

UTILIZAÇÃO DA MÚLTIPLA VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA NA DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS

Djenaine De Souza*, Andressa Galli, Marcelo L. Calegari e Sergio A. S. Machado

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Roberto C. Pires

Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 359, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil

Recebido em 24/1/06; aceito em 11/4/06; publicado na web em 28/11/06

USE OF THE MULTIPLE SQUARE WAVE VOLTAMMETRY IN THE ELECTROANALYTICAL DETERMINATION OF ORGANIC AND INORGANIC COMPOUNDS. This paper reports the development of multiple square wave voltammetry and the possibilities of its use for electroanalytical determinations of organic and inorganic compounds with the improvement of the signal-to-noise ratios and detection limits 2-3 orders of magnitude lower than those obtained with conventional square wave voltammetry. The theoretical aspects and analytical applications were demonstrated as an increased analytical response (current) and application of different pulse modes for different redox processes. Preliminary results obtained for several redox systems using different electrode surfaces are shown, demonstrating also that MSWV represents an excellent alternative for the determination of ultra-traces of organic and inorganic compounds.

Keywords: multiple square wave voltammetry; multiple pulses; analytical sensitivity.

INTRODUÇÃO

Em todas as técnicas voltamétricas e polarográficas, os experimentos básicos consistem na aplicação de uma perturbação de potencial, após a qual a corrente resultante é avaliada. Desta maneira, os parâmetros fundamentais são potencial, corrente e tempo. As várias técnicas existentes distinguem-se, basicamente, no modo como a variação de potencial é aplicada, sendo este determinante para a sensibilidade das análises¹.

Otimizados os parâmetros experimentais e voltamétricos, a sensibilidade obtida por cada uma das técnicas voltamétricas é função, principalmente, do modo de aplicação dos pulsos de potenciais. A polarografia de corrente direta, onde a corrente é função do tempo de crescimento da gota de mercúrio, pode apresentar uma sensibilidade de aproximadamente 1 mg L^{-1} (1 ppm). Na voltametria de pulso normal, onde a programação de potencial é composta por uma seqüência de pulsos de potencial com tempo de duração constante e amplitude crescente, sobreposta a um potencial de base constante, pode apresentar sensibilidade de aproximadamente $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (0,1 ppm). Já a voltametria de pulso diferencial, onde pulsos de igual amplitude são aplicados sobre uma rampa linear de potencial com as correntes medidas antes e após a aplicação do pulso de potencial, pode possibilitar a obtenção de limites de detecção com sensibilidade de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (10 ppb). O uso da voltametria de onda quadrada (SWV), na qual a variação de potencial ocorre na forma de escada, pode proporcionar a obtenção de resultados que apresentam sensibilidade de cerca de $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (1 ppb)^{2,3}.

Dentre todas as técnicas aqui citadas, a SWV é a mais rápida e sensível. Estas vantagens, aliadas à possibilidade de aquisição de informações acerca da cinética e de mecanismo de processos redox, fizeram com que a SWV se tornasse uma técnica muito empregada na análise de compostos orgânicos e inorgânicos⁴, permitindo a determinação de pesticidas em água^{5,6}, solo⁷, alimentos⁸⁻¹¹, bem como a quantificação de fármacos e compostos de interesse bioló-

gico em diferentes meios¹²⁻¹⁶. Também é uma técnica conveniente para análise de metais, já que aliada a etapas de redissolução promove a determinação de ultratraços em diferentes matrizes¹⁷⁻²¹.

As inovações na instrumentação eletroanalítica, obtidas a partir do desenvolvimento de componentes eletrônicos modernos, possibilitam o uso de técnicas capazes de aumentar ainda mais a razão sinal-ruído e diminuir, assim, a concentração detectável de espécies orgânicas e inorgânicas em diferentes meios, usando diferentes superfícies eletródicas, incluindo microeletrodos que originam correntes na faixa de nano a pico ampères.

Desta maneira, os limites de detecção obtidos pela SWV podem ser ainda melhorados utilizando a "Múltipla Voltametria de Onda Quadrada" (MSWV), uma técnica de múltiplos pulsos de potenciais baseada na tradicional SWV²²⁻²⁴. O modo de aplicação de potencial na MSWV é similar à SWV, mas com a diferença de que para cada degrau de potencial podem ser aplicados mais de um par de pulsos de potencial de sinais opostos. O pico voltamétrico é produzido em poucos segundos a partir da diferença das somas de cargas medidas durante os períodos diretos e reversos, resultando em correntes maiores que as obtidas com quaisquer técnicas de pulso convencionais^{25,26}.

HISTÓRICO DE DESENVOLVIMENTO DA MSWV

Desde o início do desenvolvimento da SWV²⁷, ocorrido na década de 50, inúmeras foram as contribuições para seu completo estabelecimento como ferramenta analítica e também no estudo da cinética e mecanismo de processos redox²⁸. Os modelos teóricos desenvolvidos por Lóvric²⁴ e Osteryoung²⁷ abrangem processos redox reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis, com adsorção de produtos e/ou reagentes e também na ausência de processos adsorptivos.

No final da década de 90, importantes contribuições foram introduzidas nos modelos teóricos, onde critérios de diagnósticos para processos redox envolvendo reações químicas acopladas (reações químicas ocorrendo antes, durante ou após a transferência eletrônica) foram desenvolvidos e incorporados aos modelos já existentes²⁹⁻³⁵. Tais

*e-mail: djenaine@gmail.com

processos são muito importantes dentro do contexto da eletroanalítica e eletroquímica orgânica, já que uma grande parte dos processos redox de pesticidas e fármacos envolve estes tipos de reações.

Em todos os trabalhos envolvendo a SWV, a descrição teórica e os modelos desenvolvidos são limitados a uma perturbação simples de potencial, onde apenas um par de pulsos, um no sentido direto e um no sentido reverso, são aplicados ao eletrodo de trabalho. Perturbações com um número maior de pulsos de potencial, ou com formatos não simétricos (pulso direto diferente do pulso reverso) são até hoje pouco exploradas.

Klein e Yarnitsky³⁶, em 1975, foram os pioneiros na aplicação de pulsos de potencial com características não simétricas e periódicas. Seu trabalho foi limitado a uma descrição semi-quantitativa das respostas de corrente obtidas para pulsos de polaridade complementar, onde se pode observar, inicialmente, a possibilidade de um aumento na sensibilidade quando várias combinações de respostas de corrente foram consideradas após a aplicação de pulsos de potencial com sinais opostos.

Serna e Molina^{37,38} estabeleceram as condições matemáticas necessárias para aplicação de pulsos triplos de potencial, sobrepostos a uma variação linear de potencial, considerando uma transferência lenta de elétrons e independente dos valores de coeficientes de difusão do par redox, abrindo a possibilidade de uma nova técnica que poderia ser utilizada com sucesso para propostas analíticas e cinéticas.

Em todos estes trabalhos existiam limitações provenientes das contribuições de correntes residuais, que prejudicavam a sensibilidade. Assim, Chevalet e Fatourus³⁹ começaram a utilizar duas ferramentas matemáticas adicionais, integração e média dos sinais, para redução dos efeitos das correntes residuais. A média dos sinais reduzia os ruídos por um fator \sqrt{N} , onde N é o número de perturbações idênticas aplicadas periodicamente.

Baseados no princípio da integração e média dos sinais, Fatourus e colaboradores⁴⁰ iniciaram uma série de estudos com o objetivo de avaliar as características das respostas voltamétricas e polarográficas para um número finito de seqüências de perturbações, visando obter soluções analíticas para processos redox reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis. Estes estudos forneceram a base teórica para a “Diferencial Integrated Multipulse Polarography (DIMPP)”. A proposta desta técnica era melhorar a sensibilidade analítica, aumentar a razão sinal-ruído e promover maior rejeição das componentes capacitivas. No entanto, a técnica desenvolvida teve a implementação experimental dificultada, em função da instrumentação disponível.

Na prática, a DIMPP⁴⁰ era baseada na aplicação de múltiplos pulsos de potencial com amplitudes constantes. A fração de cargas correspondentes à diferença entre a resposta do sinal imposto e a componente de carga da onda polarográfica era considerada durante o pulso direto e o pulso reverso. A resposta final era definida de dois modos: a carga de todos os semi-períodos (ou os pulsos) era somada com seus valores absolutos, ou a soma algébrica de todas as cargas era considerada. Neste modo de pulso de potencial, a resposta era proporcional ao número de pulsos e à duração destes pulsos.

Nesta série de trabalhos Fatourus, Chevalet e colaboradores⁴¹ promoveram algumas inovações tecnológicas na instrumentação, a fim de avaliar experimentalmente a DIMPP. Na instrumentação existente era possível a geração de somente um par de pulsos. Assim, foi necessário incluir nesta instrumentação elementos de integração, amostragem, armazenagem e também conversores de corrente-carga, corrente-voltagem além de conversores de polaridade de pulsos. Estas inovações possibilitaram a aplicação da DIMPP para determinação de Cd^{2+} em uma concentração de $2,0 \times 10^{-9}$ mol L^{-1} com uma grande minimização da interferência das correntes capacitivas e dos ruídos.

Na DIMPP⁴¹ eram avaliadas as cargas medidas quando os pulsos de potencial eram aplicados a uma rampa de potencial. Posteriormente, Chevalet e colaboradores^{42,43} começaram a avaliar as respostas obtidas após a aplicação de uma série de pulsos sobrepostos em um mesmo degrau de potencial de uma escada de potenciais. Todas as variações de potencial eram realizadas nos domínios do intervalo de eletroatividade do sistema redox de interesse. Este método foi chamado de “Integrated Multiple Square Wave Voltammetry (IMSWV)” e se mostrou mais sensível que a DIMPP, por ser mais rápido e apresentar maior minimização das correntes capacitivas.

Adicionalmente, a IMSWV⁴³ era mais sensível que a tradicional SWV²², mas também tinha implementação experimental mais complicada, em função da instrumentação existente para integração das correntes e medida das cargas. Deste modo, estudos foram realizados com aplicação de múltiplos pulsos de potenciais sobrepostos a uma escada de potenciais, com medidas das correntes originadas nos pulsos direto e reverso, dando origem à múltipla voltametria de onda quadrada (MSWV).

O objetivo principal da MSWV foi desenvolver uma técnica flexível, eficiente e confiável, que fornecesse alta sensibilidade, permitindo a determinação de traços e ultratraços de espécies orgânicas e inorgânicas, que correspondessem a limites de detecção na ordem de 1 ng L^{-1} (1 ppt) ou menos, com implementação experimental mais simplificada que a DIMPP e a IMSWV.

PRINCÍPIOS BÁSICOS DA MSWV

A Figura 1 apresenta o modo de aplicação de potencial na MSWV, onde N é o número de pulsos dentro de cada degrau de potencial, $1/f$ a duração total dos pulsos em um mesmo degrau de potencial, a a amplitude dos pulsos e ΔE_s a altura do degrau ou incremento de varredura de potencial. O potencial inicial é aplicado no tempo t_0 e a primeira perturbação ocorre no tempo t_1 . A variação de potencial é periódica com durações u (pulso direto) e v (pulso reverso), que são os intervalos limites para as medidas de corrente. A variável τ_1 é o tempo para decaimento da corrente capacitiva e τ_2 é incluído por conveniência e pode ser suficientemente curto para ser negligenciado⁴⁴.

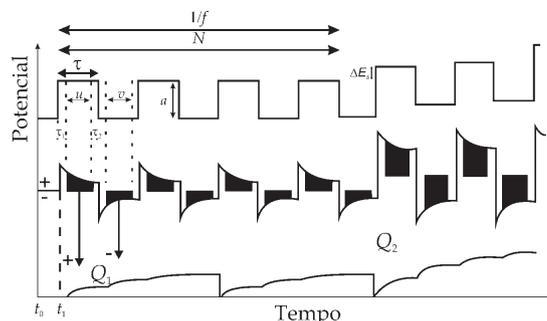


Figura 1. Modo de aplicação de potencial na MSWV

A região em preto-sólido na Figura 1 representa o local onde são realizadas as medidas de carga ou corrente. A cada mudança de pulso, o sistema entra novamente em equilíbrio durante um tempo τ_1 e τ_2 , os quais correspondem ao tempo de estabilização da dupla camada. Durante os intervalos u e v as correntes são integradas utilizando-se um circuito preciso, analógico ou digital, e ao final da aplicação de todos os pulsos é obtida a somatória das correntes durante os pulsos em sentidos direto e reverso.

A soma dos N elementos constitui a medida Q_1 , que corresponde a uma determinada amplitude de pulso. Após uma mudança de de-

grau, ou incremento de varredura, os vários pulsos são novamente aplicados e as correntes são integradas. Após N pulsos ocorre nova medida de carga Q_N , o processo é repetido até o potencial final, definido antes do início do experimento. A soma das cargas ($Q_1 + Q_2 + \dots + Q_N$) constitui a resposta voltamétrica.

Na prática, os voltamogramas são produzidos pela interpolação dos pontos que representam a diferença entre a soma das cargas medidas dentro de cada semi-período u e cada semi-período v , em função da escada de potenciais.

Estabelecidos os aspectos teóricos da MSWV e consolidada a implementação instrumental, Champagne⁴⁴ aplicou a programação de múltiplos pulsos de potenciais dentro de um mesmo degrau de potencial, utilizando diferentes modos de integração das correntes, para obtenção das respostas voltamétricas. Estes modos de integração foram chamados de amostragem simples ("simple sampling") – SS, e dupla amostragem ("double sampling") – DS.

A Figura 2 representa o modo de amostragem simples, que consiste na integração do sinal de potencial durante um período de tempo pré-determinado, que ocorre entre a transição dos pulsos.

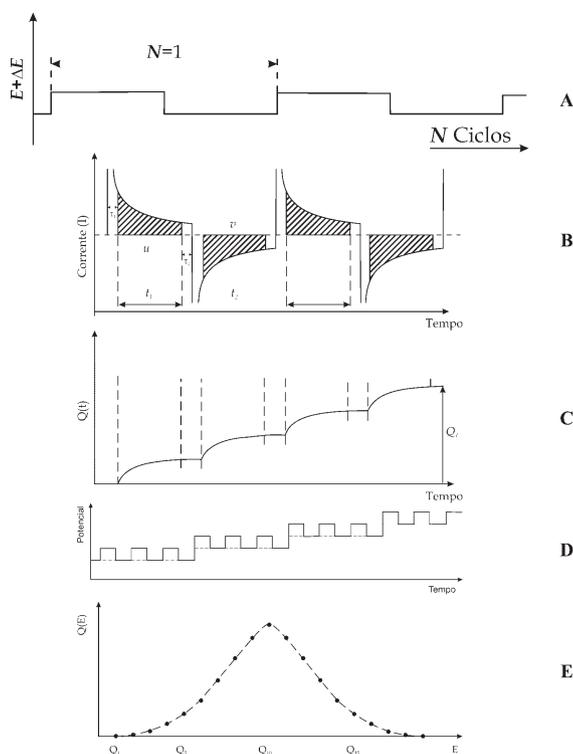


Figura 2. Modo de aplicação de potencial na MSWV considerando-se amostragem simples: (a) variação de potencial em função do número de pulsos, (b) variação de corrente, (c) medidas de carga, (d) modo de aplicação de pulsos na MSWV, (e) voltamograma resultante para MSWV

A Figura 2a mostra o potencial aplicado como função do período de duração dos ciclos de aplicação dos pulsos e a parte b, a variação de corrente originada a partir da cela eletroquímica em função do tempo e do modo de integração. O tempo t_1 corresponde ao intervalo de integração das correntes e a área integrada é definida por u para os pulsos diretos e v para os pulsos reversos, que são dados por:

$$u = \int_{t_1}^i (E + \Delta E) dt \quad (1)$$

$$v = \int_{t_1}^i (E) dt \quad (2)$$

A Figura 2c mostra a medida de carga resultante, e a parte e, a resposta integrada após cada degrau de potencial da escada apresentada na parte d.

$$I_R = \sum_N (u - v) \quad (3)$$

A Figura 3 mostra a composição dos sinais para a dupla amostragem, onde a integração dos sinais de corrente ocorre durante dois tempos pré-determinados, entre a transição dos pulsos, t_1 e t_2 . Este modo difere da amostragem simples pois, durante o período de integração dos sinais, algumas integrações são realizadas ao invés de uma única integração. O objetivo desta segunda integração é subtrair a corrente residual (ou qualquer componente que não diminua com a função $1/\sqrt{t}$) e fazer com que a medida seja relacionada apenas à componente faradaica.

Os períodos de integração são mostrados na parte c da Figura e correspondem a:

$$v_1(+) = \int_{t_1}^i (E + \Delta E) dt \quad (4)$$

$$v_2(+) = \int_{t_2}^i (E + \Delta E) dt \quad (5)$$

$$u_1(-) = \int_{t_1}^i (E) dt \quad (6)$$

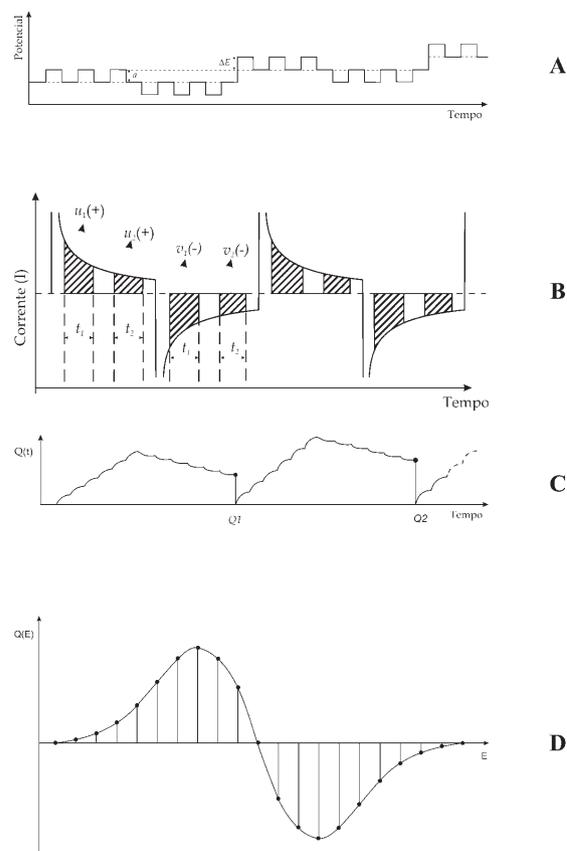


Figura 3. Modo de aplicação de potencial na MSWV considerando-se dupla amostragem: (a) modo de aplicação de pulsos na MSWV, (b) variação de corrente, (c) medidas de carga, (d) voltamograma resultante para MSWV

$$u_2(-) = \int_{t_2}^i (E) dt \quad (7)$$

A corrente resultante no modo de dupla amostragem é dada por:

$$I_R = \sum_N v_1(+) + v_2(+) + u_1(-) + u_2(-) \quad (8)$$

As curvas voltamétricas obtidas, quando se usa o modo de amostragem simples, apresentam um perfil gaussiano bem definido (Figura 2e). O modo de dupla amostragem, N pulsos com amplitudes $E + \Delta E$ são seguidos por N pulsos $E - \Delta E$, produz voltamogramas com picos voltamétricos nos sentidos direto e reverso, como mostrado na Figura 3d.

OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL

A MSWV não pode substituir a SWV, mas a complementa, já que a otimização da amplitude dos pulsos (a), do incremento de varredura (ΔE_s) e duração de cada degrau de potencial (f) é realizada utilizando-se a SWV. Após a otimização voltamétrica, as respostas obtidas com o uso da MSWV apresentam melhor relação sinal/ruído e podem ser obtidas em velocidades superiores àquelas empregadas por técnicas de pulso convencionais.

Alguns fatores são importantes para a otimização da MSWV e obtenção de melhores respostas voltamétricas: a amplitude dos pulsos e o incremento de varredura devem apresentar a mesma polaridade; se as durações dos semiperíodos forem iguais, a resposta final tem melhor definição ($u=v$); quanto maior o número de pulsos em cada degrau de potencial, maior a resposta voltamétrica.

APLICAÇÕES DA MSWV

A teoria da MSWV foi verificada experimentalmente a partir de medidas de corrente e carga, sendo esta mais conveniente para baixos níveis de concentração. As respostas voltamétricas apresentam uma contribuição do potencial da escada, ou incremento de varredura de potencial. Esta contribuição diminui rapidamente quando o número de perturbações aplicadas em cada degrau aumenta. Já para a SWV a contribuição do potencial da escada é em geral pequena, entretanto, quando altas velocidades são usadas a influência do potencial da escada aumenta e pode provocar deslocamento nos valores de potenciais de pico, valores estes muito relevantes para propostas cinéticas e mecanísticas.

Apesar da teoria envolvida na MSWV ter sido desenvolvida na década de 80, a aplicação prática de tal metodologia só se tornou possível graças a construção de um protótipo de equipamento, desenvolvido por Chevalet *et al.*⁴⁵ e aplicado por seu grupo na França e paralelamente pelo grupo de Ugo e Moretto na Itália, no final da década de 90, possibilitando análises em alguns sistemas redox e demonstrando experimentalmente melhora na sensibilidade analítica, onde limites de detecção cerca de 2 a 3 ordens de grandeza menores, que aqueles obtidos por técnicas de pulso convencionais, foram obtidos.

Determinação de compostos inorgânicos

Chevalet e colaboradores²⁵ avaliaram as vantagens da MSWV na determinação eletroanalítica de Cd^{2+} e observaram que a intensidade da corrente de pico foi diretamente proporcional à amplitude dos pulsos de potencial aplicado e à concentração da espécie eletroativa, e quase proporcional ao número de pulsos aplicados dentro de um mesmo degrau de potencial. Desta forma, utilizando uma amplitude de pulso de 35 mV e 12 pulsos de potencial dentro

de cada degrau, foi possível determinar um limite de detecção para o Cd^{2+} de 1×10^{-11} mol L^{-1} , ou seja, na faixa de ppt.

A determinação de Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio aquoso, utilizando MSWV e eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion[®], foi realizada por Ugo e colaboradores⁴⁶. Os limites de detecção e a sensibilidade obtida permitiram avaliar a concentração das espécies em amostras de águas de um rio urbano de Veneza – Itália, com limites de detecção na faixa de $2,5 \times 10^{-9}$ mol L^{-1} .

A MSWV foi utilizada por Moretto e colaboradores⁴⁷ na determinação de Eu^{3+} pré-concentrado em um eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion[®]. A influência dos parâmetros experimentais e das condições envolvendo a MSWV foi avaliada, sendo que o limite de detecção e a sensibilidade foram significativamente superiores aos determinados por métodos clássicos de pulsos. A metodologia foi aplicada para determinação de ultra-traços (10^{-11} a 10^{-10} mol L^{-1}) de Eu^{3+} em amostras de águas coletadas de resíduos nucleares.

A programação dos múltiplos pulsos de potencial foi empregada por De Souza e colaboradores⁴⁸ para avaliação das respostas voltamétricas obtidas para Fe^{2+} em ultramicroeletrodo de ouro. A programação dos múltiplos pulsos foi realizada utilizando-se o software comercial Voltmaster 4.05 da Radiometer Analytical, onde 8 pares de pulsos de potenciais podem ser aplicados dentro de cada degrau da escada de potenciais, e a duração total de todos os pulsos de potenciais pode variar de 0,0005 a 100 s (0,01 a 250 s^{-1}). Neste trabalho, todos os pulsos de potencial aplicados foram simétricos, ou seja, o pulso direto foi exatamente igual ao pulso reverso, e todos os pares de pulso de potenciais aplicados apresentaram a mesma duração. Adicionalmente, as medidas de corrente foram realizadas antes (corrente reversa) e após a aplicação de cada pulso (corrente direta) e as correntes resultantes foram apresentadas como a média da diferença entre todas as correntes diretas e reversas. Nestas condições, observou-se um aumento proporcional das correntes de pico em função do número de pulsos aplicados em um mesmo degrau de potencial e, conseqüentemente, um aumento na sensibilidade analítica em torno de 2,8 ordens de grandeza, quando comparado ao uso da tradicional voltametria de onda quadrada.

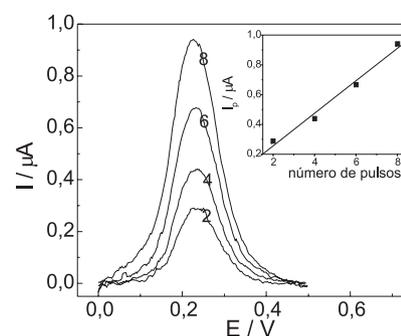


Figura 4. Múltiplos voltamogramas de onda quadrada obtidos para $2,6 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} de $K_3Fe(CN)_6$ em meio de $0,2$ mol L^{-1} de KCl (pH 2,0) sobre ultramicroeletrodo de ouro, com $f = 100$ s^{-1} , $a = 50$ mV, $\Delta E_s = 2$ mV e diferentes números de pulsos dentro de cada degrau da escada de potenciais. Inserção: relação entre as correntes de pico e o número de pulsos aplicados

Determinação de organometálicos

Utilizando o protótipo desenvolvido por Chevalet⁴⁴, Moretto e colaboradores⁴⁹ utilizaram um software próprio e a MSWV com um modo diferenciado das correntes resultantes, que chamaram de múltipla voltametria de onda quadrada de duplo diferencial

(MSWV-DD). Este modo é similar ao desenvolvido por Champagne⁴⁴, contudo, Moretto e colaboradores⁴⁹ aplicaram os pulsos de potencial em sentidos negativos e os mesmos pulsos de potencial em sentidos positivos. Um tratamento matemático foi aplicado e a soma de todas as integrações, considerando-se os pulsos positivos e os negativos, formou um voltamograma com um pico voltamétrico no sentido positivo e um no sentido negativo, lembrando o perfil gráfico de segunda derivada, obtido a partir de um perfil gráfico de uma curva sigmoidal.

Na prática, a idéia principal de Moretto e colaboradores⁴⁹ foi aplicar ao eletrodo uma seqüência de pulsos contendo uma série de saltos de potencial com sinais positivos e negativos alternadamente. O efeito final neste modo de aplicação de pulsos de potencial foi uma diminuição no ruído observado. Este baixo ruído foi relacionado ao tempo de escala e à aplicação de múltiplas perturbações de sinais opostos.

Este modo de duplo diferencial na MSWV também foi utilizado por Moretto e colaboradores⁵⁰ na determinação de traços de metilmercúrio, utilizando eletrodos modificados com Nafion[®]. O efeito da amplitude dos pulsos de potencial e a razão das correntes de pico com a largura de meia-altura dos picos voltamétricos indicaram que a melhor amplitude a ser utilizada era 50 mV. Assim, as correntes de pico aumentaram linearmente com a concentração do metilmercúrio com uma sensibilidade de $0,2 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ e o limite de detecção calculado foi de $4,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, com 12 pulsos aplicados dentro de um mesmo degrau de potencial. Contudo, a otimização do número de pulsos de potencial dentro de um mesmo degrau de potencial mostrou que a corrente de pico aumentou linearmente com 2 a 128 pulsos dentro de um mesmo degrau de potencial. Deste, com $N = 96$ pulsos e $a = 100 \text{ mV}$ foi possível obter um limite de detecção de $4,5 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$, indicando que quanto maior o valor de N melhor o limite de detecção obtido.

Determinação de compostos orgânicos

De Souza e colaboradores⁵¹ compararam os desempenhos analíticos da MSWV e da SWV utilizando a resposta de redução do herbicida paraquat sobre microeletrodo de ouro. Após a otimização dos parâmetros experimentais e voltamétricos, as melhores intensidades de corrente e perfis voltamétricos foram obtidos em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, frequência de aplicação dos pulsos de potenciais de 250 s^{-1} , amplitude de pulsos de 50 mV, incremento de varredura de potencial de 2 mV e 8 pulsos de potencial sobrepostos em um mesmo degrau de potencial. Curvas analíticas foram construídas e os valores de intensidade de corrente obtidos foram diretamente proporcionais à concentração do herbicida no intervalo de $5,0 \times 10^{-7}$ e $1,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Assim, foi possível determinar os limites de detecção que resultaram em $0,044 \mu\text{g L}^{-1}$ (0,044 ppb) e $0,360 \mu\text{g L}^{-1}$ (0,360 ppb) para o pico 1 e o pico 2, respectivamente. Estes valores compreendem cerca de duas ordens de magnitude (10^2), ou seja, cerca de 280 vezes mais sensíveis que os observados com o uso da tradicional SWV e/ou publicados na literatura, mostrando claramente as vantagens originadas com o uso da MSWV para determinações analíticas em matrizes contaminadas. Todo este procedimento foi efetuado com auxílio de um software comercial, o Voltmaster 5.05 da Radiometer Analytical, acoplado a um potenciostato/galvanostato PGZ-402 da Radiometer Analytical.

O procedimento analítico desenvolvido por De Souza e colaboradores⁵², foi empregado para determinação direta de paraquat em amostras de águas naturais, sucos de laranja e limão, batata, maçã e caldo-de-cana, sem nenhuma etapa de pré-tratamento ou preparação das amostras. Os fatores de recuperação obtidos apresentaram valores satisfatórios (70 a 90%) para metodologias eletroanalíticas e mostraram a viabilidade na utilização da MSWV para determinação de compostos orgânicos em diferentes matri-

zes, como pesticidas, em amostras complexas, tais como alimentos e bebidas. Este procedimento também se mostrou muito conveniente para estudo das isotermas de adsorção dos pesticidas paraquat e diquat em amostras de sedimentos de rio⁵³.

A implementação experimental da MSWV é possível graças ao uso de equipamentos modernos, disponíveis comercialmente, construídos a partir do uso de sistemas de aquisição e controle, onde maior número de dados podem ser adquiridos em um tempo menor. Estes equipamentos possuem elementos de integração, amostragem, armazenagem e também alguns conversores de corrente-carga, corrente-voltagem e de polaridade de pulsos, que tornam possível a programação de diferentes tipos de experimentos, como a aplicação de múltiplos pulsos de potenciais dentro de cada degrau da escada de potenciais.

Apesar da limitação existente nestes equipamentos, com relação ainda ao número de pulsos dentro de cada degrau de potencial, os resultados já publicados mostram a possibilidade de melhoria na sensibilidade obtida, e apontam novos caminhos para a construção de instrumentos e implementação de softwares que possibilitem a aplicação de maior número de pulsos, melhorando ainda mais a sensibilidade analítica.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A MSWV é uma técnica de aplicação de múltiplos pulsos de potenciais dentro de um mesmo degrau da escada de potencial. Este modo de aplicação de pulsos de potencial foi desenvolvido na década de 80 com objetivo de minimizar a contribuição das correntes capacitivas e, assim, melhorar a razão sinal/ruído, promovendo melhor a significatividade nos valores dos limites de detecção e quantificação.

Este trabalho demonstrou todos os aspectos positivos da MSWV bem como os aspectos teóricos e o histórico de desenvolvimento, demonstrando a limitação na sua aplicação em função da instrumentação analítica disponível. Contudo, o uso de equipamentos e softwares comerciais modernos vem permitindo diferentes modos de programação para aplicação de múltiplos pulsos de potencial. Apesar da limitação com relação ao número de pulsos dentro de cada degrau da escada de potenciais e da duração total destes pulsos, a instrumentação disponível atualmente pode possibilitar o emprego da MSWV e, conseqüentemente, a melhora nas respostas voltamétricas com possível aplicação para diferentes sistemas redox, empregando diferentes superfícies eletródicas.

Aliar a “tradicional” SWV à “moderna” MSWV pode prover uma excelente alternativa ao estudo da cinética e dos mecanismo de processos redox, e o desenvolvimento de metodologias extremamente sensíveis para detecção de compostos orgânicos e inorgânicos.

Os trabalhos desenvolvidos por De Souza e colaboradores, (Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos – IQSC/USP), citados neste trabalho abrem novas perspectivas no emprego da MSWV e tornam claro e evidente a necessidade de desenvolvimento de instrumentação e softwares que permitam aplicar maior número de pulsos de potencial dentro de cada degrau da escada de potenciais, além de ampliar a duração total destes pulsos.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro do CNPq e FAPESP (proc. 03/12926-3 e 05/00294-8).

REFERÊNCIAS

1. Wang, J.; *Analytical Electrochemistry*; VCH Publishers: New York, 1994
2. De Souza, D.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 86.

3. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Fundamental of Analytical Chemistry*, 5th ed., Saunders Golden Sunburst Series: Philadelphia, 1998.
4. De Souza, D.; Codognoto, L.; Malagutti, A. R.; Toledo, R. A.; Pedrosa, V. A.; Oliveira, R. T. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 790.
5. Massaroppi, M. R. C.; Machado, S. A. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 113.
6. Liu, G.; Lin, Y.; *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 339.
7. Codognoto, L.; Zuin, V. G.; De Souza, D.; Yariwake, J. H.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; *Microchem. J.* **2004**, *77*, 177.
8. De Souza, D.; Machado, S. A. S.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, *546*, 85.
9. Galli, A.; De Souza, D.; Garbellini, G. S.; Coutinho, C. F. B.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 105.
10. Días, T. G.; Giberteau, A.; Soto, M. D. L.; Dias, J. M. O.; *Food Chem.* **2006**, *96*, 156.
11. Marchiando, N. C.; Zón, M. A.; Fernández, H.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, *550*, 199.
12. De Toledo, R. A.; Castilho, M.; Mazo, L. H.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *36*, 1113.
13. Chen, S. M.; Chzo, W. Y.; *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *587*, 226.
14. Uslu, B.; Ozkan, S. A.; Senturk, Z.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, *555*, 341
15. Trindade, M. A. G.; Silva, G. M.; Ferreira, V. S.; *Microchem. J.* **2005**, *81*, 209.
16. Farhaly, O. A.; Taher, M. A.; Naggat, A. H.; El-Sayed, A. Y.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2005**, *38*, 14.
17. El-Maali, N. A.; El-Hady, D. A.; El-Hamid, M. A.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *417*, 67.
18. Buffle, J.; Tercier-Waeber, M. L.; *Trends Anal. Chem.* **2005**, *24*, 172.
19. Prado, A. G. S.; Torres, J. D.; Martins, P. C.; Pertusatti, J.; Bolzon, J. L.; Faria, E. A.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 585.
20. O'Mohony, A. M.; Scalon, M. D.; Berduque, A.; Beni, V.; Arrigan, D. W. M.; Faggi, E.; Bencini, A.; *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 976.
21. Farhaly, O. A.; Ghandour, M. A.; *Environ. Res.* **2005**, *97*, 229.
22. Ramaley, L.; Krause Jr., M. S.; *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1362.
23. Christie, J. H.; Turner, J. A.; Osteryoung, R. A.; *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 1899.
24. Lovri, M.; Komorsky-Lovric, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *248*, 239.
25. Fatourus, N.; Simonin, J. P.; Chevalet, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *213*, 01.
26. Chevalet, J.; Champagne, G. Y.; Gastonguay, L.; Lacasse, R.; Ladouceur, M.; Fatourus, N.; Krulic, D.; *Journal de Chimie Physique* **1996**, *93*, 804.
27. Osteryoung, J. G.; O'dea, J. J. Em *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., ed.; Marcel Dekker: New York, 1982, p. 14.
28. Lovri, M.; Komorsky-Lovric, S.; Murray, R. W.; *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 739.
29. Gulaboski, R.; Mirceski, V.; Lovri, M.; Bogeski, I.; *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 515.
30. Mirceski, V.; Quentel, F.; *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *578*, 25.
31. Mirceski, V.; Lovric, M.; *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *565*, 191.
32. Fatourus, N.; Krulic, D.; Larabi, N.; *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *549*, 81.
33. Garay, F.; Lovric, M.; *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *518*, 91.
34. Garay, F.; Lovric, M.; *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *527*, 85.
35. Mirceski, V.; Lovric, M.; Gulaboski, R.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *515*, 91.
36. Klein, N.; Yartzky C. H.; *Electroanal. Interf. Chem.* **1975**, *61*, 01.
37. Serna, C.; Molina, A.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 215.
38. Molina, A.; Serna, C.; Camacho, L.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *394*, 01.
39. Chevalet, J.; Fatourus, N.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *182*, 235.
40. Fatourus, N.; Reeves, R. M.; Chevalet, J.; Pizeta, I.; *Elektrokimiya* **1986**, *22*, 1443.
41. Mauduit, C.; Fatourus, N.; Chevalet, J.; Reeves, R. M.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *184*, 221.
42. Fatourus, N.; Chevalet, J.; Reeves, R. M.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *197*, 5.
43. Chevalet, J.; Fatourus, N.; Reeves, R. M.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *197*, 17.
44. Champagne, G. Y.; *WO 98/36270*, **1998**.
45. Krulic, D.; Fatourus, N.; Chevalet, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *287*, 215.
46. Ugo, P.; Moretto, L. M.; Rudello, D.; Birriel, E.; Chevalet, J.; *Electroanalysis* **2001**, *13*, 661.
47. Moretto, L. M.; Chevalet, J.; Mazzochin, G. A.; Ugo, P.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *498*, 117.
48. De Souza, D.; Galli, A.; Pires, R. C.; Machado, S. A. S.; *Anal. Lett.*, submetido.
49. Moretto L. M.; Brunetti, B.; Chevalet, J.; Ugo P.; *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 175.
50. Moreto, L. M.; Ugo, P.; Lacasse, R.; Champagne, G. Y.; Chevalet, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 193.
51. De Souza, D.; Pires, R. C.; Machado, S. A. S.; *Anal. Lett.*, no prelo.
52. De Souza, D.; Pires, R. C.; Machado, S. A. S.; *Talanta* **2006**, *69*, 1200.
53. De Souza, D.; Silva, M. R. C.; Machado, S. A. S.; *Eletroanalysis* **2006**, no prelo.