

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

Maria Cecília Ferreira dos Santos

**ESTUDOS PARA DETERMINAÇÃO DE CLORETO USANDO ANÁLISE POR
INJEÇÃO EM BATELADA COM DETECÇÃO POTENCIOMÉTRICA**

UBERLÂNDIA

2025

Maria Cecília Ferreira dos Santos

**ESTUDOS PARA DETERMINAÇÃO DE CLORETO USANDO ANÁLISE POR
INJEÇÃO EM BATELADA COM DETECÇÃO POTENCIOMÉTRICA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia, como
requisito parcial para obtenção do grau de
Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter

UBERLÂNDIA

2025



ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	Química Industrial				
Defesa de:	Trabalho de Conclusão de Curso - QQB056				
Data:	05/05/2025	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	15:50
Matrícula do Discente:	11811QID001				
Nome do Discente:	Maria Cecília Ferreira dos Santos				
Título do Trabalho:	Estudos para determinação de cloreto usando Análise por Injeção em Batelada com detecção potenciométrica				
A carga horária curricular foi cumprida integralmente?		(x) Sim () Não			

Reuniu-se de forma remota via Google Meet (<https://meet.google.com/evc-zcxb-efq>), a Banca Examinadora, designada pelo Coordenador do Curso de Graduação em Química Industrial, assim composta: Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter - **Orientador**; Prof. Dr. Edson Nossol - Titular; Prof.ª Dr.ª Mariana Cardoso Marra - Titular e Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz - Suplente.

Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa, Dr. Eduardo Mathias Richter, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao(à) discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do(a) discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do curso.

A seguir o(a) senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

(X) Aprovado(a) Nota: __85__ pontos
() Reprovado(a)

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Mathias Richter**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 05/05/2025, às 19:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mariana Cardoso Marra, Usuário Externo**, em 06/05/2025, às 09:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edson Nossol, Professor(a) do Magistério Superior**, em 09/05/2025, às 08:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6263489** e o código CRC **9C24A296**.

Referência: Processo nº 23117.024743/2025-20

SEI nº 6263489

RESUMO

A determinação de íons cloreto (Cl^-) é de grande relevância em diversas áreas, como nas análises biológicas, ambientais, industriais e alimentícias, devido à sua importância em processos fisiológicos, controle de qualidade e monitoramento ambiental. Dentre os métodos de análise, a detecção potenciométrica utilizando eletrodo íon-seletivo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) destaca-se pela sua sensibilidade, simplicidade e rapidez, permitindo medições diretas e reprodutíveis. Técnicas eletroanalíticas semiautomatizadas, como a Análise por Injeção em Fluxo (FIA) e a Análise por Injeção em Batelada (BIA), têm se mostrado vantajosas por viabilizarem análises com alto rendimento e baixo consumo de reagentes. A BIA, em particular, apresenta vantagens como portabilidade, simplicidade instrumental e possibilidade de aplicação em sistemas miniaturizados, sendo compatível com diferentes tipos de detecção, especialmente a amperometria. Embora menos explorada, a detecção potenciométrica em sistemas BIA tem se mostrado promissora, especialmente para a determinação de cloreto em matrizes complexas. O presente estudo avaliou a aplicabilidade da BIA com detecção potenciométrica para a quantificação de cloreto, utilizando uma célula impressa em 3D e eletrodos Ag/AgCl preparados manualmente. O sistema operou sob agitação, com volume de injeção de 50 μL e velocidade de injeção de 112 $\mu\text{L s}^{-1}$. A curva de calibração foi obtida na faixa de concentração de 1,0 a 100,0 mg L^{-1} de Cl^- , apresentando um comportamento linear com coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,95. Os resultados obtidos mostraram boa reprodutibilidade e precisão no curto prazo, embora tenha sido observada uma diminuição na sensibilidade do eletrodo após três semanas de uso, o que destacou a importância da renovação periódica dos eletrodos. A agitação da solução foi crucial para garantir a estabilidade e precisão das leituras. Além disso, a ausência de eletrólito de suporte nas amostras resultou em maior variabilidade no sinal, mas não comprometeu a reprodutibilidade geral do sistema. Esses achados comprovam a robustez da técnica BIA com detecção potenciométrica e sua viabilidade como uma alternativa rápida, acessível e sustentável para a análise de íons cloreto em diferentes contextos analíticos, especialmente em ambientes com infraestrutura limitada.

Palavras-chave: Análise por Injeção em Batelada (BIA), Detecção Potenciométrica, Íons Cloreto, Eletrodos Íon-seletivos.

ABSTRACT

The determination of chloride ions (Cl^-) is highly relevant in various fields, such as biological, environmental, industrial, and food analyses, due to its importance in physiological processes, quality control, and environmental monitoring. Among the analytical methods, potentiometric detection using a silver/silver chloride (Ag/AgCl) ion-selective electrode stands out for its sensitivity, simplicity, and speed, allowing for direct and reproducible measurements. Semi-automated electroanalytical techniques, such as Flow Injection Analysis (FIA) and Batch Injection Analysis (BIA), have proven advantageous by enabling high-throughput analyses with low reagent consumption. BIA, in particular, offers advantages such as portability, simple instrumentation, and applicability in miniaturized systems, being compatible with different types of detection, especially amperometry. Although less explored, potentiometric detection in BIA systems has shown promise, particularly for chloride determination in complex matrices. This study evaluated the applicability of BIA with potentiometric detection for chloride quantification, using a 3D-printed cell and manually prepared Ag/AgCl electrodes. The system operated under agitation, with an injection volume of 50 μL and an injection speed of 112 $\mu\text{L s}^{-1}$. The calibration curve was obtained in the concentration range of 1.0 to 100.0 mg L^{-1} of Cl^- , showing a linear behavior with a determination coefficient (R^2) greater than 0.995. The results demonstrated good short-term reproducibility and precision, although a decrease in electrode sensitivity was observed after three weeks of use, highlighting the importance of periodic electrode renewal. Agitation of the solution was crucial for ensuring the stability and precision of the readings. Moreover, the absence of supporting electrolyte in the samples resulted in greater signal variability, but did not compromise the overall reproducibility of the system. These findings demonstrate the robustness of the BIA technique with potentiometric detection and its feasibility as a rapid, accessible, and sustainable alternative for chloride ion analysis in different analytical contexts, especially in environments with limited infrastructure.

Keywords: Batch Injection Analysis (BIA), Potentiometric Detection, Chloride Ions, Ion-Selective Electrodes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (A) Imagem da Célula BIA contendo o eletrodo de referência (1) e eletrodo de indicador (2). (B) Imagem do sistema BIA completo: célula, pipeta eletrônica (Eppendorf® Multipette stream), eletrodo indicador e eletrodo de referência. (C) Componentes da célula impressa em 3D: (1) corpo da célula, (2) tampa inferior, (3) parafusos, (4) tampa superior, (5) adaptador para micropipeta, (6) anéis de vedação (O-rings) com dois diâmetros internos diferentes: 5,3 mm (para qualquer eletrodo de trabalho) e 7,7 mm (para a tira SPE); e (7) placa de aço (para contato elétrico do eletrodo indicador de Ag|AgCl). ----- 17

Figura 2. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função dos diferentes volumes injetados no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, para concentrações de cloreto de 5 mg L^{-1} (A) e 10 mg L^{-1} (B). Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: Ag|AgCl; eletrodo de referência: Ag|AgCl|KCl_(sat.); velocidade de injeção: $140 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$. ----- 19

Figura 3. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função das diferentes velocidades de injeção de amostra no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, para concentrações de cloreto de 5 mg L^{-1} (A) e 10 mg L^{-1} (B). Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: Ag|AgCl; eletrodo de referência: Ag|AgCl|KCl_(sat.); volume de injeção: $50 \text{ } \mu\text{L}$. ----- 20

Figura 4. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função da injeção de concentrações crescentes de cloreto no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, para velocidades de injeção de $112 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$ (A) e $196 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$ (B). Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: Ag|AgCl; eletrodo de referência: Ag|AgCl|KCl_(sat.); volume de injeção: $50 \text{ } \mu\text{L}$. ----- 22

Figura 5. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função do log da concentração de cloreto no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, para velocidades de injeção de $112 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$ (A) e $196 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$ (B). Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: Ag|AgCl; eletrodo de referência: Ag|AgCl|KCl_(sat.); volume de injeção: $50 \text{ } \mu\text{L}$. ----- 24

$L^{-1} + 20 \mu mol L^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: Ag|AgCl; eletrodo de referência: Ag|AgCl|KCl_(sat.); volume de injeção: 50 μL . ----- 22

Figura 6. Potenciograma obtido através de injeções em triplicata de soluções contendo concentrações crescentes de cloreto (0,1 a 25,0 $mg L^{-1}$) em um sistema BIA sem agitação interna. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 0,002 $mol L^{-1} + NaNO_3$ 0,1 $mol L^{-1} + 20 \mu mol L^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: Ag|AgCl; eletrodo de referência: Ag|AgCl|KCl_(sat.); volume de injeção: 50 μL ; velocidade de injeção: 112 $\mu L s^{-1}$. ----- 24

Figura 7. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função da concentração de cloreto **(A)** e em função do log da concentração de cloreto **(B)** no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, em um sistema BIA sem agitação interna. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 0,002 $mol L^{-1} + NaNO_3$ 0,1 $mol L^{-1} + 20 \mu mol L^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: Ag|AgCl; eletrodo de referência: Ag|AgCl|KCl_(sat.); volume de injeção: 50 μL . ----- 25

Figura 8. Regressão linear do gráfico apresentado na **Figura 7** referentes às curvas analíticas da variação do potencial em função da concentração da amostra no sistema BIA sob agitação**(A)**, e em função do log da concentração da amostra no sistema BIA sob agitação **(B)**. ----- 26

Figura 9. Potenciograma obtido através de injeções em triplicata de soluções contendo concentrações crescentes de cloreto em um sistema BIA com a solução interna da célula sob agitação. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 0,002 $mol L^{-1} + NaNO_3$ 0,1 $mol L^{-1} + 20 \mu mol L^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: Ag|AgCl; eletrodo de referência: Ag|AgCl|KCl_(sat.); volume de injeção: 50 μL ; velocidade de injeção: 112 $\mu L s^{-1}$. ----- 27

Figura 10. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função da concentração de cloreto **(A)** e em função do log da concentração de cloreto **(B)** no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, em um sistema sob agitação. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 0,002 $mol L^{-1} + NaNO_3$ 0,1 $mol L^{-1} + 20 \mu mol L^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: Ag|AgCl; eletrodo de referência: Ag|AgCl|KCl_(sat.); volume de injeção: 50 μL .----- 28

Figura 11. Gráfico apresentando as curvas analíticas de concentração crescente da variação do potencial em função da concentração de cloreto para comparação de repetibilidade e

reprodutibilidade do método de análise de detecção de cloreto pelo sistema BIA com detecção potenciométrica. **Ponto azul:** curva analítica de referência; **Ponto rosa:** curva analítica de concentração crescente realizada no mesmo dia que a curva de referência; **Ponto preto:** curva analítica de concentração crescente realizada após três semanas da curva de referência. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: $\text{Ag}|\text{AgCl}$; eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$; volume de injeção: $50 \text{ } \mu\text{L}$. ----- 30

Figura 12. Potenciograma dos resultados obtidos pela análise da variação do potencial em função da variação de água presente nas amostras, através de injeções em triplicata de soluções contendo 10 mgL^{-1} **(A)** e 100 mgL^{-1} **(B)** no sistema BIA, com detecção potenciométrica em um sistema sob agitação. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: $\text{Ag}|\text{AgCl}$; eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$; volume de injeção: $50 \text{ } \mu\text{L}$; velocidade de injeção: $112 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$. ----- 31

Figura 13. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função da porcentagem de água presente nas amostras contendo 10 mg L^{-1} de cloreto **(A)** e 100 mg L^{-1} de cloreto **(B)** no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, em um sistema sob agitação. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: $\text{Ag}|\text{AgCl}$; eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$; volume de injeção: $50 \text{ } \mu\text{L}$.----- 32

Figura 14. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função da porcentagem de água presente nas amostras contendo 10 mg L^{-1} de cloreto **(A)** e 100 mg L^{-1} de cloreto **(B)** no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, em um sistema sem agitação. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: $\text{Ag}|\text{AgCl}$; eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$; volume de injeção: $50 \text{ } \mu\text{L}$. ----- 33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações dos reagentes utilizados no preparo de soluções e amostras aplicadas nos experimentos. ----- 16

Tabela 2. Dados obtidos pela regressão linear das curvas analíticas dispostas na **Figura 8.** -
----- 27

Tabela 3. Dados obtidos pela regressão linear das curvas analíticas dispostas na **Figura 10.**
----- 29

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BIA – Análise por Injeção em Batelada, do inglês *Batch Injection Analysis*

DPR – Desvio Padrão relativo

FIA – Análise por injeção em fluxo, do inglês *Flow Injection Analysis*

ISEs – Eletrodos íon-seletivos

OCP – Potencial em circuito aberto, do inglês *Open Circuit Program*

PCA – Análise de componentes principais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Determinação de íons cloreto	10
1.2 Análise por Injeção em Fluxo (FIA)	11
1.3 Análise por Injeção em Batelada (BIA)	13
2 OBJETIVO	15
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	15
3.1 Soluções e reagentes	15
3.2 Instrumentação e eletrodos	17
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1 Volume de injeção	19
4.2 Velocidade de injeção	20
4.3 Curva de calibração	24
4.4 Estudo do solvente	31
5 CONCLUSÃO	34
6 REFERÊNCIAS	35

1. INTRODUÇÃO

1.1 Íons cloreto

A determinação de íons inorgânicos em diferentes matrizes é uma das atividades mais recorrentes e fundamentais da química analítica moderna. Entre esses íons, o cloreto (Cl^-) destaca-se por sua ampla distribuição e importância em contextos biológicos, ambientais, industriais e alimentícios. Sua concentração é um parâmetro crítico para o controle de qualidade e segurança de produtos, além de ser um indicador fundamental na avaliação de condições fisiológicas, como o equilíbrio hidroeletrolítico, a função renal e a regulação do volume de fluidos corporais (SILVA et al., 2005).

No contexto ambiental, a quantificação de cloreto em águas naturais e residuárias é essencial para o monitoramento da salinização de corpos hídricos e para a avaliação de impactos em ecossistemas aquáticos. O excesso de cloreto nesses sistemas pode comprometer a biodiversidade aquática, reduzir a qualidade da água para consumo humano e agrícola, além de interferir nos processos de tratamento de efluentes (LI et al., 2022).

Nos processos industriais, o controle da concentração de cloreto é igualmente crítico. Esse ânion desempenha papéis importantes em diversas etapas de produção, como no tratamento de superfícies metálicas na galvanoplastia, no processo Kraft para fabricação de papel e na síntese química de produtos como cloro, clorato e PVC. O cloreto também é um constituinte chave em fluidos de perfuração na indústria de petróleo, sendo necessário para controlar a densidade e a estabilidade das misturas (LI et al., 2022).

No setor alimentício, a quantificação precisa do cloreto é fundamental para assegurar a conformidade com regulamentações nutricionais e sanitárias, garantir a segurança dos consumidores e evitar fraudes. A presença desse ânion em alimentos pode ser indicativa de adulterações, contaminações ou processos de deterioração, além de ser essencial para o controle da qualidade sensorial, como sabor e textura, especialmente em produtos processados como queijos, carnes curadas e alimentos enlatados (ŠUČMAN; BEDNÁŘ, 2003).

Diante dessa ampla gama de aplicações, o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis, seletivos e reprodutíveis para a detecção de cloreto continua sendo um campo de grande interesse científico e tecnológico. Tais métodos devem ser capazes de lidar com uma

variedade de matrizes complexas, apresentar baixos limites de detecção e permitir análises rápidas e precisas, atendendo às crescentes demandas por técnicas analíticas que combinem alta performance com baixo custo e sustentabilidade.

1.2 Métodos para a Determinação de Cloreto

Diversas metodologias estão disponíveis para a determinação de íons cloreto, variando em sensibilidade, seletividade e facilidade de uso. Entre os métodos clássicos mais difundidos estão os procedimentos titulométricos de Mohr e Volhard.

O método de Mohr é uma titulação direta que utiliza solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3) em meio neutro ou ligeiramente alcalino, com cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador. O ponto final é visualizado pela formação de um precipitado vermelho de cromato de prata (Ag_2CrO_4) após a precipitação completa do cloreto como cloreto de prata (AgCl). Embora seja simples e amplamente utilizado, esse método apresenta limitações, como a necessidade de controle rigoroso do pH (entre 7 e 10) para evitar a dissolução do precipitado de Ag_2CrO_4 e a interferência de outros haletos que também formam precipitados com íons Ag^+ (SKOOG et al., 2014).

O método de Volhard, por outro lado, é uma titulação indireta realizada em meio ácido, geralmente ácido nítrico (HNO_3), para evitar a formação de precipitados secundários. Nesse método, uma quantidade conhecida de AgNO_3 é adicionada em excesso à amostra, precipitando todo o cloreto presente. O excesso de Ag^+ é então titulado com uma solução padrão de tiocianato (SCN^-), utilizando íons Fe^{3+} como indicador, que forma um complexo vermelho intenso com SCN^- no ponto final. Esse método é particularmente adequado para amostras turvas ou coloridas, mas exige maior controle experimental, incluindo a remoção de interferentes e o uso de agentes complexantes para minimizar efeitos indesejados. Além disso, o método de Volhard é mais sensível a variações de temperatura e concentração de ácido, o que pode limitar sua automação em sistemas analíticos modernos (SKOOG et al., 2014).

Embora ambos os métodos sejam amplamente utilizados em análises químicas, apresentam limitações quanto à seletividade, sensibilidade e possibilidade de automação, fatores que restringem sua aplicação em matrizes complexas. Esses desafios têm

impulsionado o desenvolvimento de técnicas eletroanalíticas mais avançadas, como a potenciometria com eletrodos íon-seletivos e sistemas de análise por injeção, que oferecem maior precisão, menores limites de detecção e facilidade de automação. Além de minimizar o consumo de reagentes e a geração de resíduos, essas abordagens são mais adequadas para aplicações industriais, ambientais e biomédicas que exigem rapidez e alta precisão nas medições.

A potenciometria com eletrodos íon-seletivos utiliza-se com frequência o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). A técnica permite medições diretas em soluções de diferentes composições e concentrações, dispensando preparação complexa da amostra. Apresenta ainda vantagens como o baixo custo, a portabilidade e a possibilidade de integração com sistemas automatizados, sendo aplicável a uma variedade de matrizes, desde alimentos e medicamentos até águas residuais (CUNHA et al., 2013; SILVA et al., 2005).

Esse método é baseado na medição direta do potencial eletroquímico gerado pela diferença de atividade iônica entre a solução analisada e o interior do eletrodo seletivo, conforme descrito pela equação de Nernst. Em condições ideais, essa relação resulta em uma resposta linear ao logaritmo da concentração do íon cloreto, facilitando a calibração e a quantificação direta. O eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) é um dos mais utilizados para a determinação de cloreto, devido às suas vantagens técnicas, como alta estabilidade e reprodutibilidade de potencial, e uma ampla compatibilidade com diferentes meios eletrolíticos, podendo ser utilizado em uma ampla gama de concentrações de cloreto, variando de amostras diluídas, como água potável, até soluções concentradas, como fluidos industriais e biológicos, sem a necessidade de preparo complexo da amostra (CUNHA et al., 2013; SILVA et al., 2005).

Embora a potenciometria com eletrodos Ag/AgCl apresente diversas vantagens, essa técnica não está isenta de desafios, entre as principais limitações, incluem-se sensibilidade a interferências, visto que a resposta do eletrodo pode ser afetada pela presença de outros ânions, como brometo, iodeto e sulfeto, que também formam complexos com íons prata, a degradação do eletrodo e a dependência de parâmetros físico-químicos como força iônica da solução, temperatura e pH, exigindo controle rigoroso desses parâmetros para garantir precisão analítica.

1.3 Análise por Injeção em Batelada (BIA)

A evolução das técnicas analíticas tem sido impulsionada pela necessidade de métodos mais rápidos, precisos e de baixo custo, especialmente para aplicações em ambientes com infraestrutura limitada ou em análises *in situ*. Nesse contexto, surgiram métodos semiautomatizados como a Análise por Injeção em Fluxo (FIA, do inglês *Flow Injection Analysis*) e, mais recentemente, a Análise por Injeção em Batelada (BIA, do inglês *Batch Injection Analysis*). Ambas as abordagens compartilham a característica fundamental de proporcionar uma alta taxa de amostragem e facilidade de automação, mas diferem significativamente em termos de princípio operacional, consumo de reagentes e complexidade instrumental.

A FIA, desenvolvida por Ruzicka e Hansen na década de 1970, revolucionou a química analítica ao introduzir o conceito de injeção de pequenas amostras em um fluxo contínuo de reagente transportador, onde ocorre dispersão controlada, mistura e reação química antes da detecção. O princípio básico da FIA é a formação de zonas reativas discretas que se deslocam por um sistema de tubos e válvulas até atingirem o detector, que pode ser espectrofotométrico, potenciométrico, condutométrico ou amperométrico (HAŠŠO; ŠVORC, 2022). Esta técnica apresenta diversas vantagens, como alta reprodutibilidade, redução do tempo de análise e flexibilidade analítica, no entanto, essa técnica apresenta limitações, como a necessidade de sistemas de bombeamento, válvulas complexas e consumo contínuo de reagentes, o que pode aumentar os custos operacionais e limitar sua aplicação em laboratórios com infraestrutura restrita (ROCHA et al., 2018).

Para superar algumas das limitações da FIA, Wang e Taha propuseram em 1991 a técnica de Análise por Injeção em Batelada (BIA), que substitui o fluxo contínuo por uma injeção direta da amostra sobre o eletrodo indicador, normalmente usando micropipetas eletrônicas ou sistemas de microinjeção (WANG; TAHA, 1991). Dessa forma, a BIA proporciona vantagens por sua simplicidade estrutural, reduzindo os custos de aquisição e equipamentos, bem como o consumo de reagentes e amostras, possibilitando a miniaturização e automação do sistema (CUNHA et al., 2013).

Além disso, a BIA oferece excelente flexibilidade para adaptação a diferentes modos de detecção, incluindo técnicas eletroquímicas (amperometria, potenciometria e voltametria), ópticas e de condutividade. Entre essas, a amperometria é particularmente

popular devido à sua alta sensibilidade, seletividade e facilidade de integração com eletrodos de micro e nanoescala (TORMIN et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2016).

Embora a BIA apresente vantagens consideráveis em relação à FIA, ainda enfrenta desafios técnicos, como a necessidade de controle rigoroso da posição e volume de injeção, além de possíveis problemas de reprodutibilidade associados ao desgaste dos eletrodos de trabalho. Para contornar essas limitações, avanços recentes têm se concentrado na integração de sensores impressos, eletrodos modificados e plataformas microfluídicas, que oferecem maior precisão e robustez analítica (CARDOSO et al., 2018).

A BIA também tem se beneficiado do desenvolvimento de novos materiais para eletrodos, como nanomateriais, polímeros condutores e compostos híbridos, que aumentam a seletividade e a sensibilidade para a detecção de analitos específicos. Esses avanços têm ampliado significativamente o escopo de aplicações da BIA, incluindo análises ambientais, farmacêuticas, alimentícias e biomédicas, consolidando seu papel como uma técnica promissora para a química analítica moderna.

Embora a BIA seja tradicionalmente associada a métodos de detecção amperométrica e voltamétrica, a integração com sistemas potenciométricos tem ganhado atenção crescente, diferentemente das técnicas baseadas em transferência de elétrons, que exigem controle rigoroso do potencial aplicado, a detecção potenciométrica é baseada na resposta direta do eletrodo à atividade do íon de interesse, dispensando etapas complexas de preparo de amostra e reduzindo significativamente o tempo de análise (SILVA et al., 2005; WANG; TAHA, 1991).

Estudos recentes demonstram a robustez da abordagem de análise em batelada em diferentes contextos. Por exemplo, Fernandes et al. (1998) utilizaram a análise em batelada com detecção potenciométrica para a determinação de ácido acetilsalicílico com eletrodo de salicilato, obtendo excelente precisão e rapidez de análise. De forma semelhante, Gismara et al. (2007) exploraram o uso de eletrodos de pasta de carbono modificados para a detecção de Cu(II) em águas contaminadas, alcançando baixos limites de detecção. Além disso, a BIA potenciométrica tem se mostrado eficaz na análise de matrizes complexas, como a água de coco verde (*Cocos nucifera*), que apresenta cloreto

como ânion majoritário, sendo um importante indicador de qualidade e segurança do produto (GIMENES, 2013).

No setor farmacêutico, a técnica também tem sido aplicada com sucesso. Badawy et al. (2007) validaram o uso de eletrodos íon-seletivos de membrana de PVC para a análise de misturas complexas com análise em batelada e em fluxo, demonstrando reprodutibilidade e exatidão em condições desafiadoras. Além disso, avanços recentes na tecnologia de sensores, como a impressão 3D e a eletrônica flexível, têm ampliado as possibilidades para o desenvolvimento de dispositivos portáteis de baixo custo, aumentando a aplicabilidade da BIA potenciométrica em análises in situ e controle de qualidade em campo (CARDOSO et al., 2018).

Diante desses avanços, este trabalho propõe investigar a viabilidade do uso da BIA com detecção potenciométrica para a determinação de íons cloreto com foco na otimização dos parâmetros experimentais. Espera-se que os resultados obtidos contribuam para a ampliação do uso dessa técnica em análises industriais e ambientais, promovendo soluções mais rápidas, acessíveis e sustentáveis para a química analítica moderna.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um método analítico baseado na técnica de BIA com detecção potenciométrica, utilizando eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), para a determinação de cloreto em soluções aquosas. Pretende-se avaliar o desempenho do método quanto à linearidade, repetibilidade e robustez, demonstrando sua viabilidade como ferramenta para controle de qualidade. Além disso, espera-se contribuir para a consolidação da BIA como alternativa viável e eficiente para análises químicas rápidas e acessíveis.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Soluções e reagentes

No preparo de todas as soluções aquosas empregadas neste estudo foi utilizada a água deionizada de alta pureza, com resistividade igual ou superior a $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 25°C . Esta

água foi obtida por meio de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA).

A Tabela 1 apresenta uma descrição detalhada dos reagentes utilizados ao longo dos experimentos, incluindo a pureza (ou grau analítico), o fabricante, e a cidade-sede do fornecedor. Essas informações visam garantir a rastreabilidade dos materiais empregados e a reprodutibilidade dos resultados experimentais.

Tabela 1: Especificações dos reagentes utilizados no preparo de soluções e amostras aplicadas nos experimentos.

Reagente	Pureza (% m/m)	Empresa	Origem
Ácido Clorídrico	37	Synth	Diadema (Brasil)
Ácido Nítrico	64	Synth	Diadema (Brasil)
Cloreto de sódio	99	Synth	Diadema (Brasil)
Nitrato de sódio	99,5	Merck	Massachusetts (EUA)

Fonte: Próprio autor.

Os reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho apresentado, foram aplicados sem etapas adicionais de purificação, uma vez que apresentam grau de pureza analítica.

A solução estoque de cloreto de sódio (NaCl) foi preparada na concentração de 1,00 g L⁻¹ (1000 mg L⁻¹), através da diluição do cloreto de sódio em água deionizada. O eletrólito de suporte foi preparado utilizando uma solução de ácido nítrico (HNO₃) 0,002 mol L⁻¹ como um agente para o controle de pH, e solução de NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹, seguindo o procedimento publicado anteriormente, onde o cloreto foi determinado usando FIA com detecção potenciométrica (SILVA *et al*, 2005).

As soluções padrão de cloreto foram preparadas através de diluições da solução estoque de NaCl em eletrólito de suporte.

3.2. Instrumentação e eletrodos

As análises eletroquímicas foram conduzidas utilizando um potenciostato/galvanostato microAUTOLAB modelo III (Metrohm Autolab BV, Uthecht, Países Baixos), operado por meio de um microcomputador com o software NOVA 1.12. Empregou-se, em todas as medições, a célula BIA produzida em laboratório aplicando a tecnologia de impressão 3D, configurada para funcionar com três eletrodos, sendo especialmente projetada para medições em condições estacionárias e adaptável a experimentos em fluxo, como análises por injeção em fluxo (FIA) e por injeção em batelada (BIA) (CARDOSO et al., 2018). A célula é composta por múltiplas peças modulares, permitindo montagem prática e versatilidade experimental. Os principais componentes do sistema BIA são:

1) Corpo da célula – Possui um orifício circular que permite o contato direto da solução eletrolítica com o eletrodo de trabalho (placa condutora ou tira SPE) ou com o eletrodo indicador utilizado no presente estudo. Três porcas equidistantes na parte externa permitem fixação mecânica com parafusos 3D impressos.

2) Tampa inferior – Contém três furos para os parafusos e uma cavidade retangular para alojamento de uma tira SPE ou placa metálica condutora.

3) Tampa superior – Encaixada firmemente no corpo da célula, possui orifícios para inserção de eletrodos de referência e auxiliar, além de aberturas adicionais para introdução de líquidos, agitador e adaptador de micropipeta.

4) Anéis de vedação (O-rings) – Produzidos em borracha, com dois diâmetros distintos: 5,3 mm (para eletrodos de placa) e 7,7 mm (para tiras SPE).

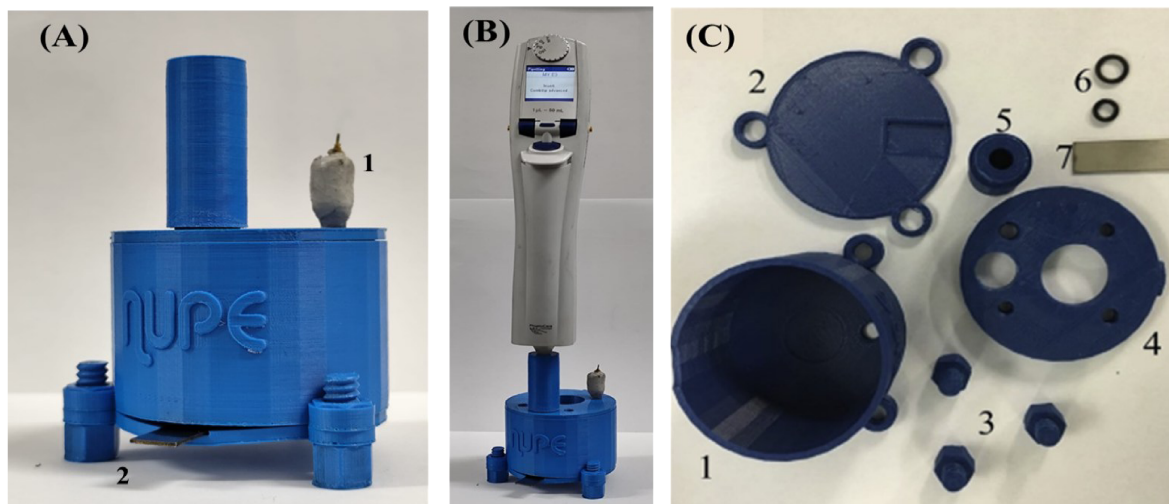
5) Placa de aço – Utilizada para assegurar o contato elétrico com o eletrodo de trabalho ou indicador quando estes são uma placa condutora.

6) Adaptador de micropipeta – Acoplado à tampa superior quando a célula é utilizada em sistemas de injeção.

O desenvolvimento da célula foi realizado conforme procedimento previamente publicado sobre impressão 3D para eletroanálise (CARDOSO et al., 2018). A **Figura 1** apresenta os componentes do sistema BIA.

Figura 1. (A) Imagem da Célula BIA contendo o eletrodo de referência (1) e eletrodo indicador (2). (B) Imagem do sistema BIA completo: célula, pipeta eletrônica (Eppendorf® Multipette stream), eletrodo indicador e eletrodo de referência. (C) Componentes da célula

impressa em 3D: (1) corpo da célula, (2) tampa inferior, (3) parafusos, (4) tampa superior, (5) adaptador para micropipeta, (6) anéis de vedação (O-rings) com dois diâmetros internos diferentes: 5,3 mm (para qualquer eletrodo de trabalho) e 7,7 mm (para a tira SPE); e (7) placa de aço (para contato elétrico do eletrodo indicador de Ag|AgCl).



Para a injeção neste sistema utilizou-se uma pipeta eletrônica (Eppendorf® Multipette stream) que permite injeções de 10 a 1000 μL , usando um combitip® (ponteira) de 1,0 mL, com velocidades de injeção de 28 a 224 $\mu\text{L s}^{-1}$.

A célula BIA foi realizada utilizando dois eletrodos, sendo o eletrodo indicador de Ag|AgCl, e o eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl_(sat.), ambos preparados em laboratório, com base em procedimento publicado anteriormente sobre eletrodos de referência miniaturizados com junções de polímero microporoso (PEDROTTI et al., 1996), com as devidas adaptações.

O eletrodo de referência foi preparado com a aplicação de um potencial de +0,3 V a um fio de prata em solução de HCl 0,1 mol·L⁻¹ por um período de 3600 segundos. Em seguida, o fio de Ag|AgCl foi introduzido em uma ponteira de micropipeta contendo KCl saturado. Neste caso, o orifício menor da micropipeta foi fechado com um polímero poroso usado normalmente como separador de bateria.

O eletrodo indicador foi preparado com a aplicação de um potencial de +0,3 V a uma placa de prata em solução de HCl 0,1 mol·L⁻¹ por um período de 3600 segundos, formando um filme de cloreto de prata na superfície. Este sensor foi posicionado na parte inferior da célula BIA (**Figura 1**).

Para a realização das análises, a célula BIA foi cuidadosamente posicionada sobre um agitador magnético. Em seguida, iniciou-se a agitação da solução de eletrólito de suporte com a adição de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto (esta concentração corresponde a $1,17 \text{ mg L}^{-1}$ de cloreto de sódio, sendo que $0,71 \text{ mg L}^{-1}$ corresponde a concentração de cloreto no interior da célula) e, simultaneamente, foi acionado o programa NOVA do potenciostato para a medição do potencial em circuito aberto (OCP, do inglês *Open Circuit Program*). Durante os estudos realizados em laboratório, sempre foram realizadas três injeções consecutivas de $50 \mu\text{L}$ de soluções padrão de cloreto, utilizando uma pipeta eletrônica, a fim de garantir a precisão e a reprodutibilidade dos resultados.

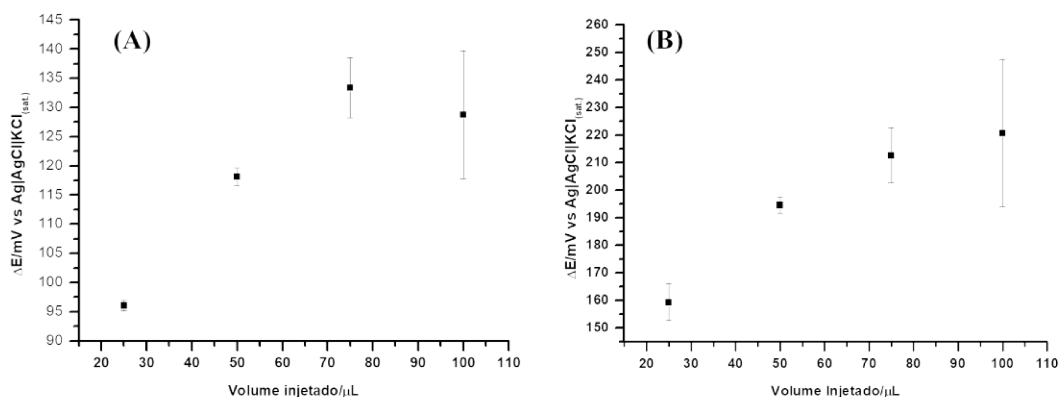
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Volume de Injeção

Os estudos foram iniciados utilizando alguns parâmetros (eletrólito de suporte, pH, eletrodo indicador e eletrodo de referência) empregados em um artigo previamente publicado sobre a determinação de cloreto por FIA com detecção potenciométrica (SILVA et al., 2005).

Inicialmente, com o objetivo de otimizar as condições experimentais da detecção potenciométrica de íons cloreto por meio do sistema BIA, avaliou-se a influência do volume de injeção sobre a resposta eletroquímica, especificamente no potencial registrado durante as injeções de soluções contendo cloreto. A **Figura 2** apresenta os resultados obtidos, permitindo uma análise comparativa do comportamento do sistema frente à diferentes volumes de soluções de cloreto injetadas (25,0; 50,0; 75,0 e 100,0 μL). Os valores apresentados correspondem à média das respostas obtidas em triplicata, acompanhados dos respectivos desvios padrão.

Figura 2. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função dos diferentes volumes injetados no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, para concentrações de cloreto de 5 mg L^{-1} (A) e 10 mg L^{-1} (B). Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: $\text{Ag}|\text{AgCl}$; eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$; velocidade de injeção: $140 \mu\text{L s}^{-1}$.



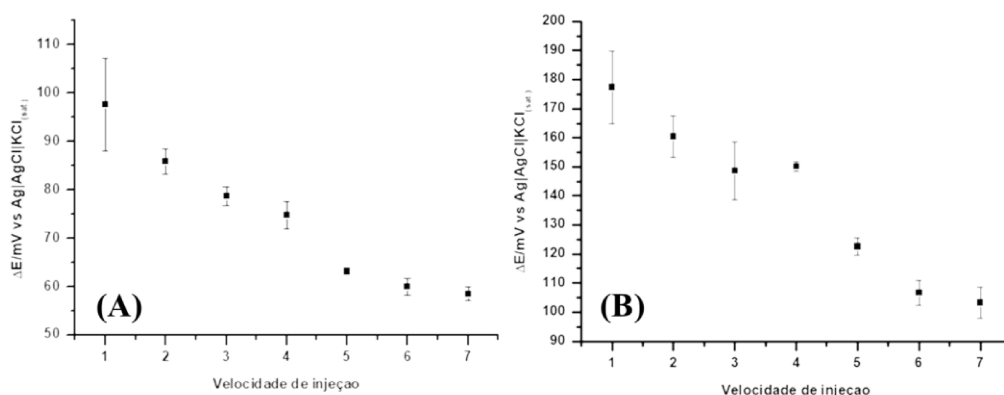
Analisando os gráficos é possível observar que o volume de injeção de 50,0 μL apresenta o menor erro para ambas as concentrações testadas, sendo o desvio padrão relativo de aproximadamente 1,5% em ambos os casos. Os volumes de injeção de 75,0 e 100,0 μL apresentaram uma magnitude de sinal potenciométrico ligeiramente superior, mas os desvios padrões relativos foram muito superiores (4,3 e 10,8%, respectivamente). Portanto, o volume de 50 μL foi selecionado para os estudos seguintes.

4.2. Velocidade de Injeção

Sendo determinado o volume de injeção trabalho em 50 μL , foi estudada a influência da velocidade de injeção sobre a resposta eletroquímica, a fim de otimizar as condições experimentais da detecção potenciométrica de íons cloreto por meio do sistema BIA. Avaliou-se a influência da velocidade de injeção sobre a resposta eletroquímica, especificamente no potencial registrado durante as injeções de soluções contendo cloreto. A **Figura 3** apresenta os resultados obtidos, permitindo uma análise comparativa do comportamento do sistema frente à diferentes velocidades de injeção (28 a 224 $\mu\text{L s}^{-1}$) das soluções de cloreto injetadas. Os valores apresentados correspondem à média das respostas obtidas em triplicata, acompanhados dos respectivos desvios padrão.

Figura 3. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função das diferentes velocidades de injeção de amostra no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, para concentrações de cloreto de 5 mg L^{-1} (A) e 10 mg L^{-1} (B). Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 0,002 mol L^{-1}

¹ + NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹ + 20 μmol L⁻¹ de cloreto; eletrodo indicador: Ag|AgCl; eletrodo de referência: Ag|AgCl|KCl_(sat.); volume de injeção: 50 μL.



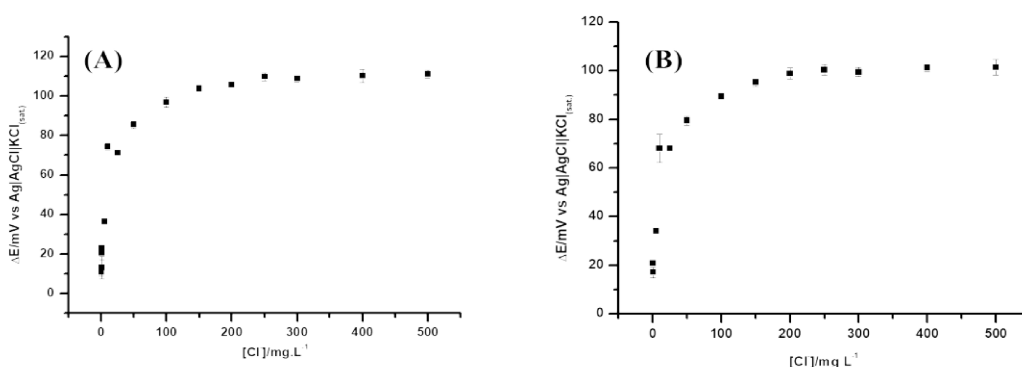
Com base na análise dos dados obtidos, verificou-se que a velocidade de injeção 4 (112 μL s⁻¹) apresentou o melhor desempenho entre as condições testadas, caracterizando-se pelo menor erro experimental e uma resposta de potencial intermediária, possibilitando a leitura dos resultados com clareza. Para a amostra com concentração de 5 mg L⁻¹, o desvio padrão relativo (DPR) foi de aproximadamente 10,9% (**Figura 3A**), enquanto para a concentração de 10 mg L⁻¹, esse valor foi significativamente reduzido para 1,2% (**Figura 3B**). Esses resultados indicam maior estabilidade e repetibilidade da resposta analítica nessa velocidade de injeção.

Em velocidades de injeção inferiores, observou-se um aumento considerável na variabilidade das medidas, o que pode ser atribuído à maior dispersão da amostra no trajeto entre a pipeta e o eletrodo indicador, comprometendo a precisão dos resultados. Esse fenômeno é consistente com o comportamento esperado em sistemas sem fluxo contínuo, onde o controle do volume e do tempo de contato da amostra com o eletrodo é essencial para garantir a acurácia da leitura.

Por outro lado, em velocidades superiores à 112 μL s⁻¹, embora o desvio padrão também aumente, esse acréscimo não é tão expressivo. No entanto, nota-se uma redução na amplitude do potencial observado, o que pode dificultar a interpretação dos resultados, especialmente em amostras com baixas concentrações de analito, onde a sensibilidade do sistema se torna um fator crítico para a detecção confiável.

Diante disso, foram construídas duas curvas analíticas, baseadas em concentrações crescentes do analito, utilizando as velocidades de injeção 4 ($112 \mu\text{L s}^{-1}$) e 7 ($196 \mu\text{L s}^{-1}$). Os resultados correspondem à média de três repetições independentes para cada ponto, com seus respectivos desvios padrão representados graficamente na **Figura 4**. Essa comparação permitiu avaliar o impacto da velocidade de injeção na sensibilidade, linearidade e precisão do sistema analítico, fornecendo subsídios para a escolha da condição operacional mais adequada.

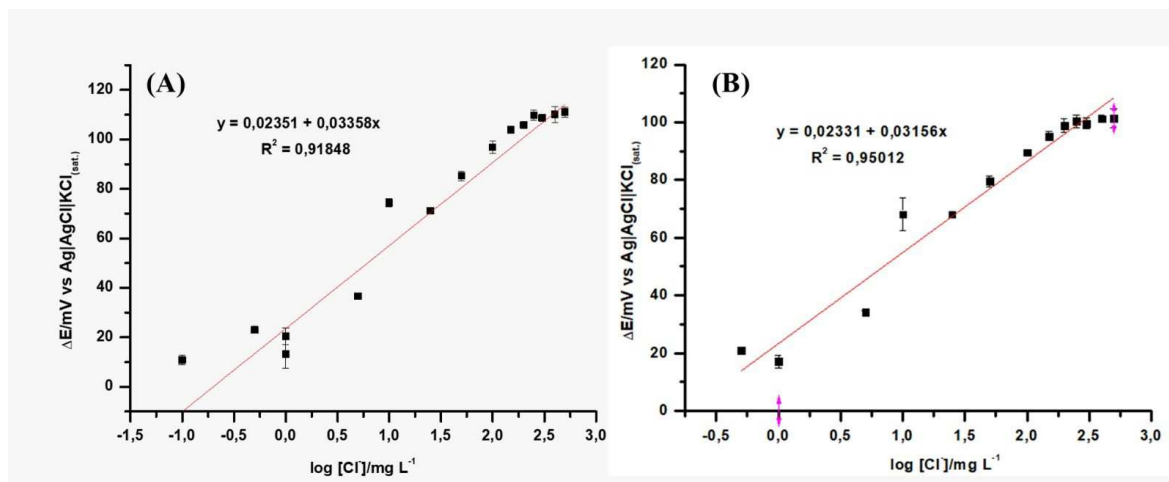
Figura 4. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função da injeção de concentrações crescentes de cloreto no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, para velocidades de injeção de $112 \mu\text{L s}^{-1}$ (A) e $196 \mu\text{L s}^{-1}$ (B). Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: $\text{Ag}|\text{AgCl}$; eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$; volume de injeção: $50 \mu\text{L}$.



Os resultados obtidos nas **Figuras 4A e 4B** mostram que não existe uma relação linear entre potencial medido e concentração de cloreto, o que está de acordo com a equação de Nernst ($E = E^0 - 0,0591 \log[\text{Cl}^-]$) para detecção de cloreto por potenciometria. Segundo esta equação, a relação é linear entre potencial medido e o log da concentração de cloreto. A **Figura 5** apresenta os resultados obtidos relacionando variação do potencial em função do log da concentração de cloreto, permitindo uma análise comparativa do comportamento do sistema com o comportamento Nernstiano.

Figura 5. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função do log da concentração de cloreto no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, para velocidades de injeção de $112 \mu\text{L s}^{-1}$ (A) e $196 \mu\text{L s}^{-1}$ (B). Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: $\text{Ag}|\text{AgCl}$; eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$; volume de injeção: $50 \mu\text{L}$.

$\text{L}^{-1} + 20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: $\text{Ag}|\text{AgCl}$; eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$; volume de injeção: $50 \mu\text{L}$.



Conforme descrito por Silva et al. (2005), a análise potenciométrica para determinação de íons cloreto frequentemente apresenta um comportamento sub-Nernstiano, ou seja, a resposta potencial gerada pelo eletrodo íon-seletivo não atinge a inclinação teórica (59 mV) prevista pela equação de Nernst, sendo obtida uma inclinação de aproximadamente 33 mV ($R^2 = 0,92$; **Figura 5A**) e 31 mV ($R^2 = 0,95$; **Figura 5B**). Esse desvio pode estar associado a diversos fatores, como tempo insuficiente de contato entre o analito e o eletrodo, visto que medidas potenciométricas são lineares versus log da concentração em condições de equilíbrio, além de condições físico-químicas do meio, como força iônica e presença de espécies interferentes.

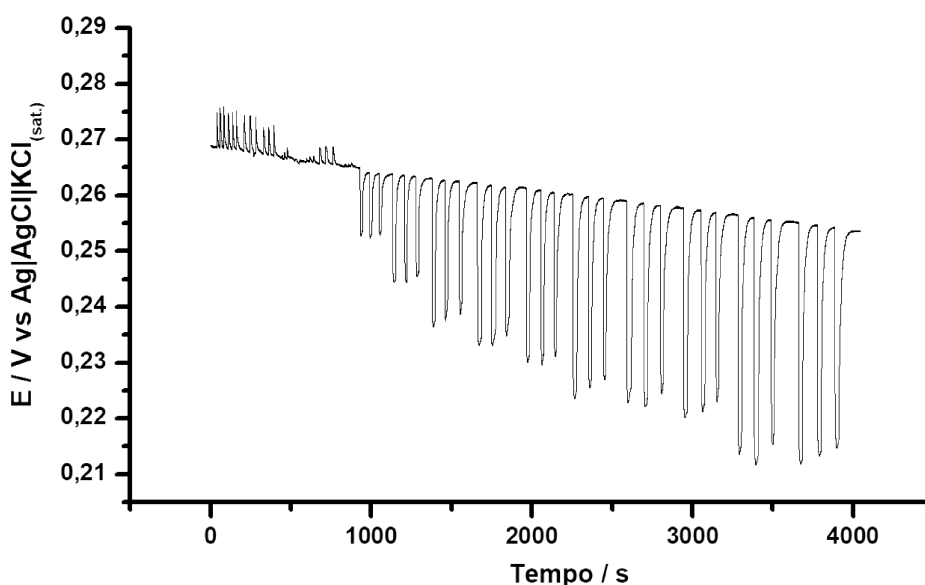
Apesar da resposta abaixo do esperado do ponto de vista teórico para ambas as velocidades de injeção, os dados experimentais demonstram que as curvas analíticas obtidas são consistentes e relativamente estáveis, o que indica que o método tem potencial para análises quantitativas. Tal comportamento reforça a importância de se considerar não apenas a conformidade com o modelo ideal, mas também a robustez e a repetibilidade do sistema analítico, especialmente quando se trata de aplicações em matrizes complexas ou de baixa concentração. Dessa forma foi selecionada a velocidade de injeção de $112 \mu\text{L s}^{-1}$ como parâmetro do estudo.

4.3. Curva analítica

Estabelecidos os parâmetros de volume (50 μL) e velocidade de injeção (112 $\mu\text{L s}^{-1}$) ideais para a análise, foram realizados os ensaios com injeções de soluções contendo concentrações crescentes de cloreto com e sem a agitação da solução no interior da célula BIA. Esta análise teve o intuito de definir de que forma o potencial irá variar com relação a convecção existente na célula BIA (injeção + agitação interna ou somente a convecção proveniente da injeção).

A **Figura 6** apresenta o potenciograma obtido para injeções de soluções contendo concentrações crescentes de cloreto em um sistema BIA sem agitação da solução no interior da célula.

Figura 6. Potenciograma obtido através de injeções em triplicata de soluções contendo concentrações crescentes de cloreto (0,1 a 25,0 mg L^{-1}) em um sistema BIA sem agitação interna. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 0,002 mol L^{-1} + NaNO_3 0,1 mol L^{-1} + 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: $\text{Ag}|\text{AgCl}$; eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$; volume de injeção: 50 μL ; velocidade de injeção: 112 $\mu\text{L s}^{-1}$.



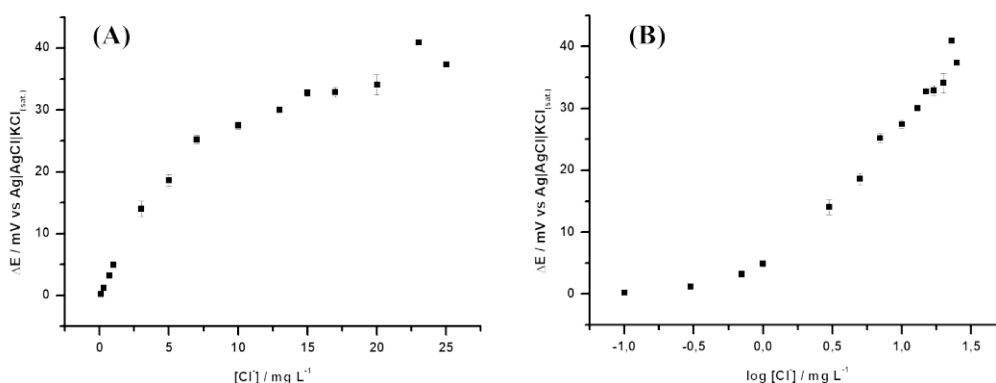
O potenciograma apresentado na **Figura 6** revela um comportamento sistemático nas leituras de potencial em função da concentração de cloreto. Observa-se que as primeiras medições, correspondentes às menores concentrações de cloreto nas soluções padrão, apresentam valores de potencial acima da linha base estabelecida pela quantidade de cloreto

($20 \mu\text{mol L}^{-1}$; $0,71 \text{ mg L}^{-1}$ de cloreto) presente no eletrólito de suporte. Em contrapartida, as maiores concentrações resultam em potenciais inferiores à linha base.

Esse comportamento pode ser atribuído à presença de uma concentração residual de cloreto na célula eletroquímica, estimada em aproximadamente $20 \mu\text{mol L}^{-1}$, que influencia a resposta do sistema. Quando a amostra injetada possui concentração inferior a $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ o potencial medido será maior pois o eletrodo indicador irá responder a concentração de cloreto em contato com o mesmo naquele momento. Por outro lado, em soluções com concentrações acima desse valor residual, observa-se a resposta relacionadas a concentrações maiores do que a concentração residual existente na célula.

A **Figura 7** apresenta os resultados da variação do potencial em função da concentração de cloreto **(A)** e em função do log da concentração de cloreto **(B)**, obtidos por meio da injeção em triplicata de soluções com concentrações crescentes. Os valores exibidos representam a média das respostas obtidas para cada ponto analítico, acompanhados dos respectivos desvios padrão, o que permite avaliar a reprodutibilidade e a precisão do sistema em diferentes faixas de concentração.

Figura 7. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função da concentração de cloreto **(A)** e em função do log da concentração de cloreto **(B)** no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, em um sistema BIA sem agitação interna. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: $\text{Ag}|\text{AgCl}$; eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$; volume de injeção: $50 \mu\text{L}$.

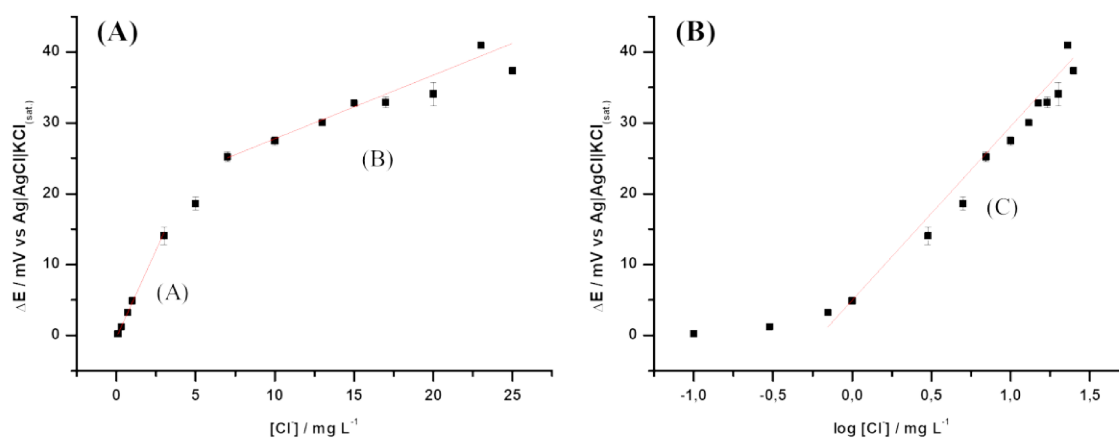


A **Figura 7** mostra que as curvas analíticas obtidas não apresentam um comportamento linear em toda a faixa de concentração analisada, mesmo após a linearização

dos dados versus o log da concentração de cloreto. No entanto, ao se observar os resultados com maior detalhe, é possível identificar regiões específicas que apresentam boa linearidade, sugerindo que o sistema responde de forma mais linear dentro de faixas limitadas de concentração.

Com o intuito de destacar essas regiões de comportamento linear, a **Figura 8** apresenta a regressão linear dos dados das curvas analíticas acima (**Figuras 7A e 7B**), evidenciando os intervalos de concentração onde a resposta do sistema se aproxima de um perfil linear. Os pontos representados correspondem à média das respostas obtidas em triplicata, acompanhados dos respectivos desvios padrão, permitindo uma avaliação mais precisa da reprodutibilidade e da sensibilidade do método dentro dessas faixas.

Figura 8. Regressão linear do gráfico apresentado na **Figura 7** referentes às curvas analíticas da variação do potencial em função da concentração da amostra no sistema BIA sob agitação(A), e em função do log da concentração da amostra no sistema BIA sob agitação (B).



Com base nas ampliações da curva de calibração apresentadas, é possível identificar três distintas regiões de linearidade. No entanto, observa-se que, à medida que se aumenta a concentração da amostra injetada na célula de detecção, ocorre um crescimento proporcional no erro associado às medições analíticas. Esse aumento no erro impacta negativamente a linearidade da curva, especialmente em concentrações mais elevadas, possivelmente devido à saturação do sinal, limitações do detector ou efeitos de matriz. A Tabela 2 apresenta os parâmetros das equações das retas ajustadas, correspondentes às regiões destacadas na

Figura 8, incluindo os coeficientes de determinação (R^2), que refletem a qualidade do ajuste linear em cada intervalo de concentração avaliado.

Tabela 2. Dados obtidos pela regressão linear das curvas analíticas dispostas na **Figura 8**.

	Intercepção da reta	Slope da reta	R^2
Região (A)	$-2,58163e^{-4}$	0,00493	0,997
Região (B)	0,01878	$8,98052e^{-4}$	0,8796
Região (C)	0,00498	0,02451	0,96715

Pelos dados dispostos na Tabela 2 pode-se observar que para concentrações menores, a resposta eletroquímica apresenta maior linearidade.

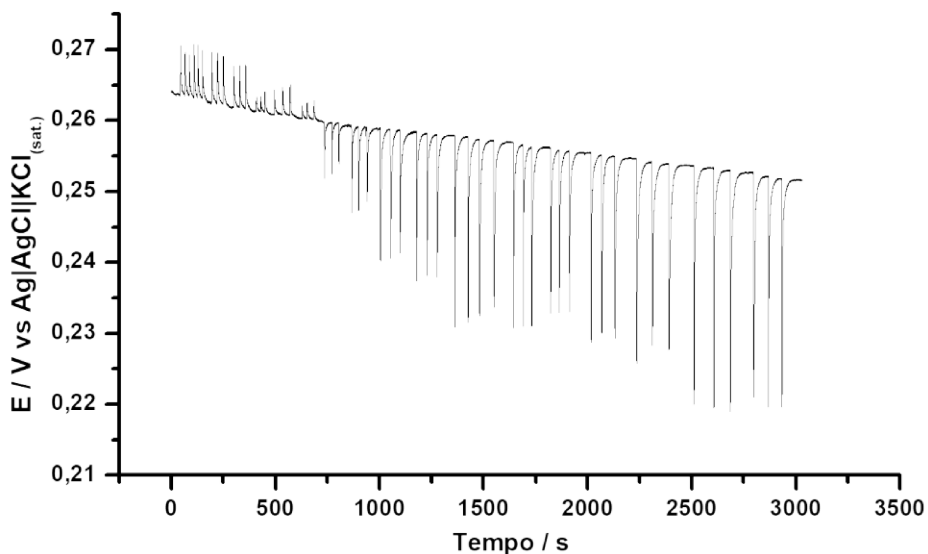
A faixa linear de resposta do eletrodo foi determinada a partir da análise do potenciograma obtido, no qual foram registrados os valores de variação de potencial em função do logaritmo da concentração de cloreto. O gráfico apresentou uma região linear bem definida, indicando comportamento Nernstiano dentro do intervalo de concentrações de 0,5 a 25,0 mg L⁻¹.

Por meio de regressão linear aplicada aos dados, observou-se que o eletrodo apresentou uma resposta linear no intervalo de 0,1 mg L⁻¹ a 1,0 mg L⁻¹, com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,997$ indicando boa linearidade.

Com base nesses resultados, a faixa linear de resposta foi definida como o intervalo de concentrações no qual o eletrodo respondeu de forma previsível e reprodutível, sendo adequada para aplicações analíticas dentro desses limites.

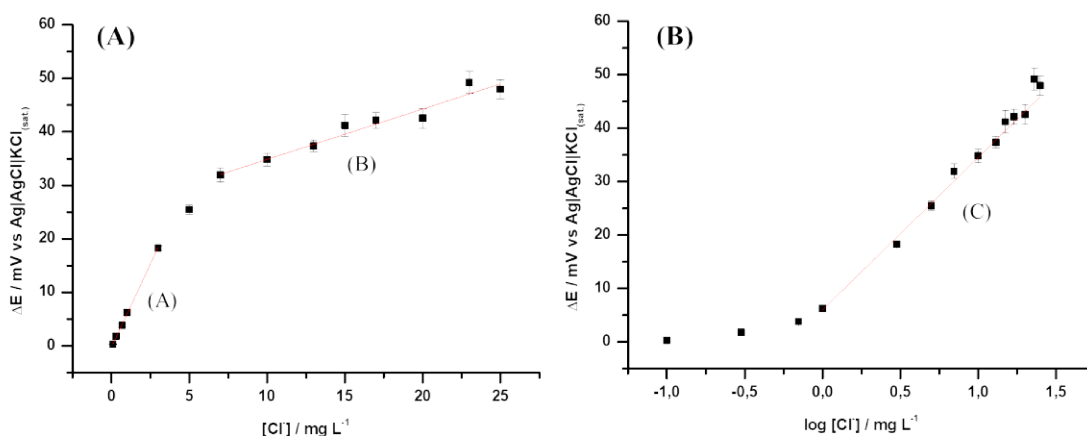
A **Figura 9** apresenta o potenciograma obtido pela curva analítica de injeções de soluções contendo concentrações crescentes de cloreto em um sistema BIA com a solução interna da célula sob agitação.

Figura 9. Potenciograma obtido através de injeções em triplicata de soluções contendo concentrações crescentes de cloreto em um sistema BIA com a solução interna da célula sob agitação. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO₃ 0,002 mol L⁻¹ + NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹ + 20 µmol L⁻¹ de cloreto; eletrodo indicador: Ag|AgCl; eletrodo de referência: Ag|AgCl|KCl_(sat.); volume de injeção: 50 µL; velocidade de injeção: 112 µL s⁻¹.



A comparação entre as **Figuras 6 e 9** permite concluir que a utilização do sistema BIA com agitação proporciona uma resposta potenciométrica significativamente mais rápida e precisa. Isso ocorre porque a agitação favorece a homogeneização da solução na célula de detecção, reduzindo o tempo necessário para que o eletrodo atinja o equilíbrio e, consequentemente, estabilize a leitura do potencial. Em contraste, na ausência de agitação, observa-se um atraso na estabilização do sinal, o que pode comprometer a reprodutibilidade e a exatidão dos resultados. A **Figura 10** apresenta a variação do potencial em função da concentração de íons cloreto, obtida por meio da injeção sequencial, em triplicata, de amostras com concentrações crescentes, sob condições controladas de agitação. Os pontos representados correspondem às médias das respostas obtidas para cada concentração, acompanhadas dos respectivos desvios padrão, evidenciando a boa reprodutibilidade do sistema sob essas condições experimentais.

Figura 10. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função da concentração de cloreto (**A**) e em função do log da concentração de cloreto (**B**) no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, em um sistema sob agitação. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: $\text{Ag}|\text{AgCl}$; eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$; volume de injeção: $50 \text{ } \mu\text{L}$.



Os dados de regressão linear obtidos estão dispostos na Tabela 3.

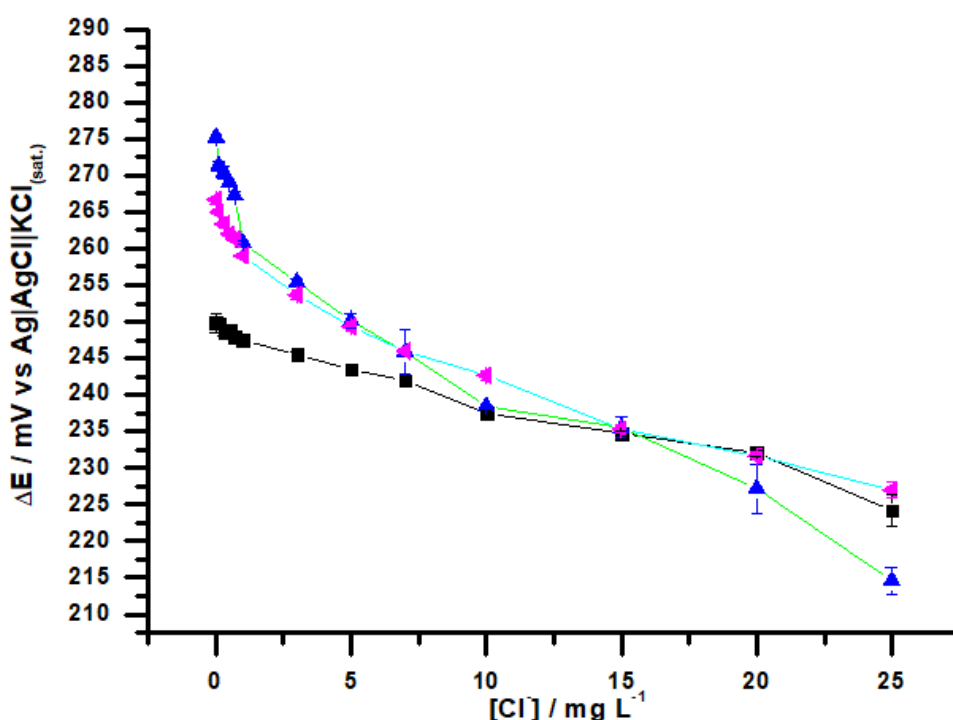
Tabela 3. Dados obtidos pela regressão linear das curvas analíticas dispostas na **Figura 10**.

	Intercepção da reta	Slope da reta	R ²
Região (A)	-3,10379e ⁻⁴	0,00624	0,99815
Região (B)	0,02543	9,41589 e ⁻⁴	0,9637
Região (C)	0,00598	0,02852	0,99374

A partir das análises realizadas, verificou-se que o sistema operando sem agitação apresentou uma margem de erro significativamente maior em comparação ao sistema com agitação. Essa diferença pode estar associada ao tempo necessário para a renovação da superfície do eletrodo, que é mais eficiente na presença de convecção promovida pela agitação. Apesar disso, a variação de potencial registrada em ambos os casos foi semelhante, o que indica que, embora a ausência de agitação afete a precisão das medições, a convecção não representa um fator limitante crítico para a resposta do sistema em termos de sensibilidade.

A **Figura 11** apresenta uma comparação entre os perfis analíticos obtidos para avaliar a repetibilidade e reprodutibilidade do método de detecção potenciométrica de íons cloreto utilizando o sistema BIA. O gráfico exibe três curvas analíticas construídas a partir da variação do potencial em função da concentração de cloreto: duas curvas obtidas no mesmo dia (indicadas em azul e rosa) e uma terceira curva registrada após um intervalo de três semanas (indicada em preto). A semelhança entre os perfis confirma a boa estabilidade do método ao longo do tempo, com variações mínimas entre as repetições, o que comprova sua robustez analítica.

Figura 11. Gráfico apresentando as curvas analíticas de concentração crescente da variação do potencial em função da concentração de cloreto para comparação de repetibilidade e reprodutibilidade do método de análise de detecção de cloreto pelo sistema BIA com detecção potenciométrica. **Ponto azul:** curva analítica de referência; **Ponto rosa:** curva analítica de concentração crescente realizada no mesmo dia que a curva de referência; **Ponto preto:** curva analítica de concentração crescente realizada após três semanas da curva de referência. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: Ag|AgCl ; eletrodo de referência: $\text{Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat.})}$; volume de injeção: $50 \text{ } \mu\text{L}$.



A análise do gráfico revela que as curvas analíticas obtidas no mesmo dia apresentam perfis bastante semelhantes, o que evidencia uma boa repetibilidade do método. No entanto, a curva registrada após um intervalo de três semanas apresenta uma resposta eletroquímica diferenciada, especialmente nas menores concentrações de cloreto, onde foi observado um potencial significativamente inferior em comparação às curvas anteriores. Esse comportamento sugere uma possível alteração na superfície do eletrodo indicador ao longo do tempo, reforçando a importância de sua renovação periódica. A gradual perda de sensibilidade do eletrodo, possivelmente devido ao acúmulo de contaminantes, degradação da camada ativa ou alterações físico-químicas da superfície, pode comprometer a exatidão dos resultados analíticos, sobretudo em faixas de baixa concentração. Portanto, o

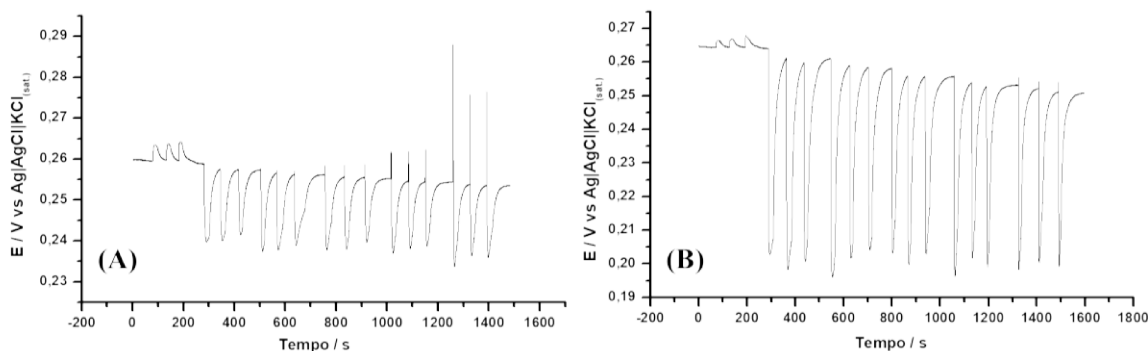
monitoramento e a manutenção regular do eletrodo são fundamentais para garantir a confiabilidade das medições potenciométricas em análises prolongadas.

4.4. Estudo para verificar a necessidade da adição de eletrólito de suporte na amostra

Durante a realização dos ensaios, foi observada uma variação positiva no potencial antes do registro da leitura correspondente à concentração de íons cloreto. Esse comportamento indicou a possibilidade de interferência relacionada à composição da amostra, em especial à presença ou ausência do eletrólito de suporte. Com o objetivo de avaliar essa influência, foi conduzido um estudo específico para investigar como a variação da proporção de eletrólito de suporte afeta a resposta eletroquímica do sistema.

A **Figura 12** apresenta os potenciogramas obtidos por meio de análises realizadas no sistema BIA com detecção potenciométrica, em triplicata, as soluções padrão de cloreto foram preparadas com diluição em eletrólito de suporte, e água ultrapura (H_2O) em diferentes proporções - variando de 0% a 100% (0, 25, 50, 75 e 100%). As medições foram realizadas em sistema sob agitação, visando isolar o efeito da composição da amostra sobre a resposta analítica. Os resultados evidenciam a influência significativa do eletrólito de suporte na estabilização do potencial, demonstrando que sua ausência ou diluição excessiva pode comprometer a precisão e reprodutibilidade das leituras.

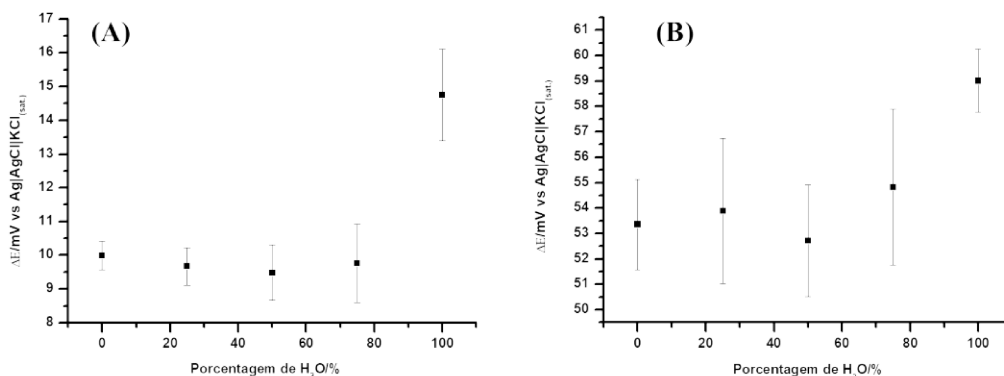
Figura 12. Potenciograma dos resultados obtidos pela análise da variação do potencial em função da variação de água presente nas amostras, através de injeções em triplicata de soluções contendo 10 mgL^{-1} **(A)** e 100 mgL^{-1} **(B)** no sistema BIA, com detecção potenciométrica em um sistema sob agitação. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: $\text{Ag}|\text{AgCl}$; eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$; volume de injeção: $50 \text{ } \mu\text{L}$; velocidade de injeção: $112 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$.



A análise dos potenciogramas obtidos revelou que a presença do eletrólito de suporte nas amostras desempenha um papel fundamental na estabilização da resposta potenciométrica. Isso ocorre porque a manutenção da força iônica da solução — ou seja, da força motriz do sistema eletroquímico — é essencial para garantir a estabilidade do potencial medido. Em condições em que o eletrólito está ausente ou presente em concentrações reduzidas, observa-se maior instabilidade na resposta do eletrodo, provavelmente devido a flutuações na atividade iônica e na resistência da solução, o que prejudica a precisão das medições.

A **Figura 13** apresenta os resultados obtidos a partir da análise da variação do potencial em função da porcentagem de água ultrapura (H_2O) presente nas amostras, agora em um sistema operando sob agitação. O uso da agitação visou minimizar efeitos difusivos e promover maior homogeneidade na célula eletroquímica, permitindo uma avaliação mais clara do impacto da composição da amostra na resposta eletroanalítica. Os dados reforçam a importância da presença adequada de eletrólito de suporte para garantir a robustez e a reprodutibilidade do método.

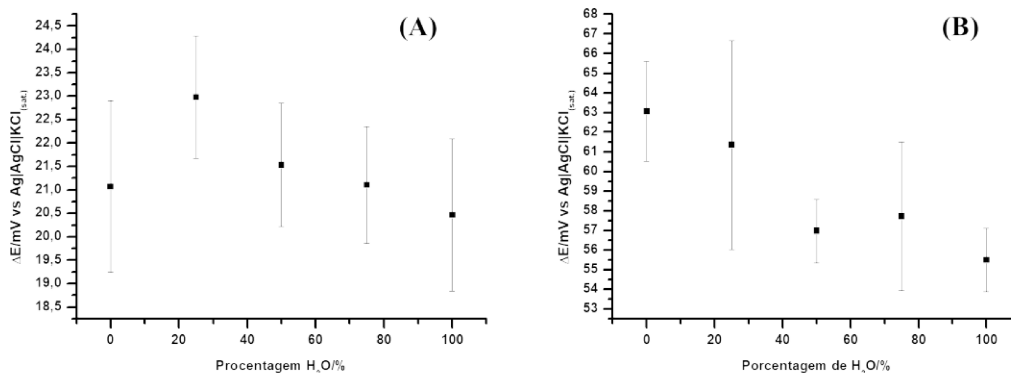
Figura 13. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função da porcentagem de água presente nas amostras contendo 10 mg L^{-1} de cloreto **(A)** e 100 mg L^{-1} de cloreto **(B)** no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, em um sistema sob agitação. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cloreto; eletrodo indicador: $\text{Ag}|\text{AgCl}$; eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$; volume de injeção: $50 \text{ } \mu\text{L}$.



A comparação entre os gráficos evidencia que as amostras preparadas sem a adição de eletrólito de suporte geram uma resposta potenciométrica com maior variação de potencial. Esse comportamento pode ser atribuído à menor força iônica do meio, o que acentua as flutuações do sinal eletroquímico e pode afetar a estabilidade da interface eletrodo/solução. No entanto, é importante destacar que, apesar dessa maior oscilação na resposta, o erro associado às análises manteve-se relativamente constante entre todas as amostras avaliadas, com desvios padrão relativos (DPR) inferiores a 5%, o que indica boa reprodutibilidade do sistema mesmo sob essas condições experimentais adversas.

A **Figura 14** apresenta os resultados da variação do potencial em função da porcentagem de água ultrapura (H₂O) presente nas amostras, desta vez em um sistema sem agitação. A ausência de agitação permite uma análise mais direta da influência da composição da amostra sobre a estabilidade do sinal, evidenciando o impacto da diluição do eletrólito de suporte na resposta analítica. Os dados reforçam a importância do controle da força iônica nas amostras para garantir respostas consistentes em sistemas potenciométricos.

Figura 14. Gráficos representando o perfil da variação do potencial em função da porcentagem de água presente nas amostras contendo 10 mg L⁻¹ de cloreto **(A)** e 100 mg L⁻¹ de cloreto **(B)** no sistema BIA com detecção potenciométrica, juntamente com os respectivos erros experimentais, em um sistema sem agitação. Condições experimentais: eletrólito de suporte: HNO₃ 0,002 mol L⁻¹ + NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹ + 20 μmol L⁻¹ de cloreto; eletrodo indicador: Ag|AgCl; eletrodo de referência: Ag|AgCl|KCl_(sat.); volume de injeção: 50 μL.



Ao comparar as duas condições experimentais avaliadas, observa-se que o sistema BIA acoplado à detecção potenciométrica sob agitação apresenta menor dispersão nos resultados obtidos, evidenciando melhor precisão analítica em relação ao sistema operando sem agitação. Nesse último caso, o maior desvio padrão relativo (DRP) registrado foi da ordem de aproximadamente 8%, indicando uma leve perda na reprodutibilidade do método quando não há movimentação do meio. A agitação favorece a homogeneização da solução e a renovação da interface eletrodo/solução, o que resulta em maior estabilidade e menor variação do sinal eletroquímico.

Por outro lado, os dados obtidos ao longo dos ensaios indicam que a presença ou ausência do eletrólito de suporte no preparo das amostras não exerce influência significativa sobre a resposta potenciométrica final, visto que a análise dos resultados é obtida pela variação de potencial observada entre a linha de base e potencial medido. Isso sugere que, dentro das condições operacionais utilizadas, o sistema apresenta robustez frente a pequenas variações na composição iônica das amostras.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou a viabilidade do uso da técnica de BIA, com detecção potenciométrica por eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), para a determinação de íons cloreto em amostras aquosas. A simplicidade do sistema, aliada à portabilidade, ao baixo consumo de reagentes e à rápida resposta analítica, evidencia o potencial da BIA como uma alternativa eficaz às técnicas convencionais, especialmente em ambientes com recursos laboratoriais limitados ou que demandem análises *in situ*.

Os parâmetros avaliados apresentaram resultados satisfatórios, sistema sob agitação, com volume de injeção de 50 μL e velocidade de injeção de 112 $\mu\text{L s}^{-1}$ proporcionou uma curva

analítica na faixa de concentração de 0,1 a 100,0 mg L⁻¹ de Cl⁻, apresentando um comportamento linear com coeficiente de determinação (R²) superior a 0,95, confirmando a confiabilidade do método proposto, contudo, será necessário avaliar sua aplicabilidade considerando a matriz de análise proposta, visto que sua faixa de linearidade é afetada tanto pela concentração esperada da amostra, quanto pela força motriz do sistema.

Dessa forma, conclui-se que a técnica BIA com detecção potenciométrica constitui uma ferramenta promissora para a química analítica aplicada, contribuindo para o avanço de métodos rápidos, acessíveis e sustentáveis voltados ao controle de qualidade e monitoramento químico em diferentes contextos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BADAWY, S. S.; YOUSSEF, A. F. A.; MUTAIR, A. A. Potentiometric batch and flow injection analysis of betaine hydrochloride. *Annali di Chimica*, Roma, v. 97, p. 213–222, 2007. <https://doi.org/10.1002/adic.200790006>

CARDOSO, R. M. *et al.* 3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors. *Analytica Chimica Acta*, v. 1033, p. 49-57, 2018.

CUNHA, R. R. *et al.* Determinação rápida de hidroquinona usando análise por injeção em batelada (BIA) com detecção amperométrica. *Química Nova*, v. 36, n. 5, p. 663–668, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000500009>

FERNANDES, José R. dos S. *et al.* Determinação potenciométrica de ácido acetilsalicílico por análise por injeção em batelada utilizando eletrodo íon-seletivo de salicilato. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, n. 6, p. 491–494, 1998 <https://doi.org/10.1590/S0103-50531998000300008>

GALLARDO, J.; ALEGRET, S.; DEL VALLE, M. *Application of a potentiometric electronic tongue as a classification tool in food analysis*. *Talanta*, Amsterdam, v. 66, p. 1303–1309, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.01.049>.

GIMENES, D. T. *Uso do método do padrão interno em sistemas FIA e BIA e determinação de diclofenaco e codeína em formulações farmacêuticas por amperometria de múltiplos pulsos*. 2013. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

GISMERA, M. J.; SEVILLA, M. T.; PROCOPIO, J. R. *Flow and batch systems for copper(II) potentiometric sensing*. *Talanta*, Amsterdam, v. 74, p. 190–197, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.05.052>

HÁŠŠO, Marek; ŠVORC, Lubomír. *Batch injection analysis in tandem with electrochemical detection: the recent trends and an overview of the latest applications*, (2015–2020). *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, v. 153, p. 985–1000, 2022. <https://doi.org/10.1007/s00706-022-02898-9>.

LI, Yiming et al. *Removal of chloride from water and wastewater: Removal mechanisms and recent trends*. *Science of the Total Environment*, v. 821, 153174, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153174>.

OLIVEIRA, G. K. F. et al. *Batch-injection analysis with amperometric detection of the DPPH radical for evaluation of antioxidant capacity*. *Food Chemistry*, v. 192, p. 691–697, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.064>

PEDROTTI, Jairo J.; ANGNES, Lucio; GUTZ, Ivano G. R. *Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions*. *Electroanalysis*, v. 8, n. 7, p. 673–677, 1996. <https://doi.org/10.1002/elan.1140080713>

ROCHA, Diego P. et al. *Batch-injection analysis better than ever: New materials for improved electrochemical detection and on-site applications*. *Electroanalysis*, v. 30, n. 7, p. 1386–1399, 2018. <https://doi.org/10.1002/elan.201800042>

SÁNCHEZ-MORENO, R. A. et al. *Chromium(III) determination without sample treatment by batch and flow injection potentiometry*. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 634, p. 68–74, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.12.009>

SILVA, I. S. et al. *FIA-potentiometry in the sub-Nerstian response region for rapid and direct chloride assays in milk and incoconut water*. *Talanta*, v. 67, n. 3, p. 651–657, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.03.010>

SKOOG, Douglas A. et al. *Fundamentos de química analítica*. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

ŠUČMAN, Emanuel; BEDNÁŘ, Jiří. *Determination of chlorides in meat products with ion-selective electrode using the batch injection technique*. *Electroanalysis*, v. 15, n. 10, p. 866–871, 2003. <https://doi.org/10.1002/elan.200390107>.

TORMIN, T. F. et al. *Fast and direct determination of butylated hydroxyanisole in biodiesel by batch injection analysis with amperometric detection*. *Talanta*, v. 85, p. 1274–1278, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.06.008>

WANG, Joseph; TAHA, Bahig. *Batch-injection analysis with electrochemical detection*. *Analytical Chemistry*, v. 63, n. 5, p. 435–437, 1991. <https://doi.org/10.1021/ac00010a025>