

Análises químicas na Amazônia: avanços, desafios e perspectivas para sensores e sistemas eletroquímicos

Ivano Gutz

gutz@iq.usp.br

Instituto de Química

Universidade de São Paulo



Genealogia Acadêmica - QA-DQF-IQ-USP

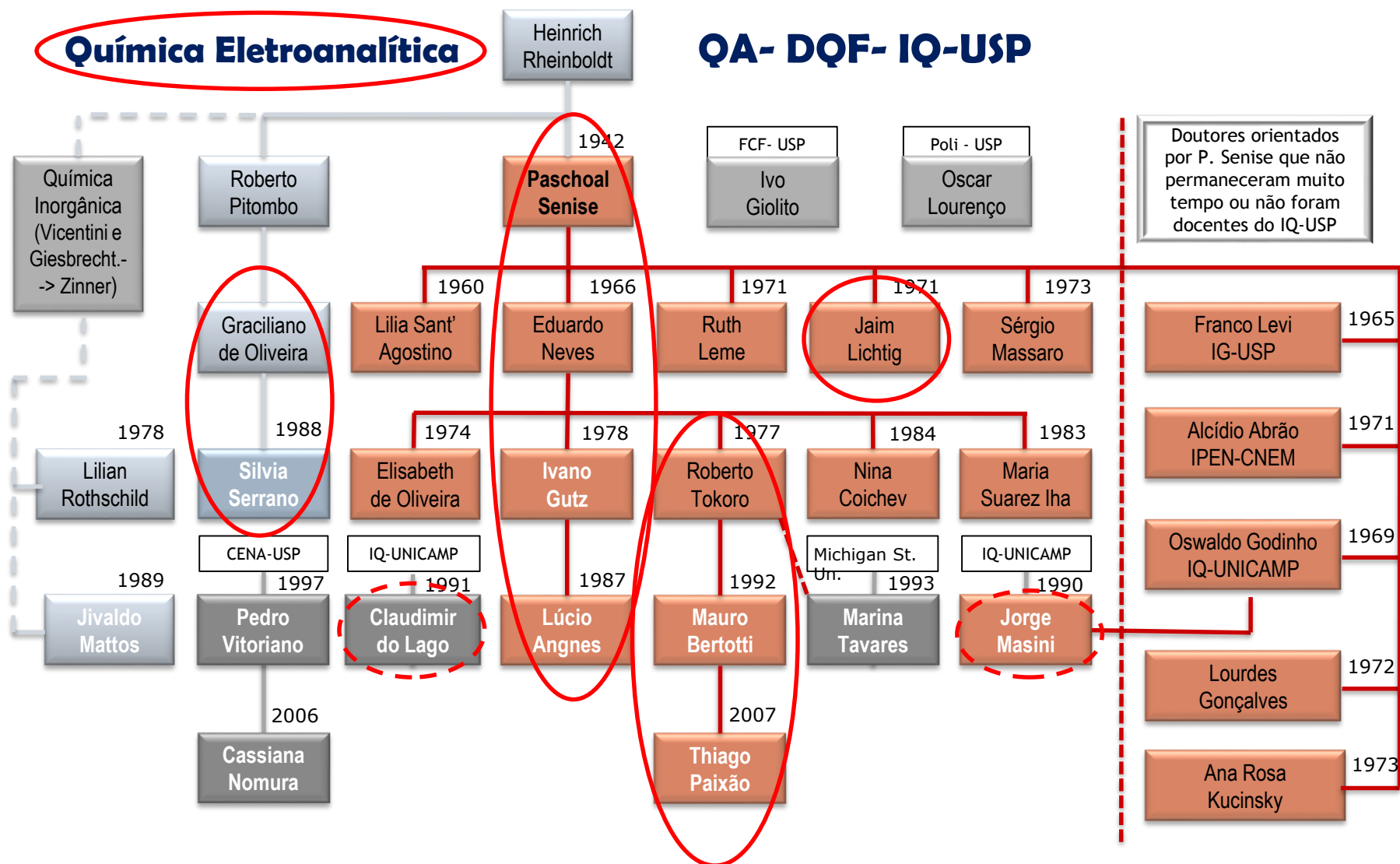
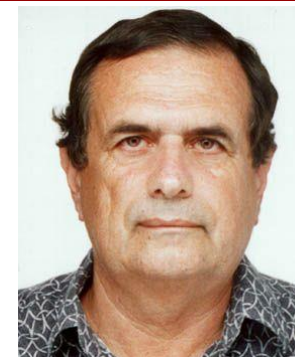


Figura organizada por I. Gutz. Sobre a genealogia de H. Rheinboldt, ver H. Toma, Quím. Nova, 2014, 37(3), 574.

Nomes em branco = docentes em RDIDP ativos em 04/2016. Datas ou instituições = local ou ano de defesa de tese.

Outros ex-docentes da QA: (i) com permanência menos longa: Antônio H. Miguel; Fábio R. P. Rocha; Joel C. Rubim; Joaquim Nóbrega; Koshun Iha; Márcio Augelli; Maura V. Rossi; Mônica I. El Seoud; (ii) sem RDIDP: Gilberto R. Biancalana; João Kobal Jr.; Lyrio Sartório; Oswaldo D'Amore; Remolo Ciola.

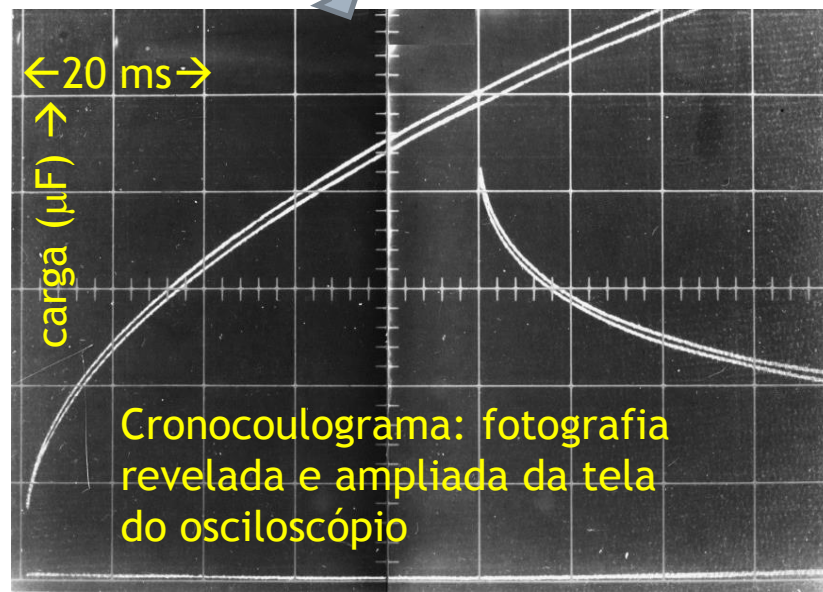
Instrumentação eletroquímica analógica



Eduardo Neves
- orientador -
“Patrono da Química
Eletroanalítica no
Brasil “

Instrumento eletroquímico multifuncional
Velocidade limitada pela resposta do registrador

Experimentos rápidos (< 5 s), só mesmo
fotografando a tela do osciloscópio
e medindo ponto a ponto com a régua



1º sistema eletroq. com aquisição digital no Brasil



Experimentos eletroquímicos rápidos
com aquisição digital de dados, e.g.,
cronocoulometria em 100 ms



Ivano Gutz
tese de doutorado
1974-1978

Multi-channel
analyzer HP 5401 A
com 1024 memórias
Conta pulsos
recebidos por
unidade de tempo,
resolução: 1 ms

Impressoras;
Dados analisados
em calculadora de
mesa programável

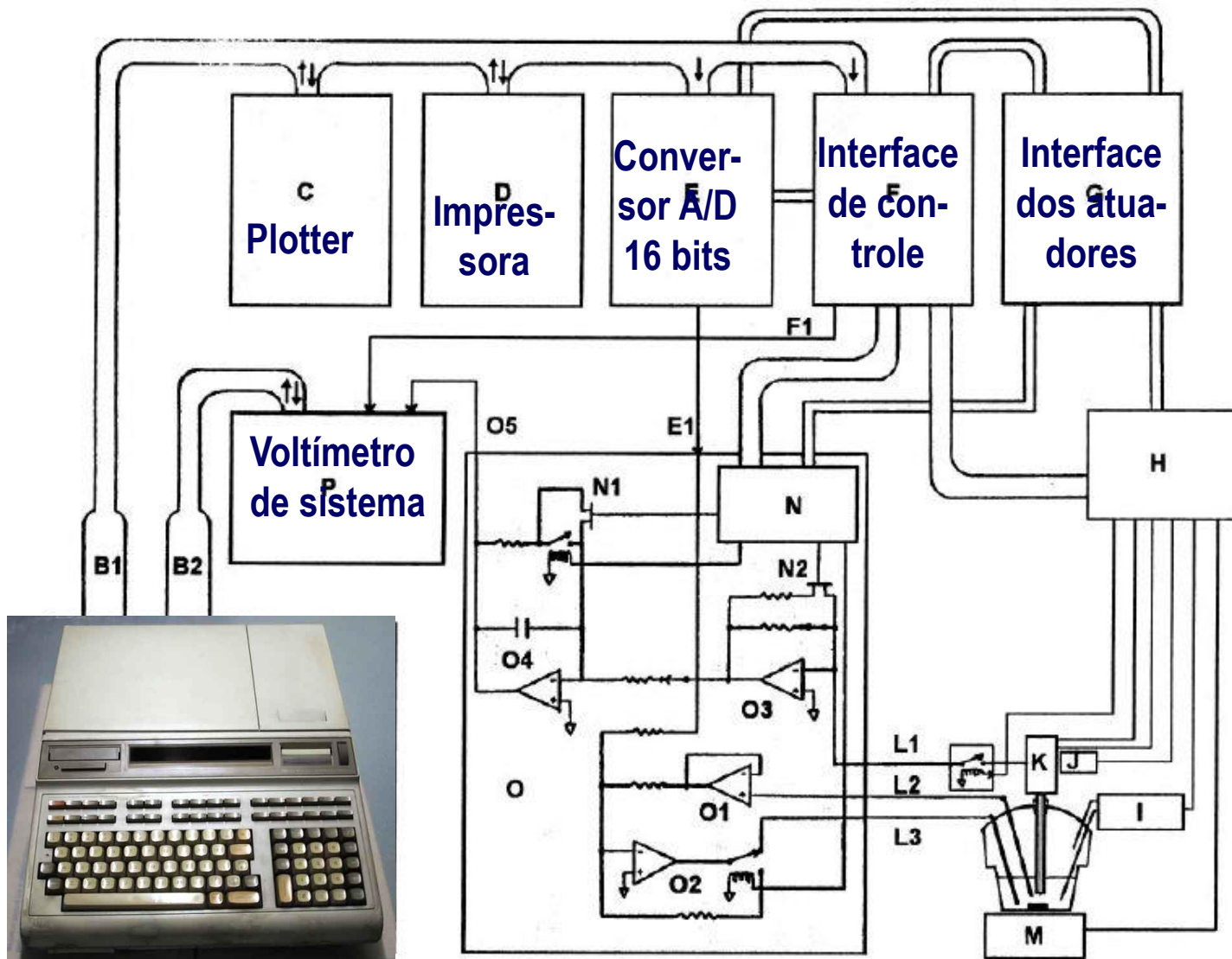
PAR-170
Sistema
Multifuncional

Célula
Eletro-
química

Conversor de tensão
em frequência
(VCO, até 600 KHz)

Controlador digital
do tamanho das gotas
do eletrodo de Hg

2º sistema, automático, controlado por computador



HP-9825A 16 bits dual
core desk computer

PAR-170 modificado
para controle externo

Célula eletroquímica
com controle de área
de gota de Hg

Sistema descrito
em detalhes na
tese de Livre
Docência (1985)
“Quimiometria
e Automação
em Química
Analítica”
disponível em
www.teses.usp.br

Automatic Electrochemical system ready fo FIA



Internal Interface
for PAR-170



Interface for HP-IB communic.
with the computer



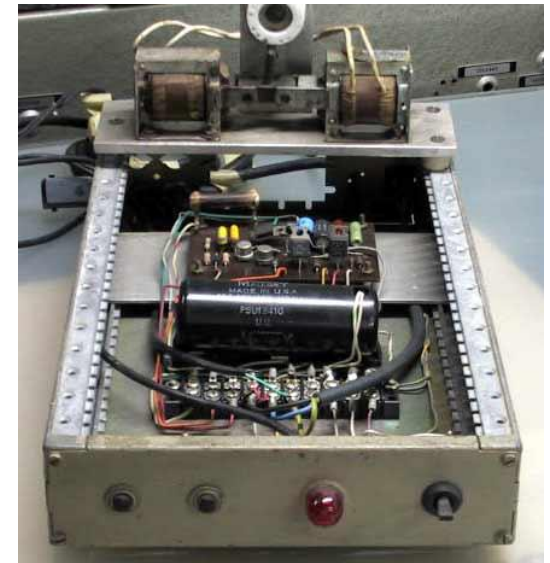
Actuators interface



16 bits D/A converter



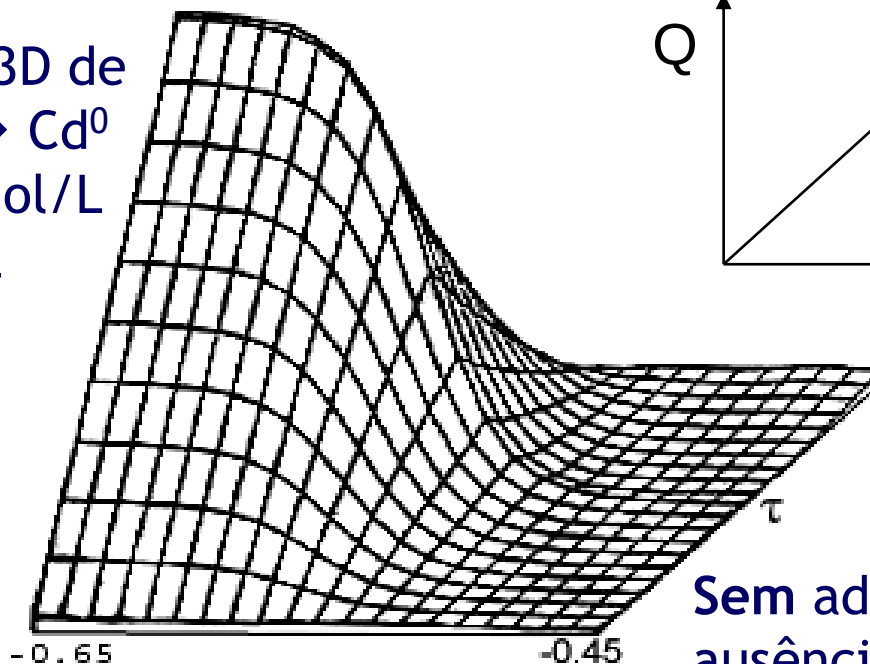
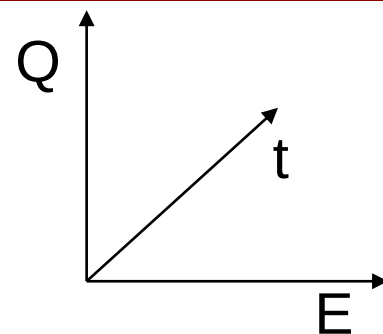
HP-9825A 16 bits desk computer



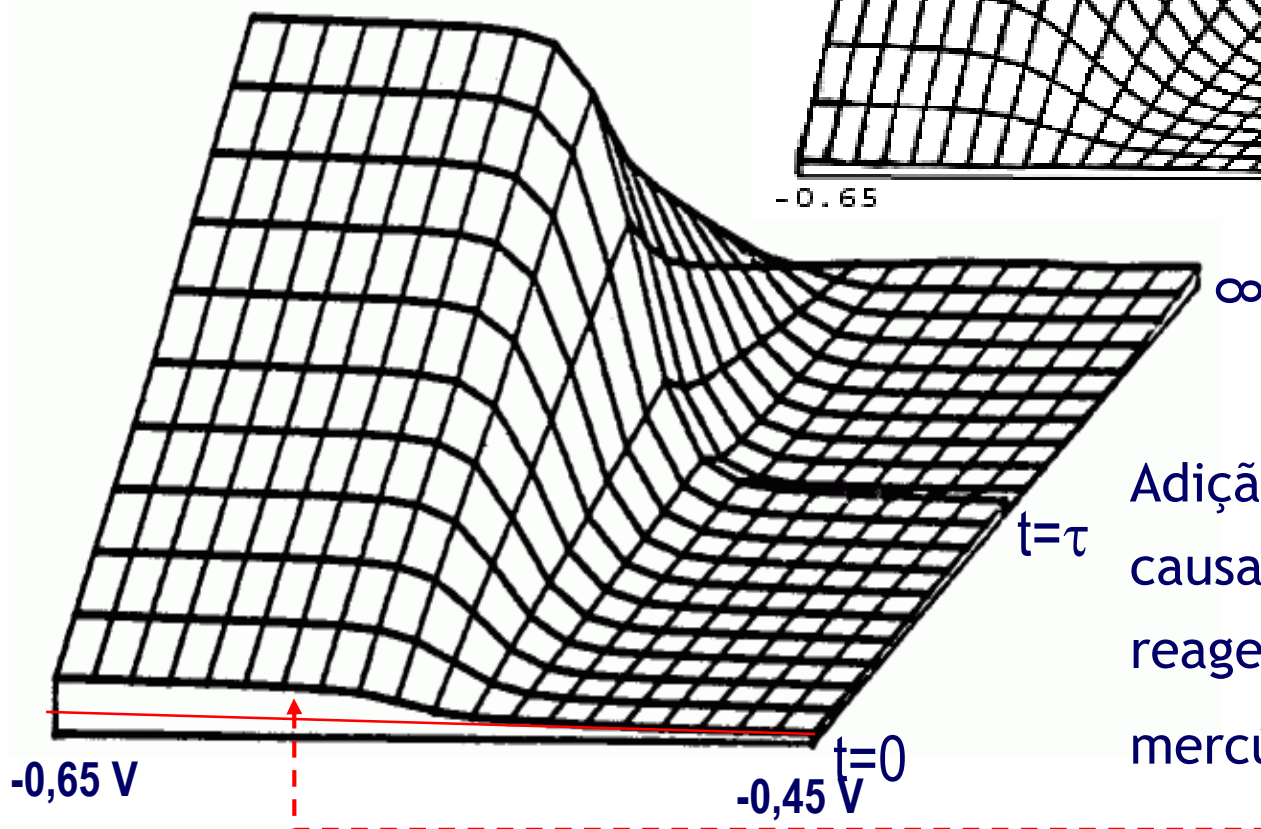
Automatic sample injector

Cronocoulograma 3-D para adsorção e difusão

Exemplo de cronocoulometria 3D de sistema reversível, $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}^0$
 $\text{Cd(II)} = 1 \text{ mmol/L}$, $\text{NaNO}_3 = 0,8 \text{ mol/L}$
 $E_0 = E_1 = E_3 = -0,400 \text{ V vs. Ag/AgCl}$
 $E_{2i} = -0,450 \text{ V}$, $E_{2f} = -0,650 \text{ V}$

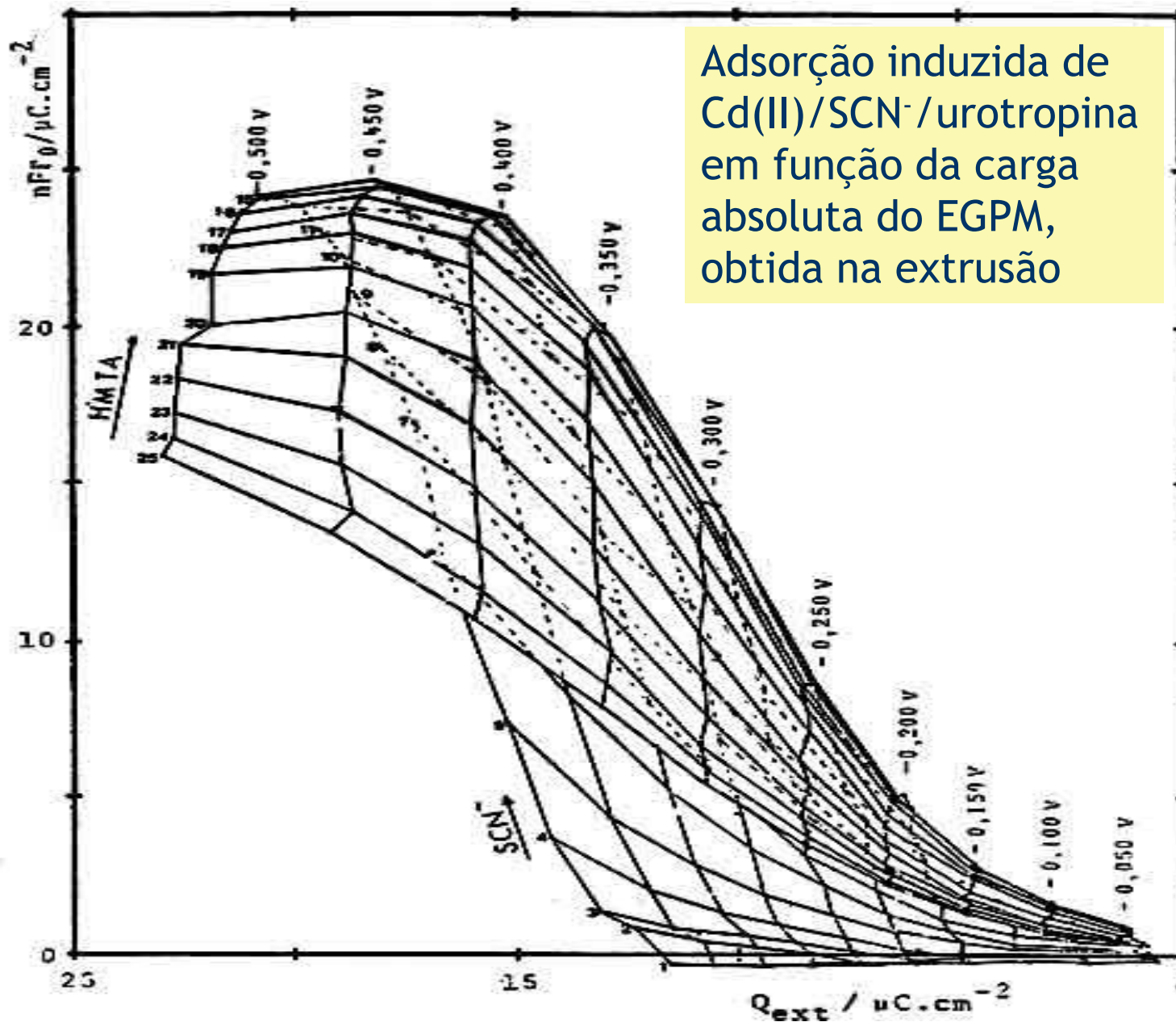


Sem adsorção na ausência da SCN^-



Adição de NaSCN $0,2 \text{ mol/L}$ causa adsorção específica do reagente sobre o eletrodo de mercúrio $[\text{Cd}(\text{SCN})_i]^{2-i}$

Adsorção induzida de complexos mistos



Adsorção induzida de Cd(II)/SCN^- /urotropina em função da carga absoluta do EGPM, obtida na extrusão



Lúcio Angnes
1º doutorando
Prof. Titular
IQ-USP



Grupo de Pesquisa em Química Analítica Instrumental

Departamento de Química Fundamental
Instituto de Química - Universidade de São Paulo

**Ivano
Gutz**

**Lúcio
Angnes**

**Claudimir
do Lago**



Laboratório de Automação e Instrumentação Analítica (LAIA)

Sensores, detectores e dispositivos analíticos

Instrumentação analítica – criação e automação

Ênfase em técnicas eletroquímicas – inclusive CE

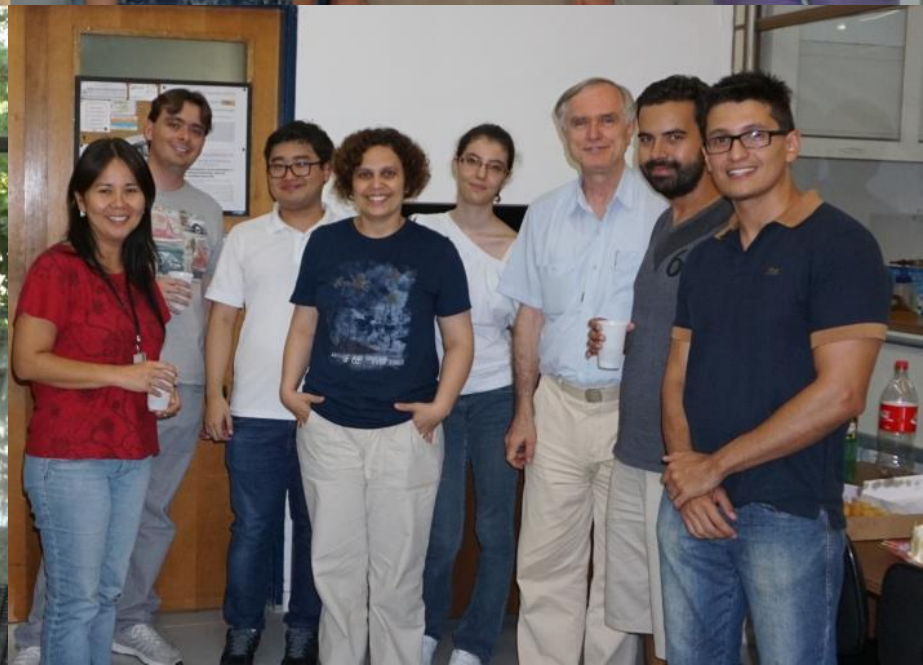
Sistemas em fluxo e microfluídicos (lab on chip)

Conjugação de técnicas analíticas (TAS)

Desenvolvimento de métodos analíticos

Aplicações ambientais, clínicas, etc.

GPQAI (LAIA)



Cientistas da USP fazem, com peças de chuveiro e carro, aparelhos sensíveis que já renderam 20 publicações

(...) os químicos Lúcio Angnes, Claudimir do Lago e Ivano Gutz desenvolvem uma linha de pesquisa que resulta não só em instrumentos baratos, mas também no aprimoramento do que já existe (...). As invenções do Laboratório de Automação e Instrumentação Analítica (LAIA) renderam cerca de 20 artigos nos últimos três anos, incluindo quatro no “Analytical Chemistry”, a mais importante publicação científica de química analítica.



Apesar de tantas invenções, quase nada foi patenteado:

“Publicamos, e agora usa quem quiser”, diz Gutz.

(Folha de São Paulo – Folha Ciência – 23/08/03)

Definição de sensores segundo a IUPAC

CHEMICAL SENSORS - DEFINITIONS AND CLASSIFICATION

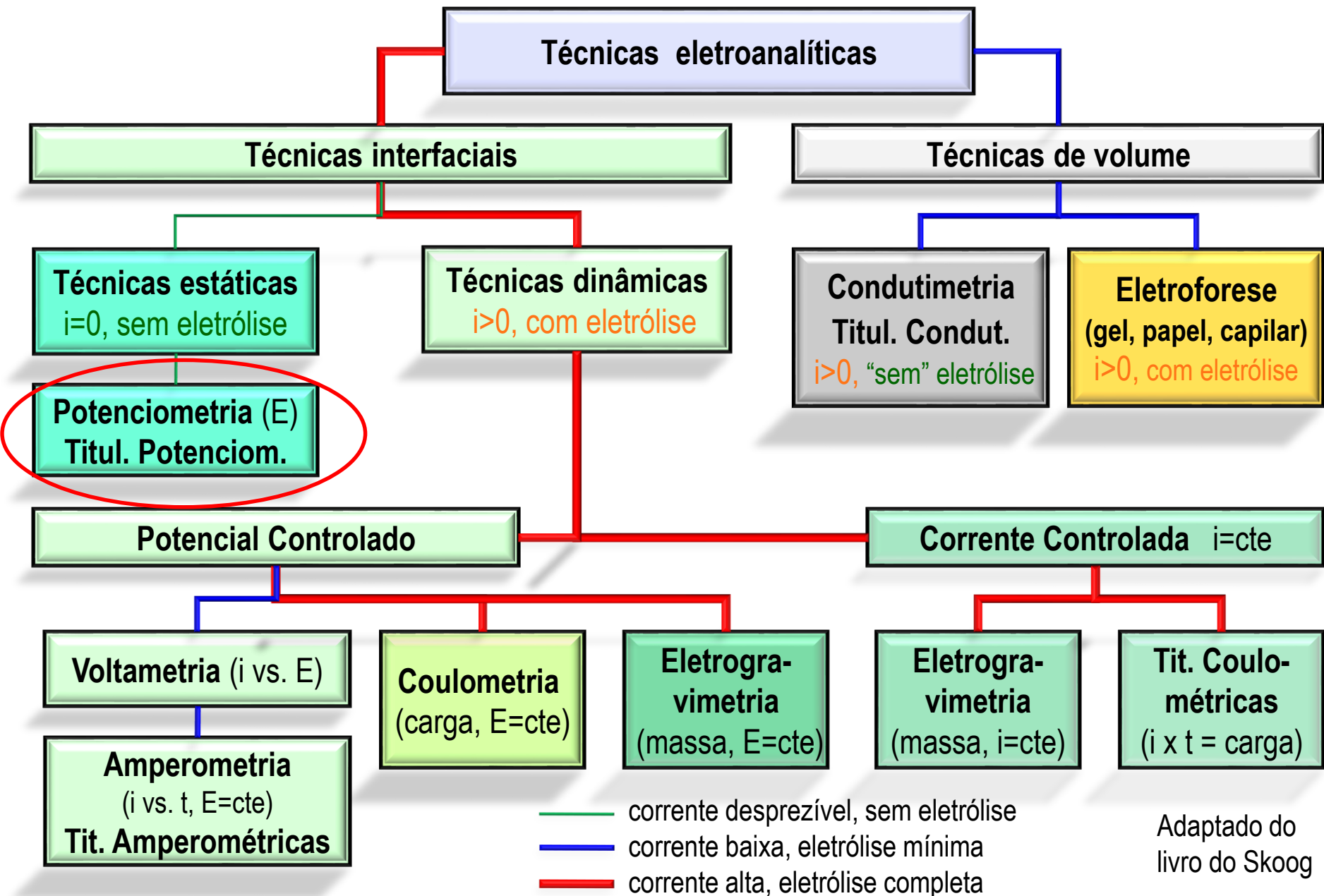
Pure&Appl. Chem., 1991, **63** (9), 1247-1250

Dispositivos (sensores) eletroquímicos transformam o efeito da interação eletroquímica analito-eletrodo num sinal útil. Tais efeitos podem resultar de uma interação espontânea sob corrente nula, ou estimulados eletricamente

Muito práticos, compactos, de custo acessível e relativamente duráveis (mas há os descartáveis também) os sensores eletroquímicos (e outros) nem sempre apresentam a seletividade necessária, especialmente em amostras complexas, que podem necessitar de tratamento prévio.

A sensibilidade e/ou o limite de detecção podem ser insuficientes. Suas dimensões reduzidas com baixa demanda de energia favorecem a construção de sistemas portáteis e miniaturizados (num *chip*).

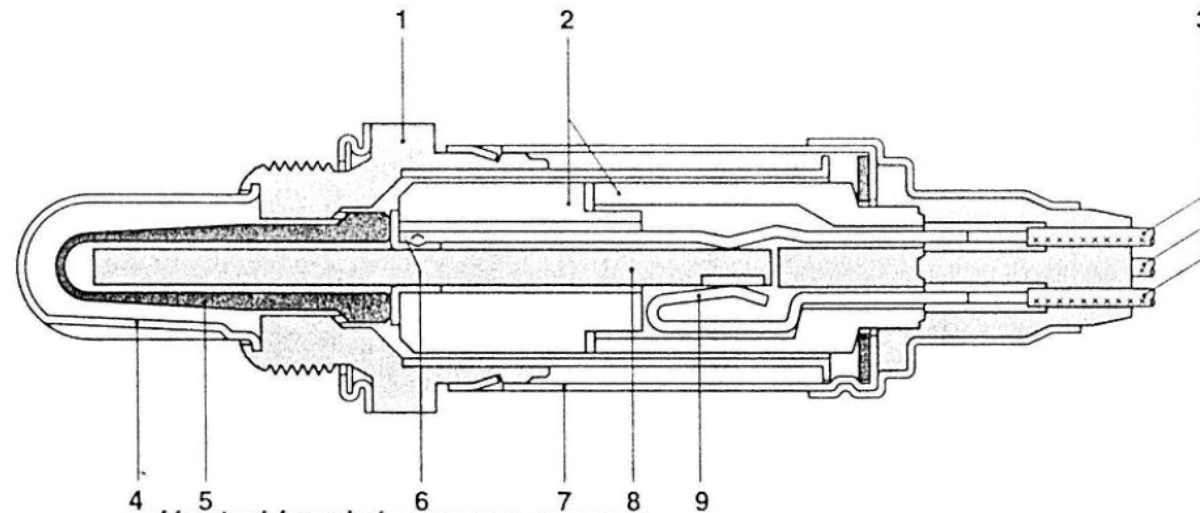
Classificação de técnicas para sensores e analisadores



— corrente desprezível, sem eletrólise
— corrente baixa, eletrólise mínima
— corrente alta, eletrólise completa

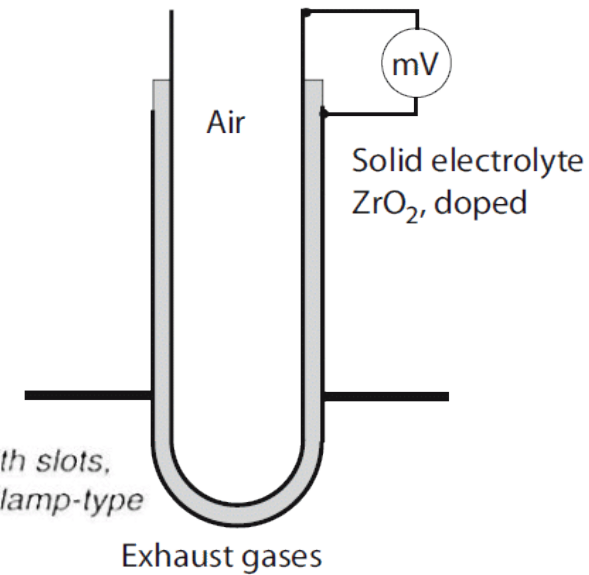
Adaptado do
livro do Skoog

Sensor potenciométrico de oxigênio (sonda lambda)

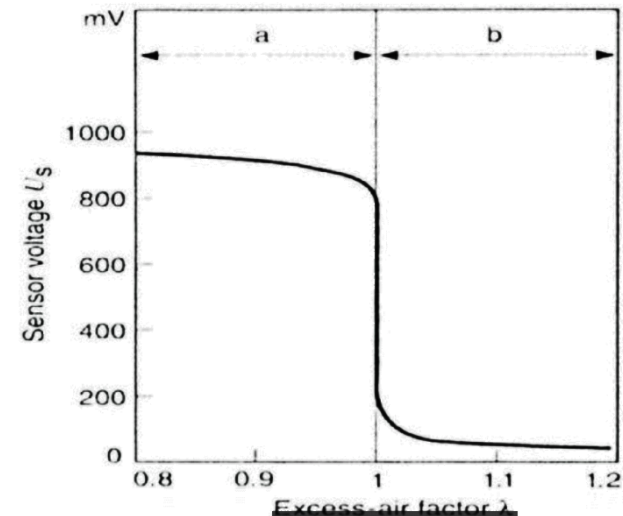


Heated Lambda oxygen sensor

1 Sensor housing, 2 Ceramic support tube, 3 Electrical connections, 4 Protective tube with slots, 5 Active sensor ceramic, 6 Contact element, 7 Protective sleeve, 8 Heating element, 9 Clamp-type connections for heating element.



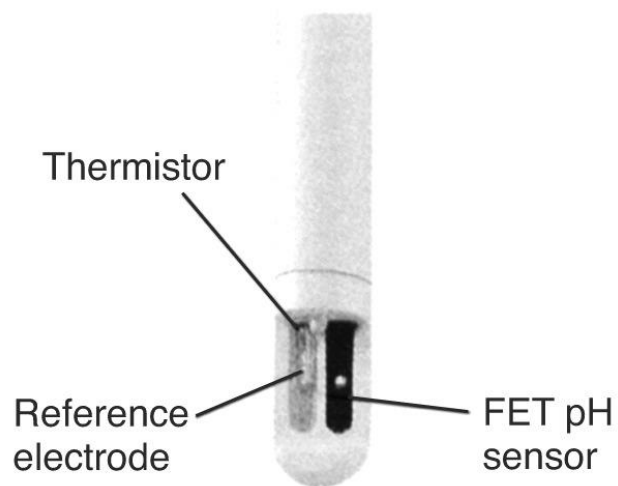
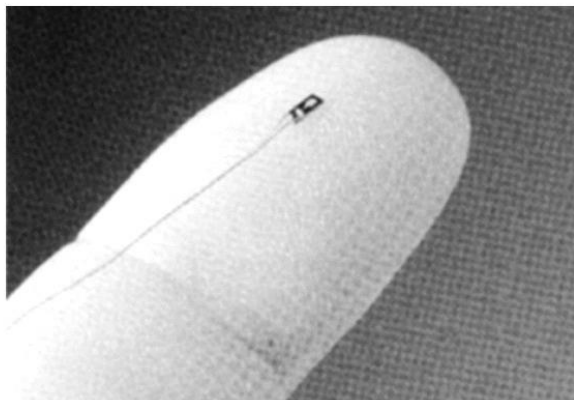
A sonda λ só funciona acima de 300°C. Mede O₂ em gases de exaustão de fornos e veículos com motor a combustão e serve para ajustar a proporção ar:combustível



Spetz, A. L., Chemical sensor technologies, tutorial 2006

<http://hermes.material.uu.se/~klas/Chemical%20Sensor%20Technologies%202006.pdf>

Sensor potenciométrico para pH: ISFET vs. vidro



O potencial de ambos é função do $\log a_{H^+}$ (e não $\log [H^+]$)



Potenciômetros para ISEs, inclusive para pH

pH-metro de bolso, caneta tipo, à prova d'água



Equipamento de bancada para medição de pH, mV de ISEs e emperatura



<http://www.expotechusa.com/catalogs/horiba/Horiba-Product-Images/Horiba%20F-50%20Series%20Meters/Horiba-pH-Meter-F-52-HR4660.jpg>

Carlos A. Neves
doutorou-se com
C. L. do Lago



hackaday.com/2009/09/01/arduino-ph-meter/

ARDUINO PH METER

by: Mike Szczys



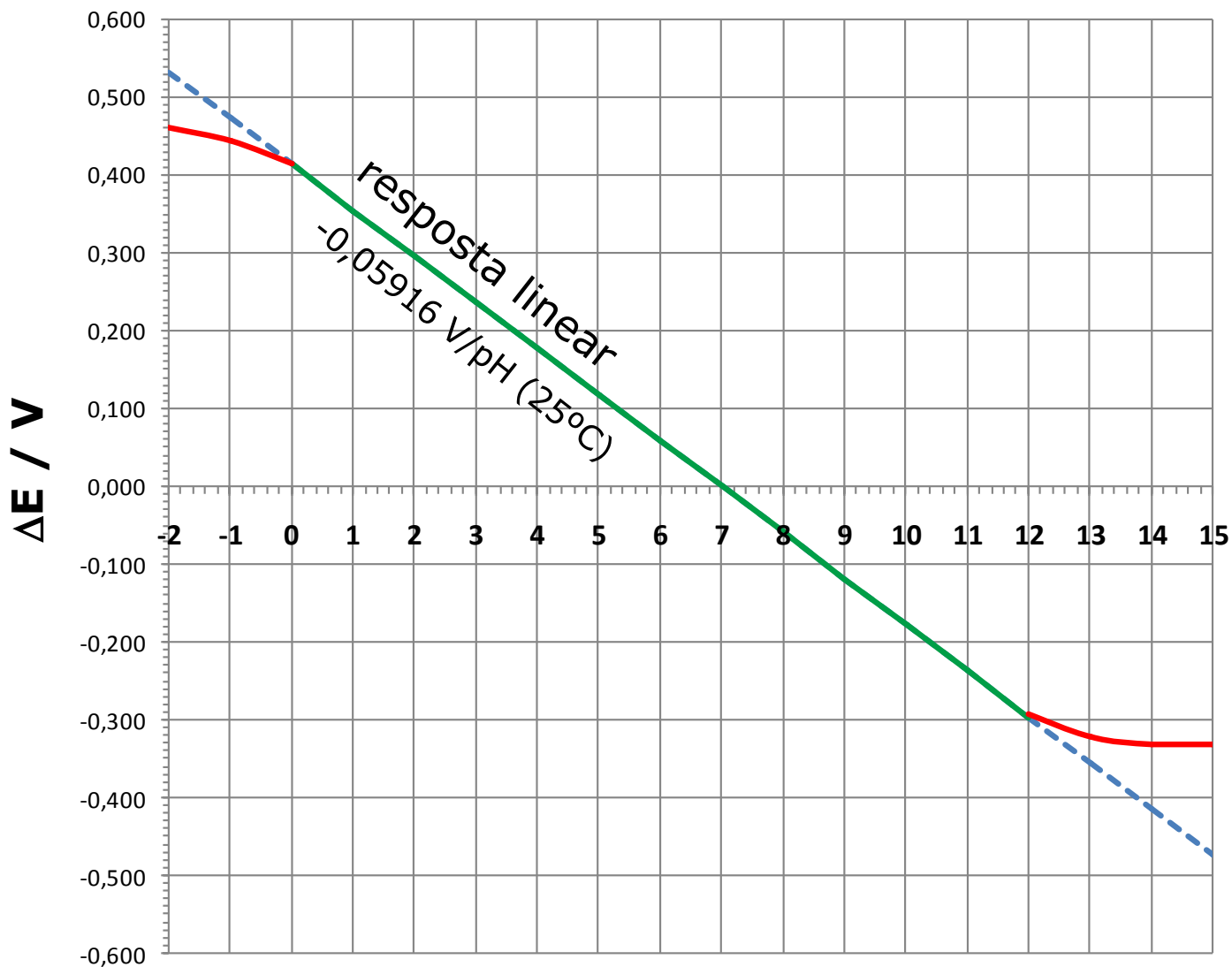
September



[Carlos] sent us his project that **uses an Arduino as a pH meter**. In order to acidity or alkalinity of a solution, a **glass electrode** is connected to the A/D Arduino through a fairly **complicated calibration, amplification, and filtering**. Admittedly, it may not be cheaper or as accurate as some commercial mod an open project and can be interfaced with a computer via USB.

Eletrodos íon-seletivos potenciométricos

Eletrodos íon-seletivos, p.ex., de vidro, respondem ao logaritmo da atividade do íon (dentro de limites ditados, em geral, por interferentes)
Resposta típica de eletrodo vidro com LiO_2 no lugar de NaO_2



Erro ácido

Abaixo de pH 0, aparece desvio de linearidade atribuído aos ânions (em elevada concentração)

pH

Erro alcalino

Acima de pH 12 o eletrodo passa a responder cada vez mais a Na^+ ou Li^+ (K^+ interfere menos)

Titulações com ISEs

Ao invés de medidas diretas de atividade (γ_i são afetados pela força iônica, pode-se efetuar titulações com ISEs visando obter concentrações totais, eventualmente, de vários analitos.

As titulações potenciométricas, assim como equilíbrios ácido-base em geral serão tratados no miniworkshop:

Equilíbrios ácido-base, cálculos de pH, tampões e titulações reais e virtuais com o programa CurTiPot

Amanhã, 10/11, quinta-feira

16h30 às 18h30

Auditório multiuso 2

Traga seu notebook com Excel para praticar e tirar dúvidas

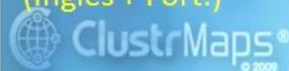
Disseminação do programa CurTiPot

Emissão
planetária
noturna de luz

Global Assessment of light pollution

<http://www.qis.intersect.com/wp-content/uploads/2010/02/light.jpg>

Procura pelo
programa
CurTiPot
(Inglês + Port.)



Dot sizes: ● = 1,000+ ● = 100 - 999 ● = 10 - 99 ● = 1 - 9 visits
4 Feb 2010 to 1 Jan 2011: 99,847 visits shown above

Geotagged Articles in English Wikipedia

<http://geography.oxi.ox.ac.uk/?page=mapping-english-wikipedia>

Origem dos
artigos em inglês
na Wikipedia

Data obtained from Wikipedia in Nov 2011. Mark Graham,
Bernie Hogan, Ahmed Medhat, and Richard Fairbrother,
Oxford Internet Institute. In collaboration with Ithem Allagui and
Ali Fikri. Funding provided by the IIOC.
More info: Mark Graham (@gromitox) or www.oxi.ox.ac.uk/via

Sensores submersíveis para águas

Sensores típicos

pH (vidro)

Cloreto (Ag)

Nitrato (ISE)

Amônia (ISE)

Condutividade

Oxigênio dissolvido

ORP (potencial redox)

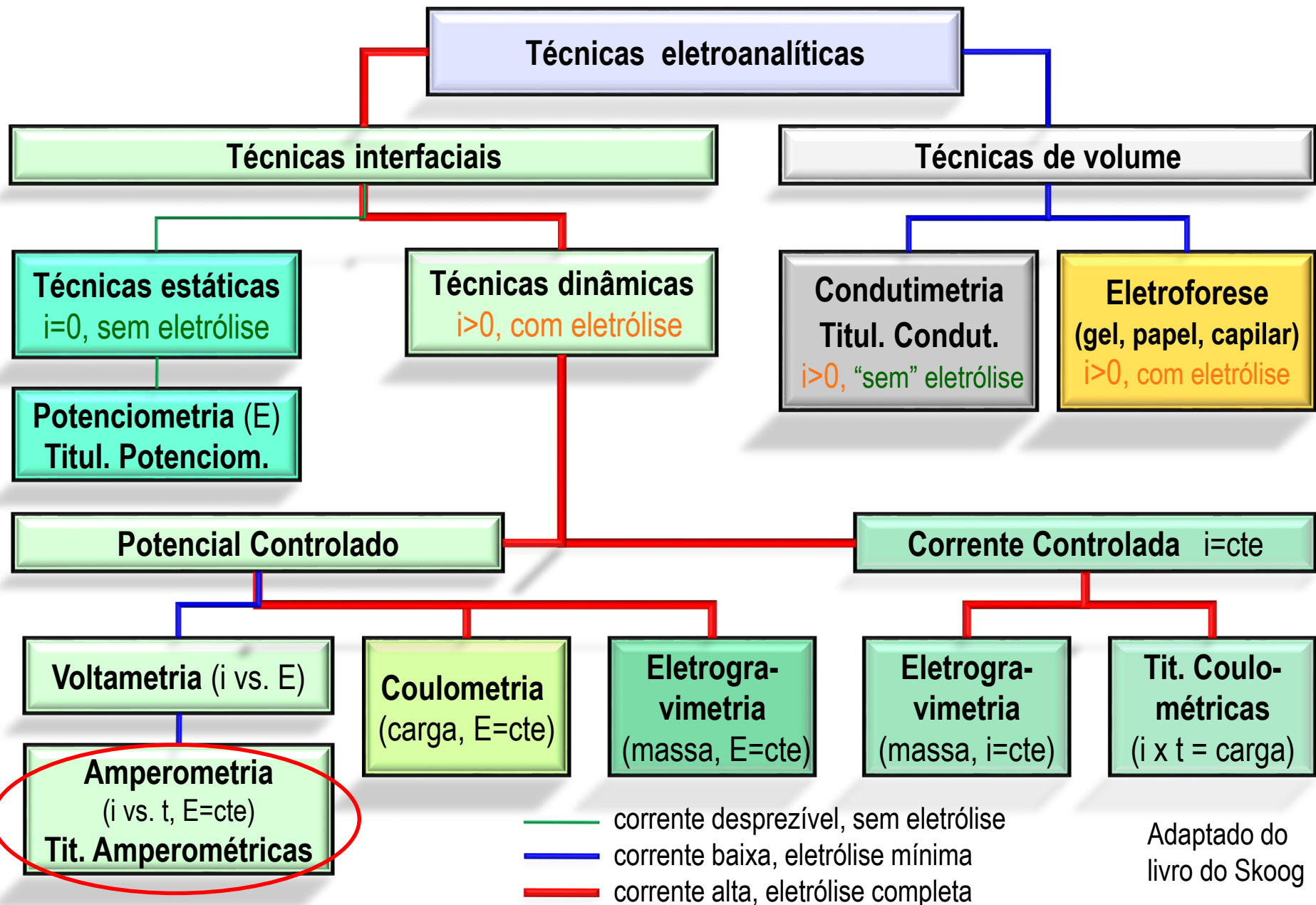
Turbidez (óptico)

Temperatura (importante também
para corrigir resposta dos sensores)



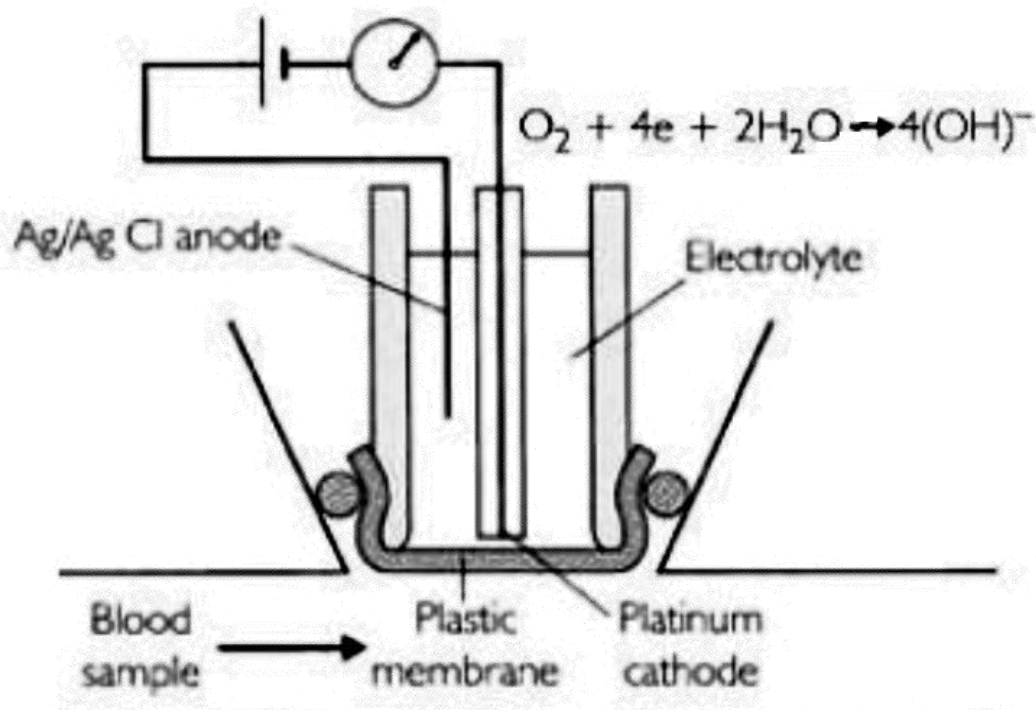
Escova
rotatória
para limpeza
dos sensores

Classificação de técnicas para sensores e analisadores



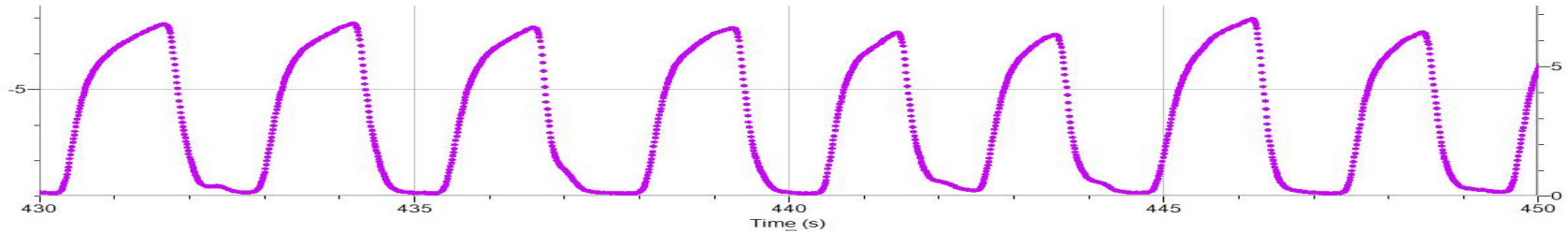
“Eletrodo de Clark” para O₂

Há sensores eletroquímicos que prescindem de instrumentação sofisticada, por exemplo, o sensor de oxigênio (célula amperométrica desenvolvida em 1953 por Clark para monitorar oxigênio em sangue). Basta uma pilha e um microamperímetro.

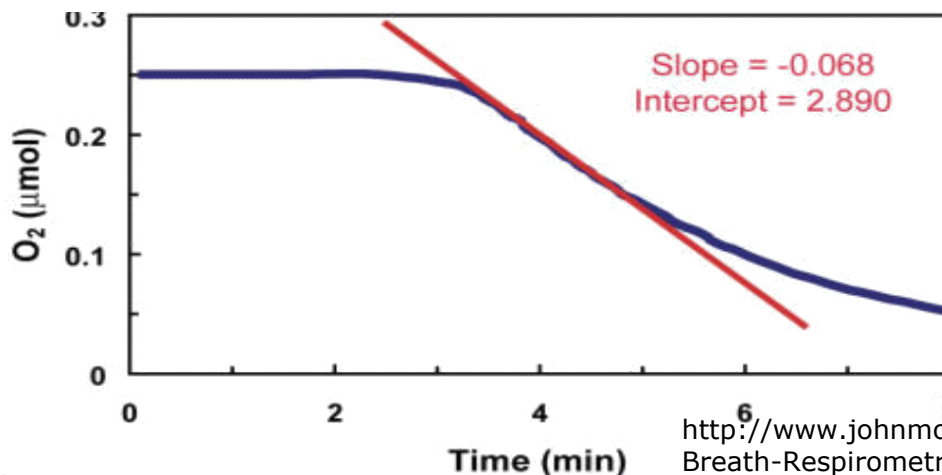


Aplica-se -0,6 V ao cátodo de platina com fonte externa e mede-se a corrente, que é proporcional à concentração de O₂. Trata-se de um sensor amperométrico.

Exemplos de aplicação de sensores de O_2



- Monitoramento de O_2 no ar inalado/exalado na respiração
- Medição de formação fotosintética de O_2
- Efeito de inibidores no transporte de elétrons pelas mitocôndrias
- Efeito da luz no transporte de elétrons por cloroplastos
- Efeito da temperatura absorção de O_2 por animais aquáticos
- Cinética de consumo de O_2 por enzimas



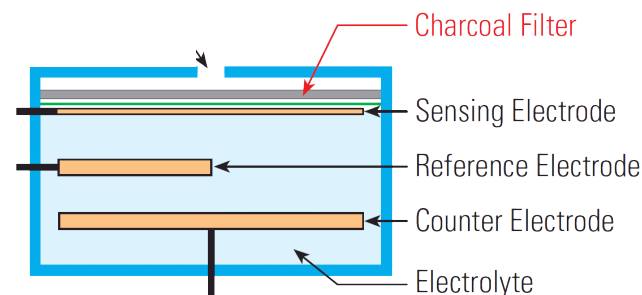
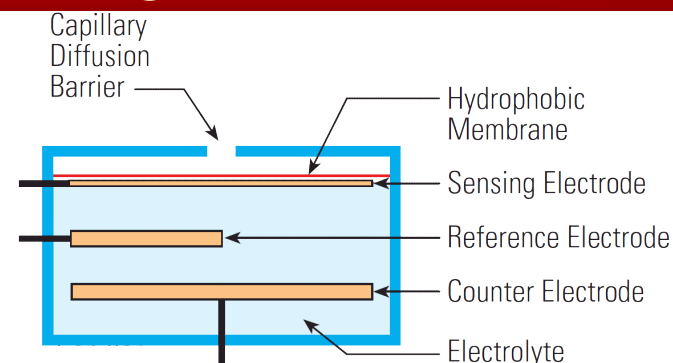
Exemplo: Cinética da atividade catalítica da glucose oxidase

Sensores eletroquímicos de gases

Typical Gases and the Range of Measurement of Electrochemical Sensors

GAS NAME	PPM RANGE
Ammonia, NH_3	10
Arsenic Hydride, AsH_3	1
Bromine, Br_2	30
Carbon Monoxide, CO	300
Chlorine, Cl_2	5
Chlorine Dioxide, ClO_2	5
Diborane, B_2H_6	1
Fluorine, F_2	10
Germane, GeH_4	2

Hydrogen, H_2	2000
Hydrogen Chloride, HCl	30
Hydrogen Cyanide, HCN	30
Hydrogen Fluoride, HF	10
Hydrogen Sulfide, H_2S	30
Nitric Oxide, NO	100
Nitrogen Dioxide, NO_2	50
Oxygen	ppm levels to 100% by vol.
Ozone, O_3	3
Phosphine, PH_3	1
Silane, SiH_4	50
Sulfur Dioxide, SO_2	100



List of Typical Gas Interference Ratios for CO Sensors

Gas	Without Filter	With Filter
H_2S	0.3:1	10:1
SO_2	2:1	20:1
NO	3.3:1	10:1
NO_2	1.6:1	10:1
H_2	2:1	2:1

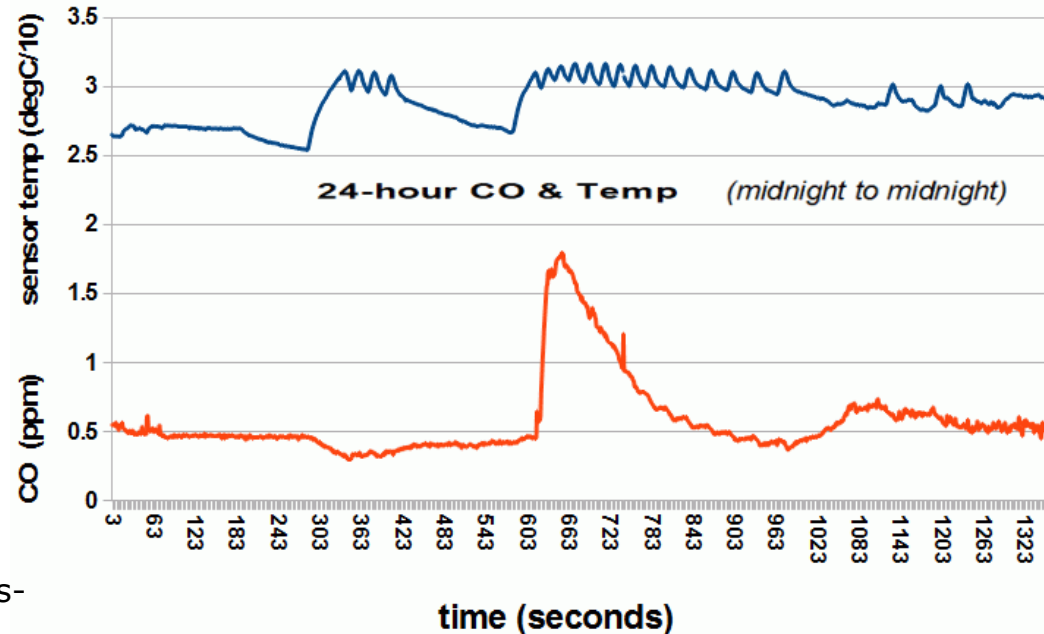
Sensores de NO₂, CO, NO e O₃, com potenciostatos

‘QuadStat’-
conjunto de 4
potenciostatos
para sensores
eletroquímicos

<http://mobilesensingtechnology.com/wp-content/uploads/2013/06/quadstat1.jpg>



<https://publiclab.org/notes/kensanfran/11-02-2014/smart-sensor-board-for-electrochemical-gas-sensors-intro>



Instrumentos com 1 ou 4 sensores eletroquímicos para gases



GasClip SGC-P
1 sensor,
e.g CO or H₂S



BW Gas Alert Micro 5 Series
Multi-Gas Detector
e.g.: O₂, H₂S, CO, Cl₂
\$1244.25 USD

“Narizes” eletrônicos

Como visto, há sensores eletroquímicos de gases com seletividade maior ou menor para certos analitos, mas não específicos.

Os sinais de um conjunto de sensores diferentes e não muito seletivos pode analisado por programas quimiométricos, passando por “treinamento” reconhecimento de analitos individuais com base nas respostas relativas, o que vem sendo chamado de “nariz eletrônico”.

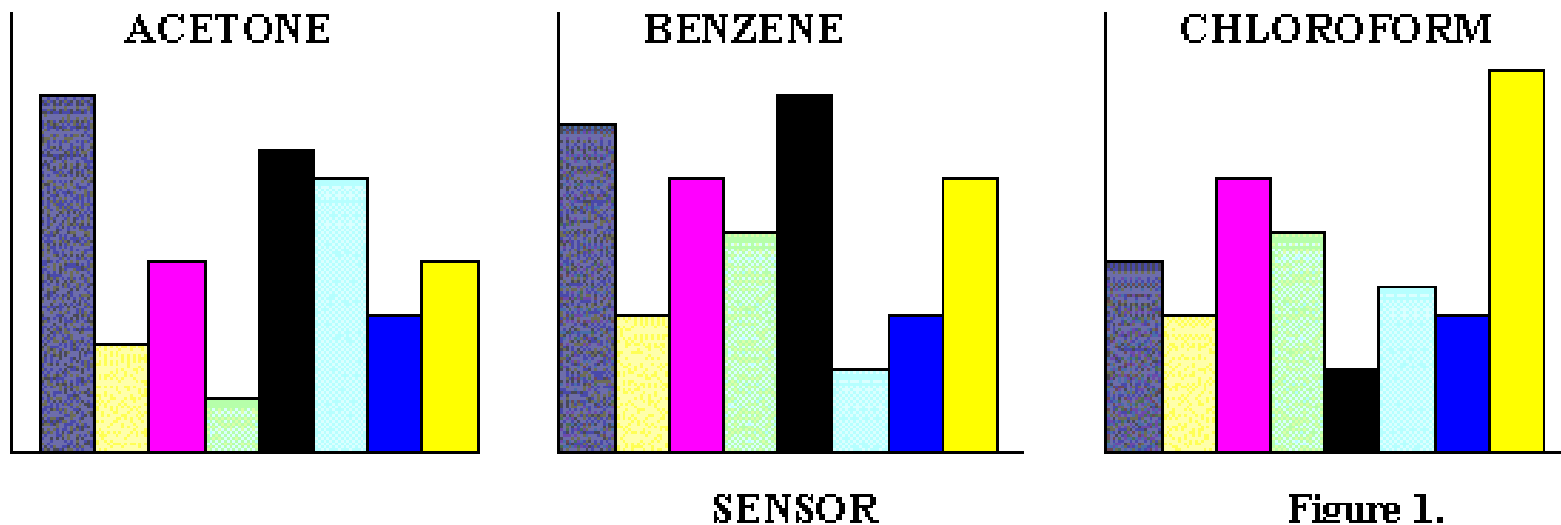
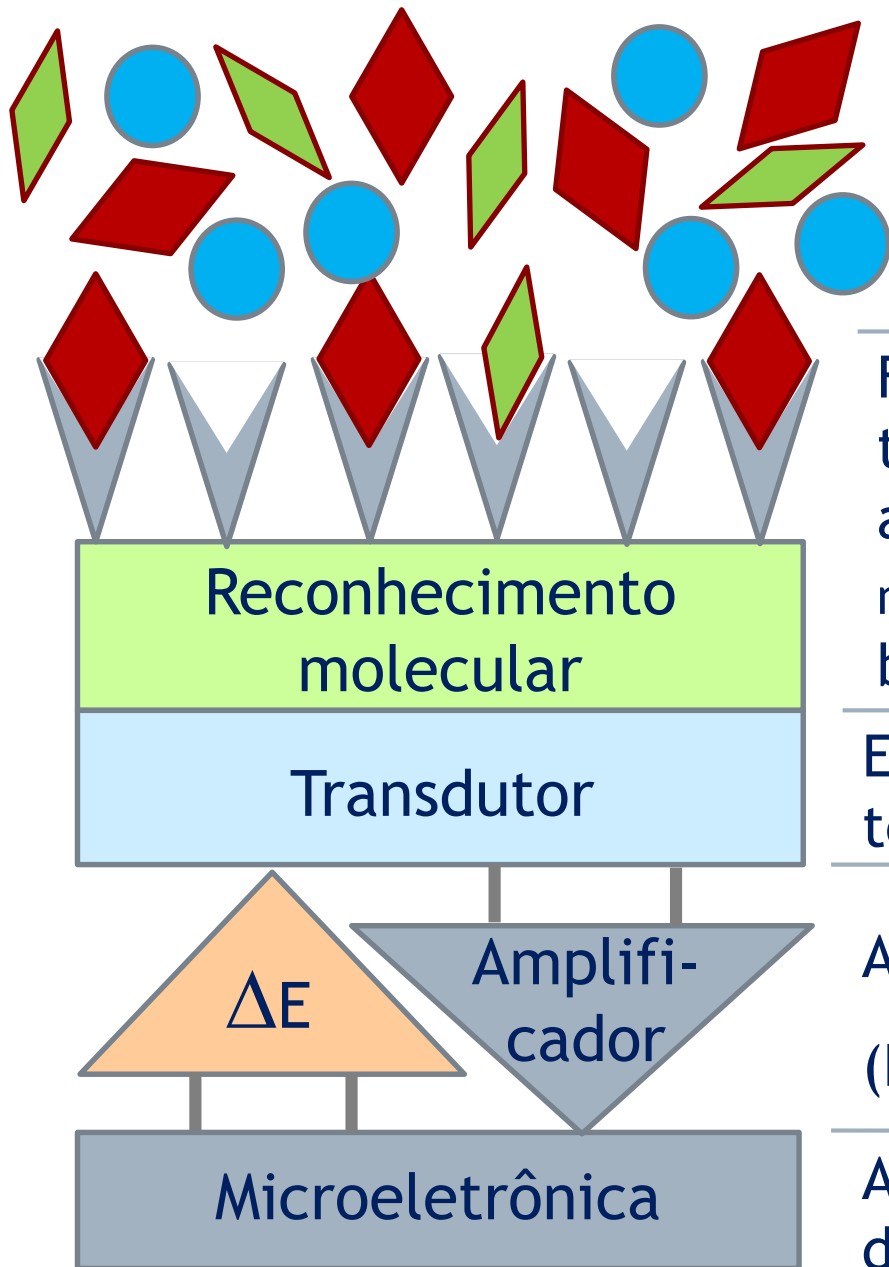


Figure 1.

De forma análoga, há muita pesquisa em curso sobre “línguas eletrônicas”

Esquema típico de um (bios)sensor



Amostra com analito preferencial, interferentes, eletrólito, solvente, colóides, etc.

Filme imobilizado de enzima, tecido, organela, bactéria, aptâmero, antígeno, MIP (polímero molecularmente impresso), catalisador biomimético ou (organo)metálico

Eletroquímico, óptico, piezoelétrico, térmico, transistor de efeito de campo

Amplificação do sinal (analógico)
(Polarização/excitação do transdutor)

Aquisição e processamento de dados → informação analítica

Biossensor baseado no “Eletrodo de Clark” para O₂

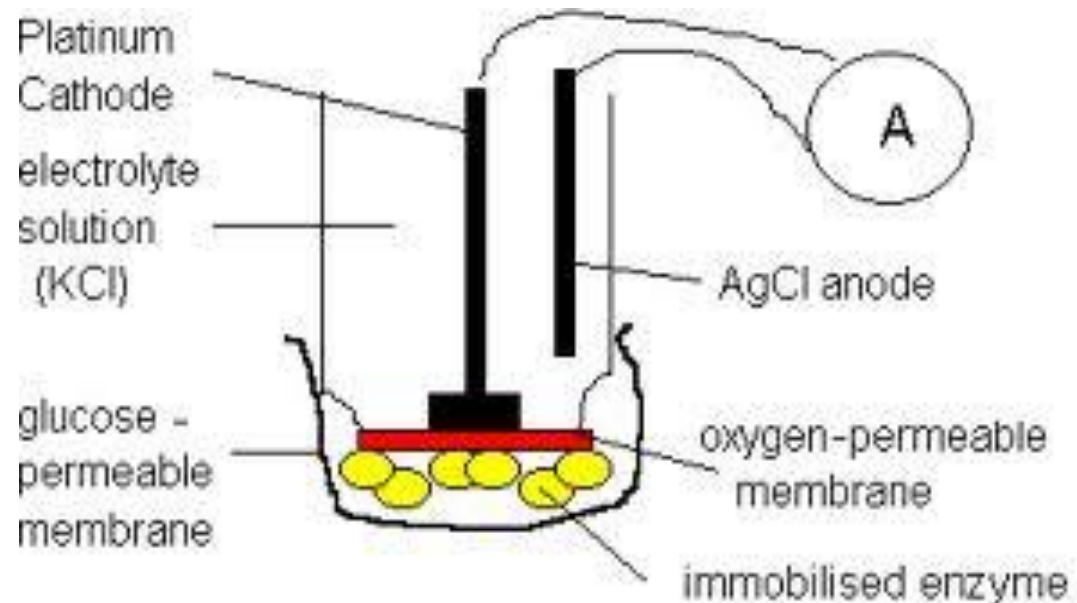
A superfície de membrana polimérica do eletrodo de Clark, permeável a O₂ pode ser modificada, por exemplo, com enzimas que catalisam a oxidação de certo analito pelo O₂. Na presença de concentrações crescentes de analito, há declínio da corrente da célula de Clark, permitindo construção de curva de calibração com base no consumo de O₂

Ex.: glucose + O₂ → gluconolactone + H₂O₂

O₂ + 2H₂O + 4e⁻ → 4OH⁻

Ajustando o potencial pode-se medir alternativamente a corrente de oxidação do peróxido de hidrogênio formado

H₂O₂ → O₂ + 2H⁺ + 2e⁻



Ex.: Biossensor amperométrico de glicose

- Usam gotas de sangue e recorrem à reação enzimática (Glicose Oxidase)
- Os sensores coulométricos são menos sensíveis que os amperométricos às variações de temperatura e do hematocrit (proporção células/flúidos no sangue).
- Existe modelo coulométrico que requer somente 0.3 μL de sangue (FreeStyle™).

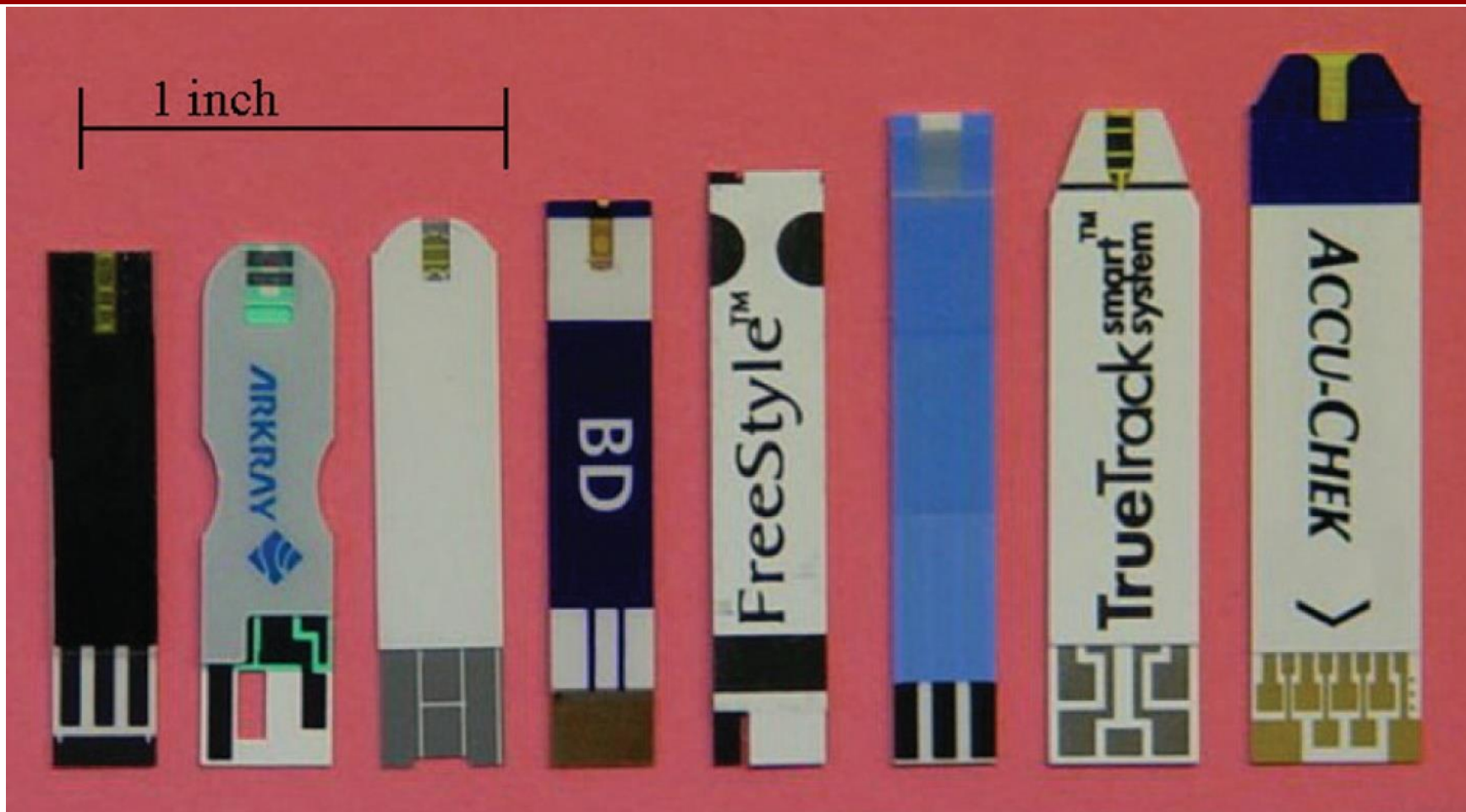


- Há modelos com medição simultânea de glicose e cetonas - indicação precoce de cetoacidose – e com imunidade à interferência de aspirina e ác. ascórbico (Precision Xtra™, Abbott)



- Sensores implantáveis duráveis ainda estão em desenvolvimento

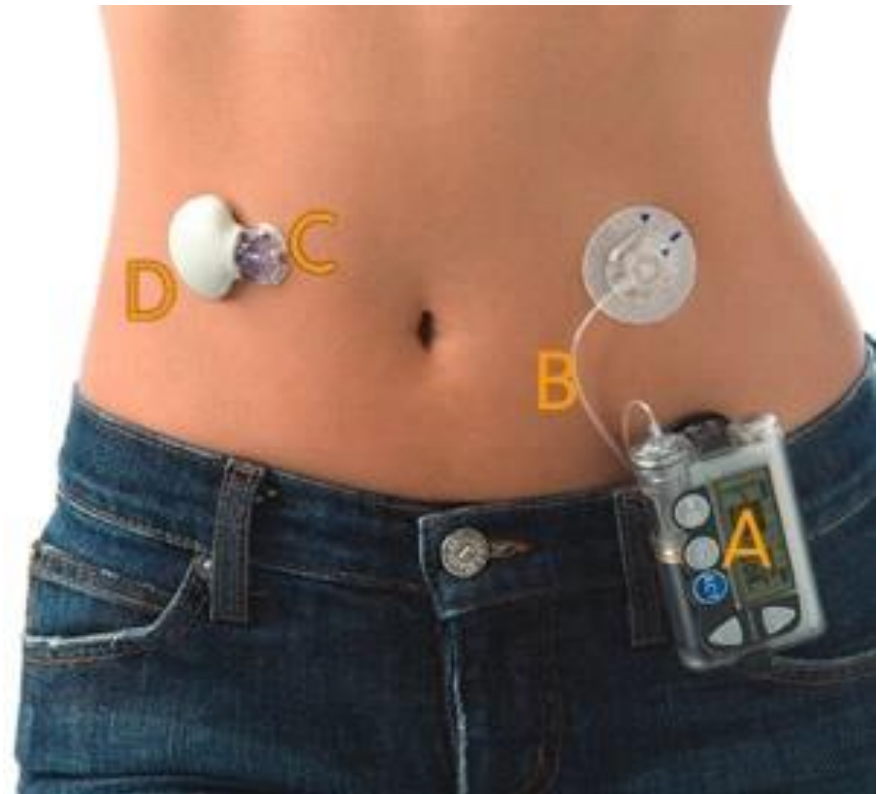
Biossensor de sucesso



Biossensor para glicose em sangue (1 μ L ou menos) de vários fabricantes (*esquerda para direita*): One Touch Ultra, Arkray, Ascensia Contour, BD Test Strip, Free-Style, Precision Xtra, TrueTrack Smart System, and Accuchek Aviva. [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr068069y>]

Biossensor + bomba controla nível de insulina

Biossensor sub-cutâneo transmite (por bluetooth) (C e D) a concentração de glicose para o processador da bomba de infusão (A)(seringa motorizada) que controla a injeção sub-cutânea de insulina (B)



Exemplos de biossensores enzimáticos

Analyte	Matrix	Recognition enzyme	Transduction system	References
Glucose	Grape juice, wine, juice, honey, milk and yogurt	Glucose oxidase	Amperometric	Centonze <i>et al.</i> , 1997; Ángeles y Cañizares, 2004
Fructose	Juice, honey, milk, gelatin and artificial edulcorants	Fructose dehydrogenase, D-fructose 5-dehydrogenase	Amperometric	Bassi <i>et al.</i> , 1998; Palmisano <i>et al.</i> , 2000
Lactose	Milk	β -Galactosidase	Amperometric	Marconi, 1996; Palmisano <i>et al.</i> , 2000
Lactate	Cider and wine	Transaminase and L-lactate dehydrogenase	Amperometric	Silber <i>et al.</i> , 1994; Ramanathan <i>et al.</i> , 2001
Lactulose	Milk	Fructose dehydrogenase and β -galactosidase	Amperometric	Sekine and Hall, 1998
L-amino acids	Milk and fruit juices	D-amino acid oxidase	Amperometric	Sarkar <i>et al.</i> , 1999
L-glutamate	Soya sauce and condiments	L-glutamate oxidase	Amperometric	Matsumoto <i>et al.</i> , 1998; Kwong <i>et al.</i> , 2000
L-lysine	Milk, pasta and fermentation samples	Lysine oxidase	Amperometric	Kelly <i>et al.</i> , 2000; Olschewski <i>et al.</i> , 2000
L-malate	Wine, cider and juices	Dehydrogenated malate, others	Amperometric	Miertus <i>et al.</i> , 1998
Ethanol	Beer, wine and other alcoholic drinks	Alcohol oxidase, alcohol dehydrogenase, NaDH oxidase	Amperometric	Katrlík, 1998 ; Miertus <i>et al.</i> , 1998
Glycerol	Wine	Glycerophosphate oxidase and glycerol kinase	Amperometric	Niculescu <i>et al.</i> , 2003
Catechol	Beer	Polyphenol oxidase	Amperometric	Eggins <i>et al.</i> , 1997
Cholesterol	Butter, lard and egg	Cholesterol oxidase and peroxidase	Amperometric	Akyilmaz and Dinckaya, 2000.
Citric acid	Juice and athletic drinks	Citrate lyase	Amperometric	Prodromidis <i>et al.</i> , 1997
Lecithin	Egg yolk, flour and soya sauce	Phospholipase D and choline oxidase	Electrochemical	Mello and Kubota, 2002

Há milhares de trabalhos; perda de atividade costuma ser fator limitante

Procedimentos analíticos ambientalmente sustentáveis

Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho – UFSCAR

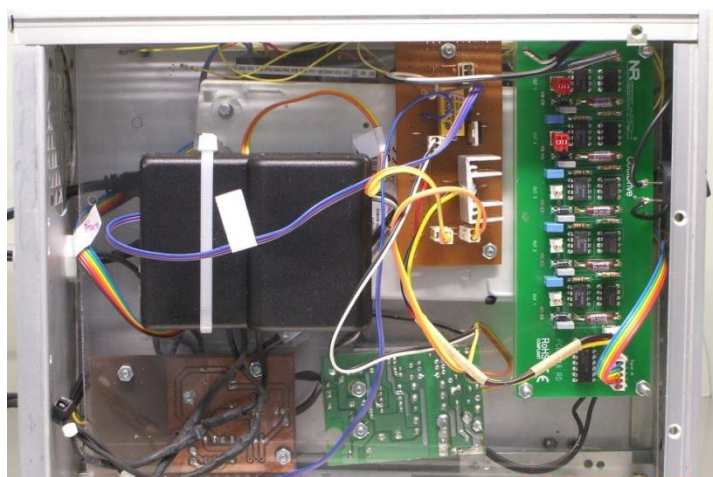
CBQ-2016 - Ontem, 8 de novembro, 11-12h

Suas amplas linhas de pesquisa predominantemente eletroanalíticas englobam o desenvolvimento de biossensores baseados em enzimas purificadas ou extratos vegetais brutos

Sistema FIA amperometric para sulfito e nitrito



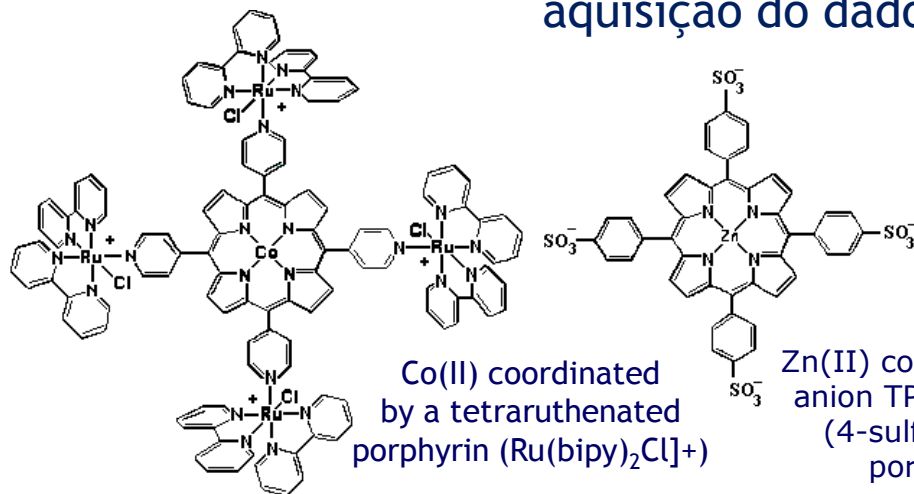
Gabinete do analisador automático



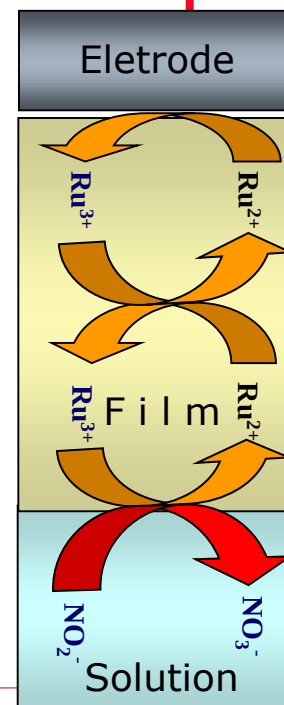
Circuitos do potenciostato, acionamento de válvulas, e aquisição do dados



célula e gerenciamento de fluidos



Uso simultâneo de porfirina catiônica e aniônica reduz solubilização do filme



MARTINS, P.R.; LOPES, F.S.; GUTZ, I.G.R.; ANGNES, L. ; TOMA, H.; ARAKI, K.
 Analisador por Injeção em Fluxo, Difusão Gasosa e Detecção Amperométrica
 Depósito pedido de patente P. I. 200905.276-3 (14/12/2009)

FIA-EC-UV/Vis - chip com reator multienzimático

Microchemical Journal 118 (2015) 231–237



Contents lists available at ScienceDirect

Microchemical Journal

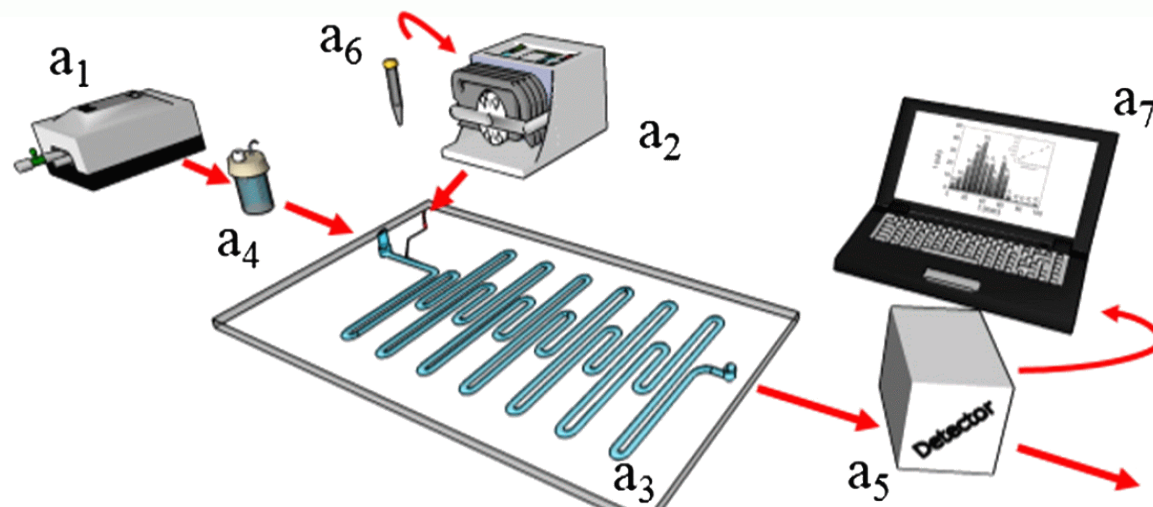
journal homepage: www.elsevier.com/locate/microc

Use of poly(methyl methacrylate)/polyethyleneimine flow microreactors for enzyme immobilization

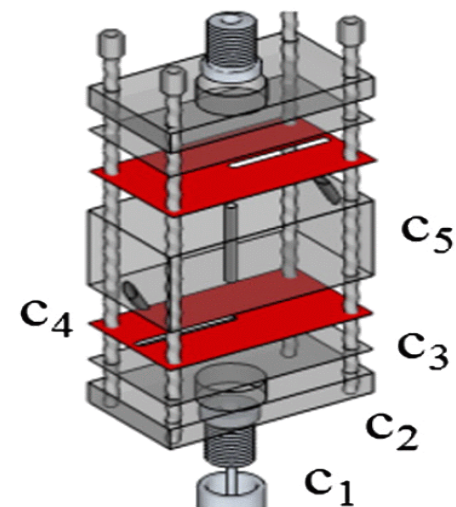
Marcos Rodrigues Facchini Cerqueira^{a,b}, Mauro Sérgio Ferreira Santos^b, Renato Camargo Matos^a, Ivano Gebhardt Rolf Gutz^b, Lucio Angnes^{b,*}

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora, MG 36036-900, Brazil

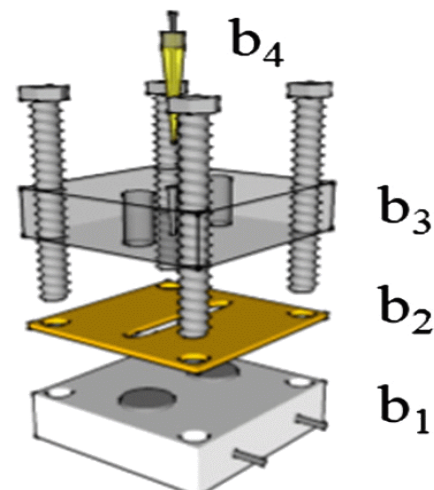
^b Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, São Paulo, SP 05508-000, Brazil



Flow system comprising microreactor chip with immobilized enzymes (AAO, CAT, GDH and/or HRP) and two detectors.



Spectrophotometric (optical fiber) flow cell



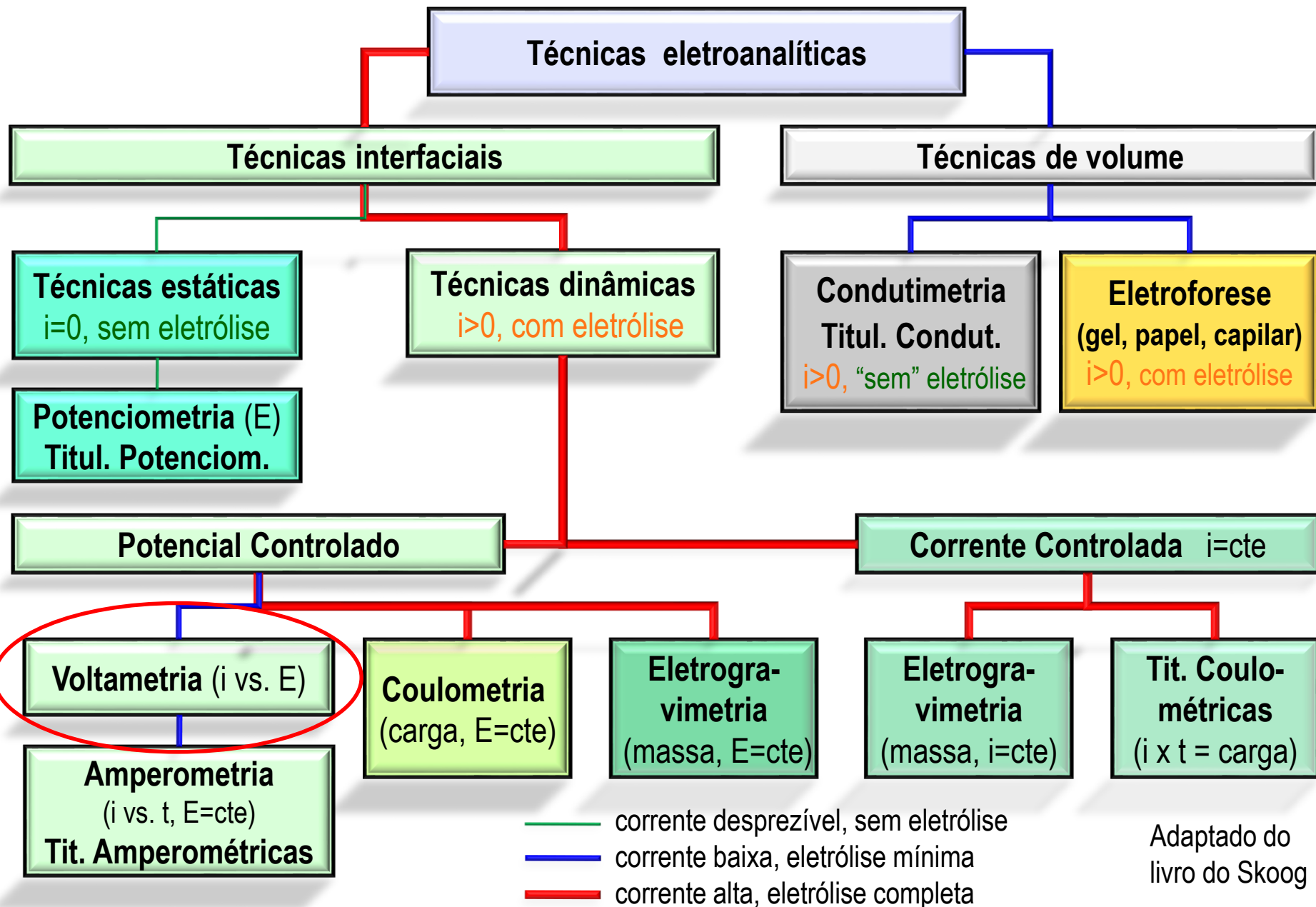
Amperometric thin layer flow cell

Biossensores tatuados ou vestíveis, nanobiossensores



Biossensor tatuado pode alertar atletas quando estão exagerando

Classificação de técnicas para sensores e analisadores



— corrente desprezível, sem eletrólise
— corrente baixa, eletrólise mínima
— corrente alta, eletrólise completa

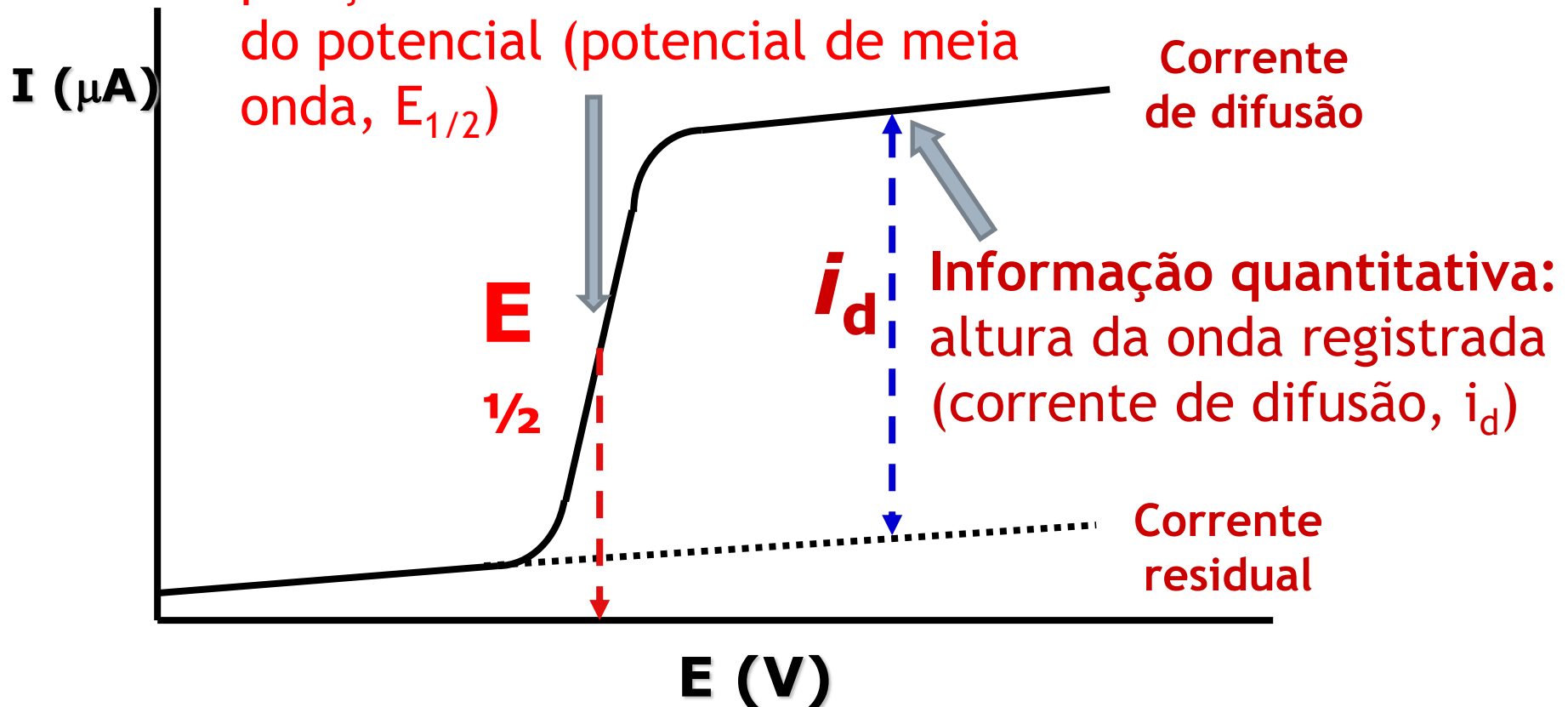
Adaptado do
livro do Skoog

Polarografia e Voltametria

Historicamente, a polarografia precedeu a voltametria, que é mais abrangente. Um polarograma (simplificado) traz informação qualitativa e quantitativa sobre a espécie eletroativa investigada

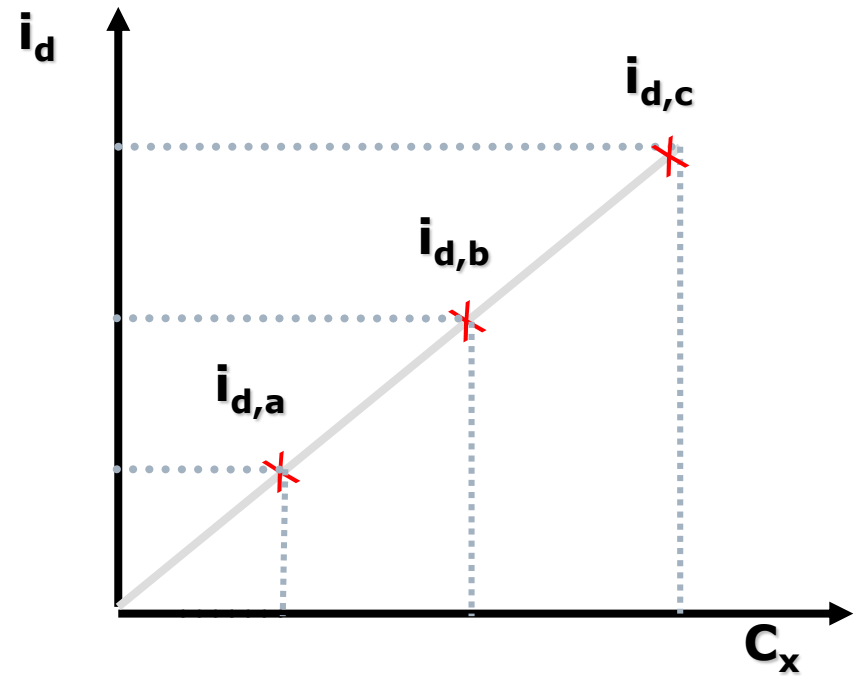
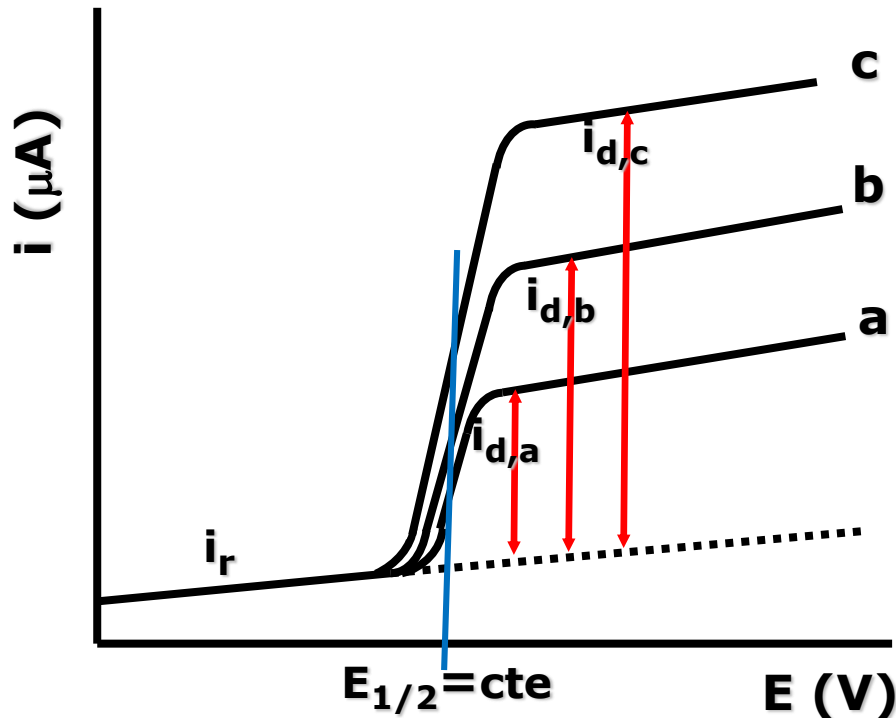
Informação qualitativa:

posição da onda sobre o eixo do potencial (potencial de meia onda, $E_{1/2}$)



Voltametria quantitativa

Polarogramas e voltamogramas obtidos com concentrações crescentes da espécie eletroativa permitem construir curva de calibração de i_d vs. C .



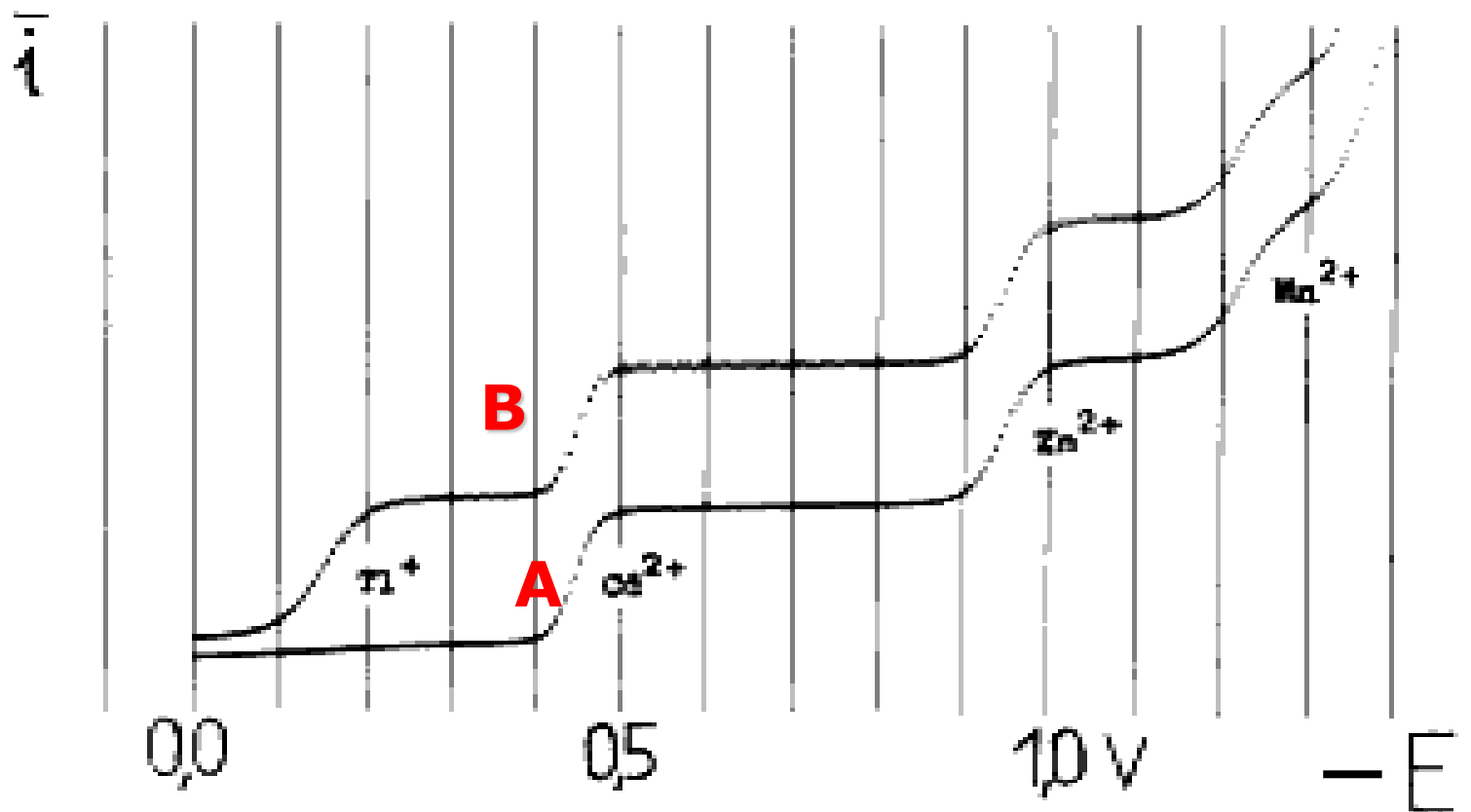
A concentração de amostras é obtida por interpolação na reta
Também se pode aplicar o método da adição de padrão

Aditividade das correntes

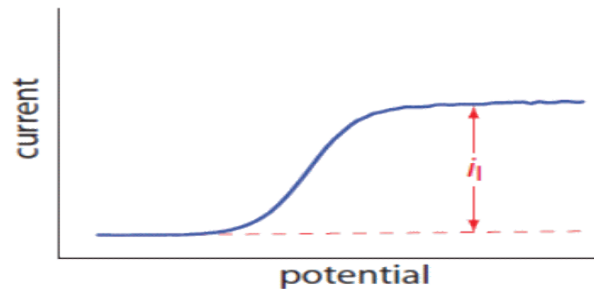
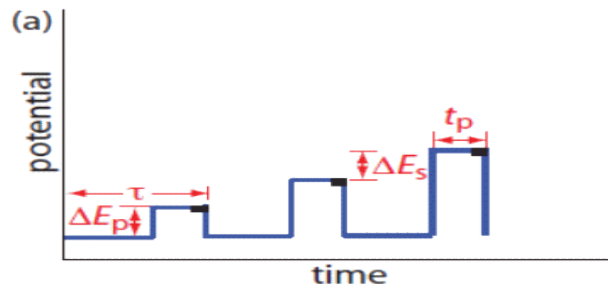
Correntes de vários componentes eletroativos são aditivas (salvo reação entre eles)

A: Polarogramas de Cd^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}

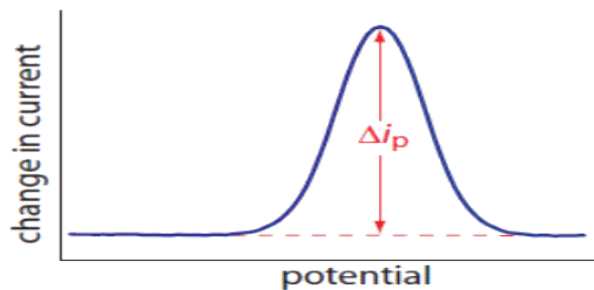
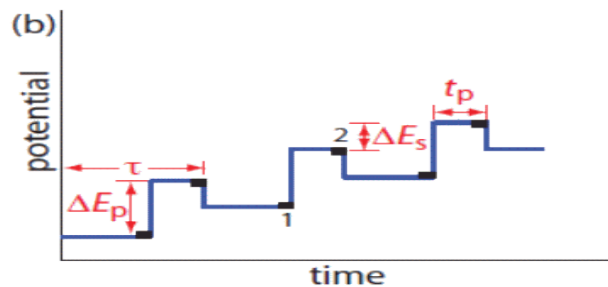
B: Adição de Tl^+ (padrão interno)



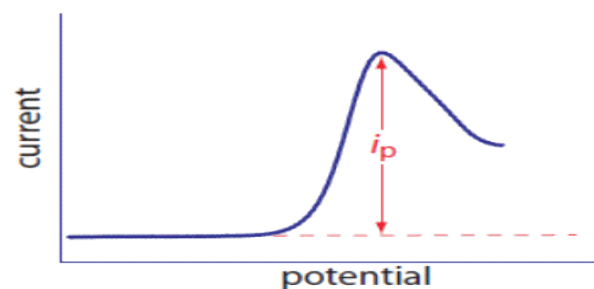
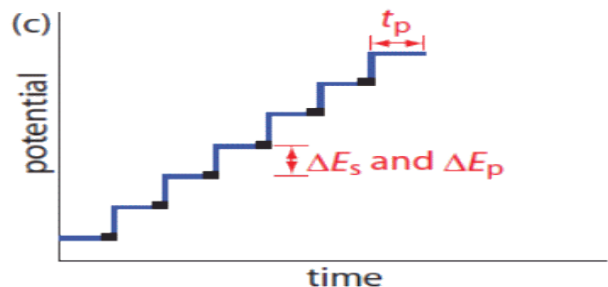
Tipos comuns de voltametria



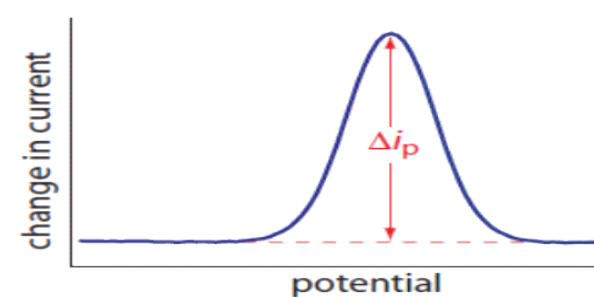
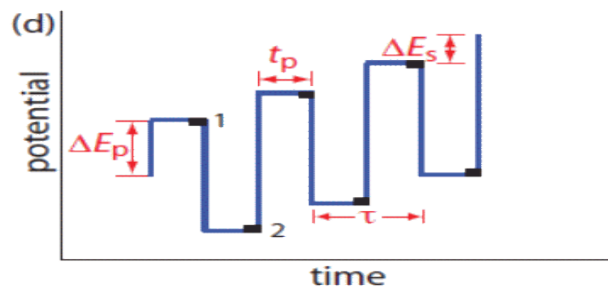
Voltametria de pulsos



Voltametria de pulsos diferencial



Voltametria convencional
(*staircase* sem convecção)



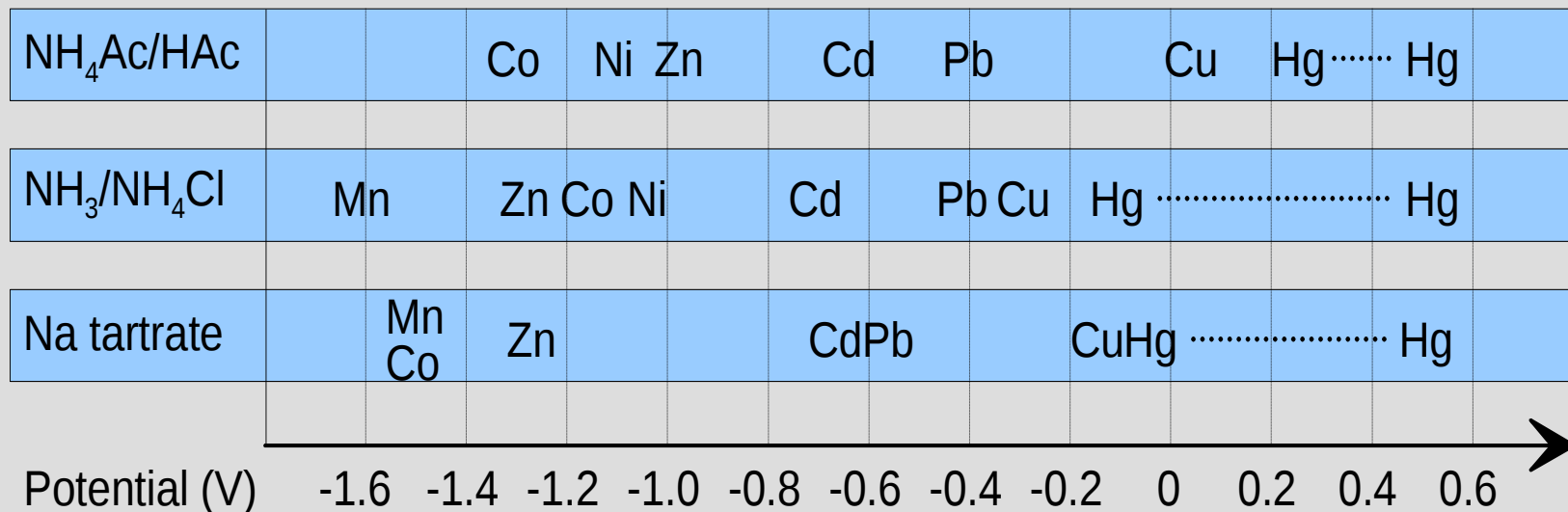
Voltametria de onda quadrada

Melhora da seletividade por complexação

A seletividade da voltametria é melhor, p.ex., que a da espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis, mas não do que a espectrometria atômica de absorção ou emissão

Pode-se explorar o fato de que íons metálicos complexados são mais difíceis de reduzir; ocorre deslocamento da onda no sentido negativo

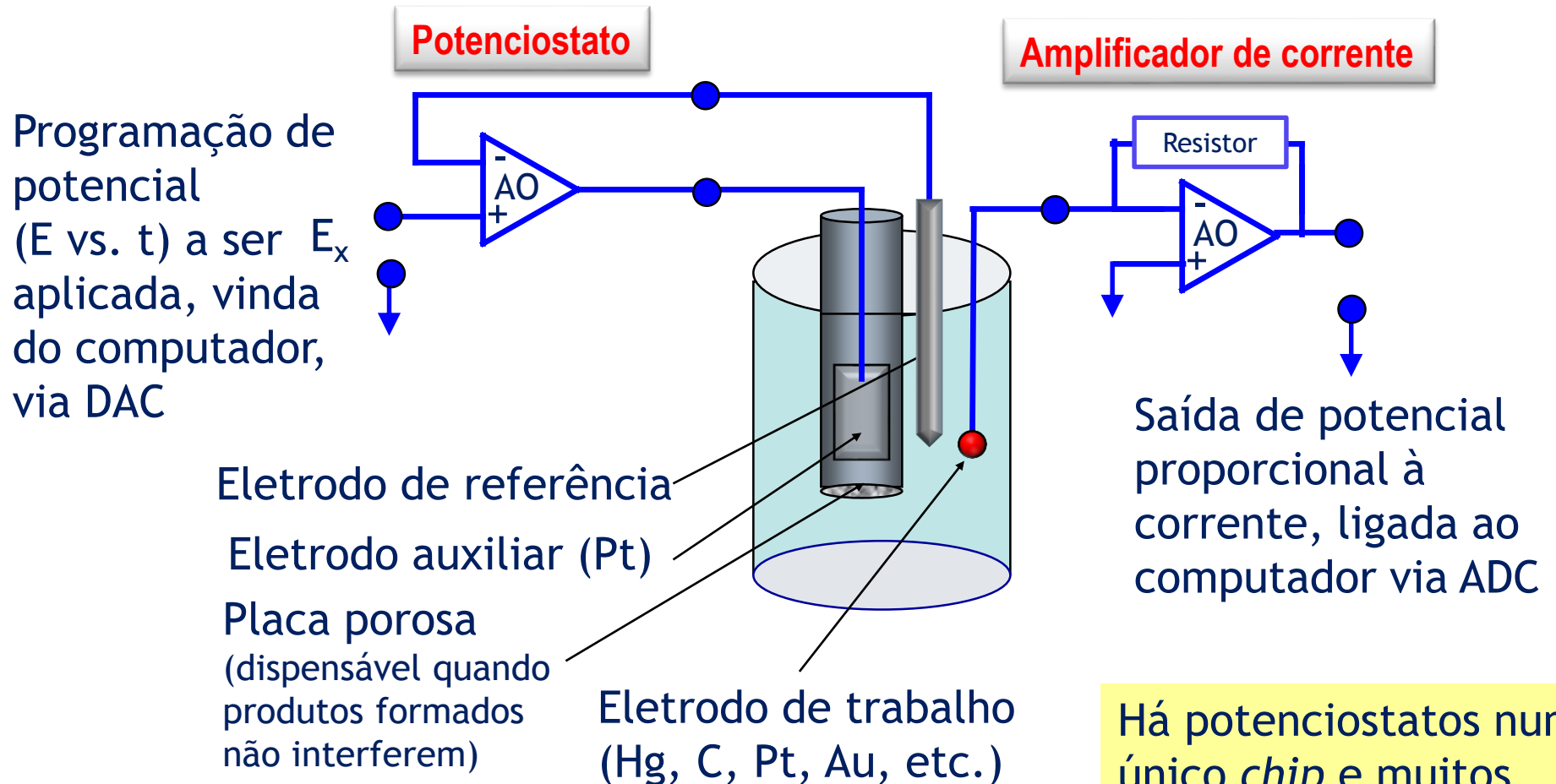
Constantes de estabilidade (e, portanto, o deslocamento das ondas polarográficas) dependem dos íons metálicos e dos ligantes envolvidos, Escolha do ligante permite resolver a sobreposição de ondas



Instrumentação simples para voltametria

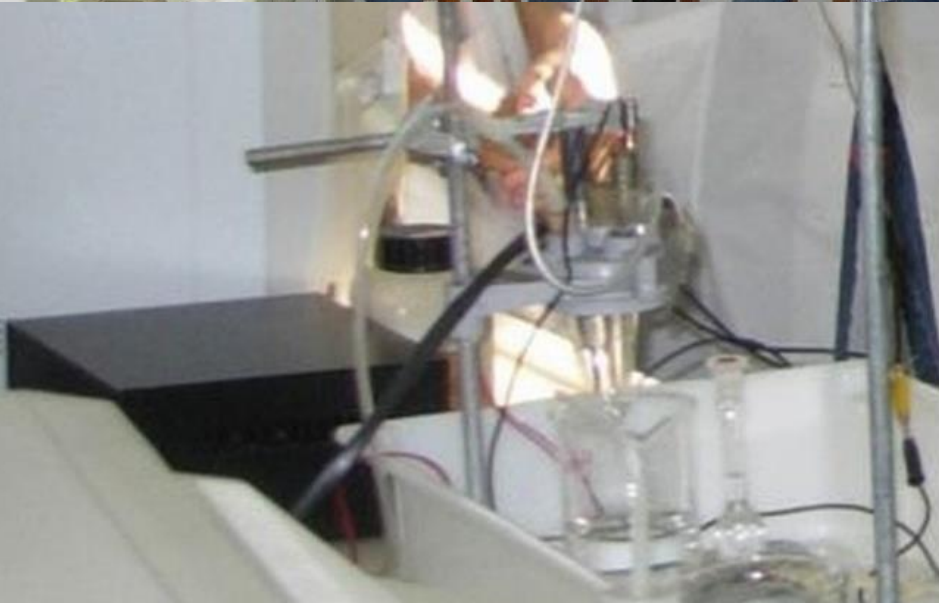
Com 2 (ou 3) amplificadores operacionais, um computador, um ADC e um DAC monta-se um potenciostato simples para voltametria

Conversor de corrente em tensão (mede i sem queda de potencial)



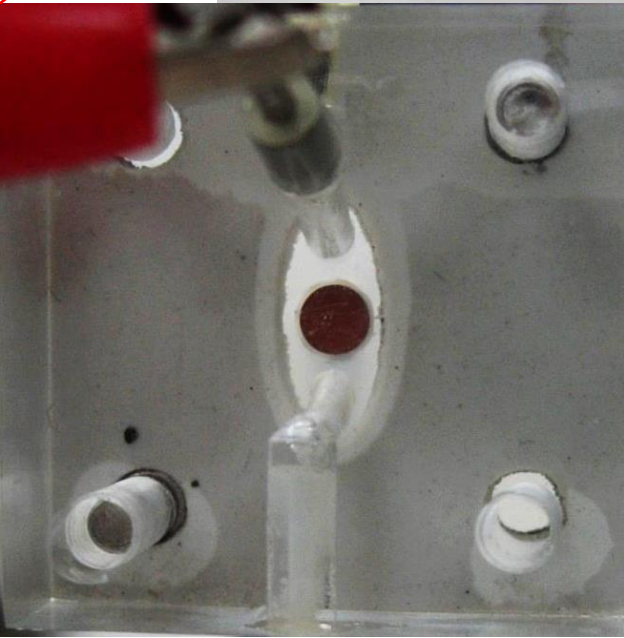
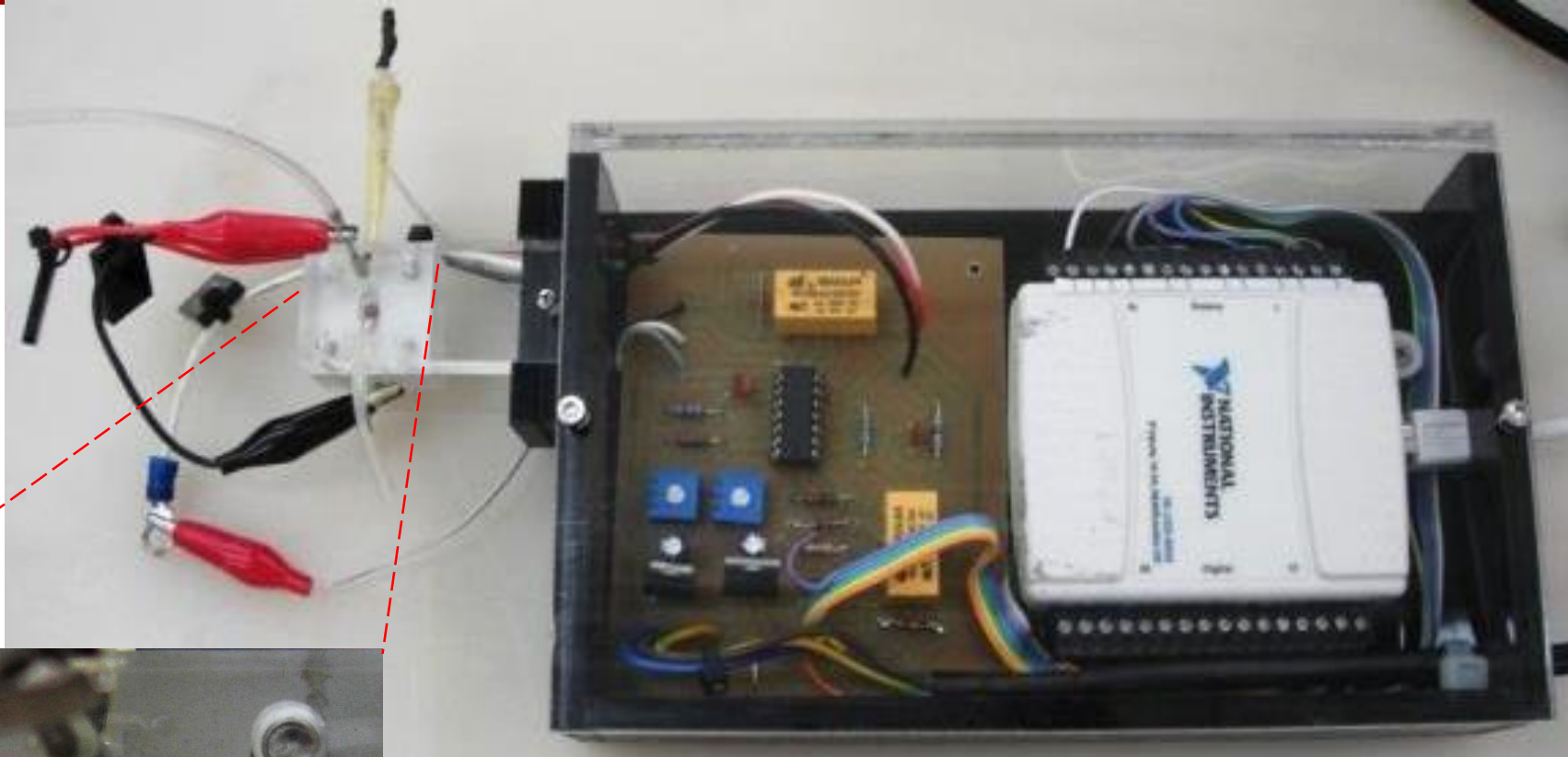
Há potenciostatos num único *chip* e muitos aparelhos comerciais

Potenciostato para aulas de eletroanalítica no IQ-USP



Analizador voltamétrico/
polarográfico com destacadore
de gota de mercúrio,
interfaceado a computador,
em uso numa aula de
eletroanalítica

Detector amperométrico com célula em fluxo

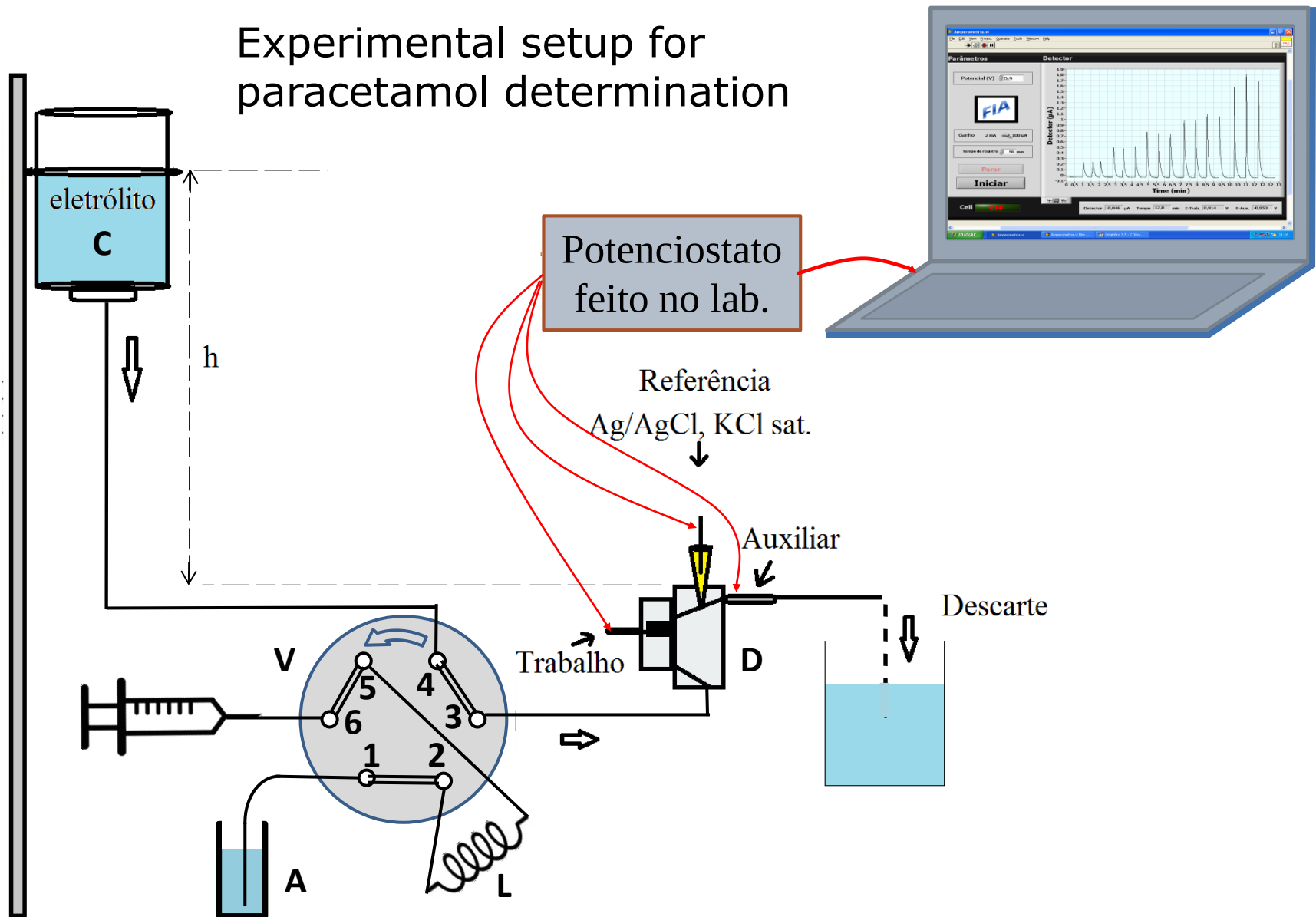


Detetor para sistema amperométrico em fluxo, para uso didático e pesquisa simples composto de: Célula + potenciostato + interface (National DAQ) + software (Labview).

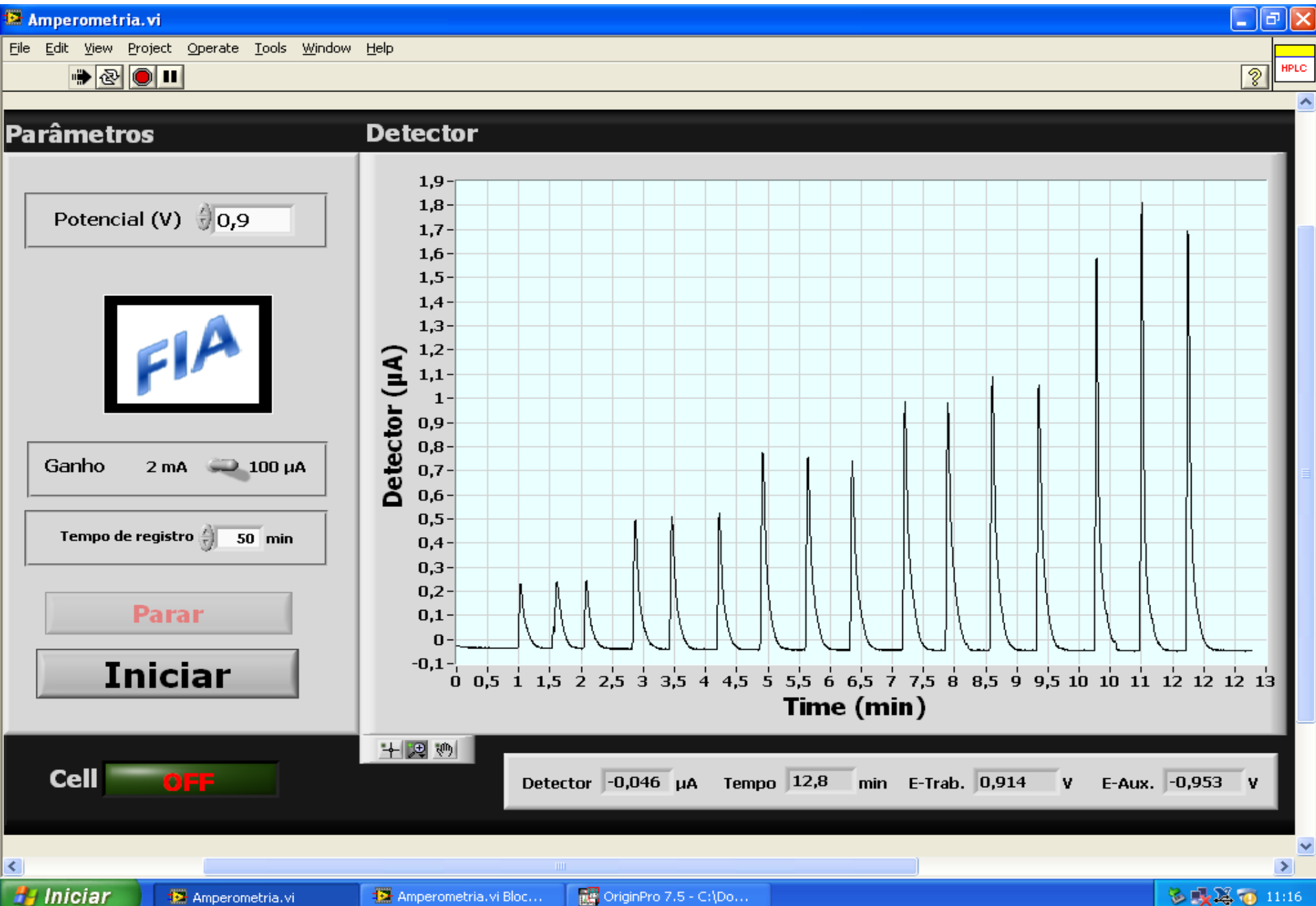
O mini-eletrodo de referência de Ag/AgCl é montado em ponteira de pipeta (muito citado)
O eletrodo de trabalho pode ser modificado.

Sistema em fluxo amperométrico para uso didático

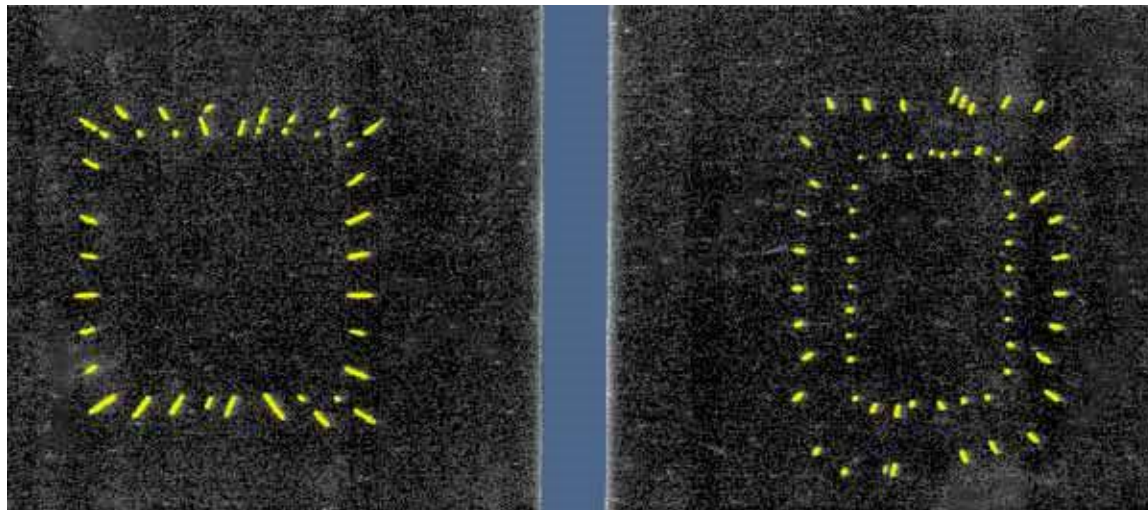
Experimental setup for
paracetamol determination



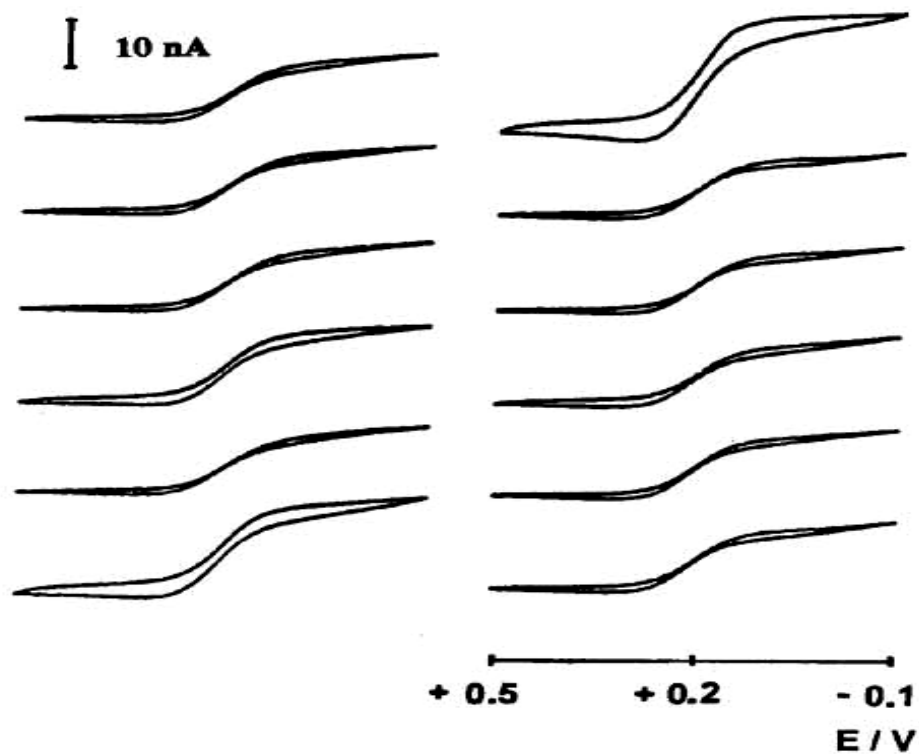
Interface do FIA-Amperométrico em Labview



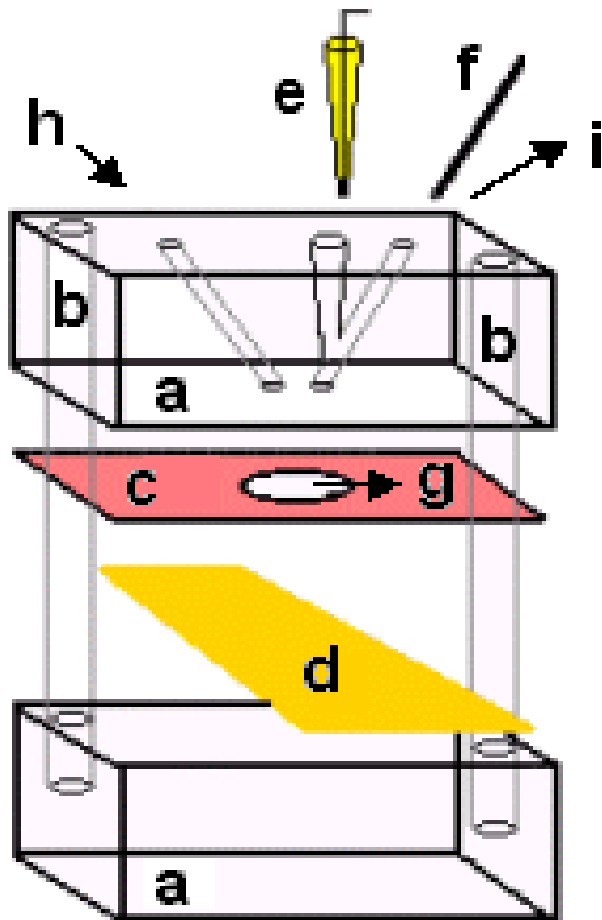
Matriz de eletrodos de ouro de *chips* lixados



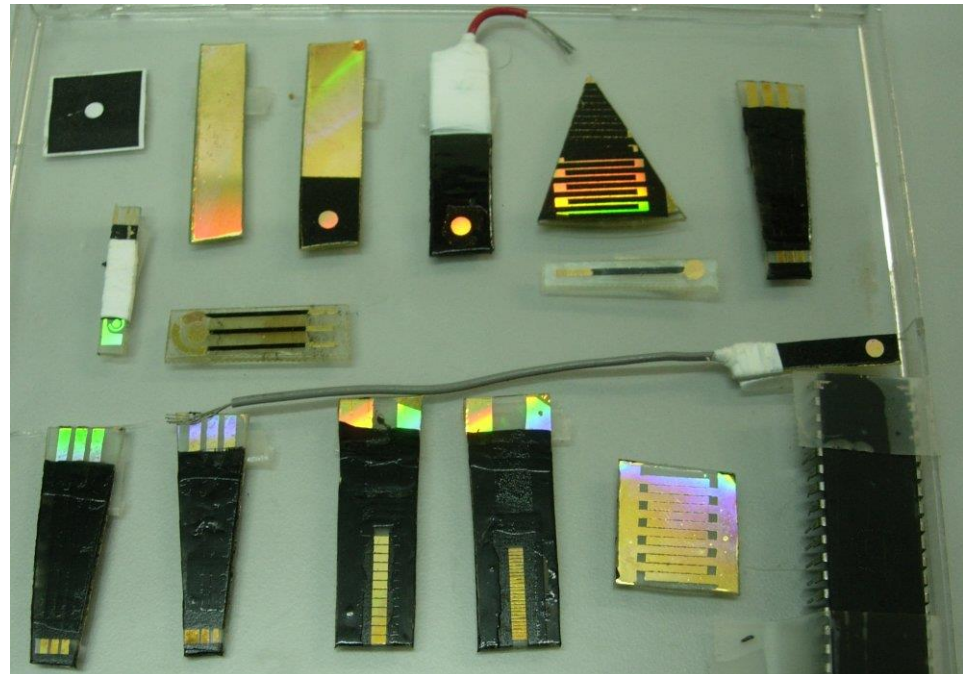
Lúcio Angnes
Professor Titular
IQ-USP



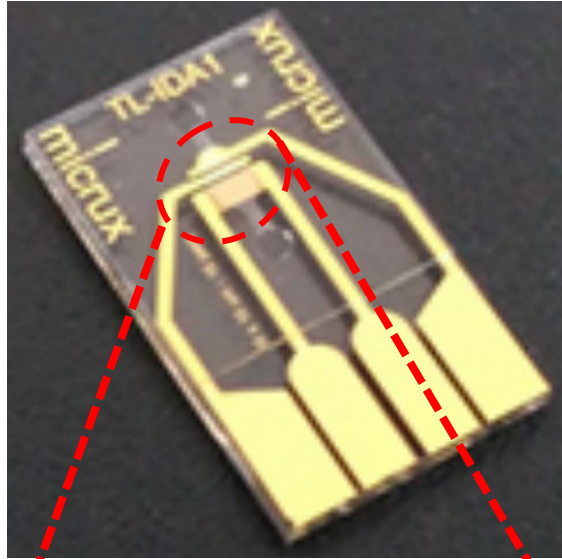
Eletrodos de ouro de CD-Rs e célula em fluxo



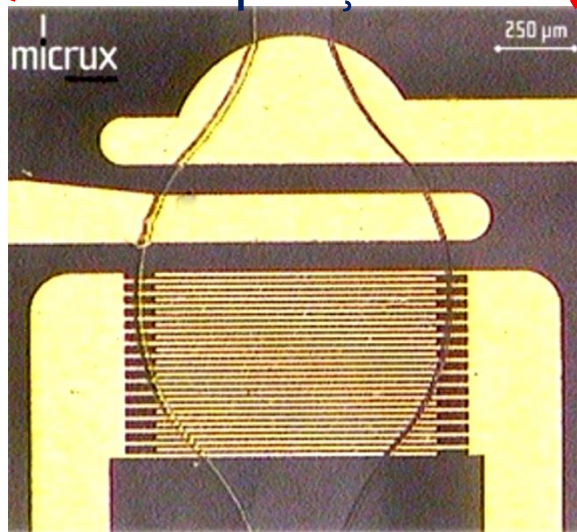
Flow cell with (modifiable)
Au electrode cut from a CD-R
Angnes *et al.*



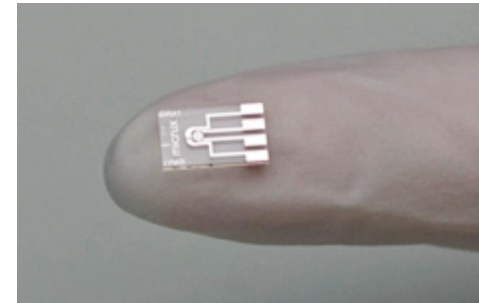
Eletrodos interdigitados comerciais



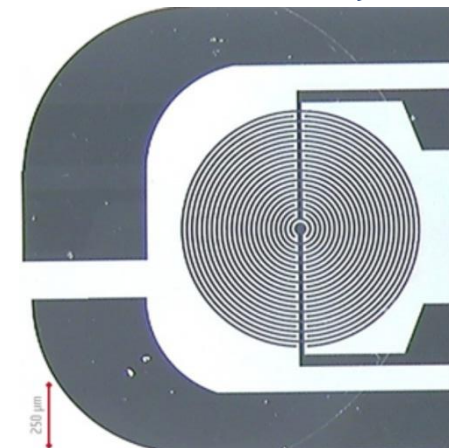
Ampliação



» Ref. TL-IDA1-Au150 nm
thin-film gold electrodes
Channel width: 250 μm / 1 mm (EC cell)
Channel height: 40 μm
Channel volume: 55 nL
Inlet / outlet: 0.7 mm $\varnothing$
Working electrode: two 10- μm
microelectrode arrays
Number of fingers: 15 pairs
Microelectrodes gap: 10 μm



Ampliação



http://www.micruxfluidic.com/products-electrochemical_sensors.html#2

Melhora sensibilidade por ASV

Acumulação eletroquímica seguida de redissolução (stripping voltammetry)

Alto fator de pré-concentração (p.ex. 100X)

Excelente sensibilidade

Funciona bem em fluxo

Permite especiação (estado redox e biodisponibilidade)

Matéria orgânica (contém ligantes) pode interferir (deve ser decomposta, quando se quer conc. total de metal)

Instrumentação compacta, consome pouca energia

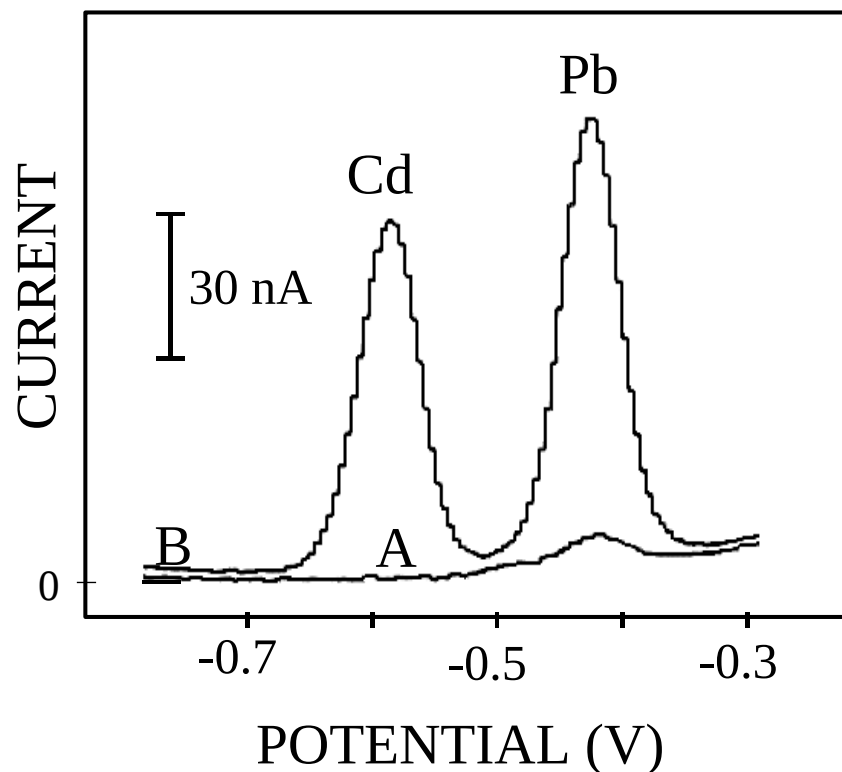
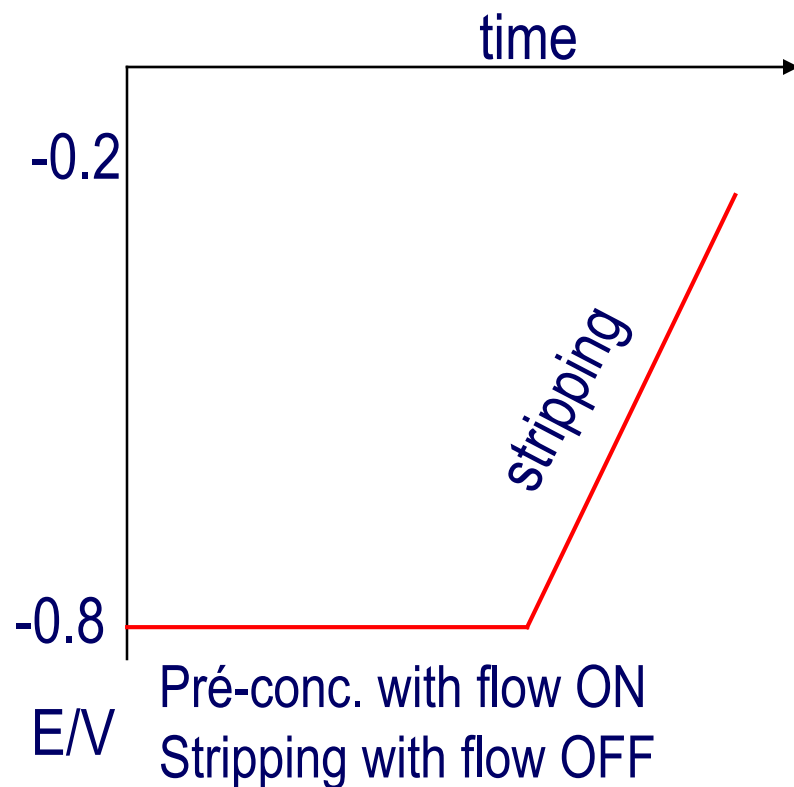
Aplicável a espécies eletroprecipitáveis por redução ou oxidação (deposição de metal, composto insolúvel ou amálgama)

Pode haver formação de compostos intermetálicos

Aplicável a adsorbatos orgânicos ou organometálicos (complexos)

Pode haver saturação e adsorção competitiva

Stripping voltammetry



FA-differential pulse stripping voltammograms for A) 0.100 mol L^{-1} acetate/acetic acid buffer and B) $6.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cd(II)}$ and $7.2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ Pb(II)}$ in HNO_3 0.010 mol L^{-1} .

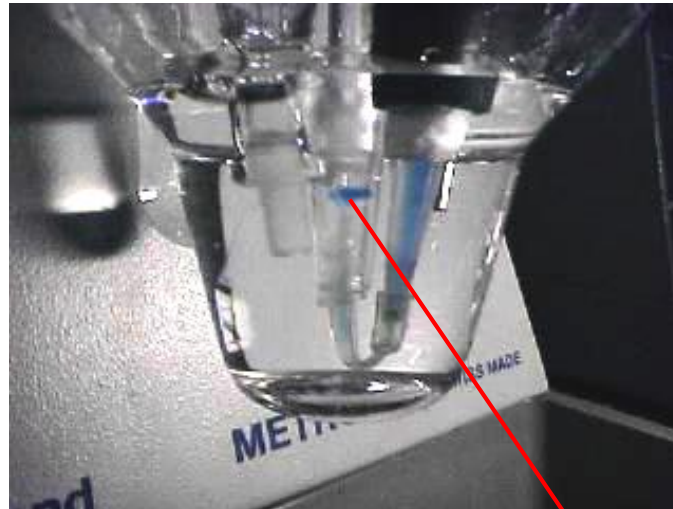
Conditions: deposition potential: -0.8 V ; deposition time: 60 s ; scan rate: 5 mV s^{-1} ; amplitude: 50 mV ; working electrode: Metrohm MME drop size "3"; carrier solution: acetate buffer; sample volume: $200 \mu\text{L}$; flow rate: 1.2 mL min^{-1} .

BIA-MDE-ASV

Pipetador programável
EDP Plus™ Rainin
há outros, p.ex., da Gilson

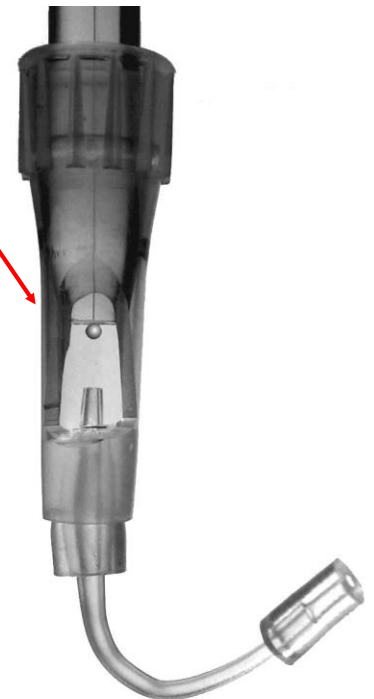


Multimode MDE stand
set as HMDE



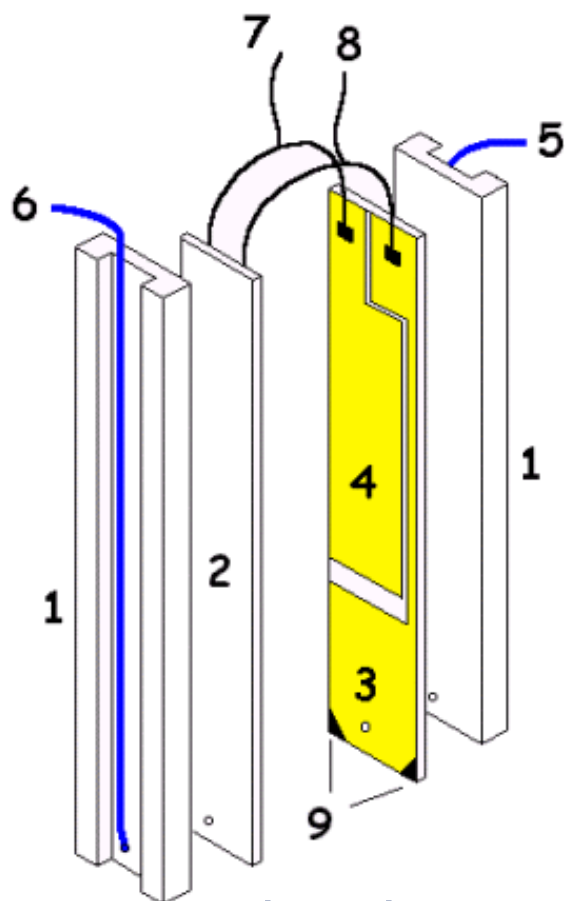
Acumulação de metais
por redução no eletrodo
de mercúrio mediante
injeção com pipetador
de vazão controlada

A redissolução por
voltametria é feita sem
convecção

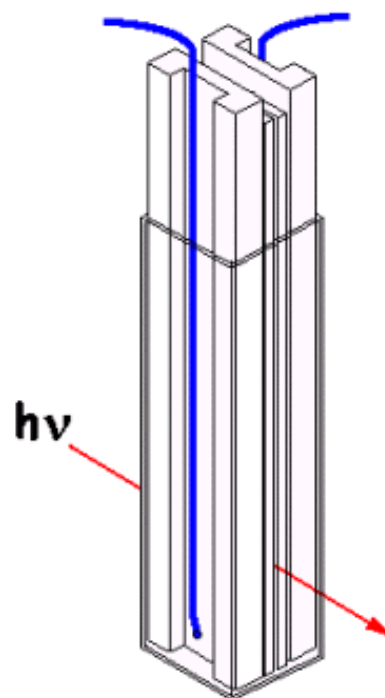


Espectroeletróquímica em fluxo

Espectroeletróquímica ajuda a elucidar processos de eletrodo e proporciona maior seletividade em aplicações analíticas.



Long optical path spectroelectrochemical flow cell that fits in a conventional cuvette

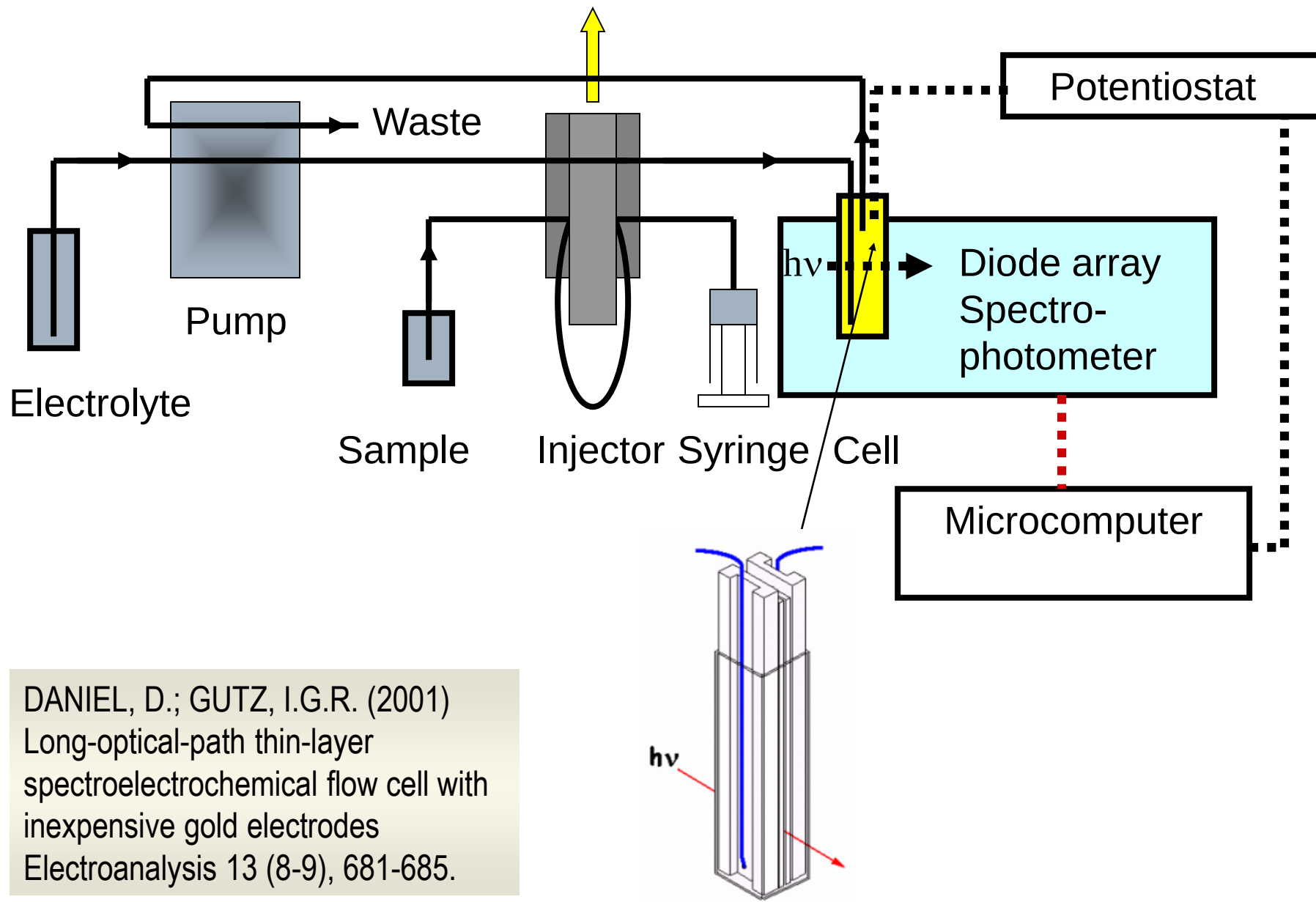


Daniela Daniel
(Agilent)



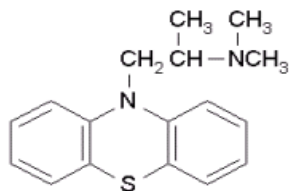
Gold electrode
source

Sistema espectroeletroquímico em fluxo

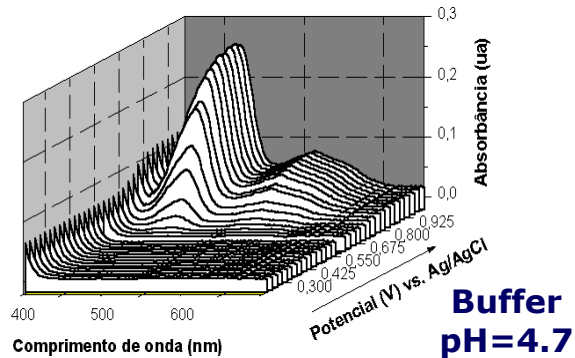
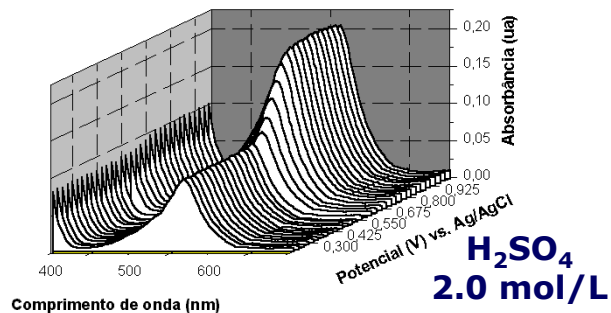
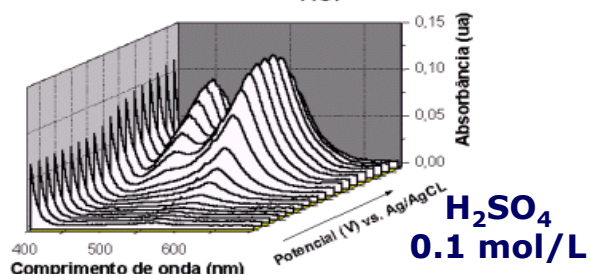


Espectroeletroquímica de fenotiazinas

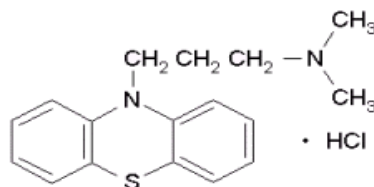
Prometazina



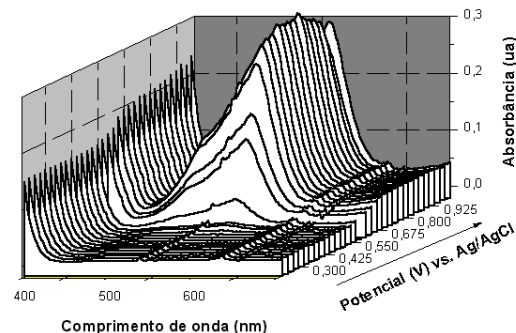
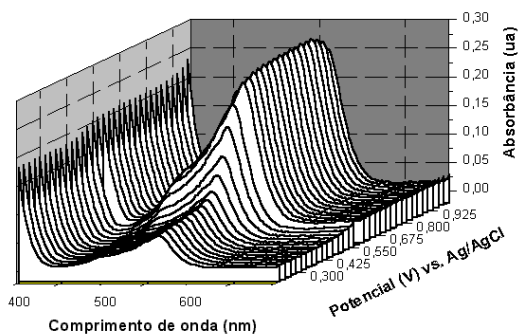
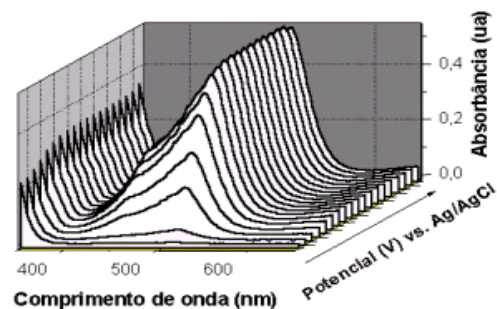
• HCl



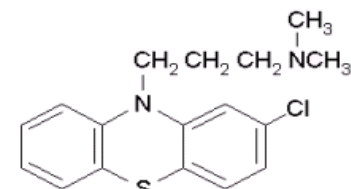
Promazina



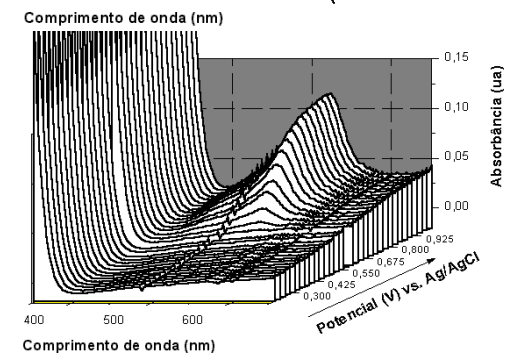
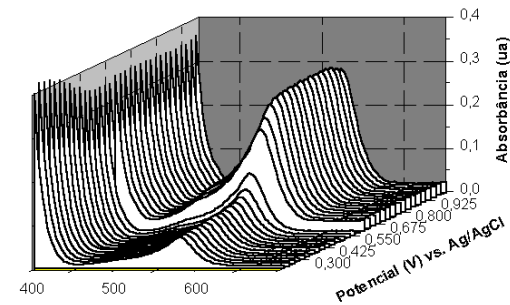
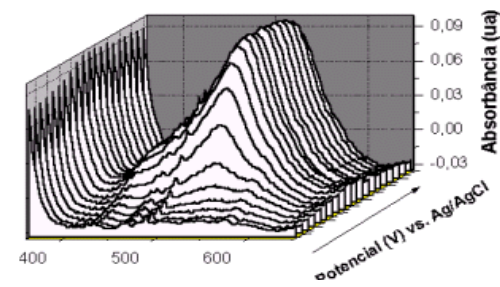
• HCl



Clorpromazina

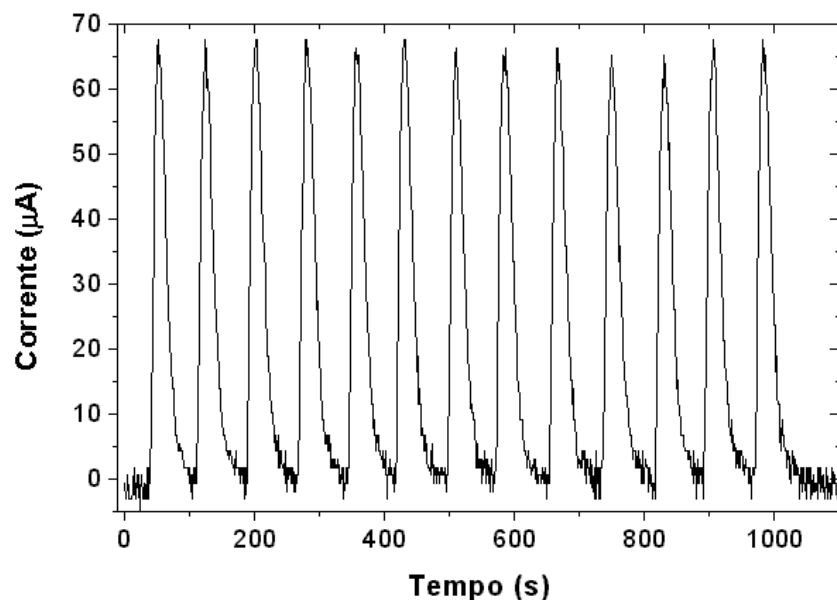


• HCl

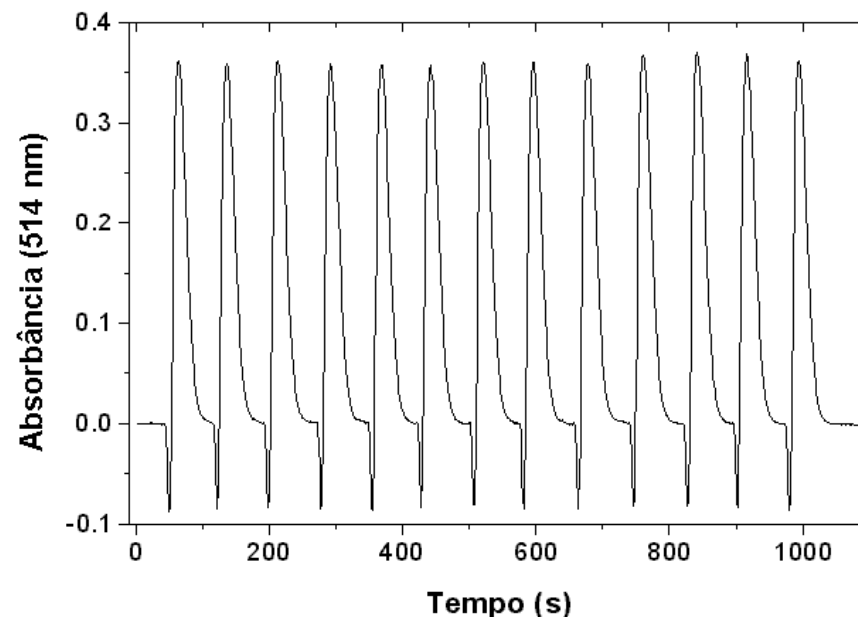


FIA com maior seletividade = i vs. t e A vs. t

Repeatability of amperometric and absorptiometric FIA of Fenegeran



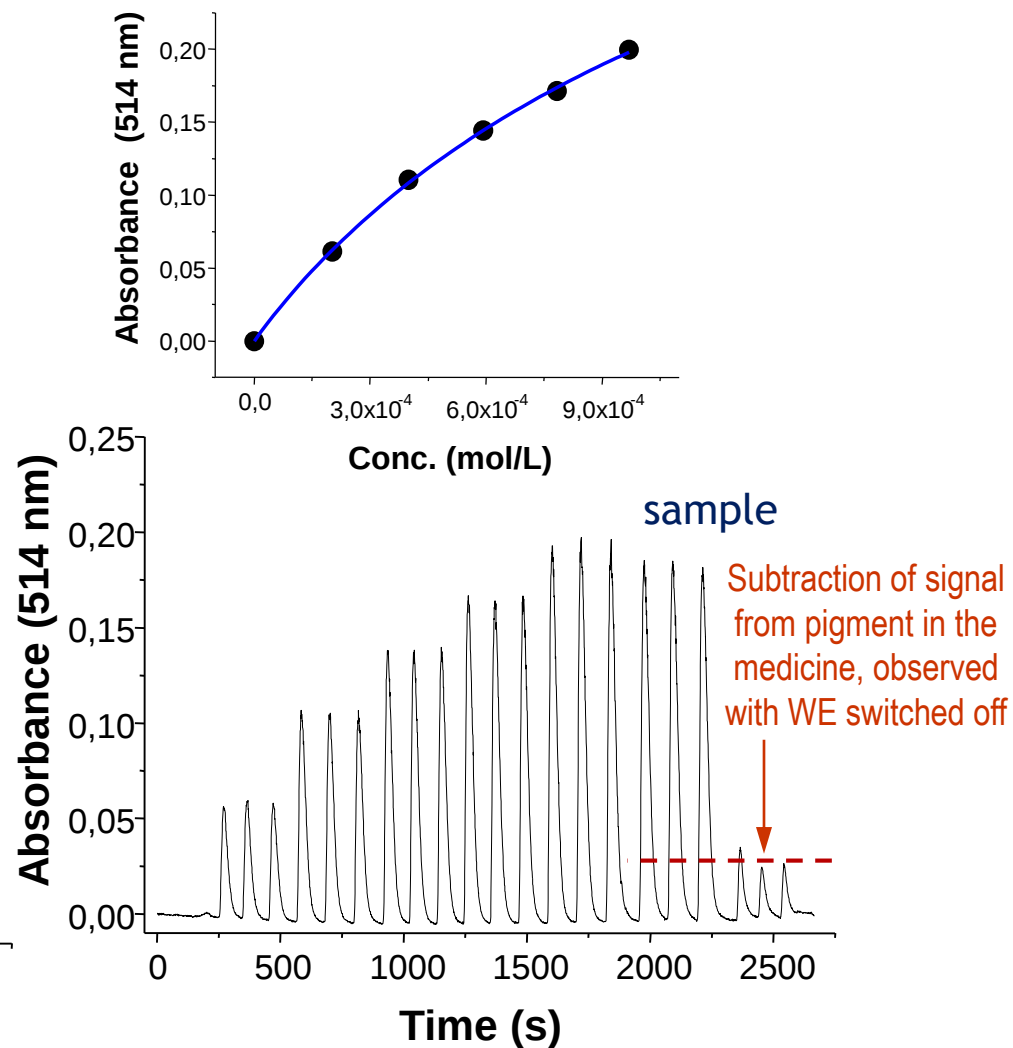
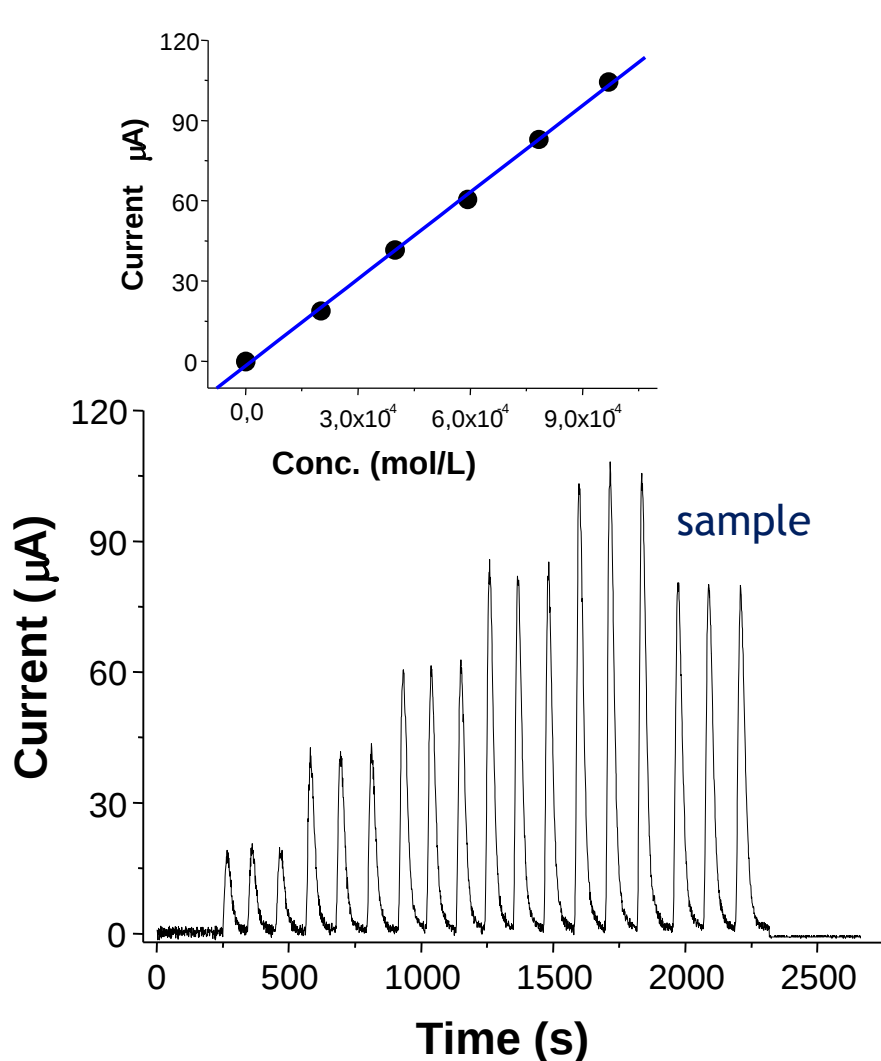
Mean current : 66.5 μA ;
RSD: 1,3%



Mean absorbance
($\lambda=514\text{ nm}$): 0.360 ;
RSD: 1,1%

Solution of Fenegeran with $2.26 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ of promethazine in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Flow rate: 2 mL min^{-1} ; sampling loop: $300 \mu\text{L}$.

Curvas de calibração para prometazina

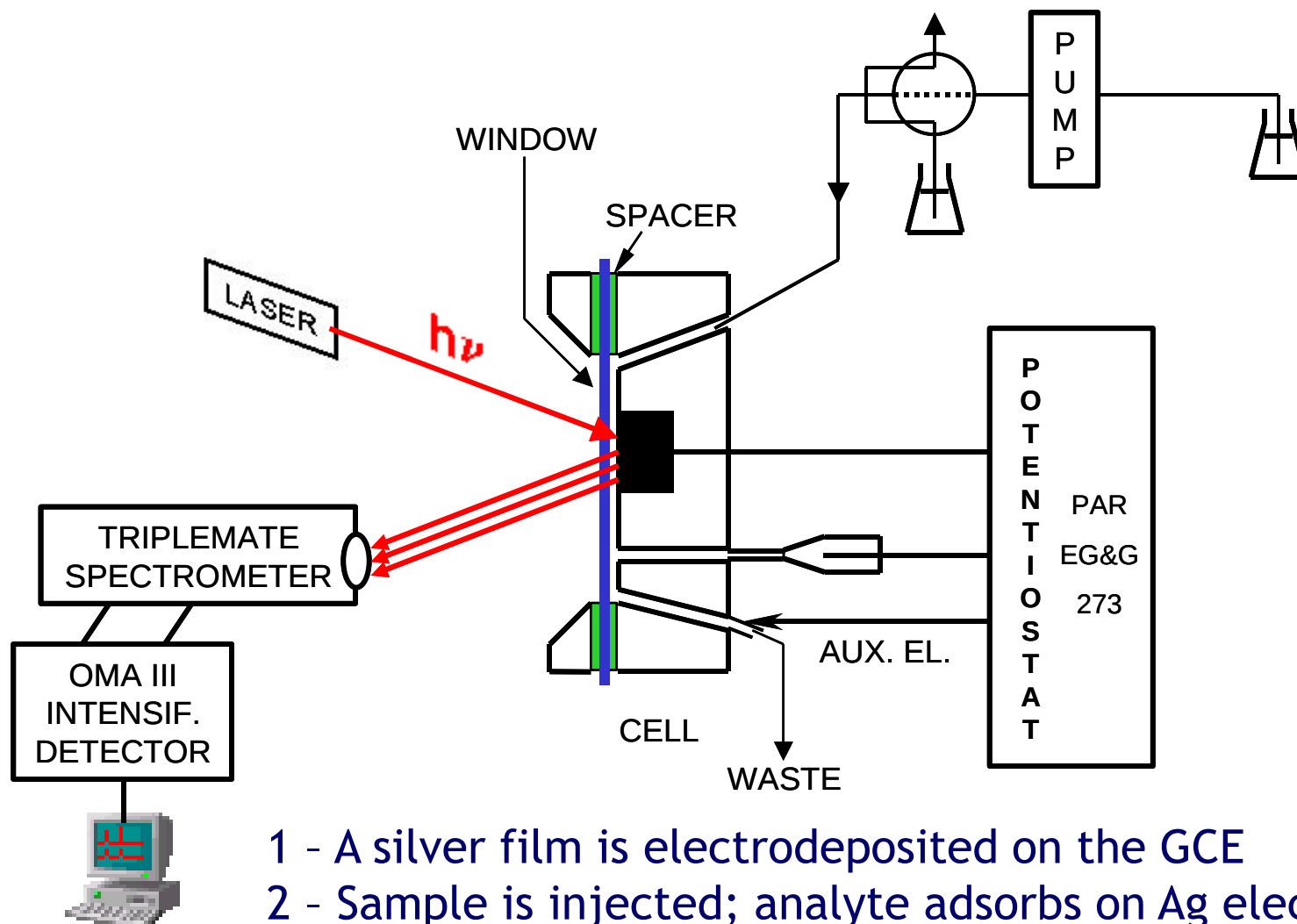


Promethazine analytical curves – FIA current and absorbance signals

Promethazine in H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

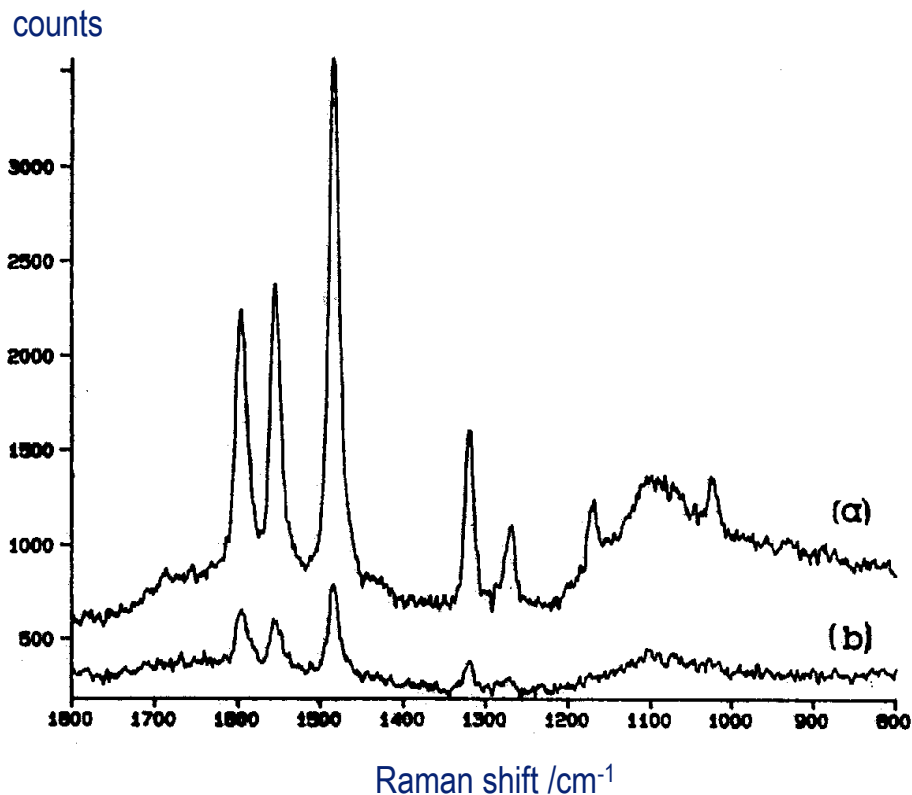
Potential: $0,850 \text{ V}$. Flow rate: 2 mL min^{-1} . Sample loop: $300 \mu\text{L}$.

Análise em fluxo - detecção por Raman intensificado



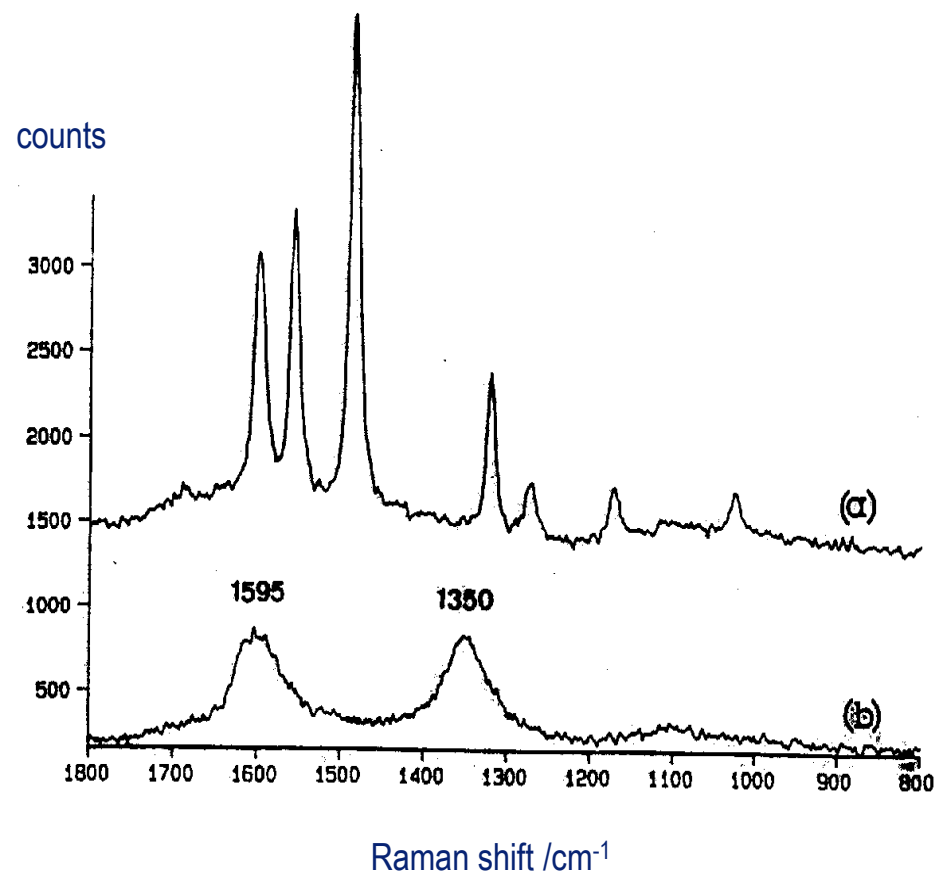
- 1 - A silver film is electrodeposited on the GCE
- 2 - Sample is injected; analyte adsorbs on Ag electrode
- 3 - Surface enhanced Raman scattering spectrum is recorded
- 4 - Analyte and silver film are stripped

SERRS de $\text{Fe}(\text{bipy})_3$ em Ag eletrodepositado em GC



a) SERRS of $\text{Fe}(\text{bipy})_3$
adsorbed on Ag electrode

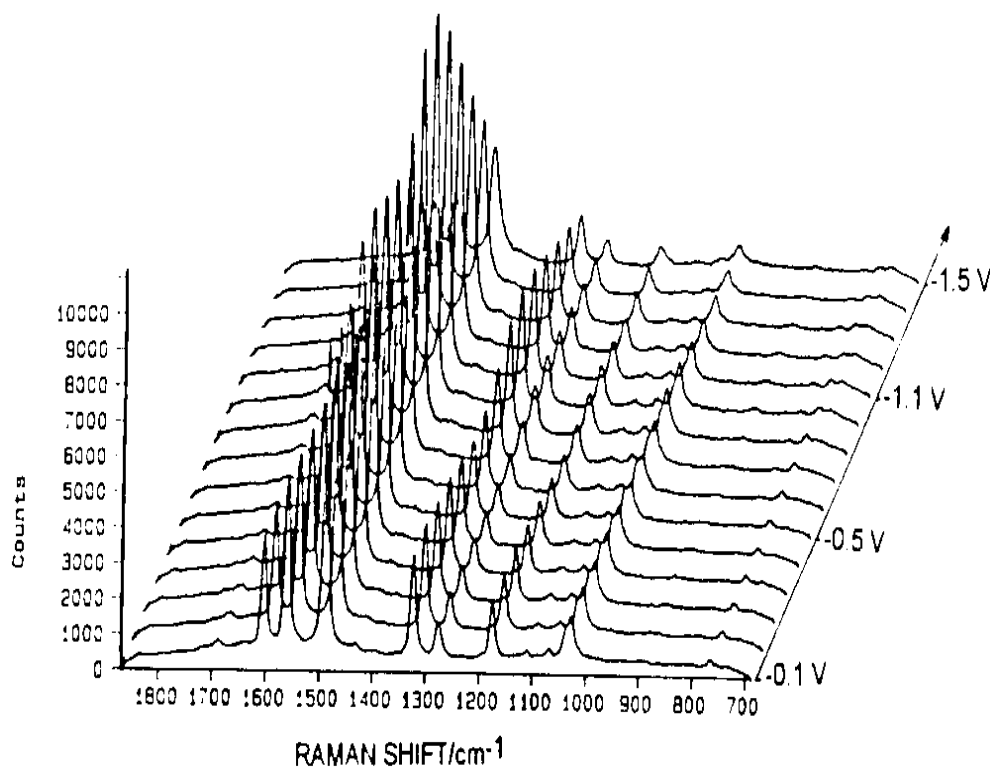
b) Baseline after (unsuccessful)
electrochemical cleaning



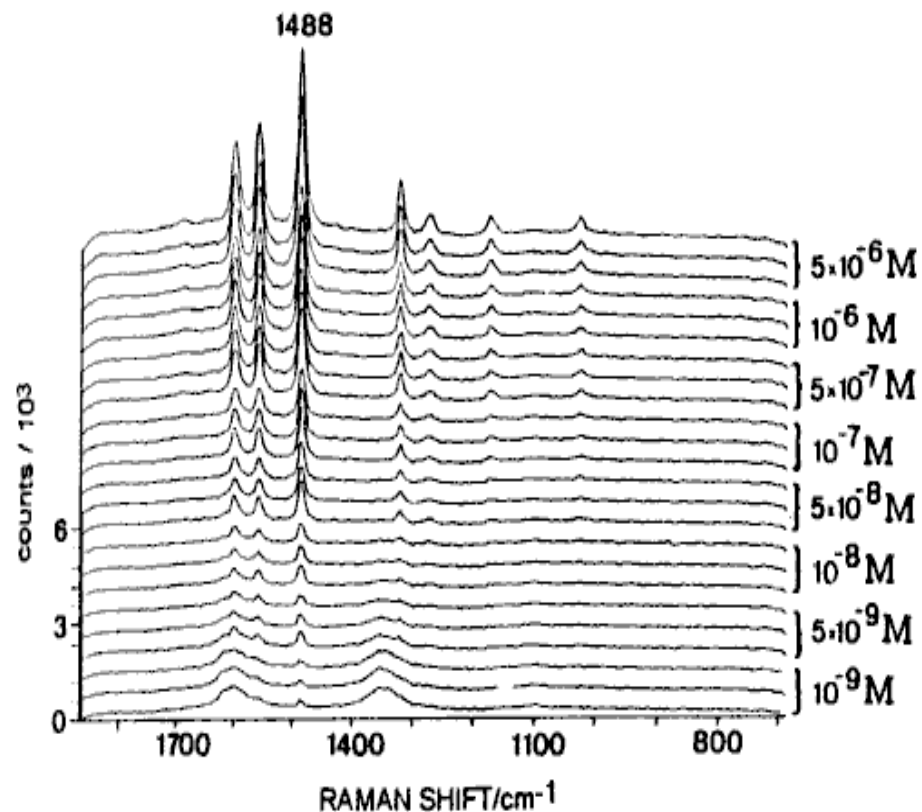
a) $\text{Fe}(\text{bipy})_3$ adsorbed on GCE + Ag electrode

b) Baseline after stripping the Ag film with the
complex (remaining signals are from carbon).

SERRS de $\text{Fe}(\text{bipy})_3$ sobre prata



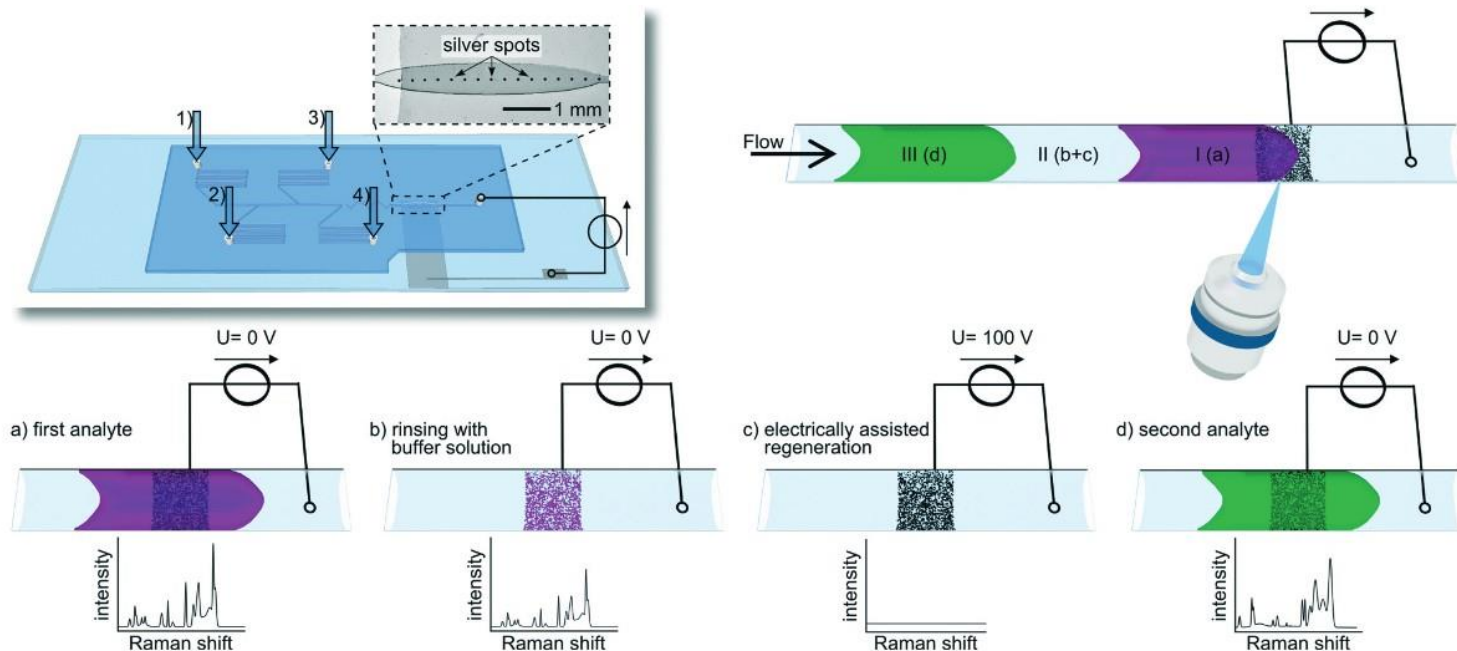
Potencial dependence of the SERRS intensity of the complex adsorbed on a silver electrode



SERRS spectra of the complex at different concentrations

Regeneração *on-chip* de substratos para SERS

A técnica SERS (Surface-enhanced Raman spectroscopy) tornou-se importante no campo da microfluídica por causa do seu potencial de detecção de analitos sem marcador, de forma sensível e não destrutiva. Substratos estacionários para SERS (p.ex., partículas de Ag impressas sobre ITO), desativados por adsorção, podem ser reativados eletroquimicamente.



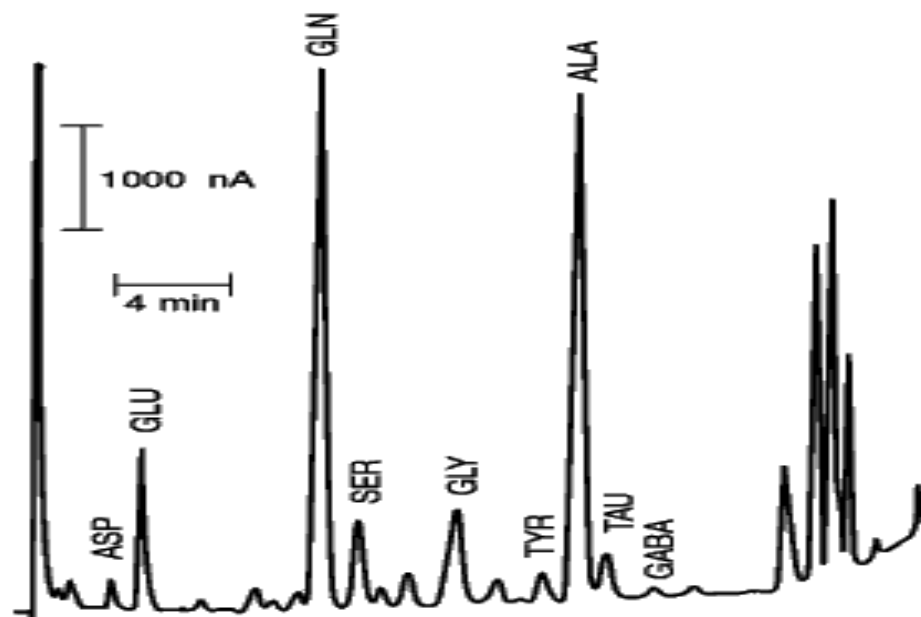
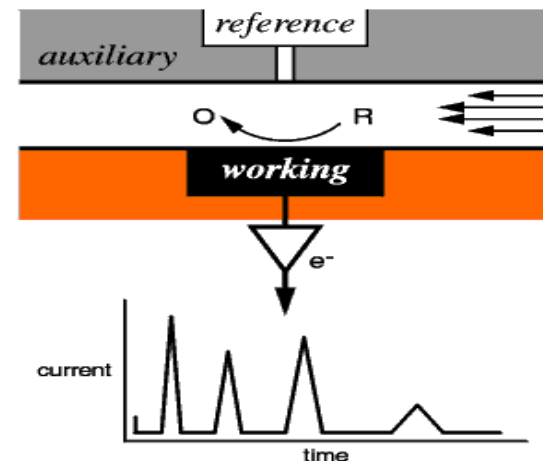
Fast electrically assisted regeneration of on-chip SERS substrates

T.-A. Meier, E. Poehler, F. Kemper, O. Pabst, H.-G. Jahnke, E. Beckert, A. Robitzki and D. Belder, *Lab Chip*, 2015, **15**, 2923 DOI: 10.1039/c5lc00397k

Detecção eletroquímica em FIA, HPLC e CE

Classes de compostos susceptíveis à detecção voltamétrica:

- * Fenóis
- * Aminas aromáticas
- * Aminas biogênicas
- * Poliaminas
- * Sulfidrilas
- * Dissulfetos
- * Peróxidos
- * Nitro compostos
- * Tiuréias
- * Aminoácidos
- * Açúcares
- * Carbohidratos
- * Polialcoois
- * Fenotiazinas
- * Sulfitos



**Aminoácidos em microdialisado
de cérebro de cachorro**

Células em fluxo para HPLC, FIA e CE

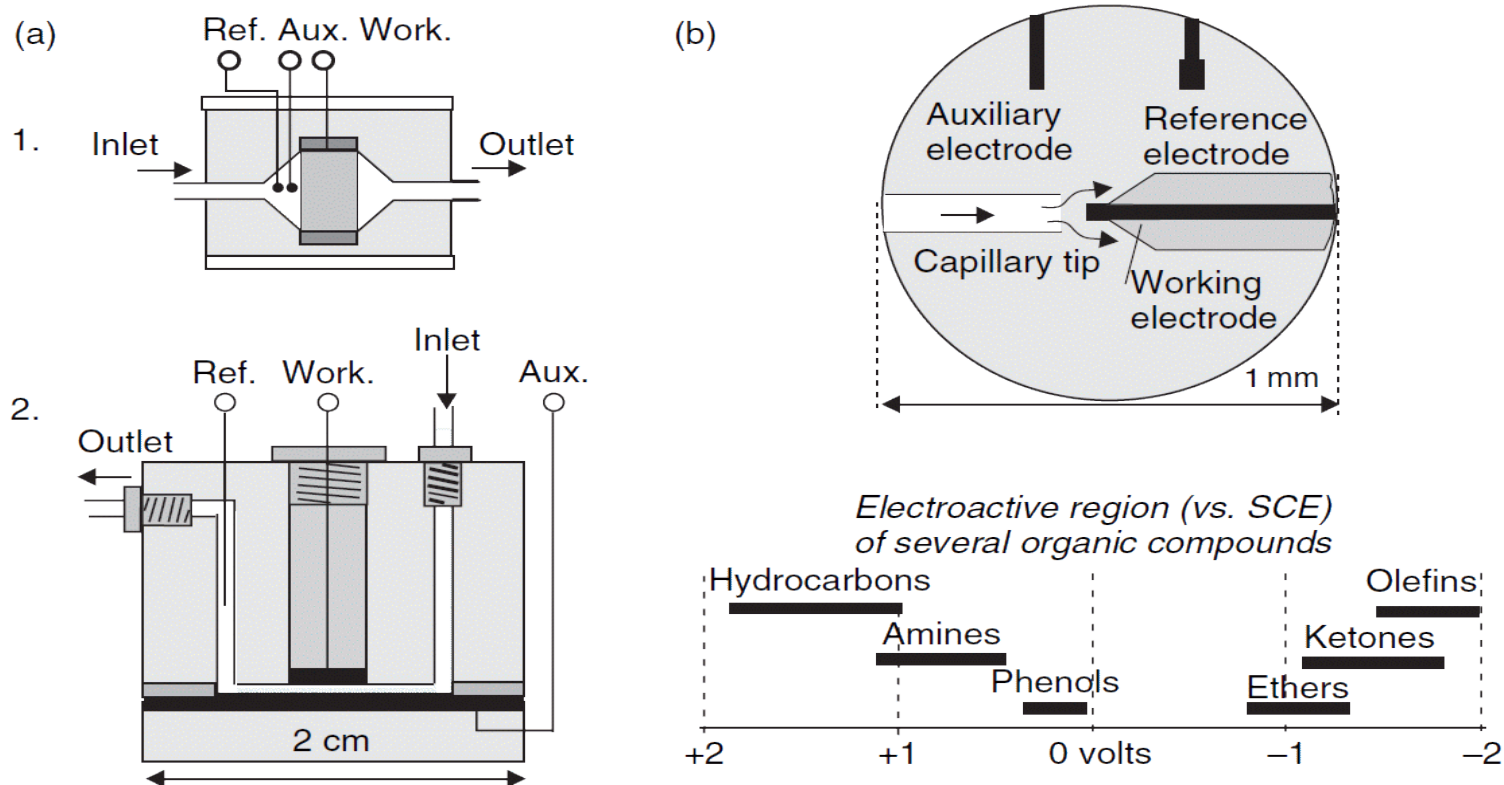
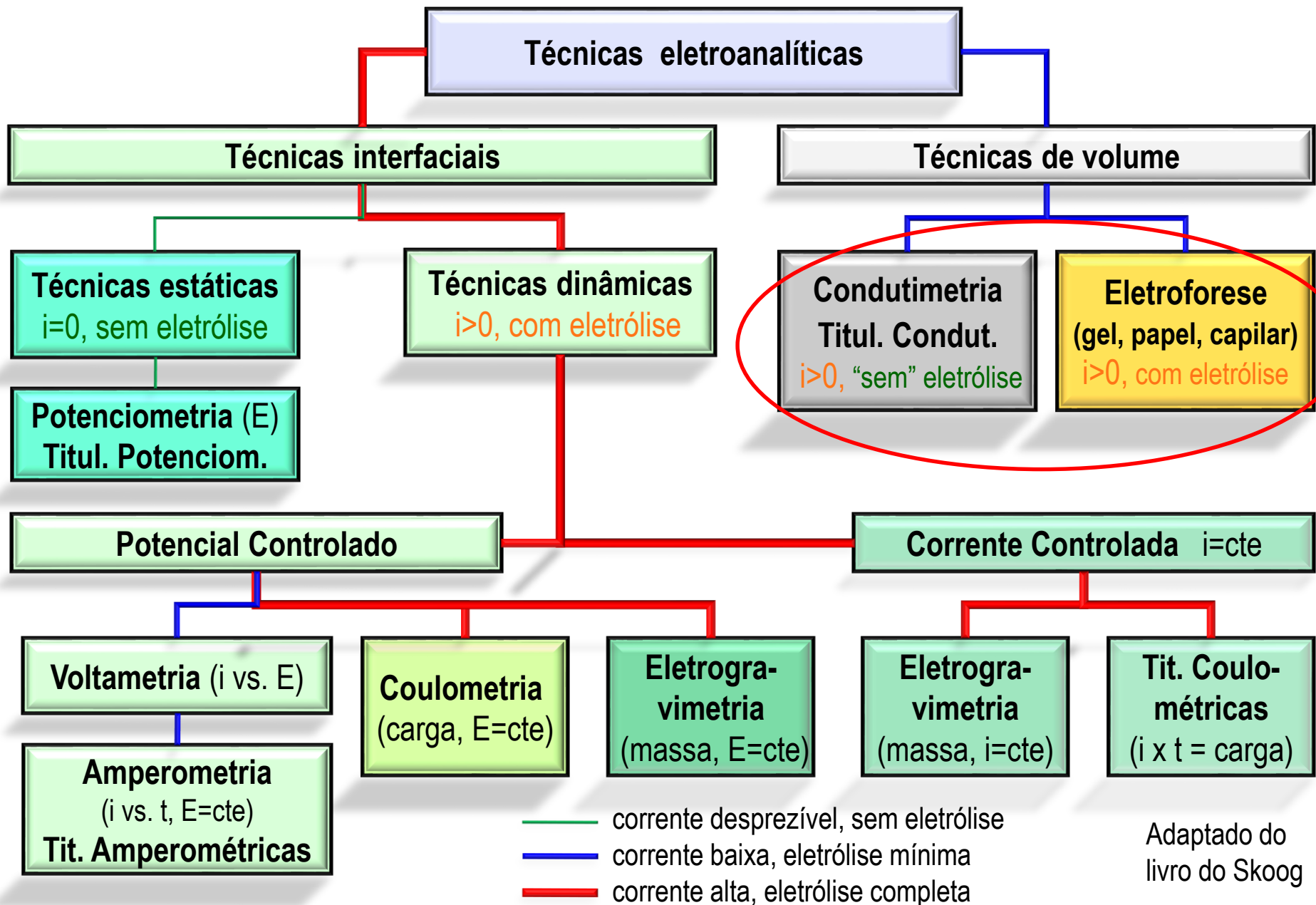


Figure 20.5 *Amperometric detection in HPLC and HPCE.* (a) Two models of detector cells. The porous graphite working electrode have a large surface and operates under coulometric conditions. The flow of the mobile phase at the working electrode ensures renewal of the electroactive species; (b) Detail of the end of a capillary in HPCE. The working electrode, placed on the cathodic side of the apparatus, is bathed by ions exiting the capillary. Apart from phenols, aromatic amines and thiols, few analytically important molecules are electroactive.

Classificação de técnicas para sensores e analisadores



— corrente desprezível, sem eletrólise
— corrente baixa, eletrólise mínima
— corrente alta, eletrólise completa

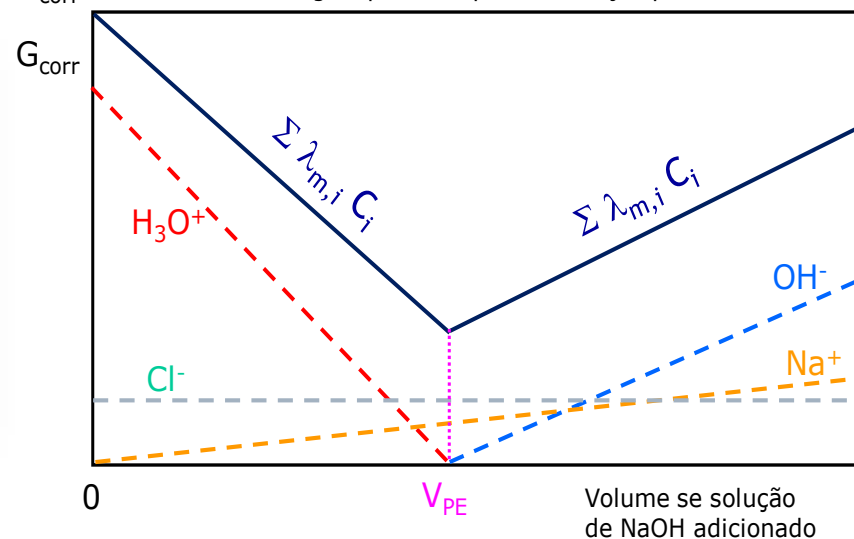
Adaptado do
livro do Skoog

Condutimetria

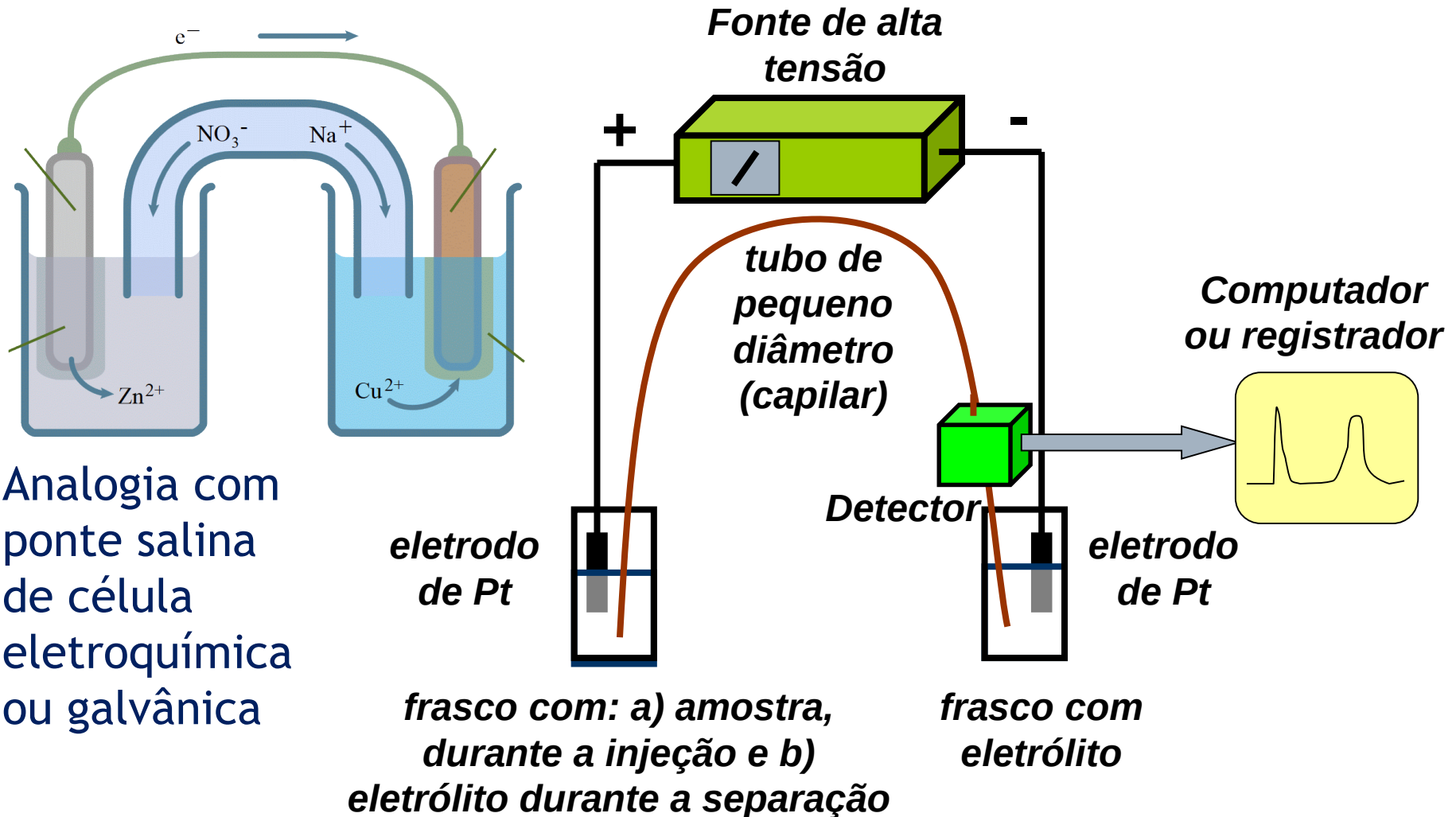
Cátions	λ_+^0 / mS m ² mol ⁻¹	ânions	λ_-^0 / S cm ² mol ⁻¹
H ⁺	349,6	OH ⁻	199,1
Li ⁺	38,69	Cl ⁻	76,34
Na ⁺	50,11	Br ⁻	78,4
K ⁺	73,50	I ⁻	76,8
Mg ²⁺	106,12	SO ₄ ²⁻	159,6
Ca ²⁺	119,00	NO ₃ ⁻	71,4
Ba ²⁺	127,28	CH ₃ CO ₂ ⁻	40,9



G_{corr} = condutância corrigida para compensar diluição pelo titulante



Eletroforese capilar



A separação entre os íons da amostra injetada no capilar se dá por diferenças nas suas mobilidades (migração) sob efeito de campo elétrico elevado

Detector condutométrico sem contato, C^4D , para CE

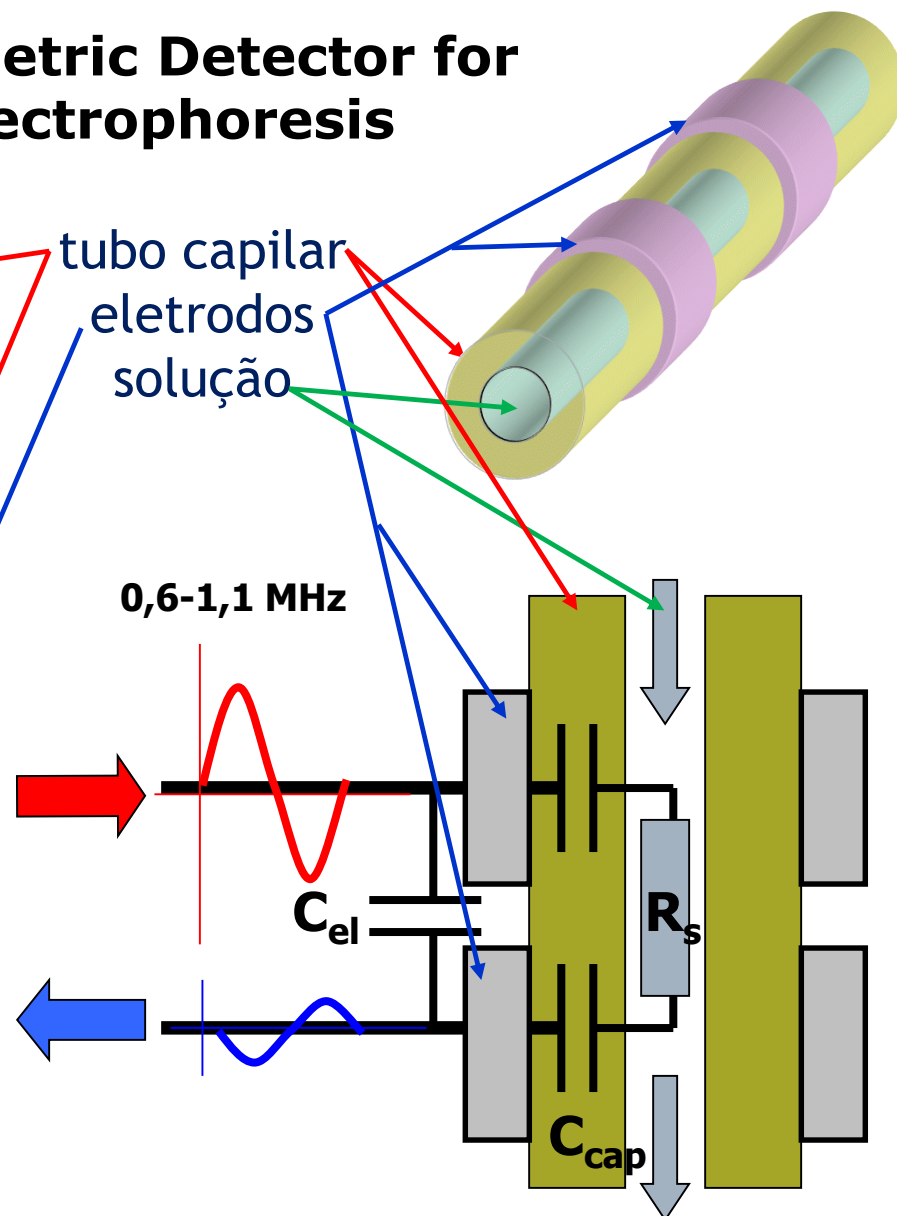
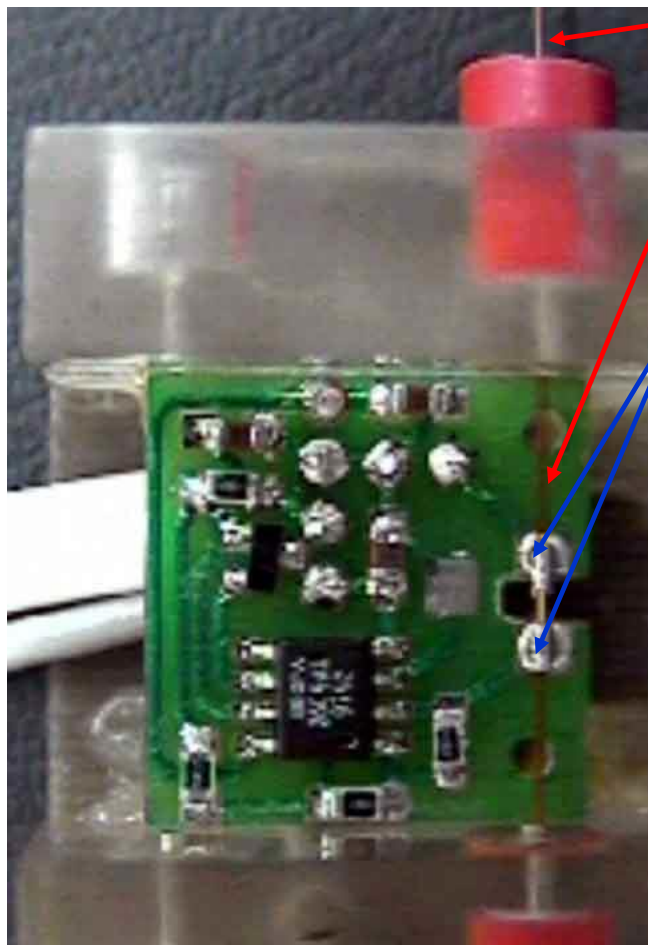


Alberto
Fracassi
IQ-UNICAMP



Claudimir
L. do Lago
Prof. Titular
IQ-USP

An Oscillometric Detector for Capillary Electrophoresis



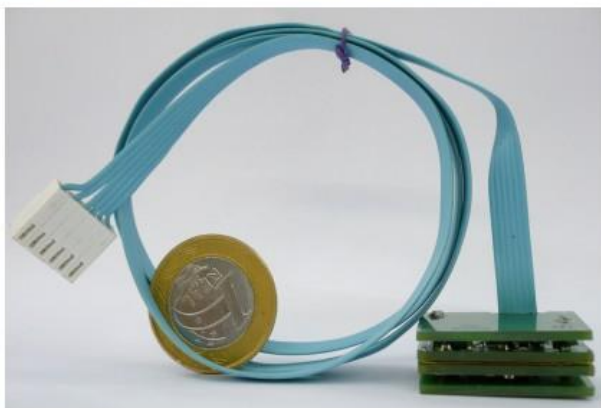
Open Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detector - openC4D

[Home](#)[What is the C4D?](#)[Do it yourself](#)[Downloads](#)[Getting Started](#)[Contacts](#)[Sitemap](#)

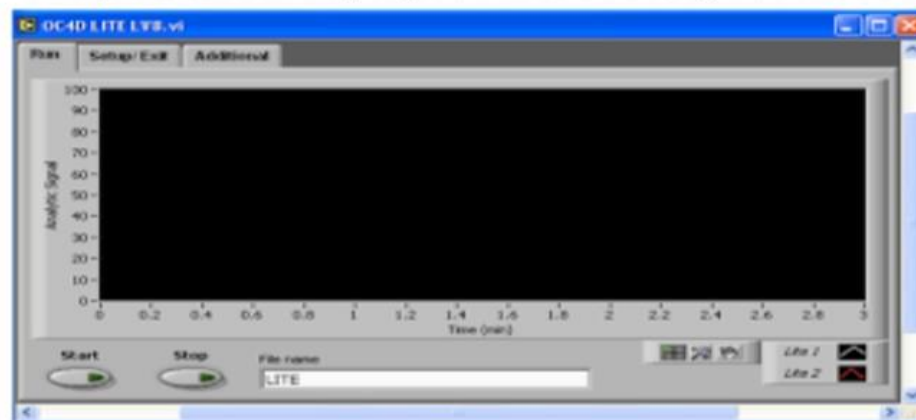
Do it yourself



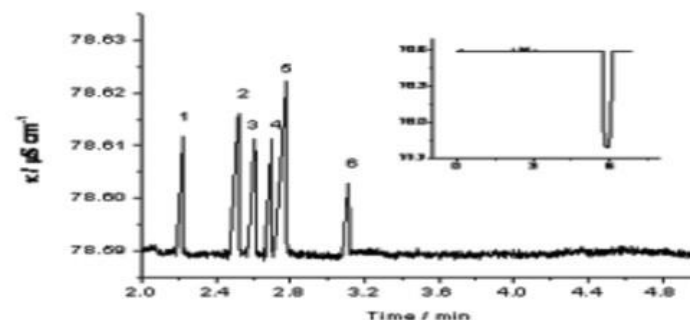
[Downloads](#)
[Hardwares](#)
[Softwares](#)



<https://sites.google.com/site/openc4d/home>



oC4D Lite Software LV8 Version

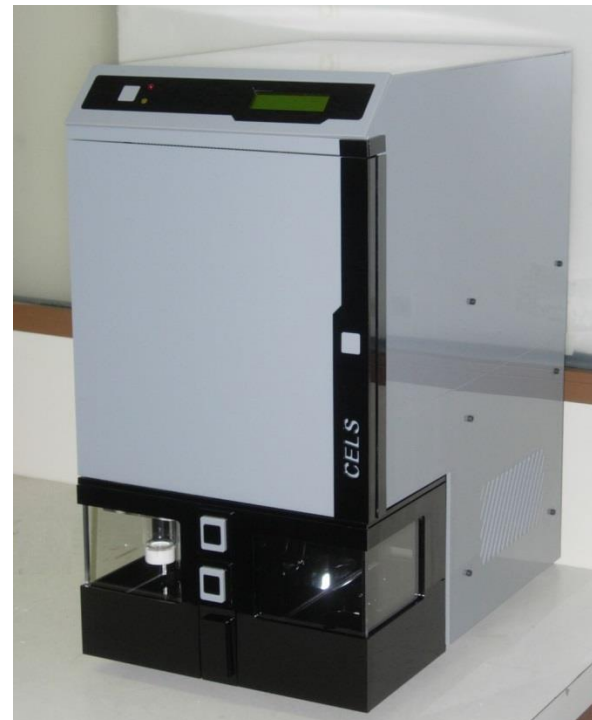


Electropherogram obtained with the openC4D detector.

Projeto e construção do CE-C4D

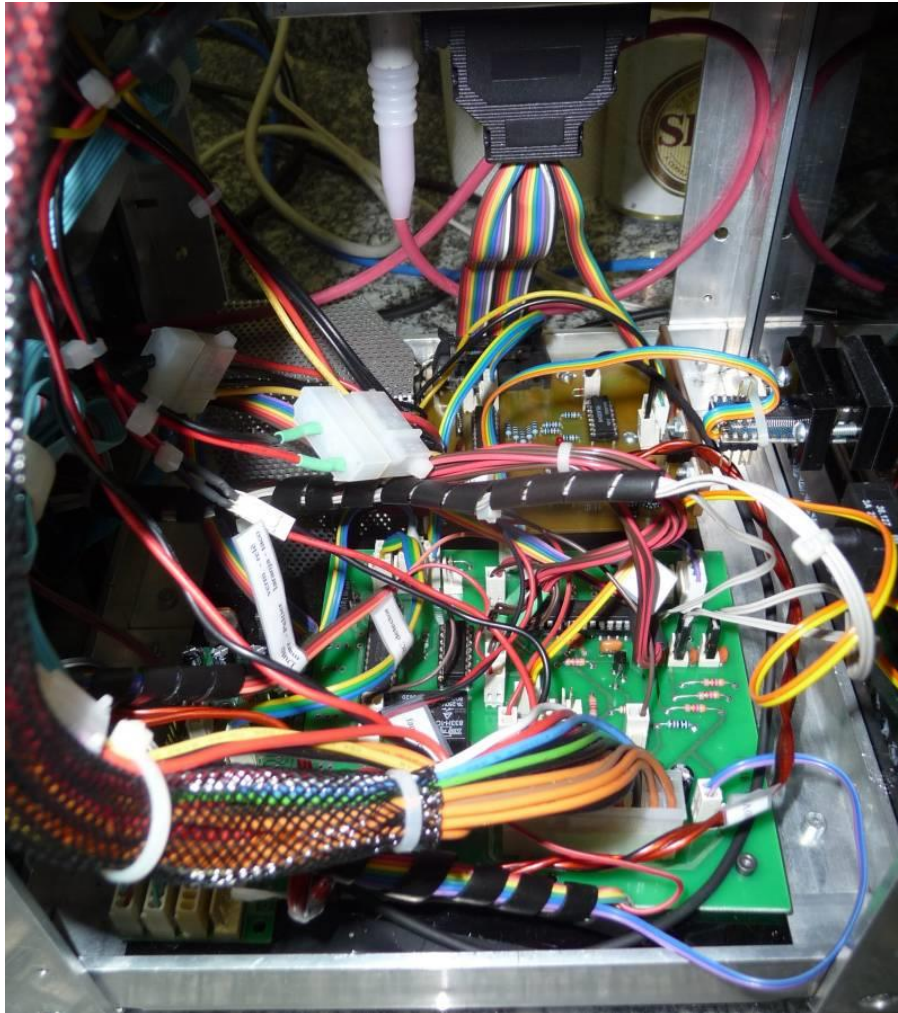


Claudimir L. do Lago
Prof. Titular - IQ-USP



Circuitos do CE e “open source” C⁴D

Circuito eletrônico do equipamento de CE desenvolvido por do Lago *et al.*



Aula prática - Instrumentação Analítica — CE-C⁴D



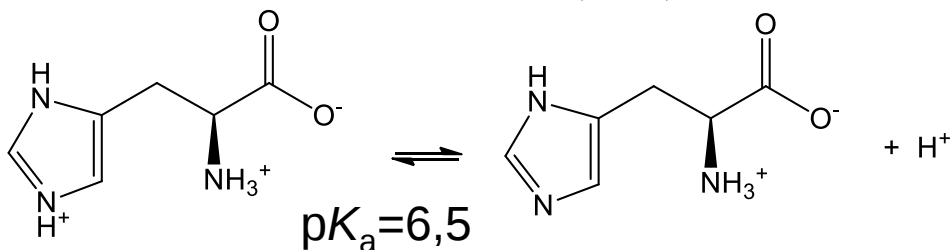
Eleetroforese capilar com detecção condutométrica

Tempo de migração: tempo da injeção até o topo do pico. Permite identificar a espécie.

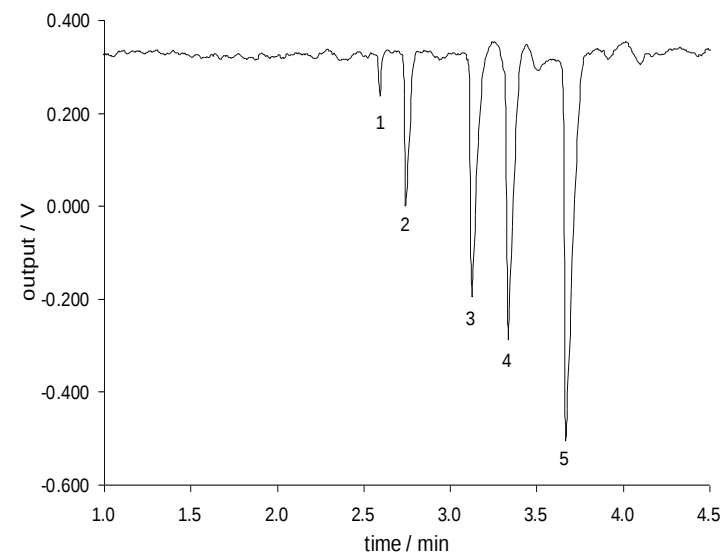
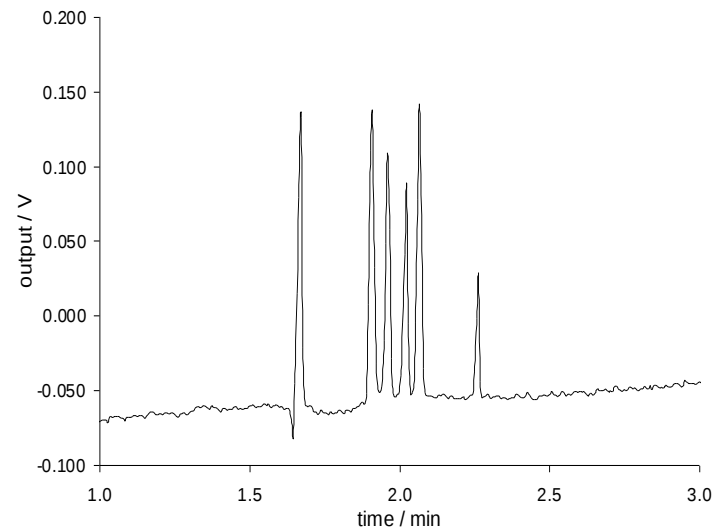
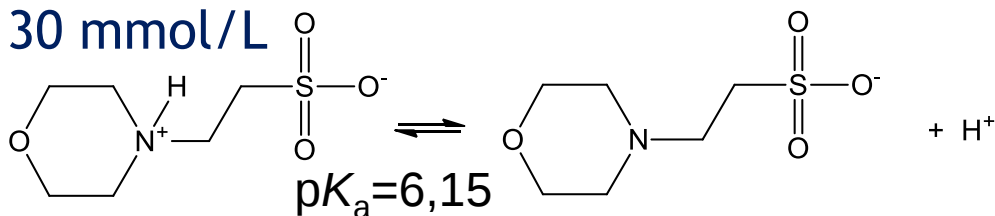
Área ou altura do pico permite quantificar a espécie.

Os picos podem ser positivos ou negativos dependendo da mobilidade dos analitos em relação ao eletrólito, p.ex., MES/His, pH 6,1.

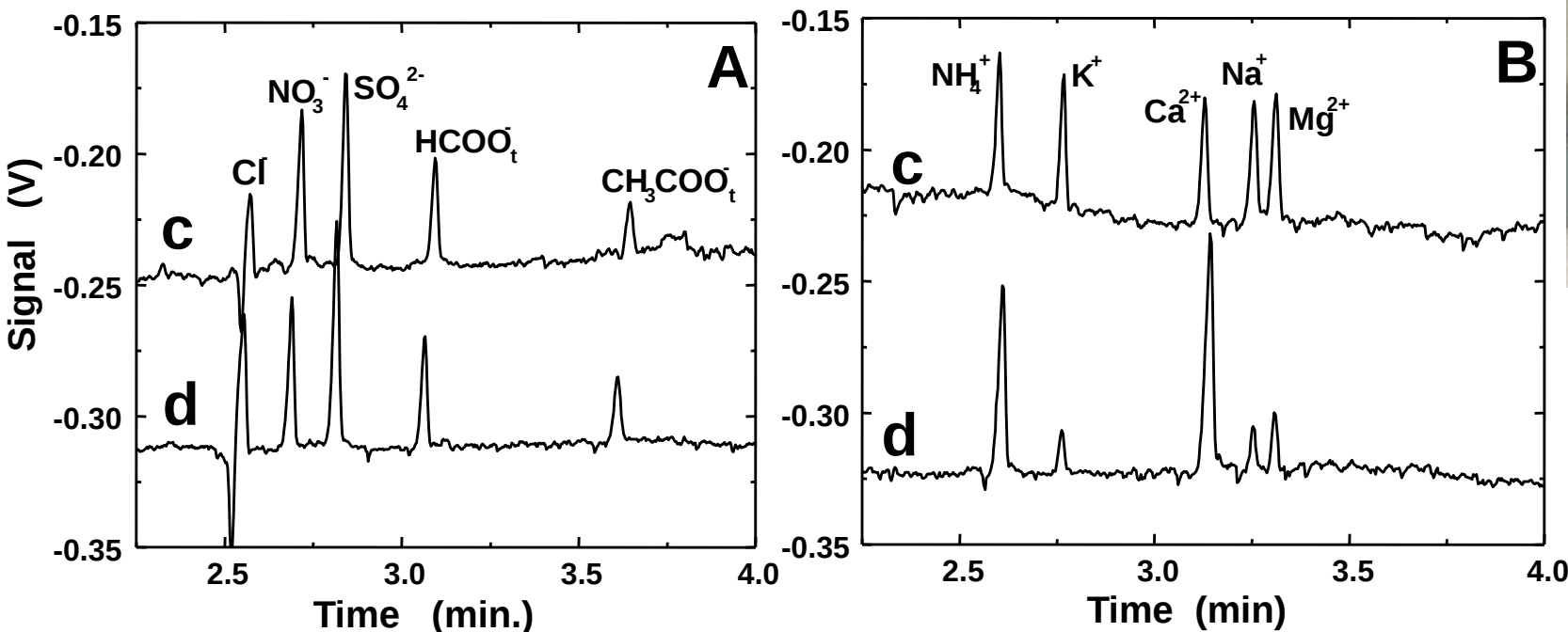
histidina (His) 30 mmol/L



Ácido 2-N-[morfolino]etanosulfônico (MES) 30 mmol/L



Análise de cátions e ânions em chuva por CE-C⁴D



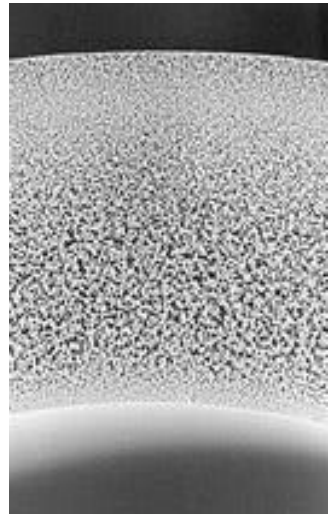
Adalgisa
Fornaro
IAG-USP

Electropherograms of anions (A) and cations (B) in standard ion mixture (10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ each ion) (c) and rainwater sample (d). Conditions: hydrostatic injection, 10 cm for 30 s; contactless conductivity detector (oscilometry) operated at 600 kHz; high voltage, 15 kV (injector end: - for cations and + for anions); buffer solution, 20 mmol L^{-1} MES/His (pH 6.2) modified with 0.2 mmol L^{-1} CTAB for anions and 0.2 mmol L^{-1} ether 18-crown-6 for cations.

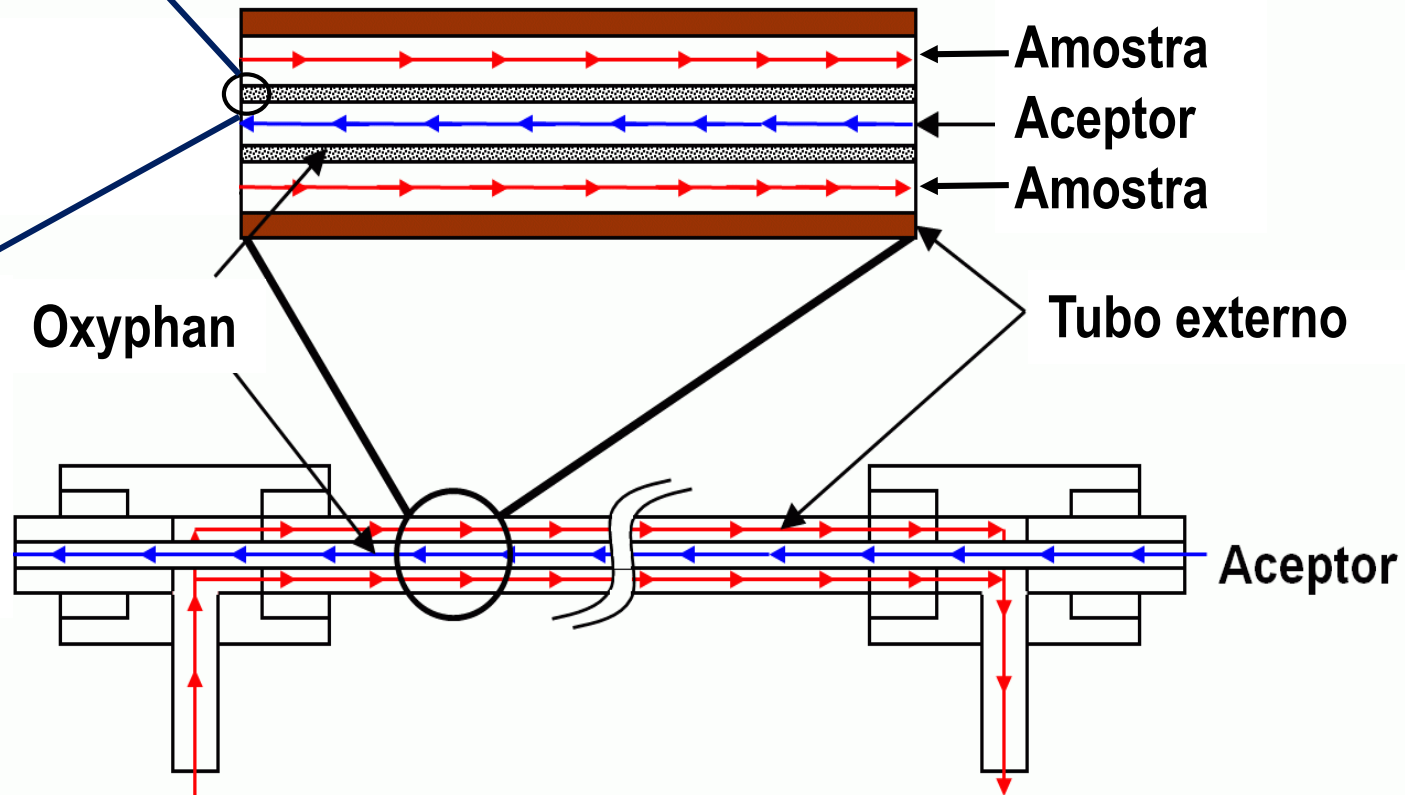
Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 1. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. Flávio R Rocha, José A Fracassi da Silva, Claudimir L Lago, Adalgisa Fornaro, Ivano G.R Gutz, Atmospheric Environment, 2003, **37**, 105.

Microextrator em fluxo acoplável à CE

Unidade de microextração gás/líquido ou líquido/gás/líquido em fluxo de tubos concêntricos e permeação por membrana de Oxyphan

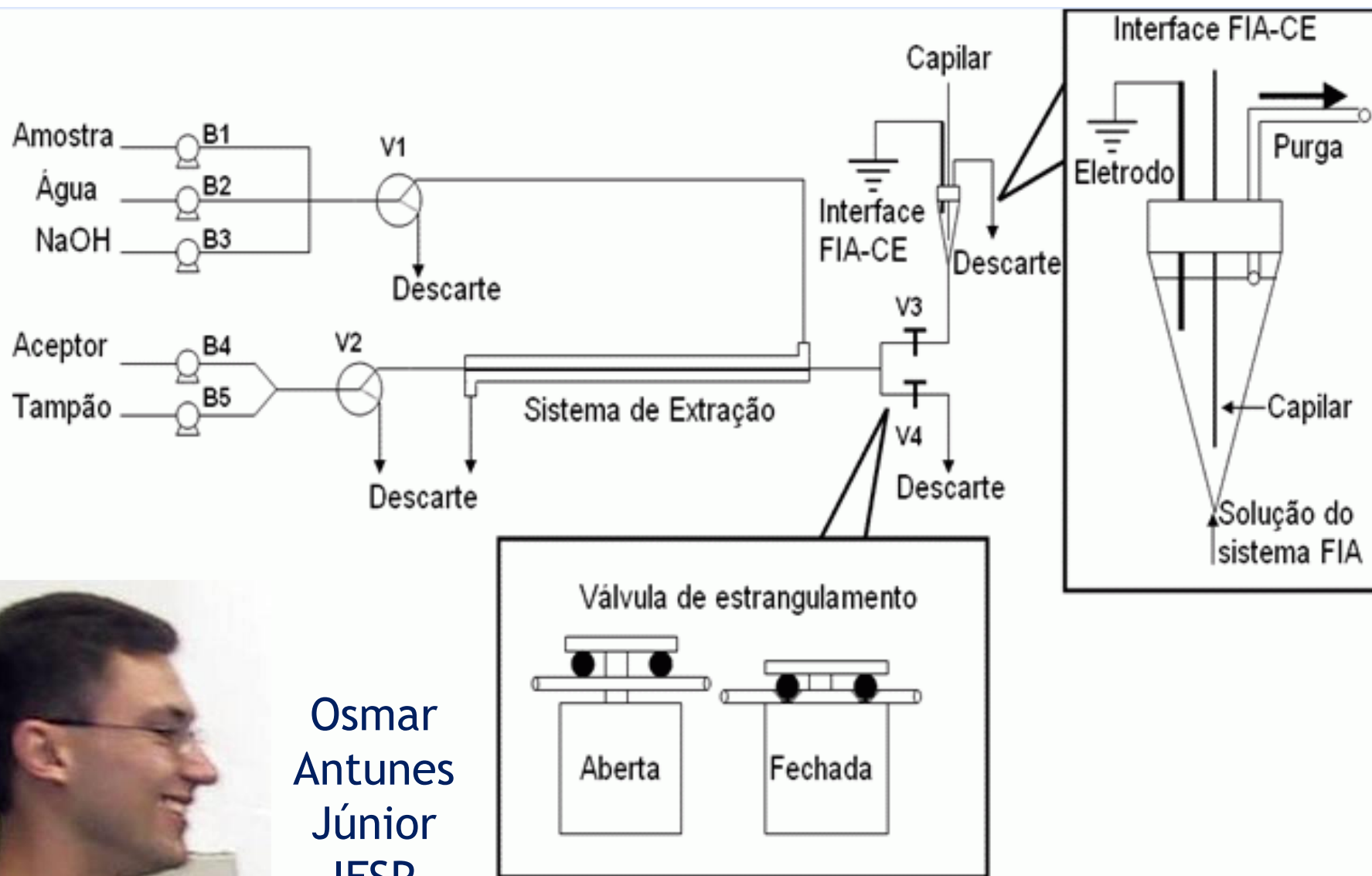


Micrografia da parede do Oxyphan - tubo capilar (filamento) microporoso de polipropileno



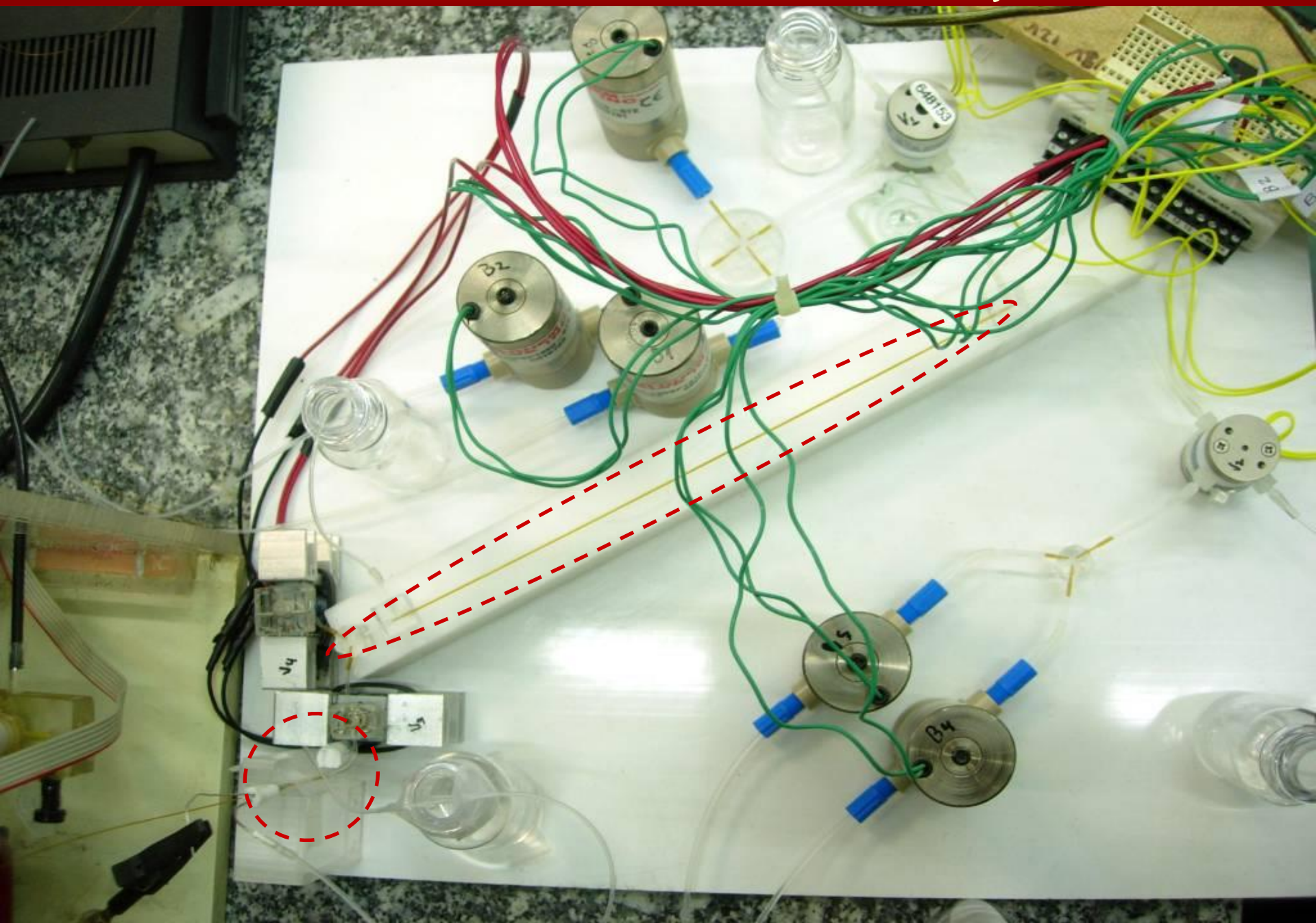
Entrada de fluxo de amostra gasosa ou líquida

Interface FIA - CE-C4D com microextração L/G/L

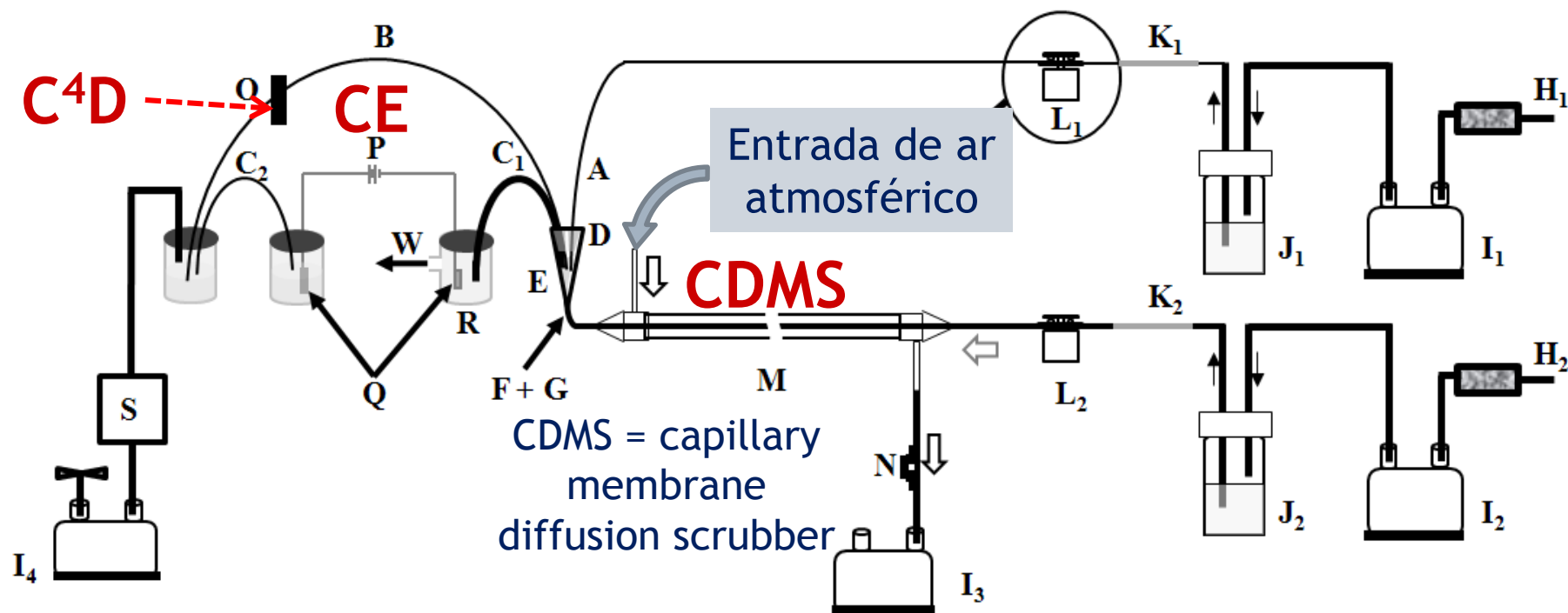


Osmar
Antunes
Júnior
IFSP
(e FD-USP)

Interface FIA - CE-C4D com microextração L/G/L



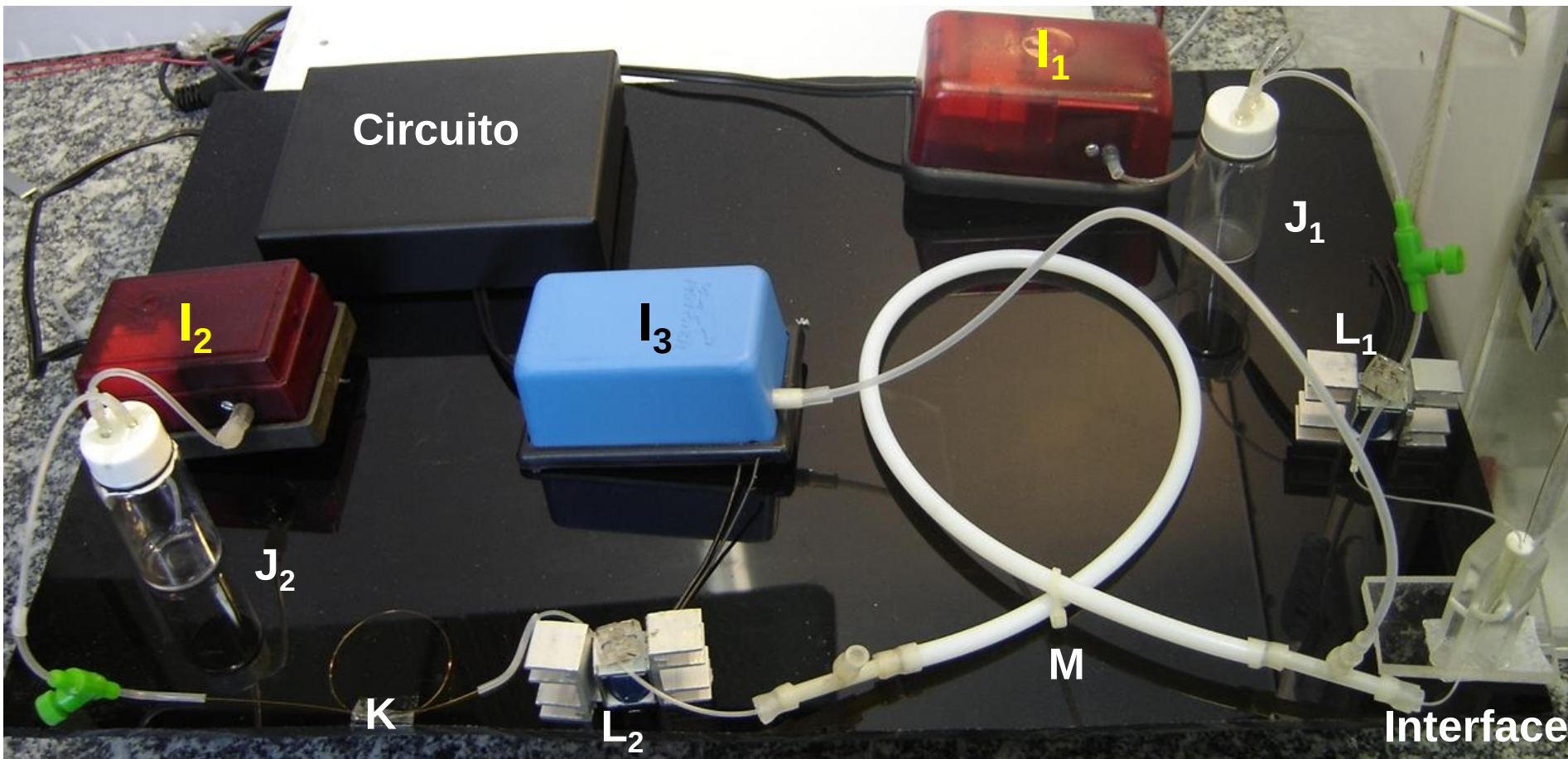
Sistema de análise de ar por CDMS-CE-C⁴D



Amostragem de espécies gasosas por difusão do ar através de tubo capilar microporoso, **Oxyphan**, contendo água ou reagente para reter espécies de interesse

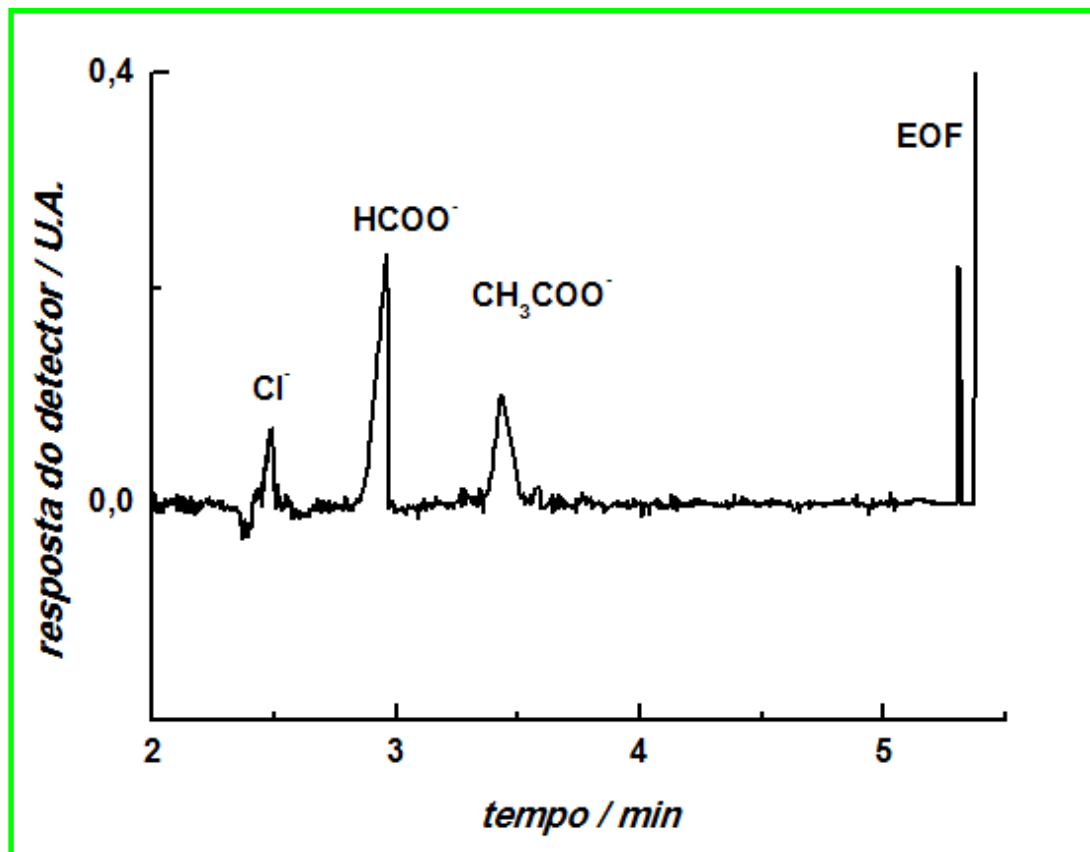
TAS CDMS-CE-C⁴D: A) entrada do eletrólito (50 mL); B) capilar de sílica (60 cm x 75 mm); C) tubos de polipropileno preenchidos com eletrólito de corrida e que atuam como pontes salinas; D) septo do silicone; E) ponteira de pipeta de 100 mL; F) tubo de silicone (2 cm x 0,8 mm); G) Tubo de Tygon® (2 cm x 0,4 mm); H) cartuchos de carvão ativo; I) bombas de aquário para fluidos ou injeção na CE; J₁) eletrólito de corrida e J₂) solução aceptora; K) capilares de sílica; L) válvulas solenóide; M) CDMCM; N) válvula para controle do fluxo do ar (150 mL min⁻¹); O) detector C⁴D; P) fonte de alta tensão; Q) eletrodos de Pt; R) frasco para drenagem do líquido; S) regulador de pressão; W) descarte.

CDMS e interface com CE



Sistema de amostragem: I_1) bomba de aquário para propulsão do eletrólito de corrida; I_2) bomba de aquário para propulsão do acceptor (solução alcalina ou água deionizada); I_3) bomba de aquário para aspiração do ar amostrado (150 mL min^{-1}); J_1) eletrólito de corrida e J_2) solução aceptora; K) capilares de sílica; L_1) e L_2) válvulas solenóide; M) CDMCM.

TAS CDMS-CE-C⁴D - eletroferograma



Condições:

- Capilar de sílica fundida (75 mm x 60 cm)
- Potencial : -25 kV
- Injeção hidrodinâmica: 30 s, 9,8 mbar
- Detector: 540 kHz
- Tempo de acionamento de $I_1 = 10$ s
- Tempo de acionamento de $I_2 = 10$ s
- Vazão do gás amostrado: 150 mL min⁻¹

Eletroferograma de amostra de ar coletada às 12:30h.

Concentrações: 20,1 mg m⁻³ HCOOH e 11,0 mg m⁻³ de CH₃COOH

Eletrólito: ácido morfolino etanosulfônico (MES) 20 mmol L⁻¹
histidina (HIS) 20 mmol L⁻¹

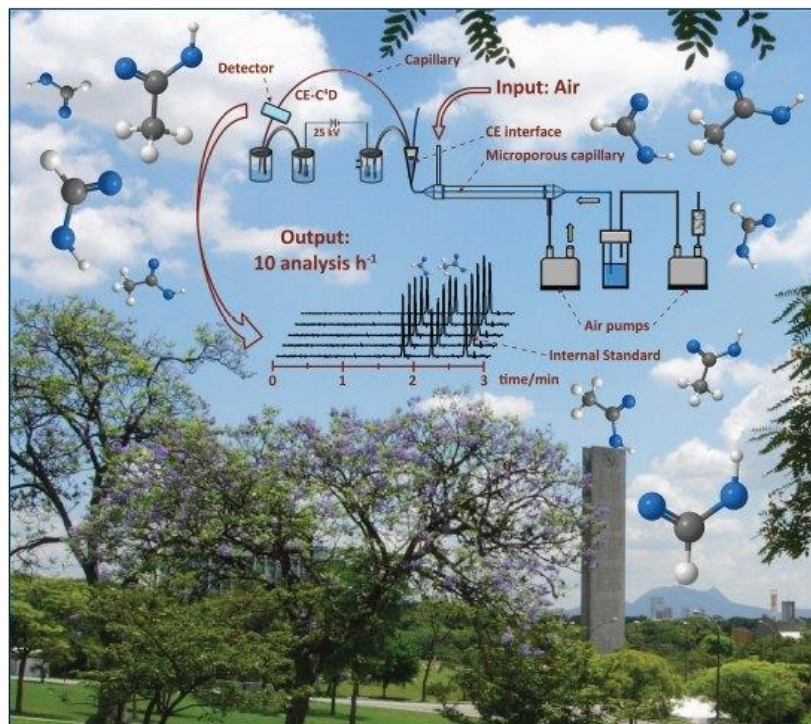
brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) 0,2 mmol L⁻¹

Analizador automático de ar por CDMS-CE-C⁴D



JBCS

Vol. 22, No. 11
November, 2011
ISSN 0103-5053
ISSN online 1678-4790



<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532011001100019>

Cover Picture

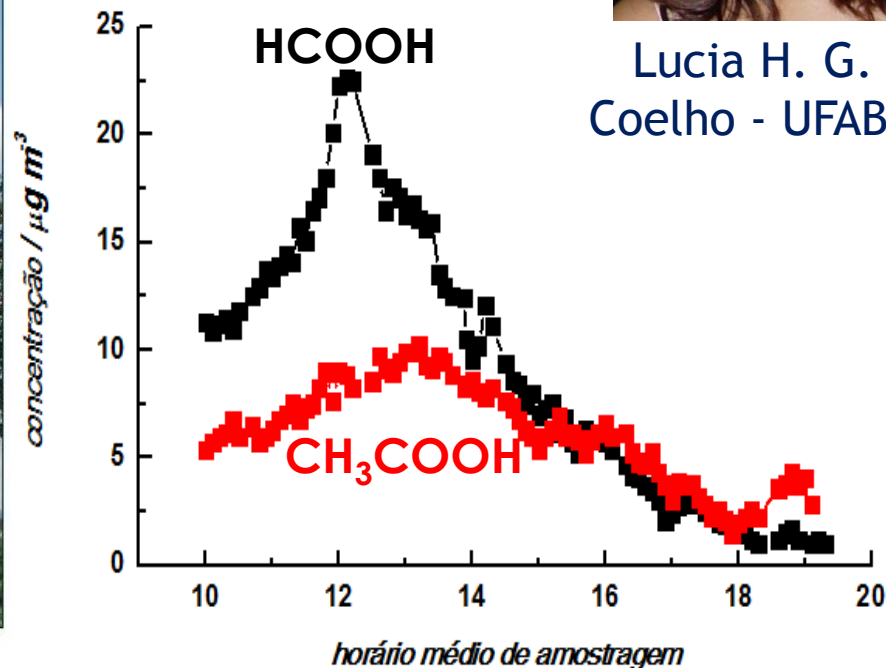
Automation of an Analysis System with Microvolume Porous Membrane Sampling, Capillary Electrophoresis Separation and Contactless Conductivity Detection for Near-Real-Time Monitoring of Traces of Low-Molecular-Weight Carboxylic Acids in Air

Lúcia H. G. Coelho and Ivano G. R. Gutz

Monitoramento em tempo quase real (atraso de 6 min) de ácidos carboxílicos no ar.



Lucia H. G. Coelho - UFABC



Amostragem de ar no campus da USP – São Paulo (28/05/2009)

HCOOH: 1,9 – 22,1 $\mu\text{g m}^{-3}$

CH₃COOH: 4,4 – 11,4 $\mu\text{g m}^{-3}$

Atributos o TAS CDMS+CE+C4D

CDMS

Baixo custo
Baixa vazão de
acceptor e de gás
amostrado
Elevada pré-
concentração

+

CE

Separações rápidas
Alta resolução
Baixo custo

+

C4D

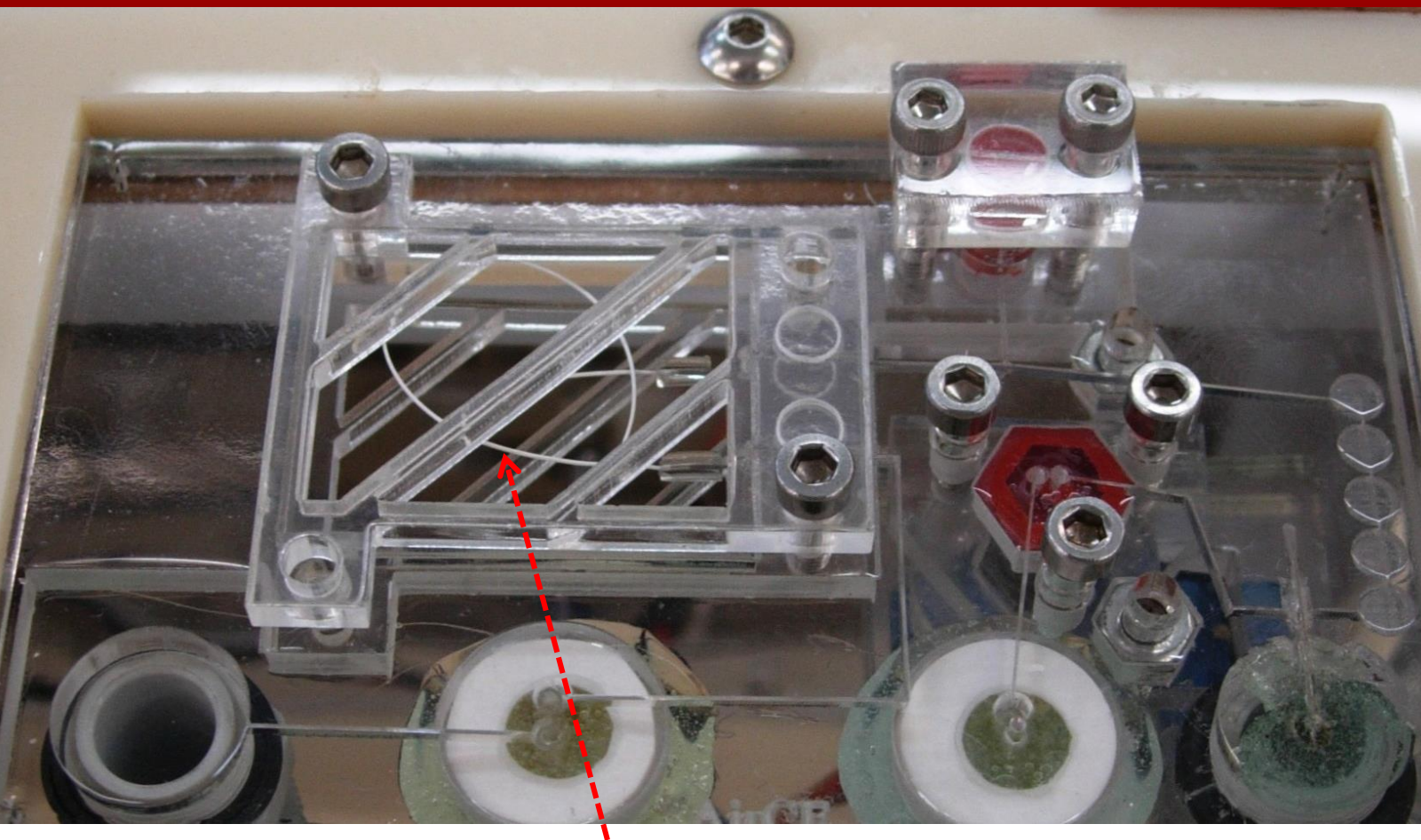
Deteção
universal

+ bombas de aquário, válvulas de
estangulamento, reservatórios, placa de
interface, notebook

Parâmetros	CDMS – CE-C4D
Limite de detecção	1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (3,0 $\mu\text{g m}^{-3}$)
Repetibilidade (n = 50)	3%
Tempo gasto por análise	~6 min (3,5 min para registro do sinal)
Volume de amostra por determinação	20 μL
Seletividade	alta
Potencialidade de análise simultânea de outras espécies	sim

O TAS desenvolvido tem baixo
custo, realiza as análises em
tempo quase-real (atraso ~6 min)
Portátil (e miniaturizável)
Utiliza lactato como padrão
interno de calibração
Potencialidade para análise de
outras espécies gasosas

Miniaturização do CDMS-CE-C4D - unidade móvel



Eric Costa
Tavares
pós-doc JPL

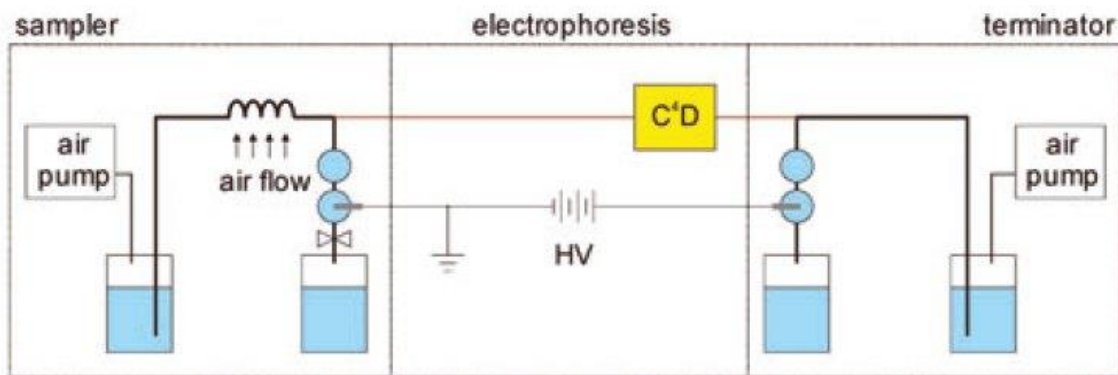


tubo capilar microporoso - **Oxyphan**

Platform for long-range remote analysis of volatile compounds in air samples

Eric T. da Costa, Carlos A. Neves, Guilherme M. Hotta, Denis T. R. Vidal, Marcelo F. Barros, Arturo A. Ayon, Carlos D. Garcia and Claudimir Lucio do Lago
Electrophoresis, 2012, **33**, 2650 DOI: 10.1002/elps.201200273

LOAR-3 - módulo analítico do Robô



a

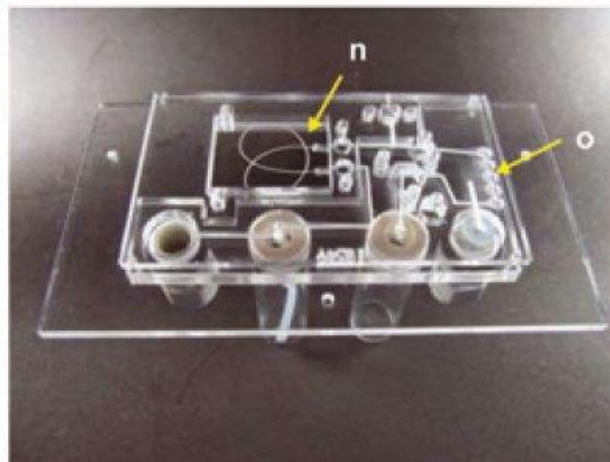
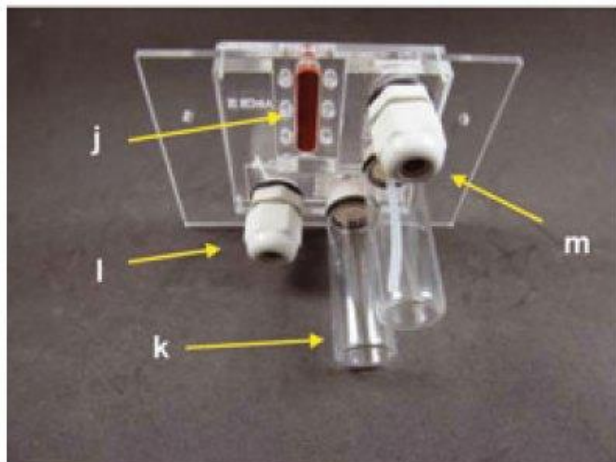
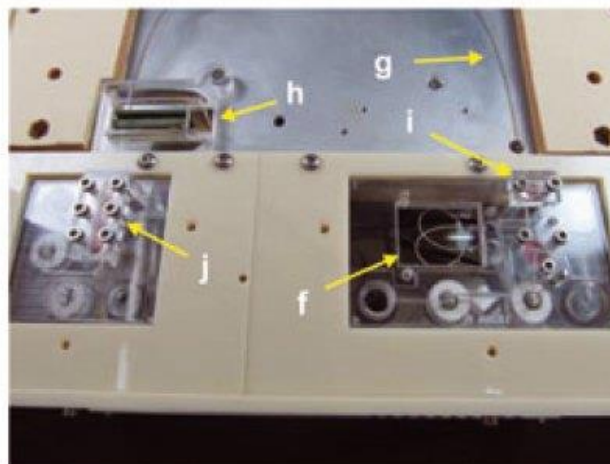
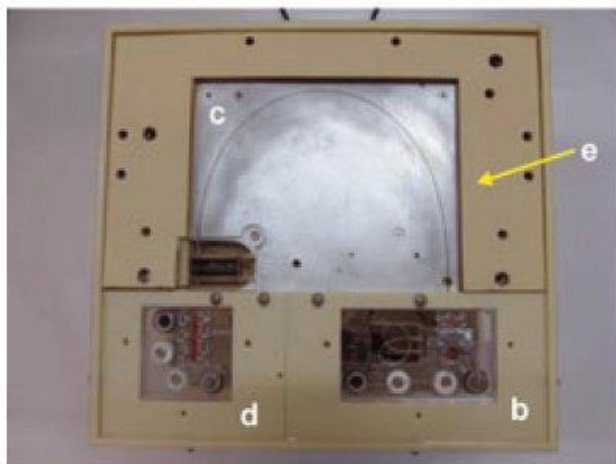
Figure 3. Schematic diagram of the analytical subsystem. A thermal insulator (e) and thermoelectric cooling system at the bottom face of the block.

Window (f) through which the air flowed. fused-silica capillary (g) on the aluminum block. C4D (h) at the end of the capillary, connected to the sampler and terminator through silicone septa (i, j). Solutions in glass reservoirs (k).

The Oxyphan tube (n) was positioned in the sampler window. Pockets (o) were used to implement the separated electrolysis approach (see Section 3.2).

ELECTROPHORESIS

Volume 33, Issue 17, pages 2650-2659



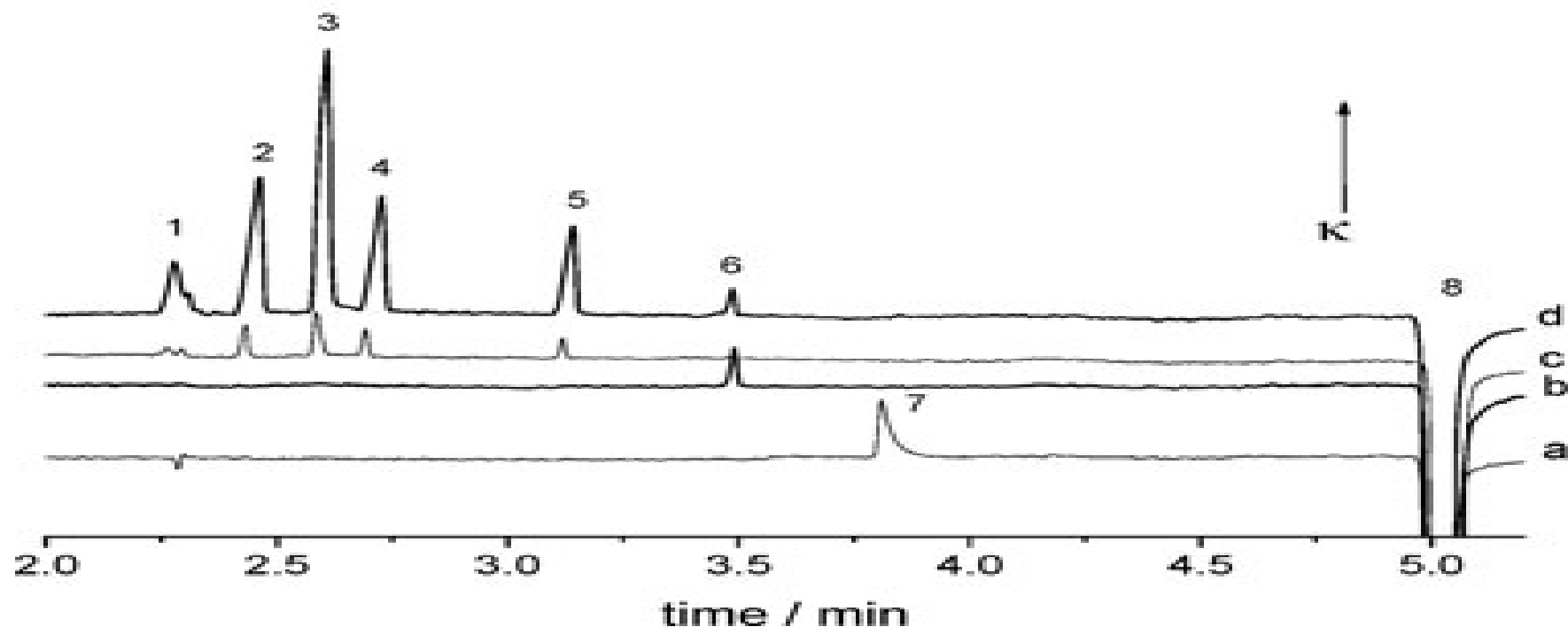


Figure 7. Electropherograms of mixtures containing: chloride (1), nitrate (2), sulfate (3), formate (4), acetate (5), EMPA (6), PMPA (7) and EOF peak or water peak. The samples were: a- PMPA 2 mmol/L; b-EMP A 300 μ mol/L; c-all species but EMPA and PMPA at 100 μ mol/L; d-EMP A 200 μ mol/L, PMPA 100 μ mol/L, and 1 mmol/L for the other species. 50- μ m id and 77-cm long fused silica capillary; detection at 66 cm. BGE: MES/His 30 mM (pH 6.1) with 0.2 mM CTAB at 25 °C. The sample was hydrodynamically injected by 3 s at 3.5 psi and high voltage was 25 kV.

LOAR-3 - Robô-analisador radiocontrolado

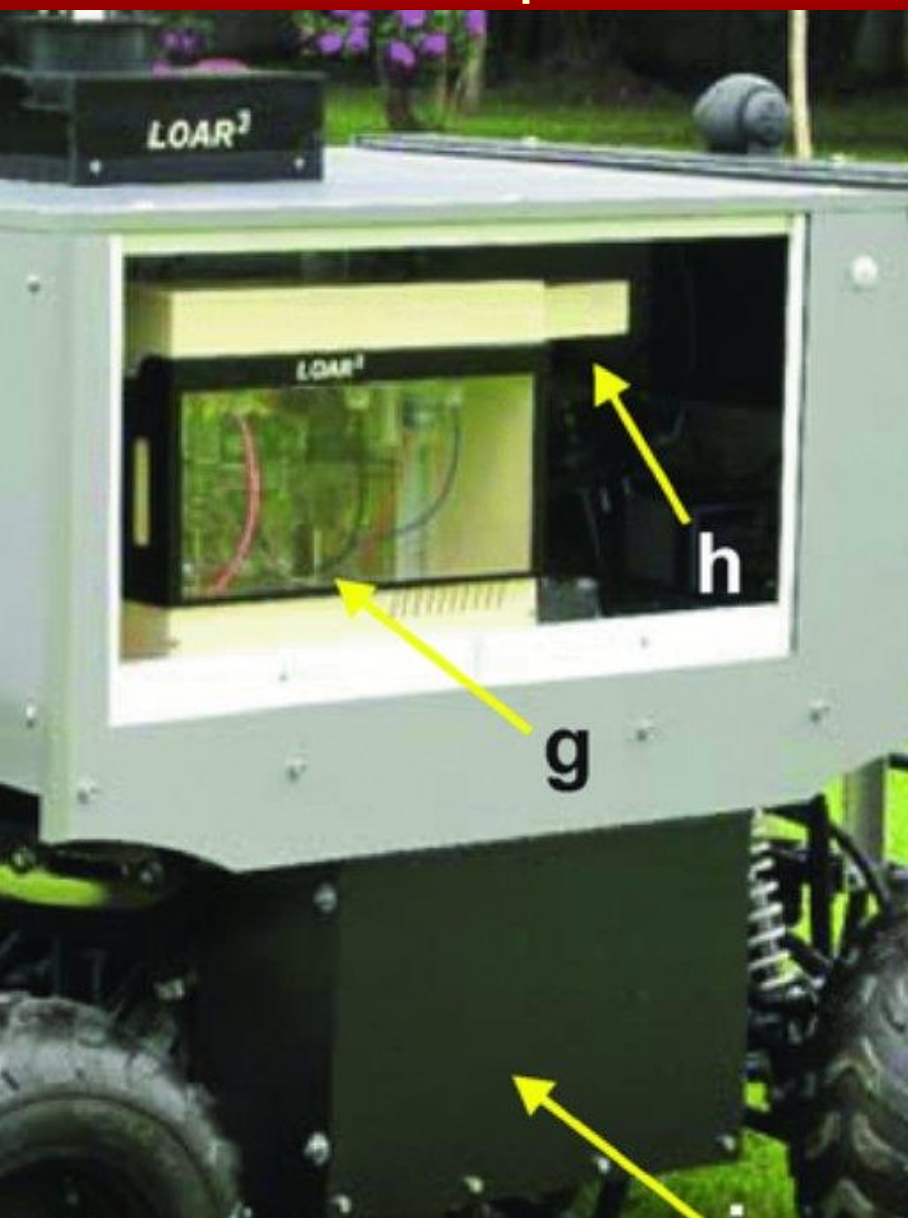


Robô móvel para detectar p.ex., gases tóxicos, com dispondo de biossensores e eletroforese capilar com amostrador difusivo de capilar microporoso.

Claudimir e Carlos Neves - montagem da carenagem

Projeto desenvolvido no IQ-USP pelo grupo liderado por Claudimir L. do Lago, com apoio financeiro da Marinha dos EUA interessada em robô para deslocar-se à frente da tropa e detectar gases tóxicos.

Capa da revista Electrophoresis



ELECTROPHORESIS

Volume 33, Issue 17, pages 2650-2659, 10 SEP 2012
DOI: 10.1002/elps.201200273

ISSN 0173-0835 · ELCTDN 33 (17) 2613-2798 (2012) · Vol. 33 · No. 17 · September 2012

D 7995

ELECTROPHORESIS

Microfluidics, Nanoanalysis & Proteomics

17'12



Special Issue

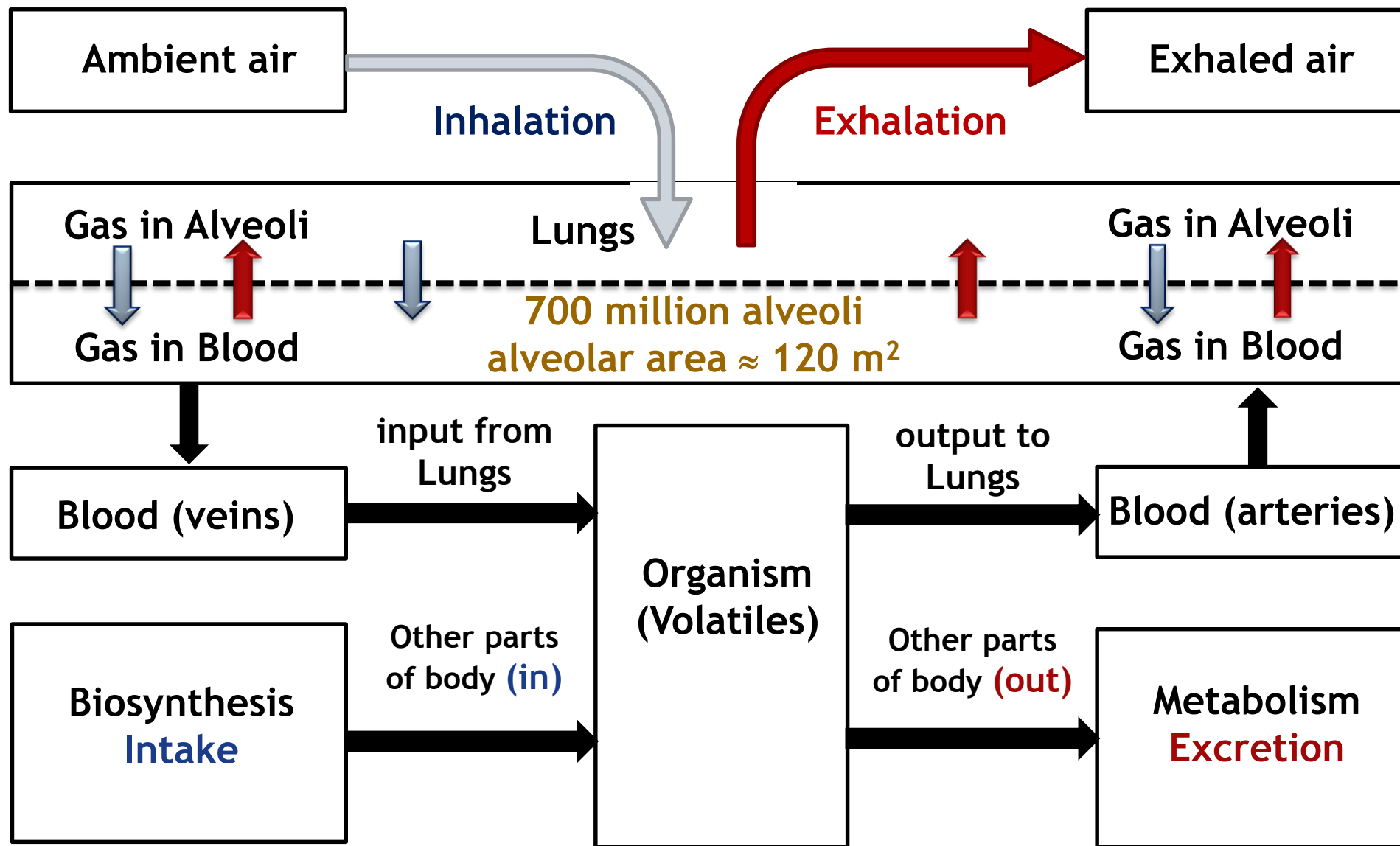
Instrumentation for Capillary
and Microchip Electrophoresis

Guest Editors:
Carlos D. Garcia and Emanuel Carrilho

www.electrophoresis-journal.com

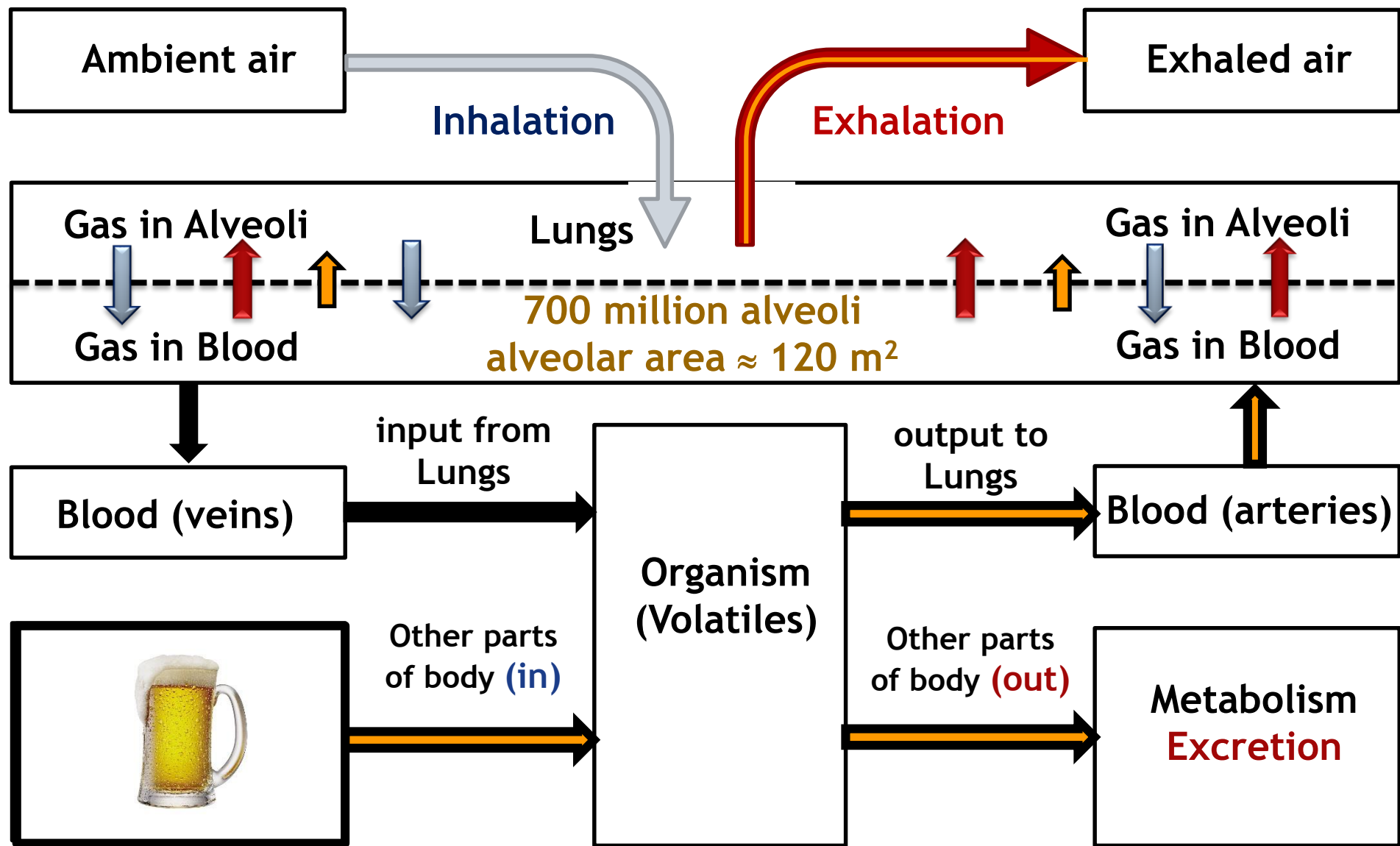
WILEY-BLACKWELL

Interações do sistema respiratório humano



Adapted from Phillips, M. et al.,
J. Chromatogr. B, 1999, 729(1-2), 75-88

Interações do sistema respiratório humano



Adapted from Phillips, M. et al.,
J. Chromatogr. B, 1999, 729(1-2), 75-88

Controle de nível alcoólico no ar exalado

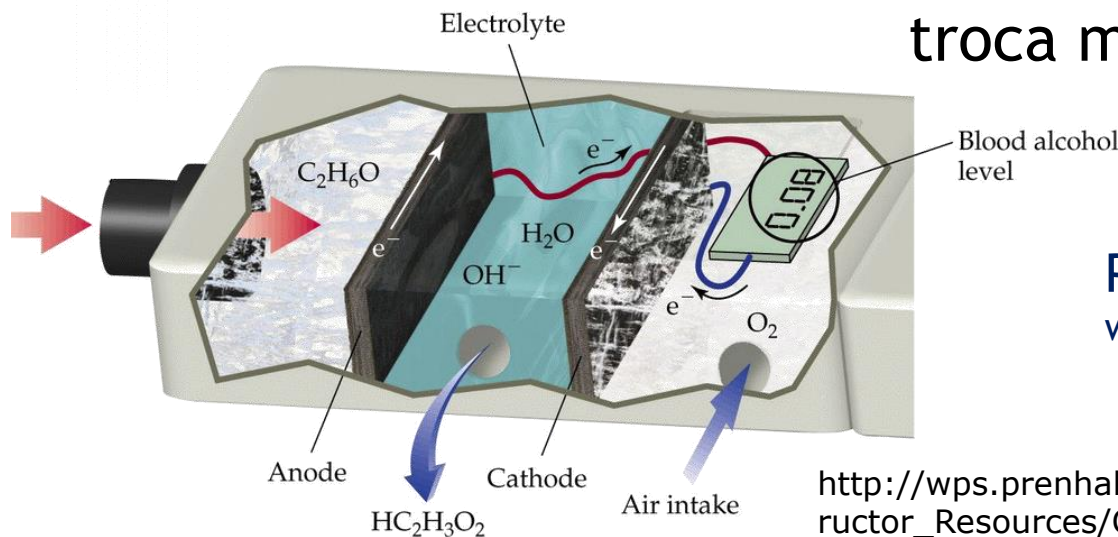


Bafômetro para álcool



Os etilômetros de referência, para uso profissional, são os eletroquímicos, do tipo **pilha de combustível**.

Tem custo mais elevado que os baseados em resistividade de semicondutor aquecido (SnO_2), mas esses são menos seletivos e exatos, requerendo calibração e troca mais frequente



Pricing: US\$ 29- to US\$1.100-
www.craigmedical.com/order_form.htm

http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/476/488316/Instructor_Resources/Chapter_16/FG16_16.JPG

Acetone in Breath (photometry vs. voltammetry)



Acetona exalada como novo biomarcador do diagnóstico e do prognóstico em curto prazo da insuficiência cardíaca



Fabiana G. Marcondes Braga, Fernando Bacal, Guilherme L. Batista, Ivano G.R. Gutz



Características:

- método não invasivo
- dispositivo portátil
- baixo custo operacional

“A saúde do coração em um sopro”

Aplicação:

- diagnóstico rápido e preciso
- orientação de tratamento
- preditor de gravidade

2º prêmio

Olimpíada USP de Inovação

Tecnologias da Saúde e
Biológica

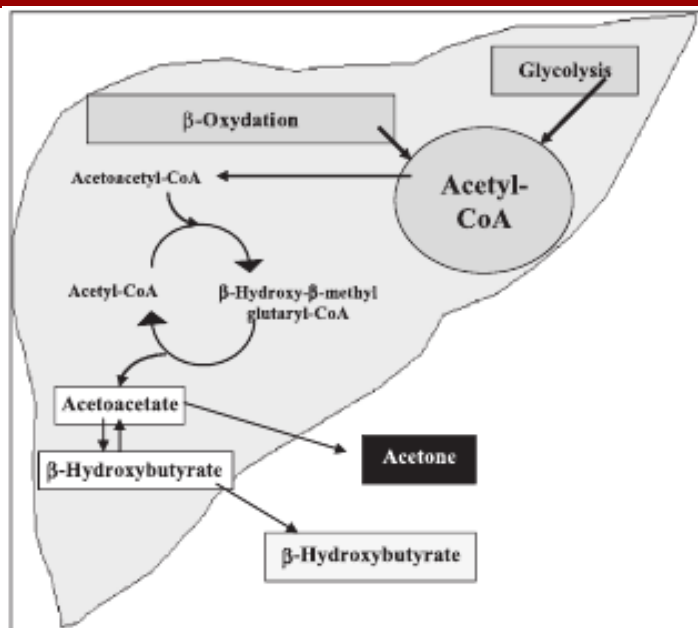


© - Direitos Reservados - USP

Laboratório de Insuficiência Cardíaca – InCor
Instituto de Química da USP

© - Direitos Reservados - USP

Causas de acetona em ar exalado: conhecidas e novas



Descarboxilação de excesso de Acetil-CoA

- Diabetes
- Jejum
- Queima de gordura (fat loss)

Miekisch W. et al., Clin. Chim. Acta 347 (2004) 25-39

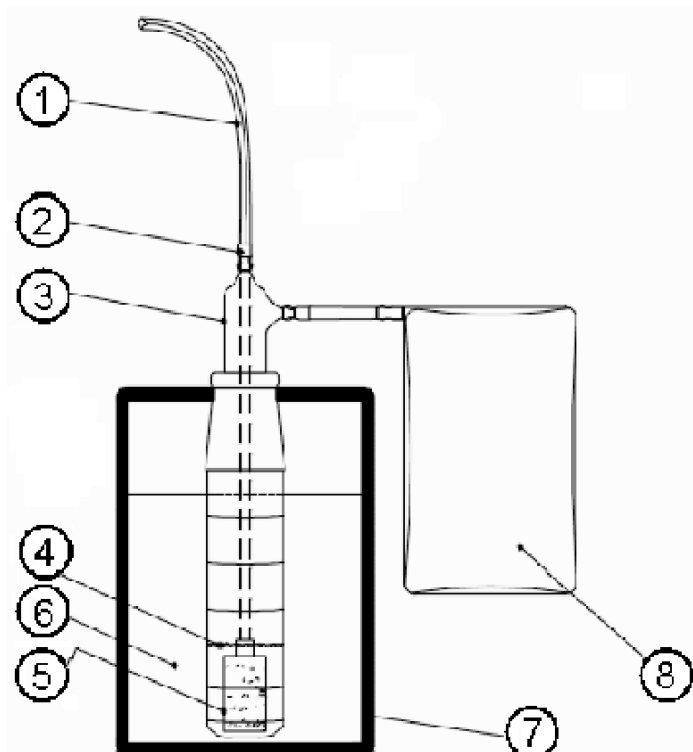
Fernando Bacal (cardiologista e Prof. Associado - INCOR-HC-USP) observou odor característico de ar exalado por pacientes hospitalizados com deficiência cardíaca grave.

Fabiana Goulart Marcondes (médica) realizou doutorado sobre o tema.

Ivano Gutz e Guilherme Lopes (então mestrando) identificaram, pos GC-MS, a acetona como principal espécie correlacionada.

Pesquisas prosseguem no INCOR (>700 pacientes) e demandam monitor portátil

Dispositivo de amostragem de ar exalado



Sampling Apparatus

Scrubber flask (impinger) with diffuser containing 5 mL of distilled water, immersed in an ice bath. Sampled breath volume delimited by a plastic bag (7.6 L).

Preconcentration factor (m/V): 1000
e.g.: $1\mu\text{g}$ acetone per liter of exhaled air x 7.6 L concentrates to $5\mu\text{g}$ in 5 mL acceptor solution

Batista G.L., Master Thesis, IQ-USP, 2010

Análise da acetona em ar exalado: metodologia para estudo em pacientes hospitalizados.

IQ-USP. 2010 (1064 downloads)

<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-13122010-102634/pt-br.php>

Application:

Fabiana G. Marcondes Braga, PhD Thesis

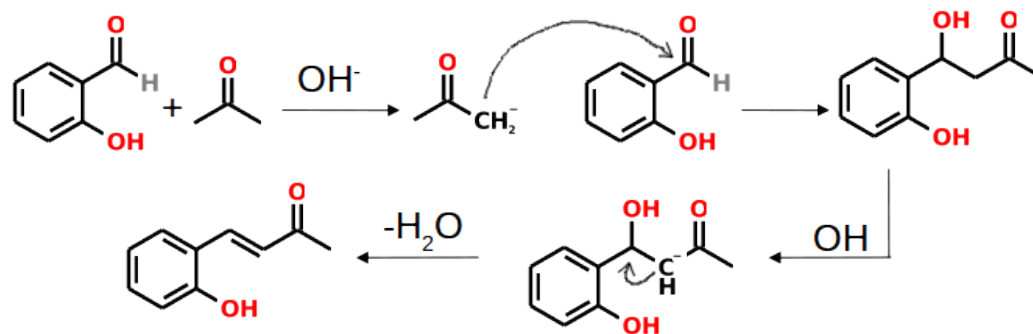
Acetona exalada como novo biomarcador do diagnóstico de insuficiência cardíaca

FM-USPs, 2012-03-19 FM-USP (496 downloads)

Determinação fotométrica da acetona

As amostras podem ser conservadas por um mês a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Determinação por reação da acetona com o salicilaldeído, conduzida em meio fortemente alcalino ($\text{NaOH} \sim 4,7\text{ mol L}^{-1}$)



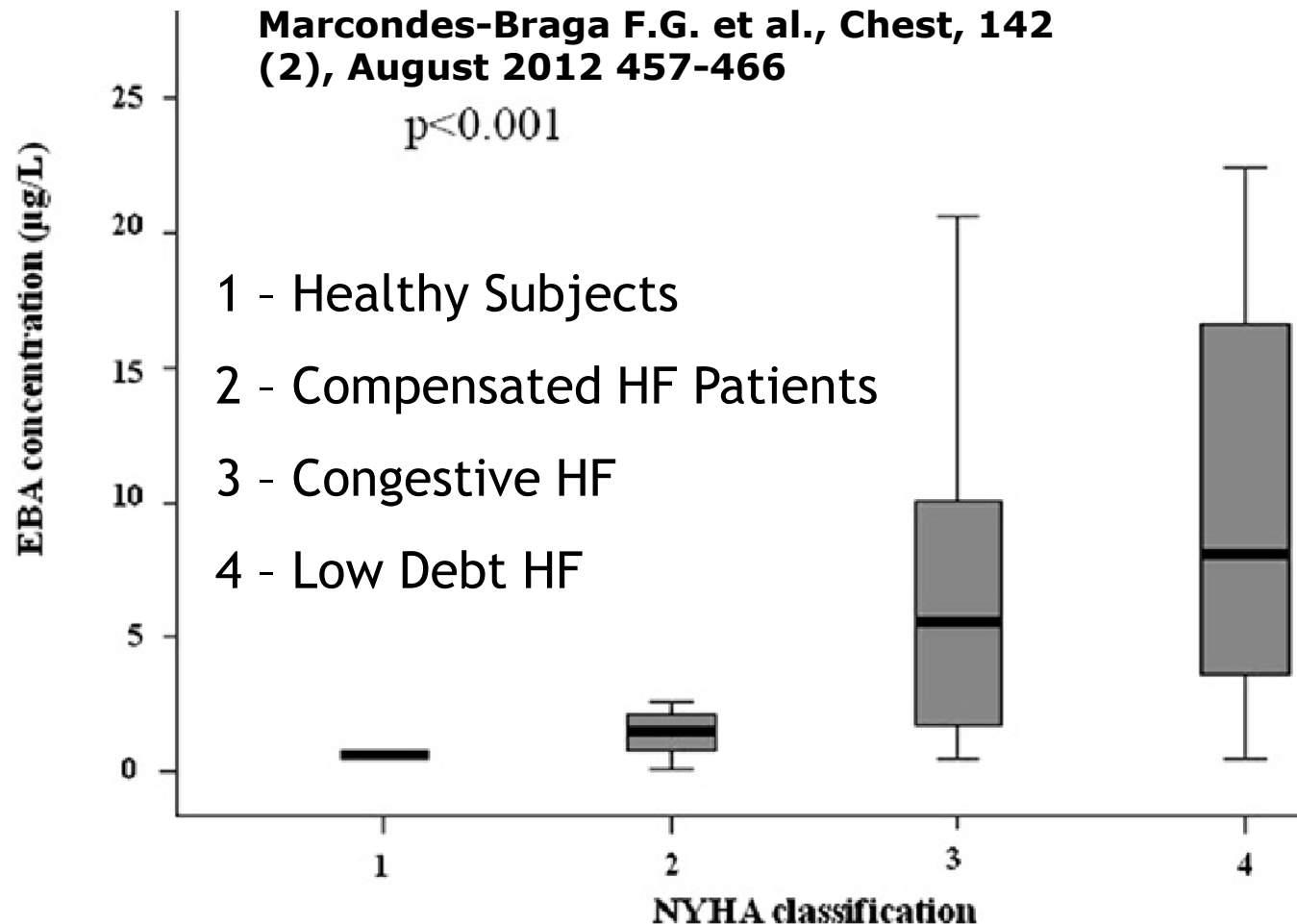
A reação é lenta ($\sim 10\text{ h}$ a 25°C). A determinação espectrofotométrica é feita em 474 nm





Exhaled Acetone as a New Biomarker of Heart Failure Severity

Marcondes-Braga F.G. et al., Chest, 142 (2), August 2012 457-466



Patente: método de diagnóstico não invasivo

Fernando Bacal, Fabiana Goulart Marcondes
Braga, Ivano G. R. Gutz, Guilherme L. Batista
**Non-invasive method for diagnosing the
severity of heart failure by extracting and
analyzing acetone concentrations in
captured exhaled breath**

US 8747325 B2 (2014)

<http://www.google.com/patents/US8747325>



Guilherme
Lopes Batista
recém-doutor

Tese de doutorado: Análise de acetona em ar exalado: desenvolvimento de método eletroanalítico e algoritmo para processamento de sinais

<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-07042016-090549/pt-br.php>

Dissertação de mestrado: Análise da acetona em ar exalado: metodologia para estudo em pacientes hospitalizados

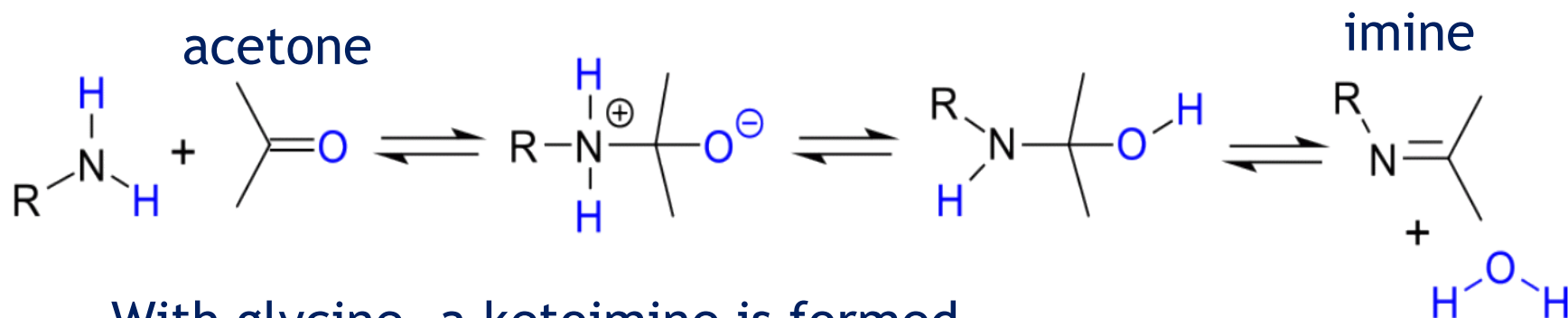
<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-13122010-102634/pt-br.php>

1393 downloads até 07/11/2016

Derivatização de acetona em cetoimina eletroativa

Acetone determination by derivatization to imine and further electrochemical reduction

The condensation of primary amines and aldehydes or ketones via the nucleophilic addition gives an hemiamina intermediate, $C(OH)(NHR)$, followed by elimination of water to yield the imine. The reaction goes to completion by removal of water. The reverse reaction is considered an hydrolysis.



With glycine, a ketoimine is formed



Determinação de acetona por redução de cetoimina

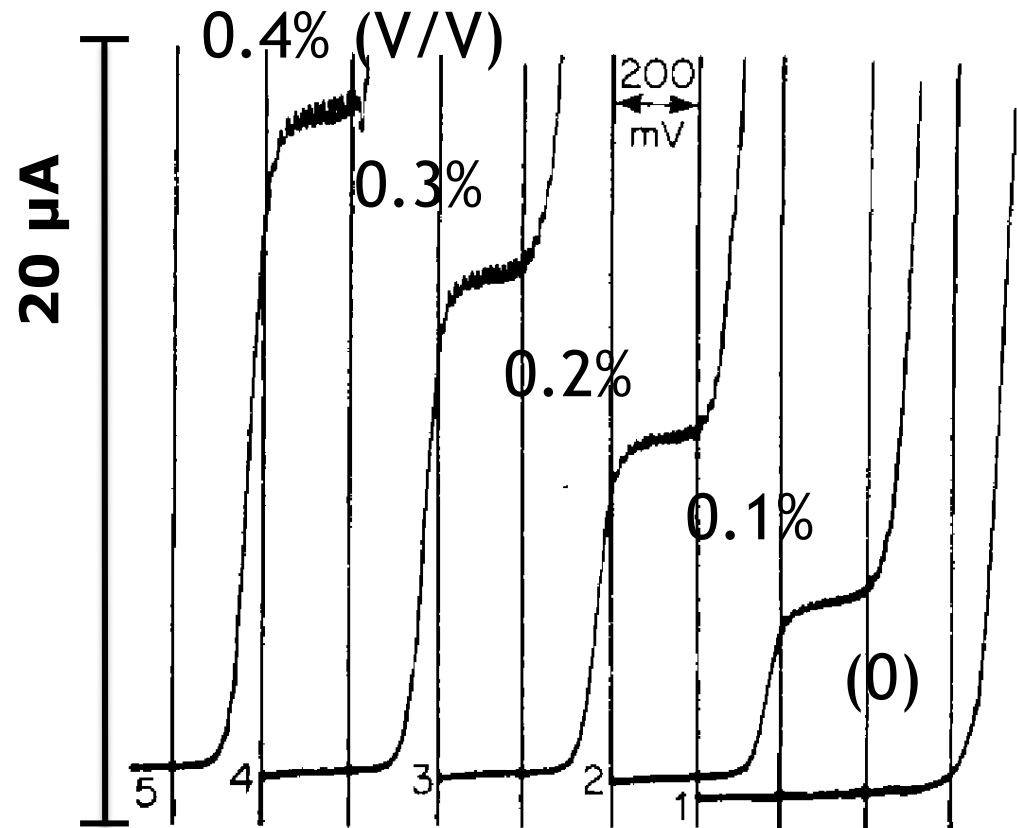
- **10 mL of 2 mol L⁻¹ Glycine + 1 mol L⁻¹ NaOH**
- **Nitrogen Purging** (10 min; + 15 s after each addition of volatile acetone)
- **DC Polarography (DME)**
- **LOD ~0,01%?**

Zuman, P., Heyrovsky, J.
Practical Polarography
Academic Press, London, 1968

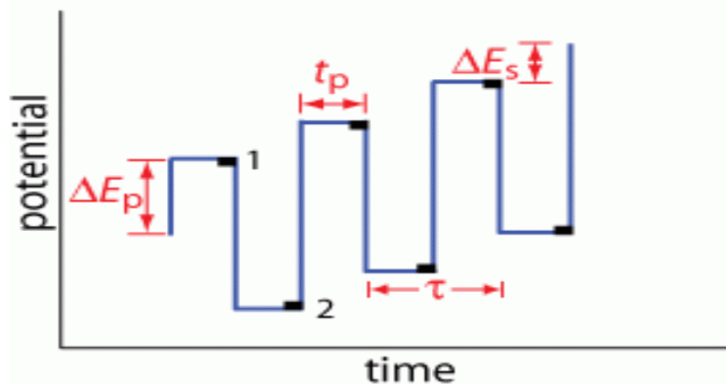
~0,0001% acetone is
typical for samples
from a healthy subject

~0,0005% for a
compensated HF patient

**>200 times improvement
of LOD needed!**



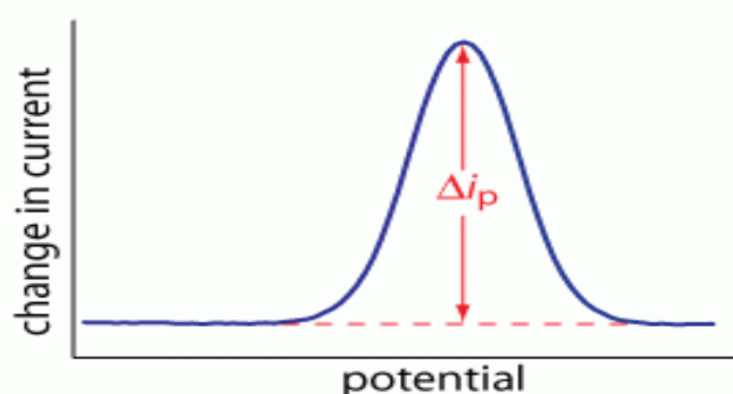
Determinação de acetona por redução de cetoimina



Voltametria de onda quadrada:
Programa de potencial aplicado ao eletrodo

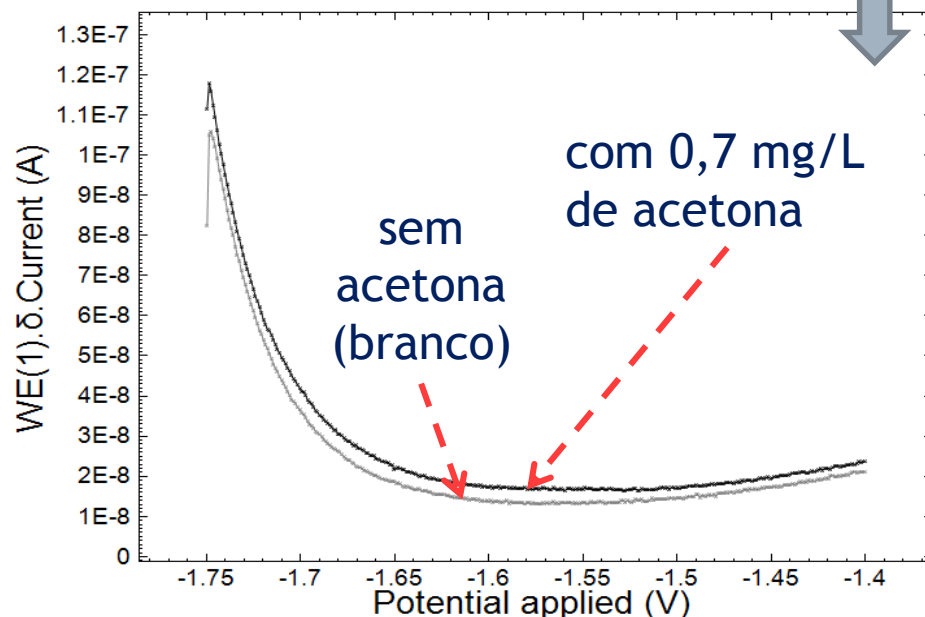
Dificuldades observadas:

- Sinais muito baixos nas concentrações de interesse e obtidos somente por SWV em gota de Hg
- Sinal reproduzível, mas a linha base, nem tanto
- Como fazer quantitativamente por software o que percebemos visualmente?

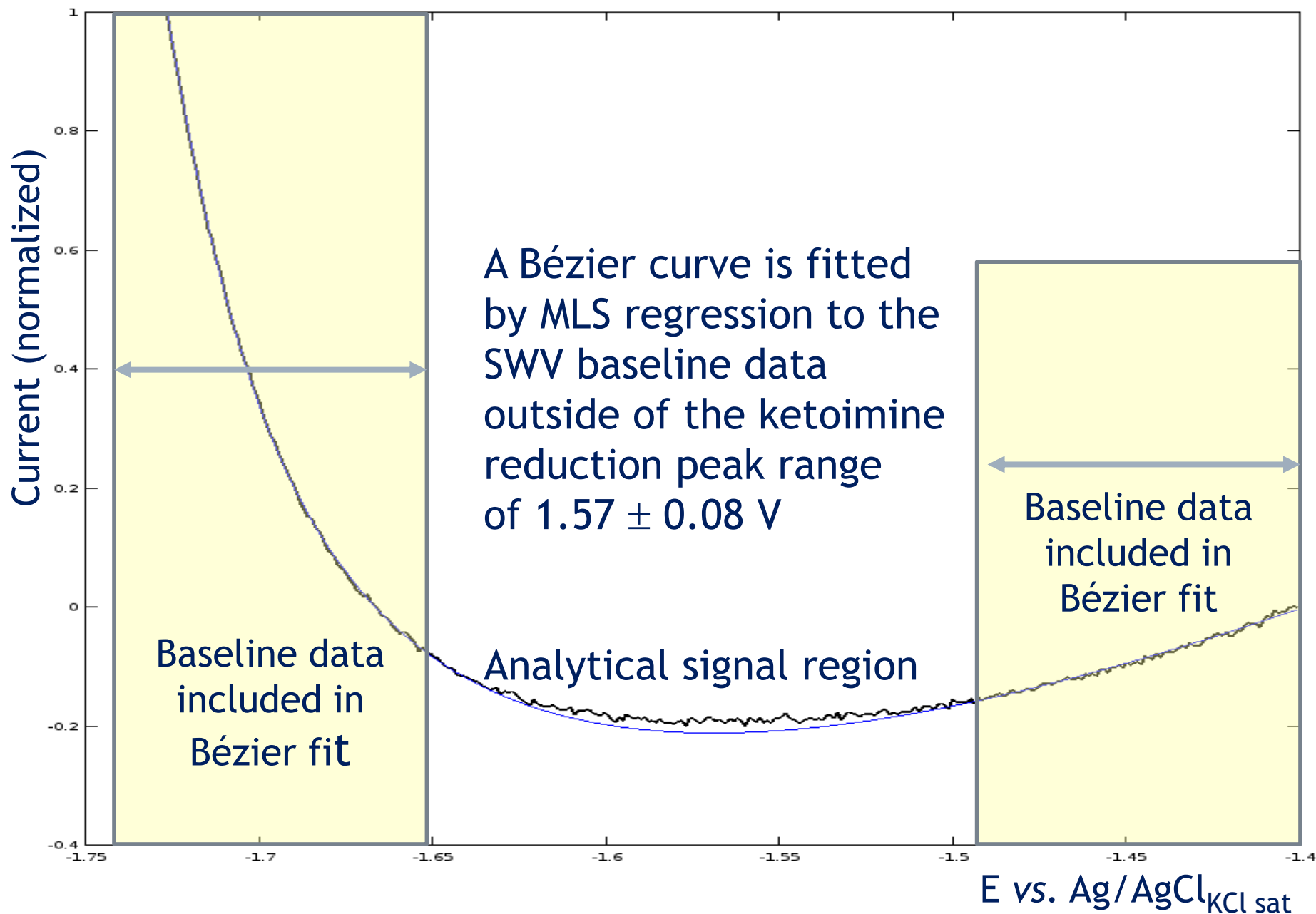


Sinal de corrente diferencial para uma espécie eletroativa

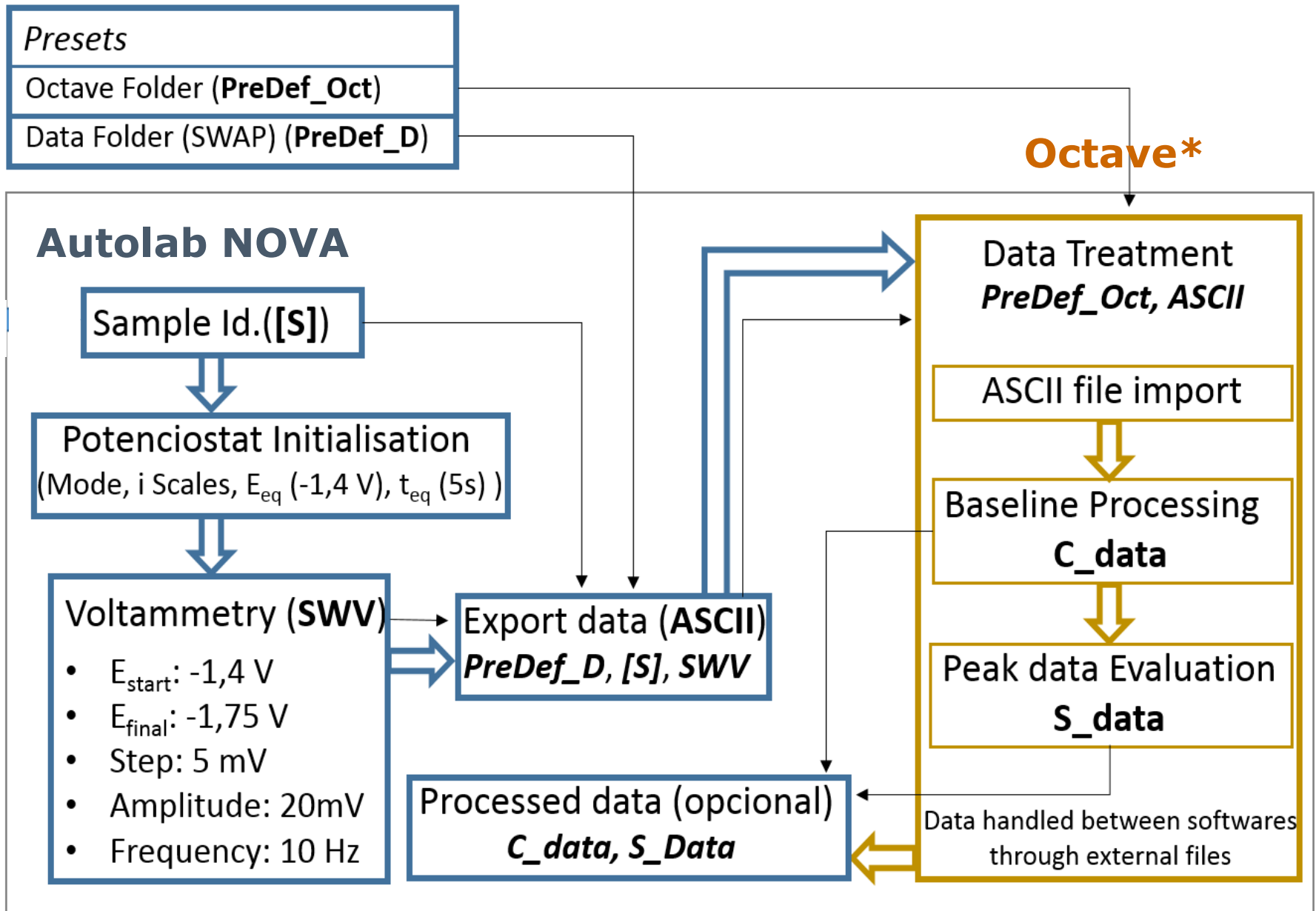
Sinal da imina com baixíssima concentração de acetona



Desenvolvimento de algoritmo para recuperação do sinal

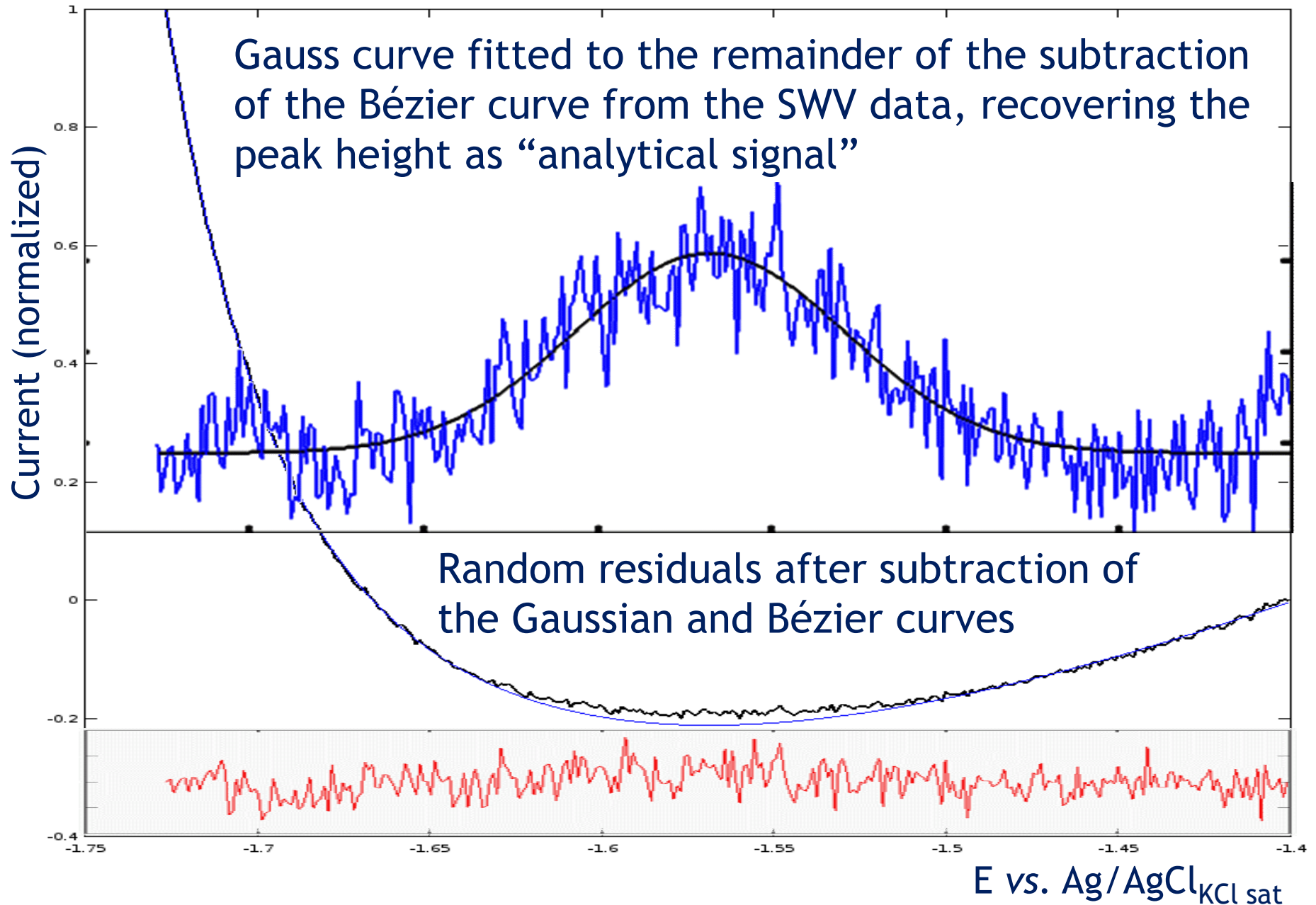


Integração de software: Autolab Anova / Octave

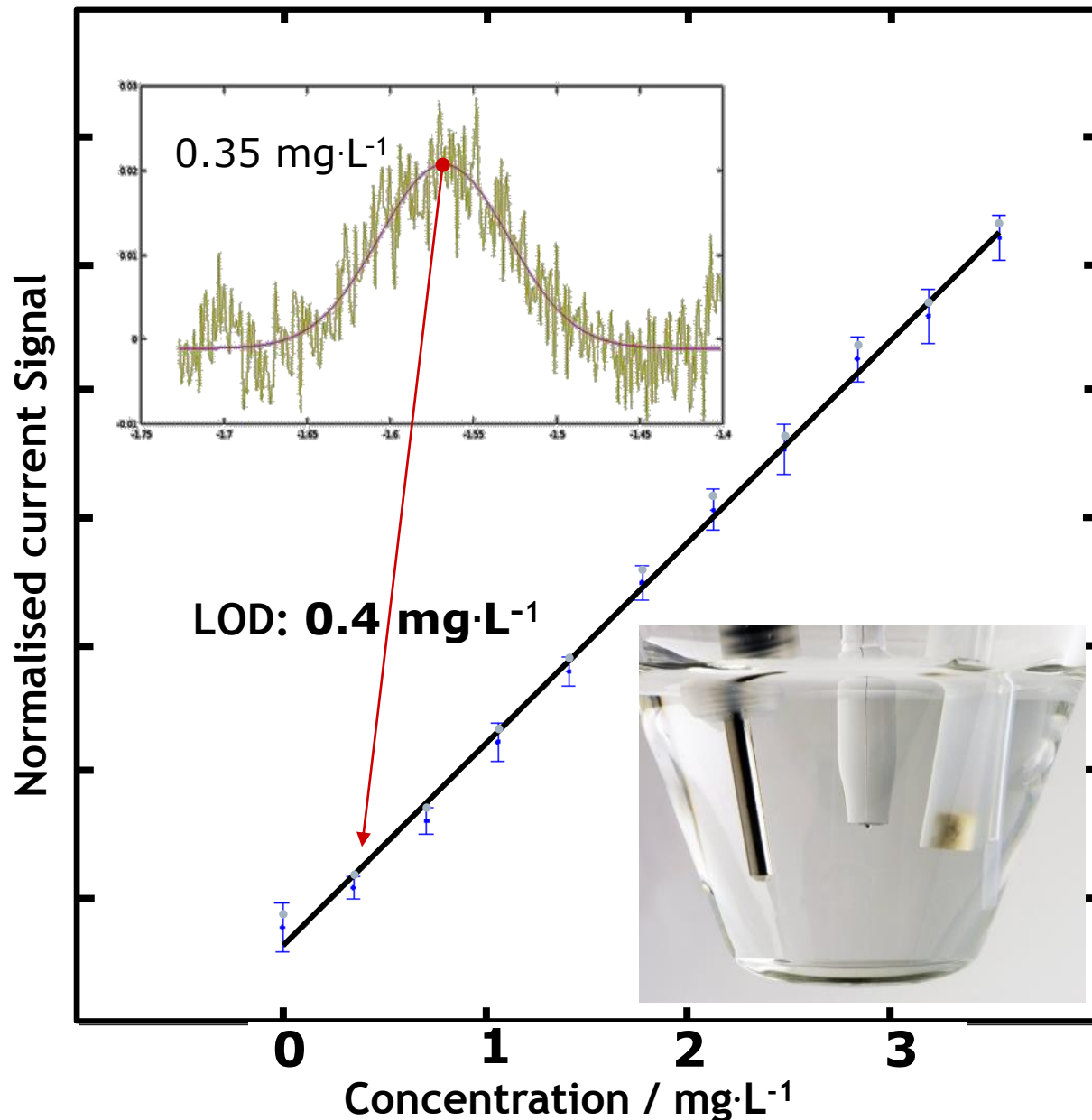


* Octave = free (GNU) high-level programming language (MATLAB like), primarily for numerical computations

Desenvolvimento de algoritmo para recuperação do sinal



Curva de calibração para acetona baseada na cetoimina



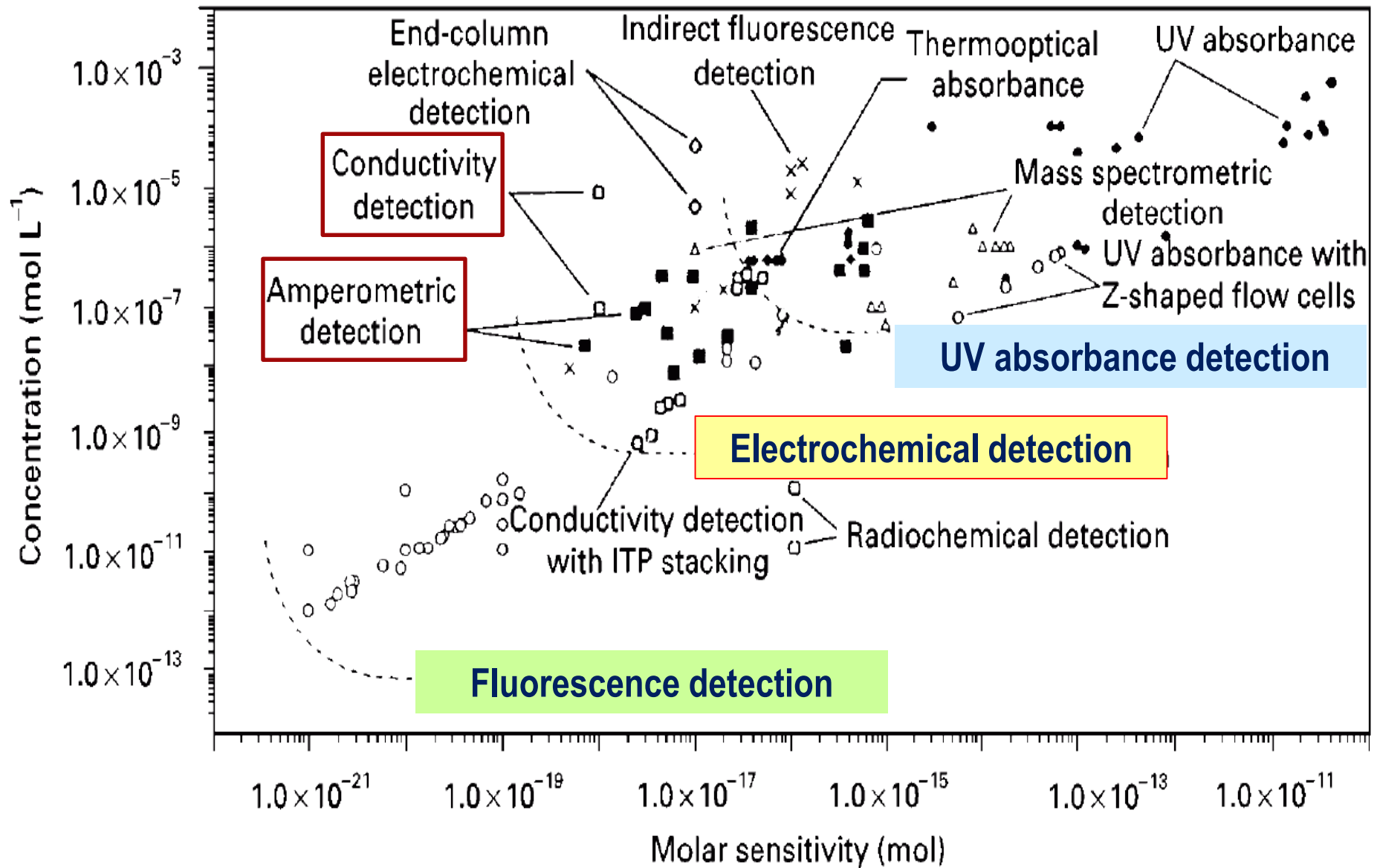
O limite de detecção de acetona por reação com glicina e determinação por SWV em HMDE, sem necessidade de remoção de O_2), é satisfatório.

O uso de eletrodo de gota de mercúrio em hospitais e clínicas é inconveniente.

Eletrodo de bismuto não funciona.

Amálgamas e filmes de Hg em avaliação.

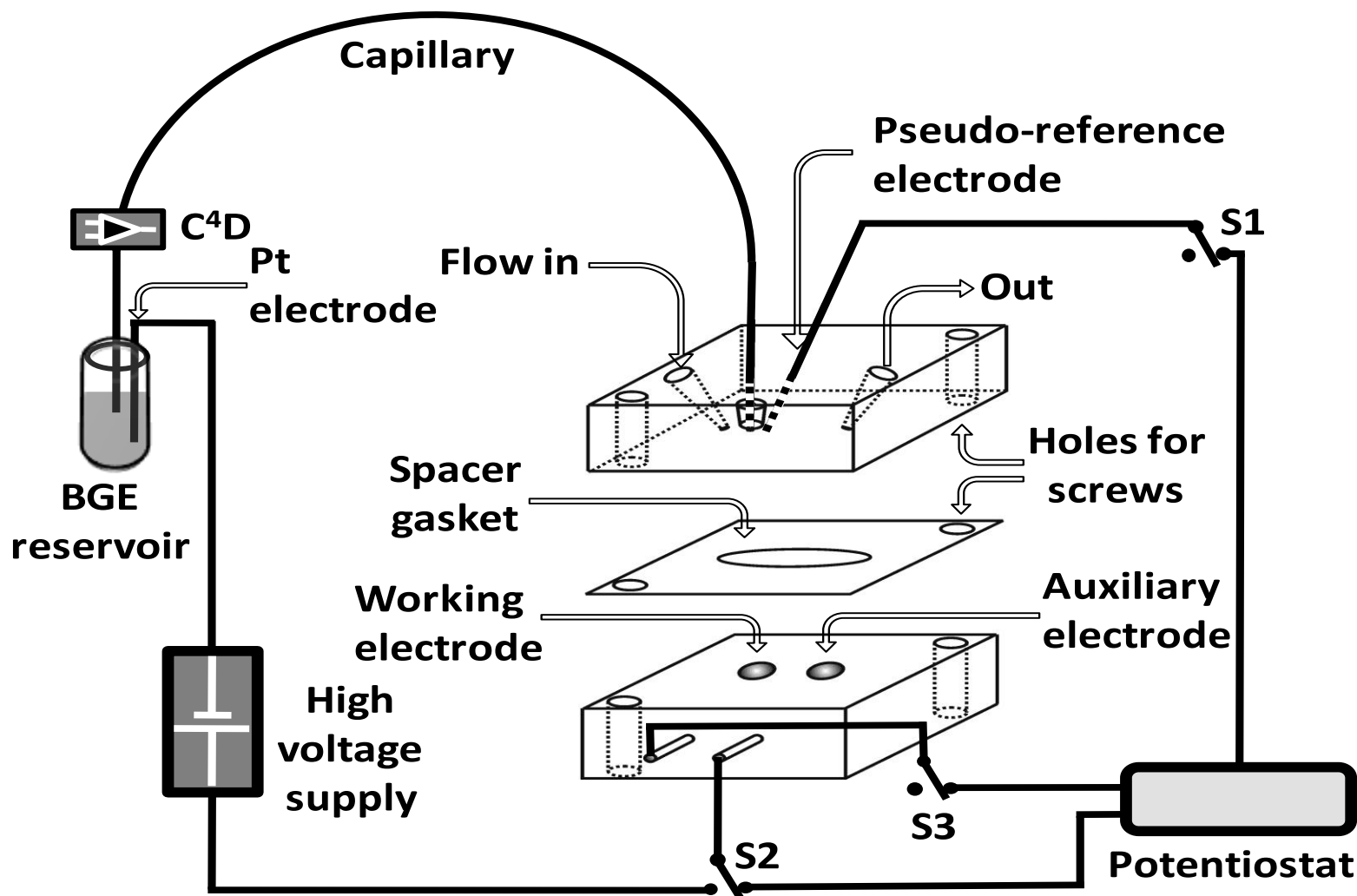
Limites de detecção em CE (microchips)



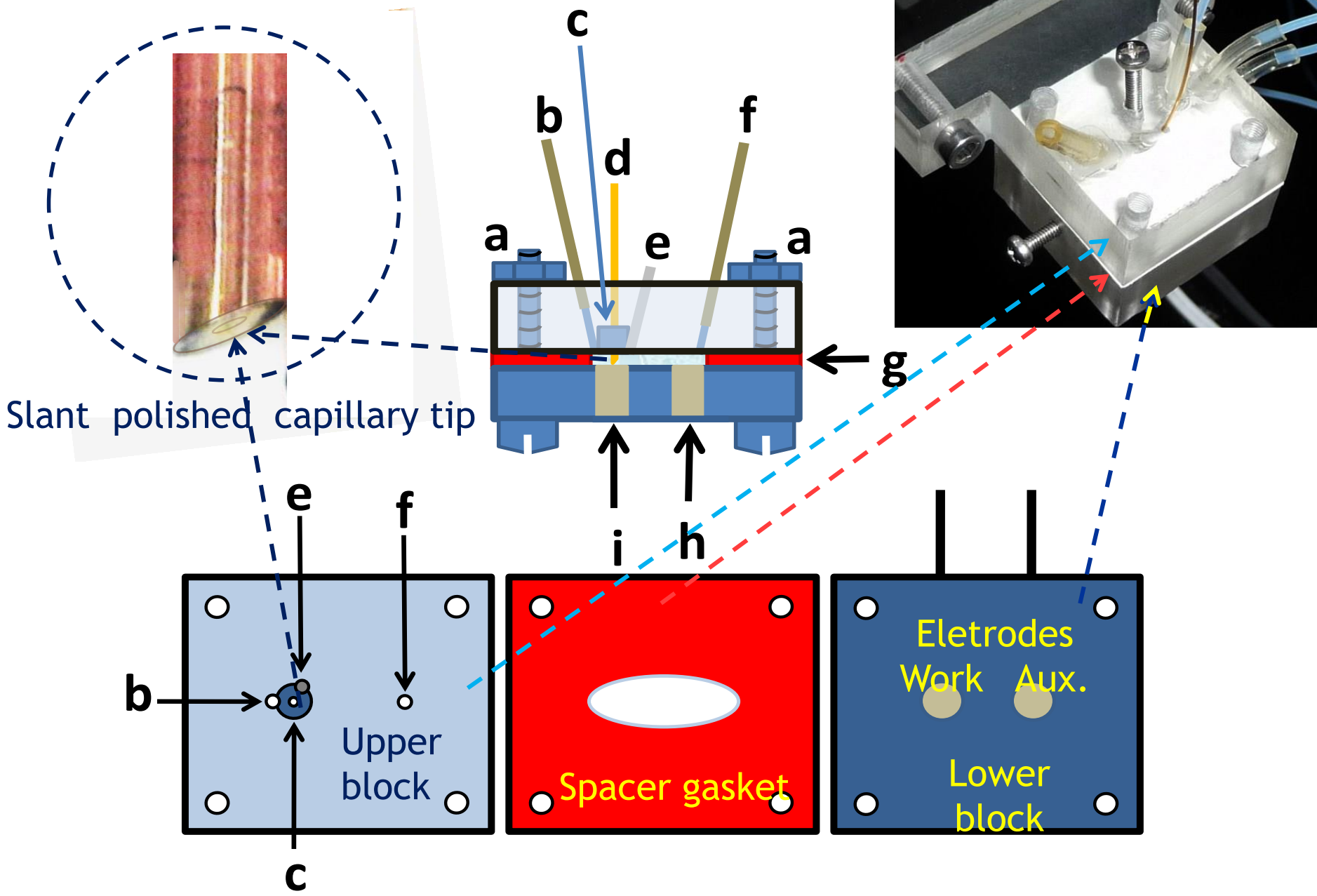
Sistema EC-CE-C⁴D

Processamento eletroquímico da amostra antes da CE.

1º objetivo: pré-concentração de íons de metais pesados por redução no eletrodo de trabalho.



Interface EC-CE

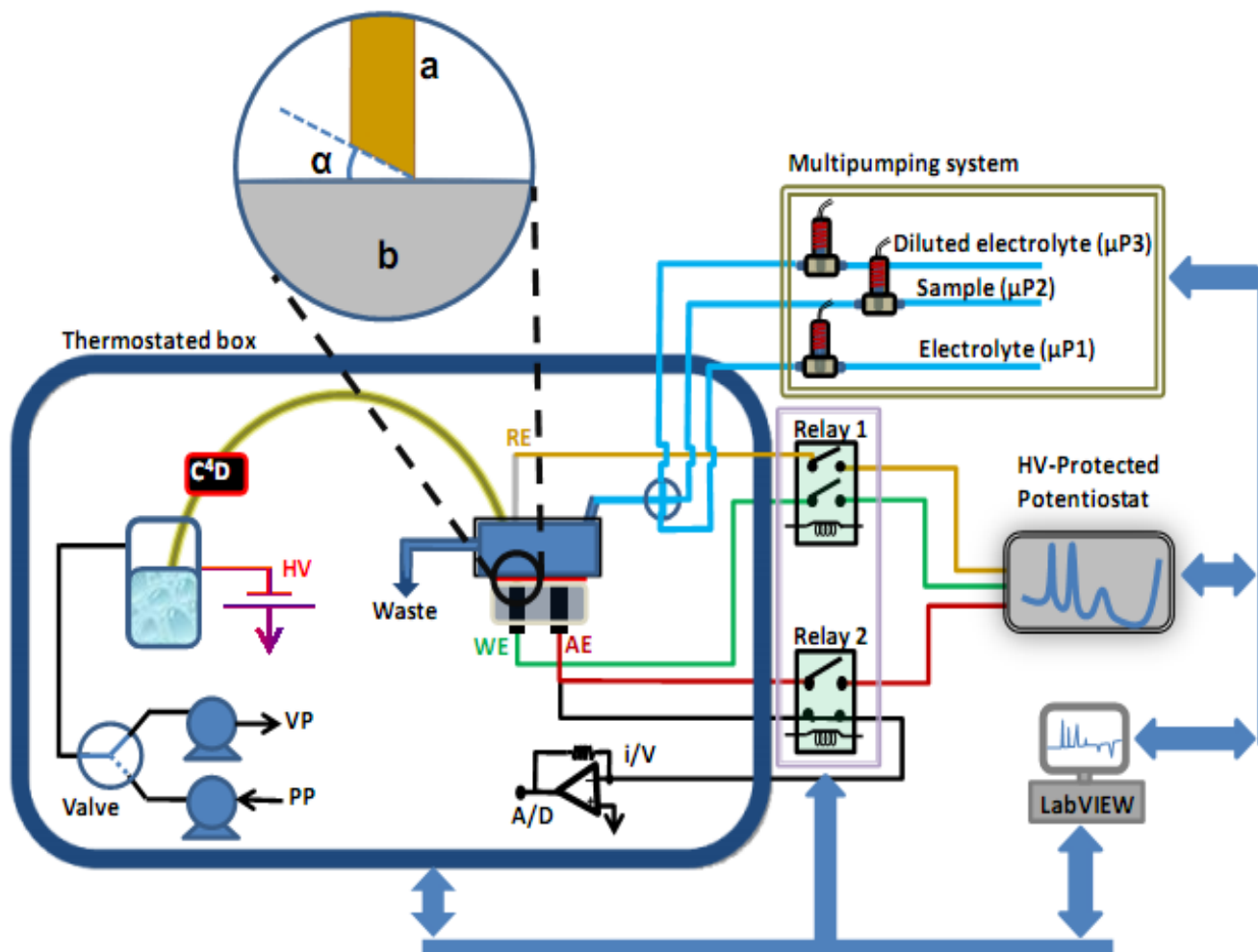


Pré-concentração eletroquímica para CE

Sistema eletroquímico automatizado em fluxo utilizado para pré-tratamento de amostras para determinação por eletroforese capilar com detecção por condutometria sem contato (EPC-CE-C4D)



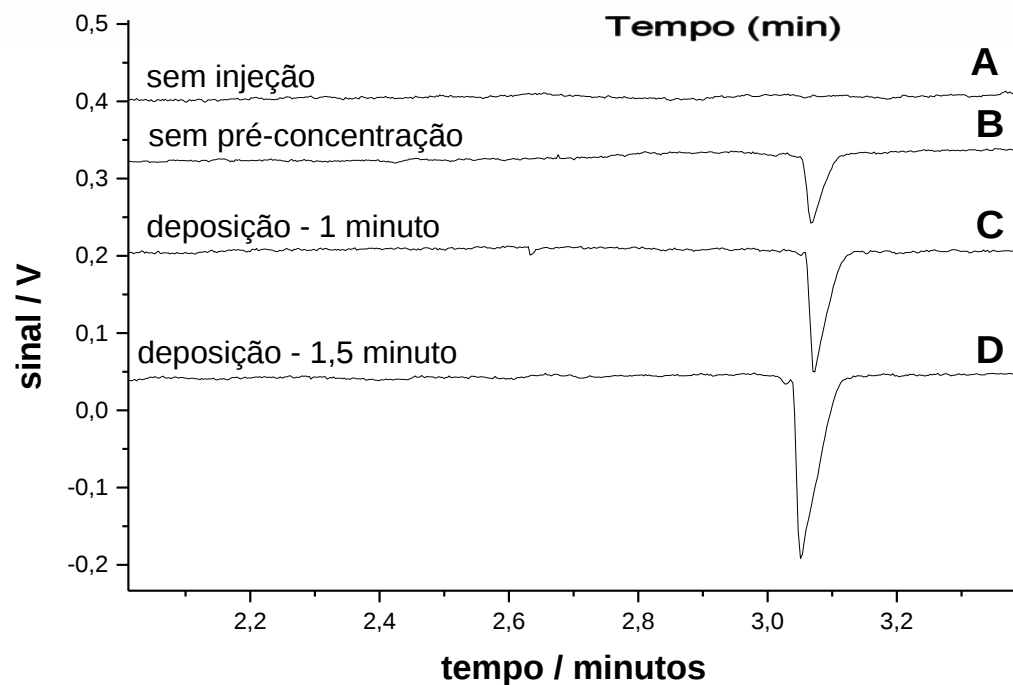
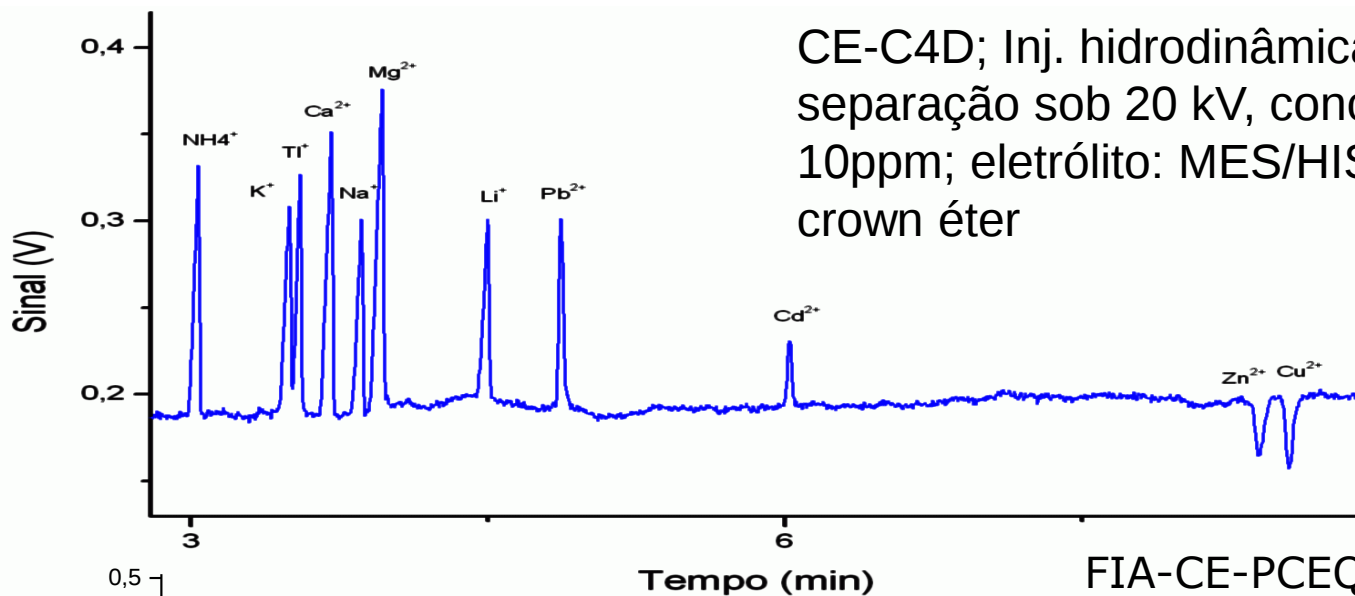
Fernando Lopes
IQ-USP



Propulsão de fluxo do sistema FIA para ASV com bombas-solenóide.

Controle automático de todo o sistema por programação em LabView

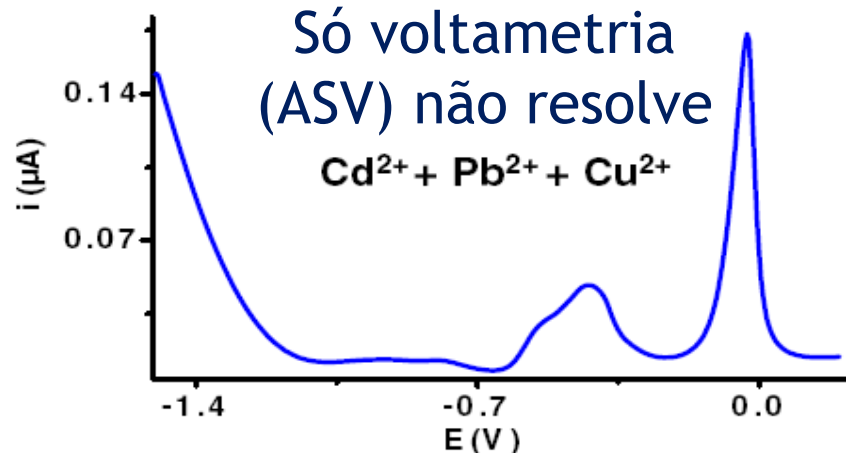
CE convencional e de Cu(II) pré-concentrado



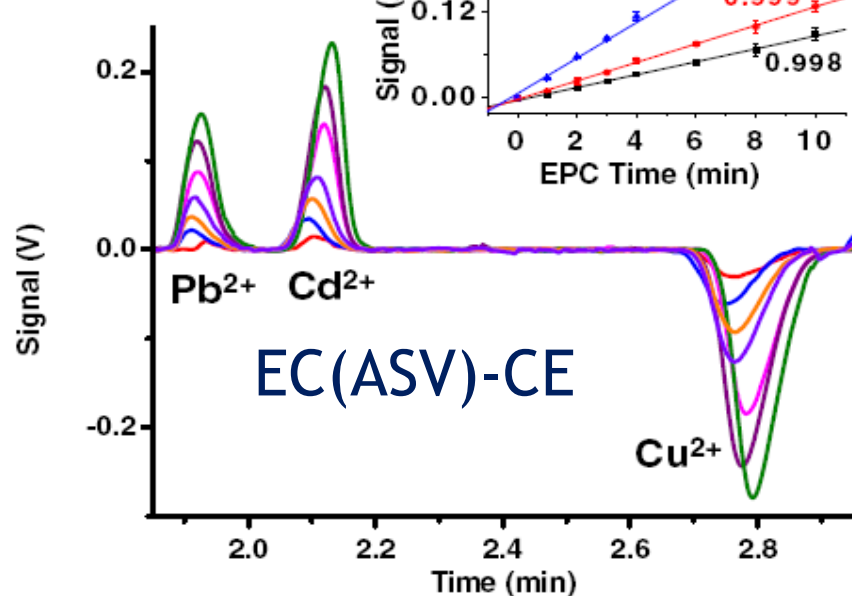
FIA-CE-PCEQ de 3 ppm de Cu(II).
PCEQ: deposição, -1,0 V (amostra
em tampão HAc/Ac-, 20/20 mmol
L⁻¹, redissolução: +0,8 V (em meio
de tampão MES/histidina,
10/10 mmol L⁻¹) CE: potencial de
separação, 25 kV, tampão
MES/histidina, 10/10 mmol L⁻¹,
capilar de sílica de 75 µm d.i.
(L_{total}=56 cm, L_{efetivo}=50 cm) e
injeção hidrodinâmica sob pressão
reduzida de 10 cm de coluna
d'água durante 30 s.

ASV vs. EC-CE-C⁴D

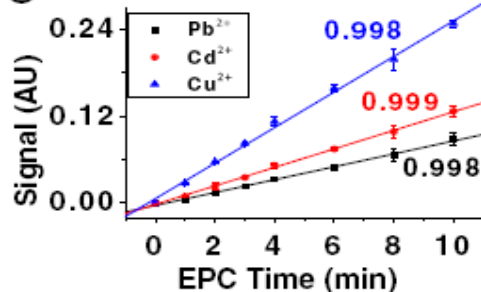
A



B



C



1ª aplicação EC-CE

Determinação de metais, em nível traço, após pré-concentração eletroquímica em fluxo, separação por CE e detecção por C⁴D



Lopes, F. S.; Coelho, L. H. G.; Gutz, I. G. R. Electrophoresis 2011, 32, 939.

2ª aplicação EC-CE:

Monitoramento de produtos de processos eletrocatalíticos



Lopes, F. S.; Nogueira, T.; do Lago, C. L.; Gutz, I. G. R., Electroanalysis, 2011, 23, 2516.

EC-CE-C⁴D alcoois → carboxilatos



3ª aplicação do sistema: derivatização eletroquímica de álcoois; formam-se carboxilatos, passíveis de separação e detecção por CE-C⁴D



Mauro S. F. Santos
doutorando
IQ-USP

A - Escolha do potencial de derivatização de álcoois alifáticos

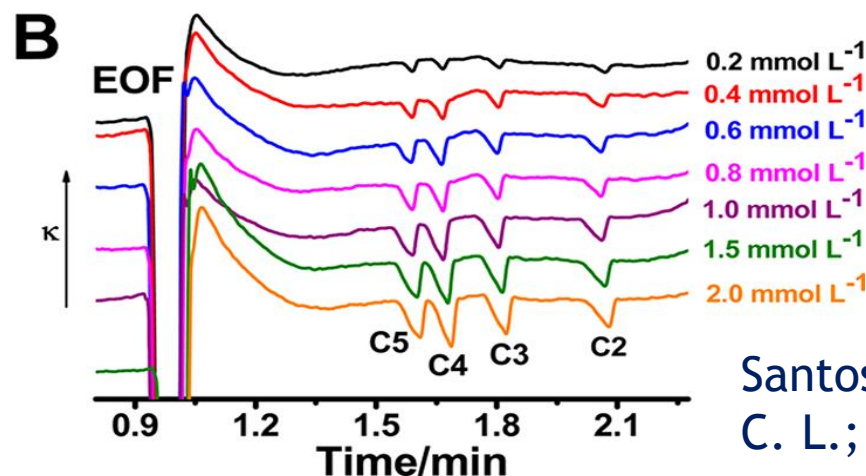
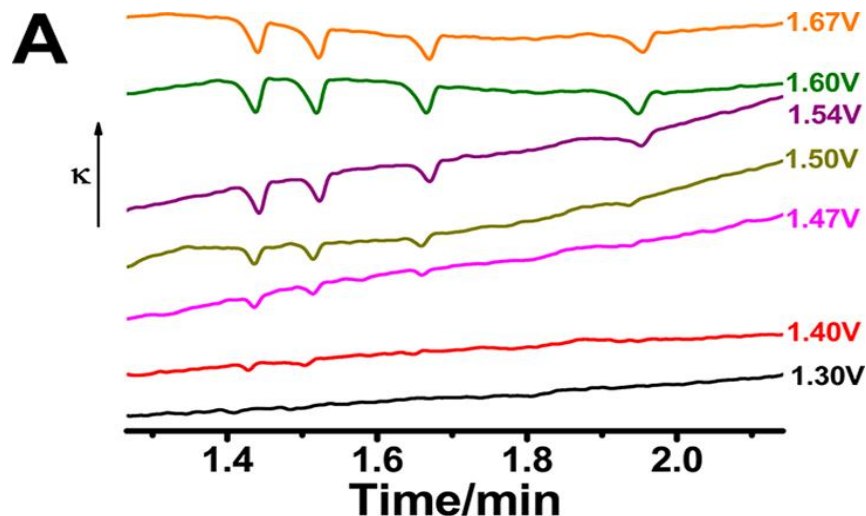
B - variação da concentração de álcoois com detecção de:

C2: acetato; C3: propanoato;

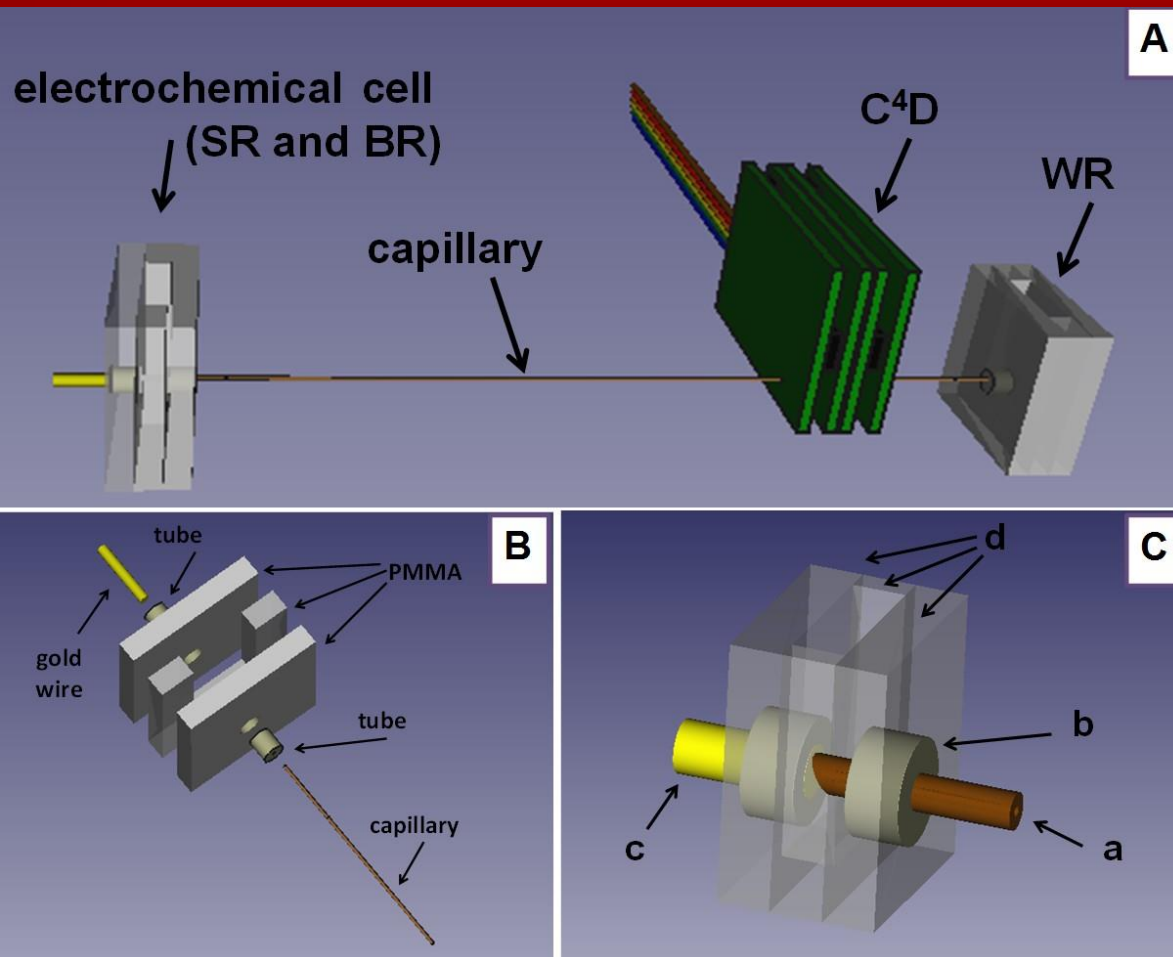
C4: butanoato; C5: pentanoato

Aplicação: determinação do teor alcoólico de bebidas p.ex., cerveja

Santos, M. S. F.; Lopes, F. S.; Vidal, D. T. R.; do Lago, C. L.; Gutz, I. G. R., *Anal. Chem.* 2012, 84, 7599.



Sistema híbrido miniaturizado para EC-CE-C⁴D



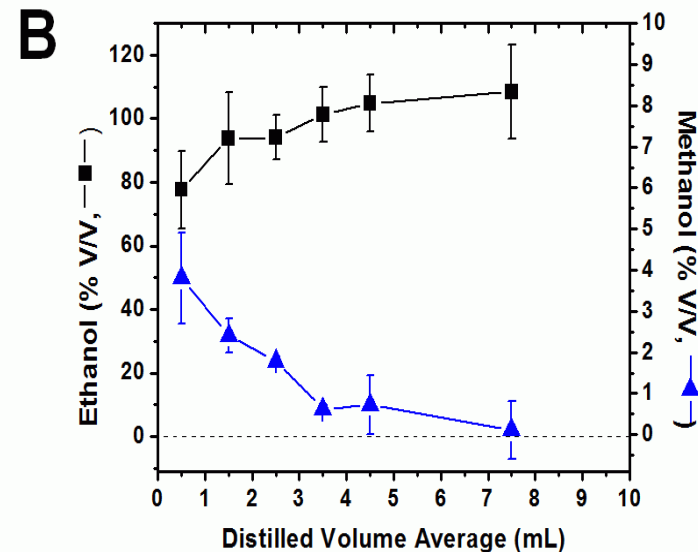
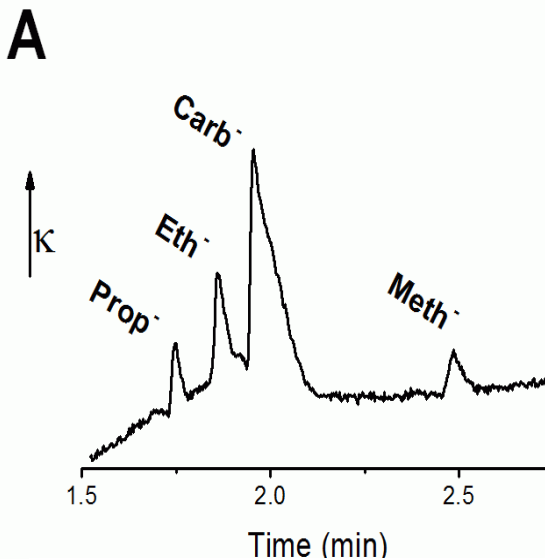
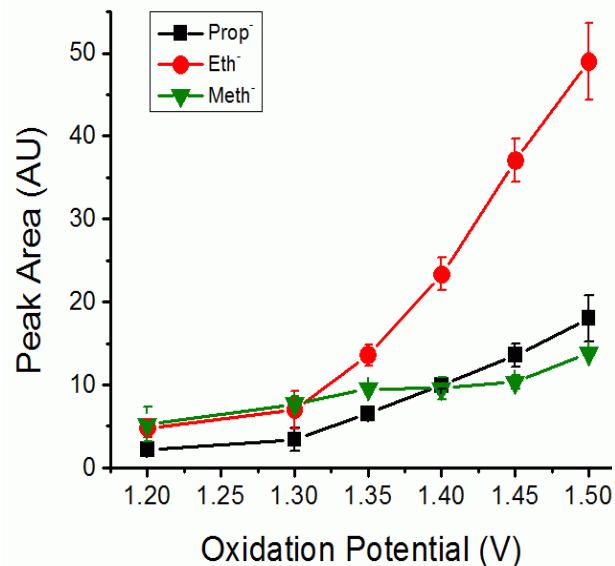
- a- capilar de sílica fundida (15 cm x 50 μ m d.i.)
- b- tubo de Tygon®
- c- eletrodo de trabalho (fio de ouro de 0,5 mm ϕ)
- d- célula eletroquímica
- BR- reservatório do tampão
- SR- reservatório da amostra
- WR- reservat. de descarte
- C4D- detector conduto-métrico sem contato
- Potenciostato e fonte de alta tensão não visíveis

Desenhos 3-D esquemáticos: sistema híbrido EC-CE-C⁴D (A); célula eletroquímica para derivatização (B) com detalhe da ponta do capilar, polida em ângulo e tocando o eletrodo de trabalho (C).



Mauro S. F. Santos, Eric T. Costa, Carlos D. Garcia, Ivano G. R. Gutz
18º ENQA, setembro/2016, Florianópolis, SC

Análise de bebida com mini-EC-CE-C⁴D



Effect of electro-oxidation potential on the generation of carboxylates from the respective alcohols after 60 s of electro-oxidation. BGE: 10 mmol L⁻¹ CHES + 5 mmol L⁻¹ NaOH. Prop⁻: propanoate, Eth⁻: ethanoate, Carb⁻: carbonate and Meth⁻: methanoate.

(A) Separation of 1 mmol L⁻¹ methanol, ethanol and n-propanol solution with 2 mmol L⁻¹ HNO₃ after electro-oxidation at 1.4 V (vs. Ag) during 60 s. BGE 10 mmol L⁻¹ CHES + 5 mmol L⁻¹ NaOH. Silica capillary of 50 μ m i.d. and 15 cm length (12 cm effective). Injection: 4 s 3 kV; separation: 3 kV
(B) Variation of ethanol and methanol amount in the distilled fractions of a labmade moonshine.

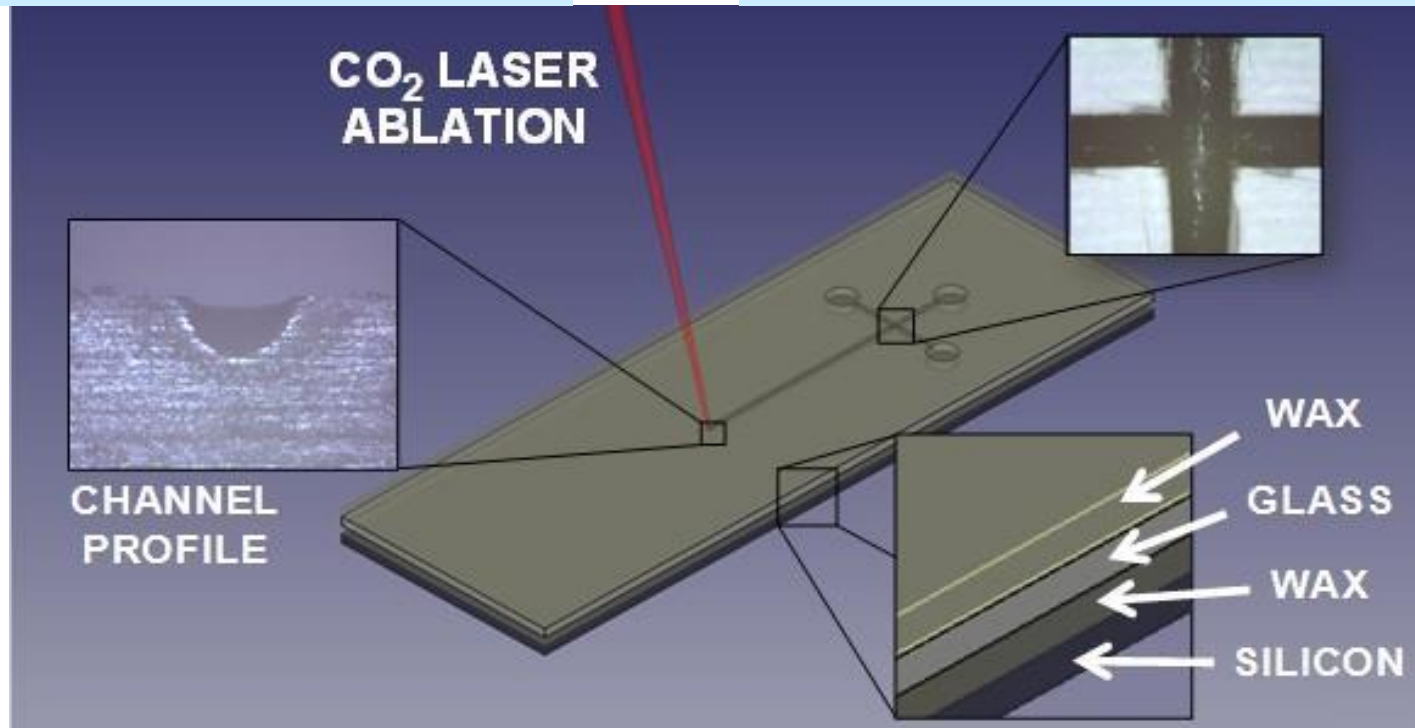


Mauro S. F. Santos, Eric T. Costa, Carlos D. Garcia, Ivano G. R. Gutz
18^o ENQA, setembro/2016, Florianópolis, SC

Microchip de vidro por ablação a laser

O canal de 400 μm de largura tem perfil quase semicircular

O cruzamento de canais serve para injeção da amostra



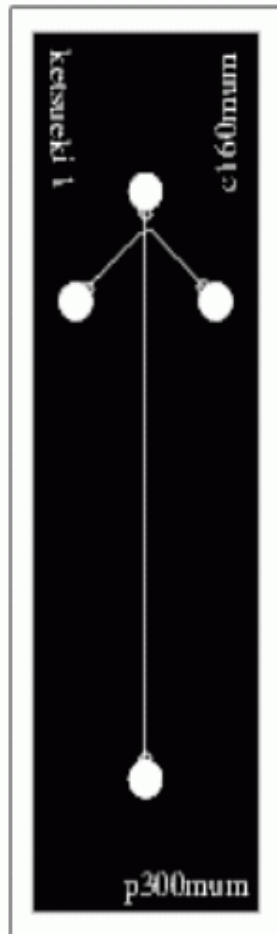
Fabricação do microchip de vidro por ablação a laser de CO_2 de lâmina de microscópio parafinada de ambos os lados. A duas camadas de parafina evitam que o vidro trinque, dissipando o calor do laser de CO_2 Mini 24 (30 W), $\lambda=10,6 \mu\text{m}$.

Fast Production of Microfluidic Devices by CO2 Laser Engraving of Wax-Coated Glass Slides

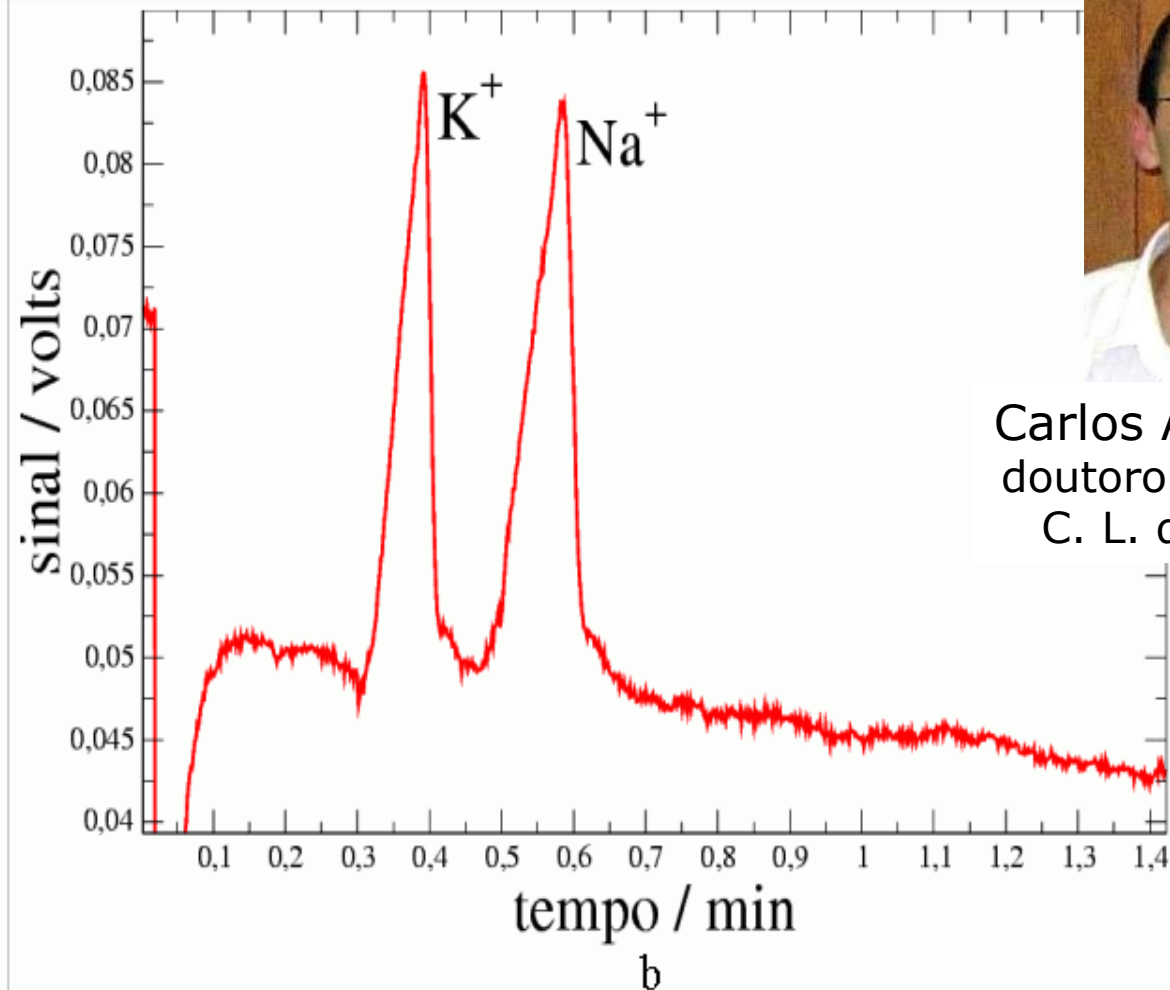
Eric T. da Costa, Mauro F. S. Santosa, Hong Jiao, Claudimir L. do Lago, Ivano G. R. Gutz, Carlos D. Garcia

Electrophoresis, 2016, 37(12),1691-5. doi: 10.1002/elps.201600065

CE obtido pelo processo toner-poliéster



a



b

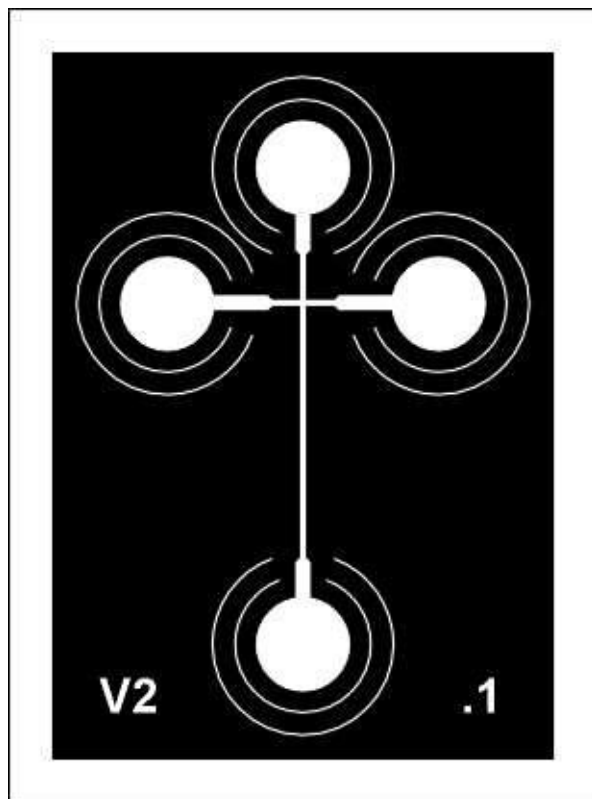


Carlos A. Neves
doutorou-se com
C. L. do Lago

Fig. 4 - (a) Modelo de microchip com segmento de injeção do tipo duplo de 120pL e (b) separação de K^+ e Na^+ com amostra de 10 μ L de sangue em 80 μ L de tampão HLac/His 2mM e separação em HLac/His 20mM.

C. Neves and C.L. Lago

Microfluídica pelo processo toner poliéster



Chip para eletroforese capilar obtido pelo processo toner-poliéster

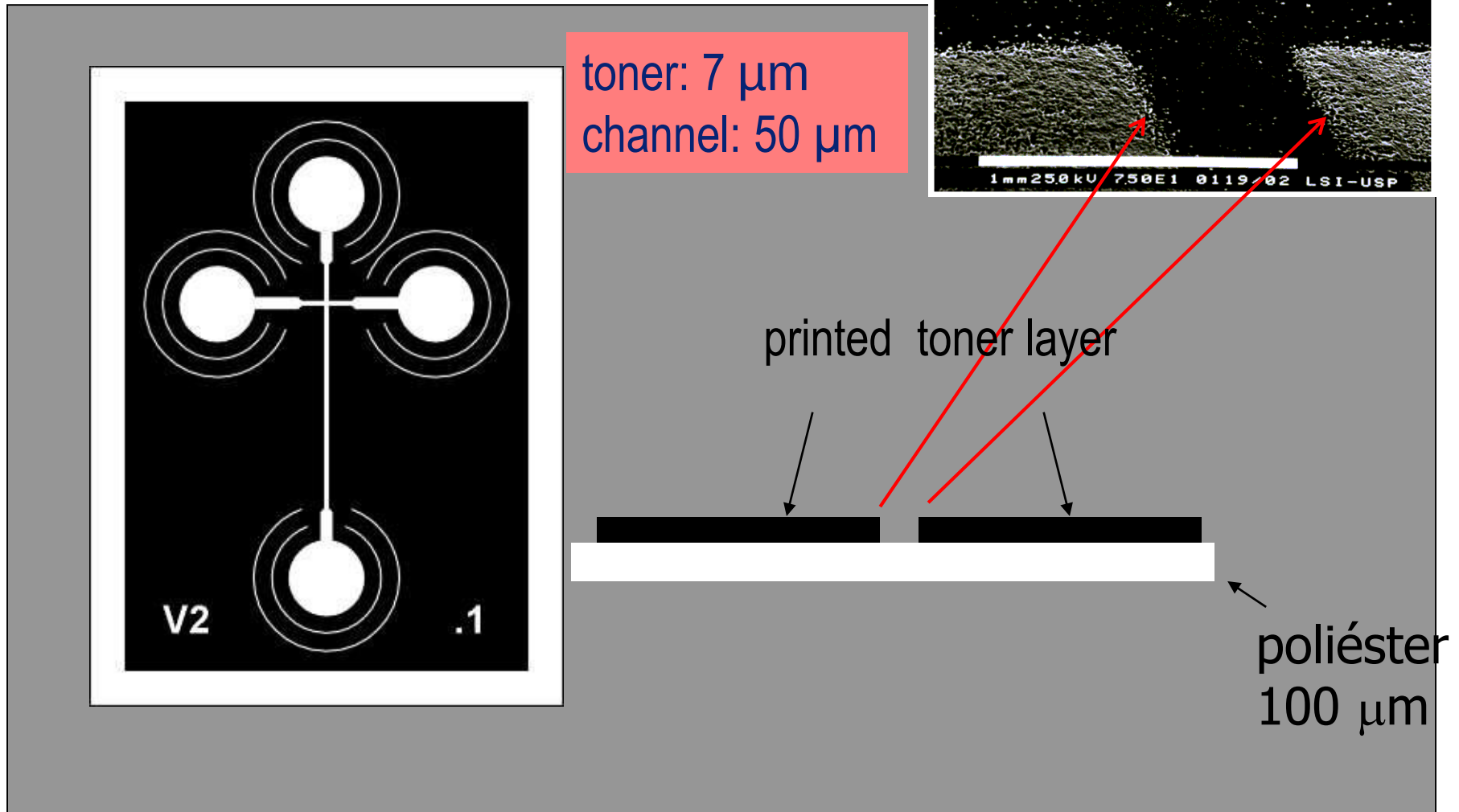
A Dry Process for Production of Microfluidic
Devices Based on the Lamination of Laser-
Printed Polyester Films

Claudimir Lucio do Lago, Heron Dominguez Torres da
Silva, Carlos Antonio Neves, José Geraldo Alves
Brito-Neto, José Alberto Fracassi

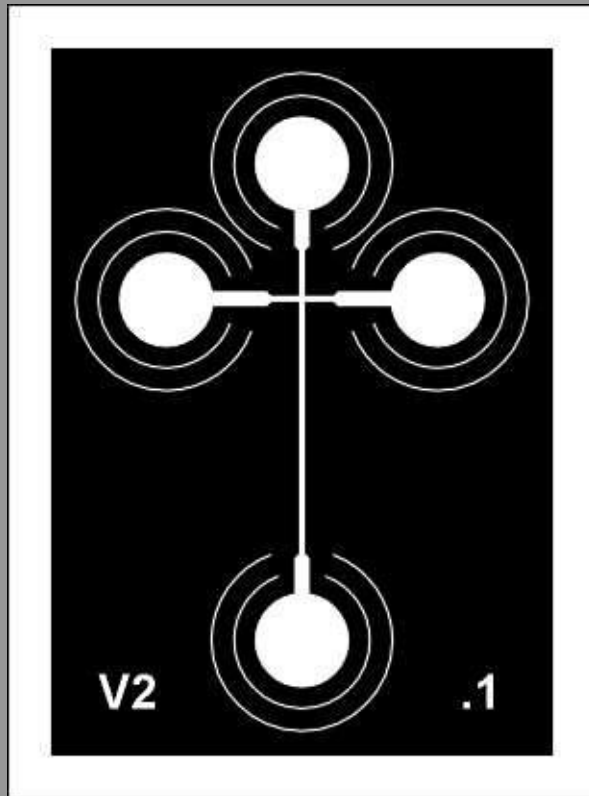
Anal. Chem., 2003, 75 (15), pp 3853-3858

*publicação com >100 citações
(157 no Google acadêmico) 11/2016
25 com Wendell K. Tomazelli Coltro
21 com Emanuel Carrilho
11 com Claudimir do Lago*

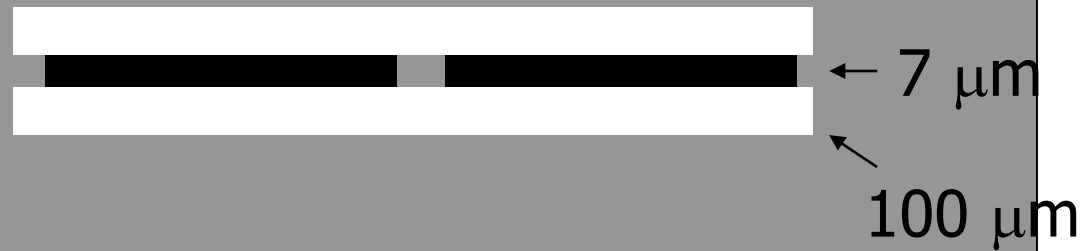
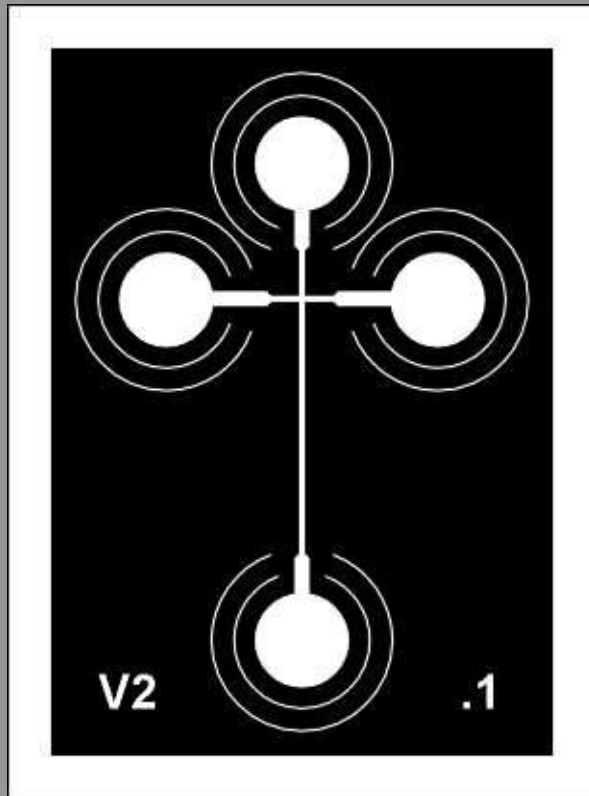
Microfluídica pelo processo toner poliéster



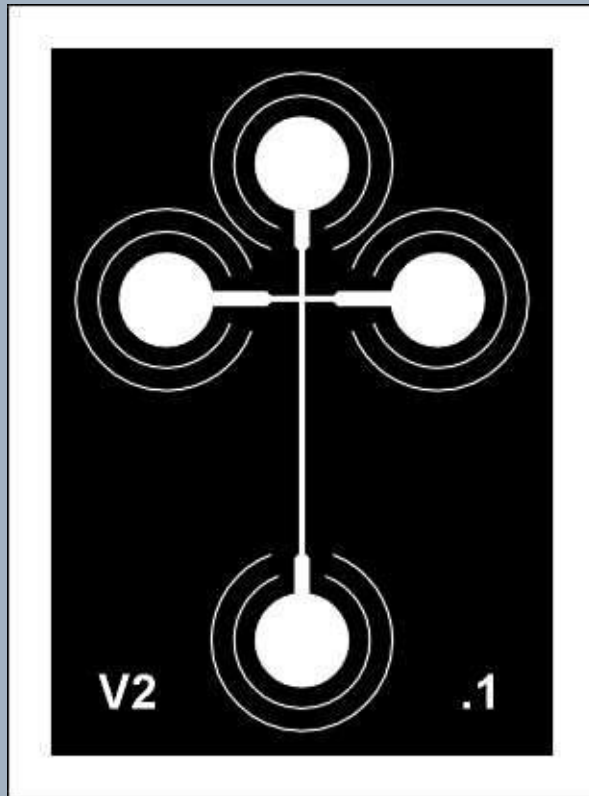
Microfluídica pelo processo toner poliéster



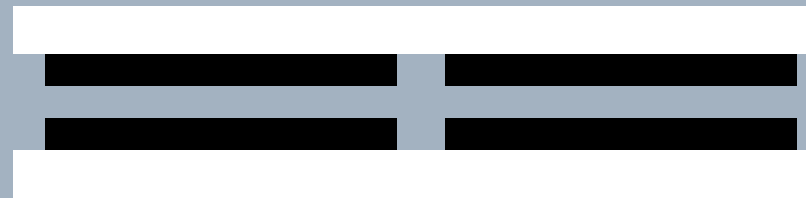
Microfluídica pelo processo toner poliéster



Espaçamento duplo



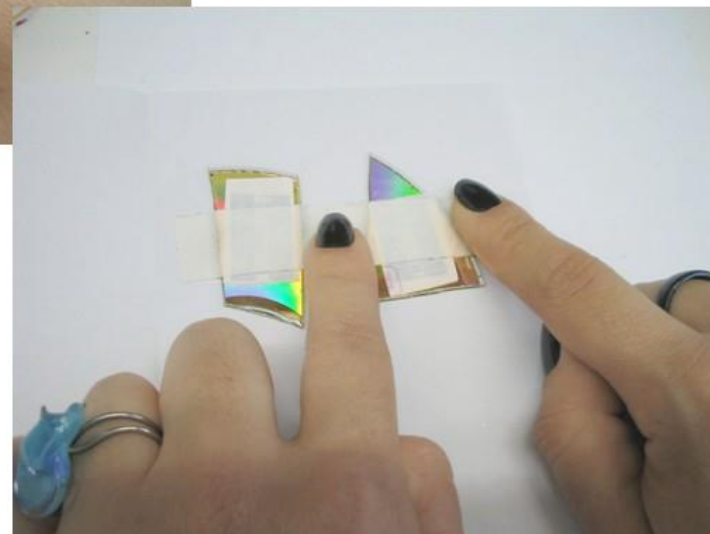
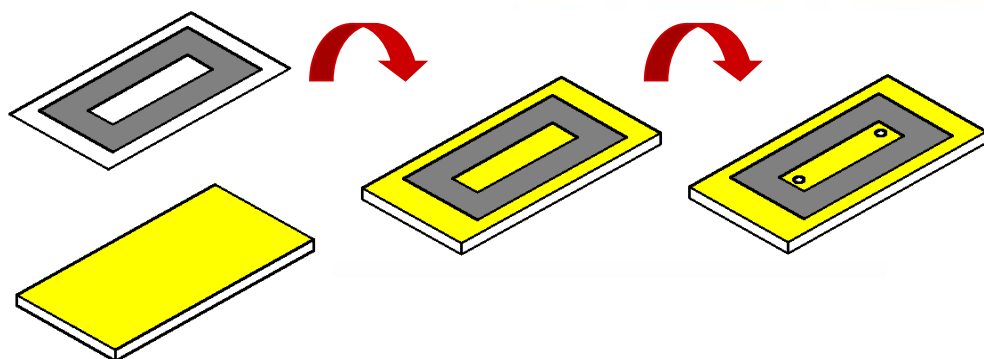
Impressão em ambos
substratos



Célula eletroquímica microfluídica

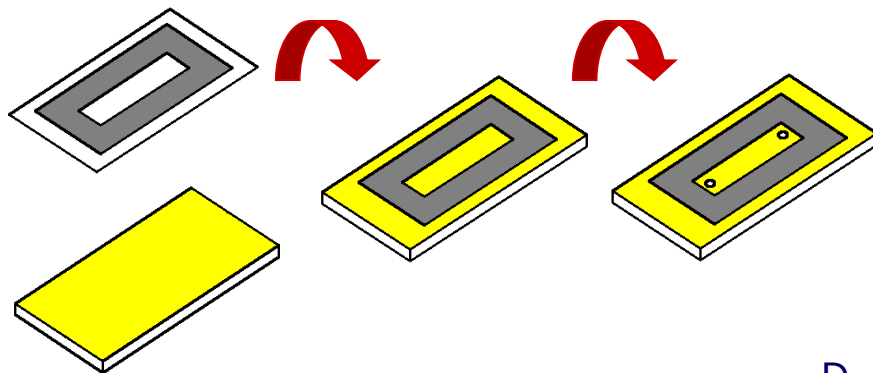


Dr. Daniela Daniel
(superv.: I. Gutz)
IQ-USP



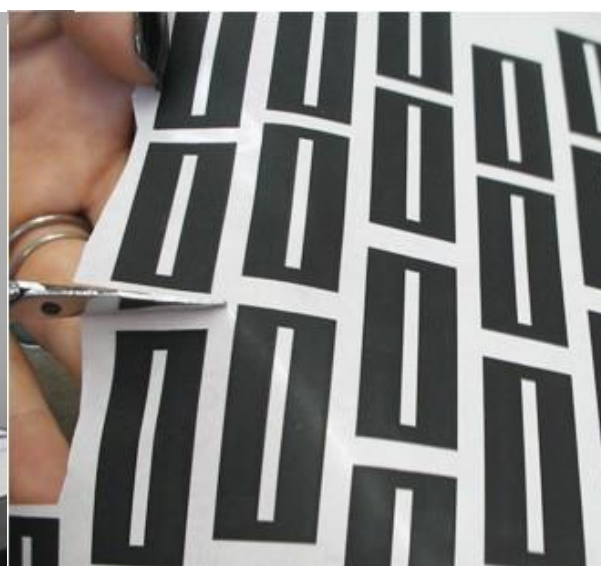
Célula eletroquímica microfluídica

Laser printed spacer(s) for cells based Au-CD-trodes

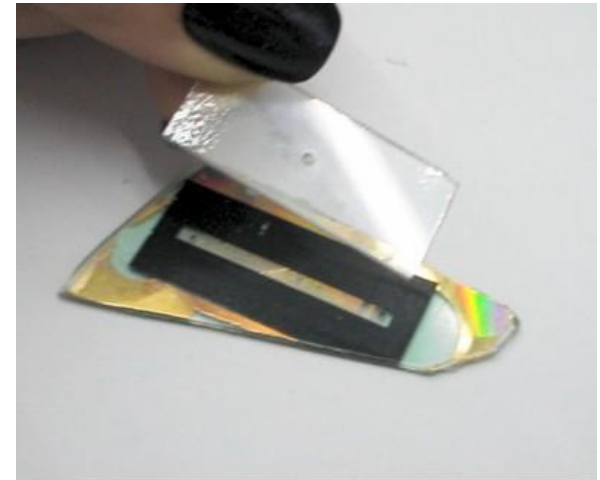
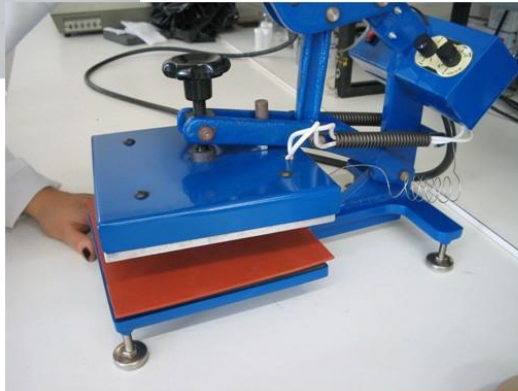
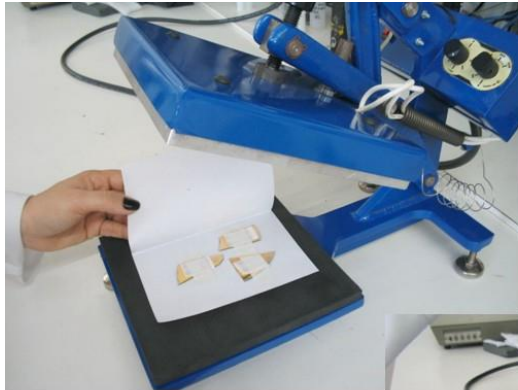
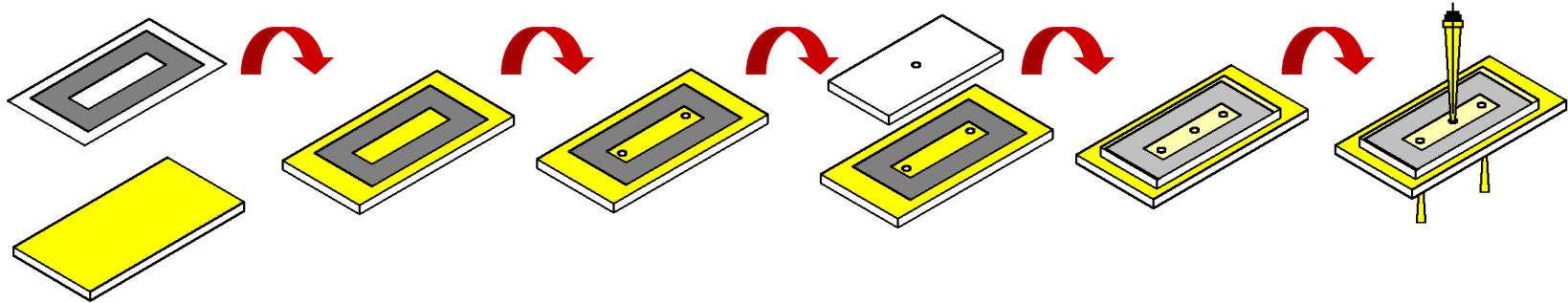


D. Daniel and I. G. R. Gutz,

**Electrochemistry
Communications 5 (2003) 782**

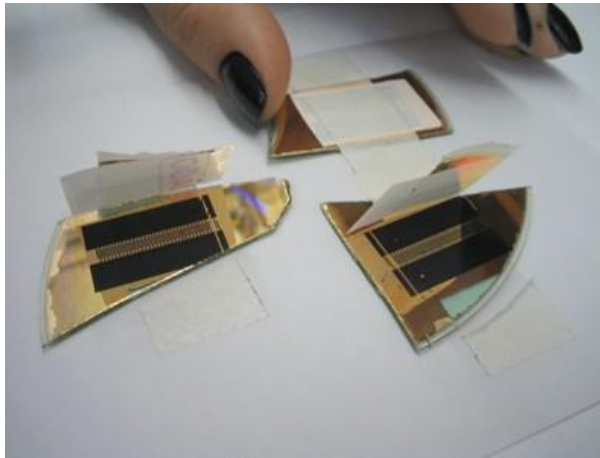


Célula eletroquímica microfluídica



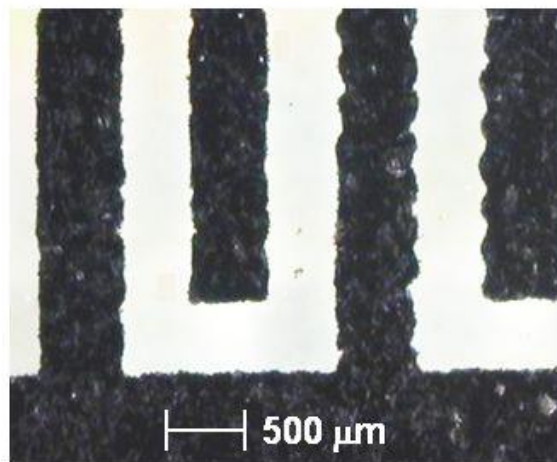
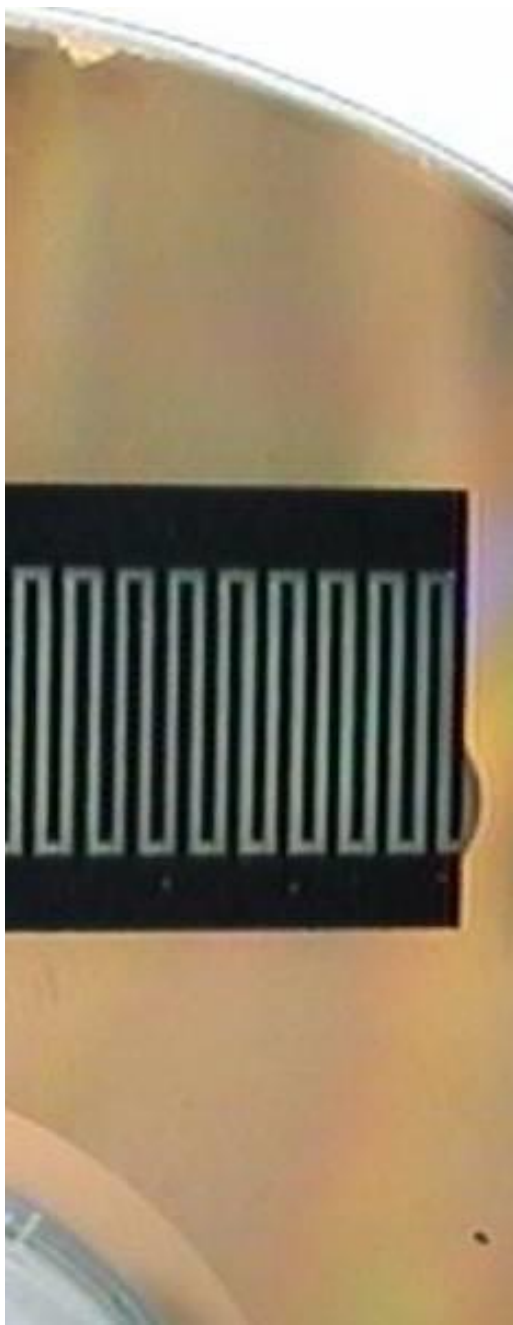
Eletrodos “impressos” e células microfluídicas

Processo subtrativo similar ao da produção de circuitos impressos, mas usando Au-CDRs como substrato e máscaras impressas com toner

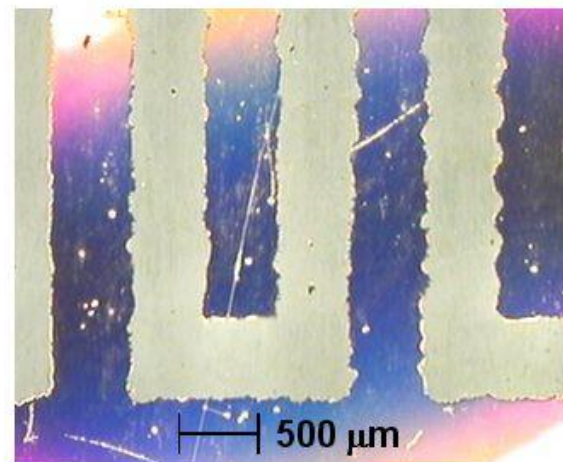


Máscara de toner, impressa a laser sobre papel não aderente são transferidas termicamente e definem a área dos eletrodos
O ouro de áreas não protegidas é corroído com solução de iôdo/iodeto
A máscara é removida com solvente.
Espaçador de toner que define canais separa a base da tampa

μ célula com eletrodos interdigitados



A



B

D. Daniel and I. G. R. Gutz,
**Electrochemistry
Communications 5 (2003) 782**

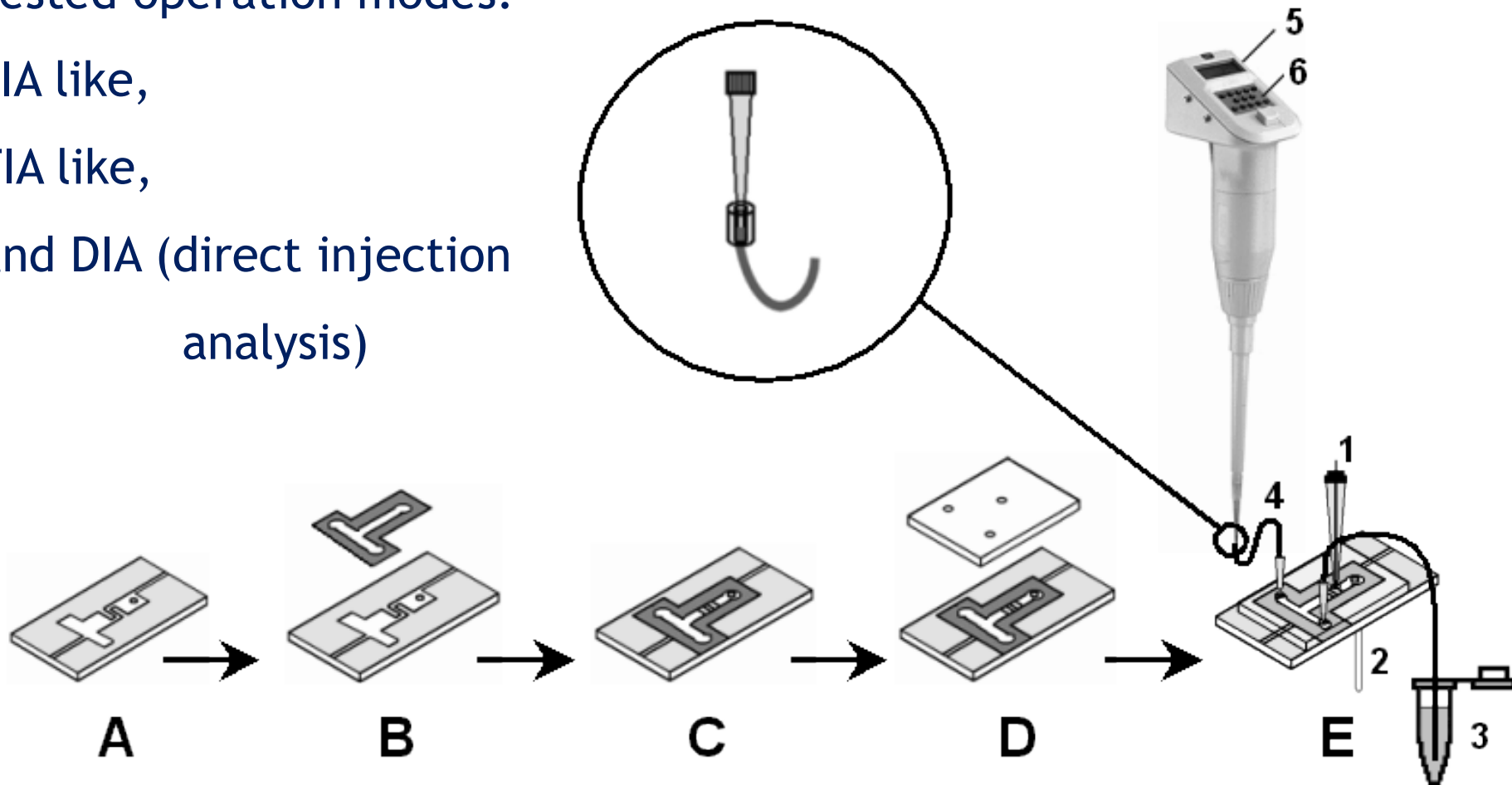
Célula microfluídica + pipetador programável

Tested operation modes:

SIA like,

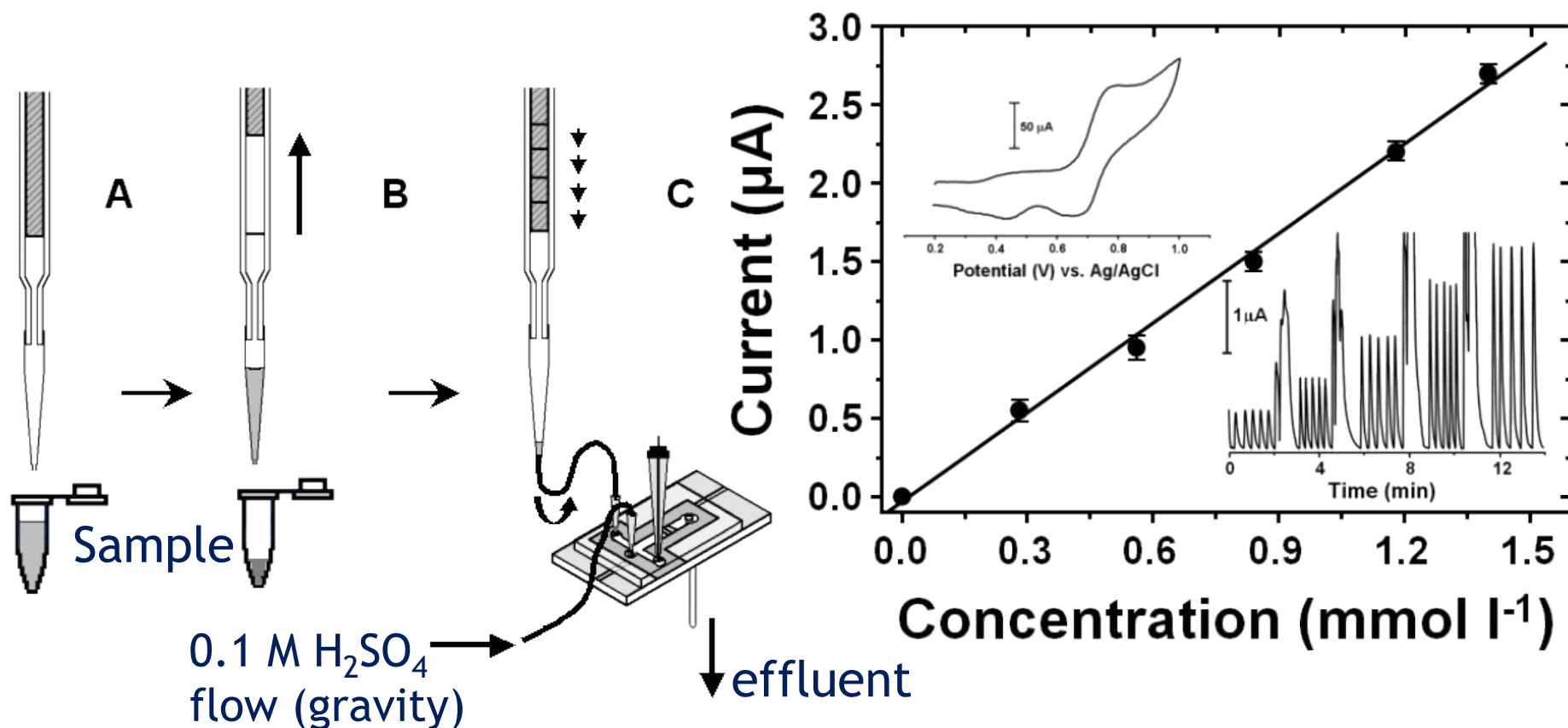
FIA like,

and DIA (direct injection
analysis)



Analytica Chimica Acta 571 (2006) 218–227
Electronic micropipettor: A versatile fluid propulsion
and injection device for micro-flow analysis
Daniela Daniel, Ivano G.R. Gutz

Micro-FIA de clorpromazina (injeções de 100 nL)

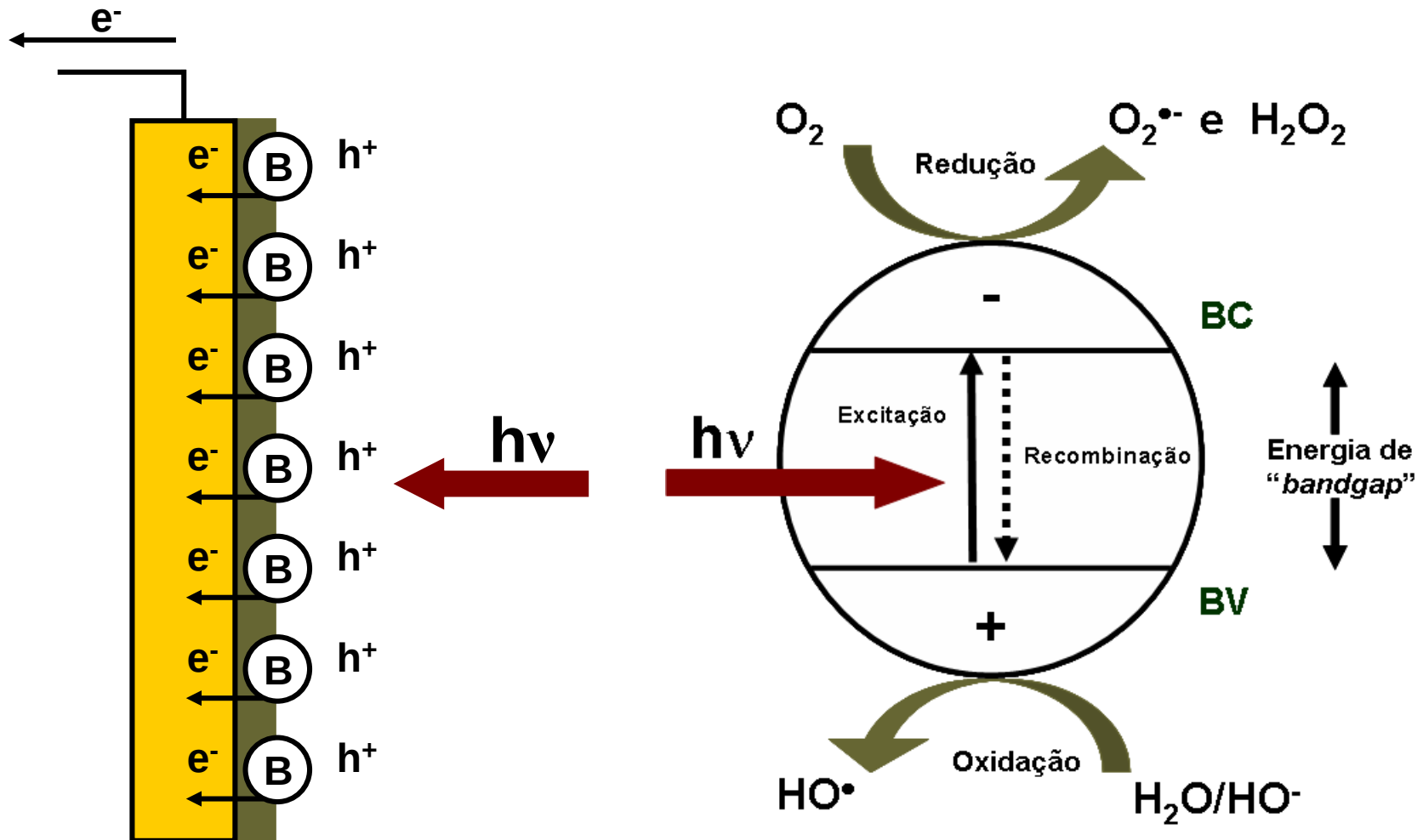


Analytical curve for injections of 100 nL chlorpromazine hydrochloride solution at on gold electrode at 0.800V vs. Ag/AgCl.

Lower inset: actual micro-FIA signal record

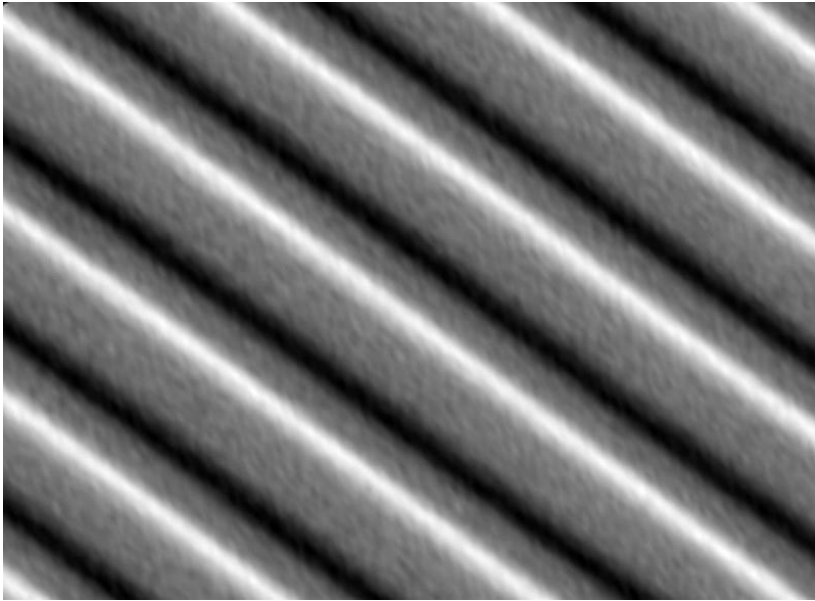
Upper inset: cyclic voltammogram of chlorpromazine in 0.1 mol L⁻¹ H₂SO₄, on gold electrode in a microfluidic cell, at 50mVs⁻¹ scan rate.

CD-trocos modificados com Au-TiO₂

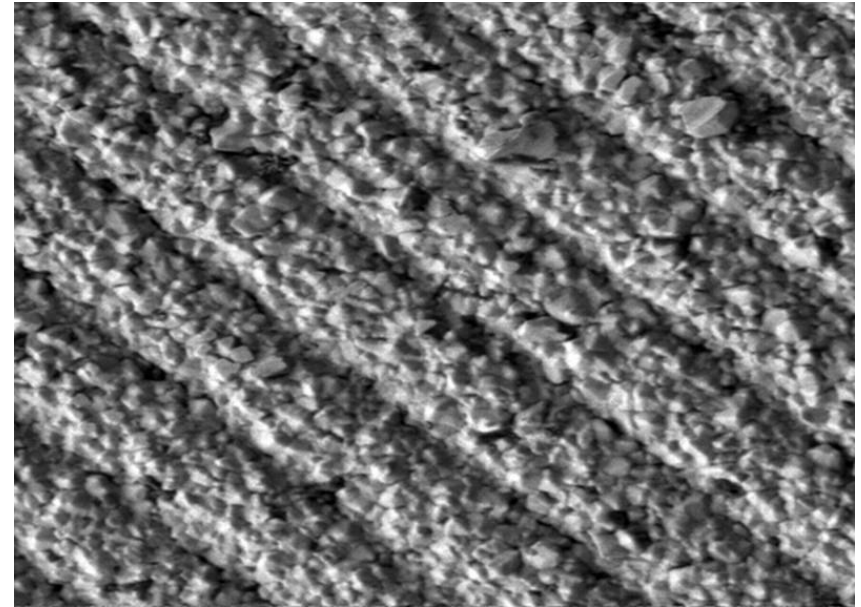


Remoção de elétrons (*scavenging*) pelo eletrodo de ouro polarizado

CD-trocos modificados com Au-TiO₂

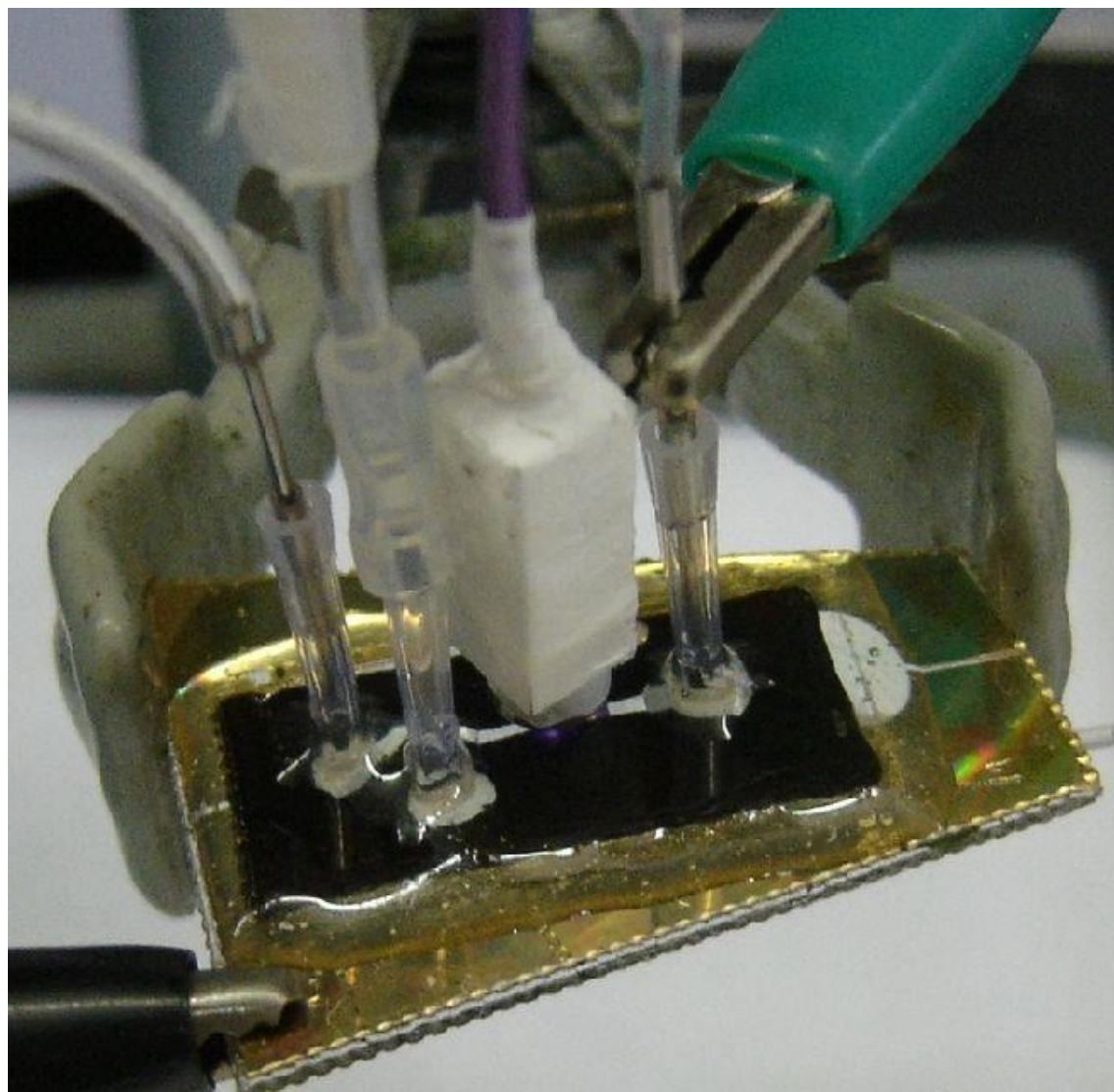
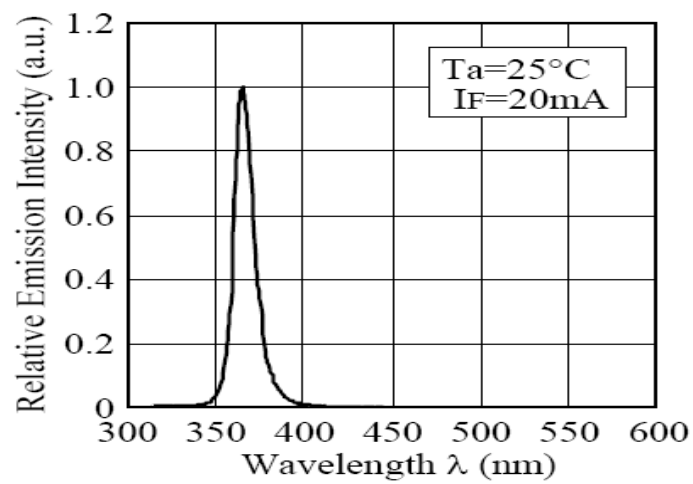
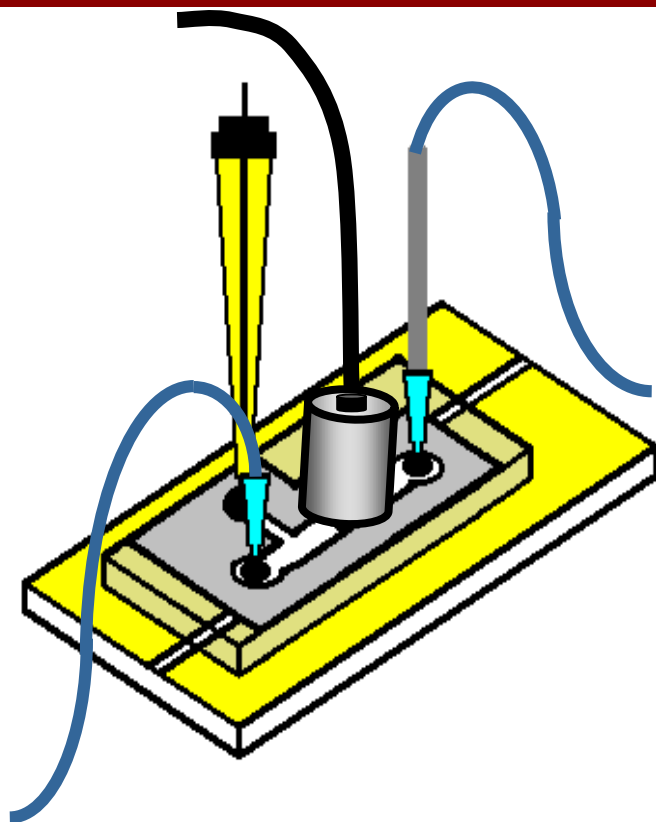


Microscopia eletrônica
de varredura da
superfície metalizada
de CD-R de Au



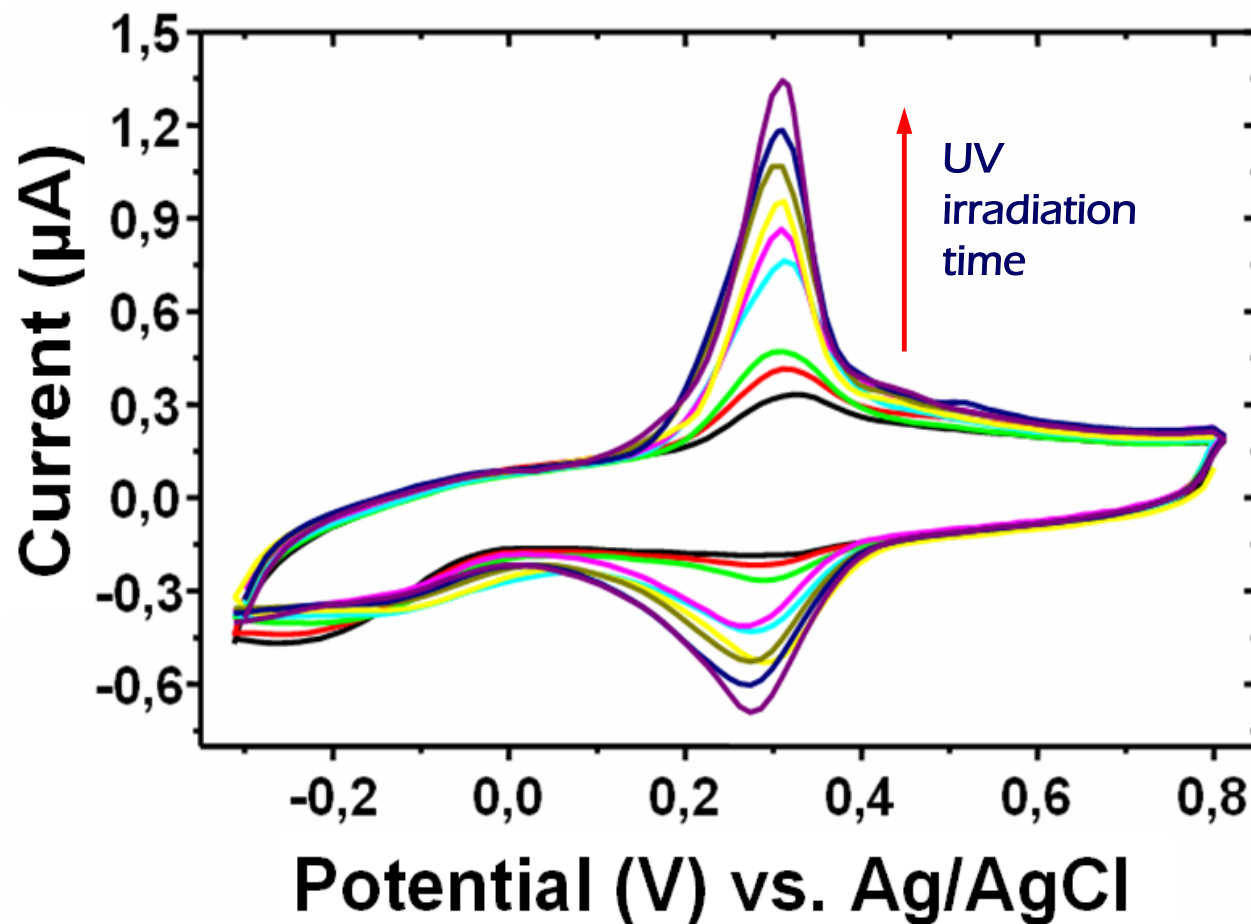
SEM do CD-R após
modificação com Au-
TiO₂

Célula microfluídica com fotoeletrocatalise



DANIEL, D.; GUTZ, I.G.R.
Electrochemistry Communications,
2007, 9, 522-528

Recuperação de sinal de Cu(II) por fotólise de EDTA



Dr. Daniela Daniel
(superv.: I. Gutz)
IQ-USP

Copper (II) + EDTA voltammograms – stopped flow on Au-TiO₂ electrode

Cu(II) peak gradually recovered during sample UV-irradiation on the AuTiO₂ surface.

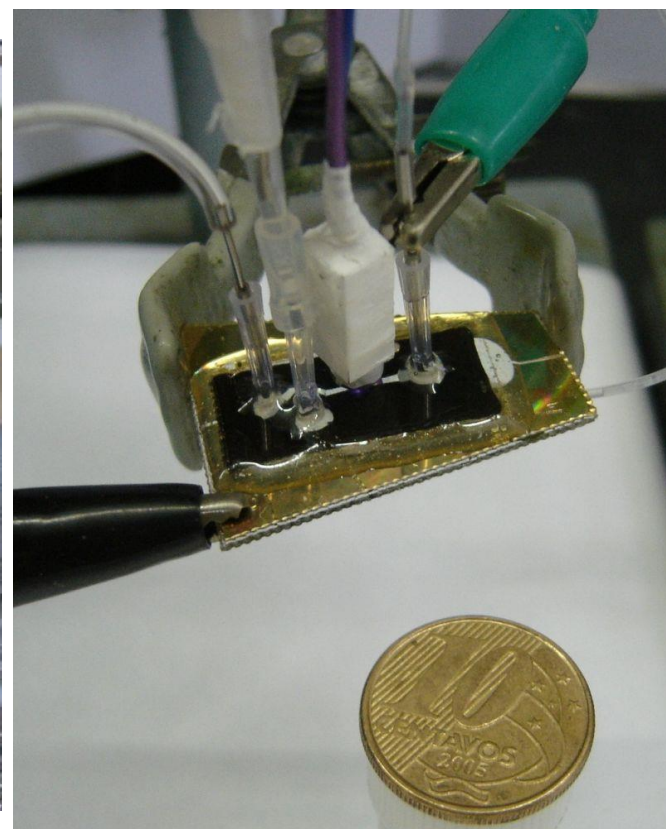
Sample: 1,0 mmol L⁻¹ Cu(II), 2,0 mmol L⁻¹ EDTA, acetate buffer (pH= 4.7), Scan rate: 50 mV/s

Control of electrode potential (not used here) speeds-up the digestion.

Sistema de bancada *versus* microfluídico



Benchtop ASV flow system with photocatalytic sample preparation. TiO_2 suspension, 400 W Hg lamp, PTFE coil, ASV determination



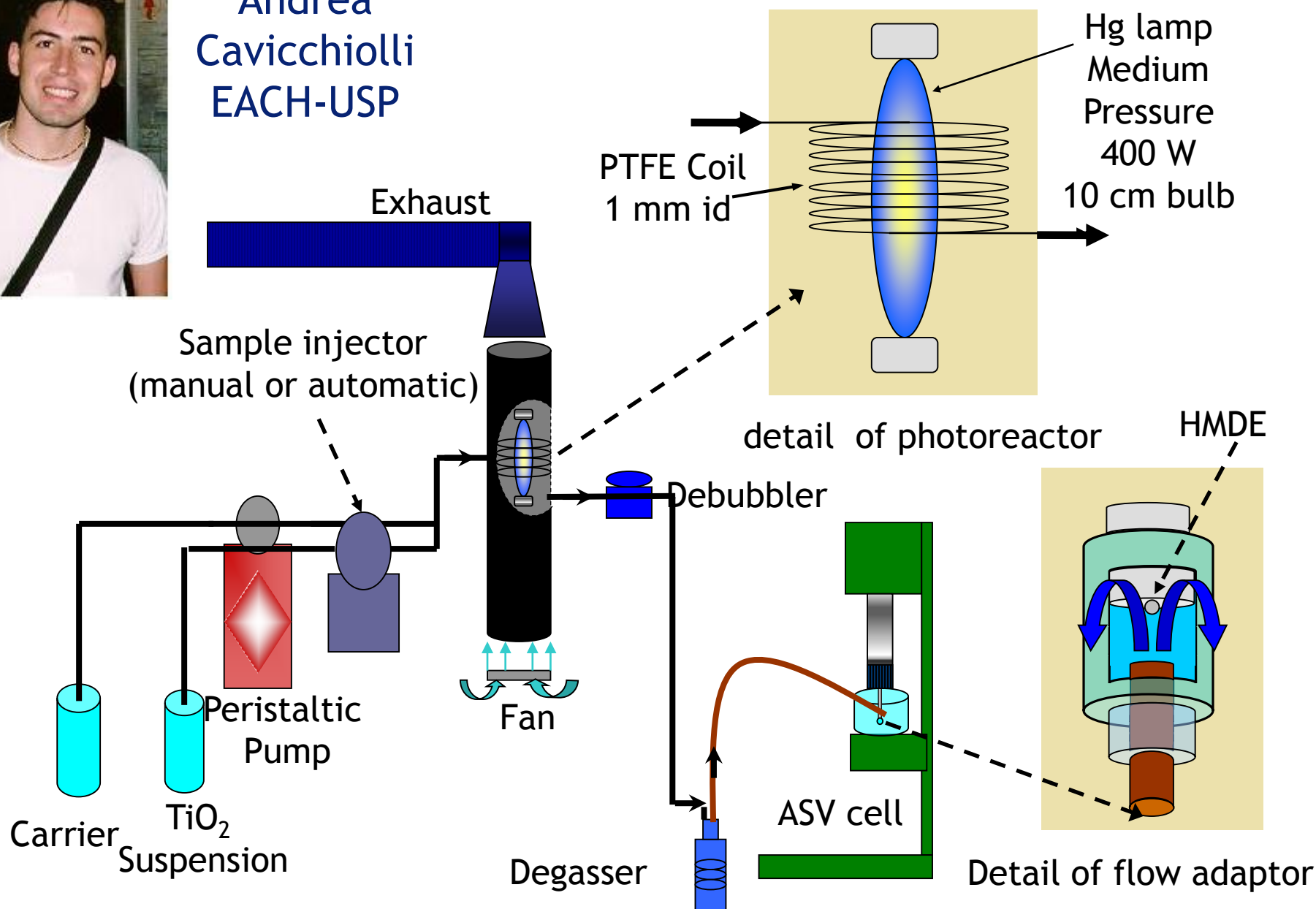
Microfluidic ASV system with photocatalytic sample preparation, Au-TiO_2 + UV-LED

Talanta prize - best poster
14th International Conference on Flow Injection Analysis - Berlin - Germany

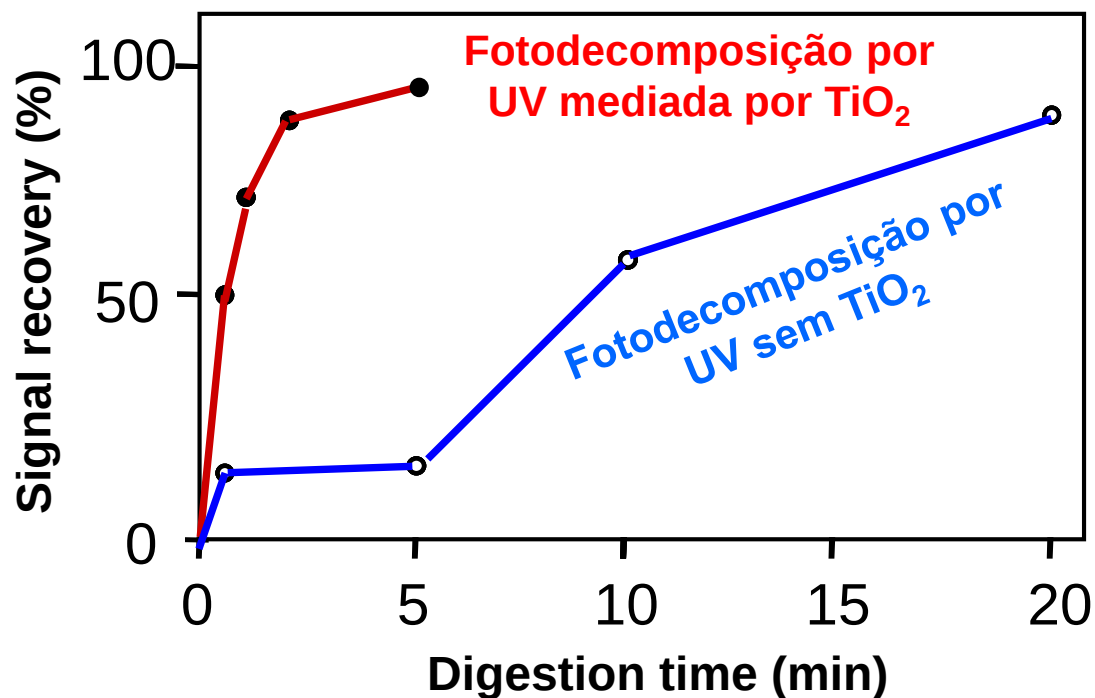
Flow ASV with photocatalytic digester



Andrea
Cavicchioli
EACH-USP



Análise em fluxo por ASV com digestor fotocatalítico



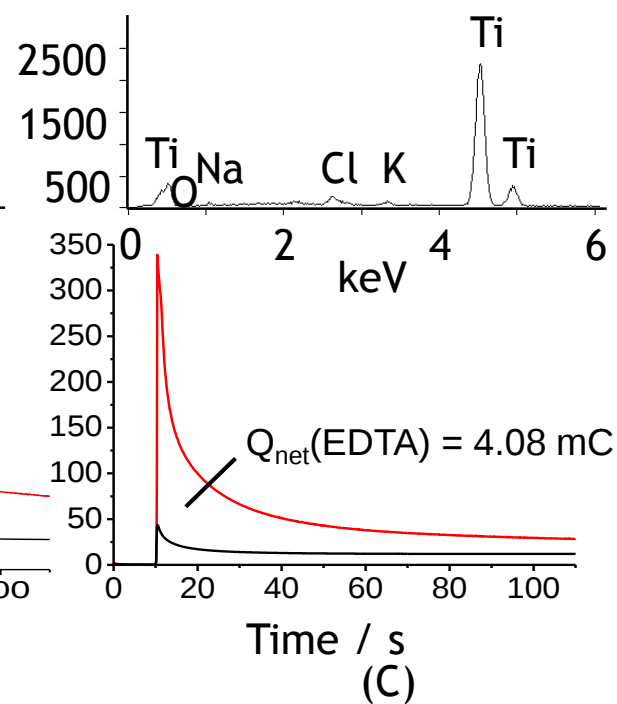
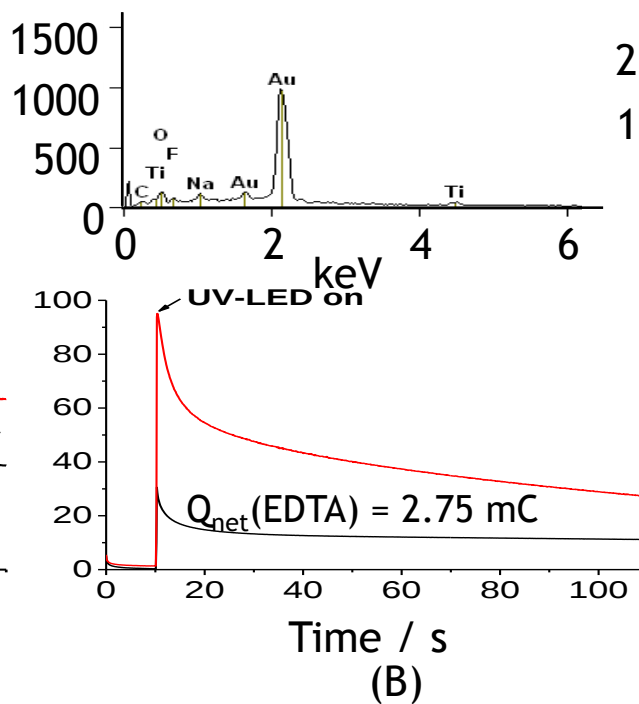
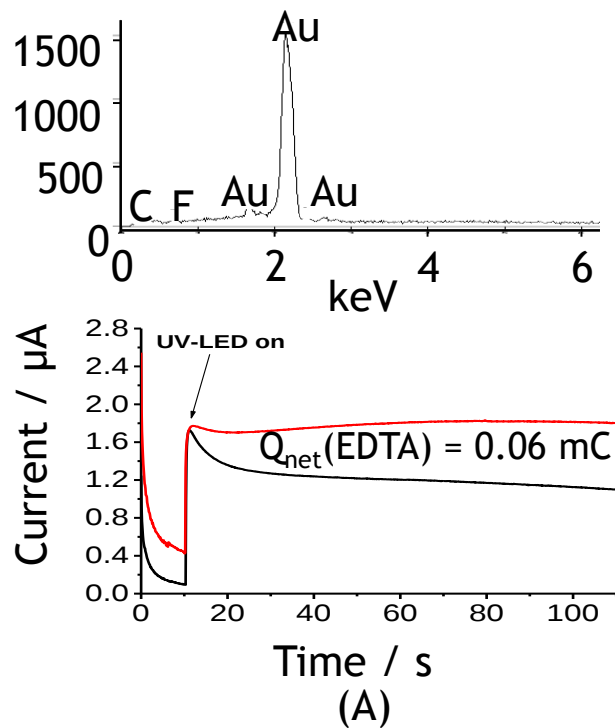
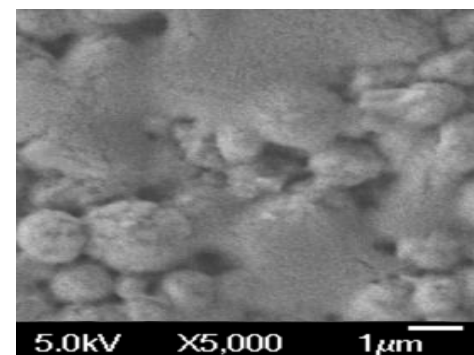
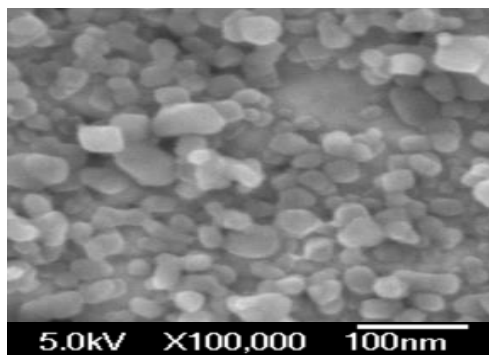
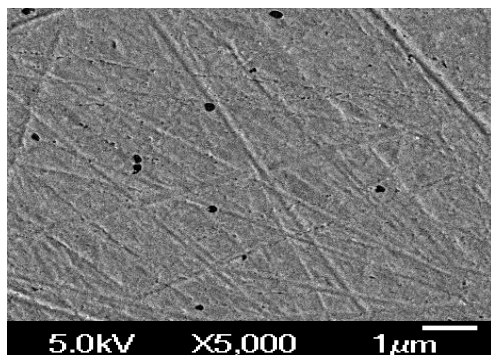
Determination of Cd (II) in a facial lotion formulated with EDTA, surfactants and other organic components.
Spiking with certified 30 ppb Cd standard

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I.G.R. (2001)

In-line TiO_2 -assisted photodigestion of organic matter in aqueous solution for voltammetric flow analysis of heavy metals in water samples

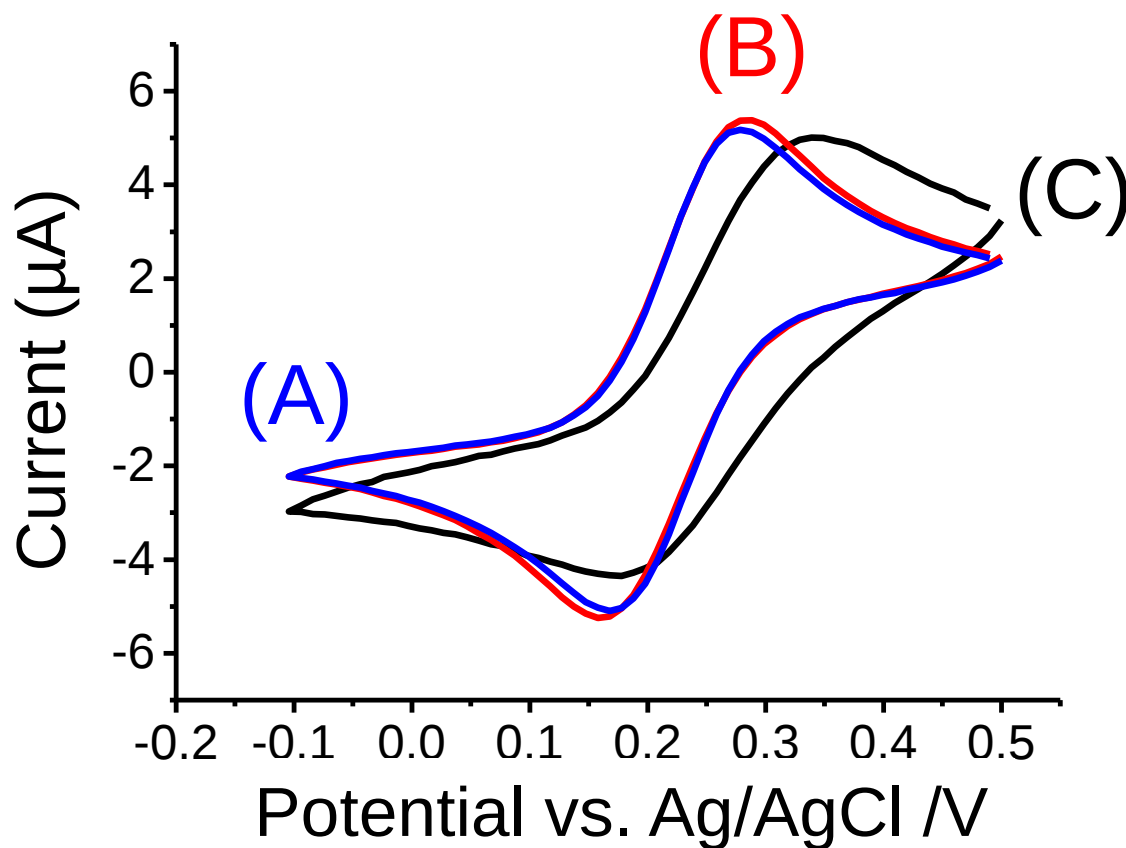
Anal. Chim. Acta, 445, 127-138.

Au-TiO₂ para fotoeletrocatalise - preparo “a frio”



SEM image, EDS spectrum and chronoamperograms of EDTA photoelectrocatalytic decomposition (conditions of fig. 5) for: (A) polished bare gold electrode; (B) modified Au-TiO₂ gold electrode; and (C) drop coat TiO₂ modified gold electrode.

Voltametria sobre Au com filme nano ou micro de TiO_2



Cyclic Voltammograms (25 mV s^{-1} , UV off) of a 1.0 mmol L^{-1} $[\text{FeCN}_6^{3-}]$ solution in 0.1 mol L^{-1} KCl with (A) the polished gold electrode, (B) the Au- TiO_2 modified electrode and (C) the drop coat TiO_2 modified electrode.

Nova célula para difestão foteletrocatalítica + ASV

Novel photoelectrocatalytic approach aiming at the digestion of water samples, estimation of organic matter content and stripping analysis of metals in a special UV-LED irradiated cell with a TiO_2 -modified gold electrode

Alexandre L.B. Baccaro, Ivano G.R. Gutz* *Electrochemistry Communications* 31 (2013) 28–30

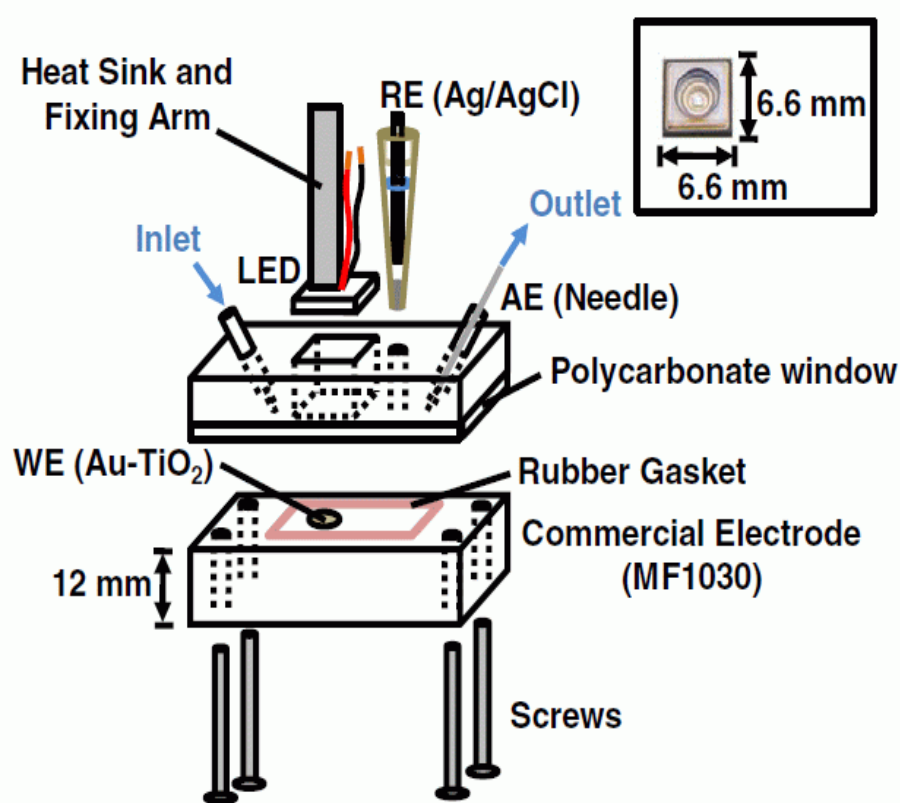
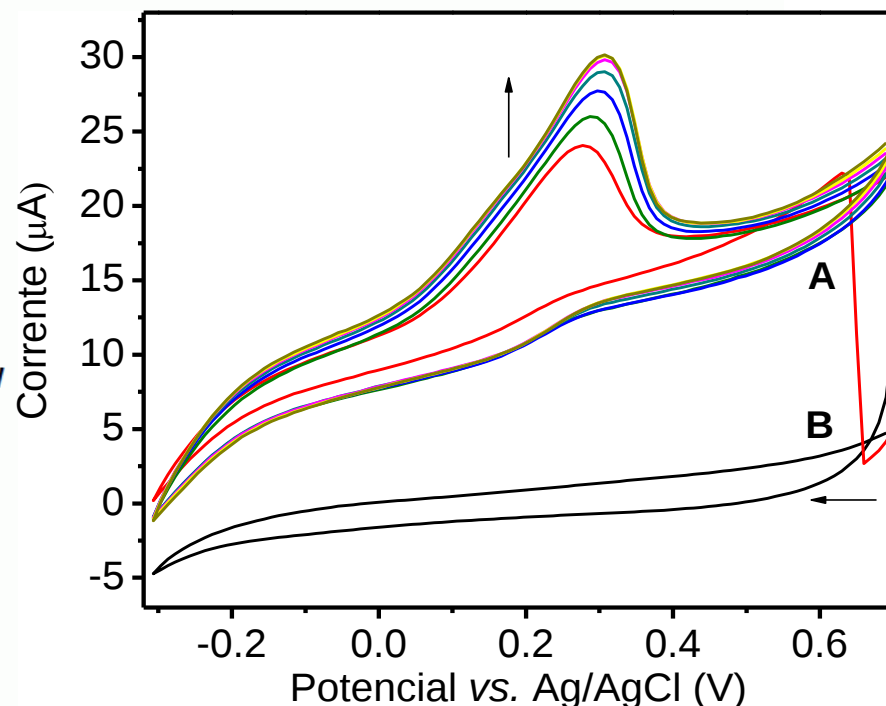
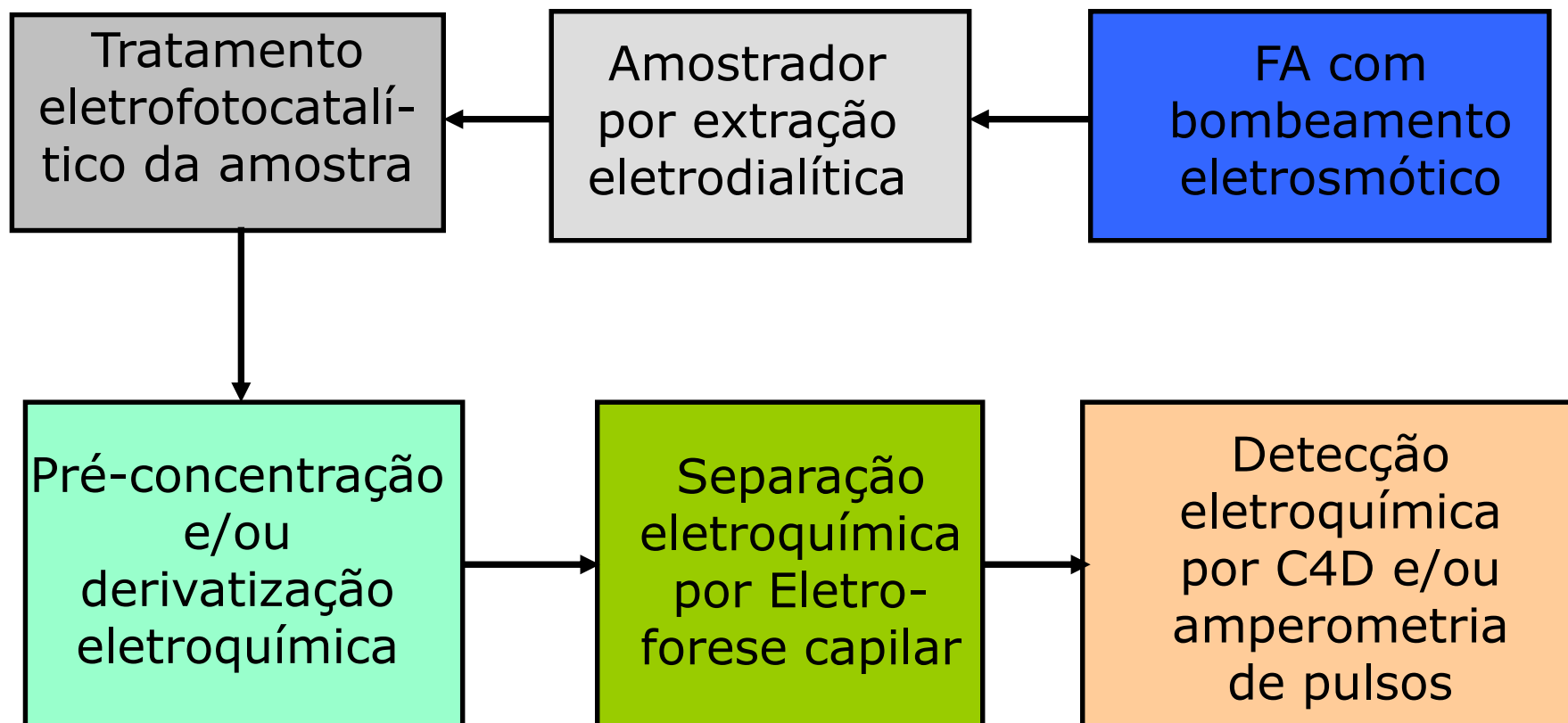


Fig. 1. Schematic diagram of the thin layer-type cell with a commercial gold electrode (MF-1030 from BASi) as the lower block and a laboratory-designed upper block. WE: Au-TiO_2 working electrode; RE: reference electrode (Ag/AgCl , $\text{KCl}_{\text{sat.}}$); AE: auxiliary electrode (stainless steel hypodermic needle). Inset: LED NCSU033B front view.



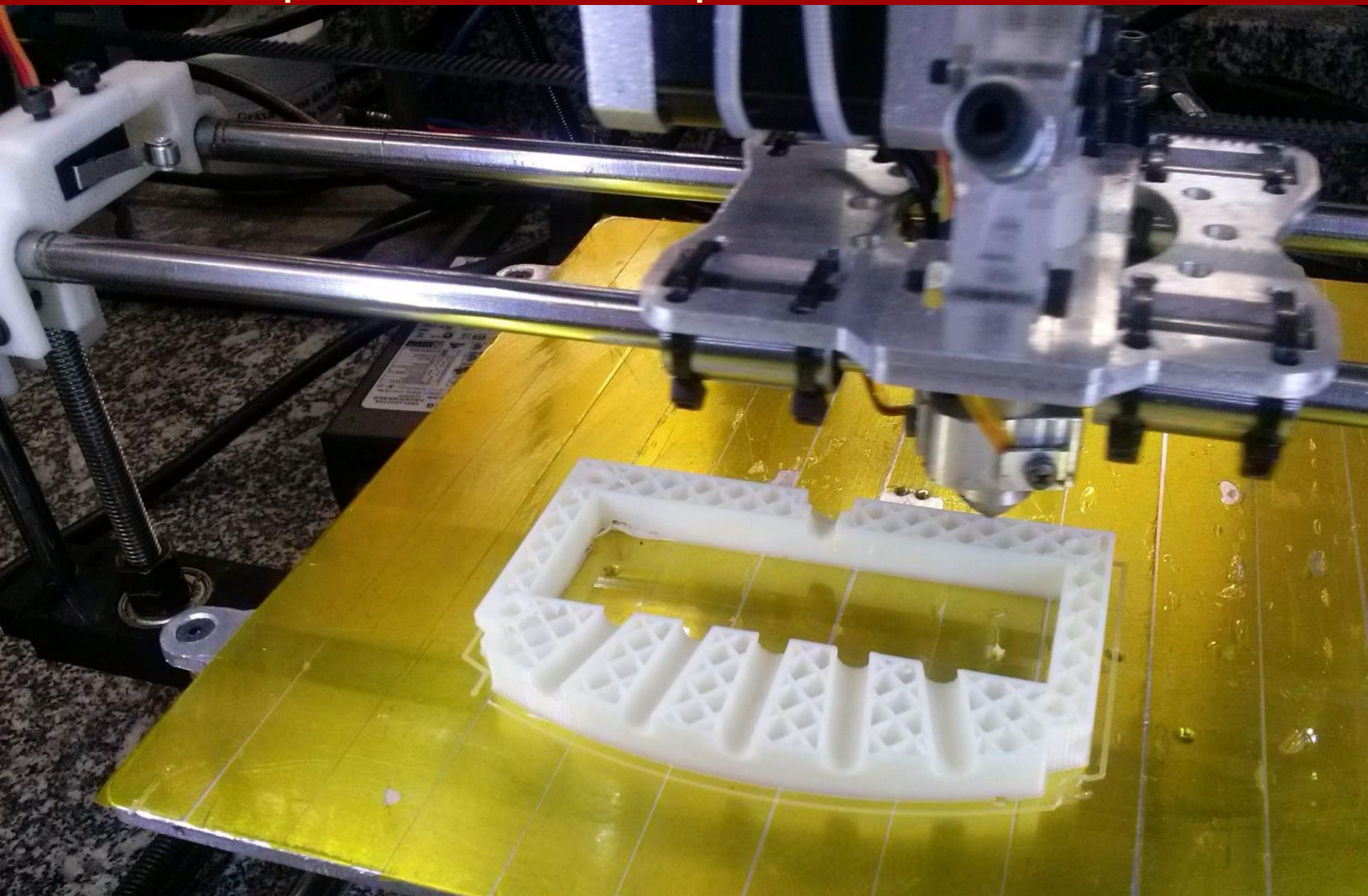
Organic matter is destroyed on the TiO_2 modified electrode before metal determination by voltammetric stripping analysis (Cu(II) -EDTA model system)

Perspectivas de sistemas analíticos eletroquímicos

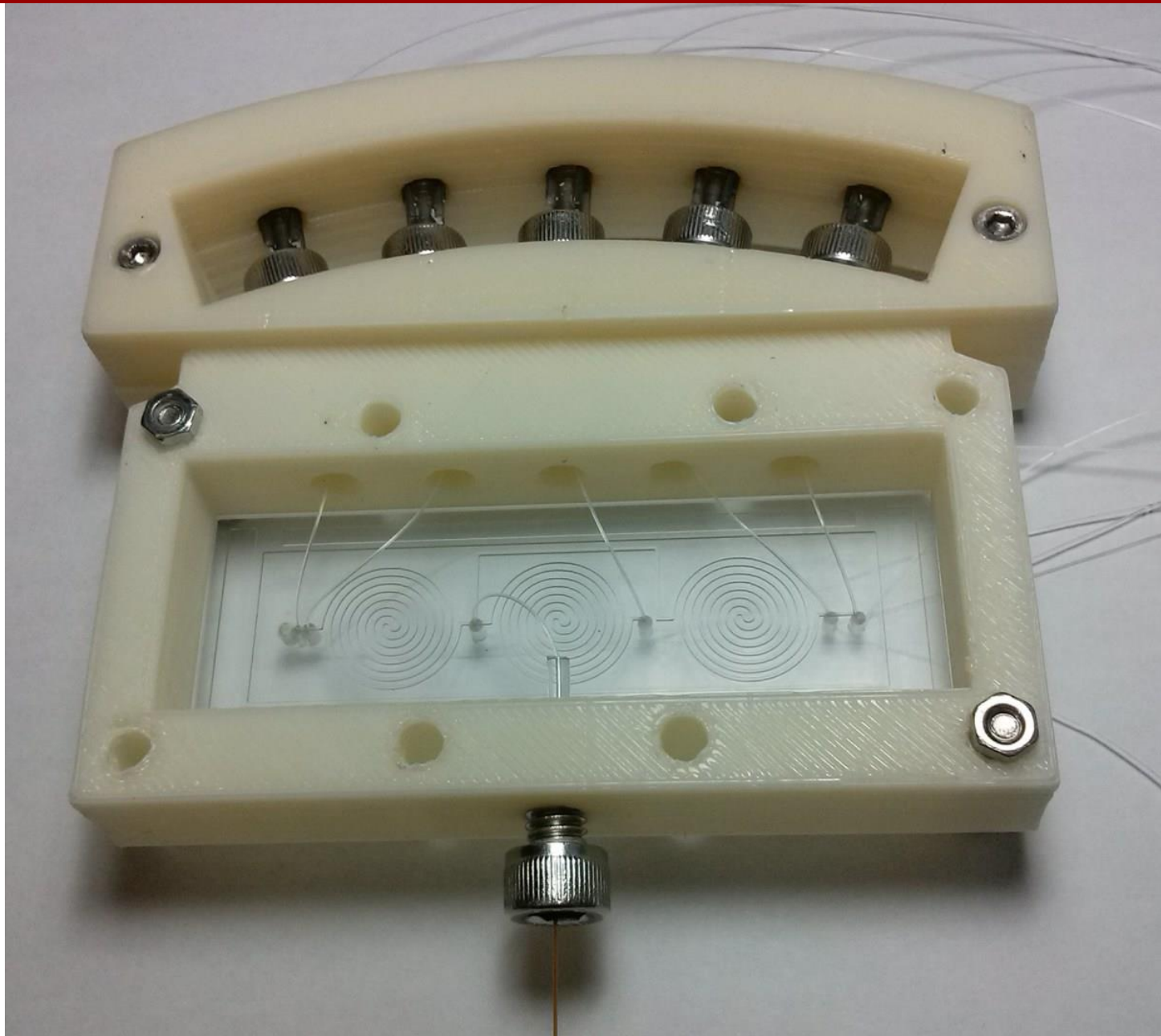


A conjugação de técnicas acima — entre outras possíveis —
é compatível com miniaturização à escala
de μ TAS ou lab-on-a-chip

Impressão 3D de dispositivos analíticos



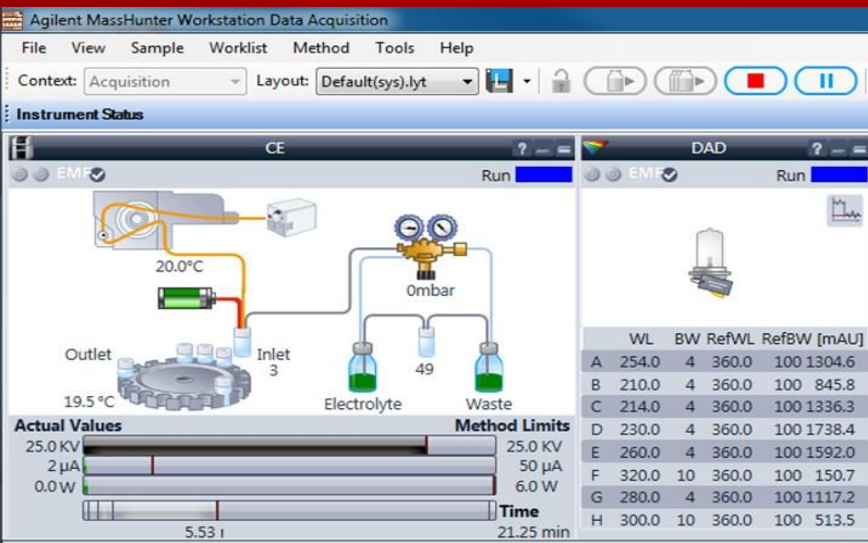
Dispositivo impresso em 3D + chip fresado



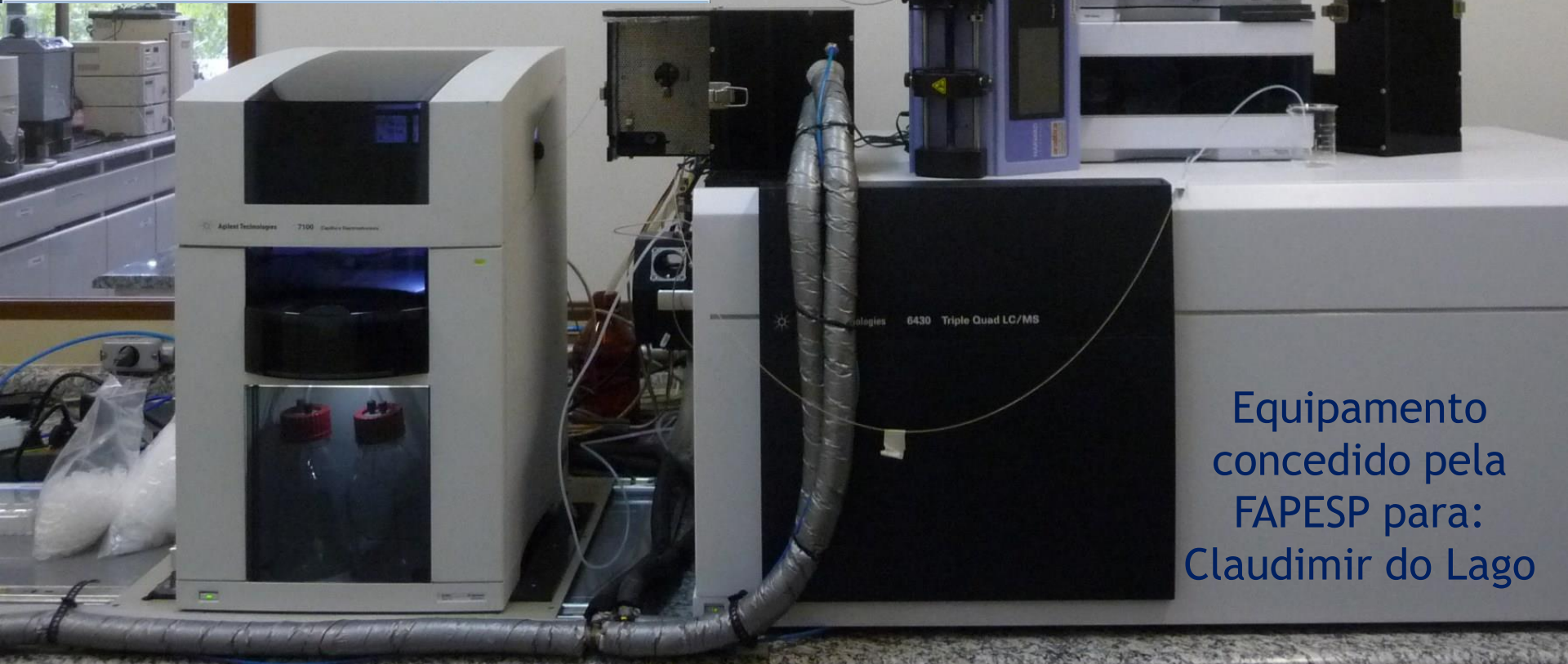
Impressão 3D de dispositivos analíticos



CE-EIS-MS/MS

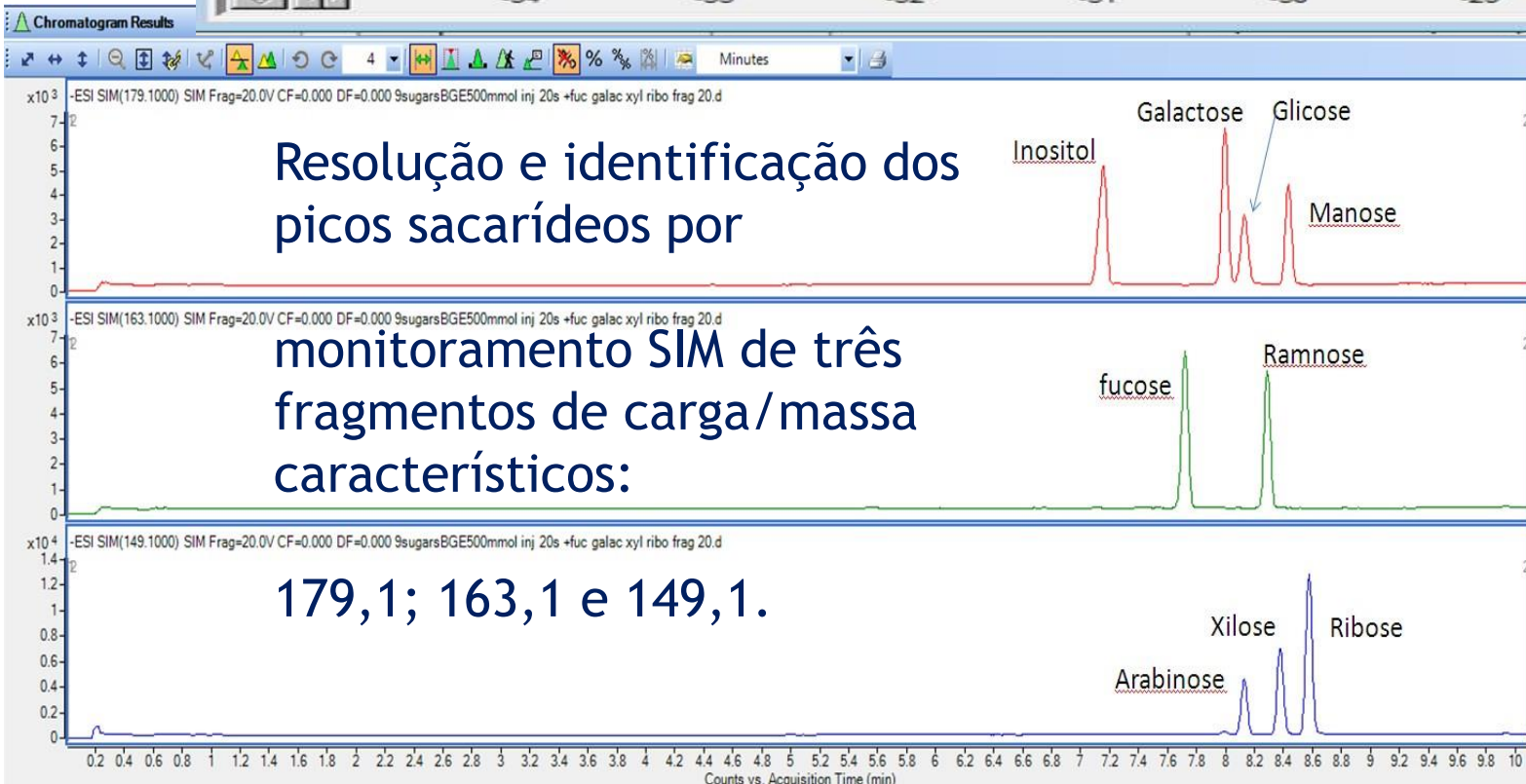


Eletroforese capilar Agilent 7400
interfaceada (eletrospray) a espec-
trômetro de massa 6430 triple LC-MS



Equipamento
concedido pela
FAPESP para:
Claudimir do Lago

CE-EIS-MS/MS Polissacarídeos de algas marinhas



Fernando
S. Lopes
especialista
IQ-USP

Eletoforese capilar - espectrometria de massa

Amphetamine and derivatives in natural weight loss pills and dietary supplements by capillary electrophoresis–tandem mass spectrometry

Article in Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences 1038 · October 2016 with 5 Reads

DOI: 10.1016/j.jchromb.2016.10.019

40 Publications 190 Citations 0 Projects

Vagner Bezerra dos Santos



Institution

Federal University of Pará

Department

Faculty of Chemistry



2nd Daniela Daniel

il 22.15 · Agilent Technologies



4th Claudimir Lucio do Lago



3rd Melina Singh

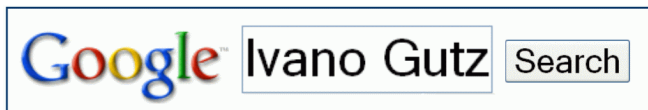
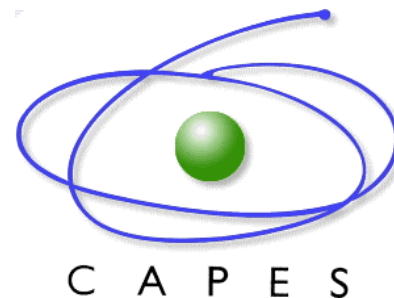
A capillary electrophoresis-tandem mass spectrometry (CE-MS/MS) method for amphetamine (AM), phentermine (PTM), methamphetamine (MAM), methylenedioxyamphetamine (MDA), methylenedioxymethamphetamine (MDMA), and methylenedioxyethylamphetamine (MDEA) in commercial samples of homeopathic and phytotherapeutic medicines and dietary supplements is presented.

Agradecimentos

- Aos organizadores do CBQ, pelo convite para esta palestra
- Ao Instituto de Química - USP, pelo ambiente de trabalho profícuo
- Aos financiadores, pela concessão de bolsas de estudo e auxílios
- Aos estudantes e colegas pelo aprendizado mútuo, colaboração proveitosa e convívio estimulante e construtivo
- Aos presentes, pela atenção



Instituto de Química
Universidade de São Paulo



20 anos de OQSP - temas 2001 - 2017

Temas anuais da Olimpíada de Química do Estado de São Paulo

Veja em <http://allchemistry.iq.usp.br> as
20 melhores redações sobre cada tema
e tudo mais sobre a OQSP



Electroanalysis - affordable, green techniques

Instrumentation for electroanalysis, is, as a rule:
Affordable, solid state, compact and portable,
rugged, long lasting, low power (battery operable),
easy to interface and automate (sample changers),
compatible with continuous unattended use in process, field
or in-vivo.

Green techniques: minimum use of organic solvents and
generation of toxic residues (Hg, if used, is fully recyclable).

No explosive gases (GC, AA), high temperatures or flames.

No complex mechanical parts or high pressure pumps and
valves.

Electroanalysis - sensitivity and selectivity

Detection limits: variable from outreaching for most applications to very low (10^{-14} mol/L)

Accumulation (pre-concentration) can be done on the sensor itself by electroplating, amalgamation, precipitation or adsorption (organic species and complexes), followed by detection during a stripping step (ASV, CSV, PSA)

Selectivity: Moderate to high. Improved by previous separation steps (extraction, complexation, selective membranes, chromatography, electrophoresis) or modifying the (amperometric) sensor with highly selective materials (enzymes, vegetable extracts, biomimetic supramolecules, molecularly imprinted layers, etc.)

Electroanalysis - repeatability

Repeatability, reproducibility, calibration need: variable

For voltammetry, Hg electrodes are unbeatable.

Mechanical or electrochemical activation needs vary with the sample matrix and the electrode material (bare or modified for protection or selectivity).

Disposable electrodes are attractive alternative for problematic cases. Universally adopted in electrochemical glucose analyzers.

Most biosensors have a limited shelf life.

Inactivation of modified electrodes may also result from “bleeding”

Electroanalysis - mostly non-destructive

Widely used electroanalytical techniques are non-destructive

Potentiometry

- Virtually zero current - no electrolysis

Conductometry

- low intensity alternating current - no electrolysis

Voltammetry, polarography and amperometry

- very low currents as a rule (microelectrolysis)
- only with low sample volume/electrode area ratios or forced convection, there is significant analyte depletion

Coulometry, electrogravimetry

- extensive change by electrolysis

Electrochemistry - Electroanalysis

Electrochemistry can promote chemical transformations and material transport. Electroanalytical techniques can provide information about:

Speciation (identity, lability, complexation), concentration, activity, transport, kinetics and/or mechanism of processes

- in the adsorbed layer at the electrode (chronocoulometry)
- in the close diffusion layer (voltammetry)
- in the bulk of the solution (conductivity, potentiometry)

Why are they not more widely used?

The interplay of two or more of these factors may demand more knowledge from the user.

MORE BRAIN - LESS EQUIPMENT

Less interest for producers and users?

Exemplos de sensores eletroquímicos de sucesso

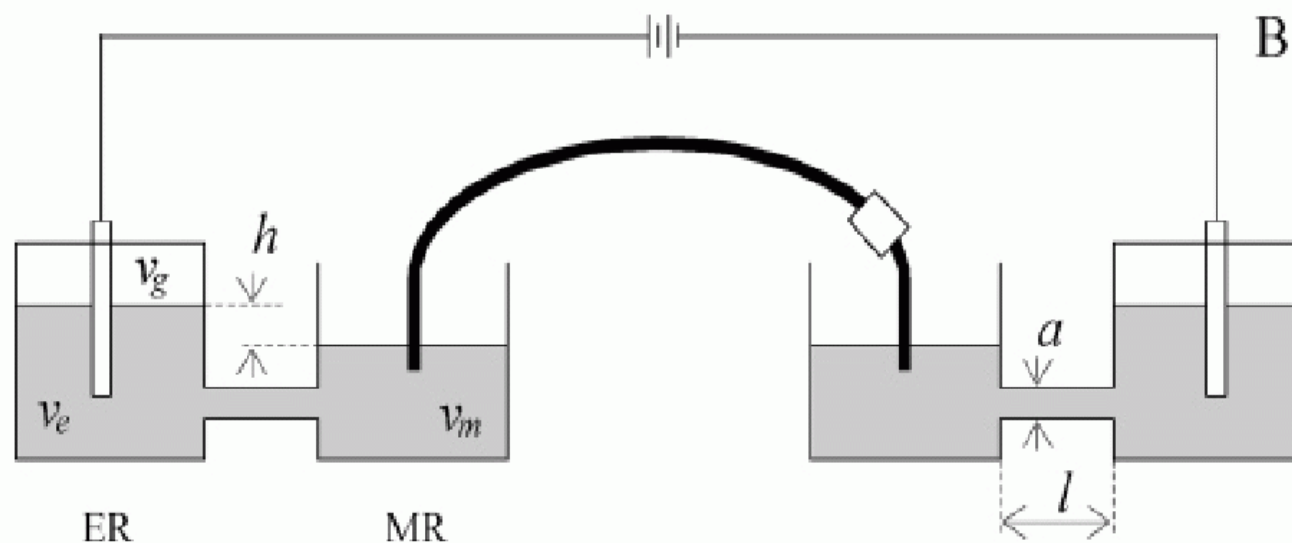
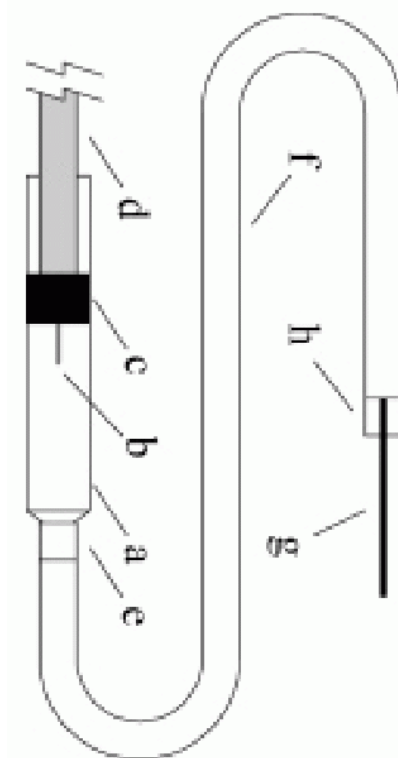
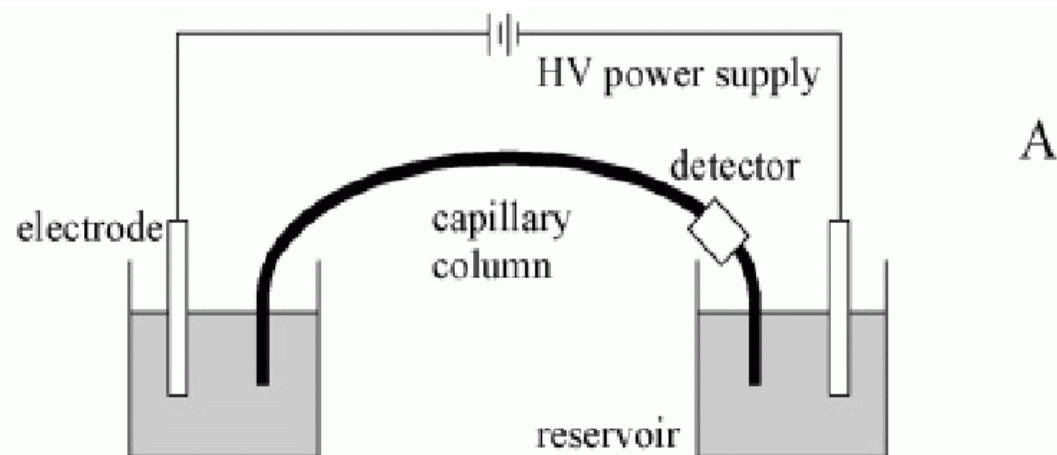
Oxygen sensor - High temperature (600 °C) yttrium doped platinized ZrO_2 ceramic sensor used at the exhaust of motors and furnaces to adjust the fuel/air mixture to reduce pollution and fuel consumption (*most widely used sensor?*)

pH sensor - Glass electrode - measures de activity of hydrated protons

Universally used for direct measures and titrations.
Essential for food and fuel control

Glucometer - enzymatic amperometric (or coulometric) biosensor for glucose measurements in a drop of blood

CZE with 4 compartment cell (“external electrolysis”)



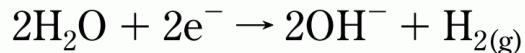
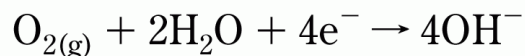
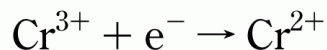
DP Jesus, JGA Brito-Neto, EM Richter, L Angnes, IGR Gutz, CL do Lago

Anal. Chem. **2005**, *77*, 607-614

CZE with 4 compartment cell (“external electrolysis”)

Cromato – muito usado para detecção UV indireta

Possíveis reações catódicas (com elevação do pH):



No ânodo ocorre redução do pH
com formação de O_2 e Br_2
(do CTABr, modif. FEO)

O FEO e a protonação (e separação)
dos analitos depende do pH,
tamponado com Tris

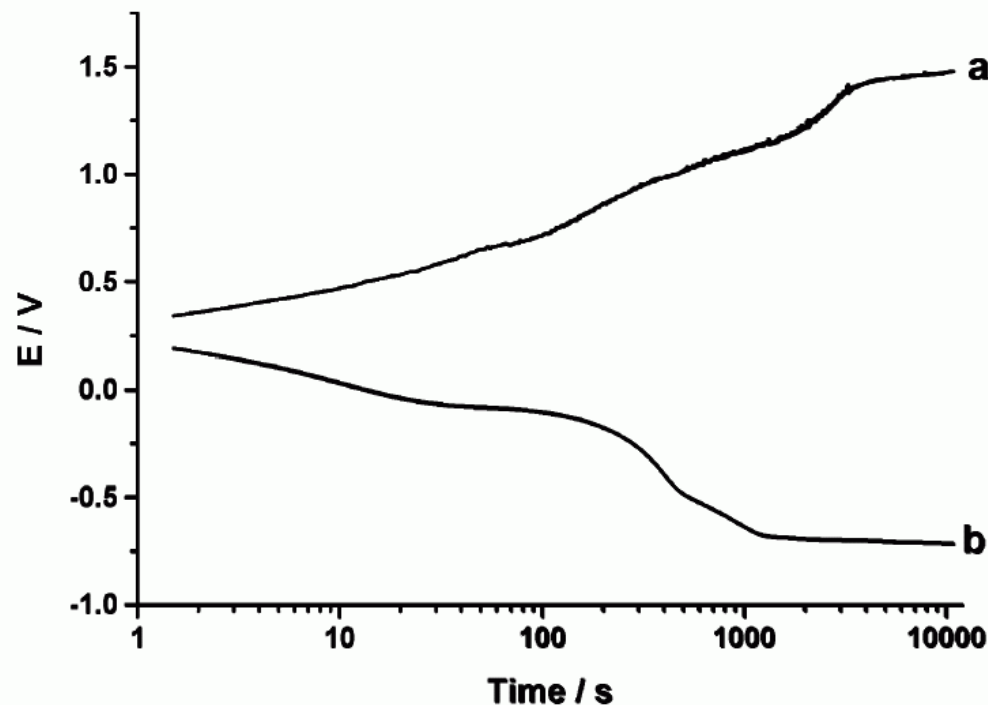


Figure 2. Chronopotentiograms for the chromate running buffer in constant-current mode ($30 \mu\text{A}$): (a) anodic and (b) cathodic forms. Working and auxiliary electrodes, platinum. Reference electrode, $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$.

CZE with 4 compartment cell (“external electrolysis”)

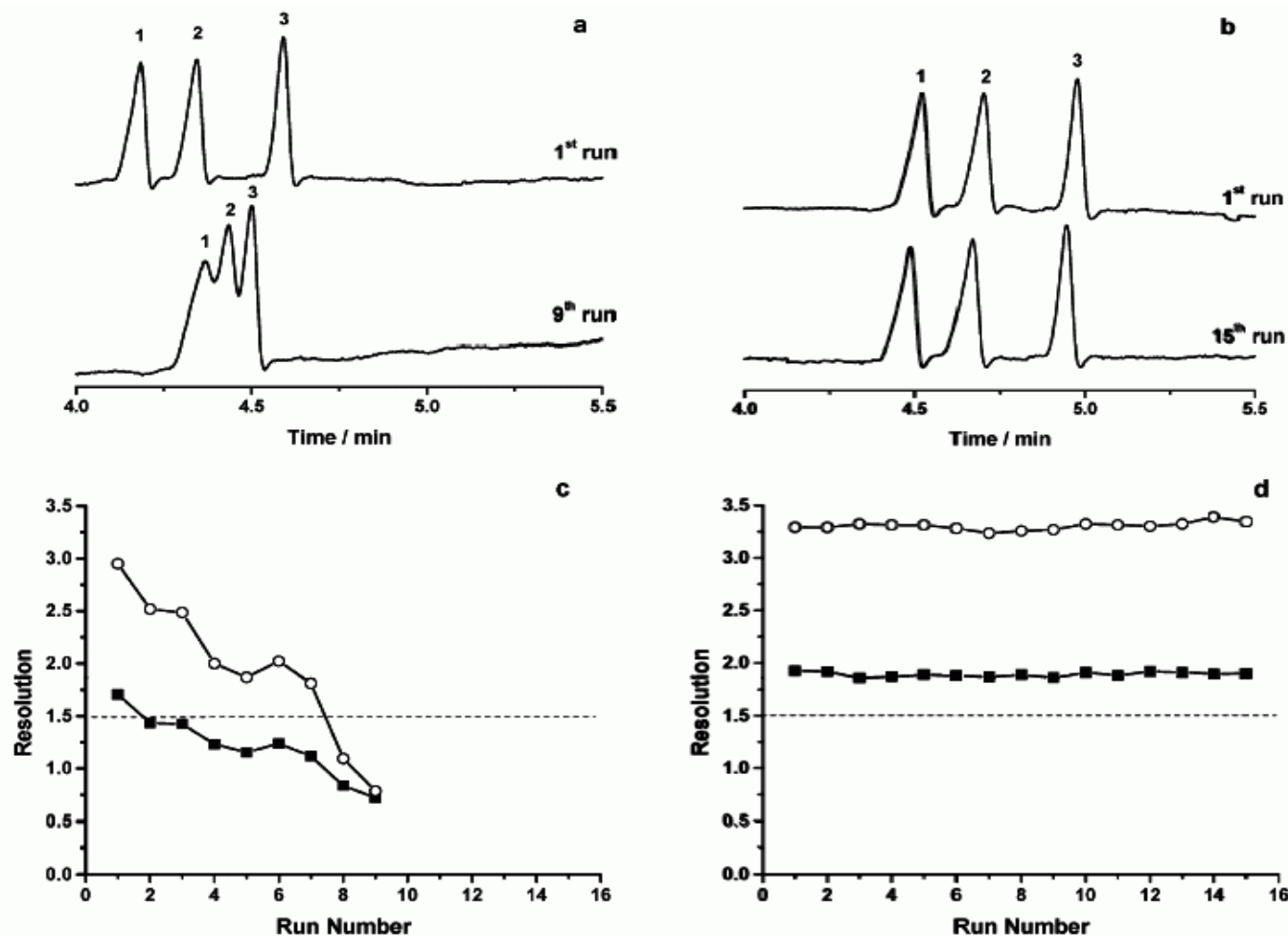
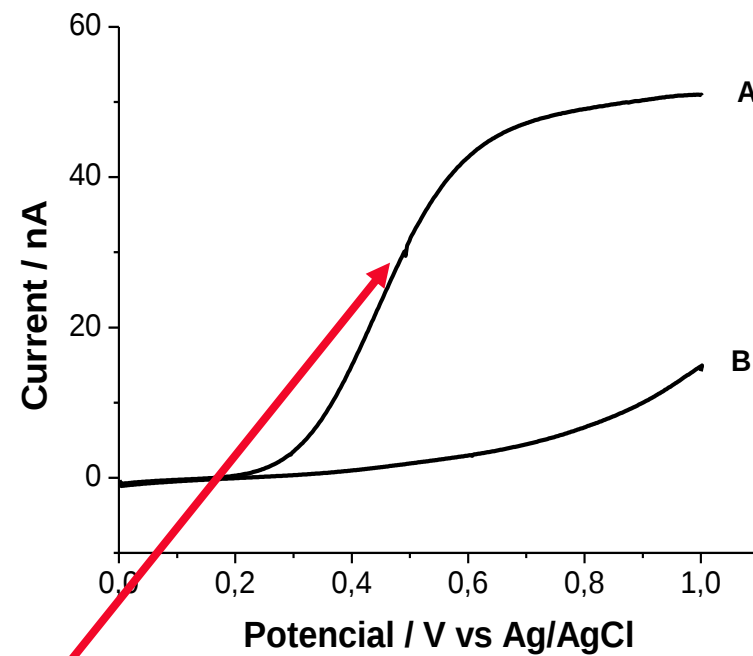
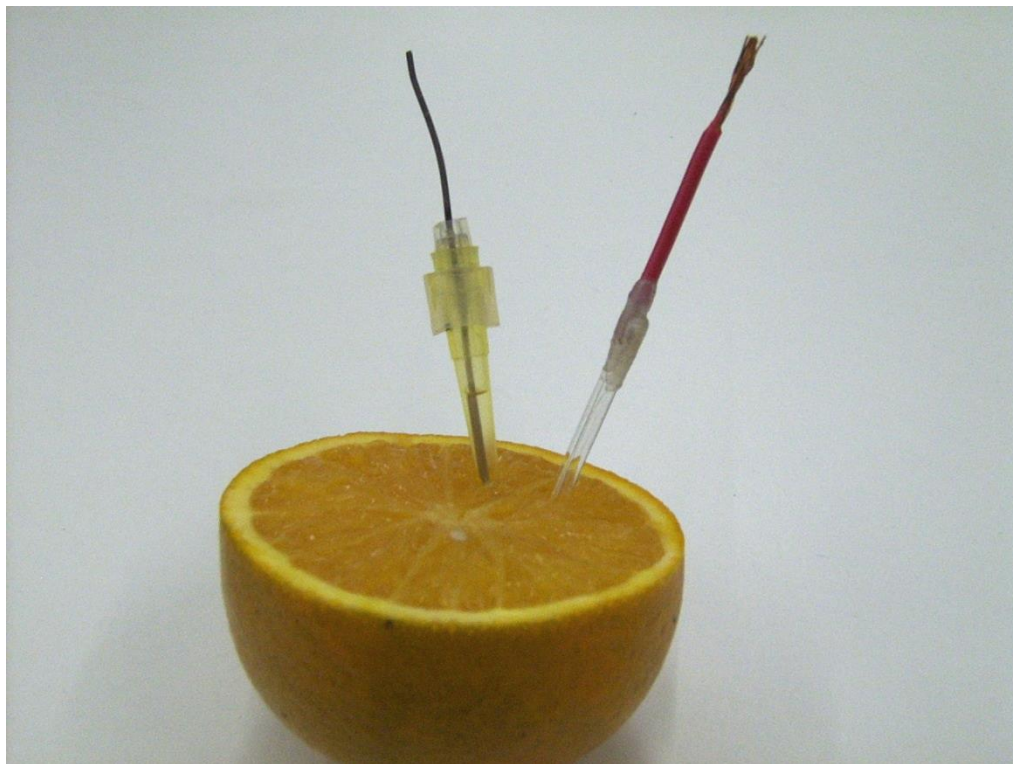


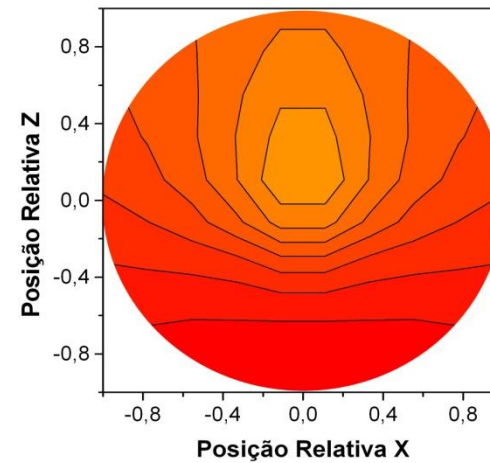
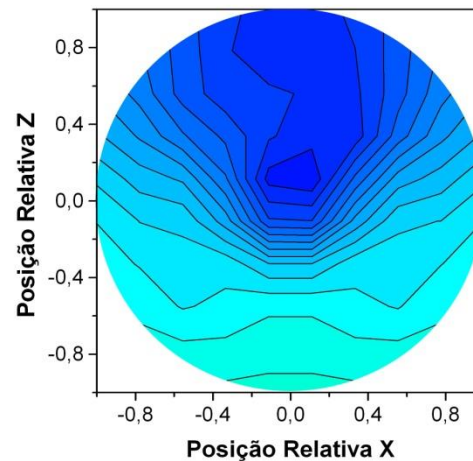
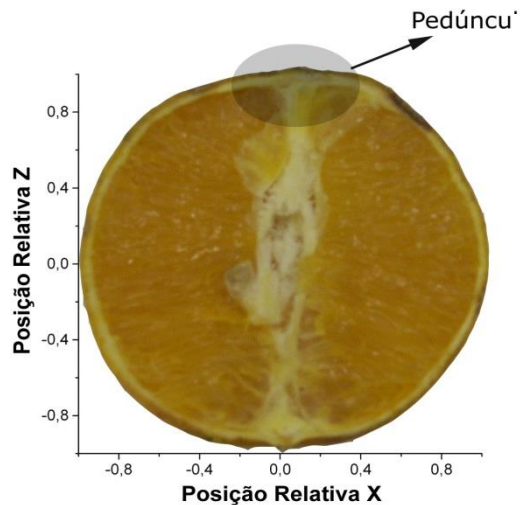
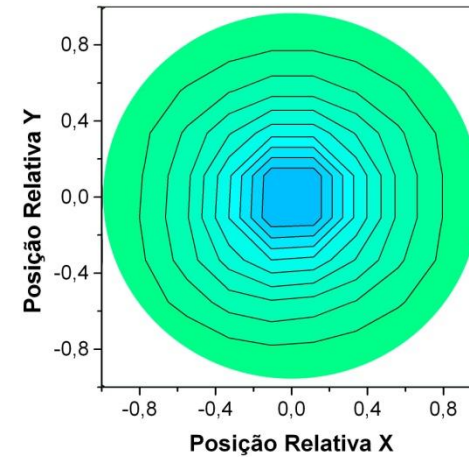
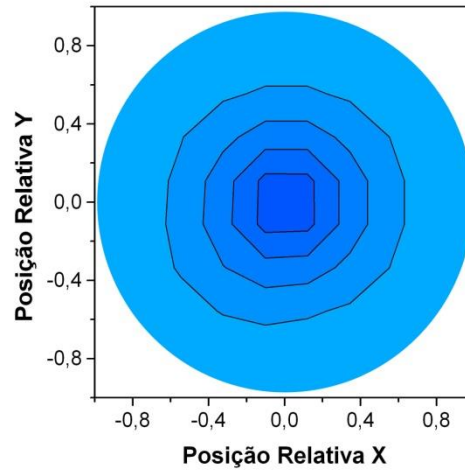
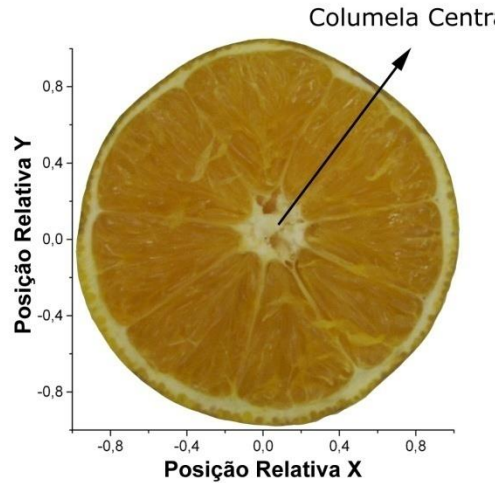
Figure 6. Electropherograms (the first and the last of a series) and resolution versus the run number for separation of 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ tartrate (1), malate (2), and succinate (3) in the conventional CE equipment (a, c) and with the four-compartment one (b, d). Resolutions between tartrate and malate and malate and succinate peaks are represented by solid squares and open circles, respectively. Running electrolyte was 20 mmol L^{-1} benzoic acid/sodium benzoate (pH 5.5) and 0.2 mmol L^{-1} CTAB. Potential of separation 10 kV; hydrodynamic injection at 10 cm for 20 s; silica capillary with 75- μm i.d. and 48 cm long (40 cm effective); contactless conductivity detection at 600 kHz. The dashed lines in (c) and (d) indicate the minimum resolution for baseline separation (1.5).

Mauro Bertotti
IQ-USP

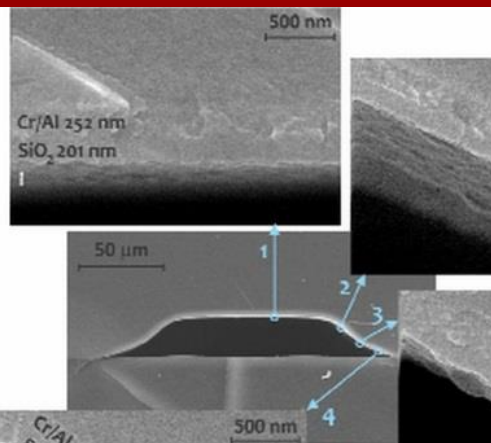


Ascorbic acid
wave

Mapeamento de Ac. Ascórbico em laranja



Progressos dos C⁴Ds para CE e microchips - exemplos



Highly sensitive contactless conductivity microchips based on concentric electrodes for flow analysis

Renato S. Lima, Maria H. O. Piazzetta, Angelo L. Gobbi, Thiago P. Segato, Murilo F. Cabral, Sergio A. S. Machado and Emanuel Carrilho
Chem. Commun., 2013,49, 11382-11384 DOI: 10.1039/C3CC45797

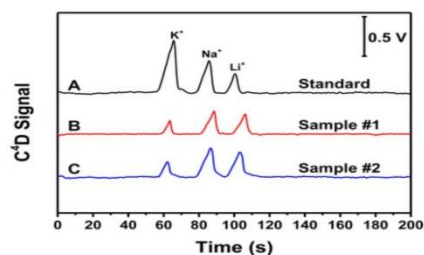
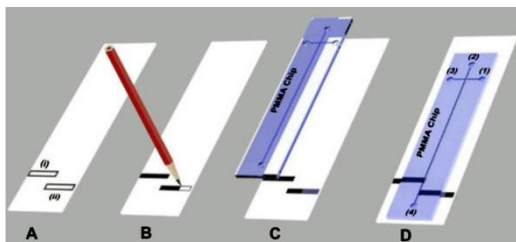
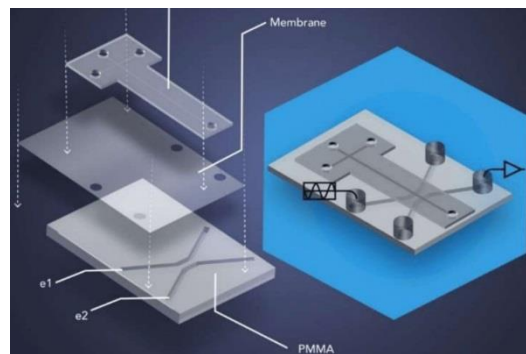
Metalless electrodes for capacitively coupled contactless conductivity detection on electrophoresis microchips

Gerson F Duarte Junior, José Alberto Fracassi da Silva, Kelliton José Mendonça Francisco, Claudimir Lucio do Lago, Emanuel Carrilho and Wendell K. T. Coltro

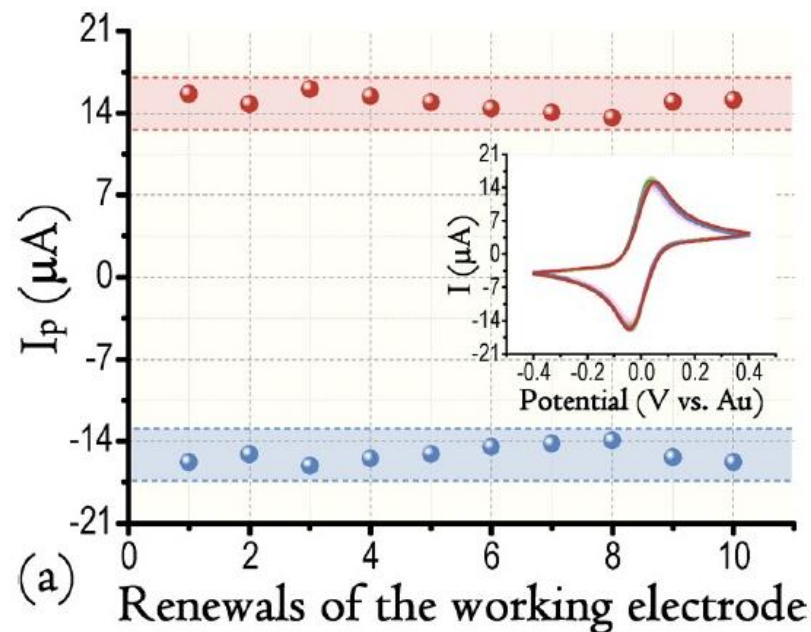
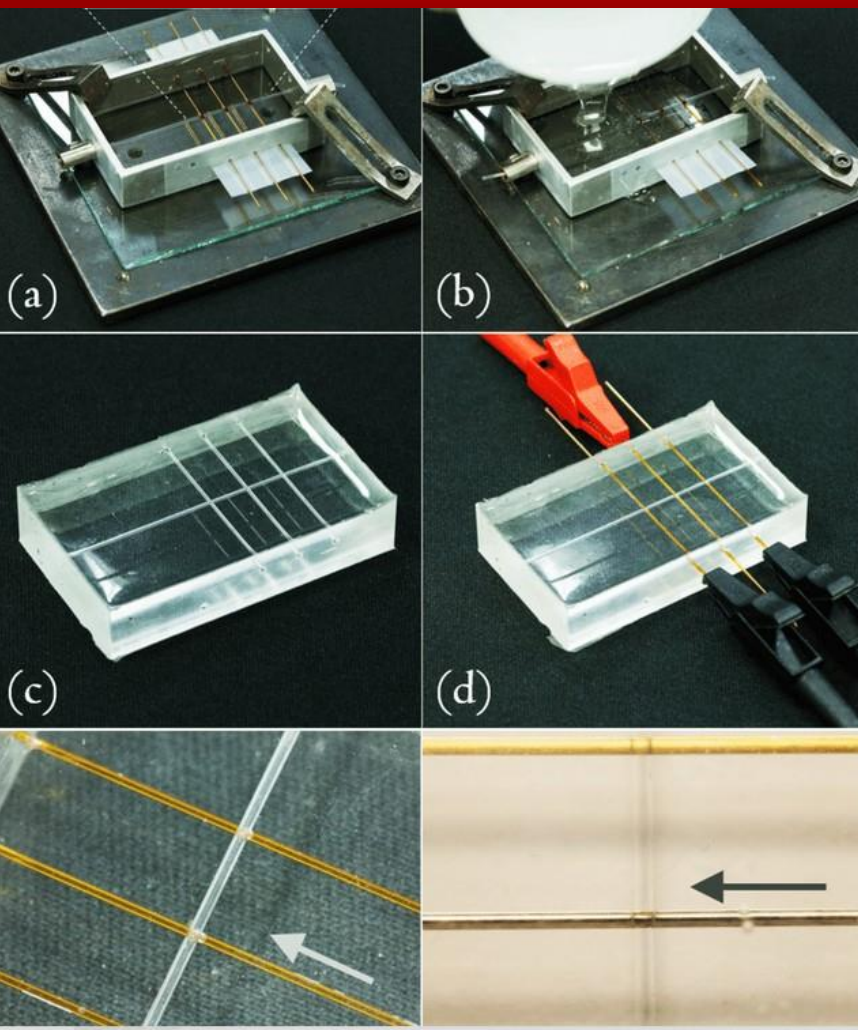
Electrophoresis, 2015, 36, 1935 DOI: 10.1002/elps.201500033

Hand drawing of pencil electrodes on paper platforms for contactless conductivity detection of inorganic cations in human tear samples using electrophoresis chips

Chagas CL, Costa Duarte L, Lobo-Júnior EO, Piccin E, Dossi N, Coltro WK. Electrophoresis, 2015, 36(16), 1837-1844



Eletrodos renováveis em microfluídica



Renewal reproducibility using Au film-coated microwire as working electrode. Peak currents and cyclic voltammograms for $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ couple recorded after successive renewals

Renewable solid electrodes in microfluidics: recovering the electrochemical activity without treating the surface

Carlos A. Teixeira, Gabriela F. Giordano, Maisa B. Beltrame, Luis C. S. Vieira, Angelo L. Gobbi, and Renato S. Lima Analytical Chemistry, 2016 (october)

DOI: 10.1021/acs.analchem.6b03453