

**PROPULSOR PNEUMÁTICO VERSÁTIL E ISENTO DE PULSAÇÃO PARA SISTEMAS DE ANÁLISE EM FLUXO****Renato C. Matos, Ivano G. R. Gutz e Lúcio Angnes**

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP

**Rinaldo S. Fontenele e Jairo J. Pedrotti\***

Departamento de Química, Universidade Presbiteriana Mackenzie, Rua Itambé, 45, 01239-902 São Paulo - SP

Recebido em 22/12/00; aceito em 7/3/01

A VERSATILE AND PULSATION FREE PNEUMATIC IMPELLER FOR FLOW ANALYSIS SYSTEMS. Aquarium air pumps are proposed and evaluated as pneumatic liquid propulsion devices for flow injection and continuous flow analysis (FIA and CFA) systems. This kind of pump is widely available at a very low cost and it can sustain a pressure around of 4 psi (0.28 bar) indefinitely. By applying this air pressure onto a solution contained in a reservoir flask, it is possible to reach flow rates of up to 12.5 mL min<sup>-1</sup> for circuits comprising reactors, made from 0.8 i.d. tubing with a length of 100 cm. The precise adjustment of flow rate below the maximum one can be made with a simplified needle valve or inserting in series a short length of capillary tube. The absence of flow pulsation is a definite advantage in comparison with peristaltic pumps, especially when amperometric detection is elected, as confirmed experimentally in FIA and CF applications.

Keywords: pneumatic pump; flow analysis; amperometric detection.

**INTRODUÇÃO**

As bombas peristálticas constituem-se no equipamento mais utilizado para movimentar soluções em sistemas de análise em fluxo. São equipamentos versáteis, em geral, com múltiplos canais, que possibilitam impulsionar e/ou aspirar soluções, emulsões ou mesmo suspensões, em ampla faixa de viscosidades, sem contato direto das mesmas com partes mecânicas da bomba, afora o tubo flexível sobre o qual são aplicados os movimentos peristálticos pelo rotor da bomba. As vazões podem ser ajustadas num amplo intervalo, de forma contínua ou em pequenos incrementos, controlando a rotação da bomba e/ou o diâmetro interno dos tubos. Entre as limitações de uso deste sistema propulsor estão o custo relativamente elevado do próprio equipamento (~ US \$ 1,500 para uma bomba típica de 4 canais), e dos tubos flexíveis (Tygon<sup>®</sup>, Neuprene<sup>®</sup> e outros) que a bomba requer. Estes tubos flexíveis sofrem pressão intermitente dos roletes da bomba e, quando submetidos a longos períodos de operação, apresentam gradual queda da vazão por fadiga e deformação, bem como aumento da permeabilidade a gases. Ao trabalhar com solventes orgânicos e/ou soluções concentradas de ácidos, bases ou oxidantes, o fator determinante da escolha do material passa a ser a (limitada) inércia química ao meio agressivo. Outra limitação está no ajuste da relação entre as vazões dos diferentes canais da mesma bomba, ditada pela limitada disponibilidade de tubos com diâmetros internos diferentes.

Finalmente, certos transdutores usados na detecção do sistema de análise em fluxo são sensíveis à vazão, como, por exemplo, os detectores voltamétricos e amperométricos, caso em que a pulsação na vazão do fluido, introduzida pela alternância entre os roletes propulsores, torna-se indesejável. Em sistemas amperométricos, a dependência do sinal da corrente com o fluxo da solução está relacionada com a perturbação na camada de difusão do eletrodo gerada pela reação eletroquímica<sup>1</sup>. Se a camada de difusão é fina a ponto de estar dentro da região de fronteira onde a velocidade de fluxo próximo ao eletrodo se aproxima de zero, não há influência do fluxo de solução. Isto acontece quando o sinal de corrente medido resulta de uma

reação eletroquímica que ocorre durante um curto intervalo de tempo (poucos milissegundos) devido à aplicação de pulsos de potencial, tal como na amperometria de pulso normal ou diferencial. Quando o potencial em que ocorre o processo eletroquímico é aplicado por períodos mais longos ou mesmo continuamente (p. ex., amperometria d.c.), o espessamento da camada de difusão passa a ser determinado pela convecção local, influenciável, portanto, pela pulsação do fluido. Para detectores amperométricos com gota de mercúrio, por exemplo, o ruído sobreposto ao sinal analítico, oriundo da troca dos roletes ativos, pode diminuir a faixa linear dinâmica de resposta do detector em até duas ordens de grandeza<sup>2</sup>, obrigando à introdução de amortecedores pneumáticos.

Para contornar as limitações impostas pelo uso de bombas peristálticas e/ou reduzir o custo, outros sistemas de propulsão de soluções tem sido utilizados para análise em fluxo, entre as quais destacam-se o uso da força da gravidade<sup>3-7</sup>, bombas de pistão ou de seringa<sup>8-10</sup>, sistemas pneumáticos acionados por bombas de diafragma<sup>11,12</sup> ou gás comprimido<sup>13</sup> entre outros.

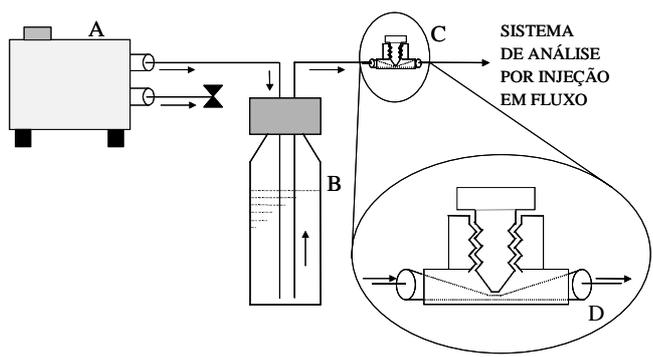
Neste trabalho faz-se uso de mini-compressores de ar do tipo bomba de diafragma, originalmente destinados ao borbulhamento de ar em aquários domésticos. Trata-se de uma alternativa versátil, de baixo custo, (~ US \$ 10.00 a 15.00), que permite ajuste contínuo da vazão em largo intervalo, bem como operação com vários canais, sempre com a vantagem da ausência de pulsação do fluido propelido. As potencialidades e o desempenho deste sistema simples de propulsão foram avaliados e comparados com os sistemas de propulsão por bomba peristáltica e por ação da gravidade, empregando detector amperométrico com eletrodo de gota de mercúrio.

**PARTE EXPERIMENTAL****Adaptação dos mini-compressores como sistema propulsor de solução**

Um diagrama esquemático da adaptação de mini-compressores de ar para impulsionar soluções é ilustrado na Figura 1.

Mini-compressores de fabricação nacional das marcas Betta, Tropical e Master têm sido usados ao longo das pesquisas relatadas e nas aplicações dela decorrentes, com resultados

\*e-mail: jpedrotti@mackenzie.com.br



**Figura 1.** Representação esquemática do sistema de análise em fluxo utilizando bomba de aquário para a propulsão de líquidos. (A) Mini-compressor de ar (dimensões: ~12 x 6 x 6 cm); (B) Reservatório de eletrólito; (C) Válvula reguladora de vazão; (D) Tubo flexível de Tygon®.

igualmente satisfatórios. Todas são capazes de acumular pressão ao redor de 4 psi (0,28 bar) ao se restringir fortemente sua vazão. Como a vazão requerida na presente aplicação é muito inferior à capacidade dos mesmos, diferenças de uma marca para outra são irrelevantes. Frascos de plástico ou de vidro com capacidade de 500 mL de solução foram usados, como reservatório da solução transportadora, sendo um para cada canal. Para operação ininterrupta mais prolongada, podem ser usados frascos de capacidade maior. Na tampa do frasco foram feitos dois orifícios para permitir a introdução de dois tubos de polietileno que alcançam o fundo do recipiente. A vedação entre os tubos e a tampa foi conseguida embuchando os orifícios com pedaços de tubo de silicone de diâmetro apropriado. O tubo mais espesso (2 mm d.i.) é conectado ao mini-compressor, servindo para manter a pressurização, enquanto o mais fino (0,8 mm d.i.), alimenta o circuito em fluxo com a solução transportadora. O ajuste preciso da vazão do fluido transportador foi conseguido de duas maneiras: (a) instalando em série com o tubo de saída, uma válvula reguladora do tipo “agulha”, do tipo usado para regulagem de entrada de ar para aquários (de baixo custo, tal como o compressor); e (b) colocando em série com o circuito uma extensão apropriada de tubo com orifício capilar como restritor da vazão.

Na opção (a), para evitar o contato direto da solução com a válvula plástica, optou-se por inserir através da válvula um pedaço de tubo silicone com aproximadamente 1,0 mm d.i. e 2,3 mm d.e. para melhorar o ajuste fino da vazão da solução e evitar vazamento. Na opção (b), utilizou-se tubo de Tygon® com d.i.=0,254 mm e d.e.=0,76 mm. Com um pedaço de 50 cm, obteve-se vazão próxima a 0,50 mL min<sup>-1</sup> e, com metade deste comprimento, 1,0 mL min<sup>-1</sup>, ou seja, a relação entre estas variáveis é inversamente proporcional. Na falta do capilar de plástico, pode-se recorrer à conexão em série de um número apropriado de agulhas de injeção, do tipo sub-cutâneo (para insulina ou antialérgicos).

Para sistemas analíticos que requeiram dois (ou mais) canais, basta bifurcar a saída da bomba com um conector em forma de T e a ele conectar os tubos de entrada de dois frascos (ou mais, com divisores adicionais). Na saída de cada frasco é necessário colocar um regulador de vazão independente antes da eventual confluência dos fluidos. Existem no mercado bombas de dois canais independentes, que atendem ao mesmo propósito, sem necessidade de bifurcação.

### Instrumentação

O circuito em fluxo foi constituído, em dois casos, de linha única, e num terceiro, de dois canais. O reservatório de eletrólito de suporte foi conectado ao regulador de vazão seguido de um

injetor manual de amostras provido de alça de amostragem de 100 µL. Tubulação de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno serviu para interligar o reservatório com o injetor (30 a 40 cm de extensão) e este com o detector (25 cm). Diferentes sistemas de propulsão de solução foram comparados: bombas peristálticas (Ismatec modelo MS REGLO, fabricada na Suíça e Milan, de fabricação nacional), gravidade e mini-compressor de ar.

As medições amperométricas com eletrodo de gota de mercúrio foram feitas com um polarógrafo de pulso e célula eletroquímica anteriormente desenvolvidos no IQ-USP<sup>14</sup>. A célula, originalmente destinada à operação estacionária, foi adaptada para fluxo mediante a adaptação de um tubo de Teflon (0,5 mm d.i.) curvado em forma de L na lateral do tubo de vidro com orifício capilar do eletrodo gotejante de mercúrio, de modo a direcionar o fluxo diretamente sobre a gota numa condição que se aproxima do modo “wall-jet”. Os sinais de corrente foram registrados com um “Measurement and Plotting System” modelo 7090 da Hewlett-Packard, conectado na saída do conversor de corrente-tensão do polarógrafo.

A detecção amperométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre microeletrodos de ouro modificados com platina foi efetuada com multipotenciótato anteriormente descrito<sup>15</sup>. Os potenciais aplicados nas células eletroquímicas foram medidos em relação ao mini-eletrodo de referência de Ag/AgCl (saturado com NaCl)<sup>16</sup>. Todas as medições foram feitas em ambiente com temperatura controlada (25 ± 2 °C).

### Soluções e Reagentes

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico, de procedência Merck. A água deionizada (18 MΩ cm) foi obtida através do sistema de purificação comercial Nanopure® (Barnstead). As soluções de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de ácido ascórbico foram preparadas diariamente através de diluição em eletrólito adequado das soluções estoques 10 mmol L<sup>-1</sup>. Soluções de HClO<sub>4</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup> e de tampão acetato (pH 4,0) e fosfato (pH 7,0) foram utilizadas como eletrólitos de suporte.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema de propulsão pneumática proposto neste trabalho, baseado em mini-compressor de ar para aquário, foi comparado com a forma consagrada de propulsão em análise em fluxo, qual seja, o uso de bombas peristálticas, bem como a alternativa mais econômica que consiste em aproveitar a força da gravidade<sup>3-7</sup> por desnivelamento entre o reservatório de solução transportadora e a saída do circuito de fluxo após a detecção.

As vazões máximas alcançadas para uma solução de tampão fosfato 10 mmol L<sup>-1</sup> em circuito de um canal contendo diferentes extensões da bobina de reação estão ilustradas na Tabela 1. Conforme o esperado, com o aumento da extensão do reator (d.i. = 0,8 mm), a vazão diminuiu devido ao aumento da impedância hidrodinâmica do circuito. Observa-se, no entanto, que mesmo para um reator bastante longo (300 cm) a vazão ainda alcança 8,0 mL min<sup>-1</sup>, preenchendo as necessidades de praticamente todas as aplicações em sistemas de análise em fluxo. O uso de tubos com diâmetro interno menor (0,5 mm, p. ex.) em circuitos longos levará a vazões mais baixas, mas ainda compatíveis com a prática. Somente circuitos incluindo dispositivos com impedância hidrodinâmica elevada como, por exemplo, reatores empacotados com partículas finas, poderão limitar o uso deste modo de propulsão de baixo custo.

A estabilidade da vazão do fluido transportador foi avaliada através do volume dispensado durante intervalos de operação do mini-compressor que variaram entre 30 minutos e 6 horas. Para cada intervalo de tempo fixou-se as vazões de 0,3; 0,9; 3 e 6 mL min<sup>-1</sup>. Os resultados do volume de solução propelida revelaram que a vazão se mantém estável durante os diferentes intervalos de operação do mini-compressor.

**Tabela 1.** Vazões máximas obtidas com o mini-compressor de ar usando reator de diferentes tamanhos. Diâmetro interno do tubo 0,8 mm.

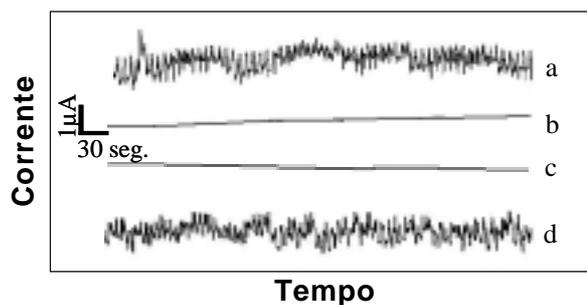
Comprimento do reator (cm)	Vazão Máxima (mL min <sup>-1</sup> )
50	14,1
100	12,6
200	9,6
300	8,0

Para conhecer a estabilidade da vazão proporcionada pelo mini-compressor sob condições adversas, tais como operação com flutuações acentuadas de temperatura ou de tensão de alimentação, o efeito destes parâmetros foi investigado. Na faixa de tensão entre 90 a 127 V (limites admissíveis para rede de 115 V), determinou-se que a vazão (refletindo a pressão da bomba) varia linearmente com a tensão, sendo que ao redor de 115 V, a vazão cresce de 1,0% volt<sup>-1</sup>. O efeito da temperatura na vazão se dá, principalmente, de três modos, colocados em ordem decrescente de importância: alteração na viscosidade do fluido, alteração da pressão da bomba e dilatação volumétrica do fluido. O terceiro fator pode ser desprezado frente aos demais; o segundo, corresponde a 0,12% de elevação da vazão por grau; já o primeiro, alcança 1,9% °C<sup>-1</sup>. Este coeficiente térmico é similar ao observado em técnicas corriqueiras influenciadas pela viscosidade, como a condutometria e a polarografia. Verifica-se, pois, que para usar o mini-compressor no campo ou em laboratórios sem condicionamento de ar (tal como na condutometria e na polarografia), há necessidade de intercalar com maior periodicidade, soluções de referência entre as amostras. Quanto às flutuações de tensão, se estas forem súbitas (e não graduais ao longo do dia), é recomendável adicionar um estabilizador de tensão (de baixo custo, do tipo usado para microcomputadores).

Para efeito de comparação, bombas peristálticas de boa qualidade (p. ex., Ismatec), já incorporam estabilização eletrônica interna de tensão. Todavia, não estão livres de efeito da temperatura, fato que muitas vezes passa despercebido aos usuários. Isto porque o aquecimento dos tubos altera suas propriedades mecânicas como elasticidade e rigidez. Assim, a rapidez com que os tubos deformam e retornam à forma original sob os movimentos peristálticos imprimidos pelos roletes e, consequentemente, o volume dos bolsões de líquido transportados, varia. Numa condição experimental típica, determinou-se crescimento relativo da vazão de 0,36% °C<sup>-1</sup>. Naturalmente, este valor, tal como a inconveniente fadiga gradual do tubo, depende do elastômero utilizado, do tempo de uso, da velocidade de rotação da bomba, do número de roletes, da pressão ajustada e da pressão de saída do líquido.

Uma das características desejáveis de um sistema de propulsão de solução para fins analíticos, especialmente com detectores dependentes de transporte de massa, é a isenção de pulsação no fluido transportador. Quando isto acontece obtém-se maior estabilidade de linha base, melhor repetibilidade nas medições e melhor limite de quantificação da espécie de interesse. A avaliação do uso de mini-compressores de ar e a sua comparação com outros sistemas de propulsão de solução, elaborada através da resposta dinâmica de um detector amperométrico com gota de mercúrio (sensível à variação na vazão do fluido transportador) é apresentada na Figura 2. Os perfis de  $i \times t$  foram obtidos durante experimentos amperométricos sob fluxo contínuo de solução de HClO<sub>4</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup> fixando-se o potencial do eletrodo de trabalho em -0,9 V vs. Ag/AgCl e registrando-se a corrente faradaica da redução eletroquímica do O<sub>2</sub> dissolvido na solução do fluido transportador.

A curva (a), ilustra o perfil do sinal de corrente resultante da pulsação da solução impulsionada pela bomba peristáltica Ismatec. O registro do sinal da corrente que flui pelo eletrodo aproxima-se



**Figura 2.** Sinais amperométricos registrados em estudo comparativo de diferentes formas de propulsão. (a) Bomba peristáltica (Ismatec); (b) Mini-compressor de ar; (c) Gravidade; (d) Bomba peristáltica (Milan). Eletrodo de trabalho: eletrodo de gota de mercúrio. Vazão: 1 mL min<sup>-1</sup>; eletrólito suporte: ácido perclórico 10 mmol L<sup>-1</sup>; potencial aplicado: -0,90 V.

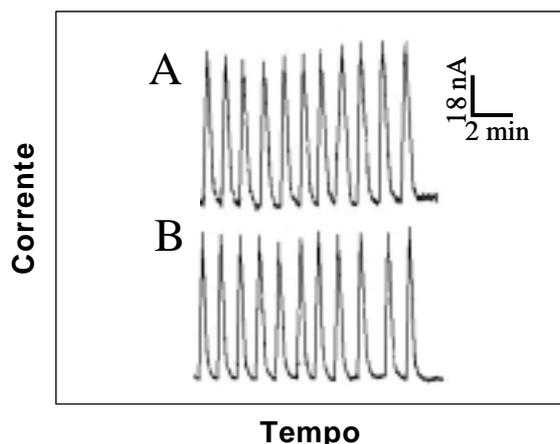
de uma onda senoidal sincronizada com a troca dos roletes da bomba, sendo que os mínimos correspondem ao relaxamento da compressão exercida sobre o tubo flexível de Tygon®, com consequente redução no transporte convectivo de material eletroativo nas vizinhanças do eletrodo de trabalho. A oscilação introduzida no sinal de corrente apresenta variação relativa superior a 20%, fluando entre o máximo de 4,64 µA e o mínimo de 3,73 µA. Este “ruído” acentuado é um fator que limita a resposta em concentração do detector. Sinais livres de pulsação foram obtidos tanto recorrendo à ação da gravidade como ao mini-compressor de ar (registros b e c). Oscilação ainda maior do sinal da corrente catódica é gerado pela bomba peristáltica Milan (d). Este comportamento indesejável pode ser creditado ao número menor de roletes ativos disponíveis nesta bomba (n = 6), em comparação com o modelo usado da Ismatec (n = 8), bem como ao projeto menos adequado do dispositivo que pressiona o tubo contra os roletes.

Um outro aspecto interessante do uso do mini-compressor é a ausência de bolhas, apesar da solução ser propelida por pressão de ar. Já com a bomba peristáltica ocasionalmente formam-se micro-bolhas na região de ação dos roletes, possivelmente, devido à significativa variação de pressão e à turbulência local durante a movimentação do fluido dentro do tubo.

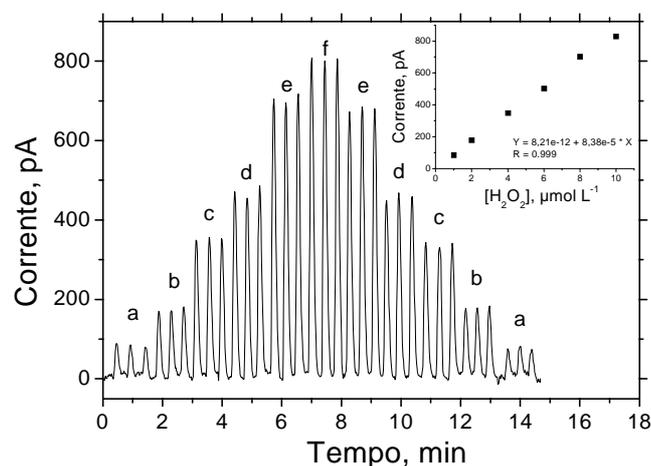
Na Figura 3 são comparados os registros dos sinais de corrente anódica resultantes de injeções sucessivas de 100 µL de solução de ácido ascórbico 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> em eletrólito de pH 4,0, ao ser empregada a bomba peristáltica Ismatec (3A) ou o mini-compressor de ar (3B), sob vazão de 1 ml min<sup>-1</sup>. A detecção do ácido ascórbico baseia-se na sua oxidação eletroquímica a ácido de-hidroascórbico, registrada no potencial de +0,230 V vs. Ag/AgCl. Os sinais de corrente de pico obtidos na condição (3A) apresentam um valor médio de 61,2 nA com um desvio padrão relativo (DPR) de 4,5 % (n=11). Melhores resultados foram obtidos com o uso do mini-compressor de ar (condição 3B), com o qual, para corrente similar (60,8 nA) o DPR caiu para 2,6% (n=11). Este melhor desempenho pode ser creditado à uniformidade no transporte de material eletroativo para a superfície do eletrodo de trabalho resultante da ausência de pulsação do fluido transportador.

Uma aplicação do uso do mini-compressor a um sistema FIA com duplo canal envolveu a detecção amperométrica de peróxido de hidrogênio com microeletrodos de ouro modificados com platina em meio de tampão fosfato 10 mmol.L<sup>-1</sup>. A Figura 4A reproduz os sinais de corrente resultante das injeções em triplicata de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A Figura 4B traz a curva analítica resultante. A reta ajustada aos dados apresentou coeficiente angular de 838 µA mol L<sup>-1</sup>, com um coeficiente linear negligenciável de 8,2 pA e um coeficiente de correlação, 0,999. Uma série de 50 injeções consecutivas de 150 µL de peróxido de hidrogênio 10 mmol L<sup>-1</sup> apresentou DPR de 3,1%.

Embora tenha sido dada ênfase ao uso de mini-compressores



**Figura 3.** Análise por injeção em fluxo de ácido ascórbico utilizando eletrodo de gota de mercúrio. (A) Medidas utilizando bomba peristáltica Ismatec; (B) Medidas utilizando o mini-compressor de ar. Concentração de ácido ascórbico:  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; potencial de trabalho:  $+0,23 \text{ V}$ ; eletrólito: tampão acetato/ácido acético,  $\text{pH} = 4,0$ . Vazão:  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ .



**Figura 4.** Injeções repetitivas de (a) 1; (b) 2; (c) 4; (d) 6; (e) 8 e (f)  $10 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio sobre microeletrodo de ouro modificado por eletrodeposição de platina; potencial de trabalho:  $+0,60 \text{ V}$ ; eletrólito: tampão fosfato,  $\text{pH} = 7,0$ ; vazão:  $2 \text{ mL min}^{-1}$ .

para impelir soluções em sistemas de análise em fluxo, também se pode recorrer a eles para aspirar soluções, após modificação simples que consiste encaixar, sob pressão ou mediante uso de cola, um tubo metálico ou plástico no orifício de entrada da câmara onde está alojado o diafragma do compressor. Quando este tubo é conectado à tampa de um frasco de configuração similar ao apresentado na Figura 1 estabelece-se uma pressão reduzida em seu interior, apropriada para aspirar o circuito em fluxo. Sistemas FIA monocanal podem ser operados por aspiração. A aspiração também pode ser aproveitada para preencher a alça de amostragem.

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Comprovou-se que os mini-compressores de ar, do tipo comercializado para uso em aquários, em combinação com válvulas ou capilares reguladores de vazão, constituem alternativa simples, versátil e econômica para impulsionar e aspirar soluções em sistemas de análise em fluxo. Frente às bombas peristálticas, apresentam vantagens não só no custo e na ampla disponibilidade, como na ausência de pulsação do fluxo impellido – particularmente relevante para detectores amperométricos e voltamétricos –, na maior estabilidade da vazão por longos

períodos de trabalho, na menor tendência a formar bolhas, na ausência de desgaste dos tubos flexíveis expostos ao rotor e na grande robustez destes compressores, projetados para trabalhar ininterruptamente por longos períodos. Em relação ao uso da gravidade, o uso de mini-compressores proporciona pressões equivalentes a 3 m de coluna de água, evita a necessidade (e eventuais riscos) de suspender o(s) frasco(s) e permitem ajuste mais rápido e prático da vazão. Os compressores permitem também a variação contínua da proporção entre as vazões de dois (ou mais) canais confluentes, o que requereria 2 bombas peristálticas, vez que com uma só se fica restrito às razões entre os diâmetros de tubo disponíveis.

Dependendo das circunstâncias de uso, algumas desvantagens da movimentação de fluidos por mini-compressores devem ser levadas em consideração: necessidade de pausa na operação para preenchimento do(s) frasco(s) (a cada 8 horas, para frascos de 1 L, vazão de  $2 \text{ mL min}^{-1}$ ); necessidade de reajuste da vazão após modificações no circuito (p. ex., troca do reator) que alterem sua impedância hidrodinâmica; obstrução da válvula de ajuste de vazão por partículas maiores (ajuste de vazão por capilar é menos vulnerável); necessidade de válvula adicional (ou injetor com posição intermediária, fechada) para operação no modo *stopped flow*; maior susceptibilidade a flutuações na tensão da rede elétrica, na temperatura ambiente ou na viscosidade dos fluidos injetados.

A disponibilidade do modo de aspiração no mini-compressor pode ser aproveitada não só para promover o preenchimento da alça de amostragem como, possivelmente, para implementar sistema de baixo custo para análise por injeção seqüencial (SIA), em substituição às dispendiosas bombas de pistão ou peristálticas.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP (Bolsa de doutorado de R.C.M. - Processo 97/04268), ao CNPq (L.A. e I.G.R.G) e ao MACKPESQUISA (J.J.P. e R.S.F. – Processo 18/99) pelo suporte financeiro.

### REFERÊNCIAS

- Kowalski, Z.; Kubiak, W.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, *159*, 129.
- Pedrotti, J. J.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química-USP, São Paulo, 1993.
- Augelli, M. A.; Nascimento, V. B.; Pedrotti, J. J.; Gutz, I. G. R.; Angnes, L.; *Analyst* **1997**, *122*, 843.
- Matos, R. C.; Augelli, M. A.; Pedrotti, J. J.; Lago, C. L.; Angnes, L.; *Electroanalysis* **1998**, *10*, 1.
- Matos, R. C.; Augelli, M. A.; Pedrotti, J. J.; Lago, C. L.; Angnes, L.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *404*, 151.
- Richter, E. M.; Kume, G. H.; Augelli, M. A.; Angnes, L.; *Mercury as a Global Pollutant, 5th Intern. Conf.*, May 23-28, 1999, Rio de Janeiro, Brazil. Book of abstracts - pag 6.
- Richter, E. M.; Augelli, M. A.; Kume, G. H.; Mioshi, R.; Angnes, L.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *366*, 444.
- Christian, G. D.; *J. Pharm. Biom. Anal.* **1992**, *10*, 769.
- Chaniotakis, N. A.; Tsagatakis, J. K.; Moschou, E. A.; West, S. J.; Wen, X. W.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *356*, 105.
- Albertus, F.; Horstkotte, B.; Cladera, A.; Cerda, V.; *Analyst* **1999**, *124*, 1373.
- Grudpan, K.; Taylor, C.; Sitter, H.; Keller, C.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, *346*, 882.
- Weeks, D. A.; Johnson, K. S.; *Anal. Chem.* **2000**, *68*, 2717.
- Wang, R. Y.; Jarrat, J. A.; Keay, P. J.; Hawkes, J. J.; Coakley, W. T.; *Talanta* **2000**, *52*, 129.
- Pedrotti, J. J.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química-USP, São Paulo, 1987.
- Matos, R. C.; Angnes, L.; Lago, C. L.; *Instrumentation Science & Technology* **1998**, *26*, 451.
- Pedrotti, J. J.; Angnes, L.; Gutz, I. G. R.; *Electroanalysis* **1996**, *8*, 673.