

Influência dos modos de aplicação e da duração dos pulsos de potencial na múltipla voltametria de onda quadrada

Djenaine De Souza (PQ)^{1*}, Andressa Galli (PG)¹, Roberto C. Pires (PG)², Sergio A. S. Machado (PQ)¹

1 - GMEME - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Cx. P. 780, 13560-970, São Carlos, SP,

2 - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Cx. P. 359, 13560-970, São Carlos, SP.

*e-mail: djenaine@iqsc.usp.br.

Palavras Chave: múltipla voltametria de onda quadrada, sensibilidade, múltiplos pulsos..

Introdução

A múltipla voltametria de onda quadrada (MSWV) é uma moderna técnica voltamétrica de aplicação de pulsos de potencial, onde o modo de aplicação do pulso é similar à voltametria de onda quadrada (SWV), porém para cada degrau de potencial podem ser aplicados mais de um par de pulsos de sinais opostos e a onda voltamétrica é produzida 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. O uso da MSWV é capaz de aumentar a razão sinal-ruído e diminuir a concentração detectável de espécies orgânicas e inorgânicas em diferentes meios¹.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência dos modos de aplicação dos pulsos de potencial e a duração dos pulsos na resposta final da MSWV, utilizando a resposta obtida pela redução de Pb sobre eletrodo sólido de amálgama de cobre (CuSAE).

Resultados e Discussão

O comportamento voltamétrico do Pb sobre CuSAE foi inicialmente avaliado utilizando-se a SWV, onde a frequência de aplicação dos pulsos de potencial (f) relacionada pela duração total de todos os pulsos, a altura do pulso (a) e a altura da escada de potenciais (ΔE_s) foram avaliados e as melhores respostas foram obtidas com: $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Para obtenção de melhor intensidade de corrente foram também avaliados diferentes potenciais e tempos pré-concentração, onde os valores otimizados foram -500 mV de potencial durante 60 segundos.

A programação da MSWV foi realizada aplicando-se 8 pulsos de potencial dentro de cada degrau da escada de potenciais (4 pares de pulso), sendo que no modo simétrico os quatro pares de pulso foram aplicados num mesmo sentido, e no modo assimétrico os pares de pulso foram aplicados em sentidos opostos. Os tempos de duração de cada par de pulsos também foram avaliados.

Nas figuras 1 e 2 são apresentados os modos de pulso simétrico e assimétrico empregados e as 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

respectivas relações das intensidades de corrente obtidas para os dois modos, respectivamente, em função da duração de cada par de pulsos de potencial, onde dt é a duração de cada pulso, e a soma dos 8 pulsos aplicados tem o valor da frequência de aplicação de pulsos otimizada pela SWV, ou seja, todos os pulsos tem duração de 0,004 segundos (250 s^{-1}).

Figura 1: Modo simétrico de aplicação dos pulsos de potencial e correntes obtidas em função da variação da duração dos pulsos.

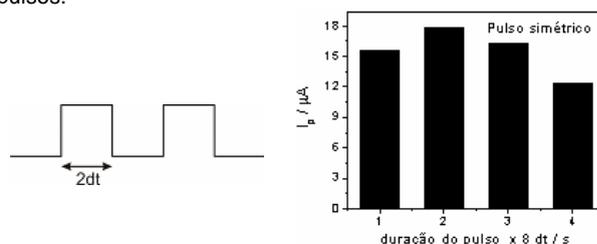
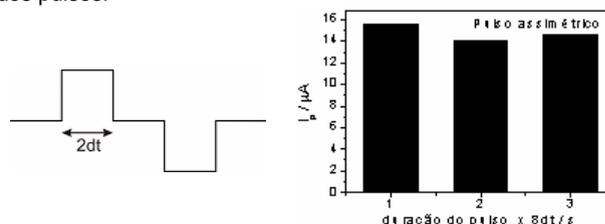


Figura 2: Modo assimétrico de aplicação dos pulsos de potencial e correntes obtidas em função da variação da duração dos pulsos.



Conclusões

As respostas de corrente obtidas em função do modo simétrico ou assimétrico apresentaram valores similares. Quando a duração dos pares de pulso foi aumentada, houve uma ligeira diminuição nas correntes para o modo simétrico. Entretanto, no modo assimétrico a duração dos pulsos não promoveu mudanças significativas nas repostas de corrente.

Assim, independente do modo ou da duração dos pulsos, a sensibilidade obtida é praticamente a mesma. Porém, com valor cerca de três vezes superior à intensidade obtida com o uso da SWV².

Agradecimentos

CNPq e FAPESP (proc. 03/12926-3 e 05/00294-8)

¹ De Souza, D.; Pires, R. C.; Machado, S. A. S.; *Talanta*, **2006**, np prelo.

² De Souza, D.; Pires, R. C.; Galli, A.; Calegari, M. L.; Machado, S. A. S.; *Quim. Nova*, **2006**, submetido.