



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE CIÊNCIAS INTEGRADAS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG

LUIZ FERNANDO GABRIEL LUZ

**DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE ÍONS CLORETO UTILIZANDO
ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO COM MATERIAIS DE BAIXO CUSTO**

**ITUIUTABA
2018**

LUIZ FERNANDO GABRIEL LUZ

**DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE ÍONS CLORETO UTILIZANDO
ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO COM MATERIAIS DE BAIXO CUSTO**

Monografia de Conclusão de Curso
apresentada à Comissão Avaliadora como
parte das exigências do Curso de Graduação
em Química: Licenciatura da Faculdade de
Ciências Integradas do Pontal da Universidade
Federal de Uberlândia.

Orientadora: Profa. Dra. Regina Massako
Takeuchi

ITUIUTABA

2018

LUIZ FERNANDO GABRIEL LUZ

**DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE ÍONS CLORETO UTILIZANDO
ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO COM MATERIAIS DE BAIXO CUSTO**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Licenciatura da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

19/02/2018

**COMISSÃO
AVALIADORA:**

Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria

Profa. Dra. Regina Massako Takeuchi (orientadora)

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a uma das pessoas mais queridas, uma pessoa que embora não possa ter visto a conclusão de toda a minha trajetória universitária, foi o precursor de todas as conquistas que tenho hoje, e que terei futuramente. A um guerreiro que lutou de todas as formas para que a realização de tudo que tenho hoje fosse possível. Dedico todo o esforço exigido a esse trabalho ao meu pai.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por me manter firme e erguido por todo esse tempo, de forma que fosse possível terminar esse trabalho.

Agradeço a minha família pelo apoio incondicional e todo o amor que recebi durante todos os períodos que passei na universidade, minha mãe Cristina, minhas irmãs Rejaine, Lucilaine e Rutyele, e todos os outros que se preocuparam com meu bem-estar e me que confortaram quando precisei, suporte seja ele financeiro ou emocional.

Agradeço aos meus amigos, que não foram poucos, e que não conseguiria lembrar de todos, e talvez nem conseguiria agradecer, embora nem metade deles saibam o quanto o suporte e carinho que recebi foi tão importante para que não desistisse em meio a tantas dificuldades que eu não deixava, quase sempre transparecer. Eu gostaria de poder citar todos, mas acabaria esquecendo alguns.

Muitas pessoas que gostaria de agradecer, também já não fazem parte do ciclo de amizades, mas tiveram um papel fundamental assim como os outros, e que jamais irei esquecer tudo que me fizeram de bom. Contudo, seria uma injustiça deixar nomes importantes passarem e não serem lembrados, as manhas, tardes e noites infinitas que passamos juntos e que me trazem somente lembranças agradáveis, e quando me vem as lembranças boas, me vem nomes de amigos como Adelaine, Paloma, Marcos, Lorena, Jackeline, Allyson, Thiago, Laís, Juscelino, Escarlet, Evellyn, Eduarda, Nayara, Carlla, Vilmar, Analice, Maria Angélica, Verônica, Mirielle e tantos outros nomes, que seria impossível lembrar ou escrever todos, deixo aqui o meu muito obrigado por terem sido meu refúgio em muitos momentos, minha alegria em meio a prantos.

Aos professores e toda a equipe que agiu de forma direta e indireta para que o curso de Química da FACIP tivesse a qualidade que antedeu a mim e muitos outros passaram por aqui.

Ao grupo GPMEL, que me abriu o espaço para que esse trabalho fosse realizado, desde a utilização dos equipamentos quanto ao suporte dos membros como Diele e Lauro, que me auxiliaram muito durante o aprendizado deste trabalho.

Aos coordenadores do grupo André Luiz Santos e em especial a minha orientadora Regina Massako Takeuchi que não desistiu de mim, mesmo quando eu não apresentava um desempenho necessário para a conclusão deste mesmo trabalho, e que ofereceram suporte e assistência quando precisei, em todos os momentos.

Agradeço a todos que participaram da minha vida acadêmica e que estiveram presente durante esses 6 anos, um meu mais sincero, obrigado.

EPÍGRAFE

“É preciso que o discípulo da sabedoria tenha o coração grande e corajoso. O fardo é pesado e a viagem longa.”

(Confúcio)

RESUMO

Este trabalho descreve a aplicação de um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) composto por materiais alternativos e de baixo custo, empregando como técnica eletroanalítica a potenciometria. Investiga-se ainda, a viabilidade de sua inserção como experimento didático na disciplina de Análise Instrumental I do curso de Graduação em Química da FACIP-UFU. A metodologia empregada e a técnica utilizada fazem parte da ementa da disciplina, entretanto o custo para a aplicação tradicional da mesma é elevado, impossibilitando o estudo da mesma em atividades práticas. Assim, houve a necessidade de adaptar o método para que se tornasse viável a aplicação do mesmo como ferramenta didática. A vantagem dos métodos envolvendo técnicas eletroanalíticas é que eles se encaixam nos conceitos adotados pela química verde, uma vez que, devido à alta sensibilidade, permitem trabalhar em concentrações baixas, o que implica em um menor consumo de reagente e, conseqüentemente, em menor geração de resíduos. Devido à facilidade de adaptação na configuração dos sistemas, a metodologia FIA se mostra eficaz para o sistema em estudo, tornando-se ainda mais relevante para a inovação proposta por este trabalho quando aliada à possibilidade de substituição da bomba peristáltica por um frasco hospitalar para nutrição enteral com capacidade para 300 mL, pois utiliza apenas a força da gravidade para que se torne um bom propulsor de fluídos. Após o controle de todos os parâmetros, como vazão e alça de amostragem, o método mostrou-se eficiente na determinação da concentração de íons cloreto para os padrões preparados, em amostras comerciais novos testes devem ser feitos para validar o método.

Palavras-Chave: Análise por injeção em fluxo, determinação potenciométrica, materiais alternativos.

ABSTRACT

This work describes the application of a flow injection analysis system (FIA) composed of alternative and low cost materials, using potentiometry as electroanalytical technique. It is also investigated the feasibility of its insertion as didactic experiment in the discipline of Instrumental Analysis I of the course of Graduation in Chemistry of the FACIP-UFU. The methodology and technique used are part of the syllabus of the discipline, however the cost for the traditional application of it is high, making it impossible to study it in practical activities. Thus, there was a need to adapt the method to make it feasible to apply it as a didactic tool. The advantage of the method involving electroanalytical techniques is that it fits into the concepts adopted by green chemistry, since, due to the high sensitivity, it is possible to work in low concentrations, which implies a lower consumption of reagents and, consequently, lower Generation of waste. Due to the ease of adaptation in the systems configuration, the FIA methodology proves to be effective for the system under study, becoming even more relevant to the innovation proposed by this work when combined with the possibility of replacing the peristaltic pump with a hospital enteral nutrition bottle with capacity for 300 mL, because it uses only the force of gravity to make it a good fluid propellant. After controlling for all parameters, such as flow and sampling loop, the method proved to be efficient in determining the concentration of chloride ions to the prepared standards, in commercial samples new tests should be done to validate the method.

Keywords: flow Injection analysis, potentiometric determination, alternative materials.

.

.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de um sistema FIA em linha única.	18
Figura 2 - Célula eletroquímica para construção do eletrodo seletivo Ag/AgCl.	23
Figura 3 - Sistema Propulsor utilizado no FIA.....	24
Figura 4 - Sistema FIA em linha única com detecção potenciométrica.	24
Figura 5 - Vista lateral do final do percurso mostrado na figura 4, indicado pela letra b.	25
Figura 6 - Sinais transientes obtidos para diferentes vazões em mL min ⁻¹ . Solução transportadora: KNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ ; solução padrão: KCl 0,1 mmol L ⁻¹ ; alça de amostragem e percurso analítico: 20 cm.....	27
Figura 7 - Variação do potencial em função da vazão da solução carregadora obtida pela Figura 6.	28
Figura 8 - Sinais transientes obtidos para diferentes comprimentos de alças de amostragem. Solução transportadora KNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ , solução padrão KCl 0,1 mmol L ⁻¹ , vazão de 5 mL min ⁻¹	29
Figura 9 - Variação do potencial obtida para diferentes alças de amostragem. Solução transportadora KNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ , solução padrão KCl 0,1 mmol L ⁻¹	29
Figura 10 - Sinais transientes obtidos na determinação de cloreto nas concentrações 0,05 (a); 0,075 (b); 0,1 (c); 0,25 (d); 0,5 (e); 0,75 (f); 1,0 mmol L ⁻¹ (g). Solução transportadora: KNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ ; vazão 5 mL min ⁻¹ e alça de amostragem 20 cm. Eletrodo Ag/AgCl.	30
Figura 11 - Curva analítica crescente obtida para diferentes concentrações de KCl. Solução transportadora: KNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ ; vazão 5 mL min ⁻¹ e alça de amostragem 20 cm. Eletrodo Ag/AgCl.	31
Figura 12 - Curva analítica decrescente obtida para diferentes concentrações de KCl. Solução transportadora: KNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ ; vazão 5 mL min ⁻¹ e alça de amostragem 20 cm. Eletrodo Ag/AgCl.	31
Figura 13 - Sinais transientes obtidos para os padrões de 0,1 (a); 0,25 (b); 0,5 (c); 0,75 mmol L ⁻¹ (d), e as amostras de soro fisiológico (e) e hidrotônico (f).....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela de concentração de Cl^- obtidos nas amostras utilizando FIP.....	33
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS

C.E. - Contra eletrodo

E - Potencial em mV

E.R. - Eletrodo de referência

FIA - Análise por injeção em fluxo (Flow Injecton Analysis)

FIP - Potenciometria por injeção em fluxo (Flow Injection Potenciometry)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Métodos Eletroanalíticos	13
1.2 Potenciometria	14
1.2.1 Eletrodos indicadores metálicos	15
• Eletrodo de primeira classe	15
• Eletrodo de segunda classe.....	16
• Eletrodo de terceira classe.....	16
1.3 FIA.....	17
• Sistema em linha única.....	18
• Sistema em confluência.....	18
• Zonas coalescentes (“merging zones”)	18
• Reamostragem ("Sampling Zone")	19
• Sistema monosegmentado	19
1.4 Experimentos Didáticos Propostos para o Ensino de Eletroanalítica.....	20
2 OBJETIVO	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1 Preparo do eletrodo.....	22
3.2 Sistema FIA	23
3.3 Preparo das amostras comerciais.....	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 Estudo da vazão	27
4.2 Estudos da alça de amostragem	28
4.3 Estudos das concentrações obtidas pelo método utilizado	30
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	34
6 REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

1.1 Métodos Eletroanalíticos

As técnicas eletroanalíticas podem ser empregadas para a determinação direta de íons ou moléculas em um mecanismo baseado em reações de oxido-redução, relacionando parâmetros químicos com medidas elétricas como a carga, corrente ou potencial¹. Entre os métodos eletroquímicos capazes de realizar análises diretas, onde o sinal daquilo que deseja ser medido é realizado de forma direta, estão a eletrogravimetria, a coulometria, a potenciometria e a voltametria. Na eletrogravimetria têm-se a deposição do metal sobre um eletrodo posicionado dentro de uma célula eletrolítica, sendo que o sistema de dois eletrodos é ligado a uma fonte de energia elétrica externa. No eletrodo que está conectado ao terminal positivo da fonte, o cátodo, é o local em que ocorre a deposição. Os eletrodos nos quais ocorrem a deposição são constituídos de um tecido de platina, que devem ser cuidadosamente limpos e que apresentam grande área superficial. Estes são pesados antes e depois da utilização da técnica de forma a viabilizar a determinação da massa de analito depositada. Esta técnica exige o constante transporte de massa para a superfície do eletrodo, podendo ser empregado para isso um motor que fornece o movimento giratório ao eletrodo, ou pode ser feito através de um agitador magnético ou agitador de vidro^{2,3,4}.

Nos procedimentos coulométricos a medição é feita através da eletrólise completa, em que a quantidade de eletricidade para realizar a eletrólise completamente serve também como medida da quantidade de analito presente. Basicamente existem dois métodos coulométricos mais conhecidos, sendo um com potencial constante e outro de corrente constante, ambos possuem uma velocidade e seletividade moderadas, estando entre um dos métodos mais confiáveis, não requerendo calibração contra padrão², uma vez que, não há necessidade de comparação quando se tem certeza de que a eletrólise foi completa.

Nos métodos voltamétricos, as informações a respeito do analito podem ser obtidas através da medição da variação de corrente em função da variação de potencial aplicado.

Os métodos voltamétricos baseiam-se na medida de corrente em uma célula eletroquímica enquanto a transferência de massa de analito na superfície do eletrodo ocorre, limita-se a velocidade de oxidação ou redução do analito, estando essa célula sob condições de polarização de concentração. O gráfico de voltagem *versus* corrente obtido desse tipo de técnica é conhecido como voltamograma e se difere da coulometria e gravimetria pelo consumo mínimo de analito, ao contrário das outras duas técnicas que essencialmente todo o analito é

convertido em produto. Pode-se fazer uma determinação quantitativa usando soluções padronizadas, padrões internos e outras técnicas de adição padrão^{2,3}.

O método potenciométrico será tratado posteriormente com maior ênfase, já que foi o método utilizado para fazer as análises que constituem este trabalho.

Uma grande vantagem das técnicas eletroanalíticas é justamente o fato de que todas elas possuem um baixo custo quando comparadas a outras técnicas como a cromatografia, por exemplo¹. Além do baixo custo, outro fator importante a se considerar é o consumo de pouco reagente para realização das medidas, o que implica na geração de poucos resíduos^{1,5,6}. Com a constante sofisticação das técnicas, adotar práticas “verdes” de análise se torna necessário e encontra compatibilidade com a utilização de técnicas eletroanalíticas, uma vez que essas são facilmente miniaturizadas, tem alta sensibilidade, utilização de volumes mínimos de solução, baixos limites de detecção alcançando a faixa de 10^{-8} mol L⁻¹ e simplicidade de serem automatizadas, o que garante uma menor interferência do analista^{5,6}.

1.2 Potenciometria

O equipamento empregado nos métodos potenciométricos é simples e barato, sendo constituído por um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo de medida de potencial. Existem basicamente dois tipos de eletrodos sensível: os metálicos e os de membrana, o eletrodo de indicador utilizado foi o metálico Ag/AgCl e o eletrodo de referência também de Ag/AgCl_(sat) que não modifica seu potencial em contato com diferentes soluções. A potenciometria é um tipo de técnica utilizada para quantificar analitos em diversos tipos de amostras, utilizando a diferença de potencial como sinal analítico. Em 1888, Nernst estabeleceu a base da potenciometria, em que a origem do potencial de eletrodo entre um metal e uma solução com íons desse mesmo metal era descrita, bem como o potencial redox entre um metal inerte e uma solução contendo um sistema redox⁷.

Os analistas realizam mais medidas potenciométricas do que talvez qualquer outro tipo de medida química instrumental, e o número de medidas potenciométricas feitas diariamente é surpreendente: os fabricantes medem o pH de muitos produtos comerciais; os laboratórios clínicos determinam gases sanguíneos como importantes indicadores no diagnóstico de doenças; os efluentes industriais e municipais são continuamente monitorados em relação ao seus pHs e a concentração de poluentes; os oceanógrafos determinam dióxido de carbono², etc.

O uso da medida do potencial de eletrodo para determinar a concentração de uma espécie iônica em solução é chamado de potenciometria direta. O eletrodo cujo potencial depende da concentração do íon que está sendo determinado é o eletrodo indicador.

1.2.1 Eletrodos indicadores metálicos

O eletrodo cujo potencial depende da concentração do íon que está sendo determinado é o eletrodo indicador. É chamado de potenciometria direta o uso da medida do potencial de eletrodo para determinar a concentração de uma espécie iônica em solução.

Eletrodos indicadores ideais são aqueles que respondem de forma rápida e reprodutível a concentração/atividade do analito, alguns poucos eletrodos apresentam alta seletividade, embora a resposta nem sempre é específica quando se trata de um eletrodo indicador. Existem três tipos de eletrodos indicadores metálicos, são eles: eletrodos de primeira classe, eletrodos de segunda classe, eletrodos de terceira classe.

Para calcular o valor do potencial desse eletrodo, utiliza-se a equação de Nernst (1), esta sofre pequenas alterações dependendo da classe do eletrodo utilizado⁸.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \times \ln Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \times \log a_{Cl^{-}} \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo:

E = potencial da pilha;

E° = potencial padrão da pilha;

R = 8,315 J K⁻¹ mol⁻¹;

T = 298,15 K (25 °C);

F = 96.485 C mol⁻¹;

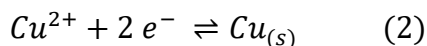
n = número de mols de elétrons transferidos;

Q = quociente de reação;

a_{Cl⁻} = atividade de cloreto.

- Eletrodo de primeira classe

Quando o íon de interesse está envolvido diretamente na reação do eletrodo, têm-se o eletrodo de primeira classe. É o caso do eletrodo metálico M em uma solução que contém íons M⁺, ambos da mesma espécie. Nesse caso, somente uma reação está envolvida. Por exemplo, para um eletrodo indicador de cobre, a Equação (2) é um exemplo desse tipo de eletrodo.



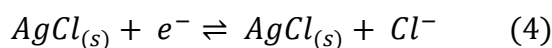
O potencial de E_{ind} desse eletrodo é dado pela Equação (3).

$$\begin{aligned} E_{ind} &= E_{Cu}^0 + \frac{0,0592}{2} \log a_{Cu^{2+}} \\ &= E_{Cu}^0 - \frac{0,0592}{2} pCu \quad (3) \end{aligned}$$

Contudo, esse tipo de eletrodo possui muitas limitações quanto ao seu uso na potenciometria, uma vez que não são seletivos e não respondem apenas aos seus cátions. Outro fator é que alguns tipos de eletrodo de primeira classe só podem ser utilizados em soluções neutras ou básicas, caso contrário o metal pode dissolver, e alguns tipos de eletrodos, geralmente de metais mais duros, apresentam baixa reprodutibilidade.

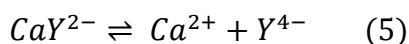
- Eletrodo de segunda classe

Em certos casos, também é possível medir por potenciometria direta a concentração de um íon que não participa diretamente da reação do eletrodo em um processo que envolve um eletrodo de segunda classe⁸. Um exemplo é o eletrodo prata-cloreto de prata, que se forma quando cloreto de prata se deposita sobre um fio fino de prata, que pode ser usado para medir a concentração de íons cloreto em solução (ou de ânions que se comportam como os haletos). A Equação (4) representa o eletrodo utilizado nesse trabalho.



- Eletrodo de terceira classe

Basicamente, um eletrodo de terceira classe é um eletrodo metálico construído para responder a um cátion distinto, como por exemplo, o eletrodo de mercúrio para determinação de pCa. Nesse caso, um volume pequeno de Hg(II) complexado com EDTA é inserido na solução e assim poderá ser calculado o potencial de eletrodo do mercúrio. Além disso, um pequeno volume de uma solução contendo um complexo de cálcio(II) complexado com EDTA é introduzida no equilíbrio, e assim podendo ser determinada a concentração de cálcio pela Equação (7).



$$E_{ind} = k - \frac{0,0592}{2} \log a_{Y^{4-}} \quad (6)$$

$$E_{ind} = k - \frac{0,0592}{2} \log \frac{K_f a_{CaY^{2-}}}{a_{Ca^{2+}}} \quad (7)$$

1.3 FIA

O conceito original da análise por injeção de fluxo é a versão mais usual em português do título em inglês "*Flow Injecton Analysis*", de qual é derivada a sigla FIA, internacionalmente conhecida e introduzido por Ruzicka e Hansen na década de 70^{8,9,10,11} e que vem sendo aperfeiçoada até hoje. O método foi desenvolvido através de uma técnica utilizada em laboratórios químicos, que era constituída por um sistema de fluxo de segmentos em que bolhas de ar carregavam as amostras e reagentes até o detector. Ruzicha e Hanzen mostraram ainda que se controladas adequadamente as condições, as bolhas de ar não seriam necessárias⁹.

A análise por injeção de fluxo nos proporciona análises mais rápidas, podendo substituir totalmente o uso de sistemas de fluxo de segmentos além de ser mais flexível. A amostra que é empurrada pela bomba peristáltica contém alguns microlitros quando esta é injetada e se forma dentro do tubo o que é chamado de zona de amostra, que se dispersa quando misturada com o solvente carreador e o reagente, porém essa dispersão está sujeita a alguns fatores como vazão, volume da amostra, comprimento e diâmetro do tubo. A concentração do analito pode ser determinada pela curva de calibração, em que diversos padrões da amostra são injetados sob as mesmas condições³.

Essa injeção pode ser feita por diferentes tipos de injetores, sendo eles o injetor proporcional, válvula rotativa, válvula de 6 ou 8 vias, etc⁸. Geralmente, essas análises são feitas em tubulações finas, onde ocorrem diluições, reações químicas, separações e outros processos analíticos até chegar ao detector. No sistema FIA uma gama de detectores podem ser acoplados, como: espectrofotométricos UV-vis, de absorção atômica, condutométrico, potenciométrico, biamperométrico, entre outros. A junção do potenciômetro ao sistema FIA possibilita a determinação de algumas espécies químicas como de F⁻, Br⁻ e I⁻, NO₂⁻ e NO₃⁻ através dos eletrodos íons seletivos¹².

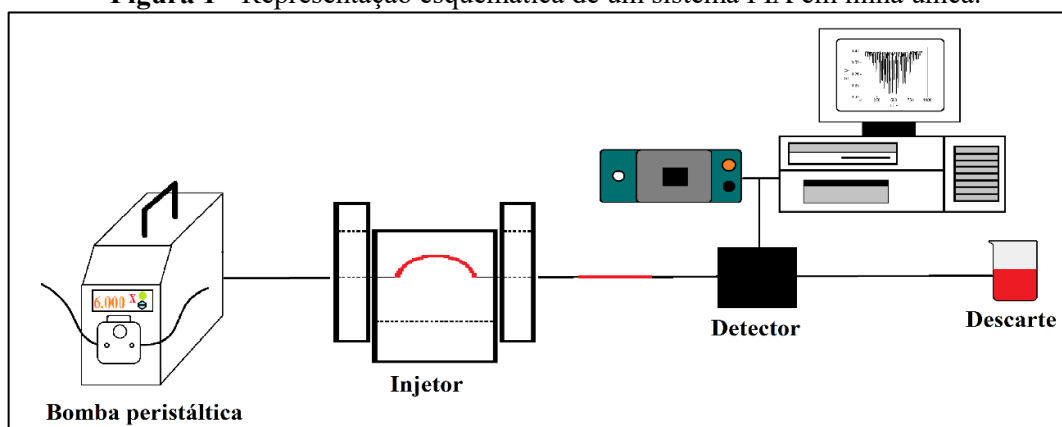
A utilização de eletrodos íons seletivos incrementa a técnica de análise por injeção em fluxo e tem se tornada recorrente, retirando a solução interna dos eletrodos para realização das medidas, possibilitando ainda a construção de aparelhagens mais fisicamente robustas e simples, com menos interferências e maior reprodutibilidade das medidas. Outro fato que torna atrativo o uso destes eletrodos, é que eles operam como detectores de superfície, o que para o

sistema de fluxo contínuo se torna ideal, tornando a aparelhagem simples, diferentemente de outras técnicas que desempenham a mesma função¹¹.

Os sistemas FIA podem sofrer adequação de acordo com o tipo de processo que o analito necessite, isso resulta então em uma variedade de configurações. A seguir, serão detalhadas brevemente algumas das configurações mais utilizadas:

- *Sistema em linha única:* Nessa configuração a amostra pode ser injetada e carregada por uma solução inerte, no caso de amostras que não sofrem reação, até o detector. Para amostras que necessitam de uma reação, a solução carregadora é uma solução de reagente que durante o percurso, por dispersão, reage com a amostra antes de chegar ao detector, para isso é necessário que se tenha um percurso analítico maior^{13,14}. Essa configuração foi utilizada para a resolução deste trabalho e pode ser observada na Figura 1.

Figura 1 - Representação esquemática de um sistema FIA em linha única.



Fonte: referência 13.

- *Sistema em confluência:* com essa configuração foi resolvido uma limitação do sistema em linha única, no qual amostras que reagem, precisavam de um percurso analítico maior. Nessa resolução o reagente é bombeado após o injetor, o que facilita o processo de reação que ocorre durante o percurso e também com que cada fração de amostra receba a mesma quantidade de reagente. Porém, o fato de que o reagente é bombeado continuamente até mesmo enquanto não há injeção de amostras no percurso analítico acarreta a desperdício de reagente ou amostra^{13,14}.
- *Zonas coalescentes (“merging zones”):* nesta configuração, reagente e amostras são injetados simultaneamente através de um injetor-comutador que possui duas alças de

amostragens, uma para o analito/amostra e outra para o reagente químico, isso faz com que tanto o desperdício de amostras quanto o de reagente sejam evitados^{13,14}

- *Reamostragem ("Sampling Zone")*: quando se trabalha com amostras muito concentradas há a necessidade de uma diluição para que a concentração esteja dentro da faixa operacional do sistema. Geralmente, diminui-se o comprimento da alça de amostragem ou adota-se uma confluência com vazão maior que a do carregador, ou até mesmo aumenta-se o comprimento do percurso analítico. Porém, nem sempre as atenuações são conseguidas desta forma, e para isso é empregado o sistema de reamostragem, na qual uma fração da amostra é diluída e carregada para um segundo percurso analítico através de um injetor-comutador, se dispersando uma segunda vez. Desta forma, a amostra passa por duas diluições consecutivas^{13,14}.
- *Sistema monosegmentado*: este sistema é empregado quando não se deseja diluir a amostra. Para isso pode ser colocado um líquido imiscível entre a amostra e o carregador de forma que não ocorra essa diluição, ou até mesmo bolhas de ar entre amostra e carregador. Em alguns sistemas as bolhas de ar precisam ser removidas e, para isso, utiliza-se no percurso analítico uma câmara de separação com membrana de teflon. O uso da injeção em fluxo monosegmentado faz com que seja evitado o desperdício de reagentes e aumente a velocidade analítica, ainda com melhoras nos limites de detecção dos métodos analíticos^{13,14}.

Há vários outros procedimentos analíticos que podem ser implementados na metodologia FIA¹⁴, como por exemplo, a extração de solventes, destilação, concentração e separação com resina de troca iônica, geração de fase gasosa, etc.. Adicionalmente, as configurações são facilmente construídas e, em todos os casos, as medições não são afetadas pela turvação das amostras ou coloração, e as amostras não são destruídas, o que permite a avaliação multiparamétrica¹¹. Além disto, o sistema FIA é facilmente mecanizado, garantindo assim menores riscos de intoxicação do analista devido a uma menor exposição aos reagentes em contrapartida a procedimentos manuais¹⁰.

1.4 Experimentos Didáticos Propostos para o Ensino de Eletroanalítica

Como a necessidade de realizar experimentos que envolvam FIA para a disciplina de Análise Instrumental I é recorrente, foi proposta a montagem de uma aparelhagem constituída de materiais alternativos para simular a bomba peristáltica de forma que possibilite fazer as análises acopladas a um potenciostato. A proposta inicial foi utilizar a potenciometria para determinação de cloreto em amostras comerciais, e posteriormente, servir de referência para ser utilizado nas disciplinas de Análise Instrumental I.

Uma das principais vantagens desse tipo de aparelhagem é justamente a troca da bomba peristáltica por materiais alternativos de baixo custo, utilizando um frasco hospitalar para nutrição enteral com capacidade para 300 mL, que através da gravidade faz com que seja possível realizar tais análises. A substituição de parte do equipamento por materiais de baixo custo torna possível a aplicação do mesmo nas aulas de graduação. Outro motivo para empregar essa aparelhagem é que se torna possível estudar os parâmetros como vazão, alça de amostragem e percurso analítico, sem afetar os sinais transientes obtidos por FIA¹³. Além disso, é possível durante a aplicação dessa técnica, o estudo de conceitos de potenciometria, relacionando conceitos como a equação de Nernst em relação aos valores obtidos, estudo de potenciais de eletrodo, os diferentes tipos de eletrodo, construção de curva analítica, etc. bem como a própria construção de um eletrodo indicador de prata cloreto de prata¹⁵.

2 OBJETIVO

Esse trabalho tem como finalidade avaliar a eficiência do sistema de análise por injeção em fluxo de linha única, feita com materiais alternativos e de baixo custo, utilizando a técnica de potenciometria para a determinação de íons cloreto em amostras comerciais, objetivando também a inserção do método utilizado na disciplina de Análise Instrumental I do curso de graduação em Química da FACIP.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

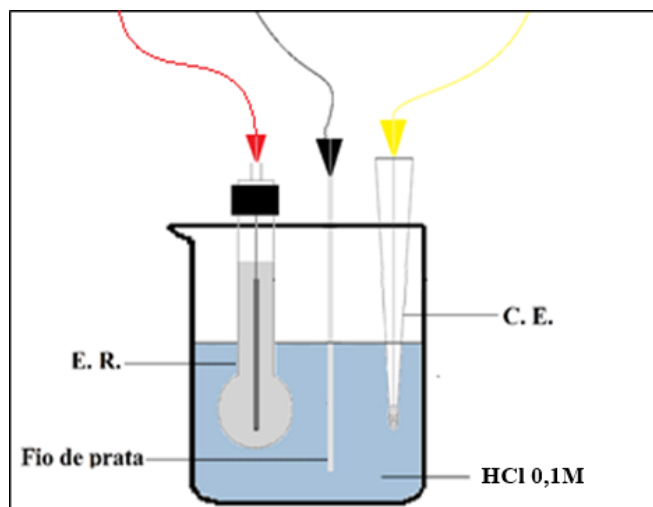
Todos os reagentes empregados neste trabalho foram de pureza analítica (mínimo de 99% de pureza) e foram utilizados sem qualquer tratamento prévio. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e, posteriormente, purificada por um ultrapurificador da marca Megapurity® capaz de produzir água padrão ASTM (American Society for Testing and Materials) tipo 1, com resistividade igual a $18,3 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Para as medidas eletroquímicas utilizou-se um potenciostato/galvanostato modelo μ Autolab III, acoplado a um computador e gerenciado pelo software Nova 2.1. Os cálculos dos potenciais e dados para construção das curvas foram tratados com o software Origin 8.

A solução carregadora foi preparada a partir do sal de KNO_3 (Vetec) com uma concentração igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Para o preparo da solução com o sal de KCl (Vetec) de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizado como solvente o eletrólito de suporte. Para a construção do eletrodo indicador foi utilizado um fio de prata e uma diluição de solução $\text{HCl}_{(\text{conc.})}$ até a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Para limpeza do fio foi empregada uma solução de HNO_3 3 mol L^{-1} (Vetec) e lixas d'água para o polimento. As amostras comerciais analisadas foram de hidrotônico e solução fisiológica adquiridas no comércio local da cidade de Ituiutaba- MG.

3.1 Preparo do eletrodo

O eletrodo indicador foi preparado a partir de um fio de prata de aproximadamente 0,5 mm de diâmetro retirado de um eletrodo quebrado. Na primeira etapa, lixou-se completamente a superfície do fio para que impurezas fossem retiradas e também afim de obter uma superfície mais áspera em que pudesse ser depositado mecanicamente o cloreto de prata. Para assegurar toda a limpeza, mergulhou-se o fio de prata em uma solução HNO_3 3 mol L^{-1} para remoção de gorduras e outras impurezas restantes. Após a limpeza do fio, montou-se a célula eletroquímica contendo HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e acomodou-se o eletrodo de referência (E.R.) de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{s})}$ e o contra eletrodo (C.E.) o eletrodo de platina, junto ao fio de prata que, no caso, seria o eletrodo de indicador, de forma que um não entrasse em contato com o outro, como representado na Figura 2.

Figura 2 - Célula eletroquímica para construção do eletrodo seletivo Ag/AgCl.



Fonte: Própria

Aplicou-se então uma corrente de $0,126 \text{ mA cm}^{-2}$ pelo período de 30 min. Corrente essa suficiente para que ocorresse a eletrodeposição de AgCl na superfície do fio de prata, cuja área era de $0,3141 \text{ cm}^2$. Repetiu-se esse procedimento para a construção de outro eletrodo e manteve-se os eletrodos em uma solução de $\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ e $\text{KCl}_{(\text{sat})}$ por, pelo menos, dois dias ou até sua utilização.

3.2 Sistema FIA

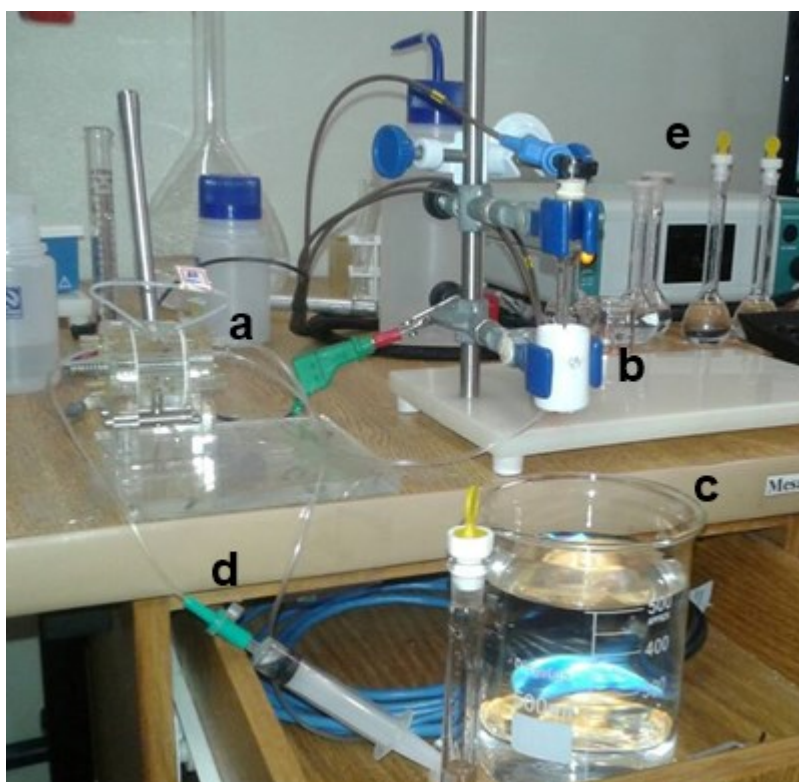
A aparelhagem que compunha o sistema FIA utilizado neste trabalho trata-se na sua grande maioria de materiais alternativos, tornando o sistema simples, de baixo custo e com possibilidades de adaptações. A bomba peristáltica foi substituída por um frasco hospitalar para nutrição enteral com capacidade para 300 mL contendo um furo para recarga da solução na parte superior do frasco, evitando o desarranjo do sistema. A recarga contínua da solução é necessária uma vez que quando este tem seu volume diminuído, a vazão da solução carregadora começa a sofrer alterações, interferindo nas medidas. Esse fato já foi comprovado em outros estudos realizados anteriormente e disponíveis na literatura¹³. Esse propulsor fica suspenso sobre a célula eletrolítica e presa a um suporte como demonstrado na Figura 3.

Figura 3 - Sistema Propulsor utilizado no FIA



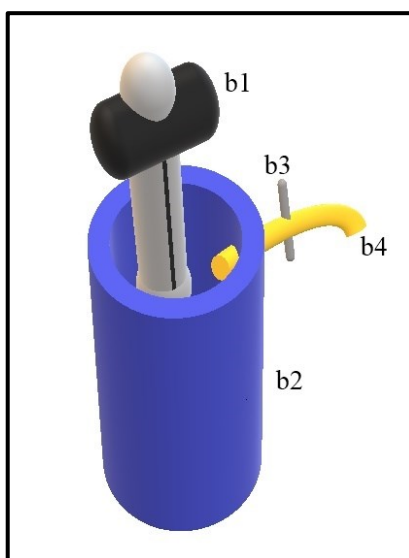
Todo o percurso analítico e alça de amostragem foram de tubos PVC/silicone. O sistema em linha única descrito está ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Sistema FIA em linha única com detecção potenciométrica.



Como a vazão precisa ser mantida constante, fez-se o controle com um cronômetro alterando-se a altura do balão (ajuste fino) ou no rolete que fica na mangueira acoplada ao tubo (ajuste grosso). O injetor comutador apresentado na Figura 4 e indicado pela letra (a), possuiu uma alavanca por onde se controla as sucessivas injeções que são feitas através da seringa (d). As amostras injetadas seguem por um percurso analítico de 20 cm até chegar no eletrodo indicador, que está atravessado no percurso analítico, localizado na região pouco antes do recipiente de PVC, o que pode ser observado melhor na Figura 5, onde (b1) representa o E.R., (b2) o recipiente de PVC, (b3) a representação do eletrodo indicador de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ e (b4) o percurso analítico.

Figura 5 - Vista lateral do final do percurso mostrado na figura 4, indicado pela letra b.



Fonte: própria

Após a passagem de todo o percurso, a solução eletrolítica e as amostras são descartadas em um recipiente (c da Figura 4). O sinal analítico foi registrado por um potenciostato/galvanostato (e da Figura 4). O método utilizado para fazer a medição foi cronopotenciometria em que era registrado o potencial a cada injeção de amostra nos intervalos de tempo que são conhecidos, como será observado pelos sinais transientes. As amostras foram injetadas em triplicata que foram utilizadas para a construção da curva analítica. Os parâmetros verificados para a aplicação da técnica foram o estudo da vazão e da alça de amostragem. Para alça de amostragem foram feitos testes que envolviam diferentes comprimentos do percurso

analítico e para o estudo da vazão foram feitas sucessivas medições que envolviam o aumento ou diminuição do fluxo da solução carregadora.

3.3 Preparo das amostras comerciais

As soluções foram preparadas pela diluição das amostras comerciais em eletrólito suporte (KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) até que se obtivesse uma concentração de cloreto de aproximadamente $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada uma. Para a solução da amostra de soro fisiológico, foi utilizado um volume de $12,9 \text{ }\mu\text{L}$ para preparar 10 mL e para a amostra de hidrotônico utilizou-se o volume de $289 \text{ }\mu\text{L}$ para preparar 10 mL . Sendo assim, os balões volumétricos foram completados com a solução de KNO_3 .

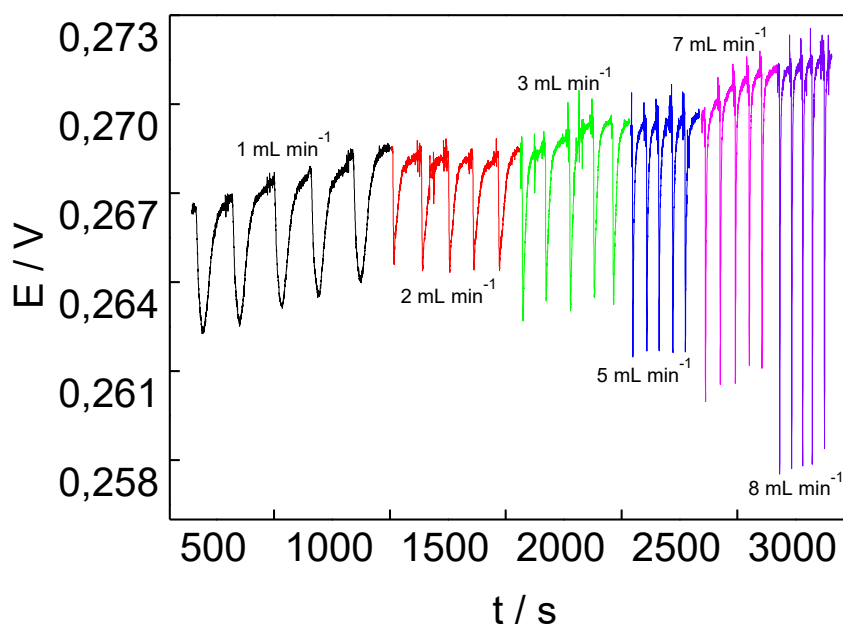
A concentração de cloreto informada pelos fabricantes para o soro fisiológico era de $0,9 \text{ g}$ em 100 mL de solução e para o hidrotônico era de 49 mg em 200 mL de solução.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo da vazão

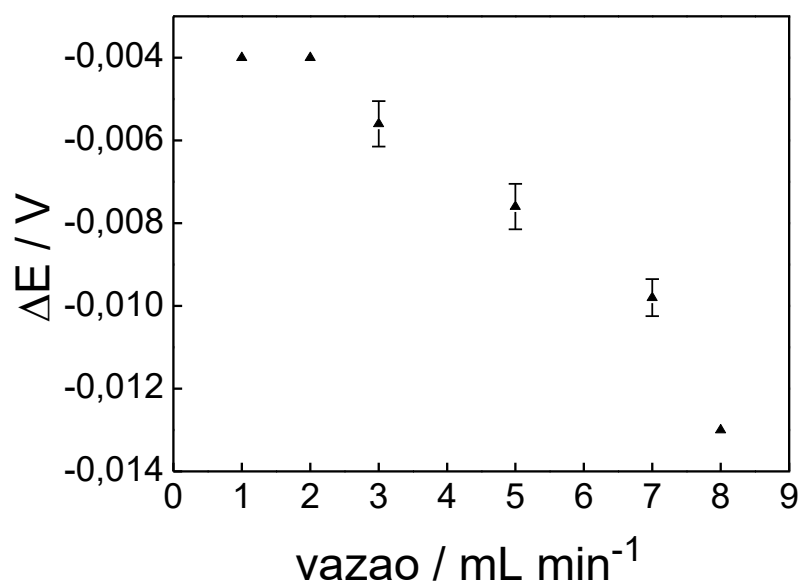
Inicialmente realizou-se a otimização dos parâmetros do sistema FIA, fixando-se a alça de amostragem e o percurso analítico em 20 cm, variando-se apenas a vazão de 1 a 8 mL min⁻¹. Para isso, fez-se 5 injeções consecutivas em cada vazão com uma solução padrão de KCl 0,1 mmol L⁻¹. Os sinais transientes obtidos são apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Sinais transientes obtidos para diferentes vazões em mL min⁻¹. Solução transportadora: KNO₃ 0,1 mol L⁻¹; solução padrão: KCl 0,1 mmol L⁻¹; alça de amostragem e percurso analítico: 20 cm.



Com os sinais transientes obtidos é possível verificar que com o aumento da vazão há uma melhora na resolução dos picos, visto que, maior intensidade de sinal estão nas maiores vazões, isso já era sabido, pois com o aumento da vazão não ocorre a dispersão da amostra durante o percurso analítico, o que garante picos bem resolvidos. Entretanto, vazões elevadas não são desejáveis uma vez que com o aumento da vazão há também um maior consumo de reagentes e, conseqüentemente, o volume de resíduo gerado aumenta. A variação do potencial obtido e seus desvios relativos em função da vazão estão expressos na Figura 7.

Figura 7 - Variação do potencial em função da vazão da solução carregadora obtida pela Figura 6.

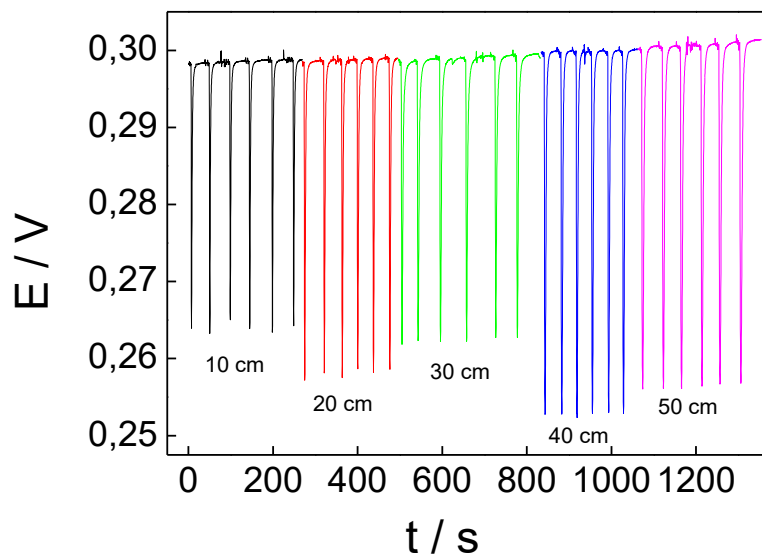


Estudos posteriores, mostraram-se efetivos em relação a vazão de 5 mL min^{-1} e obtiveram-se sinais mais repetitivos e com maior frequência analítica com relação às demais vazões. Sendo assim utilizou-se essa mesma vazão para a realização deste trabalho.

4.2 Estudos da alça de amostragem

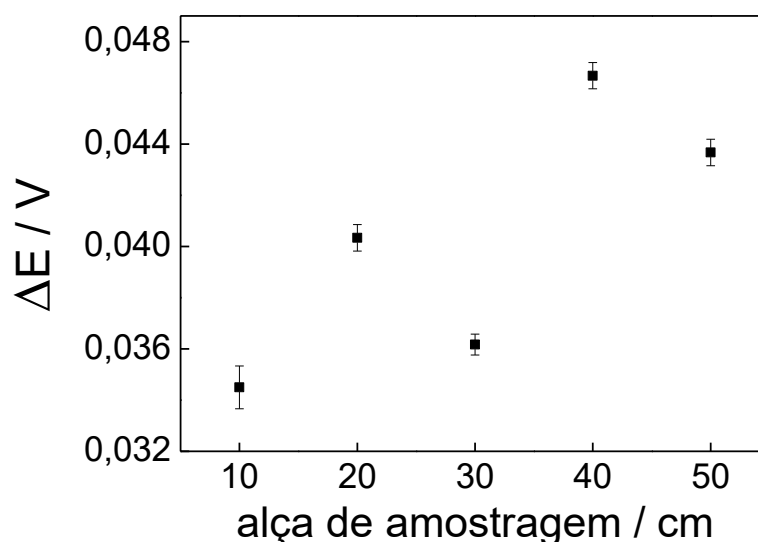
Escolhida a vazão, fixou-a e variou-se apenas o comprimento da alça de amostragem de 10 em 10 cm até 50 cm. Utilizou-se a solução padrão de KCl $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ para as 6 injeções consecutivas em cada alça de amostragem, os sinais transientes obtidos estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Sinais transientes obtidos para diferentes comprimentos de alças de amostragem. Solução transportadora KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, solução padrão KCl $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, vazão de 5 mL min^{-1}



Os sinais transientes obtidos das diferentes alças de amostragem utilizando-se a mesma solução padrão e seus respectivos desvios estão apresentados na Figura 9.

Figura 9 - Variação do potencial obtida para diferentes alças de amostragem. Solução transportadora KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, solução padrão KCl $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$.



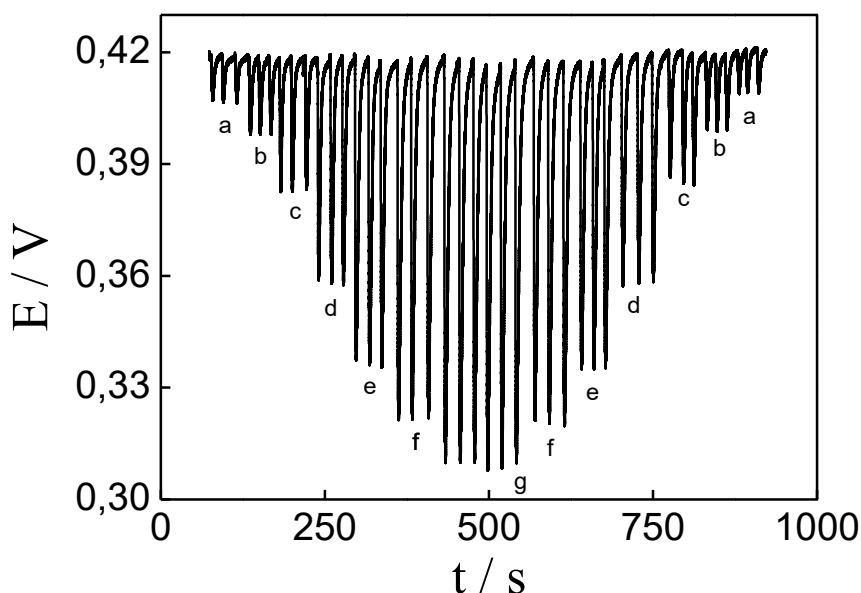
Através dos resultados obtidos para esse estudo verificou-se que a alça que se obteve um maior valor de potencial, no caso a alça de 40 cm, tornaria o método mais seletivo, entretanto com o aumento da alça também aumenta o volume que será injetado no sistema, embora o efeito de dispersão diminua com o aumento da alça de amostragem e tenha uma melhora na resolução dos picos, visto que maiores volumes de amostra estarão sendo injetados

no sistema. A quantidade de amostra que deve ser injetada no sistema é bem significativa, tornando-se assim uma desvantagem em relação ao uso da alça de 20 cm, que apresentou bons sinais. Sendo assim, com estes parâmetros estudados, pode-se determinar que a alça de amostragem que apresenta melhor comprometimento em relação a sinais mais intensos e repetitivos e menor consumo de amostra e reagentes foi a alça de 20 cm.

4.3 Estudos das concentrações obtidas pelo método utilizado

Feitos os estudos de vazão e alça de amostragem, utilizou-se desses mesmos parâmetros para verificar a confiabilidade do sistema FIA montado. Para tanto, prepararam-se os padrões para a curva analítica, injetando-os a partir de soluções de concentração 0,05 até 1 mmol L⁻¹. As injeções foram feitas em triplicatas para cada concentração tanto para a curva crescente quanto para a decrescente. Os sinais transientes para os padrões de KCl e para as amostras estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Sinais transientes obtidos na determinação de cloreto nas concentrações 0,05 (a); 0,075 (b); 0,1 (c); 0,25 (d); 0,5 (e); 0,75 (f); 1,0 mmol L⁻¹ (g). Solução transportadora: KNO₃ 0,1 mol L⁻¹; vazão 5 mL min⁻¹ e alça de amostragem 20 cm. Eletrodo Ag/AgCl.



A partir dos resultados obtidos para as injeções dos padrões, foram construídas as curvas com os sinais transientes da Figura 10. O resultado obtido para as curvas crescente e decrescente estão expressos nas Figuras 11 e 12.

Figura 11 - Curva analítica crescente obtida para diferentes concentrações de KCl. Solução transportadora: KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; vazão 5 mL min^{-1} e alça de amostragem 20 cm . Eletrodo Ag/AgCl.

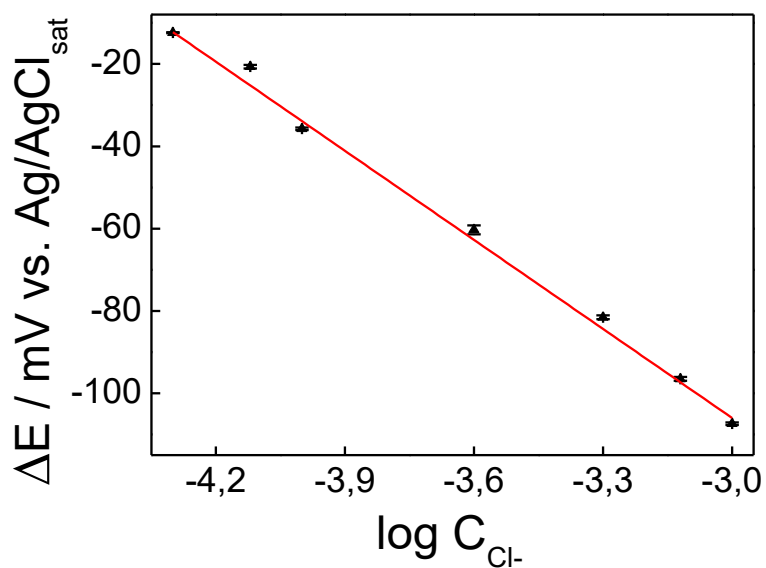
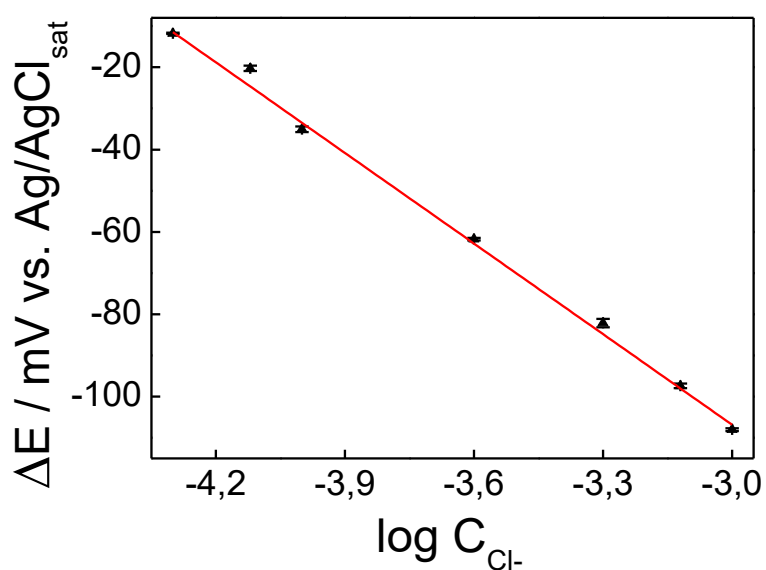


Figura 12 - Curva analítica decrescente obtida para diferentes concentrações de KCl. Solução transportadora: KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; vazão 5 mL min^{-1} e alça de amostragem 20 cm . Eletrodo Ag/AgCl.



Ambas as curvas apresentaram bons coeficientes de correlação linear, apresentando $R = 0,9977$ para a curva de concentração crescente e $R = 0,99889$ para a curva de concentração decrescente.

Os valores obtidos para a equação de reta das curvas foram respectivamente:

- Para Figura 11, ordem crescente de concentração:

$$E(\text{V}) = -0,32226 - 0,07209 \log C_{\text{Cl}^-} (\text{mol L}^{-1}).$$

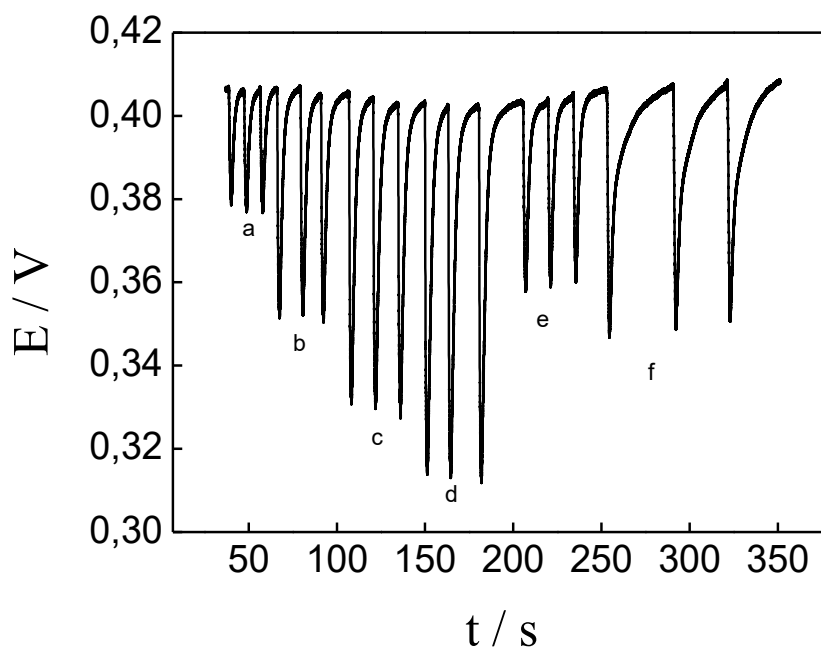
- Para Figura 12, ordem decrescente de concentração:

$$E(V) = -0,32682 - 0,07333 \log C_{Cl^-} (\text{mol L}^{-1}).$$

Esses valores dos coeficientes angulares muito próximos indicam que o eletrodo indicador utilizado não possui efeito de memória durante as sucessivas injeções e que em nenhum momento o eletrodo indicador parou de responder corretamente. Entretanto, o valor obtido para o coeficiente angular difere do valor teórico obtido pela equação de Nernst (1), o qual para esse tipo de eletrodo, deveria ser igual a 0,059 mV, a alteração desse valor está sujeita ao aumento de temperatura, aumento do potencial e até mesmo por não se tratar de um sistema ideal.

Após as construções das curvas, fez-se então a injeção das amostras comerciais. Para evitar o efeito de memória, efeito esse que não foi notado nos sinais transientes, injetaram-se os padrões em ordem crescente de 0,1 até 0,75 mmol L⁻¹ e, em seguida, as amostras comerciais de soro fisiológico e hidrotônico. Os resultados obtidos para as injeções, também feitas em triplicata das amostras, estão expressos na Figura 13.

Figura 13 - Sinais transientes obtidos para os padrões de 0,1 (a); 0,25 (b); 0,5 (c); 0,75 mmol L⁻¹ (d), e as amostras de soro fisiológico (e) e hidrotônico (f).



Utilizando-se os valores da equação das curvas, obtiveram-se então os valores de concentrações de cloreto nas amostras. As concentrações obtidas pelo método utilizado foram comparadas com os valores fornecidos pelo fabricante e o intervalo de confiança calculado

através dos valores de concentrações das amostras. Estes resultados estão apresentados na Tabela 1

Tabela 1 - Tabela de concentração de Cl^- obtidos nas amostras utilizando FIP.

Amostras	Concentração de Cl^- encontrada	Concentração informada pelo fabricante	Intervalo de Confiança ^{***}
Soro fisiológico	$6,7 \pm 0,1 \text{ g L}^{-1}$ de solução	9 g em 1 L de solução (0,9 g em 100 mL de solução) ^{**}	$(6,7 \pm 0,1) \text{ g L}^{-1}$
Hidrotônico (I9)	$273 \pm 3 \text{ mg L}^{-1}$ de solução	245 mg em 1 L de solução (49 mg em 200 mL) ^{**}	$(273 \pm 7) \text{ mg L}^{-1}$

* Para os valores da concentração utilizou-se a curva de ordem decrescente.

** Valores informados pelo fabricante, disponível na embalagem.

*** Valores apresentados na forma: valor médio $\pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$. Grau de confiança de 95% com dois graus de liberdade ($n=3$, $t=4,3$)¹⁶.

Os valores do intervalo de confiança servem para estimar a confiabilidade do método. Comparando-se os valores informados pelo fabricante com os do intervalo de confiança obtidos pelo método, que embora os valores não estejam muito distantes, o desempenho do método para a amostra comercial de hidrotônico se mostrou mais próxima do valor informado pelo fabricante, mesmo que o intervalo de confiança não esteja incluindo o valor real. Já os valores obtidos para a amostra de soro não foram tão satisfatórios, mas a alteração desses valores pode estar sendo influenciada por erro sistemático até mesmo no preparo das amostras. Foi também consultado nos parâmetros fornecidos pela ANVISA¹⁷ não há nada que indique a quantidade mínima de NaCl nas soluções de soro fisiológico. Contudo não se descarta o descuido durante a aplicação do método.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O emprego do sistema FIA de baixo custo mostrou-se de fácil aplicação, podendo assim ser utilizado em aulas da disciplina de Análise Instrumental I e a proposta do emprego desse tipo de técnica se mostra muito efetiva quando necessário o estudo de parâmetros, conceitos como equação de Nernst, potencial de eletrodo, dentre outros conceitos que envolvem potenciometria.

O método é eficiente para determinação do íon Cl^- quando se analisa os padrões que foram injetados, mas não se mostrou eficiente na determinação do íon Cl^- em amostras comerciais, contudo, novas análises com produtos/lotes/marcas diferentes os resultados poderiam ser diferentes.

A otimização dos parâmetros para a utilização da técnica permitiu escolher as melhores condições para a construção do comprimento do percurso analítico, alça de amostragem, e vazão da solução carregadora, viabilizando a obtenção de melhores resultados e garantindo um menor consumo de reagentes. A simplicidade desse sistema de linha única, que pode ser facilmente adaptado para diversas técnicas, se torna uma vantagem que deve ser enfatizada.

A potenciometria acoplada ao sistema apresentou bons resultados nos sinais de injeções dos padrões, o eletrodo respondeu de forma satisfatória. Os materiais de baixo custo utilizados para a construção do percurso analítico e substituição da bomba peristáltica tem um custo máximo de R\$ 15,00, com manutenção adequada desse equipamento, pode-se utilizar por bastante tempo no caso das soluções usadas neste trabalho, o eletrodo indicador utilizado pode requerer novos preparos, uma vez que durante a passagem da amostra há pequenos desgastes na superfície do eletrodo.

6 REFERÊNCIAS

- ¹ GALLI, A; SOUZA, D; GARBELLINI, G. S; COUTINHO, C. F. B; MAZO, L. H; AVACA, L. A; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, v. 29, p. 105-112, 2006.
 - ² SKOOG, D. A; WEST, D. M; HOLLER, F. J; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. Ed. São Paulo: Thomson, 2006. Cap. 18, 19, 21, 22, 23.
 - ³ VOGEL, A. I.; **Análise Química Quantitativa**, 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. Cap. 13.
 - ⁴ HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. Cap. 14.
 - ⁵ 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 Química**, v. 9. n. 3, p. 953-973, 2017.
 - ⁶ FARIA, A. C. A. **Miniaturização de uma célula eletroquímica em um experimento didático de voltametria cíclica**: economizando reagentes e minimizando a geração de resíduos. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado em Química). Ituiutaba: Universidade Federal de Uberlândia, 2015, 45 p.
 - ⁷ FERNANDES, J. C. B; KUBOTA, L. T; OLIVEIRA NETO, G. O. Eletrodos íons-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. **Química Nova**, v. 24, p. 120-130, 2001.
 - ⁸ SKOOG, D. A; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. Cap. 22-23.
 - ⁹ REIS, B. F. Análise Química por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento. **Química Nova**, v.19, p. 51-58, 1996.
 - ¹⁰ SANTOS, W. T. P; GIMENES, D. T; RICHTER, E. M; ANGNES, L. Análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica de múltiplos pulsos: potencialidades e aplicações. **Química Nova**, v. 34, p. 1753-1761, 2011.
 - ¹¹ COUTO, C. M. C. M; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Detectores potenciométricos para sistemas de análise por injeção em fluxo, evolução e aplicação. **Química Nova**, v. 23, p. 774-784, 2000.
- se por injeção em fluxo com detecção amperométrica de múltiplos pulsos: potencialidades e aplicações. **Química Nova**, v. 34, p. 1753-1761, 2011.
- Química Nova**, v. 15, p. 193-198, 1992.
- ¹³ MOREIRA, B. C. S. **Desenvolvimento de um sistema de análise por injeção em fluxo utilizando materiais alternativos de baixo custo para fins didáticos**. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado em Química). Ituiutaba: Universidade Federal de Uberlândia, 2014. 57 p.

¹⁴ REIS, B. F.; GINÉ, M. F.; KRONKA, A. M. Análise Química por Injeção em fluxo contínuo. **Química Nova**, v. 12, p. 82-91, 1989.

¹⁵ SAWYER, D. T; SOBKOWIAK, A; ROBERTS JUNIOR, J. L. **Experimental electrochemistry for chemists**. 2. ed. Canada: John Wiley & Sons, 1995.

¹⁶ MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Estadística y Quimiometría para Química Analítica**. 4. Ed. Madrid: Prentice Hall, 2002.

¹⁷ ANVISA. Informações técnicas de soro fisiológico disponibilizada pela ANVISA. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33836/2951567/sol+fisiologic.pdf/979c8414-b900-4762-b583-bc2f5d190a91>>. Acesso em: 13 de julho de 2017.