

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA POR REDISSOLUÇÃO ANÓDICA DE Cu(II) EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS EMPREGANDO UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM QUITOSANA

Bruno Campos Janegitz, Luiz Humberto Marcolino Junior e Orlando Fatibello-Filho*

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 24/10/06; aceito em 9/3/07; publicado na web em 6/8/07

ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF COPPER (II) IN WASTEWATERS USING A CARBON PASTE ELECTRODE MODIFIED WITH CHITOSAN. The electrochemical applications of a CPE modified with chitosan for the determination of Cu(II) in wastewater samples using anodic stripping voltammetry are described. The best voltammetric response was observed for a paste containing 25% m/m of chitosan. A 0.10 mol L⁻¹ NaNO₃ solution (pH 6.5) as supporting electrolyte, a pre-concentration potential of -0.20 V, pre-concentration time of 270 s and a scan rate of 25 mV s⁻¹ were selected. The calibration graph was linear in the Cu(II) concentration range from 2.0 x 10⁻⁷ to 7.4 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, with a detection limit of 8.3 x 10⁻⁸ mol L⁻¹.

Keywords: chitosan; copper(II); stripping analysis.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de procedimentos analíticos que permitam determinar concentrações baixas de íons metálicos em águas naturais e/ou residuárias é de extremo interesse e vem sendo objeto de estudo recente em química analítica. Com o advento das técnicas eletroanalíticas, os sensores eletroquímicos ganharam um importante espaço nas diversas áreas de pesquisa^{1,2}.

O desenvolvimento e aplicação de eletrodos modificados (EM)³⁻⁷, tem tido crescente interesse nas áreas de ciências e tecnologia, com aplicação em diversos campos de pesquisa, tais como eletrocatalise, síntese eletroorgânica, conversão de energia solar e, principalmente, em eletroanálise e sensores químicos. A denominação de eletrodos quimicamente modificados foi sugerida por Murray *et al.* na década de 70 para definir eletrodos com espécies quimicamente ativas devidamente imobilizadas na superfície desses dispositivos⁸. O EM é construído adicionando-se espécies quimicamente ativas imobilizadas no substrato do eletrodo, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. A modificação do eletrodo normalmente confere a este as características físico-químicas (reatividade, seletividade etc.) do modificador, possibilitando assim o desenvolvimento de dispositivos com resposta adequada para vários propósitos e aplicações. Nesse aspecto, são encontradas na literatura diversas revisões que descrevem as diferentes estratégias para construção de eletrodos modificados³⁻⁹.

A introdução da pasta de carbono e suas primeiras aplicações estão relacionadas com o grupo de Adams¹⁰ que estudou algumas características básicas e algumas aplicações para os eletrodos de pasta de carbono. No final da década de 70 surgiram vários trabalhos empregando modificações dos eletrodos, sendo o início dos anos 80 um marco na história dos eletrodos de pasta de carbono modificados, quando se desenvolveu um sensor modificado com dimetilgloxima para a determinação de íons Ni(II)¹¹. Neste trabalho, verificou-se que o uso de um reagente seletivo clássico proporcionou aumento significativo da seletividade do eletrodo.

A superfície dos eletrodos de pasta de carbono é muito complexa, com muitas possibilidades de interações. O líquido orgânico aglutinante serve para fixar a pasta ao eletrodo, preencher as

cavidades entre as partículas de grafite e “isolar” o mesmo do contato com soluções aquosas; também deve ser eletroinativo, possuir baixa volatilidade e não conter impurezas¹².

A quitosana^{13,14} (Figura 1) é um biopolímero, obtida a partir da reação de desacetilação da quitina (presente nas cascas de crustáceos e fungos). Esse biopolímero vem sendo aplicado na remoção de metais pesados em águas residuárias¹⁵, como também na determinação destes metais em soluções aquosas. Revisões das inúmeras possibilidades de aplicações da quitina e da quitosana foram apresentadas recentemente^{16,17}. Foi destacada a versatilidade física que pode ser obtida a partir desses polímeros, como a obtenção de fibras, filmes, géis, microesferas e membranas. Além disso, a capacidade da quitosana de formar complexos com íons metálicos tem despertado o interesse de diversos pesquisadores^{18,19}.

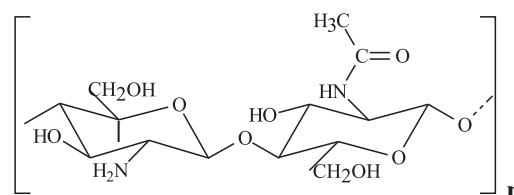


Figura 1. Estrutura da quitosana

São encontrados na literatura diversos trabalhos utilizando quitosana como agente modificador de eletrodos, geralmente associados a uma enzima, formando um biossensor²⁰⁻²⁵. Tan e colaboradores²⁶ utilizaram a quitosana como material para a formação de um filme híbrido com sílica, sendo usado posteriormente para a imobilização da enzima colesterol oxidase em um eletrodo de carbono vítreo modificado com Azul da Prússia. O sensor foi aplicado para a determinação de colesterol em amostras de sangue em um intervalo de concentração de 4,0 x 10⁻⁶ a 7,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, com um limite de detecção de 1,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹. Em um outro trabalho, de Oliveira *et al.*²⁷ imobilizaram um extrato bruto de giló (*Solanum gilo*) como fonte de peroxidase em uma matriz de quitosana e depois construíram um biossensor de pasta de carbono para a determinação de rutina em formulações farmacêuticas. O biossensor exibiu uma resposta linear no intervalo de concentração de rutina de 3,4 x 10⁻⁷ a 7,2 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, com um limite de detecção de 2,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹.

*e-mail: bello@dq.ufscar.br

No presente trabalho descreve-se o desenvolvimento de um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana para a determinação de íons cobre (II), utilizando-se a técnica de voltametria de redissolução anódica. O emprego da quitosana como agente modificador para sensores de íons metálicos tem sido pouco explorado, apesar da grande afinidade deste material por cátions metálicos.

PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de compartimento único de 15 mL, confeccionada em vidro Pyrex. Foi utilizado um sistema de três eletrodos, sendo que o eletrodo de trabalho foi o eletrodo quimicamente modificado com quitosana (EPCM), o de referência, um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) e o auxiliar, um eletrodo de platina. As medidas eletroquímicas foram executadas com um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT12 (Eco Chemie) gerenciado pelo software GPES 4.9. As medidas de pH das soluções foram realizadas com um pHmetro digital Orion, modelo EA 940. Para as medidas espectrofotométricas utilizou-se um aparelho de absorção atômica (Varian modelo Gemini).

Foram homogeneizados 600 mg de pó de grafite (Aldrich) (60% m/m) junto com 250 mg de quitosana (Aldrich) (25% m/m) e 150 mg de óleo mineral (Aldrich) (15% m/m) em um béquer contendo aproximadamente 10 mL de hexano (Synth). Deixou-se a mistura sob agitação mecânica até a total evaporação do solvente. A pasta obtida foi inserida em uma seringa plástica para insulina (90 mm de altura e diâmetro interno da ponta de 2,6 mm). O eletrodo foi inserido em uma célula eletroquímica contendo o eletrodo auxiliar (platina) e o de referência (Ag/AgCl, KCl 3 mol L⁻¹) sendo, em seguida realizadas as medidas empregando-se o potenciostato mencionado. Todos os parâmetros foram avaliados a fim de se obter o melhor desempenho do sensor na determinação de íons Cu(II).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando as técnicas de voltametria cíclica e linear foram obtidos alguns resultados e/ou figuras de mérito do sistema analítico, como tempo de acumulação, características químicas do eletrólito suporte nas etapas de acumulação e de redissolução, região de resposta linear, sensibilidade, limites de quantificação e detecção, reprodutibilidade etc. Efeitos de interferentes em potencial também foram avaliados.

Estudo dos constituintes da pasta

Estudou-se inicialmente a composição da pasta de carbono variando a porcentagem de pó de grafite entre 50 e 65% m/m, sendo a composição de 60% m/m selecionada por proporcionar melhor perfil voltamétrico e maior sinal analítico. Também foi estudado o efeito da concentração do biopolímero na pasta nas porcentagens de 20, 25 e 30% m/m. Observou-se maior magnitude de corrente para uma composição da pasta de carbono contendo 25% m/m de quitosana, 60% m/m de pó de grafite e 15% m/m de óleo mineral. Para uma concentração de quitosana menor que 25% (m/m), o sinal analítico diminuiu consideravelmente devido à menor quantidade de quitosana disponível para a complexação dos íons metálicos contidos na solução. Na pasta contendo quitosana 30% m/m, a diminuição da porcentagem de pó de grafite compromete a transferência eletrônica devido à baixa concentração do material condutor na pasta, diminuindo desta forma a magnitude de corrente.

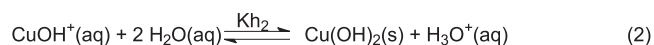
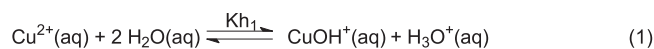
Estudo do eletrólito suporte

Realizou-se o estudo do eletrólito suporte contido na célula

eletroquímica para a realização das medidas voltamétricas. Foram avaliadas as seguintes soluções: KCl, NaCl, NaNO₃ e KNO₃ nas concentrações variando de 0,10 a 1,0 mol L⁻¹, onde em solução de NaNO₃ o eletrodo apresentou a melhor resposta voltamétrica para o cátion Cu(II). Em seguida, realizou-se o estudo do efeito da concentração da solução de nitrato de sódio em concentrações variando de 0,010 a 2,0 mol L⁻¹, sendo a concentração de 0,10 mol L⁻¹ selecionada, uma vez que nesta concentração obteve-se a melhor resposta analítica (maior razão sinal/ruído).

Estudo do pH

Estudou-se o comportamento voltamétrico do EPCM modificado com 25% m/m de quitosana com uma solução de NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹ no intervalo de pH de 2,5 a 7,0.



Os resultados apresentados mostram um aumento pronunciado do sinal analítico em pH 3,5. Neste pH, parte da quitosana imobilizada intumescce e começa a sofrer processo de dissolução aumentando assim a rugosidade da superfície do sensor, ocasionando maior contato dos íons Cu(II) com a superfície do eletrodo. Ademais, o maior sinal analítico observado pode estar associado também à distribuição das espécies de cobre em solução, em diferentes valores de pH. Em valores de pH acima de 3,5, dependendo da concentração de Cu(II) em solução, poderá haver hidrólise parcial ou total deste íon metálico como mostrado nas Equações 1 e 2, diminuindo a concentração de Cu(II) livre e, conseqüentemente, diminuindo o sinal analítico, uma vez que a interação da quitosana, imobilizada no eletrodo pela espécie CuOH⁺, deve ser menor que aquela entre quitosana e Cu²⁺ e, aquela com o Cu(OH)₂(s), desprezível.

Apesar da maior magnitude do sinal analítico nesta concentração hidrogeniônica (pH 3,5), o uso do eletrodo fica comprometido devido à rápida degradação da pasta de carbono, prejudicando a reprodutibilidade e a repetibilidade dos resultados obtidos.

Segundo dados da literatura²⁸, a maior estabilidade entre quitosana e Cu(II) ocorre em pH 6,0-7,0, corroborando assim o valor de pH (6,5) empregado no eletrólito suporte nos estudos voltamétricos.

Estudo do potencial de pré-concentração

Estudou-se o potencial ideal para a pré-concentração de Cu(II) no EPCM com quitosana em um intervalo de potencial de -0,3 a -0,1 V. A resposta analítica aumentou no intervalo de -0,1 a -0,2 V, mantendo-se constante em potenciais mais negativos. O potencial de -0,2 V foi então selecionado.

Estudo do tempo de pré-concentração

Avaliou-se a pré-concentração de cobre no eletrodo aplicando-se um potencial de -0,2 V em um intervalo de 0 a 330 s, adicionando-se diferentes alíquotas de uma solução de Cu(II) 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹. Em seguida, realizou-se a etapa de redissolução anódica utilizando voltametria linear em um intervalo de potenciais de -0,2 a 0,6 V. O tempo de pré-concentração que proporcionou um melhor perfil voltamétrico, além de maior magnitude de corrente, foi o de 270 s, sendo este tempo adotado para os estudos posteriores, como observado na Figura 2.

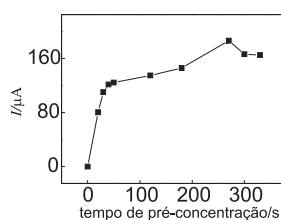


Figura 2. Efeito do tempo de pré-concentração sobre o sinal analítico para uma solução de Cu(II) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,5$, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, a 25°C

Estudo da velocidade de varredura

Na etapa de redissolução de Cu(0) do eletrodo empregando-se voltametria de redissolução anódica, estudou-se a velocidade de varredura de potencial de 5 a 50 mV s^{-1} , sendo escolhida a velocidade de varredura de potencial de 25 mV s^{-1} , uma vez que se obteve o melhor perfil do sinal analítico. Os dados experimentais mostraram que a relação da corrente de pico com a velocidade de varredura (I_{pa} vs. v) é característica de um processo adsorptivo, indicando assim a complexação dos íons Cu(II) na superfície do eletrodo, conforme descrito por Lu *et al.*²⁹.

Estudo do comportamento voltamétrico do EPCM com quitosana

O ciclo voltamograma obtido após um tempo de pré-concentração de 270 s, em circuito fechado aplicando-se um potencial de $-0,2 \text{ V}$ apresenta um pico anódico de oxidação de Cu(0) a Cu(II) em torno de $+0,4 \text{ V}$. A Figura 3 apresenta os ciclo voltamogramas obtidos com o eletrodo de pasta de carbono não modificado (EPC) na ausência (A) e na presença (C) de uma solução contendo íons Cu(II) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e, também, os ciclo voltamogramas obtidos com o eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana (EPCM-QTS) na ausência (B) e na presença (D) da mesma solução contendo íons Cu(II). Observa-se claramente um aumento significativo na magnitude de corrente utilizando-se o eletrodo modificado com quitosana. A maior corrente de pico obtida com eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana é devida à complexação de cátions Cu(II) pelos grupos amino e hidroxila da quitosana, tornando este sensor mais sensível para a determinação de íons Cu(II) na amostra.

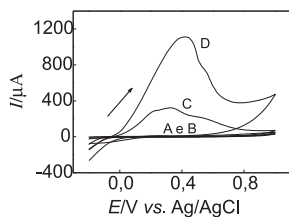


Figura 3. Voltamogramas típicos para o EPC (A e C) e o EPCM com quitosana (B e D) em solução de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (A e B) e na presença (C e D), respectivamente, de Cu(II) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, a 25°C

Mecanismo proposto

A Figura 4 apresenta o esquema proposto das reações do eletrodo modificado com quitosana para a determinação de Cu(II). De acordo com a literatura^{24,30-34} e os resultados experimentais obtidos no presente estudo, o mecanismo proposto baseia-se na quelação dos íons metálicos com a quitosana imobilizada na superfície do eletrodo (1). Em uma segunda etapa (2), os íons metá-

licos complexados na superfície do eletrodo são reduzidos a cobre metálico no potencial de $-0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$) durante 270 s. Finalmente, utilizando voltametria de redissolução anódica em um intervalo de potencial de $-0,2$ a $0,5 \text{ V}$, a uma velocidade de varredura de potencial de 25 mV s^{-1} , ocorre a oxidação de Cu(0) adsorvido na superfície do eletrodo a Cu(II), resultando em um sinal analítico proporcional à concentração de Cu(0) oxidado a Cu(II) ou proporcional à concentração de Cu(II) presente na solução (3).

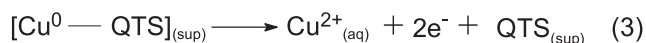
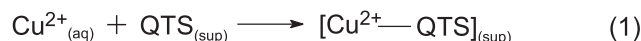


Figura 4. Mecanismo proposto para a resposta voltamétrica do EPCM com quitosana: (1) etapa de complexação de Cu(II) pela quitosana imobilizada no eletrodo; (2) redução de Cu(II) a Cu(0) na superfície do eletrodo na etapa de pré-concentração por 270 s e (3) etapa de redissolução anódica (oxidação de Cu(0) a Cu(II))

Estudo dos interferentes em potencial

Estudou-se a interferência em potencial de diversos cátions metálicos nas medidas de voltametria de redissolução anódica na presença Cu(II) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Variaram-se as concentrações dos interferentes de $1,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As concentrações dos cátions concomitantes que apresentaram uma interferência igual ou menor que 5% estão indicadas na Tabela 1. Observa-se uma interferência significativa do mercúrio na determinação de íons Cu(II), limitando assim o emprego desse sensor para amostras possuindo concentrações de Hg(II) igual ou inferior a $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 1. Efeito dos possíveis interferentes em potencial na determinação de Cu(II)

Cátion metálico*	[cátion] (mol L^{-1})
Alcalinos e alcalino-terrosos	$1,0 \times 10^{-3}$
Cd(II)	$1,6 \times 10^{-5}$
Pb(II)	$1,0 \times 10^{-5}$
Co(II)	$1,0 \times 10^{-5}$
Ni(II)	$1,5 \times 10^{-5}$
Cr(III)	$1,2 \times 10^{-5}$
Hg(II)	$1,0 \times 10^{-8}$

*[Cu(II)] = $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Curva analítica

Após otimização das condições de trabalho para o eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana, realizaram-se medidas voltamétricas de redissolução anódica no intervalo de potencial de $-0,2$ a $0,5 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) e intervalo de concentração de cobre de $2,0 \times 10^{-7}$ a $7,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, a fim de se obter uma curva analítica. A Figura 5 apresenta os voltamogramas de redissolução anódica obtidos nas condições experimentais descritas.

A equação da curva analítica é representada por $\Delta I_{pa} (\mu\text{A}) = 9,8 + 4,8 \times 10^6 [\text{Cu(II)}] (\text{mol L}^{-1})$, $r = 0,994$ para o intervalo de concen-

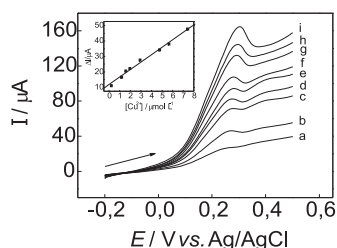


Figura 5. Voltamogramas obtidos empregando-se o EPCM com quitosana 25% (m/m) para (a) branco e soluções de Cu(II) variando de $2,0 \times 10^{-7}$ a $7,4 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ (i) em solução de NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹; pH = 6,5, v = 25 mV s⁻¹, a 25 °C

tração de $2,0 \times 10^{-7}$ a $7,4 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, com limite de detecção de $8,3 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ ((3 X SD) / S) onde SD é o desvio padrão do branco (0,133) e S a inclinação da curva analítica.

Foram realizados estudos de repetibilidade e reprodutibilidade utilizando as condições otimizadas já descritas anteriormente. Nos estudos de reprodutibilidade do EPCM com quitosana na presença de íons Cu(II), utilizaram-se três diferentes sensores realizando-se medidas em triplicata para uma concentração de Cu(II) $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, obtendo-se um desvio padrão relativo (RSD) menor que 5%. Estudou-se também a repetibilidade do EPCM com quitosana, nas mesmas condições mencionadas, realizando-se diversas medidas utilizando o mesmo eletrodo imerso na solução contendo íons Cu(II). Após o uso contínuo do eletrodo, sem a renovação da superfície, obteve-se um desvio padrão relativo menor que 5% (n=10) para solução de Cu(II) $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

Aplicação

O método proposto foi utilizado para a determinação de íons Cu(II) em duas amostras de águas residuárias de laboratório e os resultados comparados com a técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS). A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos destas determinações. Cálculos estatísticos dos resultados obtidos mostraram boa concordância entre os métodos a um nível de confiança de 95%, indicando que o eletrodo proposto pode ser utilizado na determinação de íons Cu(II).

Tabela 2. Análise da amostra utilizando o método proposto e o método comparativo (AAS)

Amostra	Cu(II)/mol L ⁻¹		Erro Relativo %
	Comparativo	Proposto	
A	$1,4 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$	+7,1
B	$2,1 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-6}$	+4,8

CONCLUSÕES

O eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana pode ser empregado para a determinação de Cu(II) presente em águas residuárias no intervalo de $2,0 \times 10^{-7}$ a $7,4 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, empregando-se voltametria de redissolução anódica. Além disso, o procedimento proposto é barato, simples e não necessita de nenhum tipo de tratamento da amostra podendo ser aplicado em laboratórios de análise de rotina. O limite de detecção encontrado é adequa-

do para a análise de Cu(II) em águas residuárias atendendo às exigências estabelecidas pelas agências de controle ambiental (CONAMA)³⁵.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro, bem como à CAPES pela bolsa de doutorado de L. H. Marcolino Jr e à FAPESP pela bolsa de iniciação científica de B. C. Janegitz.

REFERÊNCIAS

- Galli, A.; de Souza, D.; Garbellini, G. S.; Coutinho, C. F. B.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 105.
- de Souza, D.; Codognoto, L.; Malagutti, A. R.; Toledo, R. A.; Pedrosa, V. A.; Oliveira, R. T. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 790.
- Cox, J. A.; Tess, M. E.; Cummings, T. E.; *Rev. Anal. Chem.* **1996**, *15*, 173.
- Gilmartin, M. A. T.; Hart, J. P.; *Analyst* **1995**, *120*, 1029.
- Kalcher, K.; Kauffmann, J. M.; Wang, J.; Svancara, I.; Vytras, K.; Neuhold, C.; Yang, Z.; *Electroanalysis* **1995**, *7*, 5.
- Santos, A. D.; Gorton, L.; Kubota, L. T.; *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3351.
- Wang, J.; *Electroanalysis* **1991**, *3*, 255.
- Katz, E.; Lotzbeyer, T.; Schlereth, D. D.; Schuhmann, W.; Schmidt, H. L.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *373*, 189.
- Rosatto, S. S.; Freire, R. S.; Duran, N.; Kubota, L. T.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 77.
- Adams, R. N.; *Anal. Chem.* **1958**, *30*, 1576.
- Ravichandran, K.; Baldwin, R. P.; *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *126*, 293.
- Pereira, A. C.; Santos, A. D.; Kubota, L. T.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 1012.
- Babel, S.; Kurniawan, T. A.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, *97*, 219.
- Laus, R.; Laranjeira, M. C. M.; Martins, A. O.; Favere, V. T.; Pedrosa, R. C.; Benassi, J. C.; Geremias, R.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 34.
- Janegitz, B. C.; Lourenção, B. C.; Lupetti, K. O.; Fatibello-Filho, O.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 879.
- Kumar, M.; *React. Funct. Polym.* **2000**, *46*, 1.
- Kurita, K.; *Mar. Biotechnol.* **2006**, *8*, 203.
- Liu, N.; Song, J. F.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *383*, 358.
- Varma, A. J.; Deshpande, S. V.; Kennedy, J. F.; *Carbohydr. Polym.* **2004**, *55*, 77.
- Abdullah, J.; Ahmad, M.; Karupiah, N.; Heng, L. Y.; Sidek, H.; *Sens. Actuators, B* **2006**, *114*, 604.
- Magalhaes, J.; Machado, A.; *Talanta* **1998**, *47*, 183.
- Qian, L.; Yang, X. R.; *Talanta* **2006**, *68*, 721.
- Zhang, M.; Mullens, C.; Gorski, W.; *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 4528.
- de Oliveira, I.; Vieira, I. C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 932.
- de Oliveira, I.; Vieira, I. C.; Lupetti, K. O.; Fatibello-Filho, O.; de Favere, V. T.; Laranjeira, M. C. M.; *Anal. Lett.* **2004**, *37*, 3111.
- Tan, X. C.; Tian, Y. X.; Cai, P. X.; Zou, X. Y.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *381*, 500.
- de Oliveira, I.; Fernandes, S. C.; Vieira, I. C.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2006**, *41*, 366.
- Lima, I. S.; Lazzarin, A. M.; Airolidi, C.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2005**, *36*, 79.
- Lu, H. Q.; He, X. W.; Zeng, X. S.; Wan, Q. J.; Zhang, Z. Z.; *Talanta* **2003**, *59*, 553.
- Ben-Shalom, N.; Kudabaeva, N.; Borisover, M.; *Chemosphere* **2005**, *59*, 1309.
- de Sousa, E. R.; Marques, E. P.; Fernandes, E. N.; Zhang, J. J.; Marques, A. L. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 177.
- Lima, I. S.; Lazzarin, A. M.; Airolidi, C.; *Carbohydr. Polym.* **2006**, *64*, 385.
- Vieira, R. S.; Beppu, M. M.; *Water Res.* **2006**, *40*, 1726.
- Ye, X. Z.; Yang, Q. H.; Wang, Y.; Li, N. Q.; *Talanta* **1998**, *47*, 1099.
- <http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>, acessada em Outubro 2006.