



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba-MG



GIOVANNE DELGADO DA SILVA

**FABRICAÇÃO DE UM DISPOSITIVO ELETROQUÍMICO MINIATURIZADO
PARA A DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CLORETO**

ITUIUTABA
2023

GIOVANNE DELGADO DA SILVA

**FABRICAÇÃO DE UM DISPOSITIVO ELETROQUÍMICO MINIATURIZADO
PARA A DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CLORETO**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

Orientadora: Profa. Dra. Regina Massako Takeuchi

ITUIUTABA

2023

GIOVANNE DELGADO DA SILVA

**FABRICAÇÃO DE UM DISPOSITIVO ELETROQUÍMICO MINIATURIZADO
PARA A DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CLORETO**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

DATA DA APROVAÇÃO

COMISSÃO AVALIADORA:

Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria

Dra. Diele Aparecida Gouveia Araújo

Profa. Dra. Regina Massako Takeuchi (Orientadora)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Eleni e Ginaldo, aos meus irmãos Deise e Igor e as minhas sobrinhas Heloísa e Eduarda. Dedico também ao menino que por toda vida pensou em desistir por conta das suas inseguranças e traumas e se questiona até hoje sobre a sua capacidade de alcançar seus objetivos, você conseguiu.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de expressar minha gratidão aos meus pais, Eleni e Ginaldo, por seu amor incondicional, apoio por me ajudar a polir o que ninguém mais percebeu, por sempre me dar possibilidades de crescimento, por tornarem esse sonho possível e me incentivarem sempre a lutar pelo que quero e que mesmo à distância, sempre estiveram presentes. Obrigado por todo o esforço enquanto mãe, pai e trabalhadores para proporcionarem a mim e aos meus irmãos o sustento material, a formação de caráter e de valores. Muita gratidão, todos os meus sucessos serão sempre dedicados a vocês.

Aos meus irmãos, Deise e Igor por todo apoio ao longo da minha trajetória vindo antes mesmo da graduação, por serem e estarem comigo em todos os momentos, por compreenderem que o caçula também cresce e que a Química o torna mais teimoso do que sempre. E as minhas sobrinhas, Eduarda e Heloísa pelo apoio e incentivo.

Aos meus familiares de modo geral que sempre me incentivaram, me apoiaram durante essa jornada. Obrigado, obrigado, obrigado a todos.

Ao meu melhor amigo, Maurício, que sempre me apoiou em todas as minhas loucuras e curiosidades sobre a vida. Serei eternamente grato por tê-lo na minha vida. Obrigado por sempre me ouvir, me dar conselhos e me proporcionar dar boas gargalhadas em meio ao caos que é minha cabeça.

Ao pequeno grande homem, Bruno, por tantas conversas, trocas, por acreditar no meu potencial, por me incentivar todas as vezes que tudo parecia perdido e pela conexão linda que vai além do que alguém é capaz de imaginar. Obrigado, obrigado.

Ao meu amor, Gustavo, com quem partilho a vida, pela dedicação, compreensão e paciência e todo suporte. Obrigado por deixar tudo mais leve e me incentivar sempre a correr atrás dos meus sonhos e objetivos.

Aos meus amigos da graduação que estiveram presentes e por marcarem minha trajetória. Obrigado pelos momentos que me proporcionaram, sei que posso contar com vocês enquanto amigos e profissionais. E em especial a minha amiga, irmã, Larissa, que mesmo indo para UFMG sempre esteve comigo em todos os momentos, obrigado por todo cuidado, por todas as palavras, incentivos e lealdade, sempre seremos um só.

Agradeço também à Evelyn e João Victor que se tornaram especiais e extremamente importantes na minha vida, obrigado por serem tudo que eu precisava no final da graduação, seremos sempre o trio de milhões haha.

As minhas meninas da república, Monique, Nathalia e Vitória por todas as risadas, fofocas, por tanto acolhimento e carinho. Vocês três são exemplos de mulheres, de amigas, de companheiras, de profissionais e de pessoas. Obrigado por deixar minha graduação mais leve com a presença de vocês diariamente.

As minhas meninas de turma, Dayane e Débora, por compartilhar comigo todos os momentos de alegria, frustrações, ansiedade e aflição para concluirmos a graduação juntos. Obrigado pela parceria e apoio.

Aos meus orientadores, André e Regina, pela participação indispensável à minha formação e dedicação. Obrigado por transmitirem tanto conhecimento e pelo acolhimento no GPMEL.

Aos integrantes do grupo de pesquisa que faço parte, GPMEL pela ajuda, apoio e companheirismo.

Aos membros da banca Prof. Dr. Anizio e a Dra. Diele por aceitarem o convite. É uma honra tê-los nesse momento da minha trajetória acadêmica e a contribuição de vocês.

A todos os professores que fizeram parte da minha formação por todo conhecimento compartilhado e por serem minhas inspirações.

À Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, à FAPEMIG (APQ-01316-22) e ao CNPq pelo financiamento às pesquisas desenvolvidas pelo GPMEL e pela bolsa de Iniciação Científica concedida durante a pesquisa.

Por fim, ao Giovane do passado que com muitas inseguranças, medos, incertezas, dúvidas sobre a vida, continuou persistindo e lutando contra tudo aquilo que afligia seus pensamentos. Você conseguiu e estava errado.

EPÍGRAFE

“Someday, when you get where you’re going, you will look around and you will know that it was you and the people who love you who put you there. And that will be the greatest feeling in the world.”

Taylor Alison Swift

RESUMO

A quantificação de cloreto é bastante relevante, pois a concentração deste íon é um parâmetro importante em diferentes áreas como monitoramento ambiental, diagnóstico clínico e segurança alimentar. Do ponto de vista clínico, o íon cloreto é um biomarcador para algumas doenças, elevados níveis deste íon em suor podem ser indicativo de uma doença chamada fibrose cística, em urina, podem indicar mau funcionamento renal. Assim, métodos analíticos, que permitam quantificações de cloreto de forma rápida, confiável, barata e que requeiram baixos volumes de amostra são altamente desejáveis. Os métodos eletroanalíticos cumprem satisfatoriamente bem muitas destas exigências, pois combinam elevada sensibilidade com uma instrumentação simples e de baixo custo. Além disso, por serem baseados em um fenômeno interfacial, os sensores eletroquímicos podem ser miniaturizados sem perda significativa de sensibilidade. O uso de ponteiras para micropipetas e fios metálicos é uma estratégia que permite fabricar dispositivos eletroquímicos miniaturizados e de custo muito baixo, os quais requerem baixos volumes de amostra e de reagentes químicos, geram pouca quantidade de resíduos e podem ser empregados para análises em amostras biológicas (como suor e lágrimas), para as quais é impossível obter elevados volumes. Assim, neste trabalho, um dispositivo eletroquímico miniaturizado para determinação do cloreto foi confeccionado com um fio de Ag como eletrodo de trabalho. A técnica de voltametria cíclica foi empregada e utilizou-se uma célula eletroquímica contendo 500 μL de eletrólito de suporte. O estudo foi realizado utilizando três diferentes eletrólitos de suporte: tampão acetato $\text{pH} = 4,74$; tampão fosfato $\text{pH} = 6,0$ e H_2SO_4 . Observou-se que a melhor resposta voltamétrica para cloreto foi obtida em H_2SO_4 , eletrólito no qual foram observados picos voltamétricos bem definidos, intensos e repetitivos. Utilizando o pico catódico referente à redução do AgCl pré-concentrado na superfície do eletrodo durante a varredura anódica como sinal analítico, obteve-se um intervalo linear para o íon cloreto de 0,25 a 10 mmol L^{-1} , com limite de detecção e de quantificação de 0,05 e 0,17 mmol L^{-1} , respectivamente. Assim, o dispositivo miniaturizado descrito neste trabalho forneceu respostas satisfatórias, sendo promissor para o desenvolvimento de métodos confiáveis, baratos e ambientalmente amigáveis para a quantificação de íons cloreto em diferentes amostras.

Palavras-chave: Dispositivo miniaturizado, eletroquímica, eletrodo de prata, voltametria.

ABSTRACT

The quantification of chloride is quite relevant, as the concentration of this ion is an important parameter in different areas such as environmental monitoring, clinical diagnosis, and food safety. From a clinical point of view, chloride ion is a biomarker for some diseases, high levels of chloride in sweat may be an indicative of a disease called cystic fibrosis, in urine, may indicate kidney malfunctioning. Thereby, analytical methods that allow chloride quantification quickly, reliably, and cheaply and that require low sample volumes are highly desirable. Electroanalytical methods satisfactorily fulfill many of these requirements, as they combine high sensitivity with simple and low-cost instrumentation. Furthermore, because they are based on an interfacial phenomenon, electrochemical sensors can be miniaturized without significant loss of sensitivity. The use of tips for micropipettes and metallic wires is a strategy that allows the manufacture of miniaturized and very low-cost electrochemical devices, which require low volumes of sample and chemical reagents, generate little amount of waste, and can be used for analysis in biological samples (such as sweat and tears), for which it is impossible to obtain high volumes. Thus, in this study, a miniaturized electrochemical device for the quantification of chloride was fabricated with an Ag wire as the working electrode. The technique of cyclic voltammetry was used, using an electrochemical cell containing 500 μL of supporting electrolyte. Three supporting electrolytes were evaluated: acetate (pH 4.74); phosphate (pH 6.0) buffer solutions and H_2SO_4 . The best voltammetric response for chloride was observed in H_2SO_4 in which well defined, intense, and repetitive voltammetric peaks were obtained. When the cathodic peak corresponding to the reduction of AgCl preconcentrated onto electrode surface during the anodic scan was used as the analytical signal, a linear range for chloride was observed from 0.25 to 10 mmol L^{-1} with a limit of detection and limit of quantification of 0.05 and 0.17 mmol L^{-1} , respectively. Thus, the miniaturized device described in this study provided satisfactory responses for chloride being promising to develop reliable, cheap, and environmentally friendly methods for the quantification of chloride ions in different matrices.

Keywords: Miniaturized device, electrochemistry, silver electrode, voltammetry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** A) Representação esquemática do sinal de excitação. B) Resposta obtida para a técnica de voltametria cíclica para um processo reversível..... 15
- Figura 2.** Crescimento do número de artigos publicados relacionados ao desenvolvimento de dispositivos miniaturizados durante os anos de 2010 a 2022. Dados levantados a partir de uma pesquisa bibliográfica na plataforma Web Of Science, utilizando como palavra-chave: miniaturized devices. 18
- Figura 3.** Representação esquemática da fabricação do dispositivo miniaturizado. 24
- Figura 4.** Imagem do dispositivo desenvolvido para os estudos. WE – Eletrodo de Trabalho; RE – Eletrodo de Referência; CE – Contra Eletrodo; SSM – Superfície do Sistema Miniaturizado. 25
- Figura 5.** Imagem da superfície do dispositivo miniaturizado. WE – Eletrodo de Trabalho; CI-RE – Contato iônico do eletrodo de Referência; CE – Contra Eletrodo. 25
- Figura 6.** Representação esquemática dos arranjo experimental utilizado nos estudos voltamétricos. 26
- Figura 7.** Voltamogramas cíclicos registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹ na ausência (—) e presença de 1,5 mmol L⁻¹ de KCl. (—) primeira medida; (—) segunda medida; (—) terceira medida na presença de 1,5 mmol L⁻¹ KCl..... 27
- Figura 8.** Voltamogramas cíclicos registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹ em diferentes concentrações de KCl: (—) 0,5; (—) 1,0; (—) 1,5 mmol L⁻¹. 29
- Figura 9.** Voltamogramas cíclicos registrados em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹ na ausência (—) e presença de 1,5 mmol L⁻¹ de KCl. (—) primeira medida; (—) segunda medida; (—) terceira medida na presença de 1,5 mmol L⁻¹ KCl..... 30
- Figura 10.** Voltamogramas cíclicos registrados em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹ na presença de diferentes concentrações de KCl: (—) 0,5; (—) 1; (—) 1,5; e (—) 2 mmol L⁻¹. 31
- Figura 11.** Voltamogramas cíclicos com pré-tratamento eletroquímico (10 ciclos voltamétricos de -0,85 a 0,2 V a 50 mV s⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH = 6) registrados com eletrodo de Ag em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH= 6, a 50 mV s⁻¹ na presença de 1 mmol L⁻¹ de KCl. (—) primeira medida; (—) segunda medida; (—) terceira medida. 32
- Figura 12.** Voltamograma cíclicos com pré-tratamento eletroquímico (10 ciclos voltamétricos de -0,85 a 0,2 V a 50 mV s⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH = 6) registrados com eletrodo de Ag em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH= 6, em diferentes velocidades de varredura na presença de 1 mmol L⁻¹ de KCl. (—) 25; (—) 50; (—) 75; (—) 100; (—) 150; (—) 200 e (—) 250 mV s⁻¹. 33
- Figura 13.** Voltamogramas cíclicos registrados em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹ na ausência (—) e na presença de 1,0 mmol L⁻¹ de KCl. (—) primeira medida; (—) segunda medida; (—) terceira medida na presença de KCl. 34

Figura 14. Voltamogramas cíclicos registrados em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} com diferentes concentrações de KCl: (—) 0,25; (—) 0,5; (—) 0,75; (—) 1; (—) 2,5; (—) 5; (—) 7,5; (—) 10 mmol L^{-1}	35
Figura 15. Curva analítica para cloreto utilizando as correntes de pico anódico como sinal analítico.	36
Figura 16. Curva analítica para cloreto utilizando as correntes de pico catódico como sinal analítico.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre alguns parâmetros analíticos calculados usando a corrente de pico anódica (i_{pa}) e a catódica (i_{pc}) como sinal analítico.	37
---	----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CV – Voltametria Cíclica

LSV – Voltametria de Varredura Linear

DPV – Voltametria de Pulso Diferencial

SWV – Voltametria de Onda Quadrada

® – Marca Registrada

SSM – Superfície do Sistema Miniaturizado

LOD – Limite de Detecção

LOQ – Limite de Quantificação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Técnicas Eletroanalíticas	14
1.2 Técnicas Voltamétricas	14
1.3 Sistemas Eletroanalíticos Miniaturizados	16
1.4 Determinação de Íon Cloreto	18
2 OBJETIVOS	22
3 PARTE EXPERIMENTAL	23
3.1 Reagentes e Soluções	23
3.2 Preparo do Sistema Miniaturizado	24
3.3 Instrumentação	26
3.4 Estudos Voltamétricos	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 Efeito do Eletrólito de Suporte para Determinação de Cl ⁻	27
4.2 Construção da curva analítica	34
5 CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

1.1 Técnicas Eletroanalíticas

A química eletroanalítica engloba um conjunto de técnicas que são baseadas em medidas de propriedades elétricas, como potencial, corrente, carga elétrica etc. e suas relações com propriedades químicas de uma solução, tais como a concentração ou atividade de um soluto (WANG, 2006). De modo geral, as técnicas eletroanalíticas apresentam como principais características atrativas a elevada detectabilidade e o uso de uma instrumentação de custo relativamente baixo. Além disso, por se basear em fenômenos que ocorrem na interface entre o eletrodo e a fina camada de solução adjacente à superfície do eletrodo, as células eletroquímicas podem ser miniaturizadas sem perda significativa de sensibilidade (NGE, *et al.*, 2013; LOWINSOHN, *et al.*, 2006). A miniaturização da célula eletroquímica, por sua vez, acrescenta algumas características vantajosas adicionais, tais como: simplificações no procedimento analítico, diminuição dos custos de análise e na quantidade de resíduos gerados (LÓPEZ, *et al.*, 2019). Assim, métodos eletroanalíticos baseados em células eletroquímicas miniaturizadas são ambientalmente mais amigáveis e mais alinhados aos princípios da chamada “Química Verde” (PRADELA, 2020; SKOOG *et al.*, 2002).

Além de fornecer limites de detecção significativamente baixos, frequentemente na ordem de nmol L^{-1} , as técnicas eletroanalíticas geralmente fornecem informações que expressam e descrevem sistemas eletroquímicos específicos (SKOOG, *et al.*, 2002), tais como: velocidade de transferência de massa (BARROZO, *et al.*, 2016), estequiometria de reação (MOREIRA, *et al.*, 2014), constantes de equilíbrio, a extensão de adsorção e de quimissorção, entre outras (SKOOG, *et al.*, 2002).

As técnicas eletroanalíticas mais amplamente empregadas no meio acadêmico são as técnicas voltamétricas, as quais são baseadas na variação contínua do potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, sendo registrada a corrente resultante que é utilizada como sinal analítico (SKOOG, *et al.*, 2002; SANTOS, *et al.*, 2009).

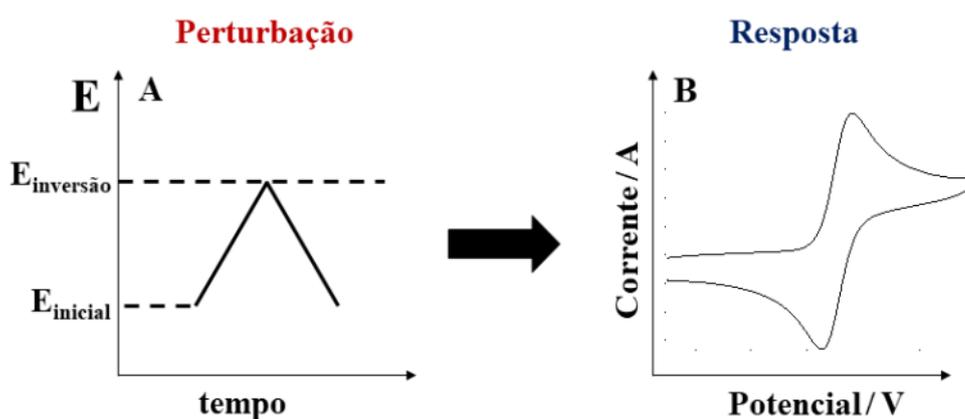
1.2 Técnicas Voltamétricas

Como descrito anteriormente, as técnicas voltamétricas utilizam a corrente, gerada em condições de potencial variável com o tempo, como sinal analítico. Existem diferentes modalidades de técnicas voltamétricas, sendo as mais comuns as técnicas de voltametria cíclica (CV), voltametria de varredura linear (LSV), voltametria de pulso diferencial (DPV) e a

voltametria de onda quadrada (SWV). Estas técnicas diferem entre si quanto a forma com a qual o potencial é variado com o tempo (SKOOG, *et al.*, 2015; SANTOS, *et al.*, 2009). As técnicas de DPV e SWV são as mais adequadas para aplicações analíticas devido à maior capacidade destas técnicas em discriminar a corrente capacitiva da faradaica, o que permite a obtenção de baixos limites de detecção.

Embora o desempenho analítico da voltametria cíclica geralmente não seja satisfatório, esta técnica voltamétrica é importante para a caracterização dos processos redox utilizados na detecção do analito, pois é capaz de fornecer informações sobre a oxidação e redução de espécies em diferentes meios, processos de adsorção em diversas superfícies, mecanismos de transferência de elétrons, entre outros (OLIVEIRA, 2022). Além disso, a voltametria cíclica fornece informações qualitativas importantes sobre os processos redox envolvendo o analito, tais como: influência do pH, presença de reações químicas intermediárias, efeito do eletrólito de suporte, solventes, entre outros. Desta forma, a voltametria cíclica é geralmente a primeira técnica usada em um estudo eletroquímico, pois fornece também rapidamente o intervalo de potencial no qual o analito é eletroativo (DANTAS, 2021). A Figura 1 apresenta a perturbação imposta ao eletrodo de trabalho e a resposta obtida para um sistema redox reversível.

Figura 1. A) Representação esquemática do sinal de excitação. B) Resposta obtida para a técnica de voltametria cíclica para um processo reversível.



Fonte: OLIVEIRA, 2019.

Como mostra a Figura 1A, a variação do potencial ocorre de forma linear, iniciando-se do potencial inicial até o potencial de inversão, de modo a incluir potenciais nos quais o analito seja eletroativo, isto é, seja reduzido ou oxidado, gerando, portanto, as correntes catódicas ou anódicas que são proporcionais à concentração do analito em solução. Sequencialmente,

quando o potencial de inversão é atingido, ocorre a inversão do sentido de varredura e o potencial retorna ao seu valor inicial, permanecendo constante a velocidade de varredura durante todo processo.

Para analitos cujos processos redox envolvem transferências eletrônicas reversíveis, isto é, com alta cinética de transferência eletrônica, observa-se um pico reverso na varredura inversa, conforme ilustrado na Figura 1B. Processos redox reversíveis envolvendo a transferência de um elétron são caracterizados pela separação entre os potenciais de pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}), representada por ΔE_p , igual a 60 mV (PAIOLA, *et al.*, 2017). Por outro lado, processos redox envolvendo transferências eletrônicas com baixa cinética, são denominados processos irreversíveis e a principal característica destes processos é a ausência de pico reverso na varredura inversa (ALEIXO, 2018).

1.3 Sistemas Eletroanalíticos Miniaturizados

Pesquisadores de diversas áreas têm manifestado interesse no desenvolvimento de dispositivos analíticos miniaturizados porque, além de diminuir o tamanho dos sistemas analíticos, essa abordagem trouxe benefícios adicionais, como redução do consumo de reagentes e amostras, baixo custo de produção, maior portabilidade, obtenção de informações com manipulação mínima do sistema estudado, em alguns casos, tempo de análise reduzido e ambientalmente mais seguros (FERNANDEZ-LA-VILLA *et al.*, 2019; COLTRO *et al.*, 2007; LOWINSONH *et al.*, 2006).

Esses dispositivos são particularmente desejados no contexto do que se conhece como Química Verde, podendo reduzir a geração de resíduos para diminuir o impacto ambiental das atividades químicas, diminuindo a manipulação de amostras. Os conceitos da química verde são classificados em três categorias: 1° uso de matérias-primas renováveis ou recicladas; 2° aumento da eficiência energética; e 3° evitar compostos persistentes, bioacumulativos e tóxicos (ARAÚJO, 2022; LENARDÃO *et al.*, 2003).

O primeiro dispositivo analítico miniaturizado, baseado em um aparelho de cromatografia em fase gasosa com detector de condutividade térmica foi proposto por Terry *et al.* (1979). Embora essa técnica realizasse separações rápidas, as restrições tecnológicas da época, principalmente relacionadas aos procedimentos de separação, dificultaram muito o crescimento das pesquisas com dispositivos miniaturizados (SILVA, 2022; COLTRO *et al.*, 2007).

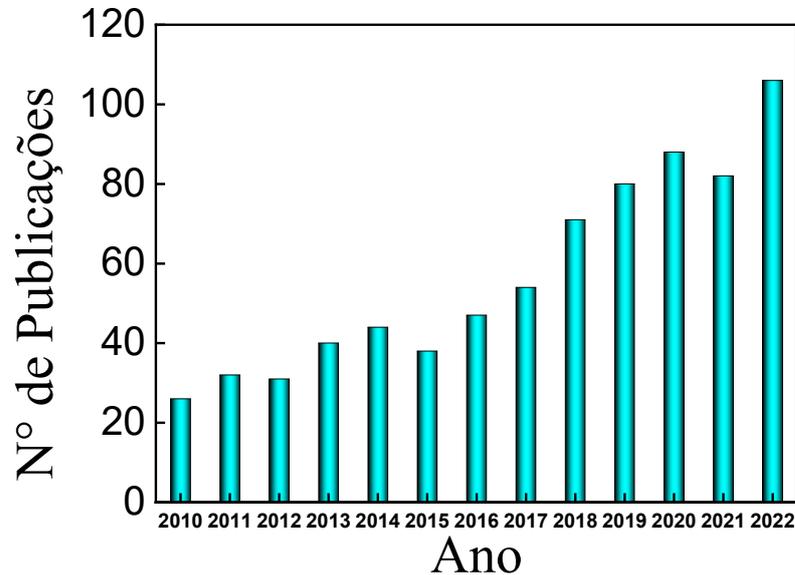
Desde então, dispositivos miniaturizados têm sido desenvolvidos, tendo um número significativo de estudos descritos na literatura, tornando-se uma forte tendência de pesquisa em química analítica e na criação de procedimentos mais sustentáveis, principalmente, devido ao crescente avanço de tecnologias que permitem a fabricação em larga escala e com menor custo.

A fabricação de sensores a partir de materiais alternativos e adaptáveis vem ganhando destaque nos últimos anos, como o desenvolvimento de dispositivos miniaturizados a partir de ponteiros para micropipetas, obtendo sistemas que mesclam matérias de baixo custo e a redução da necessidade de grandes quantidades de amostras para análise, e, quanto ao eletrodo de trabalho, auxiliares e de referência podendo ser adicionados às ponteiros para posterior análise (XIAOLING, *et al.*, 2015; ZHANG, *et al.*, 2013).

Ao contrário de muitos outros dispositivos, os baseados em ponteiros para micropipetas não são descartáveis e podem ser reutilizados para um número maior de análises, sendo usados para estudos biológicos e ambientais. Desse modo, o uso de dispositivos miniaturizados é muito importante em termos de custo e simplicidade de operação. Além disso, esses dispositivos miniaturizados podem ser construídos de diferentes materiais e tamanhos menores, podendo ter a possibilidade de serem trocados por vários substratos condutores para se tornarem ainda mais seletivos ou sensíveis (OLIVEIRA, 2019).

A Figura 2 demonstra a crescente importância e utilização de dispositivos miniaturizados, conforme mostra o crescimento consistente do número de artigos publicados no período de 2010 a 2022.

Figura 2. Crescimento do número de artigos publicados relacionados ao desenvolvimento de dispositivos miniaturizados durante os anos de 2010 a 2022. Dados levantados a partir de uma pesquisa bibliográfica na plataforma *Web Of Science*, utilizando como palavra-chave: *miniaturized devices*.



Fonte: Autor.

1.4 Determinação de Íon Cloreto

O íon cloreto (Cl^-) é um dos ânions mais comuns encontrados no ambiente e desempenha um papel essencial em diversas áreas da química e da biologia. Este ânion está envolvido direta ou indiretamente em diversos processos de produção, sendo, por exemplo, um subproduto do processo de desinfecção da água (FAN, *et al.*, 2021). A ampla utilização do íon cloreto tem contribuído para a disseminação generalizada deste ânion no meio ambiente. Embora o íon cloreto apresente baixa toxicidade, elevadas concentrações deste ânion podem ter sérias implicações ambientais e econômicas. Elevadas concentrações de íon cloreto em águas utilizadas em processos industriais aumentam consideravelmente a ação corrosiva destas águas, gerando prejuízos devido à diminuição do tempo de vida útil de peças e tubulações metálicas que estejam em contato frequente com essas águas. Além disso, a presença de altas concentrações de cloreto no solo também causa impactos negativos, diminuindo a produtividade e gerando prejuízos ao setor agrícola (FAN, *et al.*, 2021).

Sob um ponto de vista bioquímico, o íon cloreto desempenha um papel notável, sendo o principal íon, juntamente com o íon Na^+ , no meio extracelular. O íon cloreto desempenha um papel fundamental em diversos processos fisiológicos, incluindo a manutenção da pressão osmótica do meio extracelular, a neutralidade elétrica, a atividade muscular e o transporte de

água através das membranas celulares. Portanto, a importância fisiológica do íon cloreto para os seres vivos é evidente. Além disso, a concentração de cloreto no suor pode ser utilizada para auxiliar no diagnóstico de fibrose cística, doença crônica, progressiva e hereditária que afeta o transporte de íons através das membranas celulares (VERMEULEN, *et al.*, 2016). Enquanto as concentrações de cloreto no suor de indivíduos saudáveis variam entre 30 e 60 mmol L⁻¹, concentrações maiores do que 70 ou 80 mmol L⁻¹ são frequentemente encontradas no suor de pessoas com fibrose cística (SILVA, *et al.*, 2019).

Dessa forma, considerando o descrito nos parágrafos anteriores, torna-se evidente a relevância do desenvolvimento de métodos analíticos eficientes para a quantificação do íon cloreto. Esses métodos são altamente desejáveis, uma vez que encontrariam aplicações nas áreas clínica, ambiental e industrial (RAHBAR, *et al.*, 2019).

Diversas técnicas analíticas têm sido utilizadas para a quantificação do íon cloreto em diferentes matrizes, incluindo volumetria, colorimetria, espectrometria de massas, cromatografia iônica e fluorescência molecular (FAN, *et al.*, 2021). Embora ofereçam excelente desempenho analítico, estas técnicas apresentam algumas limitações para que sejam adotadas em análises de rotina. Algumas destas técnicas, como a espectrometria de massas e a cromatografia iônica, dependem de instrumentação sofisticada e de elevado custo, outras, como a volumetria, requerem elevado tempo de análise. Neste contexto, as técnicas voltamétricas emergem como alternativas promissoras para a quantificação de cloreto, pois fornecem elevada sensibilidade a um custo instrumental relativamente baixo e possibilitam análises rápidas. Além disso, a utilização de células eletroquímicas miniaturizadas permite que as análises sejam realizadas com poucos microlitros de amostra, tornando os métodos voltamétricos compatíveis com baixos volumes de fluidos biológicos geralmente disponíveis para análise.

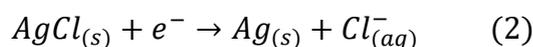
A determinação voltamétrica do íon cloreto tem sido realizada utilizando-se diferentes estratégias, com destaque para o uso de eletrodos impressos obtidos pela técnica de “*screen-printing*”. Essa técnica permite a produção em larga escala de eletrodos impressos de forma simples, rápida e econômica (METTERS, *et al.*, 2011), tornando-os dispositivos amplamente utilizados na eletroanálise. Os eletrodos impressos são fabricados aplicando-se uma tinta condutora em um suporte não condutor, como plástico ou cerâmica, de modo a integrar os três eletrodos (trabalho, auxiliar e referência) em um único dispositivo (METTERS, *et al.*, 2011). Na literatura, têm sido relatados estudos que empregam eletrodos impressos com eletrodos de trabalho de platina (SILVA, *et al.*, 2019) e pasta de carbono (GARRIDO, *et al.*, 2017) para a determinação voltamétrica do íon cloreto. Esses eletrodos apresentaram desempenho analítico

satisfatório, com limites de detecção de 0,76 mmol L⁻¹ para o eletrodo de platina e 0,20 mmol L⁻¹ para o eletrodo de pasta de carbono.

Uma estratégia particularmente interessante para a determinação voltamétrica do íon cloreto é a utilização de eletrodos de trabalho de Ag. Os íons cloreto podem ser pré-concentrados na superfície de eletrodos de prata por meio da precipitação de AgCl induzida pela oxidação da prata metálica, como descreve a Equação 1.



Dessa forma, aplicando-se potenciais suficientemente positivos, a prata metálica do eletrodo de trabalho é oxidada, formando íons Ag⁺ que reagem com os íons cloreto em solução. Assim, forma-se o sal insolúvel AgCl que se deposita na superfície do eletrodo, pré-concentrando o íon cloreto. A etapa de detecção voltamétrica envolve a varredura de potenciais no sentido de potenciais mais negativos, favorecendo a reação inversa, ou seja, a redução do AgCl à prata metálica e aos íons cloreto, conforme mostra a Equação 2. Portanto, o sinal analítico para o cloreto é o pico catódico associado à redução eletroquímica do AgCl_(s) previamente imobilizado na superfície do eletrodo.



Diversas estratégias têm sido adotadas para explorar as potencialidades analíticas de eletrodos de Ag para a determinação de íons cloreto. Uma delas é a utilização de eletrodos de trabalho quimicamente modificados com nanopartículas de prata. Exemplos da utilização desta estratégia podem ser encontrados nos trabalhos de (QIN, *et al.*, 2011) e (GARRIDO, *et al.*, 2017). No primeiro trabalho, um eletrodo de Pt modificado com nanopartículas de Ag foi aplicado para a quantificação de cloreto, fornecendo um limite de detecção de 20 μmol L⁻¹. No segundo trabalho, obteve-se um limite de detecção para cloreto igual a 3,0 μmol L⁻¹ com um eletrodo impresso de carbono quimicamente modificado com nanopartículas de Ag. Os limites de detecção obtidos com estes eletrodos de Ag são significativamente inferiores aos mencionados anteriormente para eletrodos impressos de platina (SILVA, *et al.*, 2019) e de pasta de carbono (GARRIDO, *et al.*, 2017), demonstrando que a Ag é, de fato, um material muito promissor para ser utilizado como eletrodo de trabalho para a determinação de íons cloreto.

Uma abordagem particularmente atrativa para a determinação voltamétrica de cloreto utilizando eletrodos de Ag foi descrita por (CHIU, *et al.*, 2009). Estes autores utilizaram um eletrodo impresso “*lab-made*” contendo um eletrodo de trabalho de Ag para a determinação de haletos, sendo obtido um limite de detecção de $19 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o íon cloreto. Além de fornecer um baixo limite de detecção, o dispositivo proposto pelos autores permitiu a realização das análises utilizando apenas $50 \mu\text{L}$ de solução, um volume compatível com os volumes normalmente disponíveis de amostras de fluidos biológicos. Os autores analisaram amostras de soro sanguíneo, urina, suor, água do mar e de lagos enriquecidas com diferentes concentrações de cloreto e, em todos os casos, recuperações próximas a 100 % foram obtidas, demonstrando a exatidão do método. Esta abordagem é promissora, pois permite que sensores eletroquímicos para cloreto sejam fabricados de forma simples, rápida e a baixo custo, sem um comprometimento significativo do desempenho analítico.

Neste contexto, é evidente a importância do desenvolvimento de métodos analíticos eficientes para a quantificação de íons cloreto. As técnicas voltamétricas aliadas a dispositivos eletroquímicos miniaturizados representam uma abordagem promissora capaz de viabilizar análises em microvolumes de amostra, permitindo a quantificação de cloreto em amostras de fluidos biológicos de forma simples, rápida e ambientalmente mais amigável.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi fabricar um dispositivo miniaturizado contendo um fio de Ag como eletrodo de trabalho e avaliar a aplicabilidade deste dispositivo para o desenvolvimento de um método voltamétrico para a determinação de íons cloreto.

3 PARTE EXPERIMENTAL

O desenvolvimento deste estudo envolveu duas etapas principais. A primeira consistiu na fabricação de um dispositivo eletroquímico miniaturizado utilizando um fio de Ag como eletrodo de trabalho. A segunda etapa teve como objetivo avaliar a funcionalidade desse dispositivo para a determinação de íons cloreto. Para isso, voltamogramas cíclicos foram registrados utilizando-se o dispositivo eletroquímico miniaturizado imerso em um microtubo do tipo *Eppendorf* contendo 500 μL de solução. Entre o registro dos voltamogramas cíclicos realizava-se sempre a agitação vigorosa da solução empregando-se um agitador magnético e uma barra magnética. Curvas analíticas para o íon cloreto foram construídas e a sensibilidade analítica foi utilizada como critério para avaliar a repetitividade dos resultados fornecidos pelo dispositivo miniaturizado.

3.1 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica, tendo o mínimo de 99 % de pureza, e foram utilizados sem qualquer tratamento prévio. Para o preparo das soluções, foi utilizada água destilada e, posteriormente, purificada por um ultrapurificador da marca Megapurity[®], o qual produz água padrão ASTM tipo 1, com resistividade 18,3 $\text{M}\Omega\text{ cm}$. Cloreto de potássio (Vetec[®], Rio de Janeiro, Brasil) foi utilizado para o preparo das soluções estoque de cloreto.

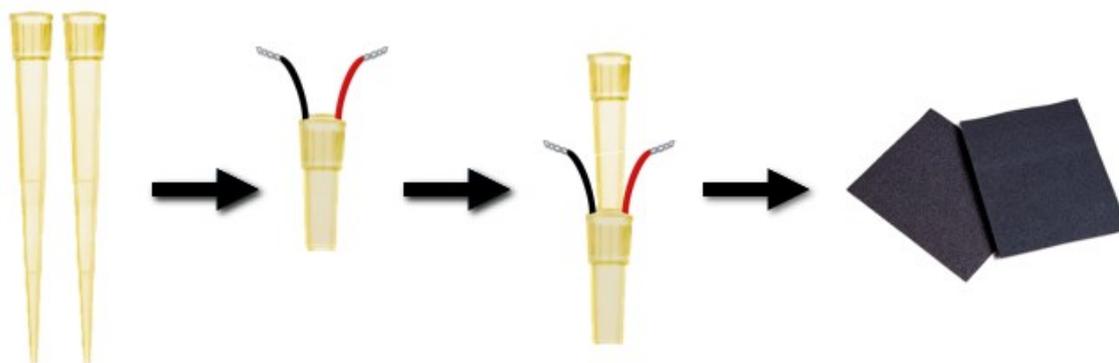
O comportamento voltamétrico do íon cloreto foi avaliado em três diferentes eletrólitos de suporte. A primeira solução avaliada como eletrólito de suporte foi uma solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1} , a qual foi preparada pela mistura entre ácido acético glacial e acetato de sódio ambos da empresa Vetec[®] (Rio de Janeiro, Brasil). As duas outras soluções avaliadas como eletrólito de suporte foram uma solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} , preparada pela mistura entre fosfato de potássio monobásico e fosfato de sódio dibásico, ambos Vetec[®] (Rio de Janeiro, Brasil) e uma solução 0,1 mol L^{-1} de ácido sulfúrico (Vetec[®], Rio de Janeiro, Brasil). Quando necessário, o pH das soluções tampão foi ajustado com uma solução de 1 mol L^{-1} de hidróxido de sódio (Vetec[®], Rio de Janeiro, Brasil).

As escolhas dos eletrólitos de suporte foram baseadas em estudos da literatura que foram utilizados como referência para o respectivo trabalho desenvolvido (CHIU *et al.*, 2009, SILVA *et al.*, 2019; CINTI *et al.*, 2018).

3.2 Preparo do Sistema Miniaturizado

Para a construção do dispositivo eletroquímico miniaturizado foram utilizadas duas ponteiros universais de 200 μL (amarela) e, uma delas foi cortada ao meio e usada como suporte para o eletrodo de trabalho e contra eletrodo. Foram utilizados componentes de uma célula de condutância (placa de platina) e de eletrodo de vidro combinado (fio de Ag/AgCl) danificados e um fio de prata (Heraeus Vecta, $\text{Ø} = 1,0 \text{ mm}$). O fio de prata, (WE – eletrodo de trabalho, do inglês *Working Electrode*) e a placa de platina (CE – contra eletrodo, do inglês *Counter Electrode*) foram posicionados na ponteira universal de 200 μL (amarela) cortada, sendo utilizados fios condutores para permitir o contato elétrico dos eletrodos com o potenciostato. A segunda ponteira universal foi empregada como suporte para o eletrodo de referência. Cola epóxi (Araldite® profissional 90 min) foi utilizada para a fixação e isolamento elétrico dos eletrodos de trabalho e auxiliar na parte interior da ponteira suporte. Após a secagem da cola, a parte inferior do dispositivo foi lixada para remoção do excesso de cola epóxi, exposição dos eletrodos e desbloqueio do contato iônico do dispositivo. A Figura 3 apresenta a montagem do sistema e a Figura 5 mostra a parte inferior do dispositivo após a remoção do excesso de cola.

Figura 3. Representação esquemática da fabricação do dispositivo miniaturizado.

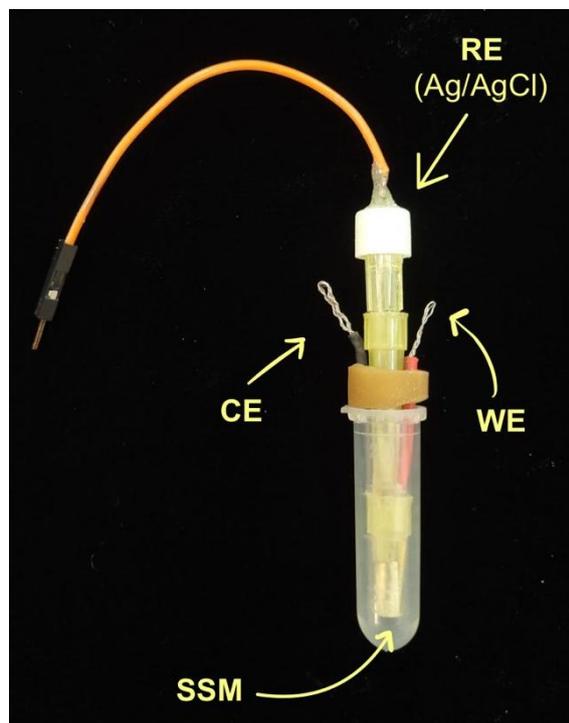


Fonte: Autor.

O eletrodo de referência (RE - do inglês *Reference electrode*) deste sistema eletroquímico foi construído no laboratório utilizando uma ponteira de micropipeta: a ponta contendo um pequeno pedaço de separador de bateria de automóvel que permite o contato iônico da solução interna e externa; como solução interna foi utilizada uma solução saturada de AgCl/KCl e a parte superior foi vedada com uma tampa de plástico na qual foi transpassado e fixado o fio de Ag/AgCl.

Uma imagem do dispositivo fabricado neste trabalho é apresentada na Figura 4.

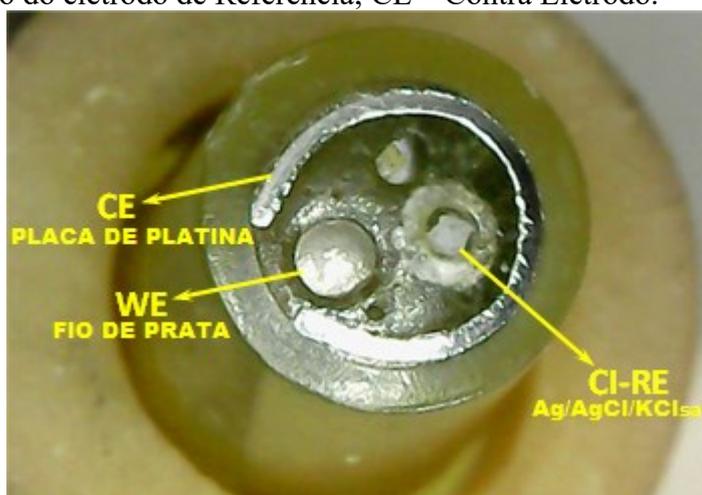
Figura 4. Imagem do dispositivo desenvolvido para os estudos. WE – Eletrodo de Trabalho; RE – Eletrodo de Referência; CE – Contra Eletrodo; SSM – Superfície do Sistema Miniaturizado.



Fonte: Autor.

A Figura 5 apresenta uma imagem da superfície do dispositivo descrito anteriormente.

Figura 5. Imagem da superfície do dispositivo miniaturizado. WE – Eletrodo de Trabalho; CI-RE – Contato iônico do eletrodo de Referência; CE – Contra Eletrodo.



Fonte: Autor.

Antes da realização dos estudos eletroquímicos, o dispositivo foi polido com uma suspensão de alumina com diâmetro de partícula de $0,5 \mu\text{m}$ e enxaguado com água ultrapura.

3.3 Instrumentação

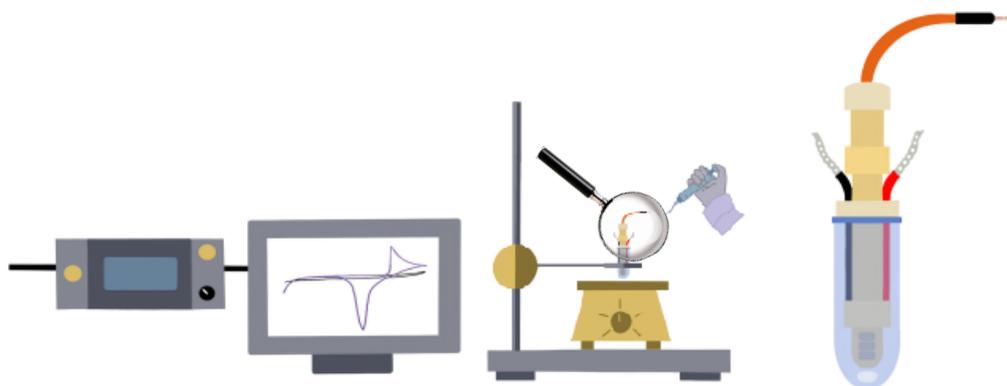
Para as medidas eletroquímicas, utilizou-se um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo μ Autolab tipo III (Eco Chemie, Utrecht, Netherlands), acoplado a um microcomputador e gerenciado pelo software NOVA versão 2.1.5. A técnica aplicada para o estudo envolvendo uma célula eletroquímica foi a voltametria cíclica.

Antes e depois dos estudos desenvolvidos, a superfície do eletrodo era polida com auxílio de uma suspensão de alumina $0,5 \mu\text{m}$ com movimentos no formato de ∞ (infinito) e utilizava-se um tecido fixado sobre um pedaço de cerâmica para o polimento. Após o polimento, era efetuada a lavagem com água ultrapura. Durante os estudos, foi utilizado um agitador magnético da marca Velp[®] Científica e uma barra magnética.

3.4 Estudos Voltamétricos

Após confirmar a funcionalidade do dispositivo, as análises foram realizadas usando um microtubo do tipo *Eppendorf* como compartimento da célula eletroquímica contendo $500 \mu\text{L}$ dos eletrólitos de suporte avaliados. O íon cloreto foi o analito e os voltamogramas cíclicos foram registrados usando o arranjo experimental ilustrado pela Figura 6.

Figura 6. Representação esquemática dos arranjo experimental utilizado nos estudos voltamétricos.



Fonte: Autor.

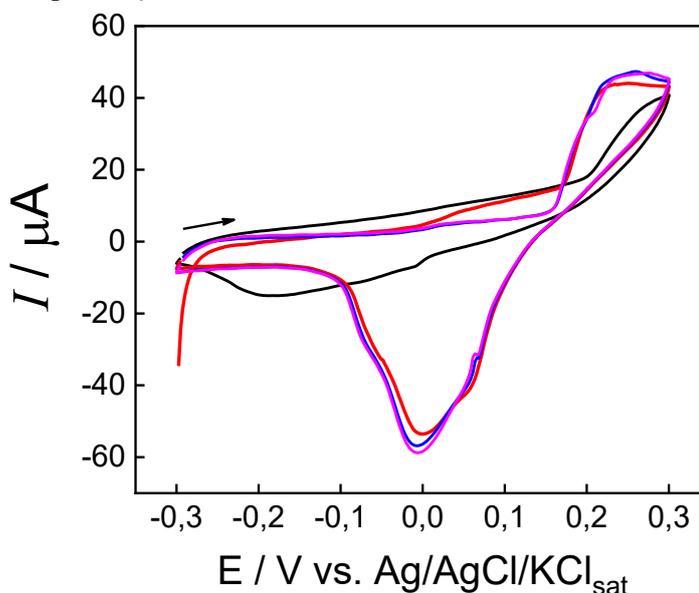
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeito do Eletrólito de Suporte para Determinação de Cl^-

Com a finalidade de avaliar o efeito do eletrólito de suporte sobre a resposta voltamétrica do Cl^- , estudos voltamétricos foram conduzidos em três eletrólitos de suporte: tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6 (quando necessário no estudo) e ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, empregando a voltametria cíclica. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

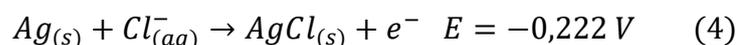
A escolha do melhor eletrólito de suporte é muito importante porque é um parâmetro essencial na resposta eletroanalítica, uma vez que, afeta diretamente a intensidade da corrente de pico, podendo ter a capacidade de alterar a termodinâmica e a cinética do processo do eletrodo, bem como o transporte de massa na célula eletroquímica (AGOSTINHO, *et al.*, 2017). O primeiro eletrólito de suporte avaliado foi o tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os voltamogramas cíclicos registrados neste estudo são apresentados na Figura 7 e foram realizados na ausência e presença de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de KCl.

Figura 7. Voltamogramas cíclicos registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} na ausência (—) e presença de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de KCl. (—) primeira medida; (—) segunda medida; (—) terceira medida na presença de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ KCl.



Conforme mostrado na Figura 7, na ausência do íon cloreto não são observados picos voltamétricos bem definidos. Observa-se um aumento da corrente anódica em potenciais mais positivos do que $+0,2 \text{ V}$ na varredura direta, o que pode ser atribuído à oxidação da prata

metálica a Ag^+ (Equação 3). A adição do íon cloreto desloca esse aumento de corrente para potenciais menos positivos e gera um pico anódico mal definido. Na presença do íon cloreto, ocorre a oxidação da prata metálica a $AgCl_{(s)}$ (Equação 4).



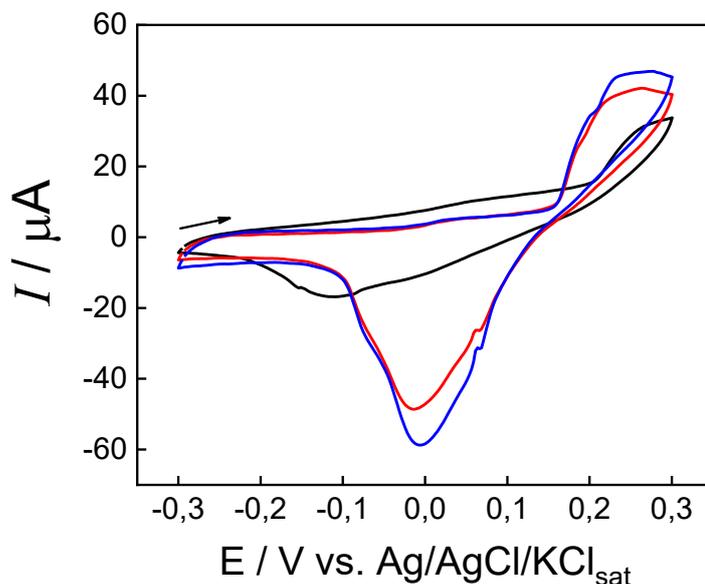
Como mostram os valores de potencial de oxidação (BROWN, *et al.*, 2016) para as semirreações 3 e 4, a oxidação da prata a $AgCl$ é mais favorável do que a Ag^+ , o que explica o fato da oxidação da prata ocorrer em potenciais menos positivos quando o íon cloreto é adicionado.

A adição de cloreto causou mudanças ainda mais acentuadas na varredura reversa. Na presença de cloreto, um pico voltamétrico catódico, largo e aparentemente composto por 3 picos, foi observado com potencial de pico em torno de 0,0 V. Este pico corresponde à redução do $AgCl_{(s)}$ formado durante a varredura direta, processo correspondente ao sentido inverso da semirreação 4. O fato deste pico ser mais intenso e definido do que o pico anódico indica que a detecção do íon cloreto via a redução do $AgCl$ é mais promissora do que usando o pico de oxidação da Ag como sinal analítico.

A Figura 7 mostra, ainda, um aumento gradativo da corrente de pico catódica à medida que voltamogramas ciclos consecutivos são registrados. Este comportamento sugere que nem todo o $AgCl$ é reduzido e removido da superfície do eletrodo durante a varredura reversa. Consequentemente, o $AgCl$ remanescente da medida anterior pode ser reduzido durante a medida subsequente, aumentando a corrente de pico catódica a cada novo ciclo voltamétrico. Esse comportamento é indesejável, pois causa um efeito de memória que pode impossibilitar as aplicações analíticas, caso não possa ser contornado.

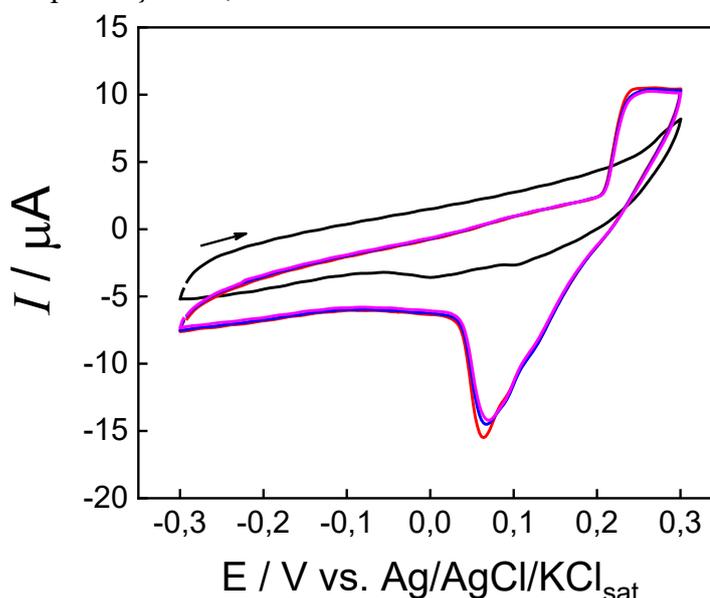
Apesar deste efeito de memória, foram registrados voltamogramas cíclicos em diferentes concentrações de cloreto visando avaliar se os picos voltamétricos observados na Figura 7, de fato, aumentariam com o aumento da concentração cloreto. Os resultados deste estudo são mostrados na Figura 8.

Figura 8. Voltamogramas cíclicos registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} em diferentes concentrações de KCl: (—) $0,5$; (—) $1,0$; (—) $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$.



A Figura 8 mostra que tanto o pico anódico em $+0,2 \text{ V}$ quanto o catódico em $0,0 \text{ V}$ aumentam com o aumento da concentração de cloreto. O aumento observado para o pico catódico foi mais pronunciado do que o observado para o anódico, confirmando que o pico catódico é o mais promissor para a quantificação voltamétrica do cloreto. Apesar dos picos voltamétricos responderem ao aumento da concentração de cloreto, verificou-se que estes picos são mal definidos. Além disso, o perfil voltamétrico obtido ao longo dos experimentos não foi repetitivo. Alguns estudos foram conduzidos visando aumentar a repetitividade do perfil voltamétrico, tais como: polimento da superfície após cada ciclo voltamétrico, avaliação de diferentes potenciais de inversão e variação da velocidade de varredura. Porém, em nenhuma das situações avaliadas, obteve-se melhoria de repetitividade. Diante destes resultados, optou-se por usar um novo eletrólito de suporte, sendo selecionado o tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 9 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos neste novo eletrólito de suporte.

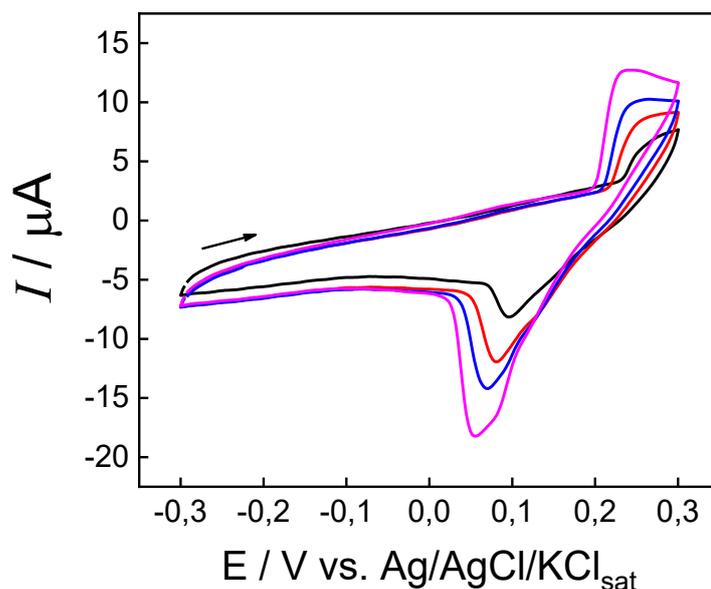
Figura 9. Voltamogramas cíclicos registrados em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} na ausência (—) e presença de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de KCl. (—) primeira medida; (—) segunda medida; (—) terceira medida na presença de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ KCl.



A Figura 9 mostra que o perfil voltamétrico observado para o íon cloreto em tampão fosfato, foi semelhante ao observado em tampão acetato, entretanto, os picos voltamétricos foram mais definidos. Pode-se observar a oxidação da prata a AgCl (pico anódico em aproximadamente $+0,23 \text{ V}$) durante a varredura direta e a redução do AgCl à prata metálica (pico catódico em aproximadamente $0,07 \text{ V}$), durante a varredura reversa. Na ausência de íon cloreto, não foram observados picos voltamétricos relativos à oxidação da prata. Porém, na varredura reversa, foram observadas algumas distorções nas correntes na região entre 0 e $0,1 \text{ V}$, o que poderia ser um indício de algum processo catódico. Devido à baixa intensidade destas distorções, seria excessivamente especulativo associá-las a algum processo catódico envolvendo as espécies eletrogeradas durante a varredura direta. Estudos adicionais seriam necessários para confirmar ou rechaçar esta hipótese.

Voltamogramas cíclicos foram registrados em diferentes concentrações de cloreto, conforme mostra a Figura 10.

Figura 10. Voltamogramas cíclicos registrados em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹ na presença de diferentes concentrações de KCl: (—) 0,5; (—) 1; (—) 1,5; e (—) 2 mmol L⁻¹.

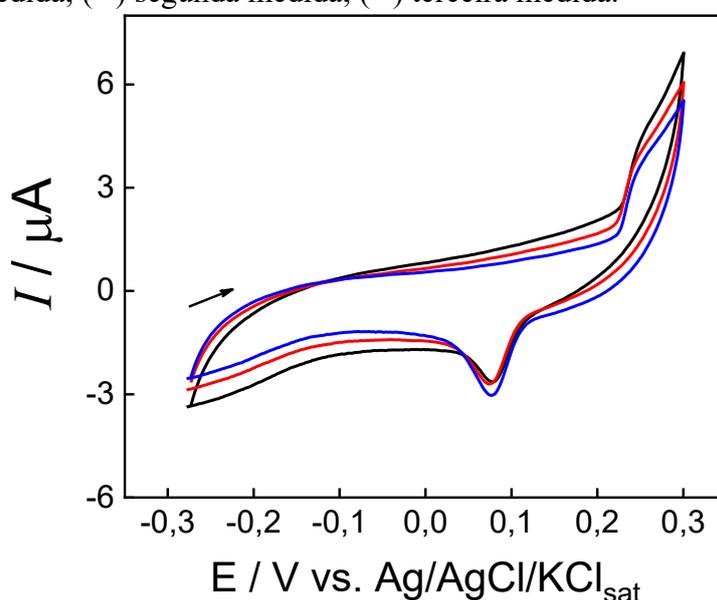


Em tampão fosfato, verificou-se que tanto o pico anódico quanto o catódico aumentaram consistentemente com o aumento da concentração de cloreto. O aumento da intensidade dos picos com a concentração de cloreto, bem como a definição dos picos voltamétricos foram superiores ao observado em tampão acetato, indicando que a solução de tampão fosfato é um eletrólito de suporte mais promissor do que o tampão acetato para a quantificação voltamétrica de cloreto. Porém, continuando os estudos experimentais, voltou-se a observar falta de repetitividade tanto da intensidade quanto da definição dos picos voltamétricos.

Uma possibilidade para a falta de repetitividade dos resultados voltamétricos poderia ser o polimento mecânico que produziria superfícies consideravelmente diferentes a cada polimento. Assim, visando eliminar a etapa de polimento, diferentes pré-tratamentos eletroquímicos do eletrodo foram avaliados. Foram estudados procedimentos envolvendo o registro de voltamogramas cíclicos em diferentes eletrólitos de suporte, aplicação de diferentes potenciais durante diferentes intervalos de tempo. Estes estudos mostraram que o registro de 10 ciclos voltamétricos no intervalo de -0,85 a 0,2 V a 50 mV s⁻¹ em eletrólito de suporte trouxe uma ligeira melhora na repetitividade. Esse pré-tratamento foi realizado em um microtubo do tipo *Eppendorf* contendo 500 μL da solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. Os estudos voltamétricos com o pré-tratamento eletroquímico foram realizados utilizando-se dois microtubos, um contendo apenas a solução tampão fosfato no qual foi realizado o pré-tratamento eletroquímico e o outro com tampão fosfato com adição de KCl. Após o pré-tratamento eletroquímico, o dispositivo miniaturizado era imediatamente transferido para o

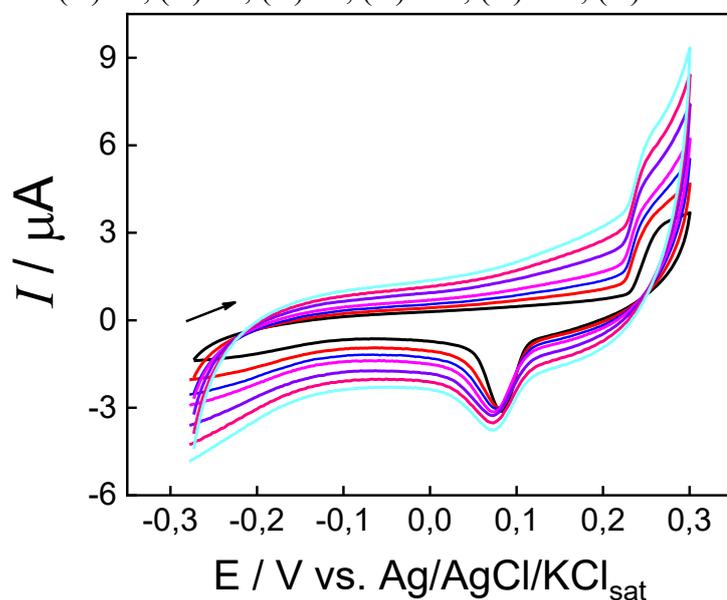
microtubo contendo a solução de KCl. Considerando a ligeira melhora na repetitividade, optou-se por manter o pré-tratamento eletroquímico e ajustar o pH da solução de tampão fosfato para 6,0, buscando uma melhora mais significativa da repetitividade. O pH 6 foi selecionado, pois a literatura apresenta um estudo no qual o íon cloreto foi determinado voltametricamente neste pH (SILVA, *et al.*, 2019). Os voltamogramas cíclicos obtidos neste estudo são apresentados na Figura 11.

Figura 11. Voltamogramas cíclicos com pré-tratamento eletroquímico (10 ciclos voltamétricos de -0,85 a 0,2 V a 50 mV s^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 6) registrados com eletrodo de Ag em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH= 6, a 50 mV s^{-1} na presença de 1 mmol L^{-1} de KCl. (—) primeira medida; (—) segunda medida; (—) terceira medida.



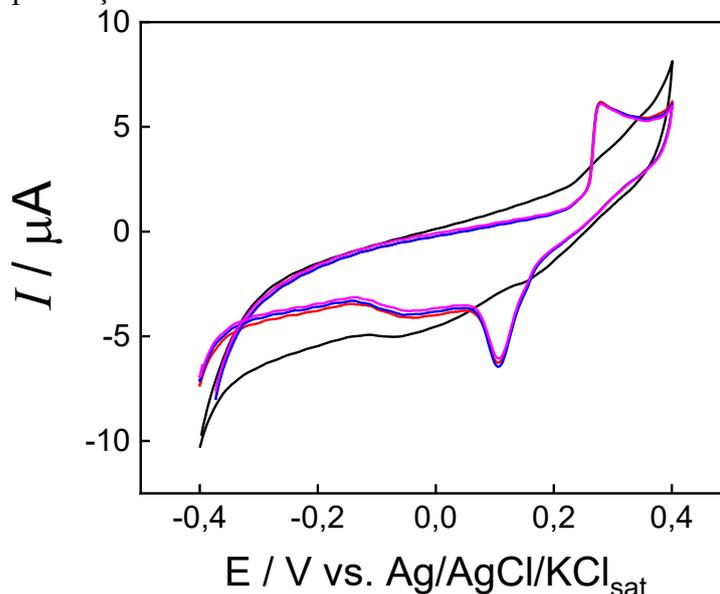
Conforme mostram os voltamogramas cíclicos da Figura 11, não houve melhora da repetitividade. Além disso, em tampão fosfato pH = 6,0, os picos voltamétricos ficaram ainda menos definidos e menos intensos. Como tentativa para se melhorar o perfil voltamétrico e a repetitividade, diferentes velocidades de varredura foram utilizadas (Figura 12). Embora em algumas concentrações a 50 mV s^{-1} tenha produzido picos definidos e intensos, mesmo esta velocidade de varredura não foi capaz de melhorar a repetitividade das medias.

Figura 12. Voltamograma cíclicos com pré-tratamento eletroquímico (10 ciclos voltamétricos de -0,85 a 0,2 V a 50 mV s^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 6) registrados com eletrodo de Ag em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH= 6, em diferentes velocidades de varredura na presença de 1 mmol L^{-1} de KCl. (—) 25; (—) 50; (—) 75; (—) 100; (—) 150; (—) 200 e (—) 250 mV s^{-1} .



Uma vez que não foi possível obter repetitividade satisfatória em nenhuma das duas soluções tampão avaliadas, optou-se por estudar um terceiro eletrólito de suporte. Assim, foi utilizada uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 como eletrólito de suporte, sendo esta selecionada com base no trabalho de (CINTI, *et al.*, 2018). Considerando que o pré-tratamento eletroquímico não melhorou significativamente a repetitividade, voltou-se a polir o eletrodo com uma suspensão de alumina para condicionamento da superfície. Os voltamogramas cíclicos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 foram registrados a 50 mV s^{-1} . A Figura 13 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos nestas condições.

Figura 13. Voltamogramas cíclicos registrados em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} na ausência (—) e na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de KCl. (—) primeira medida; (—) segunda medida; (—) terceira medida na presença de KCl.

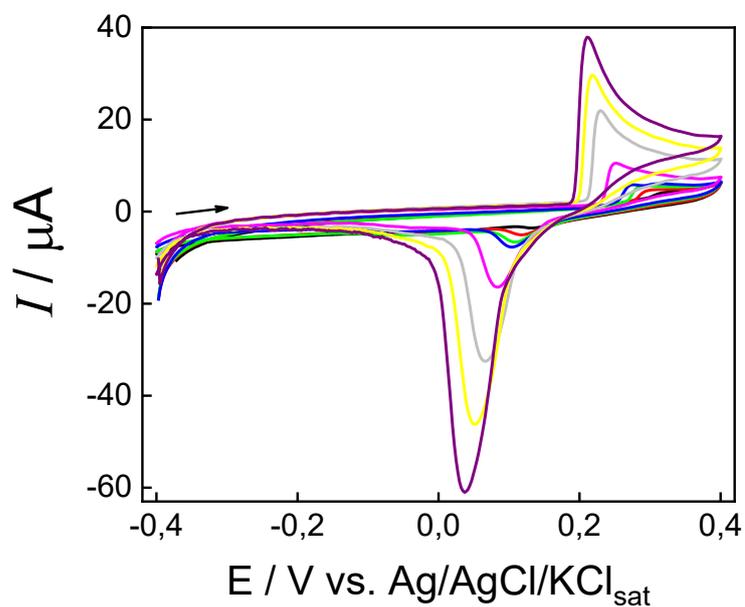


Conforme mostrado na Figura 13, nenhum pico voltamétrico é observado na ausência de KCl. Esse resultado é importante e sugere que a superfície do eletrodo de Ag não esteja se alterando significativamente durante o registro do voltamograma cíclico. Na presença do íon cloreto foram obtidos picos mais definidos do que os observados nas soluções tampão acetato e fosfato. Além disso, a repetitividade obtida neste eletrólito de suporte foi superior à obtida nos outros eletrólitos. Em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o desvio padrão relativo (RSD) para as correntes de pico catódico foi de 1,26 %, enquanto em tampão acetato e fosfato foram, 6,67 % e 2,94 %, respectivamente. Em todos os eletrólitos de suporte, o desvio padrão é referente à três medidas.

4.2 Construção da curva analítica

Considerando que, tanto o perfil voltamétrico quanto a repetitividade dos picos voltamétricos obtidos em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram satisfatórios, registraram-se voltamogramas cíclicos em diferentes concentrações de cloreto, os quais são apresentados na Figura 14.

Figura 14. Voltamogramas cíclicos registrados em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} com diferentes concentrações de KCl: (—) 0,25; (—) 0,5; (—) 0,75; (—) 1; (—) 2,5; (—) 5; (—) 7,5; (—) 10 mmol L^{-1} .



A Figura 14 mostra que tanto o pico anódico quanto o pico catódico aumentam com as variações das concentrações de cloreto, assim, ambos poderiam ser utilizados como sinal analítico para a quantificação deste ânion. A partir dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 14, foram construídas curvas analíticas para o cloreto usando tanto a corrente de pico anódica quanto a catódica como sinais analíticos, as quais são apresentadas nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 15. Curva analítica para cloreto utilizando as correntes de pico anódico como sinal analítico.

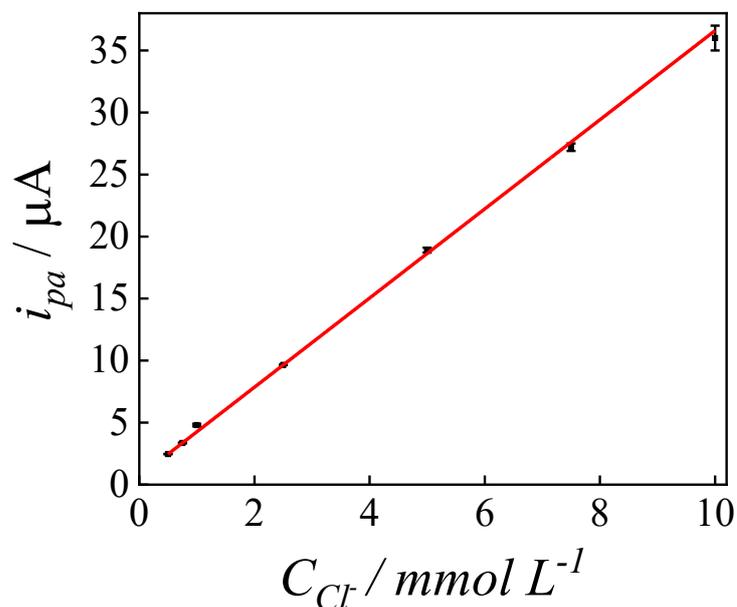
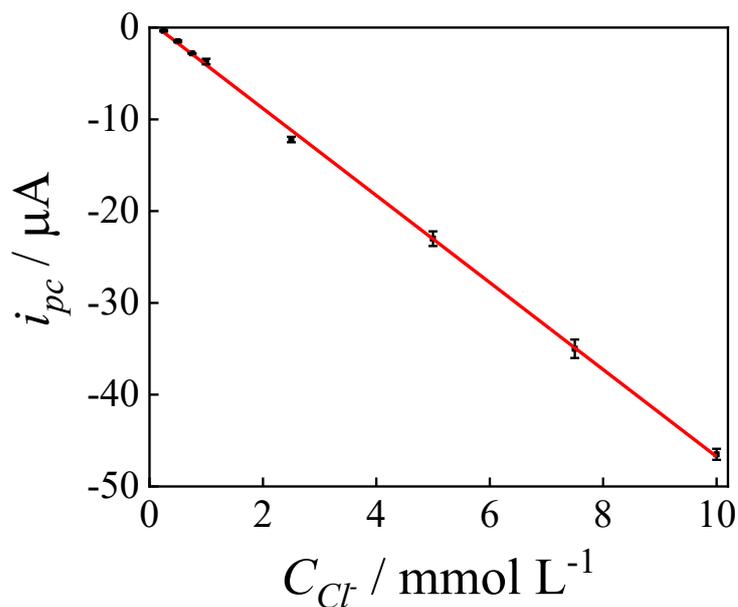


Figura 16. Curva analítica para cloreto utilizando as correntes de pico catódico como sinal analítico.



Os valores de corrente de pico apresentados nas Figuras 15 e 16 correspondem ao valor médio de três medidas e as barras de erro correspondem ao desvio padrão. As Figuras 15 e 16 mostram que tanto a corrente anódica quanto a catódica variaram linearmente com a concentração de cloreto. Além disso, a repetitividade obtida com ambas as correntes foi satisfatória, considerando as barras de erro mostradas nas Figuras 15 e 16. A Tabela 1 apresenta alguns parâmetros analíticos obtidos quando a corrente anódica e a catódica são utilizadas como sinais analíticos.

Tabela 1. Comparação entre alguns parâmetros analíticos calculados usando a corrente de pico anódica (i_{pa}) e a catódica (i_{pc}) como sinal analítico.

Parâmetro	i_{pa} como sinal analítico	i_{pc} como sinal analítico
Intervalo linear / mmol L ⁻¹	0,5 a 10	0,25 a 10
Intercepto / μ A	0,67 \pm 0,03	0,81 \pm 0,08
Coefficiente angular / μ A L mol ⁻¹	3,59 \pm 0,02	4,81 \pm 0,08*
LOD / mmol L ⁻¹	0,025	0,05
LOQ / mmol L ⁻¹	0,083	0,17
R ²	0,99988	0,99938

*valor em módulo. LOD – Limite de detecção. LOQ – Limite de quantificação.

A Tabela 1 mostra que tanto i_{pa} quanto i_{pc} como sinal analítico forneceram linearidades excelentes ($R^2 > 0,999$). Quando i_{pc} é utilizado como sinal analítico, obteve-se um intervalo linear ligeiramente superior e uma sensibilidade 34 % maior quando comparada à sensibilidade obtida com i_{pa} . O intercepto foi praticamente o mesmo independentemente da corrente usada como sinal analítico. Os valores de LOD e LOQ foram calculados de acordo com as Equações 5 e 6:

$$LOD = \frac{3 \times sd_{branco}}{S} \quad (5)$$

$$LOQ = \frac{10 \times sd_{branco}}{S} \quad (6)$$

Sendo: sd_{branco} o desvio padrão do branco e S o coeficiente angular da curva analítica. O desvio padrão do intercepto foi utilizado como uma estimativa do desvio padrão do branco. Seguindo esta abordagem, os valores de LOD e LOQ obtidos com a corrente de pico anódica como sinal analítico parecem ter sido “superestimados”, uma vez que ficaram muito abaixo do primeiro ponto do intervalo linear. Os valores de LOD e LOQ obtidos com i_{pc} como sinal analítico foram mais realísticos, considerando o intervalo linear obtido com i_{pc} . Assim, como o uso de i_{pc} como sinal analítico forneceu um melhor intervalo linear e melhor sensibilidade, recomenda-se que esta corrente seja utilizada como sinal analítico para a determinação voltamétrica de cloreto utilizando o dispositivo miniaturizado proposto neste trabalho.

O LOD obtido com o dispositivo miniaturizado utilizando-se i_{pc} como sinal analítico (0,05 mmol L⁻¹) foi melhor do que os relatados para um eletrodo de Pt, 0,76 mmol L⁻¹ (SILVA,

et al., 2019) e para um eletrodo de pasta de carbono, $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ (GARRIDO, *et al.*, 2017). Porém, o LOD obtido neste trabalho ($50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) foi consideravelmente maior do que os relatados para outros eletrodos baseados em Ag, os quais são $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (QIN, *et al.*, 2011), $3,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (GARRIDO, *et al.*, 2017) e $19 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (CHIU, *et al.*, 2009). É importante ressaltar, no entanto, que os eletrodos de Ag descritos nestes estudos são obtidos por procedimentos mais caros e demorados, pois envolvem a síntese de nanopartículas de Ag ou de uma tinta condutora de Ag. Além disso, o LOD do método descrito no presente estudo poderia ser diminuído utilizando uma técnica voltamétrica mais sensível como a voltametria de pulso diferencial ou de onda quadrada ou, ainda, realizando uma etapa de pré-concentração eletroquímica potencioestática antes da varredura de potencial. Finalmente, há de se ressaltar que o intervalo linear obtido é plenamente compatível com as concentrações de cloreto normalmente encontradas em suor tanto de pessoas saudáveis (30 a 60 mmol L^{-1}) quanto com fibrose cística (70 ou 80 mmol L^{-1}) (SILVA, *et al.*, 2019). Portanto, o dispositivo miniaturizado descrito neste trabalho é promissor para a determinação de cloreto para fins de diagnóstico clínico.

5 CONCLUSÃO

O dispositivo miniaturizado desenvolvido neste estudo foi de fácil fabricação, permitindo análises voltamétricas em microlitros de solução, além de utilizar materiais de baixo custo. Os resultados obtidos demonstraram que o eletrólito de suporte desempenha um papel crucial na determinação voltamétrica de cloreto utilizando um eletrodo de Ag. Enquanto as soluções tampão acetato e fosfato, ambos $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, produziram picos voltamétricos mal definidos, de baixa intensidade e não repetitivos, observou-se que uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 forneceu picos voltamétricos definidos, intensos e repetitivos. Com este eletrólito de suporte, observou-se que tanto o pico anódico relativo à oxidação da prata a AgCl , quanto o pico catódico relativo à redução do AgCl à Ag , forneceram correntes de pico cujas intensidades variaram linearmente com a concentração de cloreto. A utilização da corrente de pico catódica como sinal analítico forneceu um intervalo linear ligeiramente mais amplo e uma sensibilidade 34 % maior do que a obtida com a corrente de pico anódica como sinal analítico. O intervalo linear e o limite de quantificação obtidos são plenamente compatíveis com os necessários para análise de suor visando o diagnóstico de fibrose cística. Assim, pode-se concluir que o método analítico proposto neste trabalho é promissor para a quantificação de cloreto em amostras de suor para fins de análises clínicas, embora estudos adicionais de otimização sejam necessários para estas futuras aplicações em amostras reais.

REFERÊNCIAS

ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1–21, 2018. DOI: 10.20396/chemkeys.v0i3.9609. Disponível em: (unicamp.br). Acesso em: 30 jun. 2023.

ARAÚJO, D. A. G. **Os princípios da sustentabilidade aplicados no desenvolvimento de dispositivos eletroanalíticos miniaturizados para análises em microvolumes de amostras de bebidas**. 132 f. Tese de doutorado (Química) Instituto de Química, Universidade Federal Uberlândia, Uberlândia, 2022. Disponível em: (ufu.br).

BARD, A. J.; FALKNER, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. 2^a Ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

BARROZO, S.; BENEDETTI, A. V. Compreensão matemática da difusão do contexto eletroquímico. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 356–370, 2016. DOI: 10.5935/0100-4042.20150179.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química: A Ciência Central**. 13^a Ed. Editora Pearson, 2016.

CHIU, M.; CHENG, W.; MUTHURAMAN, G.; HSU, C.; CHUNG, H.; ZEN, J. A disposable screen-printed silver strip sensor for single drop analysis of halide in biological samples. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, n. 10, p. 3008–3013, 2009. DOI: 10.1016/j.bios.2009.03.004.

CINTI, S.; FIORE, L.; MASSOUD, R.; CORTESE, C.; MOSCONE, D.; PALLESCHI, G.; ARDUINI, F. Low-cost and reagent-free paper-based device to detect chloride ions in serum and sweat. **Talanta**, v. 179, p. 186–192, 2018. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.10.030.

COLTRO, W. K. T.; PICCIN, E.; CARRILHO, E.; JESUS, D. P.; SILVA, J. A. F.; SILVA, H. D. T.; LAGO, C. L. Microsistemas de análises químicas: Introdução, tecnologias de fabricação, instrumentação e aplicações. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1986–2000, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000800034.

DANTAS, J. C. N. **Análise voltamétrica, in loco, do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em águas ambientais usando um veículo aéreo não tripulado adaptado como dispositivo de amostragem**. 2021. 81 f. Dissertação de mestrado (Química). Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021. Disponível em: (ufpe.br).

FAN, X.; WANG, S.; LI, Z.; LIU, P.; WANG, Y.; SUN, Q.; YU, L.; FAN, X. A novel fluorescence sensor for the detection of chloride ion in artificial sweat and environmental water with nitrogen-doped graphene quantum dots. **Química Nova**, v. 45, n. 1, p. 48–52, 2021. DOI: 10.21577/0100-4042.20170801.

FERNÁNDEZ-LA-VILLA, A.; POZO-AYUSO, D. F.; CASTAÑO-ÁLVAREZ, M. Microfluidics and electrochemistry: an emerging tandem for next-generation analytical microsystems. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 15, p. 175–185, 2019. DOI: 10.1016/j.coelec.2019.05.014.

GARRIDO, J. B.; MARTÍNEZ, M. J. A. Development of a wearable electrochemical sensor for voltammetric determination of chloride ions. **Sensors and Actuators**, v. 240, p. 224–228, 2017. DOI: 10.1016/j.snb.2016.08.119.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123–129, 2003. DOI: 10.1590/S0100-40422003000100020.

LÓPEZ, A. G.; LÓPEZ, M. C. B.; ABEDUL, M. T. F. Micropipette Tip-Based Immunoassay with Electrochemical Detection of Antitissue Transglutaminase to Diagnose Celiac Disease Using Staples and a Paper-Based Platform. **ACS Sensors**, v. 4, n. 10, p. 2679–2687, 2019. DOI: 10.1021/acssensors.9b01096.

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318–1325, 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000600029.

METTERS, J. P.; KADARA, R. O.; BANKS, C. E. New directions in screen printed electroanalytical sensors: an overview of recent developments. **Analyst**, v. 136, p. 1067–1076, 2011. DOI: 10.1039/C0AN00894J.

MOREIRA, B. C. S.; TAKEUCHI, R. M.; RICHTER, E. M.; SANTOS, A. L. Desenvolvimento de um sistema de análise por injeção em fluxo utilizando materiais alternativos de baixo custo para fins didáticos. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1566–1572, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140194.

NGE, P. N.; ROGERS, C. I.; WOOLLEY, A. T. Advances in Microfluidic Materials, Functions, Integration, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 4, p. 2550–2583, 2013. DOI: 10.1021/cr300337x.

OLIVEIRA, A. C. M. **Desenvolvimento de um sistema miniaturizado para detecção eletroquímica em microvolumes**. 53 f. Monografia de conclusão de curso (Graduação em Química), Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba 2019. Disponível em: (ufu.br).

OLIVEIRA, V. C. **Desenvolvimento de tintas condutoras a base de carbono para a fabricação de dispositivos eletroquímicos**. 46 f. Monografia de conclusão de curso

(Graduação em Química), Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba 2022. Disponível em: (ufu.br).

PAIOLA, I. F.; FARIA, A. C. A.; ARAÚJO, D. A. G.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Miniaturização de uma célula eletroquímica em um experimento didático de voltametria cíclica: economizando reagentes e minimizando a geração de resíduos. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 953–973, 2017. DOI: 10.21577/1984-6835.20170062. Disponível em: (amazonaws.com). Acesso em: 01 jul. 2023.

PRADELA, L. A. F. **Desenvolvimento de dispositivos analíticos baseados em papel usando materiais de custo baixo**. 124 f. Tese de doutorado (Química) Instituto de Química, Universidade Federal Uberlândia, Uberlândia, 2020. Disponível em: (ufu.br).

QIN, X.; WANG, H. Synthesis of silver nanowires and their applications in the electrochemical detection of halide, **Talanta**, v. 84, n. 3, p. 673–678, 2011. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.01.064.

RAHBAR, M.; PAULL, B.; MACKA, M. Instrument-free argentometric determination of chloride via trapezoidal distance-based microfluidic paper devices. **Analytica Chimica Acta**, v. 1063, p. 1–8, 2019. DOI: 10.1016/j.aca.2019.02.048.

SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical, Spectrophotometric and Liquid-Chromatographic Approaches for Analysis of Tropical Disease Drugs. **Current Pharmaceutical Analysis**, v. 5, n. 1, p. 69–88, 2009. DOI: 10.2174/157341209787314927.

SILVA, H. C.; MARTINEZ, J. A. Development of a selective chloride sensing platform using a screen-printed platinum electrode. **Talanta**, v. 195, p. 771–777, 2019. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.12.008.

SILVA, J. V. N. **Estudo da vazão de um sistema microfluídico com detecção amperométrica: influência dos fios têxteis**. 45 f. Monografia de conclusão de curso (Graduação em Química), Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba 2022. Disponível em: (ufu.br).

SKOOG, A. G.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 9ª Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

TERRY, S. C.; JERMAN, J. H.; ANGELL, J. B. A gas chromatographic air analyzer fabricated on silicon wafer. **Transactions on Electron Devices**, v. 26, n. 12, p. 1880–1886, 1979. DOI: 10.1109/T-ED.1979.19791.

VERMEULEN, F.; LEBECQUE, P.; BOECK, K.; LEAL, T. Biological variability of the sweat chloride in diagnostic sweat tests: A retrospective analysis. **Journal of Cystic Fibrosis**, v. 16, p. 30–35, 2016. DOI: 10.1016/j.jcf.2016.11.008.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 3^a Ed. New Jersey: Hoboken, 2006.

XIAOLING, G.; QIAN, W.; JINLIAN, L. JIWEN, C.; SHI, Z.; SUE, H.; DONGMEI, W. A mini-electrochemical system integrated micropipet tip and pencil graphite electrode for detection of anticancer drug sensitivity in vitro. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 65, n. 15, p. 594–596, 2015. DOI: 10.1016/j.bios.2014.09.086

ZHANG, D.; LIU, J.; NIE, J.; ZHOU, Y. Micropipet tip-based miniaturized electrochemical device combined with ultramicroelectrode and its application in immobilization-free enzyme biosensor. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 4, p. 2032–2036, 2013. DOI: 10.1021/ac303223u.