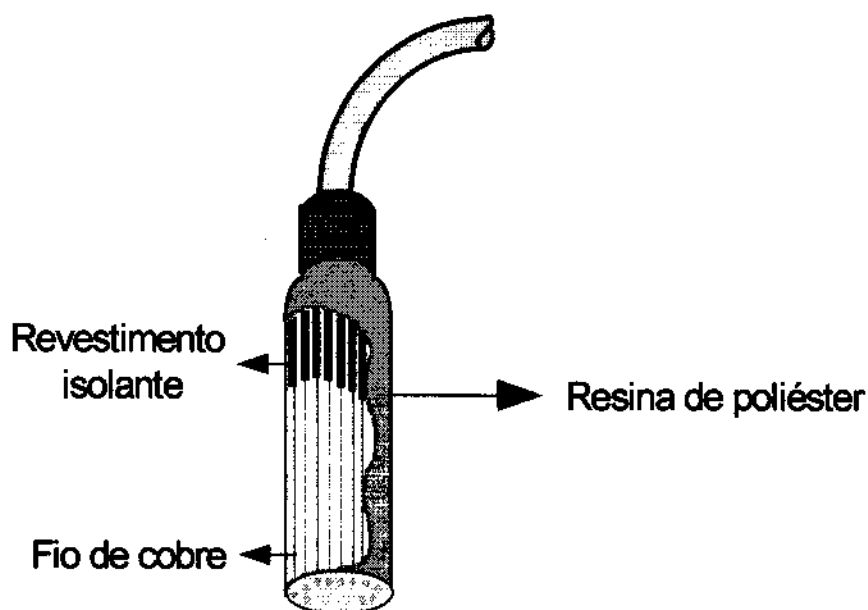


FIGURA 3.1.2 - Desenho esquemático do arranjo de 63 ultramicroeletrodos construído.

O cabo proveniente de cada eletrodo possuía um comprimento de cerca de 1,5 m, servindo assim, como condutor de sinal até o instrumento de medida, sem a necessidade de conexões intermediárias. Dois conectores tipo "D" (Alphicon) de 36 pinos foram utilizados como terminais de ligação ao instrumento, sendo que os 63 cabos dos eletrodos foram blindados com uma malha metálica, a fim de minimizar interferências de sinais do ambiente.

Como complemento da preparação dos eletrodos, os mesmos foram submetidos a um desgaste mecânico com lixas d'água de granulometrias 300 e 600, até que sua superfície apresentasse uma boa regularidade. A seguir os

eletrodos foram polidos em uma politriz, empregando-se aluminas (Fortel) com granulometria de 1,0 e 0,3 μm próprias para trabalhos metalográficos.

Quando todos os eletrodos de cobre, observados através de uma lupa (Carl Zeiss) de aumento máximo de 100 vezes, não apresentassem mais ranhuras em sua superfície, o arranjo era lavado diversas vezes com água deionizada. Posteriormente, o arranjo era mergulhado em uma solução a 60% (v/v) de H_3PO_4 por cerca de 1 minuto e em seguida os eletrodos eram novamente lavados com água deionizada e mergulhados em uma solução contendo 0,1 mol L^{-1} de HNO_3 e 0,01 mol L^{-1} de Hg^{+2} por 10 minutos para a formação espontânea do filme de mercúrio.

III.2 – IMPLEMENTAÇÃO DO SISTEMA VOLTAMÉTRICO MULTICANAL

O sistema voltamétrico foi desenvolvido de modo a monitorar até 63 canais, tendo por base o modelo de célula eletroquímica de dois eletrodos, sendo que um único conversor corrente/voltagem foi ligado ao contra-eletrodo como descrito no estudo de Fitch e Evans [24], assim como, por Rohwedder [3]. Com este modelo, a implementação do instrumento foi mais simples e de menor custo quando comparado ao modelo utilizado por Aoki [54].

A Figura 3.2.1 mostra o desenho esquemático do instrumento desenvolvido com seus componentes principais, detalhes sobre o circuito eletrônico podem ser observados no Anexo I. Muitas das partes do esquema são repetitivas e portanto foram suprimidas.

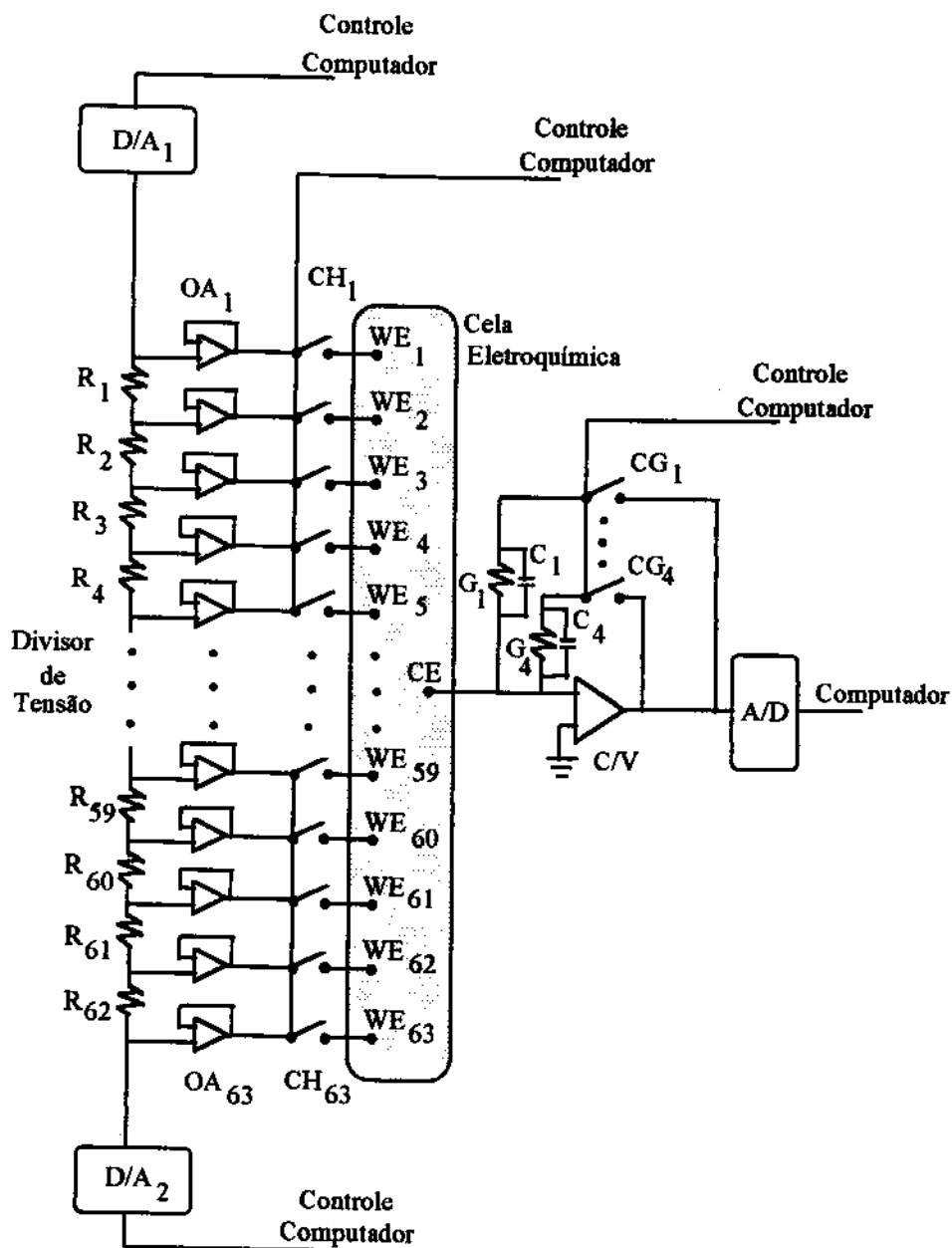


FIGURA 3.2.1 - Esquema do sistema voltamétrico multieletródo desenvolvido.

O esquema mostra o contra-eletródo (CE) ligado ao conversor corrente/voltagem (C/V), enquanto que os 63 eletrodos de trabalho (WE₁-WE₆₃) estão associados, através de chaves analógicas (CH₁-CH₆₃) modelo ADG201A, ao sistema de controle de potencial. Este último, é formado por um divisor de tensão contendo 62 resistores de 470Ω (R_1 - R_{62}), dois conversores

digital/analógico (D/A) de 12 bits modelo DAC1231 e 63 amplificadores operacionais (OA_1 - OA_{63}) modelo LM348.

A corrente gerada na célula eletroquímica, após passar pelo conversor corrente/voltagem, é convertida em um sinal digital através de um conversor analógico/digital (A/D) de 12 bits (ADC574), acoplado a uma interface comercial PCL-711S e adquirido por um microcomputador PC486 DX2.

III.2.1 – CONVERSOR CORRENTE/VOLTAGEM

O conversor corrente/voltagem, mostrado na figura 3.2.1, possui um conjunto de quatro resistores de ganho (G_1 - G_4), que determinam o fundo de escala de corrente que será utilizado em uma medida.

A Tabela 3.2.1, mostra os valores dos resistores e o fundo de escala utilizados em cada ganho. A seleção é feita através do microcomputador que controla as chaves analógicas (CG_1 - CG_4) que estão associados a cada resistor.

Os capacitores (C_1 - C_4) ligados a cada resistor de ganho constituem-se de filtros de ruído e foram dimensionados de modo a apresentarem uma constante de tempo aproximadamente igual 160 μ s.

TABELA 3.2.1 - Fundos de escala de corrente do sistema voltamétrico multicanal desenvolvido.

ESCALA	FUNDO DE ESCALA (μ A)	RESISTOR(K Ω)
1	-50 a 50	0,470
2	-25 a 25	1
3	-2,5 a 2,5	10
4	-0,25 a 0,25	100

III.2.2 – SISTEMA DE CONVERSÃO ANALÓGICO/DIGITAL

Para que o sinal proveniente do conversor corrente/voltagem possa ser adquirido pelo microcomputador, ele deve ser transformado para o domínio digital com o auxílio de um conversor analógico/digital (A/D). No sistema desenvolvido foi utilizado um A/D de 12 bits, pertencente a uma interface comercial PCL-711S. O processo de conversão tem início logo após ser aplicado o potencial na célula eletroquímica e é comandado por um sinal enviado pelo microcomputador ao A/D. O número de dados convertidos pelo A/D é pré-selecionado pelo usuário e o tempo consumido em cada conversão de um sinal pelo A/D é de cerca de 94 μ s, o que resulta em uma frequência de amostragem de mais de 10.000 pontos por segundo.

III.2.3 – SISTEMA DE CONTROLE DE POTENCIAL

O sistema de controle de potencial tem como base um divisor de tensão construído com 62 resistores de 470 Ω com precisão de 1%. A cada extremidade deste divisor está ligado um conversor digital/analógico (D/A₁ e D/A₂) de 12 bits (DAC1231) e a cada resistor do divisor de tensão, está associado um eletrodo de trabalho (WE₁-WE₆₃).

A faixa de potencial de trabalho do instrumento foi otimizada em -2,3 V a 2,3 V com resolução de 1,2 mV/bit.

Este sistema permite que sejam aplicados potenciais a célula eletroquímica de duas formas distintas, no primeiro caso, o potencial dos dois conversores (D/A₁ e D/A₂) são variados de maneira idêntica durante uma medida, de tal forma a produzirem uma rampa de potencial em forma de escada.

Assim qualquer eletrodo ligado ao divisor de tensão é submetido ao mesmo potencial. No segundo caso, é imposto a cada conversor D/A potenciais distintos, que permanecerão constantes durante toda a medida. Neste caso, o potencial de cada eletrodo dependerá da posição na qual ele está ligado ao divisor de tensão e da diferença de potencial entre os dois conversores D/A. A equação 3.2.1, descrita abaixo, pode ser usada para encontrar o potencial de trabalho de cada eletrodo quando os conversores D/A estão operando em potenciais diferentes.

$$P(WE_n) = P(D/A_1) + [(P(D/A_2) - P(D/A_1))/62] \times (n-1) \quad (3.2.1)$$

onde:

n = posição de conexão do eletrodo no divisor de tensão a partir do conversor que opera no menor potencial (n assume valores de 1 a 63)

$P(WE_n)$ = 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

Por último, como pode ser observado na Figura 3.2.1, os eletrodos de trabalho estão conectados ao divisor de tensão através de uma série de amplificadores operacionais. Estes circuitos foram montados de forma a operarem como “buffers”, para evitar que muita corrente seja drenada do divisor de tensão, causando assim, uma queda ôhmica. Deste modo garante-se que durante o processo de medida não ocorra nenhuma alteração indesejada do potencial aplicado pelo gerador de tensão sobre os eletrodos de trabalho.

III.2.4 – SISTEMA PARA A SELEÇÃO DO ELETRODOS DE TRABALHO

O sistema de seleção dos eletrodos de trabalho (WE_1 - WE_{63}) é composto por 63 chaves analógicas (ADG201A), oito latches (74LS373) e um circuito integrado (74LS154) tendo este último a função de multiplexar as linhas de endereços. O uso deste circuito se justifica pelo fato da interface comercial PCL-711S, possuir somente 16 saídas de sinais digitais, sendo que oito destes são utilizadas com BUS de dados, duas para controle dos D/A's e uma para o controle dos ganhos no conversor corrente/voltagem, faltando então três endereços para o controle dos oito latches do sistema de seleção dos eletrodos. Este multiplexador possui a propriedade de fornecer 16 canais de saída, utilizando apenas quatro sinais de endereçamento.

Este sistema permite que os eletrodos possam ser controlados independentemente pelo microcomputador. Um sinal proveniente do microcomputador, conecta a chave do eletrodo selecionado, conectando-o deste modo ao divisor de tensão.

III.2.5 – SISTEMAS DE PULSO

Devido ao uso de circuitos digitais é impossível de se obter uma rampa de potencial tal como aquela obtido em potenciostatos analógicos [55], portanto todas as rampas obtidas neste instrumento, são na verdade formadas por pequenos incrementos (ou decrementos) de potencial, semelhantes aos degraus de uma escada. Sendo que o menor pulso possível de 1,2 mV, devido a resolução do sistema de controle de potencial.

As formas de pulso aplicada a célula eletroquímica são geradas através do programa que controla os dois conversores D/A situados nas extremidades do divisor de tensão. Como já discutido, existem duas formas de operação destes conversores; na primeira os dois são alterados pelo programa de tal maneira a aplicarem o mesmo potencial durante uma varredura. Na segunda forma de operação, é imposto a cada conversor um potencial diferente e, durante a varredura, estes não são mais alterados, sendo o potencial em cada eletrodo definido pela sua posição no divisor de tensão.

III.3 – PROGRAMA DE CONTROLE E AQUISIÇÃO DE DADOS

O programa de controle e aquisição de dados foi desenvolvido em linguagem Visual Basic 3.0, tendo como ambiente de trabalho o Windows 95. O programa foi construído nesta linguagem para oferecer uma interface gráfica de fácil manuseio pelo usuário, buscando também obter o máximo de proveito da versatilidade do circuito eletrônico. O programa controla todas as funções do instrumento desenvolvido, tais como: seleção do fundo de escala, seleção do eletrodo de trabalho (ou grupo de eletrodos), controle do potencial aplicado na célula eletroquímica, acionamento do agitador eletromagnético e da válvula solenóide. Além de fazer a aquisição e armazenamento dos dados, o programa permite uma etapa de pré-tratamento das curvas voltamétricas, com o uso de filtros digitais e fatores de correção dos eletrodos. O usuário pode observar as curvas de corrente em função do tempo (cronoamperometria) ou em função do potencial.

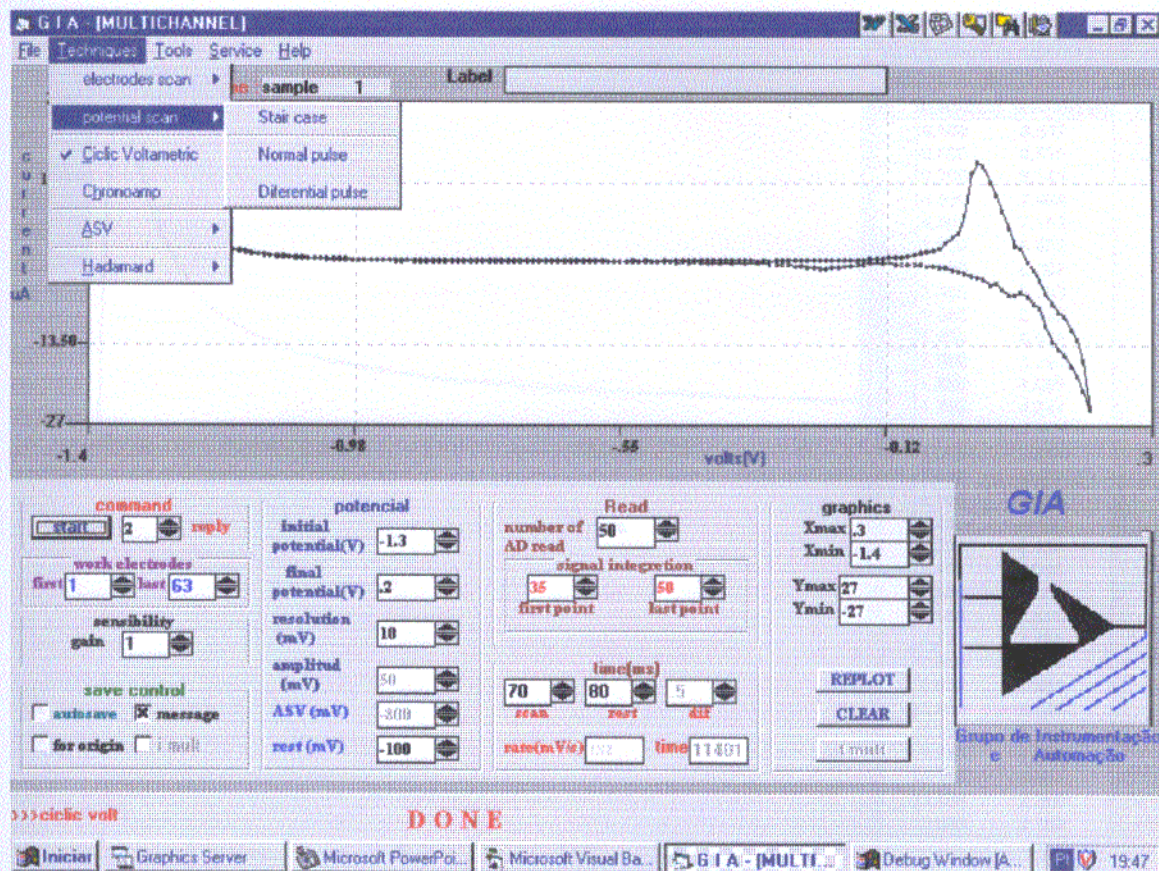


FIGURA 3.3.1 - Janela principal de controle, onde pode ser observada a janela de seleção das técnicas voltamétricas e um voltamograma cíclico na janela gráfica.

As Figuras 3.3.1 e 3.3.2 mostram exemplos de janelas de trabalho utilizadas no programa. A janela principal de controle apresenta :

- menu suspenso, onde o usuário pode: (I) definir a técnica voltamétrica que será empregada; (II) salvar e abrir arquivos de dados; (III) acionar e controlar o tempo de funcionamento tanto da válvula solenóide como do agitador; (IV) abrir novas janelas de trabalho para a visualização numérica dos dados, e resultados do cálculo dos fatores de correção. Ainda, uma janela secundária de serviço, pode ser apresentada ao usuário, onde cada componente do instrumento pode ser acionado, individualmente ou conjunto, de modo a se verificar seu perfeito funcionamento.

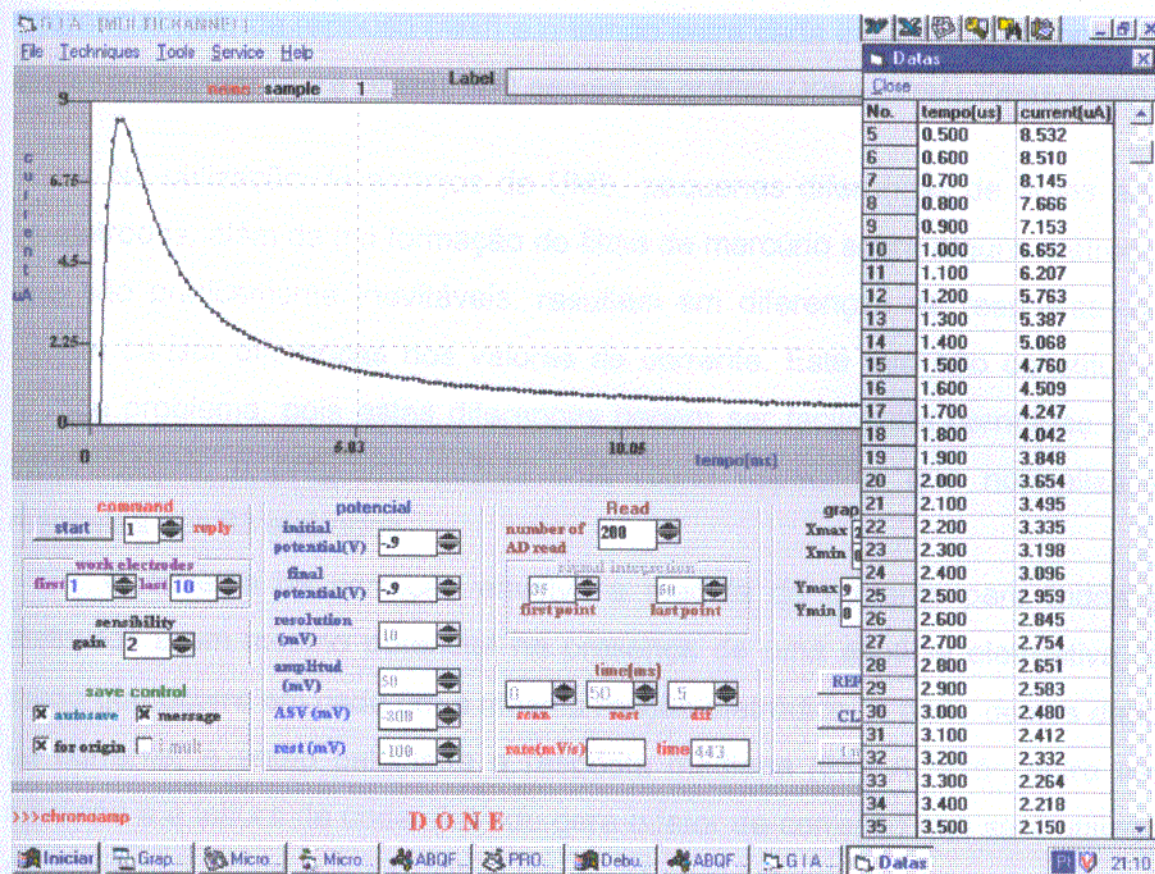


FIGURA 3.3.2 - Exemplo da visualização dos resultados para uma medida de cronoamperometria.

- janela gráfica, para a visualização dos dados na forma de curvas voltamétricas ou cronoamperométricas.

- painel de controle, onde se pode selecionar: (I) o número de replicatas (*reply*), (II) o eletrodo ou o conjunto de eletrodos, que participam da medida (*work electrodes-first/last*), (III) o estágio de ganho do conversor corrente/voltagem (*gain*), (IV) potencial inicial e final da varredura (*initial potential-final potential*), (V) o incremento de potencial durante a varredura (*resolution*), (VI) o número de leituras (aquisição de dados) de corrente após a aplicação de um pulso (*number of AD read*) e a faixa de integração destas leituras (*first-last points*), (VII) os potenciais de repouso (*rest*), de depósito (ASV) e de amplitude de pulso (*amplitude*), (VII) o tempo de aplicação do pulso

diferencial (*dif*), de repouso (*rest*) e o tempo entre cada incremento de potencial durante uma varredura (*scan*), (IX) escala do gráfico (*Xmax*, *Xmin*, *Ymax*, *Ymin*).

Na utilização de arranjos de UME, pequenas diferenças de áreas entre os eletrodos, além da má formação do filme de mercúrio sobre alguns eletrodos, que são praticamente inevitáveis, resultam em diferenças de respostas, que podem causar diferenças nos valores de corrente. Este fato não constitui um grande problema, pois estas diferenças podem ser facilmente corrigidas. Com este objetivo, o programa possui uma rotina específica que normaliza as respostas dos 63 eletrodos.

O sistema de correção envolve a medida de corrente para todos os eletrodos à um mesmo potencial na presença de uma espécie eletroativa, de modo que ocorra em cada um a mesma reação eletródica. A partir destes dados de corrente, é então calculada a resposta mediana [58]. A razão entre esta mediana e a leitura de cada eletrodo gera o fator de correção que será utilizado para normalizar as curvas voltamétricas obtidas. O uso do fator de correção diminui as diferenças de resposta dos eletrodos e melhora o aspecto da curva, sendo este o seu principal objetivo.

Ainda com o objetivo de melhorar o aspecto da curva voltamétrica, o programa permite o uso de três diferentes filtros digitais com média móvel ponderada. A Figura 3.3.3 mostra um exemplo de curva após a aplicação do fator de correção e o emprego do filtro digital nº 5. No primeiro filtro, denominado de filtro 2, a média é calculada entre dois pontos vizinhos cada um com o mesmo peso. No segundo tipo, filtro 3, a média é calculada entre três pontos vizinhos, novamente com pesos iguais. Já no último tipo, filtro 5, a média é calculada entre cinco pontos vizinhos tendo o ponto central peso 3, seus vizinhos mais próximos peso 2 e os mais distantes peso 1. As relações matemáticas são mostradas a seguir.

$$\text{Filtro 2 : } I_n = (i_n + i_{n+1})/2 \quad (3.3.1)$$

$$\text{Filtro 3 : } I_n = (i_{n-1} + i_n + i_{n+1})/3 \quad (3.3.2)$$

$$\text{Filtro 5 : } I_n = (i_{n-2} + i_{n-1} + i_n + i_{n+1} + i_{n+2})/5 \quad (3.3.3)$$

Onde I_n é a n -ésima corrente filtrada e i_n é o n -ésimo valor original de corrente

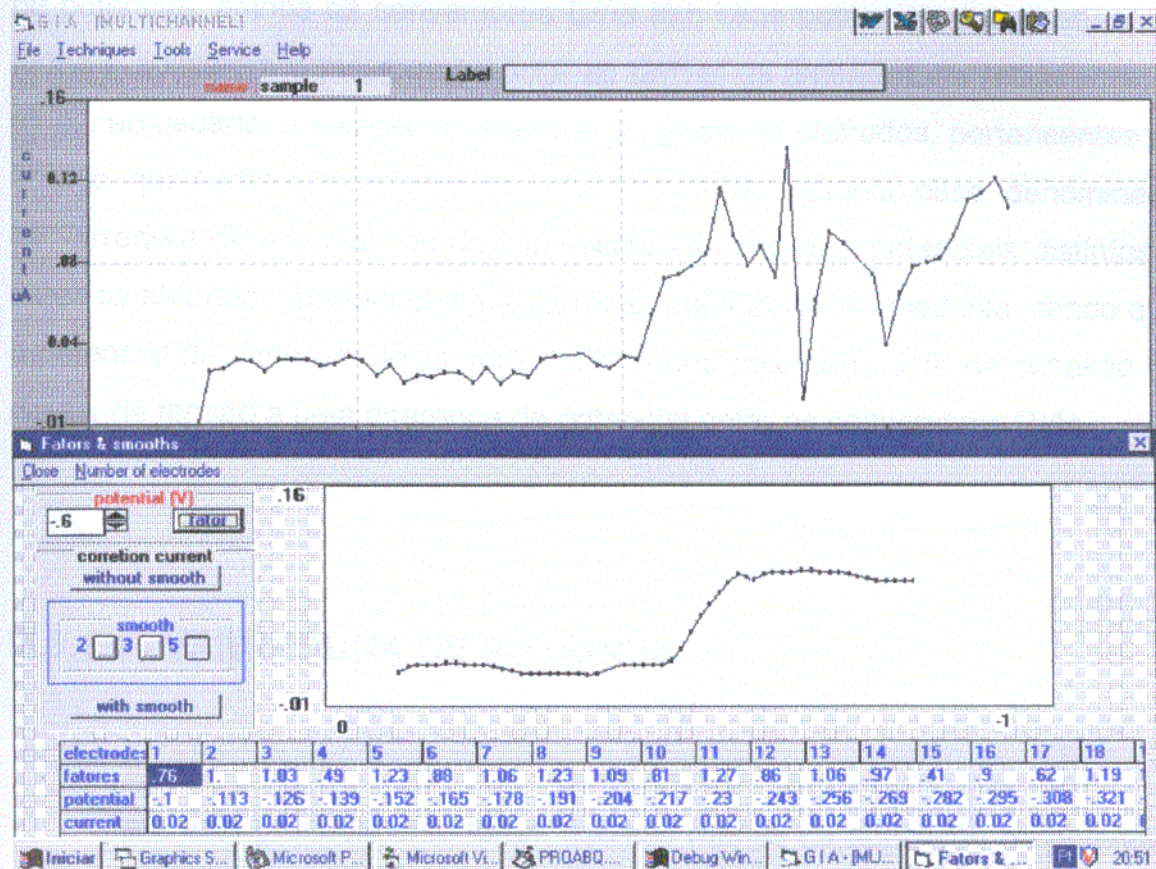


FIGURA 3.3.3 - Janela para o cálculo e aplicação do fator de correção e filtros digitais. Na figura é possível observar uma curva voltamétrica antes (acima) e após o emprego dos fatores de correção e o filtro digital nº 5 (abaixo).

III.3.1- PROGRAMA PARA APLICAÇÃO DE POTENCIAL

Diversas rotinas para a aplicação de potencial na célula 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, pertencentes ao arranjo, 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, participam 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.

III.3.1.1 - VARREDURA DE POTENCIAL

Para este procedimento foram escritas rotinas de aplicação de potencial na célula eletroquímica semelhantes às técnicas de rampa na forma de escada (stair case), rampa triangular e de pulso diferencial.

Após a prévia seleção da técnica e do potencial inicial e final, do eletrodo ou grupo de eletrodos que serão utilizados nas medidas, 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 pré-selecionadas. Após armazenar os

dados de corrente, o microcomputador aplica a cada conversor D/A o próximo potencial e o processo se repete até que toda a medida seja concluída. No final da rotina todas as chaves dos eletrodos são desconectadas para evitar uma eventual deterioração dos eletrodos. A Figura 3.3.4 (A) mostra um diagrama com as principais etapas executadas pelo programa para a realização de um varredura de potencial.

De maneira geral, as rotinas para as diferentes técnicas de varredura de potencial seguem basicamente, o mesmo princípio. 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 adquiridas em cada etapa do processo.

III.3.1.2 - VARREDURA DE ELETRODO

Para este procedimento, foram escritas rotinas de aplicação de potencial na célula eletroquímica semelhante as técnicas de 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 para a varredura de potencial, o número de 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 63 eletrodos tenham sido lidas. A Figura 3.3.4 (B) exemplifica as etapas executadas pelo microcomputador durante a varredura de eletrodo.

Rotinas envolvendo técnicas de pulso diferencial também foram escritas para este modo de operação.

Ao final das rotinas, discutidas anteriormente, os voltamogramas são prontamente apresentados na tela do computador.

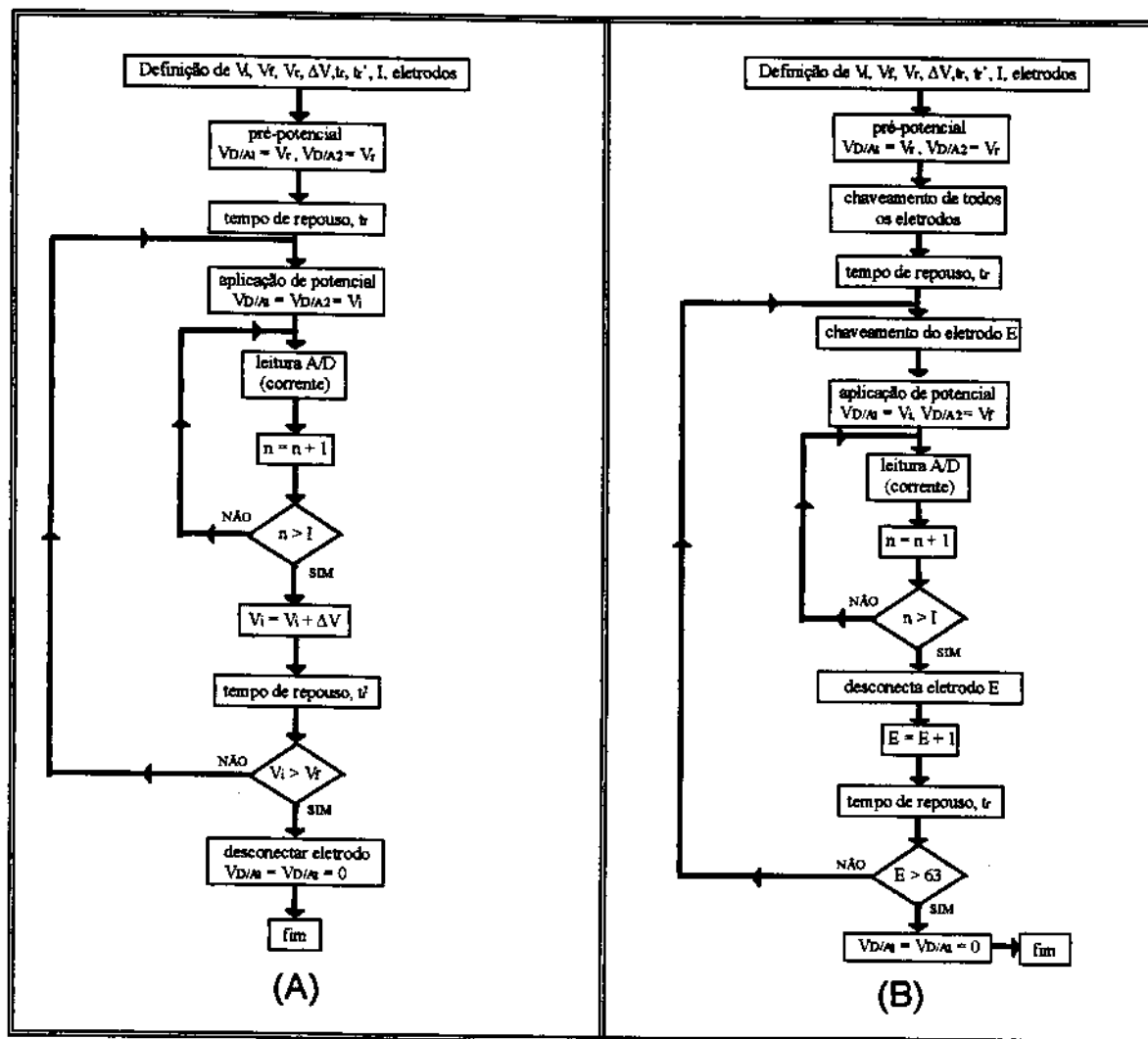


FIGURA 3.3.4 - Seqüência de etapas executadas pelo programa nas varreduras de potencial(A) e de eletrodo(B), ambas pulso normal, onde $V_{D/A1}$ e $V_{D/A2}$ correspondem aos potenciais nos respectivos conversores D/A's, V_i =potencial inicial, V_f =potencial final, V_r =potencial de repouso, ΔV =incremento de potencial, t_r =tempo de repouso para a aplicação do potencial de repouso, t_i =tempo de repouso entre incrementos de potencial(A) ou entre leitura de eletrodo(B), I =número de leituras de corrente, n =controle do número de leituras, E =eletrodo.

III.4 - PROCEDIMENTO PARA AS MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS

Foi utilizado como contra-eletródo, um eletródo de prata/cloreto de prata, contendo cloreto de potássio saturado, marca Corning.

O oxigênio dissolvido presente nas soluções utilizadas nas medidas, foi removido através da passagem de um fluxo de argônio purificado. Dois frascos lavadores contendo nitrato de crômio, ambos em meio ácido e contendo também um corpo de fundo de amálgama 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 célula eletroquímica, a qual foi desaerada durante 20 a 30 minutos. Posteriormente, volumes apropriados da solução padrão da espécie eletroativa eram adicionados à célula e uma nova purga de argônio era realizada, sendo que neste caso, o tempo de purga era proporcional ao volume adicionado.

Foram utilizadas pipetas volumétricas e pipetadores automático, de diversos volumes, nas adições da solução padrão na célula eletroquímica.

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

Um frasco de vidro, provido de uma tampa de polietileno, com volume de 100 mL foi utilizado como célula eletroquímica. Na tampa foram feitos orifícios para permitir a entrada dos eletrodos, gás de purga e da micropipeta para a adição dos padrões.

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

III.4.1 – SOLUÇÕES

-Chumbo(II) (Merck). Solução estoque de $4,8313 \text{ mmol L}^{-1}$ de chumbo(II) foi preparada a partir do metal. Uma certa quantidade do metal na forma de grãos foi lavada inicialmente com uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , posteriormente o material foi lavado com água deionizada, álcool e acetona. Após a secagem, $1,0 \text{ g}$ do metal foi pesado e dissolvido em 10 mL de uma solução 1:1 de HNO_3 e água deionizada em becker de 500 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 deionizada contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de HNO_3 .

-Cádmio(II) (Merck). 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)

-Tampão acetato (ácido acético Merck e hidróxido de sódio Merck). Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético e $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (pH 4,7).

-Ácido nítrico (Merck). Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e solução 10%(v/v).

-Mercúrio(II). Solução de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ 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%(v/v).

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

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - AVALIAÇÃO DO SISTEMA VOLTAMÉTRICO MULTICANAL

Uma das principais dificuldades na utilização de UME é o baixo valor de corrente apresentado por estes eletrodos, assim, amplificadores operacionais, empregados como conversores corrente/voltagem, devem ser de boa qualidade; a blindagem dos cabos dos eletrodos e a utilização de uma gaiola de Faraday são essenciais para minimizar interferências do ambiente de trabalho. Além disso, é indispensável uma fonte de alimentação estabilizada e com baixo nível de ruído.

Sobre este último item, alguns trabalhos vem demonstrando vantagens na utilização de baterias ao invés das tradicionais fontes DC, sobretudo quanto a eliminação "gliches" devidos a oscilações na rede [59]. Entretanto, o uso de baterias é recomendado nos casos onde o instrumento possui um baixo número de componentes eletrônicos, caso contrário, o consumo de baterias será elevado. Além disso, quando amplificadores operacionais necessitam do uso de fontes simétricas, como é normalmente o caso, existe o aparecimento de "drifts" devido a um consumo diferenciado das baterias que alimentam o circuito positivo e negativo. Este último caso, foi observado em nosso laboratório durante o desenvolvimento de instrumentos portáteis.

Um dos principais fatores que impediram a obtenção de melhores limites de detecção com o instrumento multicanal desenvolvido no trabalho anterior [3], foi o ruído da fonte de alimentação, que possuía uma amplitude de 30 mV pico a pico. Assim, neste trabalho uma das prioridades foi a construção de uma fonte

com melhores características, como esquematizado no Anexo I, dando-se destaque aos reguladores de voltagem (LM-317 e LM-337) de melhor qualidade e confiabilidade, obtendo-se desde modo, um ruído de 4 mV pico a pico.

Outros fatores relevantes para a obtenção de melhores níveis de ruído são as características dos amplificadores operacionais, do conversor analógico/digital e elementos passivos, como por exemplo, resistores e capacitores. Neste trabalho, utilizou-se um amplificador operacional de encapsulamento metálico, LF-356, indicado para operar como conversor corrente/voltagem com valores de correntes na ordem de pA. Além disso, resistores de filme metálico que apresentam menor nível de ruído (Efeito Jonhson), foram empregados na construção do circuito eletrônico que define o ganho de corrente. Para desacoplar a alimentação de todos os circuitos integrados (analógicos e digitais) empregados na construção do instrumento desenvolvido foram utilizados capacitores de tântalo, que como os resistores de filme metálico, apresentam menor nível de ruído.

Este cuidado na escolha dos componentes eletrônicos possibilitou a obtenção de um nível médio de ruído, nas condições de trabalho, de 5 nA no conversor corrente/voltagem. Estes resultados são 20 vezes melhores que os valores encontrados com o instrumento desenvolvido em um trabalho anterior [3], sendo que o principal fator responsável por este resultado foi a fonte de alimentação de melhor qualidade utilizada neste trabalho.

A Figura 4.1.1, mostra os valores médios dos ruídos observados para cada fundo de escala do instrumento desenvolvido.

Estes valores foram obtidos mantendo-se a célula eletroquímica dentro de uma caixa de alumínio, empregada como gaiola de Faraday. O uso deste sistema eliminou a interferência de 60 Hz, causada pela rede elétrica do laboratório, assim como, as interferências devidas a outras fontes, melhorando o nível do ruído em aproximadamente 5 vezes, quando comparados aos valores obtidos sem o uso deste sistema. Cabe também considerar neste ponto, que mesmo utilizando-se esta proteção além de filtros de linha automáticos de

excelente qualidade, foi possível observar mudanças no nível do ruído dependendo das condições da rede de alimentação do laboratório. Ao longo deste estudo, foram observadas variações na ordem de 10 vezes nos níveis do ruído. Devido a este fato, para evitar distorções em medidas que necessitassem de comparações, estas foram realizadas no mesmo dia, ou seja, procurou-se realizá-las nas mesmas condições de trabalho.

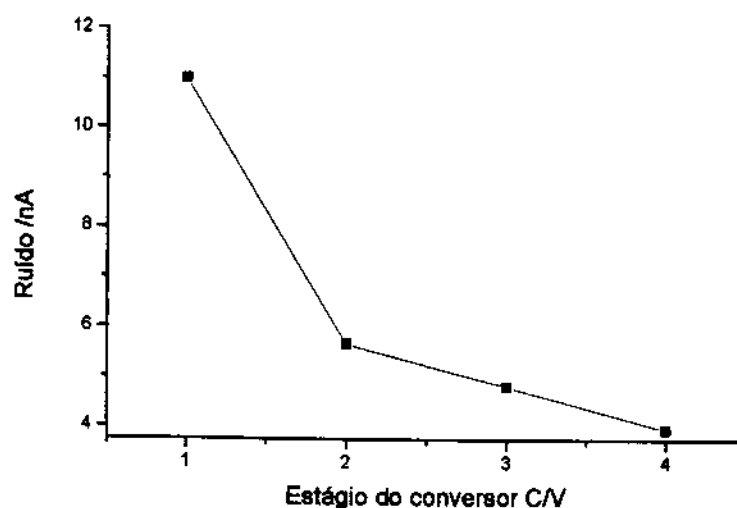


FIGURA 4.1.1 - Valores médios do ruído em função do ganho do conversor corrente/voltagem, quando a célula eletroquímica encontra-se conectada e protegida por uma gaiola de Faraday.

Outro fato que pode contribuir para a obtenção de maiores níveis de ruído, particularmente para a configuração eletrônica do instrumento desenvolvido, é o aumento do número de eletrodos que participam da medida. Isto reflete também no aumento do número de componentes eletrônicos que serão empregados efetivamente na medida, como chaves analógicas, resistores, entre outros. Este fato poderia impor um maior nível de ruído, ou seja, aumentando-se o número de eletrodos haveria um aumento proporcional do ruído.

Para avaliar este comportamento, todos os 63 canais foram conectados a um único elemento passivo, um resistor de 10 K Ω , em substituição a célula eletroquímica. Assim, com a aplicação de um mesmo potencial através de todos

os canais, uma corrente foi gerada no resistor e posteriormente lida pelo conversor corrente/voltagem, permitindo a simulação de uma medida eletroquímica. Foi observado que o aumento no número de circuitos eletrônicos utilizados não causava um incremento no nível do ruído, ou seja, não há uma relação entre o número de canais e o ruído observado no detector, como mostra a Figura 4.1.2.

Variando-se o potencial aplicado no resistor foi possível realizar medidas de diferentes amplitudes de correntes, na faixa de 5 nA a 35 μ A. Neste caso, também foi observado que o nível de ruído do detector não estava correlacionado com a amplitude do sinal.

O estudo do ruído em função do número de eletrodos também foi realizado utilizando-se a célula eletroquímica, obtendo-se as mesmas conclusões.

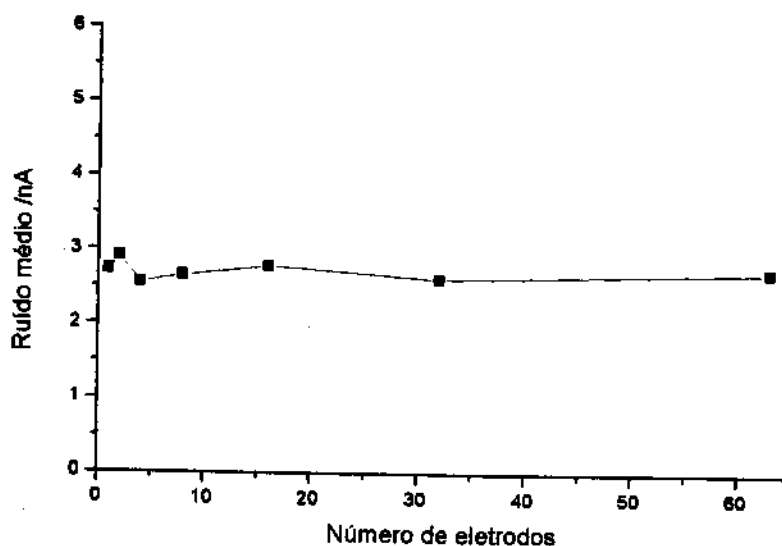


FIGURA 4.1.2 - Ruído médio para as medidas de corrente, utilizando-se uma resistência de 10 K Ω , em função do número de eletrodos.

IV.2 - AVALIAÇÃO DO ARRANJO DE UME

A formação irregular do filme de mercúrio sobre o substrato de cobre, é um dos principais problemas apresentados pelos eletrodos utilizados neste trabalho. Para minimizar este efeito, foram realizados diversos ciclos voltamétricos, entre 0,2 e -1,3 V, para promover uma homogeneização deste filme. Este processo permite que o mercúrio do filme seja oxidado e reduzido sobre o substrato de cobre, melhorando assim suas propriedades [41].

Deste forma, a cada nova preparação dos eletrodos, que envolve o polimento dos fios de cobre e o depósito de mercúrio, os mesmos foram submetidos a uma série de 60 ciclos voltamétricos, em 0,1 mol L⁻¹ de HNO₃, com potenciais próximos da faixa de oxidação do mercúrio e de evolução de hidrogênio. A Figura 4.2.1 mostra um ciclo voltamétrico obtido nestes condições.

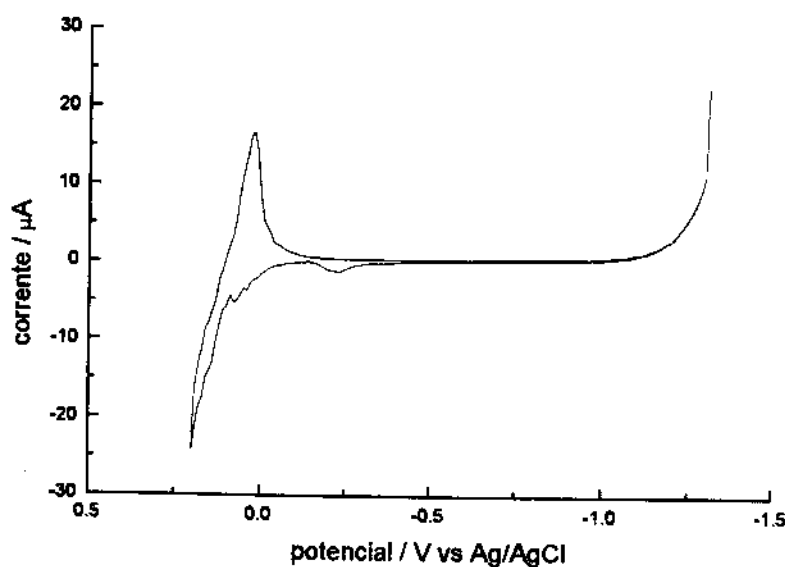


FIGURA 4.2.1 - Curva de voltametria cíclica utilizando-se 63 eletrodos (1 ciclo) em solução 0,1 mol L⁻¹ de HNO₃, para homogeneização do filme de mercúrio depositado nos eletrodos. Taxa de varredura 150 mV/s. Potencial inicial 0,2 V, potencial final -1,3 V.

Este procedimento garante uma melhor qualidade do filme de mercúrio e diminui as diferenças de resposta, observadas entre os eletrodos pertencentes ao arranjo.

Como exposto na parte experimental, a formação de bolhas de ar no material suporte (resina de poliéster), assim como, a existência de canais entre este e o material ativo do eletrodo (fio de cobre), foram também outras dificuldades apresentadas na construção dos arranjos de UME.

Durante este trabalho foram construídos diversos arranjos de eletrodos, sendo que, apenas o primeiro arranjo mostrou-se apropriado para a realização das medidas voltamétricas. Desta forma, os resultados apresentados neste estudo foram obtidos apenas com este arranjo. Contudo, durante o processo de aperfeiçoamento e avaliação do sistema, este arranjo foi utilizado diversas vezes resultando no seu desgaste natural.

Devido a este fato, novos arranjos de eletrodos foram então construídos. Entretanto, de uma forma geral, estes arranjos apresentavam um depósito irregular do filme de mercúrio sobre os eletrodos, formação de canais, ou ainda, apresentavam correntes residuais elevadas.

A única diferença entre estes novos arranjos e o primeiro foi a procedência da resina de poliéster. Para a construção do primeiro arranjo foi utilizado uma resina empregada para a confecção de peças artesanais. Entretanto, esta resina não foi mais encontrada comercialmente e também não foi possível identificar o seu fabricante.

Outras duas resinas de poliéster marcas Milflex MIL-ASA e Redefibra T-208, fabricados por Milflex Indústrias Químicas Ltda e Redefibra Comércio de Produtos para Fiberglass Ltda, respectivamente, foram utilizadas.

Os arranjos construídos com a resina marca Milflex MIL-ASA, apresentaram características físicas desejáveis, ou seja, durante a construção do arranjo não houve a formação de bolhas de ar, e durante o uso dos eletrodos não foi observado a formação de canais. Contudo, esta resina apresentava uma coloração esverdeada, provavelmente devido a presença de um corante.

Aparentemente, este corante sofria um processo de óxido-redução na faixa de trabalho utilizada, uma vez que as correntes residuais obtidas com este arranjo apresentavam valores extremamente altos, na ordem de 20 μA , enquanto para o primeiro arranjo este valor foi cerca de 1000 vezes menor (20 nA). Alguns trabalhos da literatura [60], têm demonstrado que determinados tipos de materiais suporte utilizados na construção de eletrodos podem sofrer um processo redox, inviabilizando a sua utilização em medidas voltamétricas.

A resina marca Redefibra T-208 apresentava transparência e coloração semelhantes a primeira resina utilizada neste trabalho e, neste caso, os arranjos construídos apresentaram também baixos valores de corrente residual. Entretanto, esta resina apresentou uma baixa adesão aos fios de cobre após o processo de polimerização, permitindo a formação de canais entre o material ativo e isolante do eletrodo. Os dados voltamétricos obtidos com este arranjo mostraram uma diferença muito grande de resposta entre os eletrodos. Além disso, a formação de canais permitiu que parte da solução empregada nas medidas ficasse retida no interior destes canais, o que causava a contaminação das soluções empregadas em outras medidas.

Este fato, ficou evidenciado durante as medidas de voltametria de redissolução anódica, onde o voltamograma do eletrólito suporte apresentava uma contaminação constante de chumbo, como mostra a Figura 4.2.2 (curva A), mesmo após cuidadosas limpezas da célula eletroquímica. Na tentativa de comprovar que a solução retida nos canais era a responsável por esta contaminação, foram realizadas medidas de ASV empregando cádmio como espécie eletroativa. Após o uso de cádmio, verificou-se o aparecimento de uma contaminação deste elemento no eletrólito suporte o qual não era observado anteriormente Figura 4.2.2 (curva A e B). Quando a superfície dos eletrodos foi tratada com uma cola a base de cianoacrilato com o objetivo de vedar os canais entre a resina e os fios de cobre, e posteriormente empregando este eletrodo, estas contaminações não foram mais observadas, conforme mostra a Figura 4.2.2 (curva C).

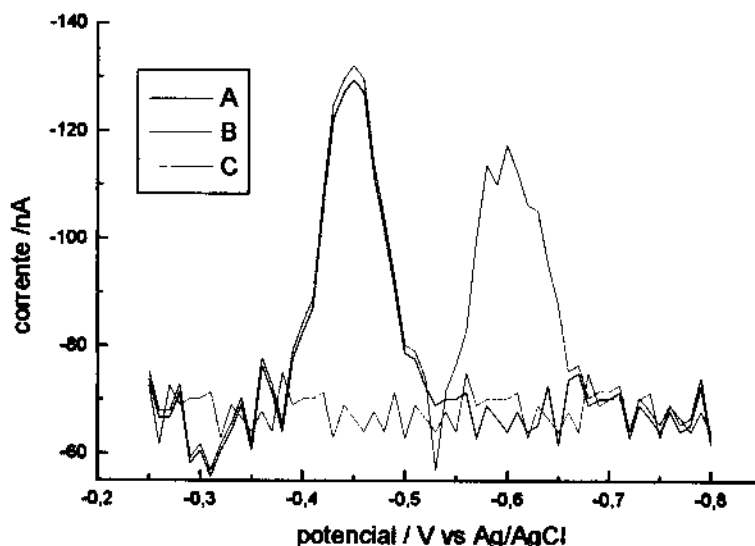


FIGURA 4.2.3 - Voltamogramas do eletrólito suporte, tampão acetato, obtidos pela técnica de ASV. Voltamogramas que mostram a contaminação por Pb(II) (A) e contaminação por Pb(II) e Cd(II) (B), devido a presença de canais entre os fios de cobre e a resina de poliéster. Voltamograma obtido após a vedação dos canais com cola de cianoacrilato (C).

Outro fato que pode ser considerado para avaliar a existência de características diferentes entre o primeiro arranjo em relação aos demais, é o processo de homogeneização do filme de mercúrio sobre a superfície dos eletrodos. Comparando-se o voltamograma cíclico referente ao processo de homogeneização para o primeiro arranjo construído (Figura 4.2.1), assim como, para os novos arranjos (Figura 4.2.3), observou-se uma drástica diminuição da corrente catódica (na região próxima a -0,1V) que corresponde a redução do mercúrio. Quando este comportamento foi observado, a maioria dos eletrodos pertencentes ao arranjo apresentavam filmes irregulares e exposição de cobre metálico, o que causava a irreprodutibilidade das medidas realizadas.

Todas estas dificuldades encontradas na construção de novos arranjos de eletrodos impossibilitaram a avaliação de outras técnicas voltamétricas que poderiam ser implementadas devido ao caráter multicanal do instrumento desenvolvido. Entretanto, isto não impediu que fossem atingidos os objetivos deste trabalho, como será discutido a seguir.

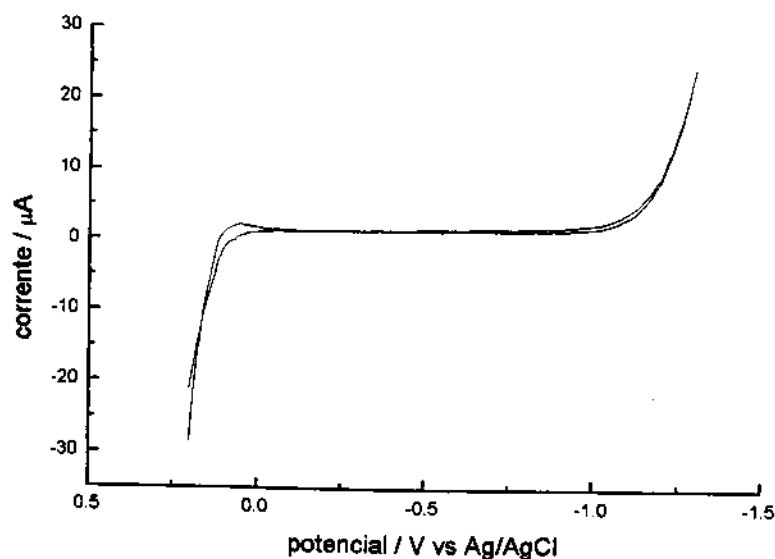


FIGURA 4.2.3 - Curva de voltametria cíclica utilizando-se 63 eletrodos (1 ciclo), em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , para homogeneização do filme de mercúrio depositado nos eletrodos. Taxa de varredura 150 mV/s .

IV.3 - AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

Nos experimentos realizados, utilizou-se basicamente chumbo(II) como espécie eletroativa devido, dentre outros motivos, ao fato do sistema Pb^{+2} - Pb(Hg) ser bem conhecido em medidas voltamétricas e, portanto, apropriado para as avaliações do instrumento e da técnica multiplexada. Além disso, o chumbo não forma espécie intermetálica com cobre, segundo os estudos realizados por Donten e Kublik [41].

O sistema voltamétrico desenvolvido permite a obtenção de curvas de corrente em função do tempo e em função do potencial para um eletrodo individual, assim como, para grupos de eletrodos. A Figura 4.3.1 mostra curvas voltamétricas de ambos os tipos.

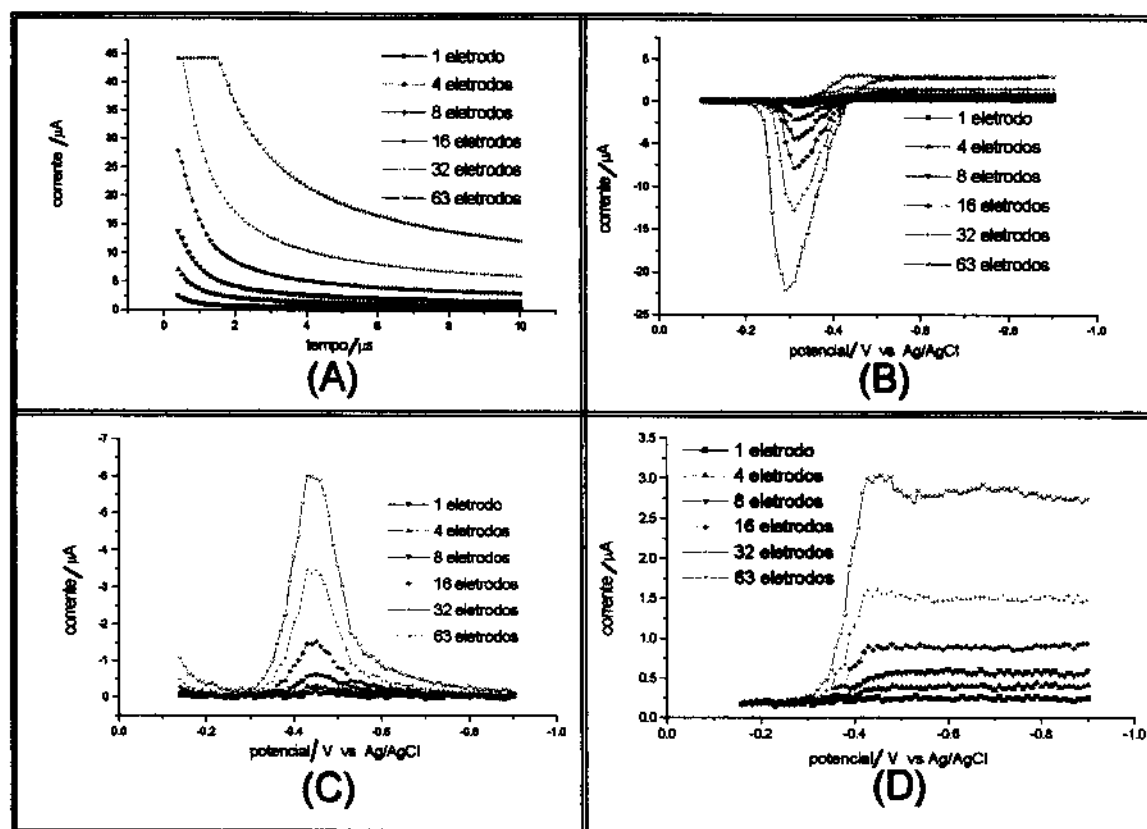


FIGURA 4.3.1 - Exemplos de respostas em função do aumento do número de eletrodos, para Pb(II) $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão acetato pH 4,7, obtidos com o sistema voltamétrico, com as técnicas: cronoamperometria (A); voltametria cíclica (B); voltametria DC de pulso diferencial (C) e de pulso normal (D).

O primeiro tipo de técnica, denominada cronoamperometria, se caracteriza pela aplicação de um pulso de potencial ao eletrodo de trabalho e o monitoramento da corrente ao longo do tempo. Esta técnica foi utilizada para se verificar o comportamento dos eletrodos frente a diferentes formas de pulso de potencial. Este procedimento permite encontrar o melhor intervalo de tempo, após a aplicação do potencial, que apresente a maior razão i_p/i_c , como também, verificar o comportamento do sistema desenvolvido frente ao aumento do

número de eletrodos que participam de uma medida. É importante observar também, que o aumento do número de eletrodos não causa uma mudança da constante de tempo da célula eletroquímica. Este fato, observado também por Strohben e colaboradores [25] é muito importante, pois permite que o tempo selecionado para a leitura de corrente, após a aplicação do potencial, possa ser utilizado tanto para um como para grupos de eletrodos, permitindo que seja utilizado o caráter aditivo da corrente faradaica. Este comportamento pode ser observado na Figura 4.3.1 (A), onde a corrente dos eletrodos foi monitorada durante um intervalo de tempo de 10 ms, após a aplicação de um pulso de -500 mV.

Na Figura 4.3.1 (B) pode-se analisar o comportamento da corrente faradaica com relação ao incremento do número de eletrodos, utilizando a técnica de voltametria cíclica. Como pode ser observado, com o aumento do número de eletrodos ocorre também um aumento da corrente. Além disso, observa-se que a grandeza da corrente no processo anódico é muito maior do que no processo catódico. Isto pode ser atribuído a razão volume/área dos eletrodos de filme de mercúrio [40], que permite que haja um acúmulo da espécie eletroativa no filme de mercúrio durante a varredura catódica (semelhante a um processo de pré-concentração), seguida pela sua oxidação na varredura anódica.

As Figuras 4.3.1 (C) e (D) mostram o comportamento da corrente faradaica com relação ao incremento do número de eletrodos, utilizando-se as técnicas de voltametria DC de pulso diferencial e normal, respectivamente.

A Figura 4.3.2 demonstra claramente que a corrente medida com o arranjo corresponde a soma das correntes individuais de cada eletrodo, ou seja, existe uma relação linear entre a corrente faradaica e o número de eletrodos, mostrando que em medidas voltamétricas as correntes provenientes de vários eletrodos de trabalho pertencentes a uma mesma célula eletroquímica são aditivas.

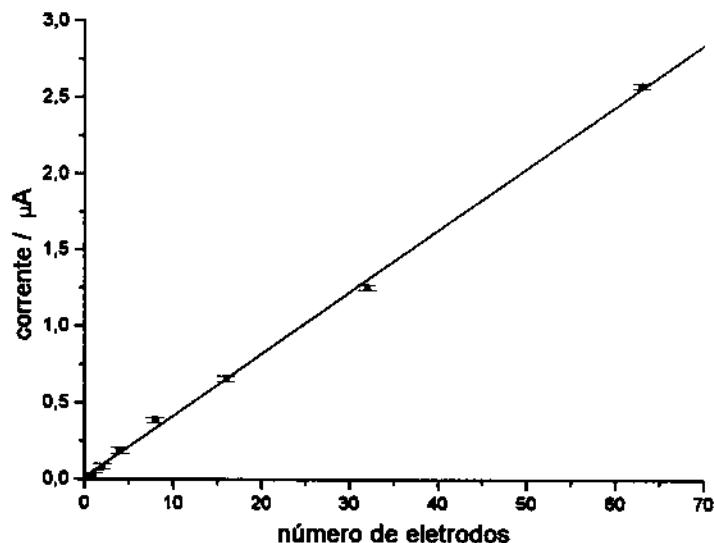


FIGURA 4.3.2 - Variação corrente em função do aumento do número de eletrodos, observada para a técnica de voltametria DC de pulso normal. Pb(II) $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão acetato pH 4,7. Equação da reta: corrente (nA) = $8,8 + 45,1 \times (n^{\circ} \text{ de eletrodos})$; coeficiente de correlação: 0,9993.

A grande versatilidade do circuito eletrônico permitiu a implementação de diferentes formas de aplicação de pulsos e de leitura de corrente. Assim, um eletrodo ou grupo de eletrodos podem ser selecionados, e serem apresentados a diferentes formas de pulso, dependendo somente do programa de controle desenvolvido.

Deste modo, como pode ser observado na Figura 4.3.3, para a técnica de varredura de potencial, foram implementados diferentes formas de aplicação de potencial sobre os eletrodos denominadas por : "stair case" (A), obtida gerando-se uma rampa de potencial na forma de escada; pulso normal com potencial de repouso (B), onde, entre cada pulso de potencial o eletrodo é mantido no valor do potencial inicial por um determinado período de tempo (tempo de repouso); e pulso normal sem potencial de repouso (C), neste caso os eletrodos são desconectados da célula eletroquímica, através das chaves analógicas, entre os potenciais aplicados durante o tempo de repouso.

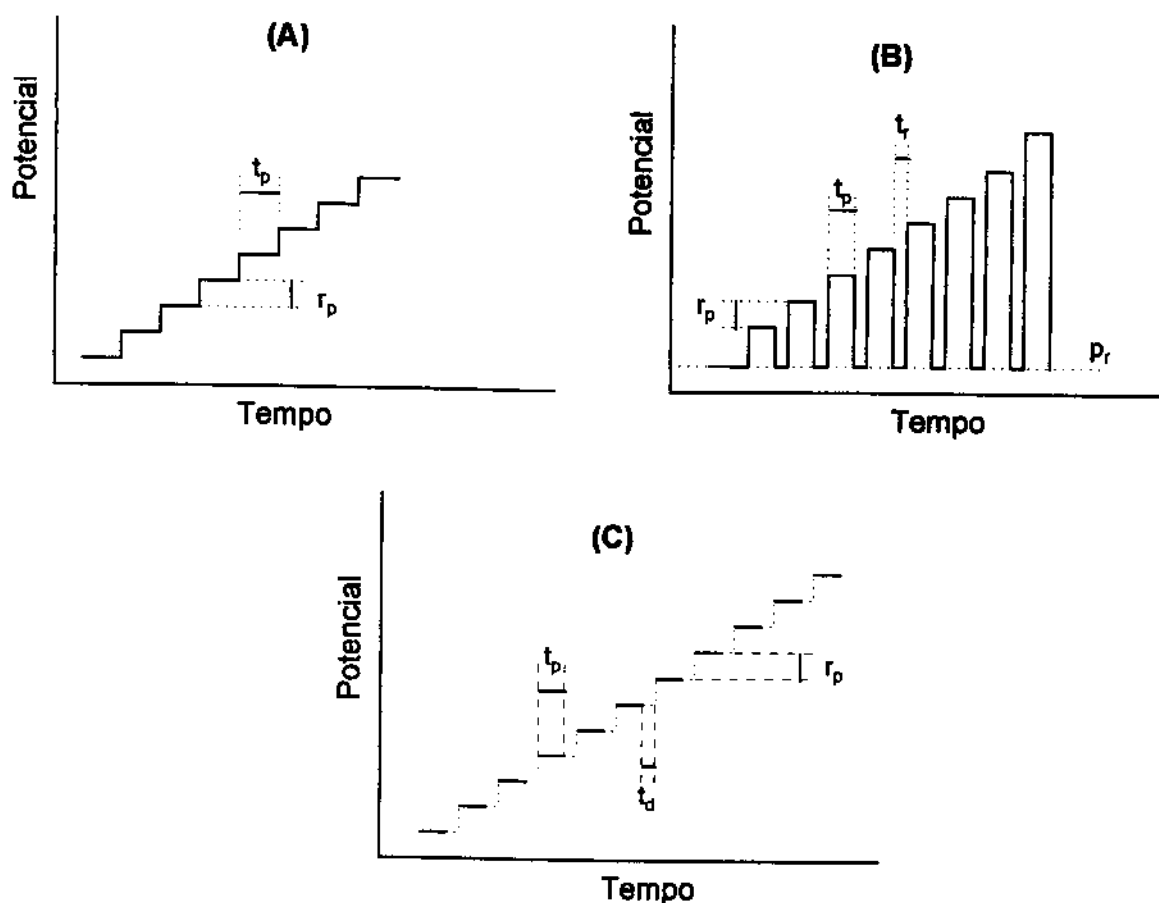


FIGURA 4.3.3 - Formas de aplicação do potencial sobre os eletrodos na técnica de varredura de potencial. t_p Tempo de aplicação do pulso; r_p Resolução do potencial aplicado; t_r tempo de repouso ao potencial p_r ; t_d tempo em que os eletrodos estão desconectados. "stair case" (A), pulso normal com potencial de repouso (B) e pulso normal sem potencial de repouso (C).

Evidentemente, estas diferentes formas de aplicação de pulso resultam em comportamentos distintos de resposta dos eletrodos. Como pode ser observado na Figura 4.3.4.

Na técnica de "stair case", Figura 4.3.4 (A), as curvas demonstram um comportamento típico de eletrodos do estado sólido, onde o pico de corrente observado no voltamograma é resultado da redução da espécie eletroativa que se encontra na camada imediatamente adjacente ao eletrodo. Após esta etapa,

a corrente começa a diminuir devido a um decréscimo da concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo. Em seguida, a corrente tende a um valor constante, como resultado da difusão da espécie do seio da solução para esta região de menor potencial químico. As formas destas curvas, demonstram que o transporte de massa não é suficiente para restabelecer a concentração inicial na superfície do eletrodo, na taxa de varredura de potencial aplicado, sendo este fenômeno muitas vezes denominado de “depletion”.

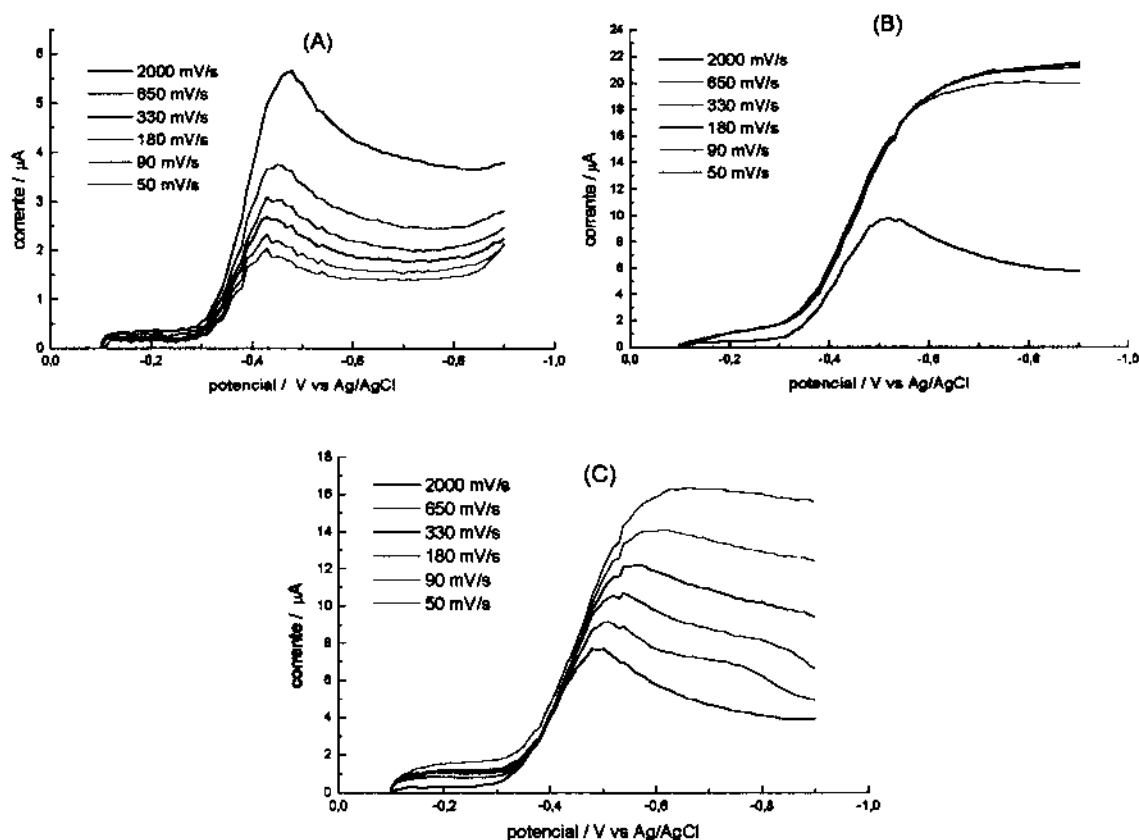


FIGURA 4.3.4 - Curvas voltamétricas em função da taxa de varredura, utilizando-se $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Pb(II) em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,7 e 63 eletrodos de trabalho. (A) "stair case", (B) pulso normal com potencial de redissolução e (C) pulso normal sem potencial de redissolução.

Como pode ser observado pela Figura 4.3.4 (A) quanto maior a taxa de potencial aplicada, mais evidente é este fenômeno. Esta característica, apresentada para as medidas voltamétricas utilizando eletrodos de estado sólido, não é observada para voltamogramas obtidos com o eletrodo gotejante de mercúrio (polarografia). Isto se deve basicamente a dois fatores: o crescimento da gota de mercúrio em direção ao seio da solução durante a medida e, principalmente, ao fato de que após a queda das gotas, a concentração inicial é prontamente restabelecida, por movimentos convectivos, na região próxima a ponta do capilar, onde será formada a nova gota de mercúrio.

Utilizando-se, agora, um tempo de repouso entre cada potencial aplicado aos eletrodos durante a etapa de varredura, conforme o diagrama de pulso da Figura 4.3.3 (B), observa-se que os voltamogramas apresentam aspectos diferentes daqueles discutidos anteriormente, como mostra a Figura 4.3.4 (B). Neste caso, o efeito de "depletion" é praticamente eliminado para taxas de varreduras menores que 650 mV/s. Isto acontece por que durante o tempo de repouso ocorre a oxidação da espécie eletroativa reduzida previamente no pulso anterior. Deste modo, a concentração inicial da espécie na superfície do eletrodo é prontamente restabelecida, e as curvas voltamétricas para um eletrodo de estado sólido, agora, se assemelham a aquelas obtidas com o eletrodo gotejante de mercúrio.

Além disso, comparando-se os valores de corrente obtidos neste caso com aqueles da Figura 4.3.4 (A), para taxas de varredura inferiores a 650 mV/s, observa-se que há um aumento de corrente de aproximadamente 5 vezes.

A Tabela 4.3.1 mostra a relação entre as taxas de varredura e os tempos de repouso utilizados neste estudo. Como pode ser observado na Figura 4.3.4 (B), intervalos de tempos da ordem de 10 ms são praticamente suficientes para restabelecer a concentração inicial da espécie eletroativa na superfície do eletrodo através de um processo de oxidação.

Por outro lado, este mesmo efeito é obtido através da difusão da espécie eletroativa do seio da solução para a superfície do eletrodo, para intervalos de tempo de repouso superiores a 200 ms. Esta última afirmação pode se verificada através da figura 4.3.4 (C). Neste caso, entre cada pulso de potencial aplicados aos eletrodos, estes foram desconectados, através de chaves analógicas, por um tempo de repouso (diagrama (C) da Figura 4.3.3). Assim, a concentração inicial da espécie eletroativa na superfície do eletrodo só pode ser restabelecida por um processo de difusão, considerando que as medidas foram feitas mantendo-se a solução em repouso. Entretanto, comparando-se o comportamento das curvas voltamétricas, com aquelas discutidas anteriormente, conclui-se que a taxa de varredura necessária para evitar o efeito de "depletion", seria inferior a 50 mV/s.

TABELA 4.3.1 - Relação entre as taxas de varredura e tempo de repouso entre cada pulso, para as técnicas de pulso normal com potencial de repouso e pulso normal sem potencial de repouso.

Taxa de varredura (mV/s)	tempo de repouso (ms)
2000	0
650	10
330	25
180	50
90	100
50	200

Além destas formas de aplicação de potencial sobre os eletrodos, é possível ainda obter, com o sistema voltamétrico desenvolvido, curvas voltamétricas onde cada eletrodo pertencente ao arranjo é mantido a diferentes potenciais. A Figura 4.3.5 apresenta curvas, para este modo de operação do arranjo de eletrodos.

Neste caso, observa-se que as curvas voltamétricas independem da taxa de varredura do potencial, e seus formatos, são semelhantes a aqueles obtidos em medidas polarográficas. Este fato está diretamente associado a forma de leitura dos eletrodos, onde neste caso, cada ponto da curva corresponde a uma leitura corrente de um único eletrodo. Por exemplo, na Figura 4.3.5 é possível observar que o eletrodo número 1 (E_1) está operando a um potencial de -0,1 V, enquanto que os eletrodos 20 (E_{20}), 40 (E_{40}) e 63 (E_{63}) estão operando a -0,35, -0,61 e -0,90 V, respectivamente. Desta forma, o voltamograma mostrado é na realidade construído a partir das leituras individuais de corrente de cada eletrodo, e por isso foi denominado de pseudo-voltamograma.

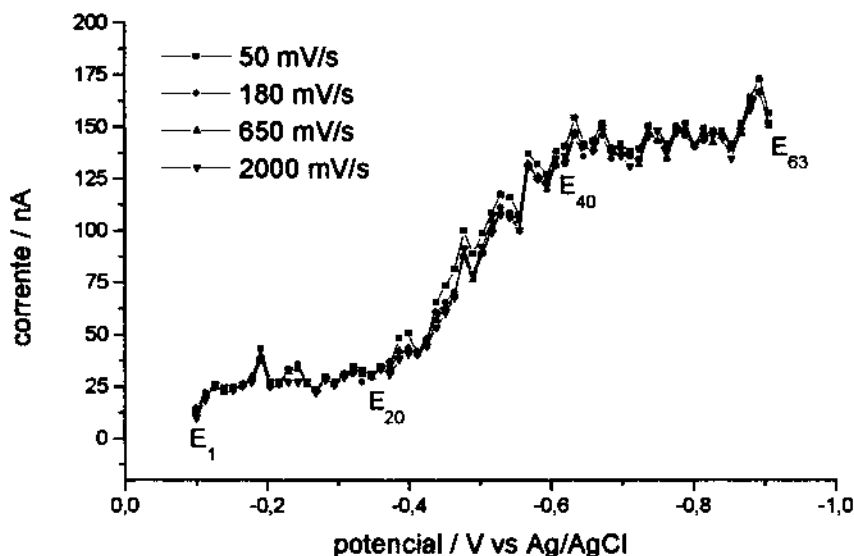


FIGURA 4.3.5 - Exemplos de respostas em função da variação da taxa de varredura de potencial, obtidos com a técnica de varredura de eletrodo, utilizando 63 eletrodos de trabalho e Pb(II) $0,67 \text{ mmol L}^{-1}$, em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão acetato pH 4,7. E_1 = eletrodo 1, E_{20} = eletrodo 20, E_{40} = eletrodo 40 e E_{63} = eletrodo 63.

Assim, a construção do pseudo-voltamograma envolve apenas uma única leitura de corrente para cada eletrodo, e deste modo, o efeito de “depletion” não

é observado. Outra forma de analisar esta curva, é comparando-se cada eletrodo a uma gota de mercúrio empregada para a construção de um polarograma. Como consequência desta forma de operação, em termos analíticos, observa-se que neste caso os valores de corrente limite são aproximadamente 5 vezes maiores quando comparados a uma varredura DC clássica sobre um único eletrodo.

Cabe ainda, discutir neste ponto, que as diferenças de correntes observadas, por exemplo, para os eletrodos (ex.: E_{40} e E_{63}) situados em potenciais que permitem a reação de redução da espécie eletroativa são decorrentes das diferenças de áreas de cada eletrodo.

O artifício de construção do pseudo-voltamograma empregado neste estudo objetivou demonstrar o caráter multicanal do instrumento proposto. A forma da curva obtida, e a não dependência da resposta dos eletrodos em relação a taxa de potencial imposta ao sistema, comprovam que os eletrodos pertencentes ao arranjo são tratados de forma independente. Desta forma, é possível prever que o instrumento proposto neste trabalho, poderá ser utilizado de maneira vantajosa para o monitoramento de arranjos de eletrodos modificados que possuam seletividades para diferentes espécies. Este fato pode ser futuramente utilizado também para o desenvolvimento de sensores para FIA ou HPLC.

Os limites de detecção obtidos para $Pb(II)$, utilizando-se tanto a técnica de varredura de eletrodo, como a de varredura de potencial com pulso normal com potencial de repouso (1 UME), foram semelhantes, na faixa de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$. Para as técnicas de "stair case" e pulso normal sem potencial de repouso estes limites foram na faixa de $600 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $300 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Evidenciando mais uma vez, que a forma de aplicação de potencial sobre o arranjo de eletrodos é um fato importante, tanto no que se refere a sensibilidade como ao tempo de análise.

Os limites de detecção apresentados neste trabalho foram encontrados segundo a recomendação da IUPAC [61]. Neste caso, estes valores foram

obtidos considerando-se três vezes o desvio padrão apresentado por 6 voltamogramas contendo apenas o eletrólito suporte.

Os limites de detecção obtidos na determinação de metais com o uso de eletrodos de filme de mercúrio com cobre como substrato, utilizados neste trabalho, mostram valores superiores (menos sensíveis) do que aqueles encontrados com eletrodos de mercúrio. Esta comparação é inevitável devido aos diversos estudos que já foram realizados em determinações destes analitos, utilizando este último tipo de eletrodo, principalmente empregando técnicas de voltametria de redissolução anódica (ASV).

Entretanto, esta comparação deve ser considerada ponderando-se dois aspectos. Primeiro, os resultados aqui encontrados não apresentam etapa de pré-concentração, e é reconhecido que esta etapa é muito importante quando a determinação de metais é realizada a níveis de traço. Por outro lado, etapas de pré-concentração, que são utilizadas em diversas metodologias analíticas, são responsáveis pelo aumento do tempo gasto em uma determinação. Segundo, os eletrodos de gota pendente de mercúrio apresentam uma área muito maior do que a área de um eletrodo, utilizado neste trabalho. Apesar das diversas vantagens discutidas para a redução das dimensões dos eletrodos empregados em medidas voltamétricas, uma de suas limitações analíticas é a sensibilidade [2,14]. Uma forma de contornar este problema é a construção de UME com materiais que apresentam grandes áreas superficiais, como por exemplo, no caso de fibras de carbono.

Para avaliar o comportamento do sistema voltamétrico na determinação de traços de metais, foi também escrito uma sub-rotina que permite executar uma etapa de pré-concentração de metais no eletrodo de filme de mercúrio com base de cobre.

A Figura 4.3.6 mostra os resultados obtidos com a técnica de voltametria de redissolução anódica, em função da variação da concentração de $Pb(II)$ e $Cd(II)$. Na obtenção destes resultados, foram utilizados apenas 20 eletrodos do arranjo. Os limites de detecção obtidos com este número de eletrodos, foram de

$4,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para chumbo e cádmio, respectivamente, empregando-se um tempo de pré-concentração de 90 segundos.

Estes resultados mostram que é possível obter limites de detecção comparáveis com aqueles encontrados em ASV utilizando eletrodos de mercúrio de gota pendente. Melhores limites de detecção do que os apresentados anteriormente, poderiam ser obtidos se todos os 63 eletrodos pertencentes ao arranjo fossem empregados na medida. Entretanto, a grande maioria dos eletrodos, nesta etapa do trabalho, já apresentavam canais devido a presença de bolhas de ar no material suporte. Estes fatos, como discutidos anteriormente, causam uma formação imperfeita do filme de mercúrio e contaminação da amostra, que inviabilizou o uso destes eletrodos.

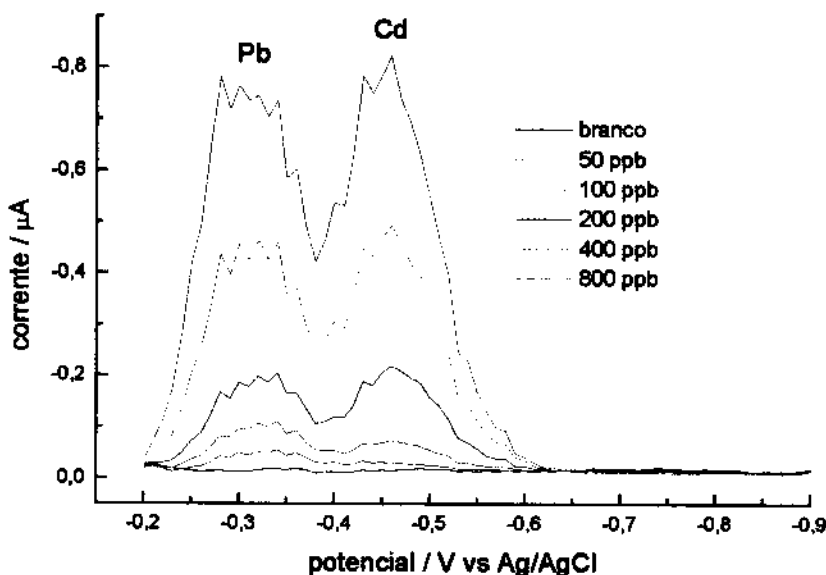


FIGURA 4.3.6 - Exemplos de respostas em função da variação da concentração de Pb(II) e Cd(II) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão acetato pH 4,7, obtidos com a técnica de voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial, utilizando 20 eletrodos de trabalho, tempo de depósito: 90s.

IV.4 - VOLTAMETRIA MULTIPLEXADA

IV.4.1 - IMPLEMENTAÇÃO DA VOLTAMETRIA MULTIPLEXADA

A voltametria multiplexada aplicada a arranjos de UME empregando-se a Transformada de Hadamard foi implementada pela primeira vez por Rohwedder [3]. Durante a implementação, desta metodologia, foram observadas algumas peculiaridades nas medidas voltamétricas que necessitavam ainda de um estudo mais detalhado para uma melhor compreensão dos dados voltamétricos obtidos naquela oportunidade.

No caso onde a Transformada de Hadamard é aplicada em medidas espectroscópicas, a suas vantagens e limitações já são melhor compreendidas, decorrentes de pesquisas que vêm sendo realizadas há vários anos e por diversos trabalhos [62]. Contudo, a sua aplicação em medidas voltamétricas necessita ainda de estudos para um melhor entendimento de como esta metodologia afeta o comportamento eletroquímico de resposta dos eletrodos.

Durante a leitura das correntes multiplexadas, os eletrodos pertencentes a um arranjo, experimentam pulsos de potencial aplicados em uma ordem pré-estabelecida, segundo a matriz de planejamento de Hadamard. A Tabela 4.4.1 exemplifica uma matriz de Hadamard, utilizada para a leitura multiplexada de um arranjo de 15 eletrodos, onde os números "1" indicam os eletrodos que participam das medidas e os números "0" os eletrodos que não são utilizados (desconectados), como descrito anteriormente. Nesta tabela, são mostrados apenas as 6 primeiras linhas, sendo que a matriz completa é apresentada no Anexo II.

Neste exemplo, pode-se observar que os eletrodos de número 4, 8, 12 e 14 participam da medida para a primeira linha da matriz. Porém, a segunda linha mostra que estes eletrodos não são utilizados. Por outro lado, esta mesma linha revela que existem aqueles eletrodos que são monitorados nesta etapa, sem que tenham sido na primeira (eletrodos 7, 10, 13 e 15). Ainda há exemplos de eletrodos que sofrem a aplicação do potencial na primeira e segunda linhas, eletrodos 1, 2, 3 e 11. Como pode ser observado, existem diversas outras configurações, as quais são determinadas pela matriz de planejamento.

TABELA 4.4.1 - Primeiras 6 linhas da matriz S cíclica para 15 eletrodos

Leitura	Eletrodos														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	1	1	1	1	0	0	0	1	0	0	1	1	0	1	0
2	1	1	1	0	0	0	1	0	0	1	1	0	1	0	1
3	1	1	0	0	0	1	0	0	1	1	0	1	0	1	1
4	1	0	0	0	1	0	0	1	1	0	1	0	1	1	1
5	0	0	0	1	0	0	1	1	0	1	0	1	1	1	1
6	0	0	1	0	0	1	1	0	1	0	1	1	1	1	0

Assim, durante as etapas de leitura das linhas da matriz, verifica-se que ocorre uma mudança no ambiente químico ao qual cada eletrodo está exposto. Isto ocorre porque dependendo do período de tempo que um dado eletrodo permaneceu desconectado, a concentração na superfície do mesmo pode ser restabelecida apenas pelo processo de difusão, como discutido para a técnica de varredura de pulso normal sem potencial de repouso. Como existem diferentes períodos de tempo a que cada eletrodo do arranjo permanece desconectado, o grau de reabastecimento da espécie eletroativa para a superfície dos eletrodos é, portanto, diferente.

Este comportamento, foi indicado como a principal causa para as distorções observadas nos voltamogramas obtidos no trabalho anterior [3], empregando-se a Transformada de Hadamard.

Na tentativa de eliminar as distorções observadas naquele trabalho, foi aplicada uma etapa pré-varredura, a qual simula uma leitura multiplexada, sem que, no entanto, a leitura das correntes provenientes dos eletrodos sejam monitoradas. Deste modo, pretendia-se condicionar o ambiente químico ao redor dos eletrodos, para então na segunda varredura realizar a aquisição dos dados. Mesmo assim, ainda eram observadas distorções nas medidas. Deste modo, também foi adotado uma forma de leitura onde entre cada linha matriz, os eletrodos foram mantidos por um tempo de repouso a um potencial que permitia a redissolução da espécie eletroativa. Este processo é semelhante ao descrito para a técnica de pulso normal com potencial de repouso.

Estes processos praticamente eliminaram as distorções observadas, porém causando um aumento do tempo necessário para a obtenção de uma curva voltamétrica multiplexada. Este tempo foi 4 vezes maior que aquele previsto teoricamente para este tipo de medida.

IV.4.2 - AVALIAÇÕES PRELIMINARES DA TÉCNICA MULTIPLEXADA

As constatações de que a corrente gerada no arranjo em função do número de eletrodos é aditiva, mostrado na Figura 4.3.3, e que o ruído do detector não está correlacionado com a amplitude do sinal, mostram que o sistema desenvolvido apresenta as características básicas para a obtenção de todas as vantagens esperadas pelo emprego da leitura multiplexada, utilizando-se Transformada de Hadamard. Por outro lado, isto mostra também que as possíveis distorções, não podem ser atribuídas às características do sistema, e desta maneira, a forma pela qual os eletrodos são empregados nas medidas, corresponde ao fato de maior importância.

Durante o processo de aprimoramento dos parâmetros operacionais a serem utilizados nas medidas voltamétricas multiplexadas, verificou-se que o oxigênio dissolvido no eletrólito suporte era um dos fatores responsáveis pelas distorções observadas anteriormente. A Figura 4.4.1 mostra voltamogramas a partir desta técnicas para Pb(II), obtidos com (A) e sem (B) a presença de oxigênio dissolvido na solução. Neste caso, pode ser observado que a presença de oxigênio causa uma diferença da primeira medida em relação as demais replicatas.

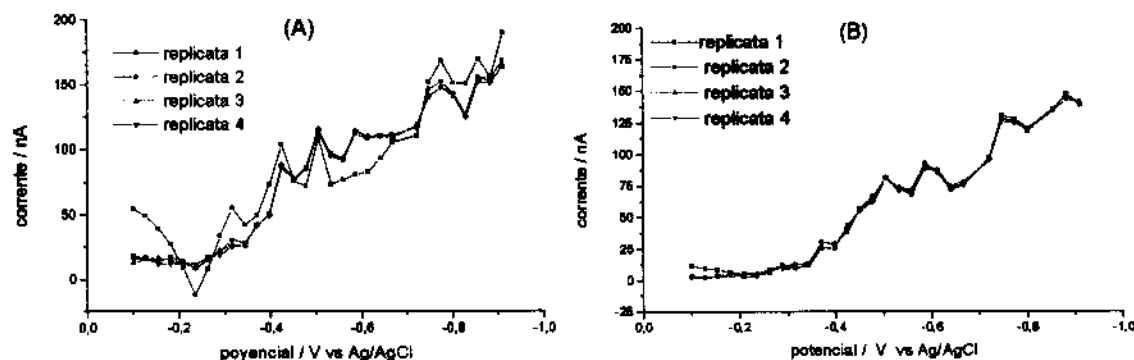


FIGURA 4.4.1 - Voltamogramas antes (A) e após (B) a etapa de desaeração, para a técnica de varredura multiplexada com 31 eletrodos. Ambas com Pb(II) $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão acetato pH 4,7.

Este comportamento pode ser explicado lembrando-se que o oxigênio sofre uma reação irreversível a aproximadamente $-0,05 \text{ V}$, assim durante a primeira etapa de leitura a corrente monitorada em cada eletrodo é o resultado da soma da corrente correspondente a espécie eletroativa e do oxigênio dissolvido. A concentração deste último elemento é alterada na superfície dos eletrodos entre as etapas (linhas) da leitura multiplexada, devido a um processo de redução. Como o oxigênio não apresenta um reação reversível, o artifício de se utilizar um tempo de repouso não restabelece a sua concentração inicial, como no caso do metal. Além disso, aparentemente, o processo de difusão do

oxigênio também não é capaz restabelecer, a concentração da espécie, nas taxas de varredura utilizadas.

Esta última consideração sugere que em medidas eletroquímicas que envolvam sistemas químicos irreversíveis ou espécies eletroativas reduzidas e oxidadas solúveis, o tempo de leitura das correntes entre as linhas da matriz de Hadamard será limitado pelo processo de difusão. Neste caso, o emprego de eletrodos com dimensões menores que as utilizadas neste trabalho favoreceria um transporte de massa mais eficiente para a superfície do eletrodo. Desta forma, o estado estacionário seria alcançado mais rapidamente, e portanto, os tempos de leitura de corrente entre as linhas da matriz de Hadamard seriam menores.

A distorção causada, no primeiro voltamograma, pela presença do oxigênio dissolvido foi verificada, neste trabalho, após a utilização de gases de melhor qualidade no processo de desaeração da célula eletroquímica. Isto garantiu uma completa remoção do oxigênio, eliminando assim, a necessidade de se empregar a etapa de pré-varredura. Como consequência direta deste fato, obteve-se um maior ganho de tempo de análise multiplexada, quando comparado com os valores obtidos no trabalho anterior.

Mesmo com a total ausência de oxigênio dissolvido, o emprego de análises com altas taxas de varredura, resultam em ainda em voltamogramas distorcidos, conforme mostra a Figura 4.4.2. Neste caso, estas distorções são consequência dos aspectos discutidos na técnica de varredura de potencial de pulso normal sem potencial de repouso, Figura 4.3.4 (C). Isto é decorrente do fato que entre as linhas da matriz, os eletrodos são apenas desconectados, e portanto a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo será governada apenas por difusão.

Desta forma, o uso de um tempo de repouso, num potencial que permita a redissolução da espécie eletroativa, era realmente necessário, quando medidas voltamétricas multiplexada fossem empregadas. Foi observado que um tempo de repouso de 1 ms entre cada linha, era suficiente para a obtenção de

curvas com o perfil voltamétrico esperado. Contudo, valores de corrente de mesma magnitude que aquelas obtidas pela técnica de varredura de eletrodo, só foram alcançados quando tempos de repouso de 10 ms foram usados.

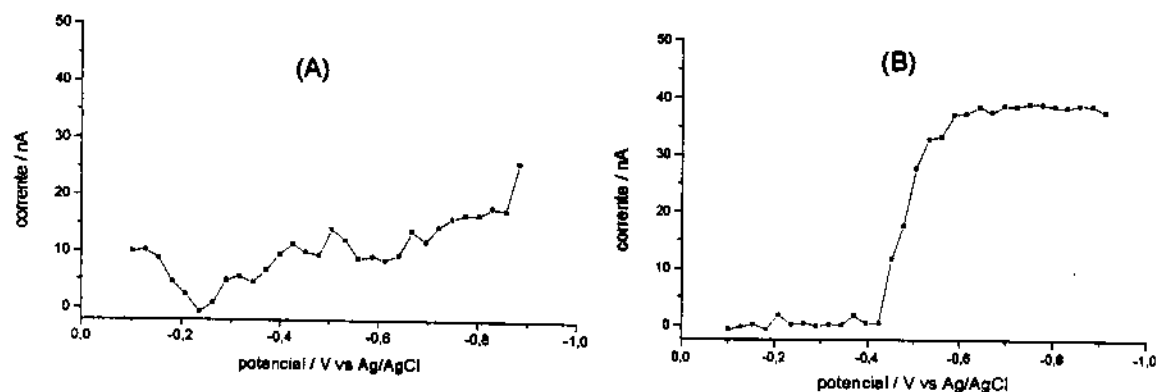


FIGURA 4.4.2 - Voltamogramas da técnica multiplexada obtidos utilizando-se 31 eletrodos. Taxa de varredura : (A) = 5000 mV/s, (B) = 500 mV/s. Ambas com Pb(II) 0,3 mmol L⁻¹, em 0,1 mol L⁻¹ de tampão acetato pH 4,7.

O voltamograma obtido através da técnica de voltametria multiplexada, apresenta-se como um pseudo-voltamograma, após a etapa de desmultiplexação. Assim, os pontos da curva representam as leituras individuais de corrente cada eletrodo. Desta forma, este voltamograma é semelhante aquele obtido pela técnica de varredura de eletrodo. Como já discutido, um dos principais objetivos deste trabalho foi a avaliação do comportamento do sistema voltamétrico proposto, frente a utilização de medidas multicanais. Deste modo, a comparação da técnica multiplexada com a varredura de eletrodo faz uso de todas estas propriedades.

IV.4.3 - AUMENTO NA RAZÃO SINAL/RUÍDO

A Figura 4.4.3 mostra curvas voltamétricas obtidas utilizando-se as técnica de varredura de eletrodo (A) e leitura multiplexada com Transformada de Hadamard (B). Como pode ser observado nesta figura, tanto os voltamogramas obtidos pela técnica de varredura de eletrodo e multiplexada, apresentam diferenças de resposta entre os eletrodos. Isto é consequência direta das diferenças de áreas entre os eletrodos.

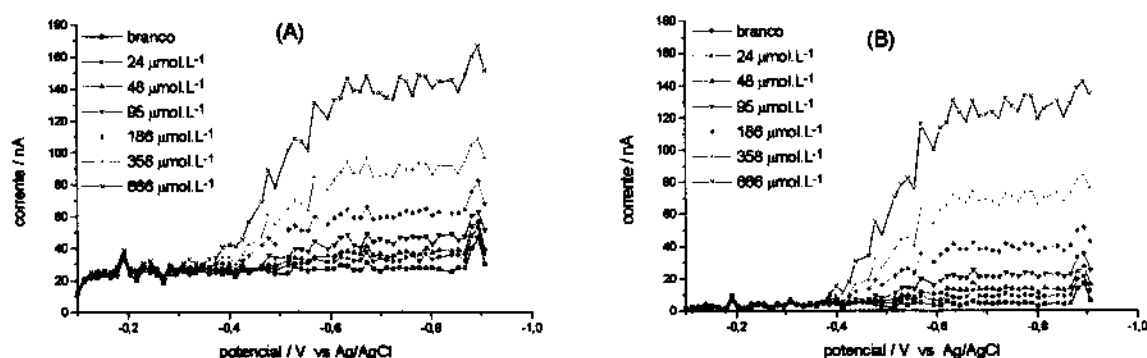


FIGURA 4.4.3 - Exemplos de respostas em função da variação da concentração do Pb(II) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão acetato pH 4,7, obtidos com as técnicas de varredura de eletrodo (A) e varredura multiplexada com tempo de repouso de 10 ms (B), ambas utilizando 63 eletrodos de trabalho.

A partir deste conjunto de dados foi possível construir curvas analíticas para as duas técnicas. A Figura 4.4.4 mostra que tanto a técnica de varredura de eletrodo (não multiplexada) como a técnica de varredura multiplexada possuem sensibilidades semelhantes. Contudo, como pode-se observar na Tabela 4.4.2, a técnica multiplexada apresenta um limite de detecção para Pb(II)

significativamente menor, quando comparada à técnica de varredura de eletrodo.

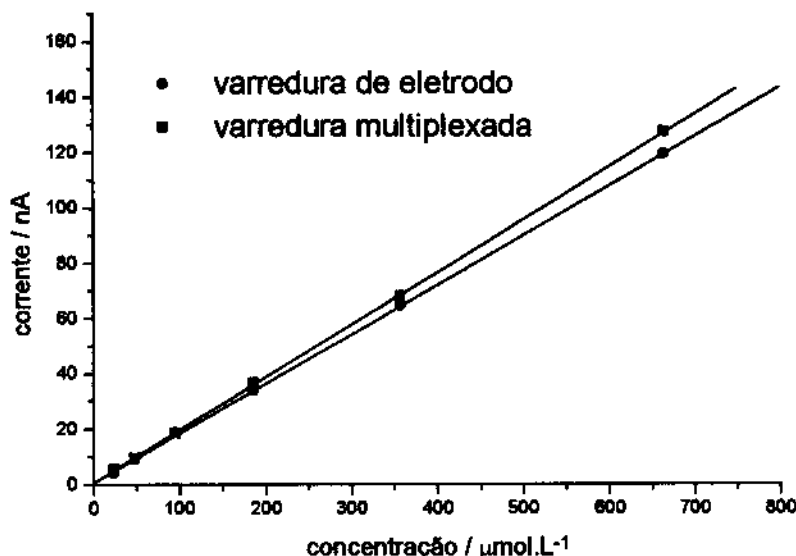


FIGURA 4.4.4 - Curvas analíticas para as técnicas de leitura individual e multiplexada (63 UME), utilizando-se Pb(II) como espécie eletroativa.

Varredura de eletrodo: corrente, nA = $0,1783 (\pm 0,001) \times \text{conc} (\mu\text{mol L}^{-1}) + 0,6 (\pm 0,4)$

Varredura multiplexada: corrente, nA = $0,1896 (\pm 0,001) \times \text{conc} (\mu\text{mol L}^{-1}) + 0,6 (\pm 0,3)$

coeficiente de correlação para as duas curvas: 0,9999

Assim, o melhor limite de detecção obtido pela técnica multiplexada é consequência de uma maior razão sinal/ruído, como pode ser verificado na Figura 4.4.5. Neste caso, as curvas mostram voltamogramas do eletrólito suporte, adquiridos pelas técnicas de varredura multiplexadas e de eletrodo, utilizando-se 63 UME, onde as barras representam os desvios padrão obtidos a partir de 6 replicatas. Pode-se constatar, que o desvio padrão apresentado na técnica multiplexada é, neste caso, cerca de 5 vezes menor do que aquele obtido pela técnica não-multiplexada. Isto se deve ao fato que na primeira técnica cada eletrodo (ponto da curva) representa uma média de 31 medidas, segundo a forma de leitura da matriz S de Hadamard.

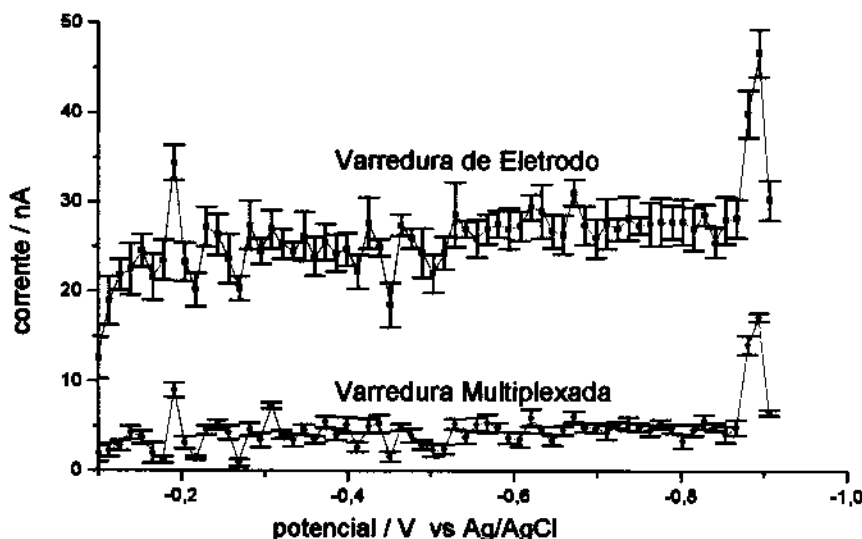


FIGURA 4.4.5 - Voltamogramas do eletrólito suporte (tampão acetato), onde as barras representam os desvios padrão obtidos a partir de 6 replicatas.

Como foi discutido anteriormente, a utilização da técnica multiplexada, empregando-se a Transformada de Hadamard, prevê uma melhora na SNR em função do número de canais utilizados. Devido tanto a versatilidade do circuito eletrônico como do programa gerenciador, foi possível avaliar este fato utilizando-se conjuntos de 15, 31 e 63 UME, todos pertencentes ao mesmo arranjo. Neste caso, para cada conjunto de eletrodos foi gerada uma matriz cíclica de Hadamard, constantes no Anexo II. A avaliação do limite de detecção em função do número de canais empregados na medida multiplexada, foi realizada a partir da construção de curvas analíticas para uma faixa de concentração de Pb(II) de $24 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $666 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Os resultados obtidos, com estes conjuntos, são apresentados na Tabela 4.4.2, onde pode ser verificado um ganho no limite de detecção (GLD), assim como o ganho da velocidade analítica (VGA), com o aumento do número de eletrodos utilizados na técnica multiplexada. A terceira e quarta colunas desta tabela evidenciam estes ganhos em relação à técnica não multiplexada.

É importante ressaltar o fato de que na tabela 4.4.2 é mostrado somente um limite de detecção para a técnica de varredura de eletrodo, uma vez que

neste caso este valor independe do número de eletrodos empregados. Além disso, no cálculo do ganho na velocidade analítica (VA), o tempo de varredura de eletrodo (t_{VE}) é igual ao tempo necessário para se realizar m medidas de varredura de eletrodo, onde m representa o número de vezes que os eletrodos são empregados na medida multiplexada. Ou seja, o número de vezes que um eletrodo deve ser lido para que seu resultado médio seja igual ao encontrado empregando-se a leitura multiplexada.

TABELA 4.4.2 : Limites de detecção (LD) para Pb(II) e ganho na velocidade analítica (VA), em função da técnica e do número de eletrodos utilizados. VE = Varredura de eletrodo, VM = Varredura multiplexada, t_{VE} = tempo de varredura de eletrodo, t_{VM} = tempo de varredura multiplexada. GLD = ganho do limite de detecção, GVA = ganho na velocidade analítica.

Técnica de Varredura	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	GLD (VE/VM)	GVA (t_{VE}/t_{VM})
Varredura de Eletrodo	200	—	—
Multiplexada (15 UME)	92	2,2	6
Multiplexada (31 UME)	53	3,8	12
Multiplexada (63 UME)	39	5,1	24

A Figura 4.4.6 mostra o ganho teórico em função do aumento do número de canais esperado para a multiplexação empregando-se a Transformada de Hadamard. Neste caso o fator de ganho teórico é dado por $n^*/2$, onde n representa o número de canais. Como pode ser observado por esta curva, existe uma relação exponencial entre o fator de ganho e o número de canais.

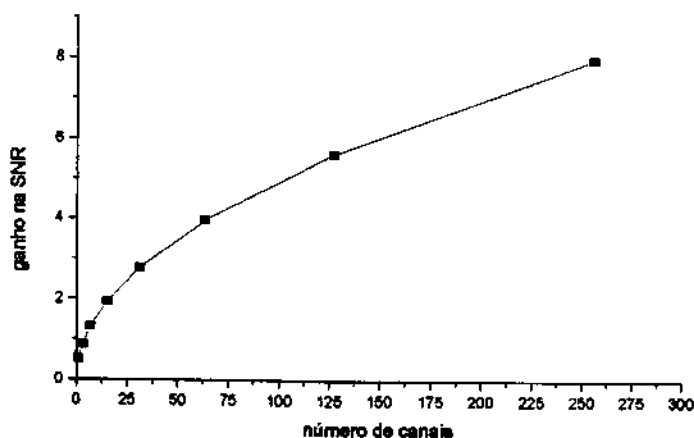


FIGURA 4.4.6 - Curva teórica que descreve o aumento na SNR em função do número de canais, utilizando-se o método multiplexado de Hadamard.

Outra vantagem teórica esperada para a multiplexação empregando a Transformada de Hadamard é o ganho da velocidade analítica, como discutido anteriormente. Neste caso, a utilização de 15, 31 e 63 canais resultariam em valores de ganhos teóricos de 8, 16 e 32, respectivamente. Desta forma, observa-se que este valor está relacionado ao número de vezes que um mesmo eletrodo participa da medida durante a multiplexação.

Considerando-se os valores mostrados na Tabela 4.4.2 observa-se que o ganho no limite de detecção encontrado para a medida multiplexada é ligeiramente maior que o valor teórico. Este fato pode estar relacionado, com as diferentes formas de pulso aplicadas às técnicas multiplexada e de varredura de eletrodo, que como discutido, podem influenciar na sensibilidade das medidas. Já os ganhos na velocidade analítica foram cerca de 25% menores do que os previstos teoricamente, em função da necessidade do tempo de repouso de 10 ms entre cada linha da matriz, conforme discutido anteriormente.

A tecnologia empregada na construção do instrumento proposto permitiria aumentar, ainda mais, o número de canais obtendo-se, possivelmente, um ganho maior na razão sinal/ruído. Isto pode ser afirmado baseado nos resultados mostrados na tabela 4.2.2. Entretanto, deve-se considerar também, neste caso, a relação custo/benefício. O aumento do

número de canais resultaria, diretamente, no aumento do número de eletrodos do arranjo. Sendo que neste último caso, o fator limitante seria as dificuldades encontradas para se construir arranjos com, por exemplo, 127 eletrodos. Além disso, os resultados encontrados neste trabalho já mostram as vantagens do emprego da medida multiplexada, e esforços devem ser, agora, direcionados no sentido da construção de arranjos modificados onde esta metodologia deverá oferecer maiores benefícios.

IV.4.4 - INTERPENETRAÇÃO DAS CAMADAS DE DIFUSÃO NA TÉCNICA MULTIPLEXADA

Alguns pesquisadores [26] têm demonstrado que o transporte de massa para cada eletrodo pertencente a um arranjo é afetado pelos seus vizinhos, e que este comportamento depende de fatores, tais como o tamanho e distância entre os eletrodos; o tempo de aplicação e a diferença de potencial aplicado entre eletrodos vizinhos, e finalmente pela forma de disposição dos eletrodos no arranjo.

No trabalho desenvolvido anteriormente [3], o arranjo de eletrodos utilizado nas medidas apresentava uma disposição irregular dos eletrodos de modo que a distância entre certos eletrodos possuíam valores inferiores aos recomendados. Desde modo, a interpenetração das camadas de difusão foi apontada, naquele trabalho, como uma das possíveis causas das distorções dos voltamogramas multiplexados.

No presente trabalho, a fim de se avaliar este efeito, a montagem do arranjo foi realizada de modo a permitir um controle rigoroso da distância entre os eletrodos.

Fazendo-se uso mais uma vez da grande versatilidade do circuito eletrônico, foram desenvolvidas diferentes formas de se operar o arranjo de 63 UME, de modo a se permitir variar a distância entre os eletrodos. Isto foi obtido apenas modificando o programa computacional de controle, sem que houvesse necessidade de mudanças no circuito eletrônico do instrumento, como também da construção de outros arranjos de eletrodos.

No primeiro modo de operação, foram empregados nas medidas multiplexadas conjuntos de eletrodos imediatamente vizinhos. Isto corresponde a uma distância entre os eletrodos de 10 vezes o seu diâmetro, cerca de 550 μm . Já no segundo modo, os eletrodos são lidos de maneira que seus vizinhos imediatos não façam parte da medida. Em outras palavras, a distância entre os eletrodos que efetivamente participavam da medida foi, neste caso, de 1100 μm . No terceiro e quarto modos de operação, o número de eletrodos centrais que não foram monitorados aumentou para 2 e 3, respectivamente. Desta forma, na prática obteve-se arranjos com o mesmo número de eletrodos, mas com diferentes distâncias entre eles.

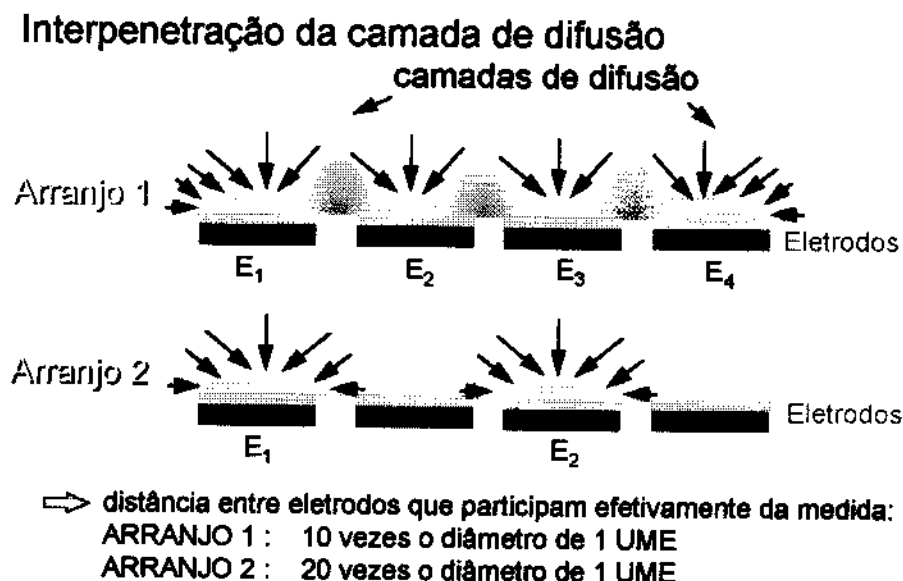


FIGURA 4.4.7 - Esquema de dois arranjos utilizados para se avaliar uma possível interpenetração das camadas de difusão.

A Figura 4.4.7 esquematiza um exemplo dos dois primeiros arranjos e o possível efeito de interpenetração das camadas de difusão de eletrodos vizinhos.

Quando a matriz de Hadamard para 15 eletrodos foi empregada todos os conjuntos descritos anteriormente foram utilizados. Já para a matriz de 31 eletrodos somente os dois primeiros conjuntos foram usados.

TABELA 4.4.3 : Limites de detecção (LD) de Pb(II) em função do número de eletrodos empregados na medida multiplexada e das distância entre eles.

Número de eletrodos	Distância entre eletrodos, μm	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
15	550	92
15	1100	57
15	1650	53
15	2200	48
31	550	53
31	1100	43

Os dados encontrados revelam que independentemente do número de canais empregados, houve diminuição do limite de detecção de Pb(II) em função do aumento da distância entre os eletrodos.

A Figura 4.4.8, mostra que o limite de detecção tende a um valor constante com o aumento da distância entre os eletrodos. Além disso, o comportamento da curva revela que para distâncias menores que 1100 μm (20 vezes o diâmetro de um UME) existe uma grande variação deste valor.

Este comportamento mostra que existe uma possível interpenetração entre as camadas de difusão dos eletrodos para distância menores que 1100 μm ou, pelo menos, uma perturbação de suas camadas. Este efeito pode ser decorrência da diminuição da contribuição da componente radial do transporte

de massa, que seria afetada pela interpenetração das camadas de difusão. O processo de difusão seria então menos efetivo, pois, haveria uma diminuição do fluxo da espécie eletroativa para a superfície do eletrodo, e conseqüentemente, resultando em piores limites de detecção.

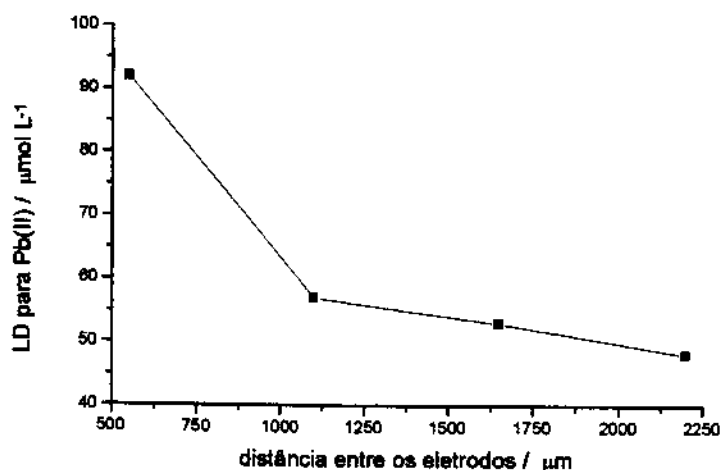


FIGURA 4.4.8 - Limites de detecção para Pb(II) em função da distância entre os eletrodos, empregando-se a técnica de voltametria multiplexada com 15 UME.

Desta forma, recomenda-se que quando medidas voltamétricas multiplexadas forem empregadas, a distância entre os eletrodos pertencentes ao arranjo deva ser superior a 20 vezes o diâmetro de 1 ultramicroeletrodo, evitando, deste modo, a interpenetração das camadas de difusão dos eletrodos.

V - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O esquema eletrônico do instrumento, proposto no trabalho anterior (31 canais) e ampliado neste trabalho (63 canais), comprovou possuir uma excelente versatilidade, principalmente quanto ao monitoramento e seleção dos eletrodos pertencentes ao arranjo.

Devido a esta grande flexibilidade, o instrumento desenvolvido permite determinações utilizando-se um único eletrodo ou conjuntos de eletrodos para as técnicas de pulso normal ou diferencial, rampa na forma de escada e rampa triangular, além de viabilizar várias metodologias do emprego de arranjos de UME através do monitoramento dos ultramicroeletrodos de maneira independente ou multiplexada.

A possibilidade de se monitorar os eletrodos individualmente ou de forma multiplexada, abre a possibilidade de se realizar medidas amperométricas empregando-se arranjos de eletrodos modificados, possibilitando determinações simultâneas de diferentes espécies.

O sistema de seleção dos eletrodos permite a utilização de conjuntos com o mesmo número de eletrodos, mas com diferentes distâncias entre os mesmos. Isto possibilita o estudo da interpenetração das camadas de difusão dos eletrodos pertencentes ao arranjo. Além disso, este sistema pode selecionar conjuntos de eletrodos, de modo que, um conjunto é utilizado para gerar uma espécie eletroativa, enquanto o outro é empregado no monitoramento da concentração desta espécie, simulando os chamados arranjos interdigitalizados. Outros estudos, que também podem ser realizados tirando-se proveito deste sistema, se referem aos mecanismos de transporte de massa da espécie eletroativa da solução para a superfície do eletrodo. É importante ressaltar que todas estas formas de medidas podem ser realizadas sem que seja necessário alterar o circuito eletrônico do instrumento.

A técnica de leitura multiplexada apresentou um aumento significativo na razão sinal/ruído, quando comparada com a técnica de varredura de eletrodo. O valor do limite de detecção para Pb(II) empregando-se a técnica de varredura de eletrodo foi de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto que para a medida multiplexada foram encontrados valores iguais a 92, 53 e $39 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o emprego de 15, 31 e 63 eletrodos, respectivamente.

A utilização de diferentes conjuntos de eletrodos, possibilitou, ainda, comprovar que o ganho no limite de detecção, assim como a velocidade de aquisição de dados, aumentam com o número de canais utilizados na leitura multiplexada.

Uma das causas observadas para as distorções dos voltamogramas multiplexados obtidos no trabalho anterior foi a presença de oxigênio dissolvido na solução em estudo. A remoção efetiva desta espécie, possibilitou a eliminação da etapa de pré-varredura. Contudo, devido a forma pela qual os eletrodos são empregados durante este tipo de medida, foi confirmada a necessidade do uso de um tempo de repouso nas medidas de corrente entre as linhas da matriz. Este último fato, revela que, o tempo de multiplexação teórico poderá ser alcançado com o uso de eletrodos com menores dimensões, onde, neste caso, o estado estacionário será mais rapidamente estabelecido.

Os resultados obtidos com a voltametria multiplexada, utilizando-se conjuntos de eletrodos com diferentes distâncias entre os eles, revelaram uma melhora no limite de detecção com o aumento desta distância. Assim quando esta distância é aumentada de 550 para $2200 \mu\text{m}$, os limites de detecção de Pb(II) obtidos foram de 92 e $48 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados indicam que durante o processo da leitura multiplexada possa estar ocorrendo uma interpenetração das camadas de difusão de eletrodos vizinhos. Desta forma, é recomendado o uso de arranjo cuja a distância mínima entre os eletrodos seja de 20 vezes o diâmetro do UME.

A tecnologia empregada na construção do arranjo de eletrodos, mostrou grandes limitações, principalmente na dificuldade de se obter materiais de

suporte com as qualidades desejadas. Novas formas de confecção destes arranjos, com eletrodos de menores dimensões e com diferentes seletividades, são características desejadas para que possam ser utilizadas todas as vantagens do sistema proposto.

VI - BIBLIOGRAFIA

1. Correia, A.N.; Mascaro, L.H.; Machado, S.A.S.; Mazo, L.H.; Avaca, L.A.; *Química Nova*; **18**(5) (1995) 475.
2. Wightman, R.M.; *Anal. Chem.*; **53** (1981) 1125A.
3. Rohwedder, J.J.R.; "*Desenvolvimento de um Sistema Multieletrodo para Medidas Voltamétricas*"; Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas (1995).
4. Bond, A.M.; *Analyst*, **119** (1994).
5. Bond, A.M.; Fleischmann, M.; Robinson, J.; *J. Electroanal. Chem.*, **172** (1984) 11.
6. Bond, A.M.; Fleischmann, M.; Robinson, J.; *J. Electroanal. Chem.*, **168** (1984) 299.
7. Bond, A.M.; Fleischmann, M.; Robinson, J.; *J. Electroanal. Chem.*, **180** (1984) 257.
8. Lawrence, C.M.; Slater, J.M.; *Anal. Proc.*; **29** (1992) 12.
9. Wightman, R.M.; Wipf, D.O.; *Electroanal. Chem.*; **15** (1989) 267.
10. Thormann, W. van den Bosch, P.; Bond, A.M.; *Anal. Chem.*; **57** (1985) 2764.
11. Meyer, H.; Drewer, H.; Gründig, B.; Cammann, K.; Kakerow, R.; Manoli, Y.; Mokwa, W.; Rospert, M.; *Anal. Chem.*; **67** (1995) 1164.
12. Bond, A.M.; Oldham, K.B.; Zoski, C.G.; *Anal. Chim. Acta*; **216** (1989) 89.
13. Birke, L.R.; Huang, Z.; *Anal. Chem.*; **64** (1992) 1513.
14. Stojek, Z.; *Mikrochim. Acta*, **II** (1991) 353.
15. Kissinger, T.P.; Hart, J.B.; Adams, R.N.; *Brain Research*, **55** (1973) 209.
16. Engstrom, R.C.; Weber, M.; Wunder, D.J.; Burgess, R.; Winquist, S.; *Anal. Chem.*; **58** (1986) 986.
17. Baranski, A.S.; *Anal. Chem.*; **59** (1987) 662.
18. Brett, C.M.A.; Brett, A.M.O.; Tugulea, L.; *Anal. Chim. Acta*; **322** (1996) 151.
19. Harman, A.R.; Baranski, A.S.; *Anal. Chim. Acta*; **239** (1990) 35.
20. White, J.G.; Claire III, R.L.St.; Jorgenson, J.W.; *Anal. Chem.*; **58** (1986) 239.

21. Hsueh, C.C.; Brajter-Toth, A.; *Anal. Chim. Acta*; **321** (1996) 209.
22. Kristensen, E.W.; Wilson, R.L.; Wightman, R.M.; *Anal. Chem.*; **58** (1986) 986.
23. Wipf, D.O.; Wightman, R.M.; *Anal. Chem.*; **60** (1988) 2460.
24. Fitch, A.; Evans, D.; *J. Electroanal. Chem.*; **202** (1986) 83.
25. Strohhben, W.E.; Smith, D.K.; Evans, D.H.; *Anal. Chem.*; **62** (1990) 1709.
26. Caudili, W.L.; Howell, J.O.; Wightman, R.M.; *Anal. Chem.*; **54** (1982) 2532.
27. Magge Jr, L.J.; Osteryoung, J.; *Anal. Chem.*; **61** (1989) 2124.
28. Niwa, O.; Horiuchi, T.; Morita, M.; Huang, T.; Kissinger, P.T.; *Anal. Chim. Acta*; **318** (1996) 167.
29. Fang, T.; McGrath, M.J.; Diamond, D.; Smyth, M.R.; *Anal. Chim. Acta*; **305** (1995) 347.
30. McGrath, M.J.; Fang, T.; Diamond, D.; Smyth, M.R.; *Anal. Letters*; **28**(4) (1995) 685.
31. Niwa, O.; Tabei, H.; Solomon, B.P.; Xie, F.; Kissenger, P.T.; *J. Chromat. B*; **670** (1995) 21.
32. Sanderson, D.G.; Anderson, L.B.; *Anal. Chem.*; **57** (1985) 2388.
33. Niwa, O.; *Electroanalysis*; **7** (1995) 606.
34. Brearly, T.H.; Dishy, A.K.; Fielden, P.R.; *Anal. Proc.*; **26** (1989) 389.
35. Anderson, J.L.; Ou, T.Y.; Moldoveanu, S.; *J. Electroanal. Chem.*; **196** (1985) 213.
36. Aoki, A.; Matsue, T.; Uchida, I.; *Anal. Chem.*; **62** (1990) 2206.
37. van der Linden, W.E.; Bos, M.; Bos, A.; *Anal. Proc.*; **26** (1989) 329 .
38. Reller, H.; Eisner-Kirowa, E.; Gileadi, E.; *J. Eletroanal. Chem.*; **138** (1982) 65.
39. Scharifker, B.R.; *J. Electroanal. Chem.*; **240** (1988) 61.
40. Kissenger, P.T.; Heinemann, W.R.; "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, 1st ed., New York (1984).
41. Donten, D.; Kublik; *J. Eletroanal. Chem.*; **196** (1985) 275.

42. Gunasingham, H.; Tay, B.T.; Ang, K.P.; *Anal. Chem.*; **58** (1986) 1578.
43. Alexander, P.W.; Akapongkul, U.; *Anal. Chim. Acta*; **148** (1983) 103.
44. Alexander, P.W.; Akapongkul, U.; *Anal. Chim. Acta*; **166** (1986) 119.
45. Koaunaves, S.P.; Deng, W.; *Anal. Chem.*; **65** (1993) 375.
46. Wightman, R.M.; *Science*; **240** (1988) 415.
47. Wipf, D.O.; Kristensen, W.; Deakin, M.R.; Wightman, R.M.; *Anal. Chem.*; **60** (1988) 306.
48. Tay, E.B.; Khoo, S.; Loh, S.; *Analyst*, **114** (1989) 1039.
49. Yoshida, Z.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54** (1981) 562.
50. Fang, T.; McGrath, M.; Diamond, D.; Smyth, M.R.; *Anal. Chim. Acta*; **305** (1995) 347.
51. Kasai, N.; Matsue, T.; Uchida, I.; *Electroanalysis*; **8** (1996) 748.
52. Paeschke, M.; Dietrich, F.; Uhlig, A.; Hintsche, R.; *Electroanalysis*; **8** (1996) 891.
53. Matsue, T.; Aoki, A.; Ando, E.; Uchida, I.; *Anal. Chem.*; **62** (1990) 407.
54. Aoki, A.; Matsue, T.; Uchida, I.; *Anal. Chem.*; **64** (1992) 44.
55. Malcome-Lawes, D.J.; "Microcomputers and Laboratory Instrumentation", Plenum Press, 2nd ed., London, 1988.
56. Busch, W.K.; Busch, M.A.; "Multielement Detection Systems for Spectrochemical Analysis", John Wiley & Sons, 1st ed., New York, 1990.
57. Ibbett, R.N.; Aspinall, D.; Grainger, J.F.; *Applied Optics*; **7** (1968) 1089.
58. Lago, C.L.; Juliano, V.F.; Kascheres, C.; *Anal. Chim. Acta*; **310** (1995) 281.
59. Quinn, C.P.; Wagner, J.G.; Heller, A.; Yarnitzky, C.N.; *Instr. Science & Tech.*; **24**(4) (1996) 263.
60. Belmont, C.; Tercier, M.L.; Buffle, J.; Fiaccabrino, G.C.; Koudelka-Hep, M.; *Anal. Chim. Acta.*; **329** (1996) 203.
61. IUPAC, "Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis-II. Data Interpretation"; *Spectrochim. Acta.*; **33B** (1978) 242.
62. Treado, P.J.; Morris, M.D.; *Anal. Chem.*; **61** (1989) 723A.

ANEXO I

Esquemas Eletrônicos

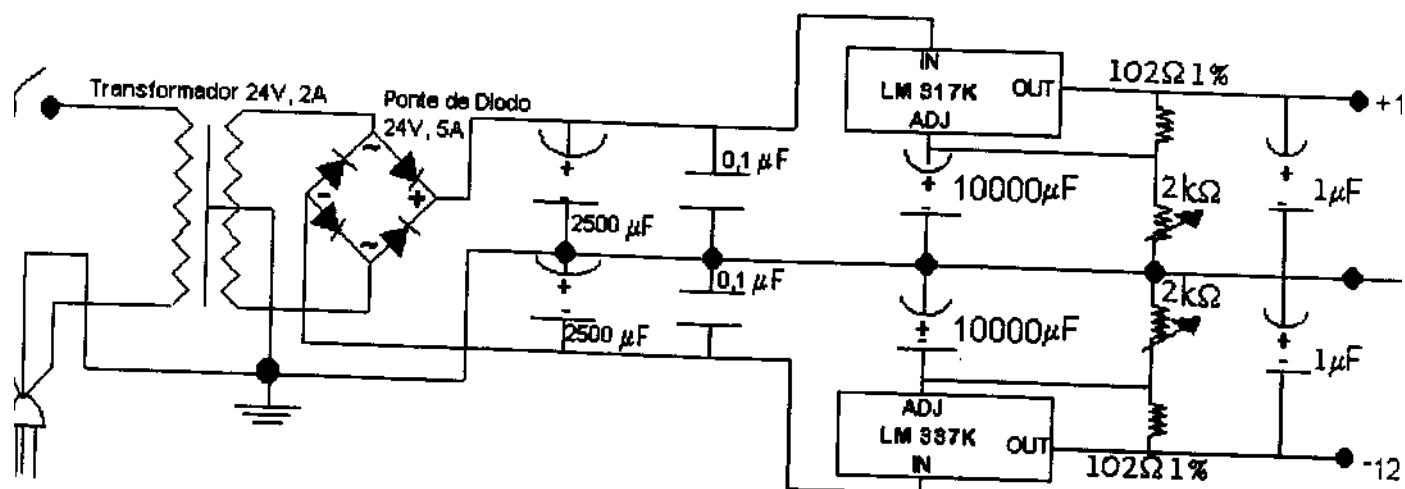


FIGURA AI.1 - Esquema da fonte de alimentação

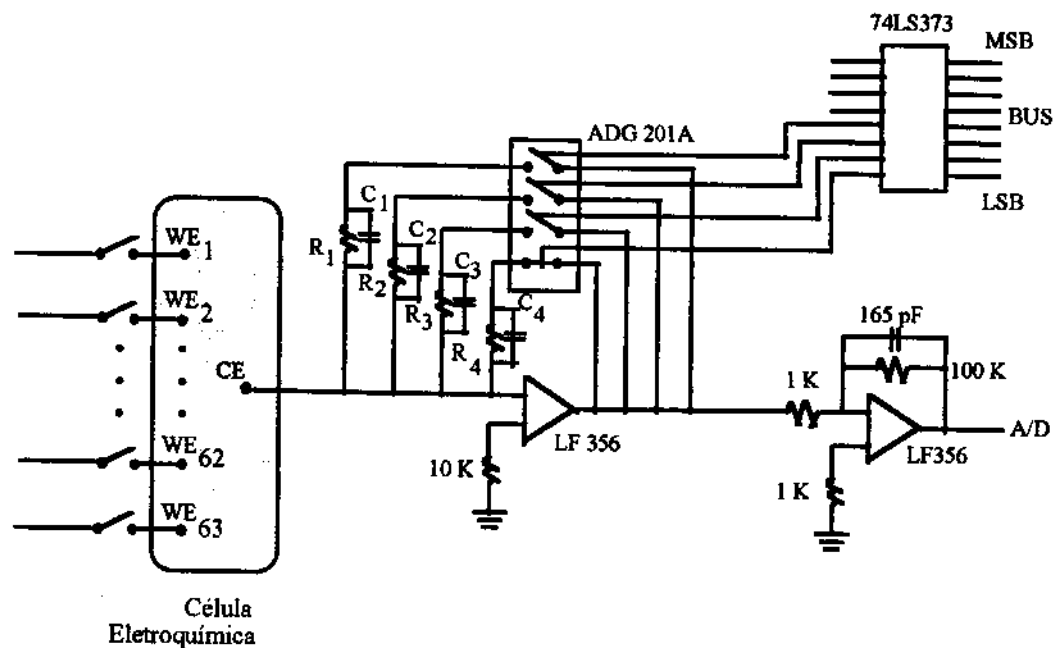


Figura AI.2 - Circuito eletrônico do conversor corrente/voltagem empregado no instrumento. Valores de R_1 a R_4 descritos na Tabela 3.2.1. $C_1 = 330$ nF, $C_2 = 150$ nF, $C_3 = 15,6$ nF e $C_4 = 1,65$ nF.

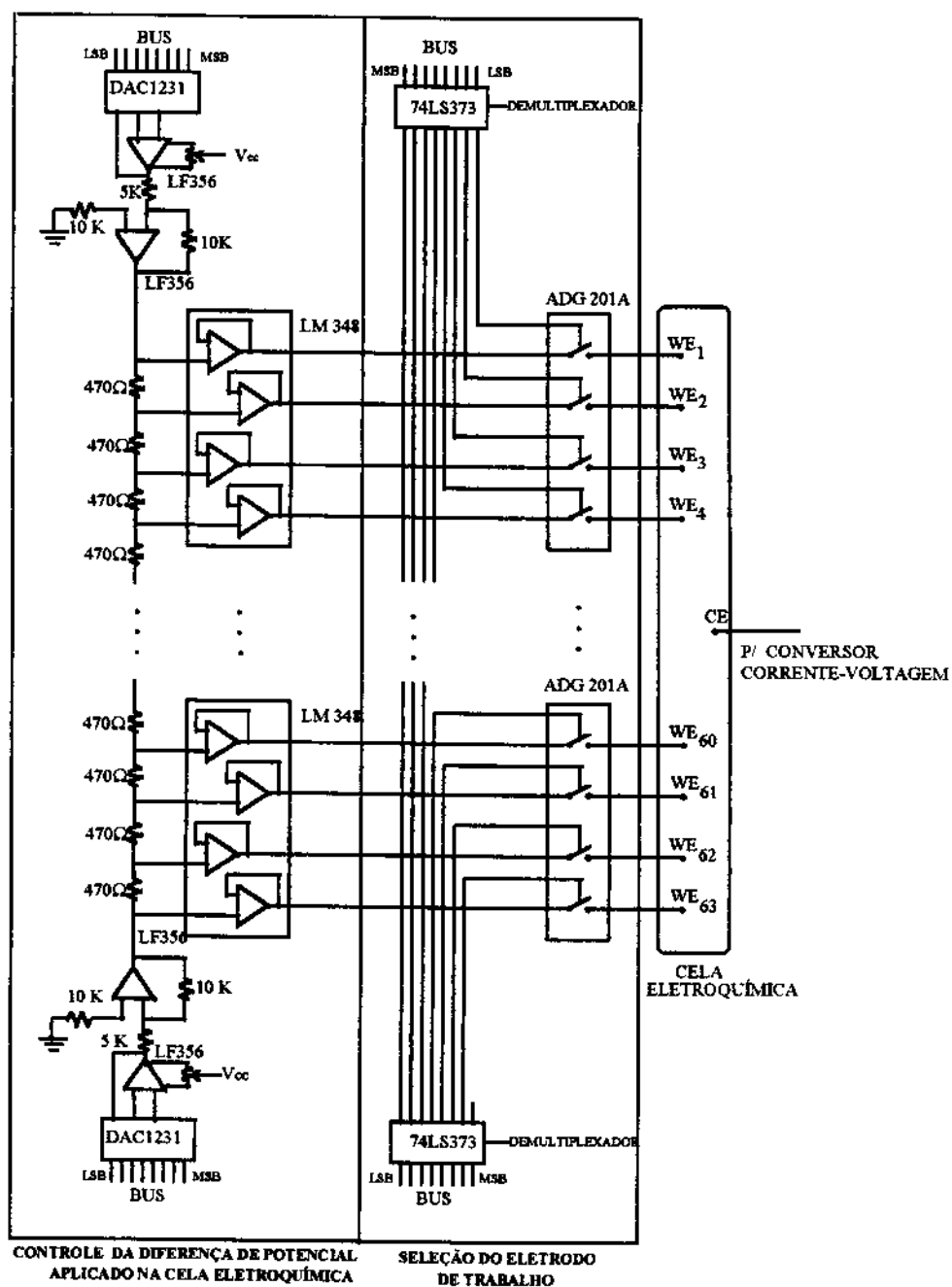


Figura A1.3 - Sistema de controle da diferença de potencial aplicado a célula eletroquímica e seleção do eletrodo de trabalho

ANEXO II

Matrizes de Hadamard

```

111100010011010
111000100110101
110001001101011
100010011010111
000100110101111
001001101011110
010011010111100
100110101111000
001101011110001
011010111100010
110101111000100
101011110001001
010111100010011
101111000100110
011110001001101

```

TABELA AII.1 - Matriz S cíclica de Hadamard para o gerenciamento de 15 eletrodos de trabalho

1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	
1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	
1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	
1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	
1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	
0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	
0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	
0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	
1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	
1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	
0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	
1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	0	
1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	
1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	
0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	
1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	
0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	
1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	
0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	
0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	
0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	
0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	
1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	
0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	
0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1	
1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0
1	1	0	0	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1
1	0	0	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	
0	0	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	
0	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1

TABELA AII.2 - Matriz S cíclica de Hadamard para o gerenciamento de 31 eletrodos de trabalho.

ANEXO III

Programa Gerenciador

-Constantes utilizadas no gerenciamento da interface comercial PCL-711S

Global Const contad0% = 544	'220H = Base + 0
Global Const contad1% = 545	'221H + 1
Global Const contad2% = 546	'222H + 2
Global Const contctr% = 547	'223H + 3
Global Const rADLSB% = 548	'224H + 4
Global Const rADMSB% = 549	'225H + 5
Global Const diginLSB% = 550	'226H + 6
Global Const diginMSB% = 551	'227H + 7
Global Const intclear% = 552	'228H + 8
Global Const GAIN% = 553	'229H + 9
Global Const multican% = 554	'22AH +10
Global Const intctr% = 555	'22BH +11
Global Const adtrigger% = 556	'22CH +12
Global Const digoutLSB% = 557	'22DH +13
Global Const digoutMSB% = 558	'22EH +14

-Constantes utilizadas no gerenciamento do sistema voltamétrico

Global Const BUS% = 557	'Bus de dados
Global Const ADDRESS% = 558	'endereço de controle demultiplexador e D/A's
Global Const DISMULT% = 239	'byte de desabilitação dos latches e D/A's
Global Const BYHCSL1% = 249, BYLCSH1% = 96, BYLCSL1% = 121	'byte de controle do D/A1
Global Const BYHCSL2% = 250, BYLCSH2% = 160, BYLCSL2% = 186	'byte de controle do D/A2
Global Const LATGAN% = 207	'endereço de latch do ganho
Global Const LATCH% = 239	'endereços dos latches

-Variáveis utilizadas no gerenciamento do sistema voltamétrico

Global set1%, set2%	'eletrodos
Global volti	'potencial inicial em volts
Global voltf	'potencial final em volts
Global media	'média de integração do AD
Global numbpoint%	'número de leituras do AD
Global inicpoint%	'início da integração
Global finalpoint%	'final da integração
Global reply%	'replicatas
Global tempo#	'velocidade de varredura
Global flagsave, flaggraph%, flagtab%, flagopen%, flagform4%, flagmess, flagcurcorr%	'flags
Global differentpot%, amplitude%, mvdifi%, mvdiff%	
Global medfator, auxfator	
Global controlalisa%	
Global labbel\$	
Global tech\$	
Global byte1%, byte2%, byte3%, byte4%, byte5%, byte6%, byte7%, byte8%	
Global mvolti%, mvoltf%, delta%	
Global deltapot%, negdelta%	
Global ymax, ymin, xmax, xmin	
Global cont%, contelec%	
Global controlgain%	
Global mvoltasv%	
Global repoti%, repotf%	

Global auxiliar1, auxiliar2, elect%, eleclact%, numLATCH%, bbyte%
 Global tc, tss, tdd, trr, ts, auxlc, tempur, tempagi
 Global auxrel
 Global clearpot%, clearpuragita
 Global crohada%
 Global tempurga%
 Global autobyte%, tempagita%
 Global purgao, agita0
 Global contcolor
 Global lin%, done%
 Global mvoltrest%, dif, diff
 Dim s1%, s2%
 Dim ti#, te#, t#, n#, a#
 Dim relógio%
 Dim MSB1%, LSB1%, MSB2%, LSB2%
 Dim lbyte%
 Dim hbyte%
 Dim auxmedia
 Global integr%
 Global c2%
 Global nome\$, auxstring\$
 Global erasei
 Global auxrate%
 Global agitacon%
 Global vip%
 Global oto%

-Variáveis indexadas utilizadas no gerenciamento do sistema voltamétrico

Global current(5000)
 Global potential(5000)
 Global leitura(5000)
 Global temmpo(5000)
 Global fattor(74)
 Global lachbyte(8)
 Global bm(64, 9)
 Global bm31(32, 5), bm31al(64, 9)
 Global bm31nc(32, 5)
 Global inversa31nc(31, 31)
 Global hadacur(65)
 Global inversa(63, 63)
 Global inversa31(31, 31)
 Global inversa15(15, 15)
 Global bm16(15, 2)
 Global bm16g1(15, 4)
 Global bm16g2(15, 6)
 Global bm16g3(15, 8)

-Sub-rotina que controla a aplicação de potenciais distintos em cada conversor D/A

```

Sub DAD (mvolti%, mvoltf%)
byteDA1% = ((mvolti% * .86584167) + 2058.95969) 'equações de conversão
MSB1% = Int(byteDA1% / 16)
LSB1% = ((byteDA1% - (MSB1% * 16)) * 16)
byteDA2% = ((mvoltf% * .85294454) + 2051.58284)
MSB2% = Int(byteDA2% / 16)
LSB2% = ((byteDA2% - (MSB2% * 16)) * 16)
out BUS%, MSB1% 'dado
out ADDRESS%, DISMULT% 'CS alto byte 1/2 alto
out ADDRESS%, BYHCSL1% 'CS baixo byte 1/2 alto
out ADDRESS%, DISMULT%
out BUS%, LSB1% 'dado
out ADDRESS%, BYLCSL1% 'byte 1/2 baixo CS baixo
out ADDRESS%, BYLCSH1% 'byte 1/2 baixo CS alto
out ADDRESS%, DISMULT% 'byte 1/2 alto CS alto
out BUS%, MSB2% 'dado
out ADDRESS%, DISMULT% 'CS alto
out ADDRESS%, BYHCSL2%
out ADDRESS%, DISMULT%
out BUS%, LSB2% 'dado
out ADDRESS%, BYLCSL2% 'byte 1/2baixo CS baixo
out ADDRESS%, BYLCSH2% 'byte 1/2 baixo CS alto
out ADDRESS%, DISMULT%
End Sub

```

-Sub-rotina que controla a aplicação do mesmo potencial em cada conversor D/A

```

Sub DAS (mvolti%)
byteDA1% = ((mvolti% * .86584167) + 2058.95969)
MSB1% = Int(byteDA1% / 16)
LSB1% = ((byteDA1% - (MSB1% * 16)) * 16)
byteDA2% = ((mvolti% * .85294454) + 2051.58284)
MSB2% = Int(byteDA2% / 16)
LSB2% = ((byteDA2% - (MSB2% * 16)) * 16)
out BUS%, MSB1%
out ADDRESS%, DISMULT%
out ADDRESS%, BYHCSL1%
out ADDRESS%, DISMULT%
out BUS%, LSB1%
out ADDRESS%, BYLCSL1%
out ADDRESS%, BYLCSH1%
out ADDRESS%, DISMULT%
out BUS%, MSB2%
out ADDRESS%, DISMULT%
out ADDRESS%, BYHCSL2%
out ADDRESS%, DISMULT%
out BUS%, LSB2%
out ADDRESS%, BYLCSL2%
out ADDRESS%, BYLCSH2%
out ADDRESS%, DISMULT%
End Sub

```

-Sub-rotina de controle de tempo

```
Sub delay (tc)
For j = 1 To tc
Next
End Sub
```

-Sub-rotina que controla o número de leituras de A/D

```
Sub numbpnts (media)
For m = 1 To numbpnt%
    readAD ADbyte%
    leitura(m) = ADbyte%
Next
auxmedia = 0
For i = inicpoint% To finalpoint%
    auxmedia = auxmedia + leitura(i)
Next
integr% = ((finalpoint% - inicpoint%) + 1)
auxmedia = Int(auxmedia / integr%)
media = 0
If controlgain% = 1 Then media = ((auxmedia - 2035.6036) / (-45.99423))
If controlgain% = 2 Then media = ((auxmedia - 2028.614) / (-87.73789))
If controlgain% = 3 Then media = ((auxmedia - 2026.9668) / (-809.13422))
If controlgain% = 4 Then media = ((auxmedia - 2025.26867) / (-8013.75737))
End Sub
```

-Sub-rotina que controla o conversor A/D

```
Sub readAD (ADbyte%)
hbyte% = 16
out adtrigger%, 0          inicia a conversão
While (hbyte% And 16) > 0 verifica final da conversão
    hbyte% = inp(rADMSB%)
Wend
hbyte% = inp(rADMSB%)
lbyte% = inp(rADLSB%)
ADbyte% = (hbyte% * 256) + lbyte%
End Sub
```

-Sub-rotina que retorna o sistema voltamétrico as condições iniciais

```
Sub resetpotencio ()
For i = 1 To 8
    out BUS%, 255          todos eletrodos desconectados
    out ADDRESS%, (LATCH% + i) controle dos latches pelo demultiplexador
Next i
out ADDRESS%, DISMULT%
If agitacon% = False Then resetpurgaeagita
out BUS%, 127
out ADDRESS%, DISMULT%
```

```

out ADDRESS%, BYHCSL1%
out ADDRESS%, DISMULT%
out BUS%, 15
out ADDRESS%, BYLCSL1%
out ADDRESS%, BYLCSH1%
out ADDRESS%, DISMULT%
out BUS%, 127
out ADDRESS%, DISMULT%
out ADDRESS%, BYHCSL2%
out ADDRESS%, DISMULT%
out BUS%, 15
out ADDRESS%, BYLCSL2%
out ADDRESS%, BYLCSH2%
out ADDRESS%, DISMULT%
End Sub

```

-Sub rotina para a execução da técnica de cronoamperimetria

```

Sub crono ()
Erase current      ' zera as respectivas
Erase temm         ' variáveis
conti% = 1         ' inicializa o contador
laty               ' executa a sub-rotina que controla a conexão dos eletrodos
perif = desliga(perif) ' desabilita as interrupções de gerenciamento dos periféricos
DAS mvolti%        ' executa a sub-rotina que aplica o mesmo potencial a ambos os DA's
While conti% <= numbpoint% ' controle do número de leituras
  readAD ADbyte%      ' executa sub-rotina de leitura do AD
  current(conti%) = ADbyte% ' armazena os bytes lidos
  conti% = conti% + 1 ' incrementa o contador
Wend
perif = liga(perif)  ' habilita as interrupções de gerenciamento dos periféricos
resetpotencio       ' executa a sub-rotina que retorna o potenciostato as condições iniciais
End Sub

```

-Sub-rotina que executa a técnica de voltametria cíclica

```

Sub CV ()
zeravalpot        ' zera variáveis utilizadas nesta sub-rotina
laty               ' executa a sub-rotina que controla a conexão dos eletrodos
perif = desliga(perif) ' desabilita as interrupções de gerenciamento dos periféricos
DAS mvoltrest%     ' executa a sub que aplica o mesmo potencial a ambos os DA's
delay tss          ' tempo de pré-condicionamento
If mvolti% < mvoltf% Then auxdelt% = deltapot%
If mvolti% > mvoltf% Then auxdelt% = (-1 * deltapot%)
While (mvolti% - auxdelt%) <> mvoltf% ' looping para incremento do potencial
  DAS mvolti%
  numbpoints media ' executa sub-rotina de leitura do AD
  cont% = cont% + 1 ' incrementa o contador
  potential(cont%) = (mvolti% / 1000) ' armazenamento das ddp's aplicadas
  current(cont%) = media ' armazenamento das correntes lidas
  mvolti% = (mvolti% + auxdelt%) ' incremento na ddp
  delay tc          ' atraso entre aplicações de potenciais distintos
Wend
mvolti% = (mvolti% - (2 * auxdelt%))

```

```

While (mvolti% + auxdelt%) <> (volti * 1000) ' looping para incremento do potencial
  DAS mvolti%
  numbpnts media
  cont% = cont% + 1
  potential(cont%) = (mvolti% / 1000)
  current(cont%) = media
  mvolti% = (mvolti% - auxdelt%)
  delay tc
Wend
perif = liga(perif) ' habilita as interrupções de gerenciamento dos periféricos
resetpotencio ' executa a sub-rotina que retorna o potenciostato as condições iniciais
End Sub

```

-Sub-rotina para a execução da técnica de voltametria multiplexada empregando-se 63 eletrodos de trabalho

```

Sub hadamares ()
Erase potential
Erase hadacur
Erase current
auxiliar1 = 0
auxiliar2 = 0
perif = desliga(perif)
For i = 1 To 63
  For j = 1 To 8
    out BUS%, 0' bm31a(i, j)
    out ADDRESS%, (LATCH + j)
    out ADDRESS%, DISMULT%
  Next j
  DAS mvoltrest%'DAS mvolti%
  delay tss
  For j = 1 To 8
    out BUS%, bm(i, j)
    out ADDRESS%, (LATCH% + j)
    out ADDRESS%, DISMULT%
  Next j
  DAD mvolti%, mvoltf% 'aplica ddp distintas e/ou iguais nos dois DA's
  numbpnts media
  hadacur(i) = media
  For j = 1 To 8 'desconecta todos os eletrodos
    out BUS%, 255
    out ADDRESS%, (LATCH% + j)
    out ADDRESS%, DISMULT%
  Next j
  delay tc
Next i
perif = liga(perif)
resetpotencio
For l = 1 To 63
  somma = 0
  For k = 1 To 63
    a = inversa(l, k)
    b = hadacur(k)
    c = a * b
    somma = somma + c
  Next k
Next l

```

```

    Next k
    current(l) = somma
Next l
escalaxve
End Sub

```

- Sub rotina para execução da técnica de varredura de eletrodo de pulso normal

```

Sub scanelec ()
Erase current
Erase potential
For i = 1 To 8          'conecta todas as chaves
    out BUS%, 0
    out ADDRESS%, (LATCH% + i)
    out ADDRESS%, DISMULT%
Next i
perif = desliga(perif)
DAS mvoltrest%          'potencial de repouso.
delay tss               'tempo de repouso
perif = liga(perif)
For i = 1 To 8          'desconecta todas as chaves
    out BUS%, 255
    out ADDRESS%, (LATCH% + i)
    out ADDRESS%, DISMULT%
Next i
varreele
End Sub

```

-Sub-rotina que executa a técnica de varredura de eletrodo de pulso diferencial

```

Sub scanelecDP ()
ReDim current1(vip%)
ReDim current2(vip%)
Erase current
Erase potential
elect% = 0
eleclect% = 1
numLATCH% = 240
mvdifi% = (mvolti% + amplitude%)
mvdiff% = (mvoltf% + amplitude%)
For i = 1 To 8
    out BUS%, 0
    out ADDRESS%, (LATCH% + i)
    out ADDRESS%, DISMULT%
Next i
perif = desliga(perif)
DAS mvoltrest%
delay tss
perif = liga(perif)
For i = 1 To 8
    out BUS%, 255
    out ADDRESS%, (LATCH% + i)
    out ADDRESS%, DISMULT%
Next i

```

```

perif = desliga(perif)
While elect% < 63
    DAS mvolti%           'potencial inicial'
    elect% = elect% + 1
    auxbyte% = 255 - (2 ^ (electact% - 1)) 'calcula o endereço do eletrodo'
    out BUS%, auxbyte%           'conecta eletrodo'
    out ADDRESS%, numLATCH%      'endereço do latch'
    out ADDRESS%, DISMULT%
    DAD mvolti%, mvolti%
    numbpoints media
    current1(elect%) = media
    delay dif
    DAD mvdifi%, mvdifi%
    numbpoints media
    current2(elect%) = media
    electact% = electact% + 1     'calcula o endereço do próximo eletrodo.'
    out BUS%, 255
    out ADDRESS%, numLATCH%
    out ADDRESS%, DISMULT%
    If electact% > 8 Then         'calcula o endereço do próximo latch'
        electact% = 1
        numLATCH% = numLATCH% + 1
    End If
    delay tc
Wend
    perif = liga(perif)
For i = 1 To 63
    current(i) = current2(i) - current1(i)
Next i
resetpotencio
escalaxve
End Sub

```

-Sub-rotina que executa a técnica de varredura de potencial de pulso normal

```

Sub scanpot ()
zeravalpot
laty           'conecta as chaves (eletrodos)'
perif = desliga(perif)
DAS mvoltrest%
delay tss
perif = liga(perif)
varrepot      'controle de aplicação do potencial'
End Sub

```

-Sub-rotina que executa a técnica de varredura de potencial de pulso diferencial

```

Sub scanpotdif ()
zeravalpot
laty
perif = desliga(perif)
DAS mvoltrest%
delay tss
perif = liga(perif)

```

varrepotdif

End Sub

-Sub-rotina que controla a aplicação de potencial na técnica de varredura de eletrodo de pulso normal

Sub varreele ()

elect% = 0

eleclact% = 1

numLATCH% = 240y

perif = desliga(perif)

While elect% < 63

DAS mvolti% *'potencial inicial*

elect% = elect% + 1

auxbyte% = 255 - (2 ^ (eleclact% - 1))

out BUS%, auxbyte%

out ADDRESS%, numLATCH%

out ADDRESS%, DISMULT% y

DAD mvolti%, mvoltf% *'potenciais de varredura.*

numbpoints media

current(elect%) = media

eleclact% = eleclact% + 1

out BUS%, 255

out ADDRESS%, numLATCH%

out ADDRESS%, DISMULT%

If eleclact% > 8 Then

eleclact% = 1

numLATCH% = numLATCH% + 1

End If

delay tc

Wend

perif = liga(perif)

resetpotencio

End Sub

-Sub-rotina que controla a aplicação de potencial na varredura de potencial na forma de escada

Sub varrepot ()

If mvolti% < mvoltf% Then auxdelt% = deltapot%

If mvolti% > mvoltf% Then auxdelt% = (-1 * deltapot%)

perif = desliga(perif)

While (mvolti% - auxdelt%) <> mvoltf%

DAS mvolti%

numbpoints media

cont% = cont% + 1

potential(cont%) = (mvolti% / 1000)

current(cont%) = media

mvolti% = (mvolti% + auxdelt%) *'cálculo do incremento na ddp*

delay tc

Wend

perif = liga(perif)

resetpotencio

mvolti% = volti * 1000

End Sub

-Sub-rotina que controla a aplicação de potencial na técnica de varredura de potencial de pulso diferencial.

Sub varrepotdif ()

```

ReDim current1(vip%)
ReDim current2(vip%)
If mvolti% < mvoltf% Then auxdelt% = deltapot%
If mvolti% > mvoltf% Then auxdelt% = (-1 * deltapot%)
perif = desliga(perif)
While (mvolti% - auxdelt%) <> mvoltf%
    cont% = cont% + 1
    differentpot% = mvolti% + amplitude%
    DAS mvolti%
    numbpnts media
    current1(cont%) = media
    delay dif
    DAS differentpot%
    numbpnts media
    current2(cont%) = media
    potential(cont%) = (mvolti% / 1000)
    mvolti% = mvolti% + auxdelt%
    delay tc
Wend
perif = liga(perif)
resetpotencio
mvolti% = volti * 1000
For i = 1 To cont%
    current(i) = current2(i) - current1(i)
Next i
End Sub

```

-Sub-rotina que controla a aplicação de potencial na técnica de varredura de potencial de pulso normal.

```

Sub varrepotnp ()
If mvolti% < mvoltf% Then auxdelt% = deltapot%
If mvolti% > mvoltf% Then auxdelt% = (-1 * deltapot%)
perif = desliga(perif)
While (mvolti% - auxdelt%) <> mvoltf%
    latty
    DAS mvoltrest%
    delay dif
    DAS mvolti%
    numbpnts media
    cont% = cont% + 1
    potential(cont%) = (mvolti% / 1000)
    current(cont%) = media
    mvolti% = (mvolti% + auxdelt%)
'DAS -100
For i = 1 To 8
    out BUS%, 255
    out ADDRESS%, (LATCH% + i)

```

```

        out ADDRESS%, DISMULT%
    Next i
    delay tc
Wend
perif = liga(perif)
resetpotencio
mvolti% = volti * 1000

End Sub

```

-Sub-rotina que seleciona o endereço dos eletrodos para as técnicas de varredura de potencial

```

Sub electrodes ()
If set1% <= 0 Or set2% <= 0 Then
    resetpotencio
    Exit Sub
End If
byte1% = 255
byte2% = 255
byte3% = 255
byte4% = 255
byte5% = 255
byte6% = 255
byte7% = 255
byte8% = 255
If set1% < 9 Then
    s1% = set1% - 1
    s2% = set2%
If set2% > 8 Then
    s2% = 8
End If
byte1% = (2 ^ s2%) - (2 ^ s1%)
byte1% = 255 - byte1%
End If
If set1% < 17 And set2% > 8 Then
    If set1% < 9 Then
        s1% = 0
    End If
    If set1% < 17 And set1% > 8 Then
        s1% = set1% - 9
    End If
    s2% = set2% - 8
    If set2% > 16 Then
        s2% = 8
    End If
    byte2% = (2 ^ s2%) - (2 ^ s1%)
    byte2% = 255 - byte2%
End If
If set1% < 25 And set2% > 16 Then
    If set1% < 17 Then
        s1% = 0
    End If
    If set1% < 25 And set1% > 16 Then
        s1% = set1% - 17
    End If

```

```

s2% = set2% - 16
If set2% > 24 Then
s2% = 8
End If
byte3% = (2 ^ s2%) - (2 ^ s1%)
byte3% = 255 - byte3%
End If
If set1% < 33 And set2% > 24 Then
If set1% < 25 Then
s1% = 0
End If
If set1% < 33 And set1% > 24 Then
s1% = set1% - 25
End If
s2% = set2% - 24
If set2% > 32 Then
s2% = 8
End If
byte4% = (2 ^ s2%) - (2 ^ s1%)
byte4% = 255 - byte4%
End If
If set1% < 41 And set2% > 32 Then
If set1% < 33 Then
s1% = 0
End If
If set1% < 41 And set1% > 32 Then
s1% = set1% - 33
End If
s2% = set2% - 32
If set2% > 40 Then
s2% = 8
End If
byte5% = (2 ^ s2%) - (2 ^ s1%)
byte5% = 255 - byte5%
End If
If set1% < 49 And set2% > 40 Then
If set1% < 41 Then
s1% = 0
End If
If set1% < 49 And set1% > 40 Then
s1% = set1% - 41
End If
s2% = set2% - 40
If set2% > 48 Then
s2% = 8
End If
byte6% = (2 ^ s2%) - (2 ^ s1%)
byte6% = 255 - byte6%
End If
If set1% < 57 And set2% > 48 Then
If set1% < 49 Then
s1% = 0
End If
If set1% < 57 And set1% > 48 Then
s1% = set1% - 49
End If

```

```

s2% = set2% - 48
If set2% > 56 Then
s2% = 8
End If
byte7% = (2 ^ s2%) - (2 ^ s1%)
byte7% = 255 - byte7%
End If
If set1% < 64 And set2% > 56 Then
If set1% < 57 Then
s1% = 0
End If
If set1% < 64 And set1% > 56 Then
s1% = set1% - 57
End If
s2% = set2% - 56
byte8% = (2 ^ s2%) - (2 ^ s1%)
byte8% = 255 - byte8%
End If
lathbyte(1) = byte1%
lathbyte(2) = byte2%
lathbyte(3) = byte3%
lathbyte(4) = byte4%
lathbyte(5) = byte5%
lathbyte(6) = byte6%
lathbyte(7) = byte7%
lathbyte(8) = byte8%
End Sub

```

-Sub-rotina que seleciona os eletrodos que serão empregados na medida

```

Sub laty ()
For i = 1 To 8
    out BUS%, lathbyte(i)           'manda o endereço calculado na sub Electrodes
    out ADDRESS%, (LATCH% + i)      'controle dos latches pelo demultiplexador
    out ADDRESS%, DISMULT%         'desabilitação dos latches e D/A's
Next i
End Sub

```

Sub-rotina responsável pela apresentação gráfica dos resultados

```

Sub graphics ()
text16.Text = xmax
text15.Text = xmin
text32.Text = ymin
text29.Text = ymax
If mdiform1.mnugraphsin.Checked = True Then
    picture1.Cls
    contcolor = 0
End If
If flagtab% = 5 Or flagtab% = 6 Or flagtab% = 7 Then Command2.Enabled = True
If xmin = xmax Or ymax = ymin Then
    picture1.Cls
    label34.Caption = "0"
    label36.Caption = "0"

```

```

label37.Caption = "0"
label19.Caption = "0"
label20.Caption = "0"
label35.Caption = "0"
label39.Caption = "0"
label38.Caption = "0"
label17.Caption = "0"
label18.Caption = "0"
For i = 1 To 3
    text8.Text = "change scale"
    For j = 1 To 75000: Next
    text8.Text = ""
    For j = 1 To 50000: Next
Next i
text8.Text = "change scale"
Exit Sub
End If
label22.Caption = "uA"
picture1.Scale (xmin, ymax)-(xmax, ymin)
If flaggraph% = 1 Then
    label13.Caption = "volts(V)"
    picture1.DrawWidth = 2
    picture1.PSet (potential(1), current(1)), QBColor(0 + contcolor)
    picture1.DrawWidth = 1
    For j = 2 To 63
        picture1.Line (potential(j - 1), current(j - 1))-(potential(j), current(j)), QBColor(0 + contcolor)
        picture1.DrawWidth = 2
        picture1.PSet (potential(j), current(j)), QBColor(0 + contcolor)
        picture1.DrawWidth = 1
    Next j
End If
If flaggraph% = 2 Then
    label13.Caption = "volts(V)"
    picture1.DrawWidth = 2
    picture1.PSet (potential(1), current(1)), QBColor(0 + contcolor)
    picture1.DrawWidth = 1
    For e = 2 To cont%
        picture1.Line (potential(e - 1), current(e - 1))-(potential(e), current(e)), QBColor(0 + contcolor)
        picture1.DrawWidth = 2
        picture1.PSet (potential(e), current(e)), QBColor(0 + contcolor)
        picture1.DrawWidth = 1
    Next e
    If mdiform1.mnuCV.Checked = True Then
        picture1.Line (potential(1), current(1))-(potential(cont%), current(cont%)), QBColor(0 + contcolor)
    Next e
End If
If flaggraph% = 3 Then
    label13.Caption = "tempo(ms)"
    picture1.DrawWidth = 2
    picture1.PSet (temmpo(1), current(1)), QBColor(0 + contcolor)
    picture1.DrawWidth = 1
    For m = 2 To numbpoint%
        picture1.Line (temmpo(m - 1), current(m - 1))-(temmpo(m), current(m)), QBColor(0 + contcolor)
        picture1.DrawWidth = 2
        picture1.PSet (temmpo(m), current(m)), QBColor(0 + contcolor)
        picture1.DrawWidth = 1
    Next m

```

```

End If
If flaggraph% = 4 Then
    label13.Caption = "volts(V)"
    picture1.DrawWidth = 2
    picture1.PSet (potential(1), current(1)), QBColor(0 + contcolor)
    picture1.DrawWidth = 1
    For j = 2 To vip%
        picture1.Line (potential(j - 1), current(j - 1))-(potential(j), current(j)), QBColor(0 + contcolor)
        picture1.DrawWidth = 2
        picture1.PSet (potential(j), current(j)), QBColor(0 + contcolor)
        picture1.DrawWidth = 1
    Next j
End If
reflexcura
End Sub

```

-Sub-rotina que calcula as taxas de aplicação de potencial para todas as técnicas

```

Sub scanrate ()
If mdiform1.mnuCA.Checked = True Or mdiform1.mnucronohada63.Checked = True Or
mdiform1.mnucronohada31.Checked = True Or mdiform1.mnucronohadagap.Checked = True
Then Exit Sub
If mvoltf% > mvolti% Then
    If (mvoltf% <= 0 And mvolti% <= 0) Or (mvoltf% >= 0 And mvolti% >= 0) Then faixa =
Abs(Abs(mvoltf%) - Abs(mvolti%))
    If mvoltf% >= 0 And mvolti% <= 0 Then faixa = Abs(Abs(mvoltf%) + Abs(mvolti%))
End If
If mvoltf% < mvolti% Then
    If (mvoltf% <= 0 And mvolti% <= 0) Or (mvoltf% >= 0 And mvolti% >= 0) Then faixa =
Abs(Abs(mvoltf%) - Abs(mvolti%))
    If mvoltf% <= 0 And mvolti% >= 0 Then faixa = Abs(Abs(mvolti%) + Abs(mvoltf%))
End If
t1 = (auxtc * .001)
t2 = (ts * .001)
t3 = (diff * .001)
t4 = (numbpoint% * .0001)
Select Case auxrate%
    Case 1
        tpo = ((t1 + t3 + t4) * 63)
    Case 2
        tpo = ((t1 + t4) * 63)
    Case 3
        tpo = ((t1 + t4) * 31)
    Case 4
        tpo = ((t1 + t4) * cont%)
    Case 5
        tpo = ((t1 + t3 + t4) * cont%)
    Case 6
        tpo = ((t1 + t3 + t4) * (cont% / 2))
    Case 7
        tpo = ((t1 + t2 + t4) * 63)
    Case 8
        tpo = ((t1 + t2 + t4) * 31)
    Case 9
        tpo = ((t1 + t2 + t4) * 15)

```

```

End Select
valscanrate# = (faixa / tpo)
text18.Text = Format(valscanrate#, "0")
text13.Text = Format(tpo * 1000, "0")
End Sub

```

-Sub rotina dos filtros digitais

```

Sub alisamento ()
Erase curralisa
For i = 1 To lin%
    curralisa(i) = current(i)
Next i
If controlalisa% = 0 Then MsgBox "select one kind of smooth", 0, "pay attention"
If controlalisa% = 1 Then
    p = 0
    For n = 1 To lin%
        p = p + 1
        If p < lin% Then alisa(n) = ((curralisa(p) + curralisa(p + 1)) / 2)
    Next n
End If
If controlalisa% = 2 Then
    p = 1
    For n = 1 To lin%
        p = p + 1
        If p < lin% Then alisa(n) = ((curralisa(p - 1) + curralisa(p) + curralisa(p + 1)) / 3)
    Next n
End If
If controlalisa% = 5 Then
    p = 2
    For n = 1 To lin%
        p = p + 1
        If p < (lin% - 2) Then
            q = curralisa(p - 2)
            w = (2 * (curralisa(p - 1)))
            e = (3 * (curralisa(p)))
            r = (2 * (curralisa(p + 1)))
            t = curralisa(p + 2)
            alisa(n) = ((q + w + e + r + t) / 9)
        End If
    Next n
End If
End Sub

```

-Sub-rotina que executa o fator de correção dos eletrodos

```

Sub fator63 ()
elect% = 0
eleclact% = 1
numLATCH% = 240
    perif = desliga(perif)
    While elect% < 63
        DAS -100
        elect% = elect% + 1
    End While
End Sub

```

```

bbyte% = 255 - (2 ^ (eleclact% - 1))
out BUS%, bbyte%
out ADDRESS%, numLATCH%
out ADDRESS%, DISMULT%
DAS fcmvolti%
numbpoints media
fccurrent(elect%) = media
eleclact% = eleclact% + 1
out BUS%, 255
out ADDRESS%, numLATCH%
out ADDRESS%, DISMULT%
If eleclact% > 8 Then
    eleclact% = 1
    numLATCH% = numLATCH% + 1
End If
delay tc
Wend
perif = liga(perif)
resetpotencio
End Sub

```

-Sub-rotina que armazena os dados

```

Sub save ()
today = Now
On Error GoTo errosalvevec
form1.CMDialog1.Filename = "*.dat"
form1.CMDialog1.Filter = "dat Files (*.dat)|*.dat"
form1.CMDialog1.FilterIndex = 1
form1.CMDialog1.Action = 2
If Right((form1.CMDialog1.Filename), 4) = ".DAT" Then
    Filename = (form1.CMDialog1.Filename)
Else
    Filename = (form1.CMDialog1.Filename) + ".DAT"
End If
If Dir(Filename) <> "" Then
    response = MsgBox("Overwrite existing file?", 4, "attention")
    If response = 7 Then Exit Sub
End If
Open Filename For Output As #1
Write #1, label$
Write #1, Format(today)
Write #1, tech$, mvolti%, mvoltf%, deltapot%
Write #1, set1%, set2%, reply%, numbpoint%, inicpoint%, finalpoint%
Write #1, controlgain%, Format(vaiscanrate#, "0"), amplitude%, cont%, flaggraph%, auxlc, ts,
diff
If flaggraph% = 1 Then
    If form1.Check3D4 = False Then
        For i = 1 To 63
            Print #1, potential(i), current(i)
        Next i
    End If
    If form1.Check3D4 = True Then
        For i = 1 To 63
            Print #1, potential(i), current(i), hadacur(i)

```

```

        Next i
    End If
End If
If flaggraph% = 2 Then
    For i = 1 To cont%
        Print #1, potential(i), current(i)
    Next i
End If
If flaggraph% = 3 Then
    For i = 1 To numbpoint%
        Print #1, temmpo(i), current(i)
    Next i
End If
If flaggraph% = 4 Then
    If form1.Check3D4 = False Then
        For i = 1 To 31
            Print #1, potential(i), current(i)
        Next i
    End If
    If form1.Check3D4 = True Then
        For i = 1 To 31
            Print #1, potential(i), current(i), hadacur(i)
        Next i
    End If
End If
End If

Close #1
flagsave = True
Exit Sub
errosalvevec:
If Err = 64 Then
    flagsave = False
Exit Sub
End If
Msg = Err
MsgBox "Não foi possível salvar os dados. Um erro " & Msg & " ocorreu. Anote o número do erro e consulte a tabela de erros. TENTE NOVAMENTE", 0, "Error message"
flagsave = False
Resume Next
End Sub

```

-Sub-rotina que lê os dados armazenados

```

Sub mnuopen_Click ()
On Error GoTo erroOPENvec
form1.CMDialog1.FileName = "*.dat"
form1.CMDialog1.Filter = "dat Files (*.dat)|*.dat"
form1.CMDialog1.FilterIndex = 1
form1.CMDialog1.Action = 1
Filename = (form1.CMDialog1.FileName)
Open Filename For Input As #1
    Input #1, labbel$
    Input #1, pp
    Input #1, ppq, ppw, ppe, ppr
    Input #1, ppt, ppy, ppu, ppi, ppo, ppp

```

```

    Input #1, ppa, pps, ppd, cont%, flaggraph%
If flaggraph% = 1 Then
    For i = 1 To 63
        Input #1, potential(i), current(i)
    Next i
End If
If flaggraph% = 2 Then
    For i = 1 To cont%
        Input #1, potential(i), current(i)
    Next i
End If
If flaggraph% = 3 Then
    For i = 1 To numbpoint%
        Input #1, temmpo(i), current(i)
    Next i
End If
If flaggraph% = 4 Then
    For i = 1 To 31
        Input #1, potential(i), current(i)
    Next i
End If
Close #1
form1.Text28.Text = label$
form1.Picture1.Cls
graphics1
Exit Sub
erroOPENvec:
If Err = 64 Then Exit Sub           'quando o botão cancel é selecionado
If Err = 62 Then
    MsgBox "Não foi possível abrir o arquivo, um erro 62 ocorreu. Verifique se este não é um
arquivo no formato origin.", 0, "Error message"
    Close #1
    Exit Sub
End If
Msg = Err
MsgBox "Não foi possível abrir o arquivo. Um erro " & Msg & " ocorreu. Anote o número do erro
e consulte a tabela de erros. TENTE NOVAMENTE", 0, "Error message"
Resume Next
End Sub

```