

USO DA PRESSÃO GERADA POR UMA COLUNA DE ÁGUA PARA CONTROLE DA VAZÃO EM SISTEMAS DE ANÁLISES EM FLUXO

Wallans T. P. dos Santos, Marselha P. Ceolin, Yaico D. T. de Albuquerque e Eduardo M. Richter*

Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 593, 38400-902 Uberlândia - MG, Brasil

Recebido em 11/9/06; aceito em 18/1/07; publicado na web em 25/9/07

THE USE OF PRESSURE GENERATED BY A WATER COLUMN TO CONTROL FLOW RATES IN FLOW ANALYSIS SYSTEMS. This work presents a new approach to control the flow rate in hydrodynamic flow experiments. The combination of air pressure generated by an aquarium air pump and the pressure generated by a water column were used for this purpose. This device supports a stable flow rate without pulsation for a long period of time. Furthermore, the flow rate can be easily controlled at various values in one or more streams. The performance of this approach was investigated using $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ solutions in flowing systems using amperometric and voltammetric detection in wall-jet configuration. The results showed that the performance of the proposed device was better than a commercial peristaltic pump. It suggests that this approach can be used successfully in flow analysis systems.

Keywords: flow rates control; water column; flow analysis.

INTRODUÇÃO

Os equipamentos mais utilizados para movimentar soluções em sistemas de análise em fluxo são as bombas peristálticas. O uso difundido destes equipamentos deve-se a algumas características, como: robustez, controle de vazão em um amplo intervalo e em vários canais simultaneamente, possibilidade de impulsionar e aspirar soluções e simplicidade de uso. Como limitações podem ser citadas, o custo relativamente elevado da bomba (\approx US\$ 1.500,00) e o ruído gerado na linha base pela pulsação do fluido transportador, o que é particularmente importante quando da utilização de detectores amperométricos ou voltamétricos (sensíveis à vazão)¹.

Problemas relacionados à geração de ruídos na linha base são ainda mais acentuados quando se utilizam bombas peristálticas para o controle da vazão de sistemas de análise miniaturizados com detecção eletroquímica²⁻⁵. Estudos para contornar este tipo de limitação são necessários, pois atualmente há uma tendência na implementação de sistemas de micro-FIA. Isto se deve a estudos relacionados com um tema bastante atual que trata da “química limpa” (“Green Chemistry”)^{6,7}, onde novos desafios e oportunidades são apresentados aos químicos analíticos para o desenvolvimento de métodos de análise limpos. As características que tornam a micro-fabricação atrativa em relação ao tema “química limpa” são a diminuição do volume de amostra e de reagentes necessários por análise e a consequente diminuição do volume de resíduos gerados.

Outra área da eletroquímica onde a bomba peristáltica somente pode ser utilizada mediante introdução de amortecedores de pulsos em linha é na voltametria linear ou cíclica hidrodinâmica em células eletroquímicas na configuração “wall-jet”⁸⁻¹². Nesse modo de detecção, os problemas relacionados à pulsação são determinantes, pois o sinal eletroquímico é dependente do transporte de massa da espécie eletroativa para a superfície do eletrodo. Para contornar esses problemas, alguns autores optam pela substituição da bomba peristáltica por bombas isentas de pulsações, como as utilizadas

em equipamentos de HPLC^{13,14}. Uma alternativa também viável é o uso da pressão gerada por pistão de seringa^{15,16}. O uso de vazões controladas pela força da gravidade (isentas de pulsações)^{17,18} mantém a vazão constante ao longo do tempo, mas o sistema não é eficiente em estudos onde há necessidade de variação precisa de uma vazão para outra.

Uma outra opção versátil, e de baixo custo, ao uso de bombas peristálticas foi publicada por Matos e colaboradores que usaram mini-compressores de ar do tipo bomba de diafragma, utilizados em princípio para oxigenação da água de aquários domésticos, para impulsionar soluções em sistemas de análise em fluxo¹. Este sistema foi utilizado com sucesso em diferentes estudos¹⁹⁻²⁵ e tem como características principais, o baixo custo e a geração de uma vazão isenta de pulsação. Como desvantagens para este tipo de propulsão, os autores citam a possibilidade de alteração da vazão em função da variação da tensão da rede elétrica e do aquecimento do mini-compressor com o tempo de uso.

Um sistema alternativo para obter pressão constante em função do tempo foi recentemente descrita por Lago e colaboradores^{26,27}. Os autores utilizaram a pressão gerada por uma coluna de água para introduzir alíquotas de amostras em um sistema de eletroforese capilar. A utilização deste artifício apresentou uma boa eficiência no volume de amostra injetada, com um desvio padrão relativo menor que 1% para os sinais obtidos de 10 injeções sucessivas de solução contendo NH_4^+ , K^+ , Na^+ e Li^+ , usando a pressão gerada por uma coluna de água de 10 cm durante 10 s. Essa estratégia também apresentou uma boa linearidade entre o volume de amostra injetada e diferentes alturas de colunas de água utilizadas. A coluna de água pode ser utilizada tanto para gerar pressões positivas como negativas (propulsão e aspiração, respectivamente).

Neste trabalho demonstra-se a possibilidade do uso da pressão gerada por uma coluna de água para controle da vazão de sistemas de análises em fluxo. O desempenho desta forma de propulsão foi avaliado em comparação ao uso de bomba peristáltica usando detecção eletroquímica (amperométrica e voltamétrica). São apresentados estudos em relação à estabilidade da vazão em função do tempo, precisão na variação da vazão e possibilidade de controle de vazão em uma ou mais vias.

*e-mail: emrichter@iqufu.ufu.br

PARTE EXPERIMENTAL

Esquema de montagem para utilização da pressão gerada por uma coluna de água no controle de vazão em sistemas de análises em fluxo

A Figura 1 apresenta o esquema da montagem para utilização da pressão gerada por uma coluna de água no controle de vazão em sistemas de análise em fluxo, assim como o diagrama do sistema de análise por injeção em fluxo usado nos estudos.

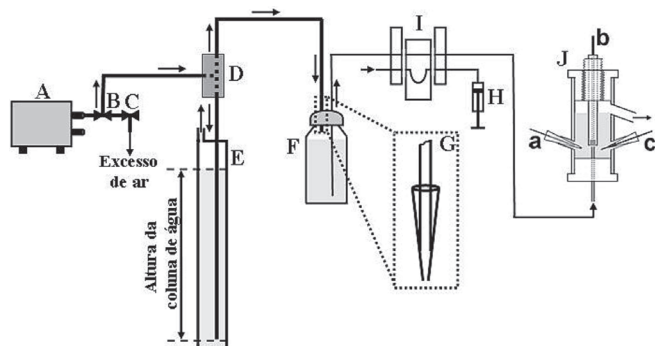


Figura 1. Esquema de montagem para utilização da pressão gerada por uma coluna de água para controle de vazão de sistemas de análises em fluxo. (A) Mini-compressor de ar; (B, C) válvulas usadas em aquarismo para divisão e controle de fluxo de ar; (D) junção de acrílico tipo T; (E) tubo de PVC – coluna de água; (F) reservatório do eletrólito; (G) vista ampliada da conexão do tubo de polietileno ao reservatório com eletrólito; (H) seringa para aspiração da amostra; (I) injetor de barra deslizante; (J) célula eletroquímica com o posicionamento dos eletrodos de referência (a), trabalho (b) e auxiliar (c)

O sistema consiste de um mini-compressor (A), de duas válvulas para divisão e controle grosseiro do fluxo de ar (B, C), um divisor de fluxo tipo T em acrílico (D), tubo de PVC de 10 cm de diâmetro interno e 160 cm de altura (E) e de um reservatório para o eletrólito ou solução transportadora (F). O diâmetro interno da tubulação usada do mini-compressor até a coluna de água e ao reservatório da solução transportadora é de 3 mm. A vazão é controlada com o deslocamento do tubo no interior da coluna de água (E). Quanto maior a altura da coluna de água, maior a resistência oferecida ao fluxo de ar e maior a pressão transferida ao reservatório contendo o eletrólito ou a solução transportadora. Para um sistema em fluxo de duas vias, basta duplicar o sistema de tubulação e o frasco contendo o eletrólito ou a solução transportadora. Porém, um único mini-compressor e um reservatório de água (coluna) podem ser utilizados para controlar a vazão nas duas vias. Estudos realizados em laboratório também demonstraram a possibilidade de controle de vazão em até quatro vias usando somente um mini-compressor e uma coluna de água. Em relação ao mini-compressor, o fluxo de ar é subdividido em quatro com auxílio de válvulas adquiridas em lojas para aquarismo. A função original destas válvulas é a oxigenação simultânea da água de vários aquários empregando uma única bomba. Um único reservatório de água pode ser usado para controle da vazão em quatro vias, pois quatro tubos podem ser introduzidos no mesmo reservatório. Neste caso, o diâmetro interno do tubo usado para obter a coluna de água deve ser, no mínimo de 10 cm.

Soluções e reagentes

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (18 M Ωcm^{-1}) obtida de sistema de purificação Milli-Q.plus (Millipore). As soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico

(Merck ou AnalytiCals). Uma solução tampão de ácido acético/acetato de potássio 0,1 ou 0,2 mol L⁻¹ (pH 4,7) foi utilizada como eletrólito suporte nos experimentos eletroquímicos.

Instrumentação

As medidas amperométricas e voltamétricas foram realizadas utilizando-se o equipamento potenciostato/galvanostato PGSTAT 20 da Autolab (Eco Chemie) e uma célula eletroquímica (tipo “wall-jet”) de três eletrodos, construída no próprio laboratório. Como eletrodos de referência e auxiliar foram usados Ag/AgCl (KCl 3,5 mol L⁻¹)²⁹ e um fio de platina, respectivamente. O eletrodo de trabalho utilizado foi de carbono vítreo de 2 mm de diâmetro (Metrohm). Uma bomba peristáltica Minipuls 3 (Gilson) e um minicompressor de ar de duas vias (Friska) foram usados para o controle da vazão nos sistemas em fluxo. As medidas de absorbância foram realizadas com um espectrofotômetro DR 1400UV (HACH). As soluções amostra/referência foram introduzidas no sistema FIA utilizando-se um injetor-comutador manual (Cena – USP)³⁰.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema proposto neste trabalho foi inicialmente avaliado em relação ao controle da vazão. A Figura 2 apresenta um estudo da relação existente entre a altura da coluna de água e a vazão obtida para tubulações (reatores) de diferentes comprimentos e com diâmetros internos de 1,2 mm, e 0,25 e 0,15 mm.

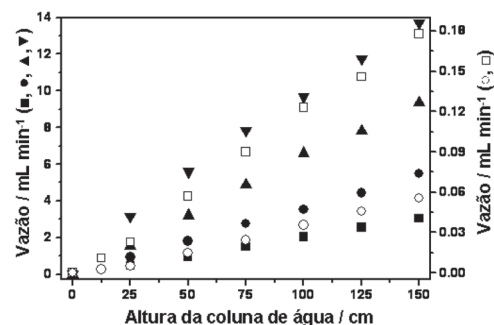


Figura 2. Relação existente entre a vazão em função da altura da coluna de água para tubos de diferentes comprimentos: ■●▲▼/1,2 mm d.i. (5; 2,5; 1 e 0,5 m, respectivamente); □○/0,15 e 0,25 mm d.i. (20 e 50 cm, respectivamente)

Conforme pode ser observado, há uma relação linear ($r \approx 1$) entre a altura da coluna de água e a vazão obtida para todos os estudos realizados. Estes resultados permitem concluir que, para cada sistema, uma única condição (altura de coluna de água) necessita ser calibrada e por relação direta obtêm-se as demais. Para que esta condição de linearidade seja obtida, alguns cuidados necessitam ser adotados: o diâmetro interno do tubo usado no interior da coluna de água deve ser igual ou superior a 5 mm. Tubos com diâmetros inferiores oferecem uma certa resistência ao fluxo de ar e a vazão vs altura da coluna de água não é linear; quando toda pressão gerada pelo mini-compressor é transferida para o sistema, a intensidade de borbulhamento para uma coluna de 10 cm de água é muito maior que para uma de 100 cm e a vazão vs altura da coluna também deixará de apresentar uma relação linear. A intensidade de borbulhamento pode ser facilmente controlada através das válvulas B e C da Figura 1. Quanto menor a altura da coluna, maior a pressão de ar liberada pela válvula C (excesso de ar) e, por consequência, uma menor pressão de ar será transferida para a coluna. Um

controle grosseiro nesta etapa é suficiente para que haja uma relação linear entre vazão e altura da coluna de água. A mudança de uma vazão para outra é simples quando se deseja aumentar a mesma. Basta aumentar a coluna de água e o sistema entra em equilíbrio rapidamente (≈ 1 min). No entanto, isto não é verdadeiro quando o objetivo é diminuir a vazão, pois a pressão interna diminui lentamente até que um novo equilíbrio seja estabelecido em uma vazão menor. Uma solução para isto é abrir rapidamente o sistema para que a pressão interna seja reduzida a zero. Desta forma, um novo equilíbrio é rapidamente estabelecido após o fechamento do sistema. Para simplificar esta etapa foi introduzida a conexão G apresentada na Figura 1. O tubo pelo qual o fluxo de ar é transportado para o frasco contendo o eletrólito (solução transportadora) é pressionado no interior de uma ponteira de micropipeta (100 μL), a qual é fixada em um orifício na tampa do reservatório. Este tipo de conexão é muito eficiente e permite que a ação seja realizada em alguns segundos. A estrutura cônica da ponteira facilita a sua fixação na tampa do reservatório. Este tipo de conexão pode ser utilizado em todo sistema e é de grande utilidade na montagem dos sistemas de análise em fluxo, pois as conexões podem ser facilmente ajustadas, mesmo quando estão úmidas.

O sistema proposto foi também investigado para o controle da vazão de um sistema em fluxo de duas vias (Figura 3). Neste caso, foram utilizados o segundo canal do mini-compressor, um segundo conjunto de tubulações e um segundo frasco de eletrólito. Para completar o sistema, um segundo tubo foi introduzido na coluna de água. Em uma das vias de condução do fluxo de ar, o tubo foi introduzido até atingir 37,5 cm de coluna de água. Na outra, a altura foi variada de 12,5 a 75 cm. Quando duas vias são unidas por uma confluência, a vazão final não é igual à soma das vazões pré-existentes, pois a resistência inserida no sistema após a confluência influencia a vazão final.

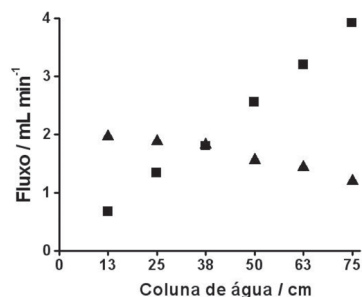


Figura 3. Variação da vazão para um sistema em fluxo de duas vias. Altura das colunas de água: (▲) fixa em 37,5 cm; (■) variação de 12,5 a 75 cm. Comprimento do reator após confluência: 50 cm

Para realizar esses estudos, utilizou-se água e uma solução de KMnO_4 (com sinal de absorvância igual a 0,9), as quais foram colocadas em reservatórios separados, para serem transportadas em cada uma das vias. O sistema foi inicialmente montado de forma que ambas as colunas de água se encontrassem na mesma altura, para que ambas as vias fossem submetidas à mesma pressão e apresentassem, por consequência, a mesma vazão. Desta forma, se a vazão após a confluência for igual a $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ e a absorvância do fluido no detector for igual a 0,45, significa dizer que a vazão em cada uma das vias deve ser $1,5 \text{ mL min}^{-1}$. Baseado neste fato, vazões em função da altura da coluna foram obtidas experimentalmente. Conforme pode ser observado, existe um comportamento linear da vazão em relação à altura da coluna de água utilizada. Desta forma, uma única medida experimental de vazão (calibração), em uma determinada altura de coluna de água, é suficiente para se obter as demais. Como exemplo, consideremos o sistema sob a ação de 75 cm de coluna de água, sendo 50 cm em uma via e 25 cm em outra.

Se a vazão total for de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$, $1,33 \text{ mL min}^{-1}$ será oriunda do reservatório submetido à pressão de 50 cm de coluna de água e $0,67 \text{ mL min}^{-1}$ do reservatório sob a ação da pressão de 25 cm de coluna de água.

Estudos da estabilidade da vazão em função do tempo foram também realizados, utilizando-se duas vazões distintas: $2,0$ e $0,007 \text{ mL min}^{-1}$. No primeiro caso, o volume do fluido dispensado foi avaliado de hora em hora durante 8 h contínuas de funcionamento e foi calculado um desvio padrão relativo (DPR) de 0,9%. No segundo caso ($7 \mu\text{L min}^{-1}$), medidas de hora em hora ao longo de 12 h contínuas de funcionamento apresentaram um DPR de 1,4%. Estes resultados demonstram que a vazão com este sistema é estável durante longos períodos de operação do mini-compressor. Deve-se ressaltar que, no primeiro estudo ($2,0 \text{ mL min}^{-1}$), o frasco contendo a solução transportadora foi colocado na posição horizontal (deitado), para evitar que a coluna de água no interior do frasco sofresse grandes variações.

O uso da coluna de água evita variações nas vazões geradas por flutuações na tensão de alimentação¹ e/ou aquecimento da bomba após longos períodos de operação, desde que a pressão de ar gerada pela bomba continue sendo suficiente para que o borbulhamento não pare. Outro cuidado que deve ser tomado é em relação à evaporação da água da coluna, o que é facilmente evitado cobrindo-se a mesma com um vidro de relógio. Uma alternativa que ameniza os cuidados em relação à diminuição da altura da coluna devido a problemas de evaporação é a substituição da água por glicerina, devido à diferença em seus respectivos pontos de ebulição (100 e $290 \text{ }^\circ\text{C}$). Uma segunda vantagem que o uso da glicerina oferece é a possibilidade de diminuição da altura da coluna para obtenção de uma determinada vazão. Estudos demonstraram que uma coluna de água de 30 cm gera uma vazão de 2 mL min^{-1} em um determinado sistema (reator). Usando glicerina, esta mesma vazão é obtida com uma coluna de 23 cm. Existe, neste caso, uma relação inversa entre as alturas das colunas e as densidades da água e glicerina (1 e $1,26 \text{ g mL}^{-1}$, respectivamente).

Estudos comparativos entre o desempenho de uma bomba peristáltica e o sistema proposto também foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica em fluxo, tendo o carbono vítreo como eletrodo de trabalho. A Figura 4 apresenta os sinais amperométricos obtidos de $100 \mu\text{L}$ de uma solução de ferrocianeto de potássio $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ introduzidos em um sistema de análise por injeção em fluxo com controle da vazão, realizado com o sistema proposto (A) e com uma bomba peristáltica (B).

Observa-se pela imagem ampliada do último pico das Figuras 4A e 4B que os sinais transientes apresentam um nível de ruído muito inferior quando a vazão é controlada pelo sistema proposto. Além disso, a repetibilidade do sinal obtida com o sistema proposto (DPR = 0,6%) é melhor, comparada à obtida com a bomba peristáltica (DPR = 4,0%). A diferença deve-se principalmente ao nível de ruído presente no experimento usando a bomba peristáltica.

O controle da vazão pelo sistema de propulsão proposto foi também avaliado usando voltametria cíclica para uma solução de ferrocianeto de potássio 2 mmol L^{-1} , em meio de tampão acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,7), obtida sob regime hidrodinâmico. A Figura 5 apresenta a resposta obtida para este experimento usando o fluxo controlado por pressão gerada por uma coluna de água (A) e por uma bomba peristáltica (B). O potencial foi variado de $-0,20$ a $+0,70 \text{ V}$ a uma velocidade de 20 mV s^{-1} . Neste estudo fica ainda mais evidente a diferença no nível de ruído gerado pelos dois sistemas. No experimento onde a vazão foi controlada pela coluna de água em $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, o ruído médio calculado foi de $0,055 \mu\text{A}$, enquanto que usando a bomba peristáltica ($1,0 \text{ mL min}^{-1}$) este valor ficou em $3,46 \mu\text{A}$ (63 vezes superior).

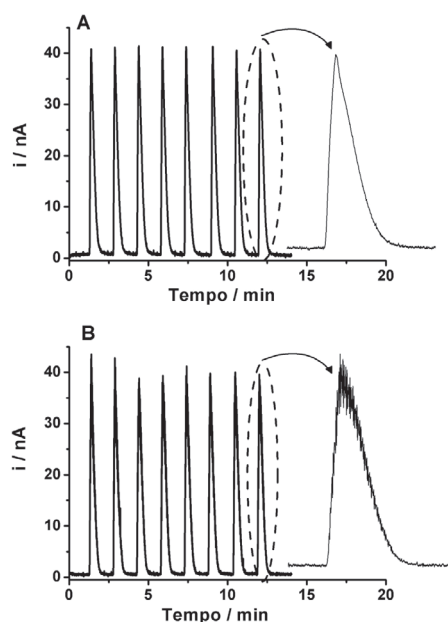


Figura 4. Comparação entre os sinais obtidos por FIA com detecção amperométrica com vazão controlada por pressão de coluna de água (A) e por bomba peristáltica (B). Vazão: $0,8 \text{ mL min}^{-1}$. Analito: ferrocianeto de potássio $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,7. Volume injetado: $100 \mu\text{L}$. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo

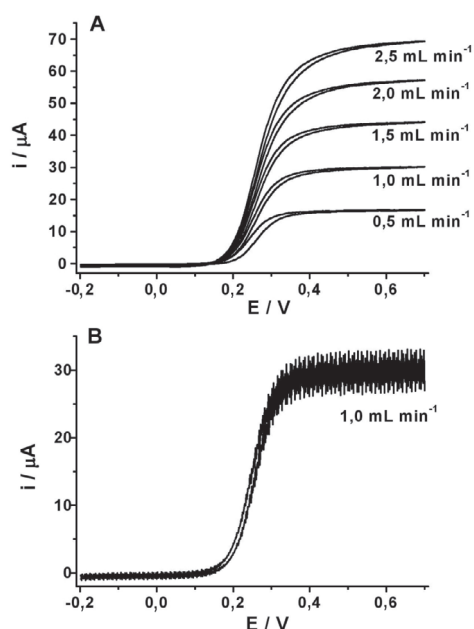


Figura 5. Voltamogramas cíclicos hidrodinâmicos obtidos para uma solução de ferrocianeto de potássio 2 mmol L^{-1} em meio de tampão acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. (A) Vazões controladas por pressão gerada por coluna de água; (B) vazão controlada por bomba peristáltica

Os resultados obtidos sugerem que o sistema proposto pode ser também empregado em estudos em fluxo com eletrodos disco-anel (gerador-coletor) em sistemas com detecção eletroquímica do tipo “wall-jet”⁸⁻¹², pois o sistema de propulsão apresenta características necessárias para estes estudos, tais como transporte do fluido do eletrólito/amostra sob vazão isenta de pulsação, estabilidade da vazão por longos períodos de tempo e precisão e rapidez na variação da vazão. Desta forma, estudos relacionados com investigações de transferências de elétrons em reações consecutivas ou

paralelas e de mecanismos envolvendo reações homogêneas acopladas podem ser efetuados sem a aquisição de módulos específicos e de custo relativamente elevado para um controle preciso de rotação do eletrodo disco-anel, o qual é normalmente usado para este fim. No sistema proposto, por exemplo, gráficos de Tafel e/ou Levich²⁸ podem ser obtidos em função da variação da vazão.

Uma desvantagem do sistema proposto em relação ao uso da bomba peristáltica é sua maior susceptibilidade à variação de viscosidade/densidade dos fluidos injetados ou transportados no sistema. Estudos comparativos realizados com água e soluções de NaCl, NaOH, H_3CCOOH e etanol (1, 5 e 10%, m/v ou v/v em água) demonstraram que ambos os sistemas apresentam vazão constante para soluções de até 1% (m/v ou m/m em água). Para soluções e/ou solventes onde a variação na composição foi maior, a bomba peristáltica continuou mantendo a vazão relativamente constante, enquanto que no sistema usando a coluna de água, a vazão passou a diminuir com o aumento da porcentagem do sal ou do solvente na água. Outra limitação está relacionada com a recirculação de reagentes, a qual não é possível com o sistema estudado.

CONCLUSÕES

A pressão gerada por uma coluna de água em combinação com um mini-compressor de ar mostrou-se eficaz para o controle da vazão de sistemas de análise em fluxo. Além da simplicidade e do custo reduzido, o sistema gera uma vazão livre de pulsações e com grande estabilidade, mesmo após longos períodos de uso. Estudos realizados com a técnica de voltametria cíclica hidrodinâmica demonstraram que a vazão gerada pelo sistema proposto apresenta nível de ruído 60 vezes menor que a apresentada pela bomba peristáltica. A estabilidade da vazão, aliada à facilidade e precisão na variação de uma vazão para outra permite afirmar que o sistema proposto pode ser utilizado em estudos voltamétricos hidrodinâmicos com eletrodos disco-anel e células eletroquímicas em fluxo na configuração “wall-jet”.

Apesar de alguns estudos terem sido realizados utilizando-se uma coluna de água de até 150 cm de altura, boa parte dos estudos ou análises em fluxo são realizados sob vazões em torno de $1,0$ ou $2,0 \text{ mL min}^{-1}$, facilmente alcançadas por meio de uma coluna de água gerada em uma proveta de 1 L. A altura desta coluna pode ainda ser reduzida substituindo-se a água por glicerina.

REFERÊNCIAS

1. Matos, R. C.; Gutz, I. G. R.; Angnes, L.; Fontenele, R. S.; Pedrotti, J. J.; *Quím. Nova* **2001**, *24*, 795.
2. Daniel, D.; Gutz, I. G. R.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, *571*, 218.
3. Paixão, T. R. L. C.; Richter, E. M.; Brito-Neto, J. G. A.; Bertotti, M.; *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 9.
4. Paixão, T. R. L. C.; Richter, E. M.; Brito-Neto, J. G. A.; Bertotti, M.; *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *596*, 101.
5. Hashimoto, M.; Upadhyay, S.; Suzuki, H.; *Biosens. Bioelectron.* **2006**, *21*, 2224.
6. Melchert, W. R.; Rocha, F. R. P.; *Talanta* **2005**, *65*, 461.
7. Rocha, F. R. P.; Nobrega, J. A.; Fatibello, O.; *Green Chem.* **2001**, *3*, 216.
8. Albery, W. J.; Brett, C. M. A.; *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *148*, 201.
9. Anderson, J. L.; Bowden, E. F.; Pickup, P. G.; *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 379.
10. Compton, R. G.; Fisher, A. C.; Sanders, G. H. W.; *Electroanalysis* **1993**, *5*, 615.
11. Laevers, P.; Hubin, A.; Terry, H.; Vereecken, J.; *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 1023.
12. Stalnikovs, G.; Tamasauskaitė-Tamasianaitė, L.; Pautienienė, V.; Jusys, Z.; *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *590*, 198.
13. Macpherson J. V.; Unwin, P. R.; *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 2914.
14. Macpherson J. V.; Simjee, N.; Unwin, P. R.; *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 29.
15. Kubiak, W. W.; Strozik, M. M.; *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *417*, 95.
16. Albertus, F.; Horstkotte, B.; Cladera, A.; Cerda, V.; *Analyst* **1999**, *124*, 1373.

17. Du, W. B.; Fang, Q.; He, Q. H.; Fang, Z. L.; *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 1330.
18. Matos, R. C.; Augelli, M. A.; Lago, C. L.; Angnes, L.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *404*, 151.
19. da Silva, I. S.; Richter, E.M.; do Lago, C. L.; Gutz, I. G. R.; Tanaka, A. A.; Angnes L.; *Talanta* **2005**, *67*, 651.
20. de Oliveira, A. C. A.; Assis, V.C.; Matos, M. A. C.; Matos, R. C.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, *535*, 213.
21. Richter, E. M.; Rocha, F. R. P.; Angnes, L.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 313.
22. Paixão, T. R. L. C.; Matos, R.C.; Bertotti, M.; *Electroanalysis* **2003**, *15*, 1884.
23. Richter, E. M.; de Jesus, D. P.; Neves, C. A.; do Lago, C. L.; Angnes, L.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 839.
24. Paixão, T. R. L.C.; Matos R. C.; Bertotti, M.; *Talanta* **2003**, *61*, 725.
25. Pedrotti, J. J.; Gutz, I. G. R.; *Talanta* **2003**, *60*, 695.
26. Richter, E. M.; da Silva, J. A. F.; Neves, C. A.; Angnes, L.; do Lago, C. L.; *Resumos da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2006.*
27. Neves, C.A.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2006.
28. Ragnini, C. A. R.; Di Iglia, R. A.; Bertazzoli, R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 252.
29. Pedrotti, J. J.; Angnes, L.; Gutz, I. G. R.; *Electroanalysis* **1996**, *8*, 673.
30. Reis, B. F.; Bergamin-Filho, H.; *Quim. Nova* **1993**, *16*, 570.