UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS SENSORES A PARTIR DE
CD-Rs PARA ANÁLISE VOLTAMÉTRICA E DE MÉTODOS DE
ELETROFORESE CAPILAR PARA MONITORAMENTO DE
ÍONS EM ÁGUAS**

Eduardo Mathias Richter

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Lúcio Angnes

Orientador

São Paulo

Dezembro de 2004

DEDICATÓRIA

**À minha esposa Maria Isabel e aos nossos filhos
Maria Eduarda e Guilherme,
pelo amor, pela fé, pela força, pelo carinho, pela
compreensão e pela serenidade presentes em nossas vidas.
Aos meus pais, exemplos de integridade e humildade.**

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Lúcio Angnes, pelo profissionalismo, competência, orientação, amizade, incentivo e confiança no transcorrer destes últimos 6 anos.
- Aos Professores Claudimir L. do Lago e Ivano G. R. Gutz pelo apoio, amizade e valorosas contribuições a este trabalho e a minha formação.
- Aos colegas Dosil, Socorro, José Alberto, Daniela e Rodrigo, pela revisão de texto e contribuições a este trabalho.
- Ao colega Flavio e Lúcia, pela ajuda na coleta de amostras de chuva junto ao IQ-USP.
- Ao Dr. Pedro V. de Oliveira pelas amostras certificadas de água.
- Aos professores Márcio Augelli, Antonio William, José Alberto, Jairo Pedrotti, Silvia Serrano, Mauro Bertotti, Marcelo Bariatto, Mário Gongora-Rubio, Pedro de Oliveira, Fábio Rocha, Emanuel Carilho, pelos trabalhos em cooperação.
- Pela amizade, companheirismo e pelo excelente ambiente de trabalho, agradeço a todos que fazem ou já fizeram parte do LAIA: Adalgisa, André, Adriana, Alexandre, Blane, Carla, Carol, Carlos, Célia, Eric (Pop), Fabiana, Fernando, Flavio, Iranaldo, Heron, Jony, José Geraldo, Lúcia, Luciano, Marlene, Marco Antonio, Myuki, Osmar, Patrícia, Pilar, Renata, Renato, Ricardo, Robinson, Thiago, Valberes, Rogério, Vitor, Zé Maria, Wendell.
- Aos colegas do futebol das terças e quintas-feiras, pelos momentos de descontração.

ÍNDICE

Resumo	7
Abstract	9
Glossário	11
1. Introdução	12
1.1. Abastecimento de água da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)	13
1.2. Poluentes atmosféricos	16
1.3. Poluição em águas	17
1.2. Sensores eletroquímicos	25
1.2.1. Sensores sólidos	26
1.2.2. Eletrodos de prata	29
1.2.3. Detecção amperométrica em eletroforese capilar	30
1.2.4. Redes de microeletrodos	32
1.3. Objetivos	34
2. Parte experimental	35
2.1. Instrumentação	36
2.2. Reagentes e soluções	38
2.3. Eletrodos utilizados	40
2.3.1. Desenvolvimento de sensores de prata a partir de CD-Rs	42
2.3.2. Construção de micro-detectores amperométricos de ouro para eletroforese capilar	43
2.3.3. Construção de redes de microeletrodos de ouro a partir de CD-Rs	45
2.4. Células eletroquímicas	48

2.4.1. Célula em fluxo	48
2.4.2. Célula em “batch” para volumes reduzidos com troca de solução em fluxo	50
2.4.3. Célula eletroquímica para detecção amperométrica no sistema de eletroforese capilar	51
2.5. Coleta de amostras	52
2.5.1. Coleta de amostras de água de chuva	52
2.5.2. Coleta de amostras de água do sistema Guarapiranga	53
2.6. Método para digestão de matéria orgânica presente em águas naturais	55
3. Resultados e discussão	57
3.1. Estudos para análise simultânea de chumbo, cobre e mercúrio em águas usando eletrodos de ouro e voltametria de redissolução	58
3.2. Estudos para quantificação de chumbo em fluxo usando eletrodos de ouro	60
3.2.1. Conclusões parciais	64
3.3. Avaliação da célula em “batch” com troca de solução em fluxo	65
3.3.1. Conclusões parciais	71
3.4. Limpeza eletroquímica de eletrodos de ouro	71
3.4.1. Conclusões parciais	73
3.5. Monitoramento de chumbo, cobre e mercúrio em águas de chuva.	73
3.5.1. Conclusões parciais	78
3.6. Monitoramento de chumbo, cobre e mercúrio em águas coletadas no sistema Guarapiranga.	79
3.6.1. Pré-tratamento das amostras de água coletadas no sistema Guarapiranga e validação do método de análise	80
3.6.1.1. Conclusões parciais	83

3.6.2. Estudos para eliminação de interferentes	83
3.6.2.1. Conclusões parciais	85
3.7. Estudos para análise de íons por eletroforese capilar	86
3.7.1. Conclusões parciais	95
3.8. Resultados obtidos para o monitoramento de íons em águas coletadas no sistema Guarapiranga	96
3.8.1. Conclusões parciais	103
3.9. Avaliação e caracterização de sensores	105
3.9.1. Eletrodos de prata construídos a partir de CD-Rs	105
3.9.1.1. Conclusões parciais	110
3.9.2. Micro-detectores amperométricos para eletroforese capilar	111
3.9.2.1. Conclusões parciais	115
3.9.3. Redes de microeletrodos construídos usando máscaras de toner	116
3.9.3.1. Conclusões parciais	121
4. Conclusões gerais	123
5. Perspectivas futuras	126
5. Referências Bibliográficas	127
6. Curriculum Vitae	138

RESUMO

Neste trabalho descreve-se o desenvolvimento de metodologias para análise de metais pesados em águas de abastecimento (sistema Guarapiranga) e em água de chuva por métodos voltamétricos, a quantificação de cátions e ânions por eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato (EC-DCC), a construção de eletrodos de prata a partir de CD-Rs e sua aplicação para medidas potenciométricas, amperométricas e voltamétricas, a confecção de microeletrodos de ouro explorando técnicas de micro-fabricação com toner e sua aplicação como detector amperométrico em eletroforese capilar e o uso de máscaras de toner para construção de redes de microeletrodos de ouro, platina e carbono.

Para o desenvolvimento de metodologia para monitorar chumbo, cobre e mercúrio em águas de abastecimento e em água de chuva, enfatizou-se a utilização de dispositivos semidescartáveis de ouro construídos a partir de CD-Rs utilizando técnicas eletroanalíticas de redissolução. O limite de detecção para 300 s de pré-concentração foi calculado em 80, 90 e 100 ng L⁻¹ para Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺, respectivamente. O volume mínimo de amostra necessário para esta análise é de 0,5 mL. Para analisar estes metais em amostras de águas coletadas do sistema Guarapiranga, foi implementado um método alternativo simples e de baixo custo para eliminação da matéria orgânica presente nestas amostras. Este método permite o pré-tratamento de um grande número de amostras simultaneamente.

Em adição à quantificação de metais pesados, ao longo deste trabalho também foi otimizada uma metodologia para o monitoramento de vários outros íons (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CH₃COO⁻, F⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Li⁺) em águas do sistema Guarapiranga utilizando equipamento de eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato (EC-DCC) construído no laboratório. O limite de detecção para estes íons foi calculado em 0,23, 0,43, 0,50, 4,26, 0,75, 1,00, 0,09, 0,18, 0,19, 0,20, 0,19 e 0,23 mg L⁻¹, respectivamente.

Além da utilização de eletrodos de ouro, ao longo desta tese também foi desenvolvida metodologia para a construção de sensores a partir de CD-Rs de prata. São discutidas as diferentes etapas envolvidas na elaboração destes dispositivos, é apresentada a sua caracterização e são mostrados os resultados

obtidos por voltametria de redissolução para análise de chumbo, por amperometria/FIA para análise de cianeto e por potenciometria/FIA para análise de cloreto.

A aplicação de técnicas de micro-fabricação com toner para desenvolver detectores amperométricos de ouro para eletroforese capilar foi outro assunto estudado. Estes sensores foram acoplados a um sistema de eletroforese capilar utilizando uma célula do tipo “wall-jet”. A potencialidade deste tipo de detecção em eletroforese capilar foi demonstrada com a análise simultânea de iodeto, ácido ascórbico, dipirona e paracetamol. O limite de detecção para estes íons foi calculado em 0,1, 0,5, 3,1 e 1,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

O uso de máscaras de toner para construir redes de microeletrodos de ouro, platina e carbono é outro tópico apresentado nesta tese. Informações detalhadas sobre as etapas e parâmetros envolvidos na construção deste tipo de sensor são apresentadas. O desempenho, assim como algumas características peculiares destes dispositivos são demonstradas através do uso de sistemas químicos conhecidos e os resultados obtidos comparados com os de um eletrodo convencional.

ABSTRACT

This study describe the development of methodologies for the analysis of heavy metals in drinking water supply (Guarapiranga system) and in rain water by using voltammetric methods, for the quantification of cations and anions by capillary electrophoresis using contactless conductometric detection (CE-CCD), the construction of silver electrodes utilizing recordable CDs and its application for potentiometric, amperometric and voltammetric analysis, the confection of microelectrodes utilizing microfabrication techniques with toner and its application as electrochemical detector in capillary electrophoresis and the utilization of toner masks to construct gold, platinum and carbon microelectrodes arrays.

In the development of methodologies for lead, copper and mercury monitoring for natural waters and in rain water, was emphasized the utilization of semi-disposable gold electrodes constructed from recordable CDs, utilizing stripping analysis techniques. The detection limit utilizing 300 s pre-concentration time was calculated as 80, 90 and 100 ng L⁻¹ for Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺, respectively. The minimum sample volume for each analysis is 0.5 mL. For the analysis of these metals in waters samples collected in the Guarapiranga dam, a simple and alternative low cost method to eliminate the organic mater present in these samples was implemented. This method permits the pre-treatment of many samples simultaneously.

In addition to the quantification of heavy metals, in the course of this work, the methodology for monitoring many other ions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CH₃COO⁻, F⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Li⁺) in the waters from Guarapiranga dam utilizing capillary electrophoresis with contactless conductometric detection (CE-CCD), an instrument constructed in the laboratory was also optimized. The detection limit for these ions was calculated as 0.23, 0.43, 0.50, 4.26, 0.75, 1.00, 0.09, 0.18, 0.19, 0.20, 0.19 e 0.23 mg L⁻¹, respectively.

Apart from the utilization of gold electrodes, on this work, we also developed a new methodology for the construction of sensors starting from silver CD-Rs. The different steps involved in the manufacture of these devices are discussed, its characterization is presented and the results obtained utilizing voltammetry for lead

analysis, FIA/amperometry for the analysis of cyanide and FIA/potentiometry for the analysis of chloride.

The utilization of microfabrication techniques with toner to develop amperometric gold detectors for capillary electrophoresis applications was another subject investigated. These sensors were coupled a capillary electrophoresis system using a wall-jet type cell. The potentiality of this type of detection for capillary electrophoresis was demonstrated for the simultaneous analysis of iodide, ascorbic acid, dipyrone and paracetamol. The detection limit for these ions was calculated as 0.1, 0.5, 3.1 and 1.1 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively.

The utilization of masks made with toner to construct arrays of gold, platinum and carbon microelectrodes is another topic presented in this thesis. Detailed information about the steps and factors involved in the construction of this kind of sensor are presented. The performance as well as some peculiar characteristics of these devices are demonstrated utilizing well know chemical systems and the results obtained compared to the ones of a conventional electrode.

GLOSSÁRIO

CD-Rs – Discos compactos graváveis

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTAB – Brometo de hexadecil-trimetil-amônio

CTAH – Hidroxi-hexadecil-trimetil-amônio

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

DPR – Desvio padrão relativo

EC – Eletroforese capilar

EC-DCC – Eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato

FUSP - Fundação de Apoio à Universidade de São Paulo

HIS – L-Histidina

MES – Ácido 2-N-morfolinoetanosulfônico

PI – Padrão interno

PS – Potencial de separação

RMSP – Região Metropolitana de São Paulo

SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

TAPS – Ácido [(2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil)amino]-1-propanosulfônico

TRIS – Hidróxido de metil-aminometano

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

E

OBJETIVOS

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é considerada o principal pólo econômico do país e um dos maiores conglomerados humanos do mundo. Esta característica é responsável pela geração de problemas ambientais sérios, como a contaminação dos mananciais responsáveis pelo abastecimento com água potável [1-4] e a degradação da qualidade do ar [5-8]. Devido a esta situação crítica, há a necessidade de um constante monitoramento de alguns poluentes com grande probabilidade de estarem presentes nestes ambientes em concentrações superiores aos máximos estipulados pela legislação brasileira [9]. O custo envolvido neste monitoramento é considerável, fato que dificulta ou até mesmo inviabiliza alguns procedimentos, principalmente quando as verbas governamentais disponíveis são escassas. A utilização de procedimentos analíticos de custo reduzido, sem perda de qualidade nos resultados obtidos são alternativas bastante interessantes, ou mesmo indispensáveis em tais situações. Dentro deste contexto, os objetivos deste trabalho estão voltados para temas como desenvolvimento e/ou aplicação de dispositivos e equipamentos de baixo custo construídos no próprio laboratório para monitoramento de íons em águas.

1.1. Abastecimento de água da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)

O abastecimento de água potável da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) vem passando por uma crise nos últimos anos. Este fato tornou-se um tema bastante discutido no momento, levando-nos a reflexão sobre a necessidade de encontrar soluções para o problema. A complexidade da questão não permite qualquer tipo de solução simplista, fácil ou superficial. É preciso encarar o desafio e partir para ações que garantam água potável para as gerações futuras, sem deixar de tomar medidas imediatas para minorar o problema. Para poder melhor entender esta problemática, optou-se em apresentar uma breve “radiografia” da atual rede de abastecimento de água para a Região Metropolitana de São Paulo, bem como os desafios a serem enfrentados nos próximos anos.

A SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) [10], responsável por este abastecimento, produz cerca de 65 mil litros de água por segundo para atender os habitantes da região metropolitana de São Paulo. Para tanto, possui oito sistemas de captação e tratamento de água, os quais estão indicados na Figura 1.

Figura 1. Sistemas de captação e tratamento de água da Região Metropolitana de São Paulo. (1) Cantareira; (2) Baixo Cotia; (3) Alto Cotia; (4) Guarapiranga; (5) Rio Grande; (6) Ribeirão da Estiva; (7) Rio Claro; (8) Alto Tietê.

Para podermos ter uma melhor compreensão da importância e da capacidade de cada sistema é apresentado um breve resumo sobre os 8 pontos de coleta [10].

1. Sistema Cantareira - É o maior sistema produtor. Capta água dos rios Jaguari, Jacareí, Cachoeira, Atibainha e Juqueri. Produz 33 mil litros de água por segundo. Abastece 8,8 milhões de pessoas nas zonas norte, central, parte das regiões leste e oeste da Capital e os municípios de Franco da Rocha, Francisco Morato, Caieiras, Guarulhos (parte), Osasco, Carapicuíba, Barueri (parte), Taboão da Serra (parte), Santo André (parte) e São Caetano do Sul.

2. Sistema Baixo Cotia - capta água do Rio Cotia e produz 1,1 mil litros de água por segundo. Abastece 300 mil pessoas em Barueri, Jandira e Itapevi.

3. Sistema Alto Cotia - Capta água da represa Pedro Beicht e produz 1,3 mil litros de água por segundo. Abastece 400 mil habitantes em Cotia, Embu, Itapeverica da Serra, Embu-Guaçu e Vargem Grande.

4. Sistema Guarapiranga - o segundo maior sistema produtor de água fica próximo da Serra do Mar. A água é proveniente da represa Guarapiranga (formada pelos rios Embu-Mirim, Embu-Guaçu, Santa Rita, Vermelho, Ribeirão Itaim, Capivari e Parelheiros). Produz 14 mil litros de água por segundo (incluindo a água bombeada

da represa Billings) e abastece 3,7 milhões de pessoas das zonas sul e sudoeste da Capital.

5. Sistema Rio Grande - é um braço da Represa Billings. Produz 4,2 mil litros de água por segundo e abastece 1,2 milhão de pessoas em Diadema, São Bernardo do Campo e parte de Santo André.

6. Sistema Ribeirão da Estiva - Capta água do Rio Ribeirão da Estiva e produz 100 litros de água por segundo. Abastece 20 mil pessoas nos municípios de Rio Grande da Serra. O sistema foi escolhido para receber e colocar em prática as novas tecnologias desenvolvidas pela SABESP ou por parcerias com universidades e centros de pesquisa. O objetivo é torná-lo um centro de referência tecnológica em automação em todas as fases de produção de água.

7. Sistema Rio Claro - fica a 70 km da Capital e produz 4 mil litros de água por segundo, captados do rio Ribeirão do Campo. Abastece 900 mil pessoas em Sapopemba (parte), na Capital, e parte dos municípios de Ribeirão Pires, Mauá e Santo André.

8. Sistema Alto Tietê - Produz 10 mil litros de água por segundo provenientes das barragens Ponte Nova, Paraitinga, Biritiba, Jundiaí e Taiaçupeba. Abastece 2,7 milhões de pessoas na zona leste e nos municípios de Arujá, Itaquaquecetuba, Poá, Ferraz de Vasconcelos e Suzano.

Segundo um estudo elaborado pela Fundação de Apoio à Universidade de São Paulo (FUSP) para o Comitê da Bacia do Alto Tietê, a oferta e a demanda de água para a região da grande São Paulo são praticamente as mesmas. Para se ter uma idéia, em uma estimativa otimista para 2004, o sistema disponibilizará $66,2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de água, enquanto a demanda será de $65,9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Já em um quadro mais pessimista, a demanda superará a oferta: o consumo seria de $68,9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ para o mesmo volume de água disponível.

Além da preocupação com a disponibilidade de água, os riscos com a contaminação dos mananciais existentes é outro problema a ser considerado. Não basta que o governo disponibilize mais água, mas que garanta a proteção aos mananciais existentes, pois ações corretivas são sempre mais custosas do que as preventivas. O problema de contaminação é grave nas represas Billings e Guarapiranga, que sofrem com o processo de eutrofização da água causada pelo

crescimento populacional desordenado nas áreas de proteção. Eutrofização pode ser definida como um aumento da quantidade de nutrientes (principalmente compostos a base de fósforo e nitrogênio) e/ou matéria orgânica num ecossistema aquático. Este fenômeno causa um crescimento excessivo de organismos aquáticos e conseqüente aumento da freqüência de problemas ecológicos e sanitários [3].

Neste trabalho de doutoramento foi dada ênfase no monitoramento de íons no sistema Guarapiranga, dando desta forma, uma pequena contribuição na identificação do grau de contaminação deste reservatório de água, o qual é de extrema importância para o abastecimento da região sul da grande São Paulo. A Represa Guarapiranga foi construída entre os anos de 1906 e 1908, com o objetivo de gerar energia na usina de Parnaíba, no rio Tietê, sendo em 1927, integrada ao sistema de abastecimento de água para a cidade de São Paulo. Inicialmente a represa contribuía com apenas $1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, mas com o passar dos anos esse quadro foi se modificando até atingir uma vazão de $10,7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, que corresponde a cerca de 20 % do abastecimento da RMSP, ficando atrás somente do sistema Cantareira. Em 1996, cerca de 3,4 milhões de pessoas dependiam da Guarapiranga [11]. Nos dias atuais, a vazão natural da represa está em $10 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e a Sabesp, atualmente, retira cerca de $12 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ para o abastecimento da população da região. Para suprir esta diferença, $4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ são bombeados do sistema Billings (braço do Taquacetuba) para a represa Guarapiranga, fato que, segundo ambientalistas, piora a qualidade da água deste reservatório (aumentando o teor de metais pesados e fósforo) [12]. Estes problemas, aliados a inúmeros outros existentes nesta bacia, torna cada vez mais importante o monitoramento contínuo de diversos analitos.

1.2. Poluentes atmosféricos

Outra situação de risco ambiental eminente existente na Região Metropolitana de São Paulo trata da degradação da qualidade do ar, proveniente principalmente de emissões veiculares, cujos produtos podem ser precipitados, via de regra associados a minúsculas partículas sólidas (precipitação seca) ou líquidas (precipitação úmida) . A caracterização química das precipitações é um indicativo da presença de poluentes atmosféricos. A remoção úmida de várias substâncias presentes na atmosfera é bastante eficiente e pode ser um importante indicador do teor de determinadas espécies na atmosfera. No estado de São Paulo existem

poucos dados sobre a composição química das chuvas, pois a CETESB monitora somente alguns componentes do ar (partículas totais e inaláveis, fumaça, SO₂, NO, NO₂, CO e O₃) [5]. No hemisfério norte, no entanto, existem redes de monitoramento com amostragens cobrindo grandes regiões por tempos relativamente longos, dando uma idéia da composição química das águas de chuva e seus efeitos em diferentes ecossistemas [13-17]. A importância dada ao tema em países como os EUA, Inglaterra, Alemanha e Japão é ratificada pelo grande número de estudos publicados por pesquisadores destes países sobre este assunto. No Brasil, no entanto, além de existir um número inexpressivo de trabalhos, tratam-se de estudos regionalizados e por períodos de tempo relativamente curtos [18-40]. Estes trabalhos foram desenvolvidos em diferentes regiões, como na grande São Paulo [24, 25, 27, 33, 34, 37 e 40], interior/centro do estado de São Paulo [30, 35], litoral de São Paulo [21, 22], Rio de Janeiro [19, 23, 26, 31,32], Minas Gerais [28, 39], Rio Grande do Sul [18, 38], Amapá [20,36] e na região central da Amazônia [29]. Grande parte destes trabalhos deu uma maior ênfase a medições de pH, condutividade e ao monitoramento de íons considerados majoritários nas águas de chuva, como: NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CH₃COO⁻ e HCOO⁻. A análise de metais pesados (Hg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Al³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, As³⁺, Cr³⁺) é realizada em apenas cinco estudos, sendo que em dois casos há o monitoramento de um número maior de metais [26, 29] e os outros três tratam de apenas um metal: Hg²⁺ [23, 32] e Pb²⁺ [37].

Mesmo contabilizando alguns trabalhos onde o foco central não é água de chuva, [18-40], o número de estudos realizados no Brasil é ainda muito restrito, quando comparados aos efetuados em países desenvolvidos. Isto sem dúvida tem uma relação direta com volume de investimentos disponíveis em ambas as realidades. Dentro deste contexto, o uso de técnicas analíticas de custos operacionais baixos, como as eletroanalíticas (voltametria de redissolução e eletroforese capilar) apresentam-se como alternativas bastante atraentes.

1.3. Poluição em águas

O tema poluição em águas é muito complexo e extenso, envolvendo uma série de parâmetros. Esta complexidade pode ser percebida no momento da definição do que realmente é considerada poluição em águas. Na literatura podem ser encontradas diferentes definições. A primeira delas diz que poluição é a adição

de qualquer coisa à água que altere suas qualidades naturais [41]. Esta definição, porém, é criticada por outro pesquisador que diz que é impossível precisar o que ou quais são as qualidades naturais de um rio ou lago [42]. Outra definição ainda, diz que poluição é qualquer ato que cause ou induza características indesejáveis em qualquer curso d'água e afete, de maneira nociva, qualquer uso que normalmente se possa fazer do líquido [43]. A legislação paulista segue uma orientação semelhante a esta última: "poluição em água é qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas das águas que possa constituir prejuízo à saúde, à segurança e ao bem estar das populações e, ainda, possa comprometer a fauna ictiológica e a utilização das águas para fins comerciais, industriais e recreativos" [44].

A poluição em águas pode ser subdividida em física, físico-química e química [3]. Os principais fatores físicos que podem causar poluição, no sentido de determinar modificações da flora e fauna do meio, ou por serem nocivos à saúde, são: cor, turgidez e temperatura; os físicos-químicos são: pH, radioatividade e osmose. O tema poluição química é bem mais extenso do que os dois anteriores e é inviável citar aqui todos os parâmetros. Neste trabalho de doutoramento optou-se por fazer um monitoramento de alguns poluentes químicos em águas. Para tanto duas matrizes foram escolhidas: águas de chuva e águas coletadas do sistema Guarapiranga e de cinco de seus principais afluentes. Os metais pesados Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} (inicialmente previstos no projeto submetido à Fapesp) foram analisados em ambas as matrizes usando redissolução voltamétrica por onda quadrada. Porém, durante o desenvolvimento do trabalho, devido à disponibilidade do equipamento de eletroforese capilar no laboratório, decidiu-se monitorar outros íons nas amostras de água coletadas no sistema Guarapiranga. As espécies NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , PO_4^{3-} e F^- foram analisados nas amostras coletadas nos últimos três bimestres de 2003. Para proporcionar ao leitor não especializado no tema uma melhor compreensão da importância e do grau de toxidez dos parâmetros analisados, optou-se em fazer uma pequena e simplificada revisão sobre o assunto.

Condutividade: A condutividade é uma expressão numérica da capacidade de uma solução aquosa conduzir corrente elétrica. A medida normalmente é dada em $\mu S\ cm^{-1}$ e depende principalmente das concentrações e mobilidade dos íons dissolvidos. Além disto, em menor escala, depende também da concentração dos gases e de suspensões coloidais presentes. As medidas podem ser afetadas pela

temperatura, pressão e fluxo, mas não devido à presença de silicatos dissolvidos ou ainda por íons não dissociados. A medida da condutividade pode, de uma maneira indireta, dar uma idéia da concentração de poluentes em águas, sendo que níveis superiores a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ são considerados ambientes impactados (contaminados), mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. Altos valores de condutividade podem ainda indicar características corrosivas da água [45, 46].

pH: O pH é um parâmetro muito importante quando se trata de estudos sobre águas, uma vez que pode influir em diversos equilíbrios químicos (naturais ou em processos de tratamento). A influência deste parâmetro pode ser direta quando se tratar da fisiologia de diferentes espécies ou indireta, quando se tratar da precipitação ou dissolução de nutrientes e/ou substâncias tóxicas. Devido a importância deste parâmetro, a legislação brasileira estabelece intervalos de pH para diversas classes de águas naturais, tanto no âmbito federal [9] como no estadual [47]. No tratamento de águas para o consumo humano, algumas etapas são altamente dependentes do controle do pH, como a coagulação, floculação e a desinfecção da água com cloro. A distribuição final da água também é afetada pelo pH, pois águas ácidas são corrosivas e as alcalinas incrustantes. Dentro deste contexto, uma Portaria do Ministério da Saúde determina que o pH é um parâmetro considerado padrão de potabilidade para águas de abastecimento público, onde águas com pH situado entre 6,5 e 8,5 são consideradas aceitáveis [48].

Chumbo: O chumbo é um metal pesado considerado muito tóxico e pode estar presente em águas devido à descargas de diferentes efluentes industriais. Este metal é utilizado na produção de baterias, bronzes, latões, revestimento cerâmico de azulejos, algumas borrachas, materiais plásticos, alguns aços esmaltados, tintas, tubulações, materiais de construção e, apesar de não ser mais utilizado como antidetonante na gasolina (na forma de chumbo tetraetila), ele está presente como impureza no petróleo, e automaticamente em seus derivados, mesmo que em concentrações menores [45, 49, 50]. O chumbo ingerido é em grande parte eliminado pelas fezes; a parte absorvida é veiculada do sangue para os tecidos, onde se acumula, causando um envenenamento crônico denominado saturnismo. Esta intoxicação está, a maior parte das vezes, ligada à contaminação acidental e traduz-se essencialmente pela anemia, tontura, irritabilidade, dor de cabeça e perda

de memória, podendo até ser fatal [45, 51]. Entretanto, a absorção regular de pequenas quantidades de chumbo podem conduzir a vários efeitos desagradáveis para a saúde, dentre os quais destacam-se disfunções renais e neurológicas, encefalopatia, diminuição do número de espermatozóides, hipotireoidismo, nanismo e diminuição da sensibilidade visual [52, 53]. O chumbo é considerado padrão de potabilidade, sendo fixado o valor máximo permissível de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ pelo Ministério da Saúde [48] e pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) [9]. Aos peixes, as doses fatais, geralmente, variam de $0,1$ a $0,4 \text{ mg L}^{-1}$, embora, em condições experimentais, alguns resistam até 10 mg L^{-1} [45].

Cobre: A presença do cobre em pequenas quantidades é fundamental em vários processos metabólicos, sendo até benéfico ao organismo humano, onde catalisa a assimilação do ferro, facilitando a cura, por exemplo, de anemias. No entanto, o excesso deste metal pode produzir diferentes efeitos, como perturbação hepática, danos ao cérebro, movimento desordenado ou freqüentemente a combinação destes fatores [45, 49, 54]. As propriedades peculiares do cobre, tais como resistência à corrosão, alta condutividade térmica e elétrica e boa maleabilidade, são responsáveis por sua crescente utilização industrial. A utilização de sais de cobre na prevenção de doenças em animais e plantas, pelo controle do crescimento de fungos, micróbios e insetos está altamente disseminada. O sulfato de cobre é sem dúvida a forma mais utilizada, especialmente para a prevenção de doenças nas folhagens. Estima-se que cerca de 200.000 toneladas deste sal sejam usadas no mundo a cada ano [55, 56]. Parte significativa deste cobre acaba sendo transportada para sistemas aquáticos. Sabe-se também que o sulfato de cobre é utilizado no controle da população das algas em represas (algicida aquático), aumentando assim, sua concentração. Neste ambiente, pode afetar tipos diferentes de plantas e organismos, tendo a possibilidade de acumular na cadeia alimentar. Para os peixes, muito mais que para o homem, as doses elevadas de cobre são extremamente nocivas. Assim, trutas, carpas, bagres, peixes vermelhos de aquários ornamentais e outros, morrem em dosagens de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Os peixes morrem pela coagulação do muco das brânquias e conseqüente asfixia. Os microrganismos perecem em concentrações superiores a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Segundo alguns estudos, a concentração máxima de cobre para águas reservadas para o abastecimento público é de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ [45].

Mercúrio: Dentre os metais pesados, o mercúrio se constitui em um dos mais tóxicos e uma das espécies mais estudadas no meio ambiente. Um dos fatores que tornam este metal altamente danoso aos seres vivos é o seu período de residência, que é um dos mais longos entre todas as espécies conhecidas. Entre as diferentes espécies de mercúrio existentes, os compostos organo-metálicos (metil e etil mercúrio) são os mais tóxicos, devido a sua fácil absorção pelo corpo humano [57]. Os sintomas apresentados por intoxicações com este elemento químico podem provocar desde tremores, vertigens, entorpecimentos, dores de cabeça, câibras, fraqueza, depressão, distúrbios visuais, dispnéias, tosse, inflamações gastrointestinais, queda de cabelo, náuseas e vômitos, até casos agudos que levam à cegueira, perda total da coordenação dos movimentos e mesmo à morte [49, 58-60]. O mercúrio é largamente utilizado no Brasil nos garimpos, no processo de extração do ouro (amálgama), onde primeiramente contamina o garimpeiro (instância ocupacional) e posteriormente torna-se um problema ambiental, pois normalmente nenhuma precaução é tomada e o material acaba por ser descarregado nas águas. Além disto, também é usado em células eletrolíticas para a produção de cloro e soda, na formulação de certos praguicidas, na fabricação de certos produtos odontológicos e farmacêuticos, indústrias de tintas, em desinfetantes e pigmentos. Outra fonte de contaminação com mercúrio está no consumo de peixes, sendo esta fonte considerada como a maior contribuinte para a carga de mercúrio no corpo humano [45]. O interesse em determinar mercúrio para estimar o seu real impacto no meio ambiente no sistema aquático, na vegetação e nos seres humanos, levou a um grande progresso na área de desenvolvimento de técnicas de análise deste metal [61]. Porém, na grande maioria das vezes, o custo para a aquisição e manutenção da instrumentação necessária e dos métodos utilizados é bem elevado, tornando a análise de rotina bastante dispendiosa.

Cloreto: O ânion cloreto geralmente está presente em águas naturais em baixas concentrações. Em águas despoluídas, normalmente a concentração é menor que 10 mg L^{-1} , podendo muitas vezes estar próximo a 1 mg L^{-1} [62]. A presença de concentrações superiores é forte indício de contaminação por esgotos sanitários, pois cada pessoa expele por dia através da urina cerca de 6 gramas de cloreto [45, 49]. Outras fontes de contaminação por cloreto podem ser provenientes de descargas de efluentes de indústrias químicas (petrolíferas, farmacêuticas, curtumes

e frigoríficos). Para as águas de abastecimento público, a concentração de cloreto constitui-se em padrão de potabilidade, pois este íon provoca sabor "salgado" na água. O cloreto de sódio é o mais restritivo por provocar sabor em concentrações da ordem de 250 mg L^{-1} , valor este que é tomado como padrão de potabilidade [9, 48]. O cloreto apresenta também influência nas características dos ecossistemas aquáticos naturais, por provocar alterações na pressão osmótica celular dos microrganismos [45].

Nitrogênio: O nitrogênio pode ser encontrado em águas em quatro formas diferentes: nitrogênio orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato, além do gás dissolvido. As duas primeiras são formas reduzidas e as duas últimas formas oxidadas. O nitrogênio orgânico, na presença de determinadas bactérias e oxigênio, é oxidado a nitrito (oxidação incompleta) ou a nitrato (oxidação completa). Este fenômeno permite a associação da idade da poluição com as formas de nitrogênio presentes nas águas. Ou seja, se for coletada uma amostra de água de um rio poluído e as análises demonstrarem predominância das formas reduzidas, significa que o foco de poluição se encontra próximo. Se prevalecer nitrito e nitrato, ao contrário, sugere que as descargas de esgotos se encontram distantes [45, 49]. A autodepuração dos rios pode ser dividida em diferentes zonas mediante a presença dos compostos de nitrogênio: presença de nitrogênio orgânico – zona de degradação; amoniacal – zona de decomposição ativa; nitrito – zona de recuperação e nitrato – zona de águas limpas, quando em baixas concentrações.

Nitrato e nitrito: O nitrato, devido a sua toxicidade, é padrão de potabilidade em águas, sendo 10 mg L^{-1} o valor máximo permitido pela Portaria 1469 do Ministério da Saúde [48]. Concentrações maiores do que o máximo especificado pode causar uma doença chamada metahemoglobinemia infantil, principalmente quando a criança apresenta algum distúrbio gastrointestinal, facilitando a passagem do nitrato para corrente sanguínea, onde é convertido naturalmente a nitrito. A ingestão de concentrações elevadas de nitrato e/ou nitrito pode viabilizar também a produção de nitrosaminas, as quais, por sua vez, são carcinogênicas [62, 63]. Estudos mais recentes demonstraram que a presença de concentrações elevadas deste ânion em águas para consumo humano (50 mg L^{-1}) pode também afetar a atividade da glândula tireóide [64]. Como o nitrato normalmente causa problemas quanto à

toxidez no organismo após sua conversão a nitrito, é obvio que este último também é controlado pela mesma Portaria (onde o máximo permitido é 1 mg L^{-1}) [48].

Nitrogênio amoniacal: O nitrogênio amoniacal também é padrão de classificação das águas naturais (1 mg L^{-1}). É extremamente tóxico para diferentes espécies de peixes, sendo que muitas espécies não suportam concentrações acima de 5 mg L^{-1} [65]. Além disso, a amônia provoca consumo de oxigênio dissolvido e morte de algumas algas [66]. Por estes motivos, a concentração de nitrogênio amoniacal é importante parâmetro de classificação das águas naturais [9].

Sulfato: O ânion sulfato, apesar de também ser considerado um parâmetro de classificação das águas naturais [9], não representa problemas em potencial para a saúde humana ou mesmo para a vida aquática. Há necessidade de um certo controle da presença deste ânion após o processo de tratamento de água por floculação, onde o sulfato de alumínio é extensivamente utilizado. Normalmente, este procedimento acrescenta cerca de 20 a 50 mg L^{-1} de sulfato [61]. No sistema de tratamento realizado pela SABESP nos afluentes da Guarapiranga, o sulfato de alumínio está sendo substituído por um polímero (ONDEO Nalco – W 360). A constituição química deste polímero não foi revelada pela empresa que fornece este produto.

Fósforo: O fósforo é um elemento químico importante em ambientes biológicos e aquáticos. É considerado um nutriente essencial para o crescimento e manutenção dos seres vivos. O fósforo pode se apresentar nas águas sob três formas diferentes: fosfato orgânico, ortofosfatos e polifosfatos. A terceira forma não é muito importante nos estudos de controle de qualidade das águas, porque os polifosfatos sofrem hidrólise, convertendo-se rapidamente em ortofosfatos nas águas naturais. Em ambientes aquáticos, juntamente com o nitrato, é um dos principais responsáveis pelo controle na produção de algas e outros organismos dependentes deste elemento químico. Por outro lado, a presença de altas concentrações de suas diferentes formas é responsável pelo processo de eutrofização, tanto em ambientes lóticos como lênticos [67]. O fósforo existente em águas naturais vem principalmente de descargas de esgotos domésticos. Os detergentes/sabões superfosfatados empregados em larga escala se constituem na principal fonte, além da própria matéria fecal, que é rica em proteínas. Efluentes industriais, como os de indústrias de fertilizantes, pesticidas, químicas em geral, conservas alimentícias, abatedouros,

frigoríficos e laticínios, via de regra, apresentam fósforo em quantidades excessivas. As águas drenadas de áreas agrícolas e urbanas também podem provocar a presença excessiva de fósforo em águas naturais [45, 49]. A presença do fósforo em águas para consumo humano é uma constante preocupação em sistemas onde ocorre o tratamento final desta água para posterior distribuição. Quando o fósforo não é totalmente removido neste processo, pode haver uma proliferação posterior de microorganismos/bactérias, uma vez que se trata de um dos principais micronutrientes responsáveis pelo crescimento microbiano [68].

Fluoreto: O flúor, devido a sua importância, é o elemento químico que necessita ser constantemente monitorado em águas para o consumo humano. Segundo a Legislação Brasileira, as águas destinadas ao consumo humano que apresentarem teor de íon fluoreto inferior a $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ ou superior a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ serão consideradas fora do padrão de potabilidade [69]. O fluoreto é adicionado às águas de abastecimento público para conferir proteção contra a cárie dentária. Por outro lado, acima de certas dosagens, o ânion provoca a fluorose dentária, ou seja, o mosqueamento (pigmentação) do esmalte dos dentes ou, ainda, pode gerar outros problemas como a descalcificação de ossos de idosos, a chamada fluorose óssea [45]. No entanto, estudos mais recentes estão indicando que os problemas no consumo de água com concentrações mais elevadas de fluoreto não são tão graves em relação a fluorose óssea [70]. Em outro estudo, porém, os resultados advertem que o consumo excessivo de fluoreto pode ser tóxico para a reprodução humana [71]. Normalmente, nas estações de tratamento de água, este elemento é adicionado e o fluorsilicato de sódio era o composto mais utilizado, sendo que atualmente está sendo substituído pelo ácido fluorsilícico. Apesar da corrosividade do ácido, o fato de se apresentar na forma líquida facilita sua aplicação e o controle seguro das dosagens, condição fundamental para a fluoretação [45].

Acetato: O acetato é um ânion normalmente presente em águas naturais em concentrações muito baixas [72] e seu limite máximo não é controlado pela Legislação Brasileira. A presença desta espécie em concentrações mais elevadas é um indicativo de contaminação de origem humana (eutrofização). Porém, nenhuma evidência foi encontrada na literatura de que a presença deste ânion possa causar algum tipo de problema no que diz respeito à toxidez em águas, sendo responsável somente pelo crescimento de bactérias [72]. Sabe-se, no entanto que o acetato

(ácido acético) tende a evaporar e, na atmosfera, passa a ter também participação no nível de acidez da chuva [34].

Potássio, sódio, cálcio e magnésio: Estes cátions não são considerados poluentes e seus níveis máximos em águas para abastecimento humano não são controlados pela Legislação Brasileira. Estes íons somente são controlados em águas purificadas adicionadas de sais com o máximo estabelecido em 875, 875, 250 e 100, mg L^{-1} , para potássio, sódio, cálcio e magnésio, respectivamente [73]. Estudos mais recentes demonstram que existe uma relação direta entre a presença de concentrações mais elevadas de cálcio e magnésio em águas para consumo humano e doenças cardiovasculares [74-77]. Entre estes estudos, um único trabalho recomenda um intervalo ótimo de concentração para magnésio (4 a 11 mg L^{-1}) e o máximo aceitável para cálcio em águas de beber (94 mg L^{-1}) [74].

Lítio: Entre os cátions alcalinos monitorados neste trabalho, o lítio é o único analito com limite máximo estabelecido pela Legislação Brasileira (2,5 mg L^{-1}) para águas naturais [9]. Sais de lítio (carbonatos) são utilizados como medicamentos no tratamento de doenças relacionadas à depressão. Porém, intoxicações com este metal podem gerar anomalias neurológicas, cardíacas, hepáticas e renais permanentes [78], podendo inclusive causar a doença de Parkinson em pessoas que apresentarem distúrbios gastrintestinais (aumento da absorção do sal) durante tratamento com medicamento à base de lítio [79].

1.2. Sensores eletroquímicos

Sensores químicos apresentam importantes aplicações de interesse ambiental, biológico, clínico e industrial. Tal importância pode ser constatada pelo volume de investimentos realizados em produtos e processos de micro-fabricação nos últimos anos (vários bilhões de dólares), sendo a área da eletroquímica (sensores eletroquímicos) considerada um ponto chave para obtenção de sucesso neste ramo [80]. Um importante exemplo disto são os investimentos realizados na área de desenvolvimento de diferentes dispositivos para monitoramento de glicose, algo em torno de 100 milhões de dólares em 1999 [81].

Entre os diversos sensores eletroquímicos conhecidos, o primeiro a ser utilizado com sucesso foi o eletrodo gotejante de mercúrio, sendo que a característica que mais contribuiu para isto foi a possibilidade de renovação da gota após cada análise (eletrodo descartável de área reprodutível). Esta característica possibilitou a obtenção de resultados bastante reprodutíveis e confiáveis, mesmo em meios onde havia envenenamento rápido do sensor. Problemas como toxicidade do metal, entupimento do capilar de vidro, intervalo estreito de potenciais anódicos para oxidação de analitos e dificuldade na modificação química de sua superfície, entre outros, motivaram os pesquisadores à substituição gradativa do eletrodo de mercúrio por sensores sólidos.

1.2.1. Sensores sólidos

Diferentes tipos de materiais foram utilizados como sensores sólidos ou como base para eletrodos modificados em estudos realizados nos últimos anos: carbono vítreo, carbono pirolítico, pasta de carbono, platina, ouro, prata, paládio, ródio, cobre, antimônio e níquel, entre outros. Mais recentemente receberam destaque as investigações envolvendo o uso de filmes de bismuto e carbono dopado com boro (tais filmes são denominados diamantes sintéticos). O bismuto recebeu atenção por apresentar características semelhantes a do mercúrio, com a vantagem de não ser tóxico [82-86] e o diamante por apresentar uma ampla janela de potencial na região positiva (região anódica, onde ocorre preferencialmente a oxidação de analitos), além de favorecer uma limpeza eletroquímica eficiente após contaminação [87-91].

Entre os eletrodos sólidos, os dispositivos descartáveis têm merecido uma atenção especial nos últimos anos. Problemas associados ao envenenamento da superfície por adsorção de produtos e/ou intermediários da reação eletroquímica representam um desafio para muitos pesquisadores e o desenvolvimento de sensores de baixo custo e descartáveis surge como uma solução para análises complicadas que envolvem matrizes complexas. Nos últimos anos, houve um aumento gradativo do interesse da comunidade científica pelo desenvolvimento de sensores impressos (screen printed electrodes), considerados por muitos autores, os melhores exemplos de eletrodos descartáveis, assim como, o processo mais utilizado para construção deste tipo de sensores. Algumas das características básicas para que um eletrodo seja considerado descartável são: custo de produção baixo, possibilidade de produção em massa, inclusive de sistemas completos contendo os três eletrodos (trabalho, auxiliar e referência) num único suporte e reprodutibilidade da área (e conseqüentemente de sinal analítico) de diferentes sensores construídos usando o mesmo processo de fabricação.

Entre 1994 e 2004, vários artigos de revisão foram publicados versando sobre a potencialidade dos eletrodos impressos como dispositivos descartáveis, oferecendo informações valiosas sobre o assunto [92-97]. Nestes trabalhos, são apresentados ao leitor vários detalhes sobre estes sensores, como: métodos e técnicas de fabricação, diferentes materiais utilizados, configurações mais comuns, detalhes sobre operação, características e desempenhos em determinações específicas, imobilizações enzimáticas para biossensores e exemplos de aplicações analíticas para um número grande de diferentes amostras e analitos.

O depósito de ouro ou ainda de outros metais (prata, platina), por “sputtering” sobre bases de diferentes materiais é uma forma utilizada por muitos pesquisadores como passo inicial para a produção de eletrodos descartáveis, até mesmo para eletrodos impressos [98-102]. No entanto, poucos laboratórios de eletroquímica ou eletroanalítica (inclusive no exterior), possuem este tipo de equipamento. Além disto, a qualidade do depósito do metal feito por “sputtering” depende de alguns fatores, como: utilização de salas semilimpas, depósito prévio de outro material para melhor adesão do metal de interesse e controle apropriado de pressão.

O uso de material alternativo de baixo custo para construção de eletrodos sólidos é uma opção empregada por diversos pesquisadores para construção de

dispositivos descartáveis ou semidescartáveis. O mais conhecido e antigo meio de construir eletrodos com materiais alternativos utiliza grafite de lápis. Vários trabalhos, mesmo nos dias atuais, descrevem resultados obtidos onde este tipo de material é utilizado como eletrodo [103-105]. Outra forma alternativa para a construção de eletrodos de carbono explora filmes finos de resistências empregadas em circuitos eletrônicos [106-108]. Também foi demonstrada a possibilidade de utilização de lâminas de cobre, originalmente destinadas à construção de circuitos impressos [109, 110].

Outras alternativas são o uso de fios finos de ouro originalmente encapsulados em chips de computadores [111-113] e a utilização das bases metálicas de ouro e mais recentemente de prata, oriundas de discos compactos graváveis (CD-Rs). Este tipo de substrato, além da alta pureza da película metálica presente e de seu baixo custo, apresenta uma grande versatilidade, pois a partir deste material é possível obter eletrodos com variadas geometrias, que podem ser adaptados à diferentes células como: macroeletrodos comuns para utilização em células em “batch” [37,114-117] ou adaptados em células amperométricas em fluxo [114,116,118-123], sistema gerador-coletor em fluxo [124], células em fluxo para espectroeletroanalítica [125,126], bases descartáveis para estudos de modificação de superfície [127,128], células microfluídicas com eletrodos interdigitados [129], detecção amperométrica para sistemas de eletroforese capilar convencionais [130] e para micro-sistemas de separação [131], redes de microeletrodos [132] e eletrodos descartáveis de área reprodutível [133].

Detalhes sobre a caracterização e construção de eletrodos construídos a partir de CD-Rs foram descritos na dissertação de mestrado do autor desta tese [134]. Informações adicionais podem também ser encontradas em diversos artigos publicados [37,114-131]. No presente texto, uma descrição bastante sucinta da preparação de eletrodos de ouro será incluída na parte experimental. Ao longo deste doutoramento, outros procedimentos desenvolvidos tiveram um significativo avanço, a saber: construção de eletrodos de prata, desenvolvimento de um detector amperométrico para eletroforese capilar e construção de redes de microeletrodos. Dentro deste contexto, uma pequena revisão bibliográfica acerca destes temas é apresentada a seguir.

1.2.2. Eletrodos de prata

A utilização de prata para a construção de sensores voltamétricos é pouco comum, se comparada com outros materiais como ouro, platina, carbono vítreo e diamante. Entretanto, diversos analitos podem ser determinados usando este tipo de eletrodo mediante o emprego da potenciometria, embora as técnicas amperométricas e voltamétricas também possam ser utilizadas. Potenciometricamente, vários analitos podem ser quantificados usando prata como sensor, como haletos [135-138], cianeto [139] e vitamina C [140]. Cianeto, sulfeto, iodeto, brometo e formaldeído foram analisados amperometricamente em diferentes estudos [141-143]. Por voltametria, sulfato [144], zinco [145], nitrato [146] e DNA [147] também foram quantificados utilizando eletrodos de prata. Usando métodos voltamétricos de redissolução (“stripping”), estes sensores foram empregados para análise de diversas espécies químicas, dentre as quais chumbo [148-149], cádmio [149], arsenato [150], tiofosfamida [151] e sulfeto [152]. Estes eletrodos também foram modificados através da imobilização de tio-compostos e usados na determinação de mioglobina [153] e dióxido de enxofre [154] e por histidina para quantificação de NAD [155].

Apesar das possibilidades de detecção e quantificação de diferentes analitos usando eletrodos de prata, estes dispositivos apresentam um intervalo de potencial relativamente estreito, devido à baixa sobretensão ao hidrogênio em potenciais negativos e a oxidação do próprio eletrodo em potenciais positivos (acima de 300 mV vs Ag/AgCl). Porém, o uso da prata em forma de amálgama com mercúrio é uma maneira que alguns autores estão utilizando para obtenção de dispositivos com características similares ao eletrodo de mercúrio, sem apresentar os problemas relacionados à toxicidade do metal. Diferentes estudos podem ser identificados na literatura demonstrando a potencialidade destes sensores na análise de algumas espécies químicas, como: DNA, guanina adenina, iodato, N,N-Dimethyl-4-aminocarboxiazobenzene, cobre, chumbo, cádmio, zinco e telúrio [156-160].

1.2.3. Detecção amperométrica em eletroforese capilar

O desenvolvimento de sensores amperométricos para sistemas de separação, particularmente para eletroforese capilar (EC), é uma área da química analítica em crescente atividade nos últimos anos. A EC é uma técnica de separação baseada nas diferenças de mobilidade dos analitos quando submetidos à ação de um campo elétrico. Apesar de se tratar de uma técnica relativamente nova e apresentar mecanismos de separação completamente distintos das técnicas de separação mais tradicionais (cromatografia gasosa e líquida), a EC já está bem estabelecida como técnica analítica. Detalhes sobre os mecanismos de separação e principais características da técnica podem ser encontrados em revisões sobre o assunto [161, 162]. Uma revisão bastante completa abordando os principais aspectos relacionados à detecção eletroquímica em eletroforese capilar foi recentemente publicada [163].

As principais características da eletroforese capilar são: alta eficiência de separação, baixo consumo de amostras (nL) e reagentes (mL) e tempos de análise reduzidos. Fundamentalmente, na modalidade mais simples (eletroforese capilar de zona, ou ECZ), a instrumentação básica é composta por uma fonte de alta tensão, a qual aplica uma diferença de potencial através de eletrodos de platina imersos em dois reservatórios contendo tampão de corrida e interligados por um capilar. O sistema de detecção é normalmente posicionado antes do final do capilar (tipicamente 10 cm) ou, em alguns casos, no final do mesmo. Geralmente, os capilares são de sílica fundida de 20 a 75 μm (diâmetro interno), recobertos externamente com uma camada de poliimida. Basicamente, a introdução de amostra é realizada de três formas: (a) injeção eletrocinética: através da aplicação de alta tensão, as espécies com carga de mesmo sinal do eletrodo do reservatório de amostragem migram para o interior do capilar com uma velocidade que depende da mobilidade da espécie e da velocidade do fluxo eletroosmótico; (b) injeção hidrodinâmica por gravidade: neste caso, a pressão hidrostática é conseguida elevando-se o reservatório com a amostra em relação ao outro; (c) Injeção hidrodinâmica por aplicação de pressão: através da aplicação de uma pressão positiva sobre o reservatório da amostra ou negativa no reservatório da outra extremidade do capilar, de forma que uma pequena alíquota da amostra seja introduzida no capilar.

Os detectores eletroquímicos em EC são classificados em amperométricos, voltamétricos, condutométricos e potenciométricos. Dentre os artigos publicados descrevendo estes tipos de detecção até o ano de 2000, a amperometria foi a mais utilizada, correspondendo a 53 % do total dos trabalhos relacionados [163], sendo que o primeiro artigo foi publicado em 1987 [164]. Desde então, uma grande variedade de células e eletrodos de diferentes materiais e dos mais variados formatos foram descritos na literatura [163, 165-168]. O sucesso deste tipo de detecção se deve ao seu desempenho e versatilidade na análise de diferentes compostos, incluindo íons, compostos neutros e macromoléculas, incluindo compostos de interesse biológico.

Uma das dificuldades encontradas no emprego da amperometria associada à eletroforese capilar é o campo elétrico aplicado para promover a separação dos analitos, o qual pode causar sérias interferências na detecção. Quando um eletrodo é posicionado muito próximo do final do capilar, o intenso campo elétrico gera um ruído significativo o que pode reduzir sensivelmente o limite de detecção [169]. Existe neste caso, um compromisso entre proximidade do eletrodo do final do capilar, ruído gerado pelo campo elétrico e a resolução entre os picos, pois quanto mais afastado o eletrodo estiver do capilar, maior o alargamento deste sinal transiente. Para minimizar a interferência do campo elétrico utilizado na separação, vários estudos foram realizados com a utilização de desacopladores. Porém, na maioria dos casos, trata-se de um processo relativamente complicado. A forma mais comum consiste em provocar uma fratura do capilar de sílica na região próxima à sua extremidade. Uma membrana porosa é então posicionada ao longo da fratura para que haja condução de corrente, sendo o eletrodo utilizado na separação (conectado à fonte de alta tensão) posicionado na parte externa à fratura [169-172]. O sensor amperométrico, por sua vez, é posicionado no final do capilar, onde não é mais afetado pelo intenso campo elétrico estabelecido entre os dois eletrodos responsáveis pelo processo eletroforético.

O alinhamento entre o capilar e o eletrodo também é extremamente importante para obtenção de resultados reprodutíveis, com boa sensibilidade e resolução dos picos. Normalmente, o uso de um microposicionador e o auxílio de microscópio é necessário para ajustar estas distâncias, mas em alguns trabalhos o uso de esquemas simples para este alinhamento mostrou-se bastante eficaz,

principalmente em células do tipo “wall-jet” [173-176]. Em outros, o eletrodo de trabalho foi depositado ou imobilizado na saída do capilar, o que se torna inconveniente quando o capilar necessita ser trocado [177].

1.2.4. Redes de microeletrodos

A preferência na utilização de microeletrodos a eletrodos convencionais apresenta várias vantagens, dentre as quais podem ser destacadas: (i) maior transporte de massa devido à contribuição da difusão radial; (ii) baixa sensibilidade à queda ôhmica, possibilitando o uso do microeletrodo em meio de solventes de elevada resistência, mesmo na ausência de eletrólito e (iii) elevada relação corrente faradaica/corrente capacitiva, possibilitando a utilização de velocidades de varredura elevadas, minimizando a distorção na resposta obtida [178]. Uma desvantagem a citar é que a corrente faradaica medida é, via de regra, pequena, requerendo equipamentos capazes de medir baixas correntes e, na maioria das vezes, é imprescindível usar uma gaiola de Faraday para diminuir o ruído gerado durante o experimento. Redes de microeletrodos, por sua vez, apresentam características semelhantes a de um microeletrodo, uma vez que as dimensões microscópicas dos eletrodos são mantidas. As correntes faradaicas medidas, porém, são muito maiores, pois são o resultado da somatória das correntes medidas em cada microeletrodo. A razão entre sinal/ruído de uma rede de microeletrodos depende de vários fatores, dentre os quais as áreas dos eletrodos, razão entre o perímetro/área eletroativa total, coeficiente de transferência de massa dada pela combinação analito/eletrodo e das fontes e magnitudes dos ruídos [179, 180].

Entre as diversas aplicações onde estes dispositivos são utilizados, destacam-se as análises de metais pesados por redissolução anódica, devido ao elevado transporte de massa durante o processo de deposição (pré-concentração) e em sistemas FIA, onde a resposta a flutuações nas vazões é muito menor do que para eletrodos de áreas maiores [181].

Em uma breve revisão da literatura, diferentes métodos de produção destes dispositivos foram identificados. O uso de processos herdados da microeletrônica, como a microfotolitografia, é sem dúvida a forma mais comum e mais utilizada para construção deste tipo de eletrodo [182-188]. Outro processo consiste em realizar

numerosos micro-furos (a Laser) em um material isolante que cobre um substrato condutor de interesse (carbono vítreo, ouro, platina) [189-191], sendo que o tamanho e geometria destes orifícios gerados determina a área dos microeletrodos formados.

Em estudos mais recentes, redes de microeletrodos foram utilizadas para análises de diferentes analitos e amostras. Knecht e colaboradores [192] demonstraram a viabilidade de uma análise simultânea de 10 antibióticos em leite, empregando uma rede de microeletrodos descartáveis adaptados em um sistema miniaturizado (“ μ -chip”). Nebling e co-autores [193], com uma rede de microeletrodos construídos com tecnologia em silício, apresentaram a possibilidade de detectar voltametricamente moléculas reversíveis produzidas por enzimas marcadas com afinidade para determinados complexos. Este sistema de microeletrodos de ouro, depois de modificado, foi usado para detecção seletiva de DNA, alvo de determinados tipos de vírus. Outra aplicação bastante interessante para estes sensores foi descrita por Mathieson e colaboradores [195], que desenvolveram um sensor com 519 microeletrodos, o qual foi usado no estudo de redes neurais biológicas, como o código que a retina usa para processar imagens visuais [194]. Xie e colaboradores, usando sistemas miniaturizados (“ μ -chips”) com redes de ultra-microeletrodos de irídio, demonstraram a possibilidade de quantificação de metais pesados em águas.

1.3. Ojetivos

Os objetivos deste trabalho são enumerados a seguir:

1. Utilizar sensores de ouro construídos a partir de CD-Rs para o monitoramento de metais pesados (chumbo, cobre e mercúrio) em águas de chuva e da represa Guarapiranga e de cinco de seus principais afluentes.
2. Estudar a potencialidade de um equipamento de eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato construído no próprio laboratório para monitorar os íons majoritários em reservatórios de água para consumo humano.
3. Construção e caracterização de eletrodos de prata a partir de CD-Rs.
4. Desenvolvimento de um detector amperométrico de ouro para eletroforese capilar usando a técnica de micro-fabricação com toner.
5. Desenvolvimento de redes de microeletrodos através da transferência a quente de máscaras de toner sobre diferentes materiais (ouro, platina e carbono vítreo).

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Instrumentação

Um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 20 (Eco Chemie B.V., Netherlands) foi utilizado para realizar os experimentos eletroanalíticos envolvendo voltametria cíclica, voltametria de redissolução por onda quadrada e redissolução potenciométrica a corrente constante.

Como detector amperométrico para as análises em fluxo [116] e eletroforese capilar [130] foi utilizado o potenciostato EG&G, modelo 400 EC Detector (USA). A aquisição de dados via computador com o potenciostato da EG&G foi realizada de duas maneiras: (a) usando uma interface comercial do tipo PCL-711B; (b) associado a um multímetro modelo HC 608 (Hung Chung - Seoul, Korea). Esse multímetro possui uma interface serial RS-232 e permite a aquisição de dados em intervalos de 0,5 s. O multímetro é acompanhado de software para ambiente windows que gera arquivos de dados do tipo texto (máximo de 10.000 pontos), compatíveis com a maioria dos programas gráficos empregados para tratamento de dados. Cabe destacar que a utilização do multímetro para interfaceamentos de equipamentos para aquisição de potencial em função do tempo é muito simples e rápida [116, 196], bastando a instalação do programa (tipo plug & play) e sua conexão na porta serial do microcomputador. Tal aspecto é uma grande vantagem frente às interfaces comerciais (por exemplo, PCL-711) que requerem a elaboração de um programa para a aquisição de dados, além de outros conhecimentos de interfaceamento por parte do operador. Em contra-partida, o uso deste tipo de interface, além da aquisição de dados, permite controlar vários parâmetros do equipamento.

Para as medidas potenciométricas em fluxo foi empregado o mesmo multímetro descrito acima (HC 608). Neste caso foi necessário adaptar um circuito seguidor de tensão (amplificador operacional OPA 606 – Burr Brown) devido à alta impedância oferecida pela célula eletroquímica para este tipo de medida. Este procedimento aumenta a impedância do sistema de aquisição de dados (circuito seguidor de tensão + multímetro), impedindo a geração de correntes, o que é essencial em medidas potenciométricas. Um filtro RC com constante de tempo de 130 μ s foi utilizado para filtrar os ruídos [116].

Nos experimentos em FIA, para impulsionar as soluções, foi utilizada uma bomba peristáltica Ismatec (MS REGLO, Zurich) ou uma bomba de aquário de duas

vias de marca Friska adquirida em casa especializada em aquários. O agitador magnético (Metrohm, modelo 728) foi empregado em todos os estudos por apresentar melhor reprodutibilidade em relação a outros agitadores nacionais (de marca Quimis ou Fisatom).

Para as medidas de pH e de condutividade realizadas na coleta das amostras de água do sistema Guarapiranga, foi utilizado o medidor de pH modelo pH-15 (Corning) e um condutímetro modelo TDSTestr 20 (Cole-Parmer), respectivamente. As imagens dos eletrodos foram feitas com auxílio de um microscópio de marca Panasonic, modelo GP-KR222, com capacidade de ampliação de até 1000 vezes. Para coleta das amostras de água de chuva foram empregados dois tipos de coletores automáticos de deposição úmida, um comercial (G.K. Walter, modelo D2111, Alemanha) para as águas coletadas sobre o prédio da Universidade Mackenzie na região central da cidade de São Paulo e outro desenvolvido no próprio laboratório pelo grupo do professor Ivano G. Gutz [197] para as águas coletadas sobre o prédio do IQ – USP.

A impressão das máscaras de toner sobre papel parafinado e a posterior transferência para superfície de ouro foram realizadas com auxílio da impressora HP LaserJet 1200 ou 1300 e uma prensa térmica (HT 2020 – Ferragini, São Carlos, SP) [198], respectivamente.

Nas análises por eletroforese capilar, tanto com detecção amperométrica como condutométrica sem contato, foram usados os equipamentos construídos no próprio laboratório [199, 200]. Os capilares utilizados foram de sílica fundida de 75 μm de diâmetro interno, 300 μm de diâmetro externo e com 50 cm de comprimento. As injeções das amostras foram realizadas por pressão (hidrodinâmica) ou através da aplicação de uma diferença de potencial (eletrocinética).

2.2. Reagentes e soluções

Na dissolução e diluição dos reagentes e amostras utilizou-se água duplamente filtrada, destilada em destilador de quartzo e a seguir desionizada em sistema NANOpure da Barnstead ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). As soluções padrões dos metais pesados utilizados no trabalho (chumbo, cobre e mercúrio) foram preparados a partir de diluições de soluções estoque comerciais de 1000 mg L^{-1} (Merck ou Aldrich). Os reagentes (ácido clorídrico, ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e cloreto de sódio) adicionados às amostras de água para digestão da matéria orgânica ou mesmo como eletrólito para análise de traços eram de alta pureza (suprapur-Merck).

As outras substâncias químicas utilizadas como analitos ou como eletrólito neste trabalho foram preparados a partir de sais de grau analítico (Merck ou Sigma-Aldrich): ferrocianeto de potássio, ácido perclórico, nitrato de sódio, triton-X100, hidróxido de sódio, ácido bórico, iodeto de potássio, ácido ascórbico, dipirona, paracetamol, sulfato de sódio, acetato de sódio, fluoreto de potássio, hidrogenofosfato de potássio, ácido fórmico, ácido succínico, ácido metanosulfônico, ácido aspártico, cloreto de amônio, cloreto de potássio, carbonato de cálcio, óxido de magnésio, carbonato de lítio e trietilamina.

Vários reagentes, todos de grau analítico foram utilizados como eletrólitos de corrida (tampões) para análise de íons por eletroforese capilar: ácido láctico, ácido 2-N-morfolinoetanosulfônico (MES), L-Histidina (HIS), hidróxido de metil-aminometano (TRIS), ácido [(2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil)amino]-1-propanosulfônico (TAPS), éter coroa 18-crown-6 e metanol. Como inversor de fluxo para análise de ânions, foi usado o hidroxi-hexadecil-trimetil-amônio (CTAH). Este composto foi preparado a partir de brometo de hexadecil-trimetil-amônio (CTAB), cujo brometo foi substituído por hidroxilas em uma coluna de troca aniônica (Merck). Esta substituição foi necessária, uma vez que o brometo presente no tampão causava interferência na análise de cloreto.

Diferentes amostras foram utilizadas como material de referência para validação do método de análise dos metais usando eletrodo de ouro e redissolução voltamétrica por onda quadrada. Duas amostras certificadas provenientes da empresa Quality Control Technologies Pty Ltda da cidade de Mount Isa - Austrália (PW 190 e NW 195), e uma amostra de água natural do National Institute of

Standards & Technology (NIST – SRM 1640). Também foi utilizada uma amostra certificada de bronze do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT – amostra 0683). Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados os analitos presentes nestas amostras, assim como suas respectivas concentrações.

Tabela 1: Analitos presentes nas amostras certificadas PW 190 e NW 195, além do chumbo.

Metal	PW 190	NW 195
Alumínio	516 ± 50 µg L ⁻¹	2,5 ± 0,3 mg L ⁻¹
Arsênio	101 ± 8 µg L ⁻¹	2,5 ± 0,8 µg L ⁻¹
Cádmio	100 ± 5 µg L ⁻¹	32 ± 3 µg L ⁻¹
Cálcio	75 ± 10 mg L ⁻¹	18 ± 1 mg L ⁻¹
Chumbo	110 ± 18 µg L ⁻¹	140 ± 13 µg L ⁻¹
Cobre	117 ± 10 µg L ⁻¹	205 ± 5 µg L ⁻¹
Ferro	261 ± 15 µg L ⁻¹	31,3 ± 1,0 mg L ⁻¹
Magnésio	48 ± 2 mg L ⁻¹	4,4 ± 0,5 mg L ⁻¹
Manganês	105 ± 9 µg L ⁻¹	3,8 ± 0,3 mg L ⁻¹
Selênio	101 ± 15 µg L ⁻¹	-----
Zinco	214 ± 19 µg L ⁻¹	13,5 ± 1,5 mg L ⁻¹

Tabela 2: Lista de analitos presentes na amostra certificada SRM1640 do NIST

Elemento	µg L ⁻¹	Elemento	µg L ⁻¹	Elemento	mg L ⁻¹
Alumínio	52,0 ± 1,5	Ferro	34,3 ± 1,6	Cálcio	7,045 ± 0,089
Antimônio	13,79 ± 0,42	Lítio	50,7 ± 1,4	Magnésio	5,82 ± 0,056
Arsênio	26,67 ± 0,41	Manganês	121,5 ± 1,1	Silício	4,73 ± 0,12
Bário	148,0 ± 2,2	Molibdênio	46,75 ± 0,26	Sódio	29,35 ± 0,31
Berílio	34,94 ± 0,41	Níquel	27,4 ± 0,8		
Boro	301,1 ± 6,1	Potássio	994 ± 27		
Cádmio	22,79 ± 0,96	Prata	7,62 ± 0,25		
Chumbo	27,89 ± 0,14	Rubídio	2,00 ± 0,02		
Cobalto	20,28 ± 0,31	Selênio	21,96 ± 0,51		
Cobre	85,2 ± 1,2	Tálio	< 0,1		
Cromo	38,6 ± 1,6	Vanádio	12,99 ± 0,37		
Estrôncio	124,2 ± 0,7	Zinco	53,1 ± 1,1		

2.3. Eletrodos utilizados

Todos os eletrodos empregados ao longo deste trabalho foram construídos no laboratório. Nos experimentos em células estacionárias (“batch”), como eletrodo auxiliar foi utilizado um fio de platina, ao passo que nas células em fluxo, preferiu-se uma agulha de aço inoxidável posicionada na saída da mesma. O eletrodo de referência ($\text{Ag/AgCl}_{\text{sat em KCl}}$) foi construído com uma ponteira de micropipeta. Em uma das extremidades da ponteira é colocado um polímero microporoso que favorece o estabelecimento do contato eletrolítico [201]. Os eletrodos de trabalho (ouro) utilizados para monitoramento de chumbo, cobre e mercúrio em água de chuva e em águas coletadas do sistema Guarapiranga foram obtidos a partir de discos compactos graváveis de ouro (CD-Rs). Detalhes em relação a composição e caracterização dos CD-Rs, assim como as etapas envolvidas na construção destes eletrodos foram descritos em trabalhos anteriores [114-116, 134]. Assim, optou-se por descrever resumidamente este assunto nesta tese. Os CD-Rs são constituídos por quatro ou cinco camadas sobrepostas de diferentes materiais. Esses dispositivos possuem uma base de policarbonato, sobre a qual é depositada uma fina camada de um polímero fotodegradável (a base de ftalocianinas, cianinas ou azocompostos) que é alterado no processo de gravação. Sobre essa camada polimérica é depositada, por “sputtering”, uma fina película metálica (de ouro ou prata) de elevado grau de pureza, a qual geralmente possui uma espessura de 50 a 100 nm e área total da ordem de 100 cm². Essa última camada é protegida por um ou dois filmes poliméricos. O ponto chave para a confecção de eletrodos a partir de CD-Rs é encontrar uma forma prática de expor o filme metálico. Na Figura 2 são apresentadas as etapas envolvidas na construção destes sensores de ouro a partir de um CD-R, bem como sua constituição típica.

Figura 2: Etapas envolvidas na construção de sensores a partir de um CD-R e constituição típica. (1) CD-R após remoção parcial dos filmes poliméricos de proteção do ouro com HNO_3 concentrado e recorte de bases retangulares com auxílio de uma tesoura; (2) bases de polycarbonato cobertas com ouro recortadas do CD-R; (3) definição manual da área do eletrodo com auxílio de uma resina a base de nitrocelulose; (4) imagem de um eletrodo após confecção do contato elétrico. Este contato é feito de forma extremamente simples, com um fio elétrico comum pressionado sobre o ouro pelo firme enrolamento com fita teflon; (5) constituição típica de um CD-R

No monitoramento de metais em águas realizado durante este doutoramento, a definição da área dos eletrodos de ouro foi realizada manualmente com auxílio de uma resina a base de nitrocelulose (esmalte de unhas). Por isto, os eletrodos não apresentavam áreas iguais. Mais recentemente, com o uso de máscaras de toner, tornou-se possível a construção de eletrodos de área reproduzível [133].

Demonstrar a viabilidade deste monitoramento usando estes sensores foi um dos principais objetivos desta tese. Porém, o desenvolvimento de novos sensores é um tema que continuou sendo explorado e três novos sensores foram desenvolvidos: (a) eletrodos de prata a partir de CD-Rs; (b) micro-detectores amperométricos de ouro para eletroforese capilar e (c) redes de microeletrodos de ouro usando máscaras de toner, que serão descritos em detalhes a seguir.

2.3.1. Desenvolvimento de sensores de prata a partir de CD-Rs

Para a obtenção de eletrodos metálicos a partir de CD-Rs faz-se necessário o acesso à camada metálica existente nos mesmos. Em CD-Rs de ouro essa tarefa é facilitada, uma vez que os filmes poliméricos de proteção que recobrem a fina camada de ouro podem ser facilmente removidas pela ação de ácido nítrico concentrado [Fig. 2]. No caso de CD-Rs de prata, esse processo não pode ser utilizado, uma vez que o ácido concentrado acaba dissolvendo também a camada metálica. Com a finalidade de substituir o ácido nítrico foram testados o ácido sulfúrico e diferentes solventes orgânicos, dentre os quais clorofórmio, acetona, benzeno e tolueno. Entretanto, os resultados não foram satisfatórios devido à remoção apenas parcial das camadas protetoras ou contaminação da película de prata. Um processo alternativo que se mostrou viável para ter acesso à camada de prata é mostrado na Figura 3. Na etapa 1, uma lâmina fina de policarbonato recebe uma fina camada de adesivo epóxi (Araldite - Brascola Ltda - Brasil) e é posicionada sobre as camadas de proteção da película de prata (lado oposto ao que ocorre gravação ou leitura do CD-R). O tamanho dessa lâmina determina a área do filme de prata removido. Após a secagem, com o auxílio de um estilete, as películas de proteção e o filme metálico são cortados, contornando a lâmina de policarbonato. Em seguida, a lâmina é destacada trazendo consigo a película de prata de mesma área da lâmina utilizada (etapa 2 e 3 da Figura 3). Para utilização em células estacionárias, a lâmina colada sobre o CD-R pode ser pequena, tipicamente 3,0 cm x 0,5 cm e a área do eletrodo foi definida com o auxílio de uma resina a base de nitrocelulose (esmalte de unhas). O contato elétrico é feito utilizando um fio comum pressionado sobre a película de prata com o auxílio de uma fita de Teflon® [115, 116].

Figura 3: Etapas envolvidas na construção do CDtrodo de prata. (1) Colagem de uma lâmina de policarbonato sobre o CD-R; (2) Região do CD-R após a remoção da lâmina; (3) Lâmina de policarbonato com o filme de prata; (4) Definição da área do eletrodo e isolamento do restante do filme de prata com resina a base de nitrocelulose; (5) Confecção do contato elétrico.

2.3.2. Construção de micro-detectores amperométricos de ouro para eletroforese capilar

A construção deste tipo de eletrodo foi possível através da combinação de idéias previamente apresentadas em dois trabalhos desenvolvidos no laboratório: um que trata da construção de microcanais sobre poliéster por transferência de toner sob aquecimento [202] e outro que demonstra a possibilidade de construção de eletrodos interdigitados através da transferência a quente de toner sobre uma superfície de ouro de um disco compacto gravável (CD-R) [129].

As etapas envolvidas na construção dos eletrodos duplos de ouro para utilização como detectores eletroquímicos em eletroforese capilar são apresentados na Figura 4.

Figura 4: Etapas envolvidas na construção dos eletrodos duplos de ouro para utilização como detectores eletroquímicos em eletroforese capilar. (1) Projeto do eletrodo com as dimensões desejadas em software gráfico (Power Point® ou Corel Draw®) e impressão do desenho com impressora Laser (HP LaserJet 1200) sobre papel parafinado; (2) Obtenção de uma base de ouro a partir de um CD-R (recortado com tesoura); (3) Transferência da máscara para a superfície de ouro (CD-R), utilizando uma prensa térmica (135 °C) para confecção de circuitos impressos (Ferragini, São Carlos, SP); (4) Remoção do filme de ouro não protegido pela máscara com uma solução de iodo / iodeto (25 / 100 g L⁻¹, respectivamente); (5) Remoção parcial do toner com acetonitrila; (6) Proteção de parte da superfície com resina à base de nitrocelulose e confecção do contato elétrico com fio elétrico comum; (7) Imagem ampliada de eletrodos de 100 µm de largura com ~100 µm de espaçamento entre eles.

2.3.3. Construção de redes de microeletrodos de ouro a partir de CD-Rs

A experiência adquirida com a construção de detectores amperométricos para eletroforese capilar usando a tecnologia de transferência a quente de toner sobre a superfície de ouro, levou-nos a desenvolver uma metodologia para a construção de redes de microeletrodos de ouro a partir de CD-Rs. A impressão de um "layout" qualquer em uma impressora LaserJet sobre um papel parafinado e a posterior transferência deste desenho sobre uma superfície condutora, em princípio, isola completamente este condutor de uma solução aquosa. Porém, observando uma Figura de um trabalho publicado por Daniel e Gutz [129], onde a máscara de toner de 100 % é removida da película de ouro após ataque com solução oxidante para ouro, é perfeitamente visível formação dos micro-pontos, conforme pode ser observado na Figura 5. Esta imagem nos estimulou a fazer os primeiros testes para construção das redes de microeletrodos.

Figura 5: Construção de eletrodos interdigitados a partir de CD-Rs. (A) Imagem ampliada de uma região após transferência de trilhas de toner sobre ouro e posterior corrosão do ouro ainda exposto; (B) Imagem ampliada da mesma região após remoção do toner do ouro com acetonitrila onde os micro-pontos podem ser identificados.

O software gráfico “CorelDraw 7.0[®]” permite controlar a intensidade de preenchimento de um desenho (layout) qualquer. Um preenchimento correspondente a 100% gera em princípio uma impressão com total cobertura. Ao escolhermos 90 % de preenchimento, é gerada uma impressão com 90 % de cobertura e 10 % da área sem impressão (ou área exposta). O uso deste tipo de artifício possibilitou a construção de redes de microeletrodos, sendo que, a área e o

número de eletrodos depende da porcentagem de preenchimento escolhida na geração do “layout” da máscara a ser utilizada. As etapas envolvidas na construção de redes de microeletrodos são apresentadas na Figura 6.

Figura 6: Etapas envolvidas na construção de uma rede de microeletrodos. (1) Projeto da máscara com as dimensões desejadas que delimitará a área da rede dos microeletrodos ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) usando o software Corel Draw®; (2) Projeto de uma segunda máscara com a porcentagem de preenchimento desejado, a qual delimitará a área de cada microeletrodo da rede usando o software Corel Draw®. Esta porcentagem de preenchimento determina também as dimensões e o número de microeletrodos formados; (3) Obtenção de uma base de ouro a partir de um CD-R (0,5 x 3 cm); (4) Transferência da primeira máscara (100 % de preenchimento) para uma superfície de ouro utilizando uma prensa térmica (135 °C); (5) Transferência da segunda máscara (com X % de preenchimento, neste caso) sobre a anterior para delimitar da área de cada microeletrodo; (6). Proteção de parte da superfície com resina à base de nitrocelulose e confecção do contato elétrico com fio elétrico comum sob pressão com fita teflon; (7). Imagem ampliada da região da rede de microeletrodos. Para melhor visualização, uma máscara com 60 % de preenchimento foi utilizada. Porém, para um eletrodo ter comportamento de microeletrodo, máscara com maior % de preenchimento precisa ser utilizada.

Na Figura 7 são apresentadas imagens ampliadas da região da rede de microeletrodos para máscaras com diferentes porcentagens de preenchimento. Como pode ser observado, à medida que a intensidade de preenchimento vai aumentando, as áreas dos eletrodos formados vão diminuindo gradualmente para intensidades de 60, 80 e 90 %. Porém, para 100 % de intensidade, a impressão que se tem é que houve uma diminuição mais brusca nas áreas dos eletrodos formados. Devido a problemas de falta de luminosidade provocada pela máscara com 100 % de preenchimento, não é possível identificar a presença de micro-pontos onde o ouro continua exposto.

Figura 7: Imagens ampliadas da região da rede dos microeletrodos usando máscaras com diferentes porcentagens de preenchimento. Os valores entre os parênteses correspondem ao diâmetro estimado de cada microeletrodo formado. Nota: para estas imagens, foi utilizada iluminação na posição oposta à lente. Assim, na imagem correspondente a uma máscara 100%, apenas parte da região clara corresponde a área está completamente livre de toner.

2.4. Células eletroquímicas

Durante este projeto foram usadas três tipos de células eletroquímicas (todas com três eletrodos) para adaptação dos CDtrodos em diferentes situações: (a) célula em fluxo; (b) célula estacionária (em “batch”) para análise de pequenos volumes e troca de solução em fluxo; (c) célula para adaptação do micro-detector amperométrico ao sistema de eletroforese capilar.

2.4.1. Célula em fluxo

Em trabalhos anteriores (desenvolvidos no mestrado), a análise de metais por redissolução foi realizada em sistemas em fluxo e em células do tipo “batch” [114, 118]. O limite de detecção calculado para mercúrio foi de 250 e 20 ng L⁻¹, respectivamente. Apesar disto, a idéia de trabalhar em fluxo persistia. Esta preferência se deve às características favoráveis do sistema em fluxo, tais como: possibilidade de automação, facilidade na troca da matriz por um eletrólito inerte durante a redissolução e facilidade de limpeza da célula entre uma amostra e outra.

A limitação de sensibilidade observada para a célula em fluxo inicialmente descrita era provocada pela baixa velocidade de transporte do analito ao eletrodo de trabalho durante a etapa de depósito. No caso da célula em “batch”, o transporte de material eletroativo até a superfície do eletrodo é muito maior, devido ao uso de agitador magnético (~1500 rpm). Na primeira célula em fluxo, a vazão máxima possível era de 0,5 mL min⁻¹. Vazões maiores causavam pressões elevadas no sistema, gerando sinais irreprodutíveis.

A célula usada durante o trabalho desenvolvido no mestrado é composta por dois blocos de acrílico (4,5 x 2,5 x 2,8 cm), com uma “fatia” do CD-R de ouro prensado entre os mesmos. Acima do CD-R (eletrodo de ouro) é posicionado um espaçador flexível de polietileno, silicone ou de borracha. O orifício central deste espaçador determina a área efetiva do eletrodo de ouro. Neste sistema em fluxo, o transporte das soluções é feito através de tubos de polietileno (1 mm), sendo os orifícios dos blocos de acrílico do mesmo diâmetro. O volume da célula em fluxo utilizada nestes estudos foi de ~32 µL. Após várias tentativas, algumas mudanças efetuadas na célula em fluxo possibilitaram que o fluxo fosse significativamente

aumentado, tornando assim o sistema mais sensível. Na Figura 8 é apresentada a célula antiga (A) e a atual (B), com as devidas modificações.

Figura 8: Célula em fluxo. (A) Célula antiga; (B) Célula atual com as modificações.

a – Blocos de acrílico

b – Parafusos

c – Espaçador (polietileno ou borracha)

d – Fatia de CD-R de ouro

e – Eletrodo auxiliar (agulha de aço)

f – Eletrodo de referência ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat. em KCl}}$)

g – Área do eletrodo (definida pelo espaçador)

h – Ponteira de micropipeta com a ponta cortada

i – Tubo de polietileno

Na célula A, os orifícios de entrada e de saída da solução apresentavam o mesmo diâmetro (1 mm), o que causava significativa restrição ao fluxo e elevada pressão interna. Na célula B, o diâmetro de entrada foi mantido, mas o orifício de saída foi aumentado para 4 mm, tendo sido adaptado um tubo de polietileno com o mesmo diâmetro. Esta mudança reduziu significativamente a pressão no interior da célula. O eletrodo de referência, que anteriormente era adaptado sob pressão com um tubo de silicone, pode agora ser simplesmente posicionado no interior de uma segunda ponteira, que foi cortada e adaptada sob pressão à célula. Desta forma, a saída da solução para o descarte fica num nível mais baixo do que a altura máxima da ponteira onde o eletrodo de referência é adaptado.

2.4.2. Célula em “batch” para volumes reduzidos com troca de solução em fluxo

A experiência adquirida no desenvolvimento de outras células e a construção de vários protótipos resultou no “design” da célula apresentada na Figura 9. Pela facilidade de ser trabalhado e devido a sua transparência, o acrílico foi eleito como material a ser utilizado para a construção da célula em questão.

Figura 9: Célula em “batch” com troca de solução em fluxo

(a) Auxiliar (Pt); (b) Eletrodo de trabalho (CDtrodo); (c) Referência (Ag/AgCl); (d) Tampa de acrílico; (e) Acrílico; (f) Barra magnética; (g) Saída da solução

A célula foi construída a partir de um tarugo de acrílico com 2,6 cm de diâmetro e 2,9 cm de altura. No centro desta peça, foi efetuado um orifício de 0,9 cm de diâmetro, 2 cm de profundidade. O volume total da célula é em torno de 1,2 mL. O volume usado nas análises fica na faixa de 0,5 a 1,0 mL de solução. Inicialmente, a célula foi utilizada como uma célula em “batch” comum, porém, para agilizar a troca de amostras, a mesma foi adaptada para que a solução fosse trocada por aspiração, com auxílio de uma bomba peristáltica. Para isto, na parte central inferior da célula foi efetuado um orifício de 1 mm de diâmetro que é interligado a outro de mesmo diâmetro vindo na lateral. Um tubo de polietileno (1 mm de diâmetro) foi utilizado para fazer a conexão entre a célula e a bomba peristáltica. Em alguns segundos é possível lavar a célula, para então, adicionar a próxima amostra. A solução ou amostra é adicionada por uma abertura existente na tampa.

Na primeira versão, esta célula apresentava um fundo cônico (devido ao formato da broca utilizada), sendo que nesta condição havia boa reprodutibilidade na rotação da barra magnética, desde que o posicionamento da célula fosse bem centralizado em relação ao agitador magnético. Posteriormente, com o uso de uma broca tipo freza, este fundo passou de cônico para plano, o que facilitou sensivelmente este posicionamento. O uso de um agitador de boa qualidade (Metrohm, modelo 728) foi o fator determinante nesta etapa.

2.4.3. Célula eletroquímica para detecção amperométrica no sistema de eletroforese capilar

A célula eletroquímica utilizada para detecção amperométrica em eletroforese capilar é apresentada na Figura 10.

Figura 10: Célula eletroquímica para detecção amperométrica em eletroforese capilar. (1) terra do sistema de EC; (2) referência – Ag/AgCl; (3) capilar de sílica fundida; (4) posicionador xyz; (5) Velcro®; (6) auxiliar do detector eletroquímico - Pt; (7) eletrodos de ouro.

Um eletrodo duplo de ouro, um eletrodo de referência de Ag/AgCl (sat. em KCl) e um fio de platina foram usados, respectivamente, como eletrodo de trabalho, referência e auxiliar do sistema de detecção eletroquímica. Outro fio de platina foi usado como terra para aplicação da diferença de potencial do sistema de eletroforese capilar. O conjunto de eletrodos era distribuído em um reservatório com

a solução tampão de corrida, ao passo que o eletrodo duplo de ouro era posicionado perpendicularmente à extremidade do capilar de sílica fundida sem auxílio de microposicionadores (normalmente utilizados para este posicionamento). Para alinhamento do capilar, fez-se uso de um suporte de acrílico provido de movimentação xyz. Um pedaço de Velcro[®] foi utilizado para fixar o capilar ao suporte de acrílico. A saída do capilar era manualmente posicionada acima de um ou entre os dois eletrodos de ouro, para detecção simples ou dupla, respectivamente. A posição ótima era atingida quando o sinal obtido para injeções de iodeto era máximo.

2.5. Coleta de amostras

Durante este doutoramento foram monitorados íons em amostras de águas de chuva e águas coletadas na represa Guarapiranga e em cinco de seus principais afluentes. Os principais detalhes envolvidos nesta importante etapa serão descritos a seguir.

2.5.1. Coleta de amostras de água de chuva

As amostras de água de chuva foram coletadas em dois pontos diferentes. Um no centro da cidade de São Paulo, junto ao campus da Universidade Mackenzie e outro, no campus universitário da USP-SP, junto ao prédio do Instituto de Química. Na coleta no centro da cidade foi utilizado um coletor automático para coleta total (G.K. Walter, modelo D2111, Alemanha) posicionado sobre no terraço do prédio 13 da Faculdade de Tecnologia da Universidade Mackenzie (20 metros de altura). Este coletor é dotado de um sensor que permite a sua abertura automática no início da precipitação e fechamento no final do período de precipitação. O amostrador possui cerca de 1,3 metros de altura e a água é coletada na parte superior do mesmo, impedindo assim, qualquer contaminação da amostra através de respingos vindos do piso do edifício. Na coleta realizada junto ao IQ-USP foi usado um coletor automático para coleta total desenvolvido pelo grupo do professor Ivano G. R. Gutz [197]. Este coletor está instalado a aproximadamente 15 metros do solo sobre uma coluna situada no Bloco 12 do IQ-USP. As amostras coletadas são conduzidas diretamente para o laboratório por um tubo de PTFE.

Em ambos os casos, as amostras foram coletadas em frascos de polietileno de alta densidade. Antes da coleta, um rigoroso processo de limpeza dos frascos foi realizado. Inicialmente os frascos passavam uma semana com uma solução HCl - H₂O (1:1, v/v) em seu interior à temperatura ambiente. Em seguida uma semana com uma solução de HNO₃ – H₂O (1:1, v/v). Finalmente os frascos foram lavados com água deionizada e guardados por duas ou mais semanas até o momento de utilização. Durante este período, estes frascos permaneceram cheios de água deionizada, a qual era periodicamente trocada. Após a coleta das amostras, estas foram filtradas em filtro de acetato de celulose com 0,80 µm de porosidade. A estas amostras foi adicionado HNO₃ (0,1 %, v/v) sendo a seguir mantidas em temperatura inferior a 4 °C até o momento da análise. Os metais foram analisados após a adição de HCl como eletrólito (0,05 mol L⁻¹) ou uma mistura de HNO₃ e NaCl (0,05 e 0,015 mol L⁻¹, respectivamente).

2.5.2. Coleta de amostras de água do sistema Guarapiranga

A proposição inicial desta tese era fazer um monitoramento dos níveis de concentração de chumbo, cobre e mercúrio em diferentes pontos da Represa Guarapiranga localizada na região sul da cidade de São Paulo. Antes de começar a coleta, entramos em contato com a ambientalista Marússia Whately do Instituto Sócio Ambiental, uma das responsáveis por um dos mais completos levantamentos até hoje realizados sobre esta represa [11]. Segundo Marússia, mais interessante seria fazer apenas uma coleta na barragem da mesma, próximo ao ponto onde a SABESP faz a captação de água para posterior distribuição e em cinco de seus principais afluentes. Tal proposta foi considerada adequada por este doutorando e seu orientador.

Desta forma, foram fixados seis pontos de coleta como indicados na Figura 11. Na descrição a seguir o endereço de cada ponto de coleta está indicado entre parênteses.

1. Córrego Parelheiros: localizado na região de Parelheiros (Ponte na Estrada do Jaceguava) - cidade de São Paulo. Este córrego recebe 4 m³s⁻¹ de água por bombeamento da Represa Billings (braço do Taquacetuba) através de um canal construído pela SABESP.

2. Rio Embu Guaçu: sua entrada na represa está localizada junto da cidade de Embu Guaçu (Estrada de terra que liga Embu Guaçu a São Paulo).

3. Rio Embu Mirim: localizado na região do Jardim Ângela (Ponte na estrada do M'Boi-Mirim) - cidade de São Paulo.

4. Córrego Guavirutuba: localizado na região do Jardim Guavirutuba (próxima estação de tratamento da SABESP) - cidade de São Paulo

5. Córrego Itupu: localizado na região do Parque Ecológico do Guarapiranga (junto a estação de tratamento da SABESP), cidade de São Paulo.

6. Barragem da represa: localizada próxima a região do Socorro (junto a ponto de captação de água para abastecimento) - cidade de São Paulo

Na Figura 11 é apresentado o mapa da região com a localização dos pontos de coleta, a bacia hidrográfica e os municípios que formam a bacia do Guarapiranga. Os municípios de Itanhaém e São Vicente também fazem parte, porém a área que lhes cabe é muito pequena [11].

Figura 11: Pontos de coleta de água no sistema Guarapiranga: (1) Córrego Parelheiros; (2) Rio Embu Guaçu; (3) Rio Embu Mirim; (4) Córrego Guavirutuba; (5) Córrego Itupu; (6) Barragem da Represa.

Para cada coleta foi necessário percorrer em torno de 100 km. As amostras foram coletadas em frascos de polietileno de alta densidade que previamente passaram por um rigoroso processo de limpeza. Os frascos eram inicialmente lavados com detergente e água deionizada. Em seguida passavam um dia com uma solução de $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1:1, v/v). Finalmente os frascos foram lavados e guardados com água deionizada até o momento de utilização. Além disto, estes frascos foram lavados por várias vezes com a própria amostra antes efetivar a coleta. A coleta realizada foi do tipo composta, ou seja, o frasco era preenchido com várias alíquotas diferentes coletadas num raio de 1 a 2 metros e 5 cm abaixo da superfície. Durante o ano de 2002, quando somente foram monitorados metais nestas amostras, adicionava-se HNO_3 no ato da coleta para que a concentração final de ácido fosse de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Durante a coleta, as amostras foram mantidas dentro de uma caixa de isopor com gelo e imediatamente após a chegada ao laboratório, as mesmas eram colocadas em geladeira para permanecerem a uma temperatura em torno 4°C até o momento do pré-tratamento, que antecede a análise. Para as amostras coletadas durante o ano de 2003 (exceção àquelas coletadas em fevereiro daquele ano), devido ao interesse no monitoramento de alguns íons por eletroforese capilar, alterou-se processo de coleta. A partir de então não foi mais adicionado reagente químico às amostras durante a coleta. As amostras eram imediatamente congeladas com auxílio de gelo seco e no laboratório eram mantidas em congelador até o momento da análise. As medidas de pH e condutividade foram realizadas no local da amostragem.

2.6. Método para digestão de matéria orgânica presente em águas naturais

A análise de metais pesados em águas de chuva pôde ser realizada sem um pré-tratamento prévio das amostras para eliminação do material orgânico eventualmente presente, bastando a adição de $\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. Este procedimento foi validado pelos resultados obtidos nos testes de adição e recuperação dos metais de interesse. O mesmo não é verdadeiro para as amostras de águas coletadas no sistema Guarapiranga, devido à presença de elevada concentração de matéria orgânica. Este fato nos levou ao desenvolvimento de um procedimento de eliminação da matéria orgânica presente nestas amostras.

Os processos de tratamentos tradicionais, baseados apenas em aquecimento das amostras em presença de reagentes apresentam vários problemas, tais como: contaminação, perdas dos analitos de interesse (por evaporação) e elevados tempos de tratamento. Por outro lado, o advento dos fornos de microondas imprimiu velocidade a esta etapa, porém, com o inconveniente de terem um custo elevado e de permitirem um tratamento simultâneo de um número limitado de amostras. Uma terceira alternativa seria o uso de radiação UV, processo que apresenta um custo baixo, porém, relativamente lento, sendo inviável quando se trata de um grande número de amostras em análises de rotina.

Uma das propostas do presente trabalho é o desenvolvimento de um método simples, rápido, de baixo custo e facilmente implementável em qualquer laboratório para eliminação da matéria orgânica presente em amostras de águas, para posterior análise por voltametria de redissolução. Para tanto, optou-se em elaborar uma adaptação de um procedimento que utiliza frascos de polipropileno hermeticamente fechados com aquecimento realizado em um forno de microondas comercial para digestão de amostras de cabelo [203].

No procedimento aqui proposto foram utilizados frascos de polipropileno de 4 mL dotados de tampa hermética (com e sem “o-ring” de vedação), previamente descontaminados em solução de HNO_3 . Os frascos com as amostras de água (3 mL) são colocados em um suporte metálico para tubos de ensaio e este conjunto, por sua vez, dentro de um Becker (2 L). Ao Becker é adicionado água até o mesmo nível da solução no interior dos frascos com as amostras (as tampas não entram em contato com a água), evitando-se desta forma, problemas de dilatação e perda de rigidez na região onde é fixada a tampa. Este conjunto é levado para aquecimento (banho-maria) em um bico de bunsen comum. O processo de pré-tratamento exige um aquecimento das amostras sob ebulição ($\sim 100^\circ\text{C}$) durante uma hora. Durante este tempo é importante que o nível de água dentro do Becker se mantenha constante, o que se consegue cobrindo o mesmo com um vidro de relógio.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

E

DISCUSSÃO

3.1. Estudos para análise simultânea de chumbo, cobre e mercúrio em águas usando eletrodos de ouro e voltametria de redissolução.

Os primeiros estudos realizados no início do doutoramento tiveram como intuito o desenvolvimento de uma metodologia que possibilitasse a análise simultânea de chumbo, cobre e mercúrio em águas por voltametria de redissolução. A técnica de redissolução potenciométrica a corrente constante havia levado a excelentes resultados para análise simultânea de cobre e mercúrio em estudos realizados anteriormente [114]. Esta técnica, porém, não apresentou o mesmo desempenho para chumbo, como pode ser visto na Figura 12-A. Na Figura 12-B são apresentados os sinais obtidos para a mesma solução utilizando a técnica de redissolução voltamétrica por pulso diferencial (linha contínua) e por onda quadrada (linha tracejada). A redissolução por onda quadrada levou a melhores resultados, tanto em termos de sensibilidade, quanto em velocidade de análise.

Figura 12: Comparação de sinal entre diferentes técnicas de redissolução para análise simultânea de chumbo, cobre e mercúrio. (A) potenciometria a corrente constante; (B) pulso diferencial (—) e onda quadrada (----). Condições de análise: potencial de pré-tratamento: 0,65 V por 15 s; tempo de depósito: 60 s; potencial de depósito: - 0,3 V; concentração de cada analito: 20 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Outro parâmetro estudado foi o eletrólito a ser utilizado durante a análise. Vários eletrólitos foram testados, dentre os quais: tampão acetato/ácido acético (pH 4,7), solução aquosa de ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido perclórico, entre outros. Os melhores resultados em termos de sinal analítico e repetibilidade foram obtidos para soluções de ácido clorídrico (0,05 mol L⁻¹) e ácido nítrico na faixa de

0,05 a 0,2 mol L⁻¹. Verificou-se, no entanto, que na análise destes metais utilizando eletrodos de ouro, é essencial haver a presença de cloreto, na faixa de 0,015 a 0,05 mol L⁻¹, como é demonstrado na Figura 13.

Figura 13: Influência da presença de cloreto na análise de chumbo, cobre e mercúrio usando eletrodos de ouro por redissolução voltamétrica por onda quadrada. (—) HNO₃ 0,15 mol L⁻¹; (----) HNO₃ 0,15 mol L⁻¹ + NaCl 0,015 mol L⁻¹. Condições de análise: potencial de pré-tratamento: 0,65 V por 15 s; tempo de depósito: 60 s; potencial de depósito: - 0,4 V; concentração de cada analito: 10 μg L⁻¹.

A adição de cloreto a uma solução de ácido nítrico contendo chumbo, cobre e mercúrio melhora o sinal sensivelmente. Não se tem uma explicação definitiva para justificar o bom desempenho dos eletrodos de ouro na presença de íons cloreto. Provavelmente estes têm um papel importante junto aos processos de deposição e/ou de redissolução. Ao iniciar os estudos visando a quantificação de chumbo, considerava-se que eletrólitos contendo cloreto não seriam favoráveis por duas razões: íons cloreto são fortes complexantes de ouro, favorecendo a sua oxidação em potenciais menos positivos que os alcançados em presença de outros eletrólitos, (p.e. sulfato e nitrato). Porém, os resultados experimentais demonstraram que a presença de cloreto é de grande importância na etapa de pré-tratamento (0,65 V por 10 a 15 s) e diferentemente do previsto, a formação de complexos entre o ouro e o cloreto favorece processo de limpeza. No entanto, concentrações superiores a 0,05

mol L⁻¹ de cloreto em meio de HNO₃ 0,2 mol L⁻¹ (condição usada no tratamento de amostras) causam problemas nesta etapa, pois o potencial de oxidação do ouro é antecipado. Nesta condição, o potencial de 0,65 V usado até então para limpeza do eletrodo, oxida o mesmo em algumas análises (filme de ouro de ~ 80 nm). Os deslocamentos observados para os picos de redissolução na presença de íons cloreto estão em concordância com as constantes de estabilidade dos respectivos complexos ([HgCl₄]²⁻: log β₄ = 15,20 ; [PbCl₃]⁻: log β₃ = 1,4 e [CuCl]⁺: log β₁ = 0,09), valores tabelados para uma força iônica de 0,7 mol L⁻¹ e 25 °C [204]. Como seria esperado, quanto maior a constante, maior o deslocamento do potencial de redissolução.

3.2. Estudos para quantificação de chumbo em fluxo usando eletrodos de ouro

As condições ideais para quantificar mercúrio e cobre com eletrodos de ouro usando redissolução potenciométrica a corrente constante foram previamente estabelecidas em estudos realizados ao longo do mestrado [114, 115, 118, 134]. Algumas tentativas preliminares feitas naquele período, não levaram a resultados muito satisfatórios com relação à quantificação de chumbo. Conforme descrito neste capítulo (seção 3.1, pág. 58), o melhor sinal para a quantificação de chumbo foi obtido em meio ácido, na presença de íons cloreto e usando voltametria de redissolução por onda quadrada. Os estudos que se seguem foram realizados utilizando a célula em fluxo com modificações que permitiram que se trabalhasse com vazões maiores (seção 2.4.1, pág. 48). A Figura 14 apresenta o sinal obtido em função do tempo de deposição de chumbo. Quanto mais longo o tempo de deposição, maior é a quantidade de chumbo acumulado. Boa linearidade foi observada entre os tempos de deposição (30 a 600 s), sendo esta uma evidência da ampla faixa de concentrações que podem ser quantificadas quando são utilizados os eletrodos de ouro associados a métodos de análise em fluxo.

Figura 14: Estudo do tempo de depósito para Pb^{2+} na célula em fluxo.

Potencial de depósito: - 0,4 V; Frequência: 20 Hz; Eletrólito: 0,05 mol L⁻¹ em HCl; Vazão: 2,4 mL min⁻¹; Concentração: 20 μg L⁻¹.

A Figura 15 apresenta a resposta obtida para uma solução contendo 20 μg L⁻¹ de chumbo, onde foi variado o potencial de depósito. Como pode ser observado, em -0,4 V não ocorre significativa perda de sensibilidade em comparação com os sinais obtidos em potenciais mais negativos. Este aspecto e a geração de hidrogênio gasoso em potenciais muito negativos, o que leva a sinais irreprodutíveis, influenciou na escolha de -0,4 V como potencial de depósito para os demais experimentos.

Figura 15: Estudo do potencial de depósito para Pb^{2+} usando a técnica de redissolução voltamétrica por onda quadrada utilizando a célula em fluxo.

Tempo de depósito: 60 s; Frequência: 20 Hz. Os demais parâmetros são iguais aos da Figura 14.

A Figura 16 apresenta a relação entre a corrente máxima de pico e a frequência usada durante a redissolução. Estes resultados demonstram que quanto maior a frequência, maior o sinal analítico. A escolha deste parâmetro foi realizada levando-se em consideração a relação sinal/ruído/resolução de pico. A melhor relação ocorreu utilizando a frequência de 20 Hz.

Figura 16: Estudo da frequência de redissolução para Pb^{2+} usando redissolução voltamétrica por onda quadrada. Tempo de depósito: 60 s; Potencial de depósito: -0,4 V. Demais parâmetros: iguais à Figura 14.

A Figura 17 apresenta os resultados obtidos no estudo da vazão. Foram testadas vazões entre 0,6 e 6,4 $mL\ min^{-1}$, sendo observado um aumento da quantidade de material depositado até uma vazão de 6,4 $mL\ min^{-1}$. Para vazões superiores, passou-se a ter problemas de repetibilidade, somado ao gasto excessivo de amostra. Os resultados demonstram que o aumento de corrente é quase linear com o aumento da velocidade com que a solução é transportada para a superfície do eletrodo. Neste sentido, pode-se afirmar que o sinal analítico aumentou de cerca de 10 vezes, similar ao fluxo, que passou de 0,5 para 6,4 $mL\ min^{-1}$.

Figura 17: Estudo da vazão na determinação de Pb^{2+} usando a técnica de redissolução voltamétrica por onda quadrada. Tempo de depósito: 60 s; Potencial de depósito: - 0,4 V. Demais parâmetros: iguais aos da Figura 14.

Com a definição das melhores condições de trabalho, avaliou-se a repetibilidade, para 50 medidas sucessivas de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo (Figura 18). O desvio padrão relativo foi calculado em 0,2 %.

Figura 18: Estudo da repetibilidade do sinal de Pb^{2+} usando a técnica de redissolução por onda quadrada acoplada à análise em fluxo. Tempo de depósito: 60 s; Frequência: 20 Hz; Potencial de depósito: - 0,4 V. Demais parâmetros iguais aos da Figura 14.

Anteriormente havia sido demonstrado que era possível quantificar cobre e mercúrio simultaneamente [114], entretanto não era possível quantificar chumbo na mesma faixa de concentração. Com a metodologia desenvolvida neste trabalho tornou-se possível analisar simultaneamente os três metais. A Figura 19 apresenta

uma série de picos na faixa de 10 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ para chumbo, cobre e mercúrio. As condições otimizadas para o chumbo também se mostraram favoráveis para análise de cobre e mercúrio, desde que se encontrem em faixa de concentrações semelhantes, onde o tempo de depósito pode ser o mesmo para os três analitos. Foram obtidas curvas de calibração com bons coeficientes de linearidade: chumbo ($R = 0,9992$), cobre ($R = 0,9987$) e mercúrio ($R = 0,9998$).

Figura 19: Análise simultânea de chumbo, cobre e mercúrio (em fluxo) usando redissolução voltamétrica por onda quadrada.

Conc.: 10 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os três metais

Meio: 0,05 mol L^{-1} em HCl

Tempo de depósito: 30 s

Potencial de depósito: - 0,4 V

Vazão: 2,4 mL min^{-1}

Frequência: 20 Hz

3.2.1. Conclusões parciais

Analisando os resultados obtidos com a célula em fluxo, chegou-se a conclusão que a análise de amostras reais utilizando este sistema apresentaria algumas limitações. Para amostras com estes analitos na faixa de ng L^{-1} , o tempo de

depósito precisaria ser longo (acima de 300 s) e a vazão em torno de 5 mL min⁻¹. Neste caso, para uma única medida, seriam necessários em torno de 25 mL de amostra. Utilizando o método de adição de padrão, este volume passaria para pelo menos 125 mL para uma única análise (sinal da amostra e quatro adições de padrão). Se as amostras fossem analisadas em triplicata, este volume subiria para 375 mL.

Quando se trata de amostras de águas de represas (Guarapiranga, por exemplo), transportadas por curtas distâncias e disponíveis em abundância, o volume da amostra não é problema. Já no caso de amostras de água de chuva, nem sempre se dispõe de tal volume. Mesmo para amostras disponíveis em grandes quantidades, em casos onde há a necessidade de efetuar um pré-tratamento, também passa a ser um problema o tratamento de grandes quantidades de amostra. Adicionalmente, a quantidade de reagentes e de eletrólito consumidos seria proporcionalmente maior. Vale ainda lembrar que a coleta, transporte e armazenamento de grandes volumes de amostra também são problemáticos.

Para contornar este problema, a condição ideal seria usar o mínimo possível de amostra, ter uma forte convecção do analito em direção ao eletrodo na pré-concentração, além de efetuar a troca de uma amostra por outra de maneira simples e rápida, como ocorre quando se trabalha em fluxo. As duas formas de análises desenvolvidas, em “batch” [115] e em fluxo, não apresentavam estas características simultaneamente. Para contornar as desvantagens descritas para cada uma das formas avaliadas, chegou-se a um novo protótipo de célula, a qual apresenta simultaneamente as vantagens das células em fluxo e em “batch”, como será visto a seguir.

3.3. Avaliação da célula em “batch” com troca de solução em fluxo

Nos primeiros testes realizados com a mini-célula em “batch” (seção 2.4.2, pág. 50), construída em acrílico, havia a preocupação com relação aos problemas de efeito de memória. Após alguns experimentos, concluiu-se que três lavagens seguidas, para a maioria das aplicações são suficientes para fazer uma boa limpeza da célula. Em casos extremos, quando houver dúvidas quanto à efetividade desta lavagem, um teste bastante efetivo é a realização de uma medida com um “branco”,

como por exemplo, com um eletrólito de elevada pureza, cujo sinal seja bem conhecido.

Um segundo aspecto que deve ser considerado é a quantidade de solução que sobra nas paredes da célula e dos eletrodos. Para avaliar o efeito de diluição que ocorre quando se aspira a solução anterior e adiciona-se a solução a ser analisada, o seguinte experimento foi realizado: Inicialmente foi adicionado à célula 1 mL de solução contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo. A seguir, esta solução foi aspirada, da mesma forma que usualmente é feito, sendo então adicionado 1 mL de eletrólito de elevada pureza. A quantificação do chumbo neste eletrólito indicou haver $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo, indicando que o volume remanescente de solução, e conseqüentemente o fator de diluição corresponde a 1,8 %. Para haver segurança adicional, sempre se adotou o procedimento de pré lavar a célula com uma alíquota da própria amostra a ser analisada. Desta forma, a solução remanescente é da própria amostra, minimizando assim os erros.

Esta célula permite a análise de amostras com um volume em torno 0,5 mL. Desta forma, para realização de análises em triplicata e mesmo realizando uma adição prévia da amostra na célula para evitar qualquer diluição, serão necessários apenas 3 mL, o que é satisfatório para a maioria das aplicações. Em casos extremos, seria viável realizar a secagem da célula com a passagem de nitrogênio e realizar as três análises com no máximo 1,5 mL de amostra.

Ao utilizar a célula em questão, verificou-se que vários parâmetros otimizados para analisar chumbo nos estudos envolvendo a célula em fluxo, eram idênticos ao da célula em “batch”. Assim, foi adotado o mesmo potencial de condicionamento, igual potencial de depósito e frequência de redissolução, e o mesmo tipo e concentração de eletrólito. Entretanto, para a nova célula, a resposta com relação ao tempo de depósito é significativamente diferente ao observado na célula em fluxo, como pode ser visto pela comparação das Figuras 20 (abaixo) e 14 (pág. 61).

Figura 20: Estudo do tempo de depósito para Pb^{2+} usando célula em “batch” para 0,5 mL de solução. Potencial de depósito: - 0,4 V; Frequência: 20 Hz; Agitação da solução: 1500 rpm; Concentração: $7 \mu\text{g L}^{-1}$; Meio: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl.

Como a quantidade de material que chega ao eletrodo por convecção, na nova célula é muito maior, supõe-se que a partir de 300 s de depósito ocorre uma saturação do eletrodo para a concentração de chumbo utilizada ($7 \mu\text{g L}^{-1}$). Nas medidas realizadas em fluxo, há um menor transporte de material à superfície do eletrodo (célula de camada delgada).

A velocidade de agitação foi outro parâmetro estudado (ver Figura 21). Apesar da célula utilizada ser muito pequena quando comparada com as células eletroquímicas tradicionais, o uso de uma barra magnética de dimensões reduzidas ($2 \times 7 \text{ mm}$) permitiu o uso de velocidades de agitação elevadas (até 1750 rpm), o que possibilitou que fosse alcançado um limite de detecção de 80 ng L^{-1} para chumbo, em apenas 300 s de pré-concentração. Além da possibilidade de uso de um volume menor de amostra por análise, esta célula apresenta uma sensibilidade inferior à alcançada com a célula em fluxo (800 ng L^{-1} utilizando o mesmo tempo de deposição - 300 s e vazão de $2,4 \text{ mL min}^{-1}$).

Figura 21: Estudo velocidade de agitação para Pb^{2+} usando célula em “batch” para 0,5 mL de solução. Potencial de depósito: - 0,4 V; Frequência: 20 Hz; Concentração: $7 \mu g L^{-1}$; Tempo de depósito: 60 s; Eletrólito: $0,05 mol L^{-1}$ em HCl.

A exemplo dos estudos envolvendo a célula em fluxo, para a célula em “batch” também foi avaliada a repetibilidade. Para uma série de 20 medidas sucessivas de $7 \mu g L^{-1}$ de chumbo, foi calculado um desvio médio relativo de 0,4 % (Figura 22). Estes resultados atestam o bom desempenho desta célula. Além disto, pode ser observado que o sinal analítico usando este sistema é muito maior, uma vez que este teste foi realizado com uma concentração quase três vezes menor do que aquela utilizada com a célula em fluxo ($7 \mu g L^{-1}$ no presente caso x $20 \mu g L^{-1}$ no estudo anterior). Deve também ser levado em consideração o fato de que a área do eletrodo usado em fluxo é maior, o que explica as diferenças observadas entre as correntes medidas. Isto também é válido para os experimentos apresentados nas Figuras 20 e 21, onde eletrodos de áreas diferentes foram utilizados.

Figura 22: Estudos de repetibilidade para Pb^{2+} usando a célula em “batch” para 0,5 mL de solução. Potencial de depósito: - 0,4 V; Frequência: 20 Hz; Tempo de depósito: 60 s; Concentração: $7 \mu g L^{-1}$; Eletrólito: HCl $0,05 mol L^{-1}$; Agitação da solução: 1500 rpm.

A Figura 23 apresenta 3 curvas analíticas, correspondentes a três faixas de concentrações crescentes de chumbo, utilizando diferentes tempos de depósitos: (A) $0,25 - 1,21 \mu g L^{-1}$, (B) $1,8 - 8,5 \mu g L^{-1}$ e (C) $4,5 - 22,5 \mu g L^{-1}$. Na primeira série (Fig. 23-A) foi utilizado um tempo de depósito de 300 s. A regressão linear apresenta um coeficiente de correlação linear muito bom ($R = 0,9987$), considerando a faixa de concentração onde a curva foi obtida. Nestas condições, o limite de detecção foi calculado em $80 ng L^{-1}$. A Figura 23-B apresenta os sinais obtidos para soluções contendo chumbo na faixa de $1,8 - 8,5 \mu g L^{-1}$, usando um tempo de depósito menor, de 120 s. O coeficiente de correlação para esta série foi calculado em 0,9997. A terceira série (Figura 23-C) corresponde a uma faixa de concentração entre $4,5 - 22,5 \mu g L^{-1}$. O tempo de depósito adotado foi de apenas 20 s e o coeficiente de correlação foi calculado em 0,9995.

Figura 23: Curvas de calibração para diferentes tempos de deposição e faixas de concentração de chumbo usando eletrodos de ouro.

FC: 0,25 – 1,21 $\mu\text{g L}^{-1}$

TD: 300 s

PD: -0,4 V

F: 20 Hz

VA: 1500 rpm

FC: 1,8 – 8,5 $\mu\text{g L}^{-1}$

TD: 120 s

PD: -0,4 V

F: 20 Hz

VA: 1500 rpm

FC: 4,5 – 22,5 $\mu\text{g L}^{-1}$

TD: 20 s

PD: -0,4 V

F: 20 Hz

VA: 1500 rpm

FC: Faixa de concentração; TD: Tempo de depósito; PD: Potencial de depósito

F: Frequência; VA: Velocidade de agitação

Antes de realizar as análises de amostras de água de chuva, a performance do método foi avaliada para análise de chumbo em amostras de referência adquiridas junto à empresa Quality Control Technologies Pty Ltda da cidade de Mount Isa, Austrália. Uma destas amostras era de água potável (PW 190) e a outra era de água não-potável (NW 195). Além do elemento de interesse, as amostras analisadas possuíam concentrações conhecidas de outros elementos, conforme pode ser observado na Tabela 1 (pág 37). As análises foram realizadas após diluição das amostras certificadas para valores próximos aos encontrados nas amostras de água de chuva. Ambas foram diluídas em torno de 20 vezes.

Na Tabela 3 são apresentados os valores de referência e os valores encontrados através do método em questão. As boa concordância entre os valores

certificados e os valores quantificados comprova o bom desempenho do método proposto para análise de chumbo. Além destas duas amostras de água, também foi analisada uma amostra certificada de bronze. O valor determinado também está muito próximo do valor certificado, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de referência e os valores encontrados para amostras certificadas

Amostra	Valor certificado	Valor encontrado	Diferença (%)
PW 190	$110 \pm 18 \mu\text{g L}^{-1}$	$116 \pm 3 \mu\text{g L}^{-1}$	+ 5,5
NW 195	$140 \pm 13 \mu\text{g L}^{-1}$	$132 \pm 6 \mu\text{g L}^{-1}$	- 5,7
Bronze (10 A)	$4,72 \pm 0,04 \%$	$4,77 \pm 0,05 \%$	+ 1,1

n = 3

Aplicando o teste t para os resultados apresentados na Tabela acima (medidas realizadas em triplicata), foram obtidos os valores (3,47), (2,31) e (1,73) para as amostras PW, NW e bronze, respectivamente, para um valor tabelado de 4,30 (nível de confiança de 95 %). Estes resultados são concordantes a um nível de confiança de 95%.

3.3.1. Conclusões parciais

A célula em “batch” com troca de solução em fluxo apresentou várias vantagens em relação a célula em fluxo: menor consumo de amostras e reagentes, maior sensibilidade e maior frequência analítica (menor tempo de depósito). Em relação à célula em “batch” anterior [115], o processo de lavagem se tornou muito mais rápido e eficiente, sendo que não é mais necessária a desmontagem da célula.

3.4. Limpeza eletroquímica de eletrodos de ouro

Nos estudos realizados observa-se que os eletrodos de ouro apresentaram excelente sensibilidade e seletividade para análise de chumbo. Entretanto, por ser necessário realizar a etapa de deposição em potenciais negativos (- 0,4 V) a formação de óxidos sobre a superfície de ouro é favorecida, o que leva à perda de sensibilidade ao longo do tempo. Este fenômeno não foi observado para a análise de cobre e

mercúrio, pois o potencial de depósito para estes metais é 0 V. Outro aspecto a ser considerado é que eletrodos recentemente construídos apresentavam comportamento eletroquímico muito superior para análise de chumbo a eletrodos preparados e mantidos em contato com o ar por vários dias, provavelmente devido à formação de óxidos e/ou adsorção de espécies reativas presentes no ar. Com base em alguns resultados prévios obtidos com eletrodos de filmes de carbono [106], onde a ativação de sua superfície era realizada em meio de ácido perclórico, passou-se a explorar a viabilidade deste tratamento para os CDtrodos de ouro. Após alguns testes, percebeu-se que era possível restabelecer as condições originais dos CDtrodos usando voltametria cíclica em meio de uma solução de HClO_4 . Para diferentes eletrodos de ouro testados, alguns voltamogramas cíclicos (0,0 V a 1,3 V, 100 mV s^{-1}) em meio de HClO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ eram suficientes para efetuar uma significativa regeneração. O número de ciclos necessários pode variar para diferentes eletrodos.

A Figura 24-A apresenta resultados obtidos na limpeza de um CDtrodo exposto ao ambiente do laboratório por uma semana. Neste caso, 9 ciclovoltagemogramas foram suficientes para praticamente eliminar os picos de corrente indesejáveis (situados em 0,89 V e 0,99 V) que inicialmente estavam presentes. A Figura 24-B apresenta respostas para uma solução de 7 mg L^{-1} de chumbo, antes (a) e depois (b) do tratamento em meio de ácido perclórico. Antes do tratamento, durante a redissolução ocorria a formação de um pico acompanhado de um “ombro”. Após o tratamento, o resultado obtido é semelhante ao obtido com um eletrodo recentemente construído (limpo), com a formação de apenas um pico. As áreas calculadas para ambos os sinais são próximas: 30,5 nA para (a) e 33,1 nA para (b). Esta semelhança nas áreas sugere que durante o tempo de deposição, nos dois experimentos, o material coletado é praticamente o mesmo. Porém, durante a redissolução ocorrem processos diferentes, gerando sinais distintos.

Figura 24: Pré-tratamento de um CDtrodo de ouro em meio de ácido perclórico.

(A) Voltamogramas cíclicos (0,0 V a 1,3 V; 100 mV/s) em meio de HClO_4 0,05 mol L^{-1}
 (B) Voltamogramas de redissolução voltamétrica por onda quadrada para uma solução de 7 $\mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo. Antes (a) e depois (b) do pré-tratamento em meio de HClO_4 .

3.4.1. Conclusões parciais

Este processo de limpeza favorece a construção de um grande número de CDtrodos em um único momento, os quais poderiam ser guardados por períodos maiores e regenerados antes de serem utilizados. Além disto, a vida útil de um eletrodo sem possibilidade de polimento pode ser aumentada, pois este procedimento pode ser utilizado para seu condicionamento após contaminação. Porém, para a análise de cobre e mercúrio, este processo de limpeza gera perda de sensibilidade, ligeiramente maior para cobre, sendo que após esta etapa, o sinal para cobre passa a ser inferior ao de mercúrio para uma mesma concentração. Para um eletrodo recém preparado, o sinal analítico para cobre é maior do que para mercúrio.

3.5. Monitoramento de chumbo, cobre e mercúrio em águas de chuva.

Os resultados obtidos para análise de chumbo em amostras certificadas demonstraram a potencialidade e a seletividade do método para a quantificação deste metal em águas. A análise de cobre e mercúrio não foi realizada nestas amostras, pois o método de redissolução potenciométrica a corrente constante com eletrodos de ouro para estes metais foi avaliado com análises comparativas pelo método de espectroscopia de absorção atômica em trabalhos anteriores [115, 118, 134], onde

os resultados obtidos foram bastante satisfatórios. Estes resultados, porém, não se constituem em uma garantia absoluta de que as análises de amostras de águas de chuva estejam livres de interferência da matéria orgânica eventualmente presente nestas amostras. Para avaliar tal efeito, testes de adição e recuperação dos analitos de interesse foram realizados para quatro diferentes amostras de água de chuva para dar uma maior confiabilidade nos resultados obtidos. Os testes foram realizados sem qualquer tipo de pré-tratamento da amostra. Somente foi adicionado ácido clorídrico como eletrólito, para uma concentração final de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para os testes de recuperações para os três metais.

Tabela 4: Análise de adição e recuperação para os íons chumbo, cobre e mercúrio em amostras de água de chuva.

Amostra	$\text{Pb}^{2+} (\mu\text{g L}^{-1})$			$\text{Cu}^{2+} (\mu\text{g L}^{-1})$			$\text{Hg}^{2+} (\mu\text{g L}^{-1})$		
	Conc.	Conc.	Rec.	Conc.	Conc.	Rec.	Conc.	Conc.	Rec.
	Adic.	Rec.	(%)	Adic.	Rec.	(%)	Adic.	Rec.	(%)
A2	4,8	5,2	108	15,9	15,1	95	4,8	5,0	104
A7	4,8	5,0	104	4,8	4,1	85	4,8	4,6	96
A9	4,8	5,2	108	4,8	5,1	106	4,8	4,9	102
A11	4,8	4,9	102	4,8	5,2	108	4,8	4,7	98

Pb^{2+} : redissolução por onda quadrada; Cu^{2+} e Hg^{2+} : redissolução potenciométrica à corrente constante.

Para chumbo e mercúrio, usando tanto a técnica voltamétrica de redissolução por onda quadrada ou potenciométrica a corrente constante, os resultados de adição e recuperação foram muito bons, ao passo que para cobre, os melhores resultados foram obtidos usando redissolução potenciométrica a corrente constante. Por este motivo, chumbo nas amostras de água de chuva foi quantificado por redissolução por onda quadrada e cobre e mercúrio por redissolução potenciométrica a corrente constante.

A Figura 25 apresenta sinais típicos para análise de Pb^{2+} em amostras de água de chuva utilizando redissolução anódica por onda quadrada e o método de adição de padrão.

Figura 25: Sinais típicos para análise de Pb^{2+} em amostras de água de chuva por redissolução por onda quadrada e o método de adição de padrão. Os sinais correspondem à amostra (a) e a adições de padrão: (b) 0,7; (c) 1,4; (d) 2,1 e (e) 2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$. Potencial de depósito = -0,4 V; Tempo de depósito = 60 s; Velocidade de agitação = 1500 rpm; Frequência = 20 Hz; Amplitude = 0,04 V; Incremento de amplitude = 0,004 V.

A Figura 26 apresenta sinais característicos para uma análise de Cu^{2+} em amostras de chuva usando redissolução potenciométrica a corrente constante e o método de adição de padrão. Em todas as amostras de água de chuva testadas, o teor de Hg^{2+} se encontrava abaixo do limite de detecção, mesmo utilizando um tempo de depósito de 900 s (suficiente para alcançar $\sim 20 \text{ ng L}^{-1}$ de Hg^{2+}).

Figura 26: Resultado característico para análise de Cu^{2+} em amostras de água de chuva usando redissolução potenciométrica a corrente constante e o método de adição de padrão. Os sinais correspondem à amostra (a) e a adições de padrão: (b) 2,8; (c) 5,4; (d) 7,9 e (e) 10,3 $\mu g L^{-1}$. Potencial de depósito = 0 V; Tempo de depósito = 30 s; Velocidade de agitação = 1500 rpm; Corrente de redissolução: 0,1 μA .

Na Figura 27 é apresentada uma comparação entre os níveis de concentração de chumbo e cobre para as amostras coletadas no centro da cidade de São Paulo e àquelas coletadas no IQ-USP-Cidade Universitária. Como pode ser observado, a concentração destes metais é ligeiramente superior no centro da cidade.

Figura 27: Comparação entre o nível de concentração de chumbo e cobre para as amostras de água de chuva coletadas no centro da cidade de São Paulo (●) e no IQ - USP - Cidade Universitária (■).

As Tabelas 5 e 6 apresentam os resultados obtidos para a quantificação de chumbo, cobre e mercúrio nas águas de chuva coletadas no centro da cidade de São Paulo e no IQ-USP-Cidade Universitária, respectivamente.

Tabela 5: Resultados obtidos para monitoramento de chumbo, cobre e mercúrio em 10 amostras de água de chuva coletadas entre janeiro e maio de 2001 no centro de São Paulo (n = 3).

Amostra	Dia/Mês	pH [*]	($\mu\text{s cm}^{-1}$) [*]	Pb ²⁺ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu ²⁺ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Hg ⁺ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1	21 e 22/01/01	6,92	22,08	0,44 $\pm$ 0,07	4,01 $\pm$ 0,18	< LD
2	05/02/01	6,56	5,34	0,25 $\pm$ 0,02	2,12 $\pm$ 0,04	< LD
3	06/02/01	5,95	2,13	0,31 $\pm$ 0,02	1,58 $\pm$ 0,04	< LD
4	09/02/01	5,99	5,06	2,45 $\pm$ 0,11	3,44 $\pm$ 0,10	< LD
5	15/02/01	6,40	5,94	0,77 $\pm$ 0,04	2,53 $\pm$ 0,02	< LD
6	24/02/01	4,54	22,7	2,99 $\pm$ 0,12	10,53 $\pm$ 0,07	< LD
7	02/03/01	4,62	22,4	2,07 $\pm$ 0,17	6,41 $\pm$ 0,07	< LD
8	22 a 28/03/01	4,44	24,6	2,21 $\pm$ 0,06	5,63 $\pm$ 0,09	< LD
9	11, 12 e 13/04/01	5,05	4,57	2,62 $\pm$ 0,06	7,07 $\pm$ 0,21	< LD
10	05/05/01	5,00	6,04	0,64 $\pm$ 0,02	5,57 $\pm$ 0,06	< LD

* Valores de pH e de condutividade medidos logo após a coleta de cada amostra

Tabela 6: Resultados obtidos para o monitoramento de chumbo, cobre e mercúrio nas águas de chuva coletadas entre dezembro de 2001 e janeiro de 2002 no IQ-USP (n = 3).

Amostra	Dia/Mês	pH	Pb ²⁺ (µg L ⁻¹)	Cu ²⁺ (µg L ⁻¹)	Hg ⁺ (µg L ⁻¹)
A1	07 a 10/12/01	5,5	< LD	1,59 ± 0,23	< LD
A2	10/12/01	5,1	1,48 ± 0,05	49,5 ± 0,8*	< LD
A3	10/12/01	4,5	0,74 ± 0,07	1,83 ± 0,15	< LD
A4	12 a 13/12/01	5,3	1,39 ± 0,03	2,92 ± 0,05	< LD
A5	14 a 13/12/01	4,9	< LD	1,18 ± 0,25	< LD
A6	14/12/01	5,1	0,57 ± 0,02	2,60 ± 0,02	< LD
A7	14 a 17/12/01	4,9	0,56 ± 0,02	2,75 ± 0,15	< LD
A8	28/12/01	4,9	3,09 ± 0,11	2,60 ± 0,16	< LD
A9	30/12/01	4,9	0,80 ± 0,03	1,82 ± 0,12	< LD
A10	30/12/01 a 02/01/02	4,7	0,82 ± 0,05	2,65 ± 0,02	< LD
A11	08/01/02	5,3	< LD	2,39 ± 0,17	< LD
A12	08 a 09/01/02	4,8	0,21 ± 0,05	1,62 ± 0,02	< LD
A13	09/01/02	5,2	2,00 ± 0,11	3,10 ± 0,05	< LD

* Dado desconsiderado por suspeita de ter havido contaminação

3.5.1. Conclusões parciais

Eletrodos de ouro confeccionados a partir de CD-Rs, juntamente com técnicas eletroanalíticas de redissolução (potenciométrica e por onda quadrada) mostraram-se eficientes no monitoramento de chumbo, cobre e mercúrio em águas de chuva. A possibilidade do uso deste tipo de eletrodo como sensor descartável foi de extrema importância, principalmente em amostras onde o nível de concentração está abaixo de 1 µg L⁻¹. A formação de óxidos na superfície do eletrodo de ouro, principalmente na análise de chumbo (utilização de um potencial de depósito negativo), torna sua reutilização inviável nesta faixa de concentração após uma série análises. Não foi possível identificar o número de análises possíveis com um eletrodo nestas condições, pois isto variava sensivelmente de um dispositivo para outro. A troca de um eletrodo por outro é muito mais simples e rápida do que a realização de um procedimento de limpeza. Vale ressaltar que o procedimento tradicional de limpeza de eletrodos sólidos (polimento com alumina) é relativamente rápido e eficiente

quando se trabalha na faixa de mg L^{-1} . Para análise de traços, este processo necessita de mais cuidados, principalmente no quesito contaminação.

3.6. Monitoramento de chumbo, cobre e mercúrio em águas coletadas no sistema Guarapiranga.

Inicialmente, assim como nas amostras de águas de chuva, averiguou-se a possibilidade de quantificação destes três íons metálicos em amostras sem um tratamento prévio para eliminação da matéria orgânica. Os testes de adição e recuperação foram realizados após a adição de HNO_3 , suficiente para uma concentração final de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. A adição de concentrações maiores de HNO_3 favorece a antecipação da redução de hidrogênio e inviabilizava a análise por gerar resultados irreprodutíveis, além de diminuir o tempo de vida útil do eletrodo de ouro. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para o teste de adição e recuperação destes analitos sem prévio tratamento para eliminação da matéria orgânica.

Tabela 7: Análise de recuperação para chumbo, cobre e mercúrio para amostras de água sem pré-tratamento para eliminação da matéria orgânica.

Amostras	Recuperação / %		
	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}
Córrego Parelheiros	93	156	60
Rio Embu Mirim	93	131	87
Barragem da represa	104	103	81
Rio Guavirutuba	91	117	78

*Concentração adicionada de cada analito: $4,95 \mu\text{g L}^{-1}$

Os resultados apresentados na Tabela 7 demonstraram a inviabilidade do monitoramento destes íons em águas coletadas no sistema Guarapiranga sem um pré-tratamento para eliminação da matéria orgânica. Outro indicativo dos problemas causados pela presença de matéria orgânica é a gradativa perda de sinal e/ou falta de repetibilidade em medidas sucessivas em uma mesma amostra, causado pelo

envenenamento do eletrodo. Os estudos envolvendo o pré-tratamento destas amostras são apresentados a seguir.

3.6.1. Pré-tratamento das amostras de água coletadas no sistema Guarapiranga e validação do método de análise.

O procedimento utilizado para o pré-tratamento das amostras de água coletadas no sistema Guarapiranga foi previamente descrito na parte experimental (seção 2.6, pág. 55). Estudos preliminares para determinação de chumbo usando eletrodos de ouro mostraram ser possível a realização de análises com uma concentração máxima de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em HNO_3 . Concentrações superiores inviabilizam a análise, devido a geração de hidrogênio durante a aplicação do potencial de deposição para este metal. Para as amostras estudadas, observou-se que o pré-tratamento proposto se completa em uma hora com a água em ebulição num processo de banho-maria com a adição de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 . Tempos de digestão superiores a uma hora não levaram a mudanças nos resultados. Para amostras mais complexas, um maior período poderá ser necessário. Não se observou o rompimento de frascos em nenhum dos casos de pré-tratamentos realizados.

A adição de peróxido de hidrogênio torna o processo de digestão mais rápido, porém, para o presente estudo, este procedimento não se mostrou viável pelo fato que H_2O_2 apresenta uma onda de redução na região do pico de redissolução do chumbo, inviabilizando sua análise em baixas concentrações. Tentativas no sentido de destruir o peróxido restante não foram bem sucedidas. Ensaio de adição e recuperação dos analitos de interesse empregando amostras de água coletadas no sistema Guarapiranga forneceram recuperações da ordem de 100 %, atestando a eficácia do procedimento (Tabela 8). Os testes de adição e recuperação foram realizados pela técnica de redissolução voltamétrica por onda quadrada como método de análise para os três metais.

Tabela 8: Análise de adição e recuperação para chumbo, cobre e mercúrio para amostras de água após pré-tratamento para eliminação da matéria orgânica.

Amostras	Recuperação / %		
	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺
Córrego Parelheiros	99	101	100
Rio Embu Mirim	111	102	102
Barragem da represa	104	92	108
Rio Guavirutuba	96	98	97

*Concentração adicionada de cada analito: 4,95 µg L⁻¹

Na Figura 28 são apresentados os sinais característicos para uma análise seqüencial de recuperação realizada em uma amostra de água do sistema Guarapiranga por redissolução voltamétrica por onda quadrada. A análise seqüencial dos três metais também é possível em amostras que apresentem concentrações numa faixa relativamente próxima. Quando a concentração de um dos analitos for muito maior que a dos demais, faz-se necessário utilizar diferentes diluições para cada um, não sendo mais possível uma análise simultânea.

Figura 28: Exemplo típico de uma análise seqüencial de recuperação realizado em uma amostra de água natural por redissolução por onda quadrada com seus respectivos gráficos de regressão linear (Cu²⁺ e Hg²⁺) e de segunda ordem para Pb²⁺. Concentração adicionada dos três metais para posterior recuperação: 4,95 µg L⁻¹; Concentrações adicionadas dos três metais para a quantificação: (3,5), (7,1) e (10,4) µg L⁻¹.

Um aspecto importante verificado ao longo deste trabalho foi que para analisar chumbo em amostras de água de chuva, foi empregado HCl 0,05 mol L⁻¹ como eletrólito suporte e neste meio a resposta obtida foi linear (foi possível

trabalhar com regressão linear para quantificação deste metal, apesar do intervalo de linearidade ser pequeno). Em meio de HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e usando eletrodos de ouro, a resposta para chumbo não é linear em relação à concentração, mas pode ser descrita por uma equação de segunda ordem. Este desempenho foi validado em análises de recuperação e de uma amostra certificada.

A validação dos métodos de pré-tratamento e de quantificação destes metais em águas naturais consistiu na análise destes íons em uma amostra certificada adquirida do National Institute of Standards & Technology (NIST - 1640). Na Tabela 9 são apresentados os valores encontrados usando o método de redissolução por onda quadrada, após esta amostra ser submetida ao mesmo processo de pré-tratamento. Considerando os resultados obtidos para a amostra certificada, podemos afirmar que no meio utilizado ($\text{HNO}_3 + \text{NaCl}$), os demais analitos presentes não interferem na quantificação de chumbo, cobre e mercúrio na faixa de concentração em que se encontram.

Tabela 9: Comparação entre os valores certificados ou adicionados e os analisados para chumbo, cobre e mercúrio usando o método de redissolução por onda quadrada.

Elemento	Valor certificado $\mu\text{g L}^{-1}$	Valor encontrado $\mu\text{g L}^{-1}$	Erro %
Chumbo	$27,89 \pm 0,14$	$27,04 \pm 1,92$	(-) 2,91
Cobre	$85,2 \pm 1,2$	$88,7 \pm 1,4$	(+) 3,95
Mercúrio	7,04*	$6,97 \pm 0,27$	(-) 1,01

*Concentração adicionada à amostra SRM1640 do NIST.

n = 3

Aplicando o teste t para os resultados apresentados na Tabela acima (medidas realizadas em triplicata), foram obtidos os valores (0,77), (4,33) e (0,45) para chumbo, cobre e mercúrio, respectivamente, para um valor tabelado de 4,30 (nível de confiança de 95 %). Estes resultados evidenciam o bom desempenho do método de análise e de pré-tratamento de amostras utilizados. Como neste caso, a amostra certificada não continha mercúrio, foi considerado como valor verdadeiro a concentração adicionada.

3.6.1.1. Conclusões parciais

Os resultados aqui apresentados demonstram que o procedimento de decomposição de matéria orgânica em amostras de água natural empregando frascos de polipropileno descartáveis e aquecimento por banho-maria é adequado para a determinação de chumbo, cobre e mercúrio utilizando voltametria de redissolução por onda quadrada. A simplicidade e o baixo custo são as principais vantagens deste procedimento. Problemas quanto a perdas ou contaminações também são reduzidos, visto que ocorre pouca manipulação das amostras. Para casos envolvendo um grande número de amostras (~ 50), o tempo unitário consumido por amostra passa a ser muito pequeno, uma vez que todas as amostras podem ser tratadas simultaneamente. O tempo gasto na análise passa a ser o determinante do processo.

3.6.2. Estudos para eliminação de interferentes

Apesar de serem bastante satisfatórios, os resultados obtidos com a análise da amostra certificada e com o processo de pré-tratamento para eliminação da matéria orgânica, testes com a presença de cádmio e cobre em concentrações mais elevadas do que aquelas presentes na amostra certificada, demonstraram ser fortes interferentes na análise de chumbo usando eletrodos de ouro. O cobre pode causar problemas em concentrações elevadas, devido à formação de intermetálicos, impossibilitando a análise de chumbo. O cádmio apresenta um pico de redissolução que se sobrepõem ao do chumbo, apresentando, porém, uma sensibilidade muito inferior. Apesar da presença de cádmio em concentrações elevadas não ser comum, foram realizados estudos para contornar ambos os problemas.

Numa solução contendo chumbo e cádmio em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl , a adição de orto-fenantrolina numa concentração de $4,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ provoca a complexação seletiva de cádmio, deixando o chumbo livre em solução para sua posterior análise. Na Figura 29 é apresentada a influência da adição de concentrações crescentes de cádmio na análise de uma solução contendo $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo com (Fig. 29-A) e sem a presença de orto-fenantrolina (Fig. 29-B).

Figura 29: Influência da adição de orto-fenantrolina ($4,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na análise de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo por redissolução por onda quadrada em presença de concentrações crescentes de cádmio ($35, 69, 102, 135, 168$ e $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). (A) Com orto-fenantrolina. (B) Sem orto-fenantrolina.

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para a análise de uma solução padrão de chumbo em presença de cádmio com e sem a presença de orto-fenantrolina.

Tabela 10: Estudo de recuperação de chumbo na presença de cádmio com e sem fenantrolina usando eletrodos de ouro.

Conc. inicial de Pb^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Conc. de Cd^{2+} adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Conc. de o-fenantrolina adicionada (mol L^{-1})	Conc. de Pb^{2+} analisada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação. (%)
9,67	38,7	-	12,5	129
3,3	39,2	-	5,2	158
3,3	39,5	$4,8 \times 10^{-4}$	3,2	97

Na Figura 30 é apresentado um estudo para resolução de interferências causadas por elevadas concentrações de cobre na quantificação de chumbo utilizando eletrodos de ouro. Como pode ser observado, o pico de chumbo diminui acentuadamente com a adição de concentrações mais elevadas de cobre. A adição de EDTA, porém, minimiza esta interferência.

Figura 30: Estudo de interferência de elevadas concentrações de cobre na quantificação de chumbo utilizando eletrodos de ouro. (a) $6 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} ; (b) $6 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} + $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} ; (c) $6 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} + $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} + $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em meio de NaOH $3,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
Eletrólito: HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + NaCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$.

3.6.2.1. Conclusões parciais

O uso de o-fenantrolina para eliminação da interferência de cádmio na análise de chumbo usando eletrodos de ouro mostrou-se muito eficaz, possibilitando a análise de chumbo na presença de concentrações elevadas de cádmio. O uso de EDTA em meio de NaOH para eliminação da interferência de elevadas concentrações de cobre na análise de chumbo com eletrodos de ouro não apresentou o mesmo desempenho, sendo que amostras com este perfil poderiam gerar resultados imprecisos usando este método de análise.

3.7. Estudos para análise de íons por eletroforese capilar

No segundo semestre de 2003 foi iniciado um estudo sobre a potencialidade de utilizar um equipamento de eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato construído em nosso laboratório [199, 200] para análise de alguns íons nas amostras de água coletadas no sistema Guarapiranga. O objetivo deste estudo é de complementar os resultados obtidos para análise de metais por métodos eletroanalíticos de redissolução nestas amostras. A intenção inicial foi de fazer uso de métodos de análise já estabelecidos pelo grupo de pesquisa do professor Claudimir L. do Lago [33, 205] para monitoramento de alguns íons nestas amostras.

O método usando como tampão de corrida uma solução composta por ácido láctico/HIS 20 mmol L⁻¹ e de éter coroa 18-crown-6 2,5 mmol L⁻¹ possibilita a análise de NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Li⁺. Para avaliar o teor dos principais ânions presentes, utilizou-se o método com MES/HIS 20 mmol L⁻¹ e CTAH 0,16 mmol L⁻¹ como tampão para a análise de Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CH₃COO⁻ e lactato. Dentre estes íons, a Legislação Brasileira [9] impõe os limites máximos em águas para consumo humano para as seguintes espécies: NH₄⁺, Li⁺, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ (1,5; 2,5; 250; 10 e 250 mg L⁻¹, respectivamente).

A Figura 31 apresenta o desempenho do tampão de corrida composto por ácido láctico/HIS 20 mmol L⁻¹, éter coroa 18-crown-6 2,5 mmol L⁻¹ e 5% em metanol para análise de cátions em amostras de água do Sistema Guarapiranga.

Figura 31: Eletroferogramas obtidos para: (A) uma solução padrão contendo NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e trietanolamina (3, 3, 6, 6, 3, 3 e 32 mg L^{-1} , respectivamente); (B) uma amostra de água do córrego Guavirutuba. Eletrólito de corrida: ácido láctico/HIS 20 mmol L^{-1} , éter coroa 18-crown-6 2,5 mmol L^{-1} e 5% em metanol; Capilar de sílica fundida de 50 cm de comprimento e 75 μm de diâmetro interno; Injeção: 30 s a 10 cm; PS: 25 kV.

Na Figura 32 é apresentado o desempenho do tampão de corrida, composto por MES/HIS 20 mmol L^{-1} e CTAH 0,16 mmol L^{-1} para análise de ânions em uma amostra de água do Sistema Guarapiranga (barragem). São apresentados eletroferogramas de uma amostra antes (A) e após (B) a adição de cloreto, nitrato, sulfato, formiato, acetato e lactato (12, 4, 8, 3, 8 e 24 mg L^{-1} , respectivamente).

Figura 32: Eletroferogramas obtidos para uma amostra coletada na barragem da represa Guarapiranga sem (A) e com (B) adição de concentrações conhecidas de cloreto, nitrato, sulfato, formiato, acetato e lactato (12; 4; 8; 3; 8 e 24 mg L⁻¹, respectivamente). Padrão interno: aspartato (21 mg L⁻¹); Eletrólito de corrida: 20 mmol L⁻¹ MES/HIS e 0,16 mmol L⁻¹CTAH; Capilar de sílica fundida de 50 cm de comprimento e 75 µm de diâmetro interno; Injeção: 30 s a 9 cm; PS: -25 kV.

Em ambos os métodos (cátions e ânions) foi necessário realizar estudos para identificar outros íons a serem utilizados como padrões internos. Nos métodos anteriormente desenvolvidos para análise de cátions, o lítio era utilizado como padrão interno [205]. No estudo envolvendo as águas da represa, este é um íon a ser monitorado, de forma que foi necessário buscar outro padrão interno. Para análise de ânions, lactato havia sido utilizado como padrão interno em outros estudos [33]. Este ânion, porém, não apresentou bom desempenho em amostras de água do sistema Guarapiranga, principalmente em casos de amostras que continham fosfato, pois, apesar do sinal para este íon (fosfato) no tampão MES/HIS ser pouco sensível e deformado, sua presença provoca uma perturbação na linha base junto ao sinal do lactato, pois ambos apresentam tempos de migração semelhantes neste meio.

O uso de um programa de simulação Peakmaster 5.0 [206, 207] foi útil para identificação dos novos íons a serem utilizados como padrões internos, facilitando

significativamente esta etapa. Este programa de simulação possui uma biblioteca com um grande número de substâncias químicas com seus respectivos pKa e mobilidades relativas. Vários parâmetros podem ser informados ao programa para posterior simulação, como: comprimento do capilar, posicionamento do detector, polaridade do potencial aplicado, potencial de separação, presença de fluxo eletroosmótico, tempo do fluxo eletroosmótico, tipo de detecção e tampão de corrida. Além da simulação do eletroferograma, o programa informa algumas características do tampão de corrida escolhido, como: pH, força iônica, condutividade, resistividade, capacidade tamponante e a existência de possíveis picos de sistema. A identificação dos padrões internos trietanolamina para análise de cátions e ácido aspártico para ânions foi realizada com um número reduzido de experimentos de laboratório. Com o auxílio do programa de simulação, foi possível testar somente os íons que apresentavam tempos de migração diferentes dos íons presentes nas amostras, previamente estudadas.

Apesar de não haver na literatura um método estabelecido para a análise dos ânions fluoreto e fosfato por eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato, optou-se em realizar alguns estudos com este intuito devido a importância do monitoramento destes íons em águas. A Legislação Brasileira estabelece 1,4 e 0,15 mg L⁻¹ como concentração máxima aceitável para fluoreto e fósforo (total), respectivamente, em águas para consumo humano do tipo Classe 3. O uso do programa de simulação Peakmaster 5.0 novamente foi bastante útil nesta etapa do trabalho.

As simulações realizadas com este programa indicaram que um tampão com pH em torno de 9,3 apresentaria uma boa resolução para fluoreto e fosfato. Como o detector disponível era condutométrico, o ideal seria que este tampão apresentasse baixa mobilidade, uma vez que estes ânions neste pH apresentam mobilidade elevada. Uma solução tampão que apresenta estas características é constituída por TRIS/TAPS 10 mmol L⁻¹ e CTAH 0,15 mmol L⁻¹, com pH 9,3, acertado com LiOH. Neste meio, alcançou-se uma condição onde os dois ânions apresentam boa resolução e sensibilidade.

Estudos de adição e recuperação usando este tampão e uma amostra de água do sistema Guarapiranga (Fig. 33A) indicaram que é possível realizar análises de fluoreto sem tratamento prévio da amostra, pois o sinal para 1 mg L⁻¹ de fluoreto

adicionado foi recuperado apresentando a mesma sensibilidade de uma solução padrão com esta concentração. Para fosfato, porém, o comportamento foi diferente, uma vez que para a adição de 1 mg L^{-1} não houve recuperação do sinal (Fig. 33-B). O pico para fosfato somente foi detectado com a adição de 7 mg L^{-1} do analito (Fig. 33-C), uma concentração sete vezes maior que a de fluoreto. Este resultado foi inesperado, visto que os dois ânions apresentaram sensibilidade similar neste meio, pelo menos quando se utiliza uma solução padrão. Além disto, testes realizados usando o método espectrofotométrico de azul de molibdênio demonstraram a presença de fosfato nesta amostra coletada no sistema Guarapiranga numa concentração em torno de $7,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 33: Estudos de adição e recuperação para análise de fluoreto e fosfato em uma amostra de água do sistema Guarapiranga usando o tampão TRIS/TAPS 10 mmol L^{-1} e CTAH $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 9,3). (A) sinal da amostra; (B) sinal da amostra com adição de 1 mg L^{-1} de fluoreto e fosfato e (C) sinal da amostra com adição de 1 mg L^{-1} de fluoreto e 7 mg L^{-1} de fosfato. Condições de injeção: 30 s, 9 cm. PS: 20 kV.

Como o monitoramento de fosfato é muito importante do ponto de vista ambiental, optou-se por buscar alternativas que tornassem viável a quantificação deste ânion nestas amostras. A primeira variável avaliada foi a influência da matéria orgânica, a qual poderia estar ligada ao fosfato presente nas amostras,

inviabilizando a análise. Em quantificações por eletroforese capilar, as amostras não podem ser excessivamente acidificadas para destruição da matéria orgânica, artifício usado para quantificação dos metais pesados por métodos voltamétricos, pois o ânion do ácido adicionado inviabilizaria qualquer análise, sobrepondo-se ao sinal do fosfato, devido a sua elevada concentração (tipicamente $0,2 \text{ mol L}^{-1}$).

Uma alternativa testada foi a destruição da matéria orgânica via foto-degradação. Para tanto, foi utilizado um sistema [208] onde as amostras são introduzidas (em fluxo) em um tubo de Teflon[®] (que é permeável à irradiação UV), posicionado em forma de uma serpentina, ao redor de uma lâmpada de mercúrio (uma lâmpada de iluminação pública, da qual havia sido removido o bulbo de vidro externo). Além da exposição à irradiação UV, o sistema também apresentava controle automático de temperatura. Fazendo uso deste sistema, uma amostra de água foi introduzida (1 mL) e recirculada durante 1 hora. Após este tratamento, a amostra foi injetada nas mesmas condições de análise apresentada na Figura 33. Não foi possível observar se este processo de foto-degradação disponibilizou o fosfato presente nesta amostra para análise, uma vez que surgiu um pico de contaminação de grande intensidade com o mesmo tempo de migração do fluoreto e fosfato. Após alguns testes, chegou-se a conclusão de que se tratava da deterioração do teflon[®] causada pela luz UV, contaminando a amostra com fluoreto, originalmente presente neste material.

Outra opção testada foi a substituição do tampão TRIS/TAPS, (que tem baixa capacidade complexante) por um tampão de corrida com tais características. O tampão utilizado para análise de cátions (ácido láctico/HIS 20 mmol L^{-1}) possui capacidade de complexar fortemente vários íons metálicos. Esta característica foi explorada anteriormente para melhor resolução entre os picos dos cátions sódio, cálcio e magnésio [205]. Optou-se então, em testar este artifício para análise de ânions.

Na Figura 34-A é apresentado o eletroferograma simulado (Peakmaster 5.0) com os ânions normalmente presentes em águas de reservatórios usando o tampão ácido láctico/HIS 20 mmol L^{-1} , pH 4,9, utilizado até então para quantificação de cátions. Fica evidente que a sensibilidade para fosfato e acetato não é boa. Na Figura 34-B é apresentado o eletroferograma já otimizado (usando o simulador) para fluoreto e fosfato usando de ácido láctico 10 mmol L^{-1} e HIS $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, pH 3,7. A

melhora do sinal para fosfato ocorreu devido a dois fenômenos: (1) diminuição da concentração do tampão de corrida; (2) diminuição do pH do tampão de 4,9 para 3,7, o que proporcionou uma maior protonação do ácido láctico. A modificação destes dois parâmetros baixou sensivelmente a condutividade/mobilidade do tampão de corrida, enquanto que a mobilidade do ânion dihidrogenofosfato foi mantida constante ($pK_{a \text{ ác. fosfórico}} = 2,16 - 7,21 \text{ e } 12,67$).

Figura 34: Eletroferogramas para ânions, obtidos com auxílio do programa de simulação Peakmaster 5.0, usando ácido láctico e histidina como tampão de corrida. (A) ácido láctico/histidina 20 mmol L⁻¹, pH 5,0; (B) ácido láctico 10 mmol L⁻¹ e histidina 2,5 mmol L⁻¹, pH 3,7.

Após os testes simulados, a melhor condição encontrada foi avaliada experimentalmente com soluções padrões contendo os ânions fluoreto, fosfato, formiato, succinato (padrão interno) e acetato. A Figura 35 apresenta os eletroferogramas (A) obtidos para uma solução contendo estes ânions obtidos experimentalmente e (B) por simulação. A escolha do padrão interno também foi facilitada com a utilização do programa de simulação.

Figura 35: Comparação entre eletroferogramas (A) obtidos experimentalmente e (B) por simulação para análise de ânions. Tampão: ácido láctico 10 mmol L⁻¹, HIS 2,5 mmol L⁻¹ e CTAH 0,32 mmol L⁻¹, pH 3,7. Concentração dos ânions no eletroferograma experimental: 5 – 5 – 12 – 12 e 25 mg L⁻¹ para fluoreto, fosfato, formiato, succinato (padrão interno) e acetato, respectivamente. Injeção: 40 s; 9 cm. PS: 25 kV.

O monitoramento das amostras foi realizado usando os parâmetros de injeção da Figura 35, onde o limite de detecção para fosfato foi calculado em 1,0 mg L⁻¹. Nestas condições, porém, este método não é adequado para o monitoramento de fosfato em águas, pois o limite de detecção está acima do máximo estabelecido pela Legislação Brasileira (0,15 mg L⁻¹ para águas de classe 3). Para tentar contornar este problema, foi realizado um estudo com o objetivo de melhorar a sensibilidade do método para fosfato. Um artifício testado foi o aumento do volume de amostra injetada, onde a injeção de 40 s a 9 cm foi estendida para 120 s a 12 cm. A Figura 36 apresenta dois eletroferogramas para uma amostra de água coletada no rio Embu Mirim utilizando a injeção de um volume maior de amostra. O sinal A é a amostra sem adição e B com adição de metano-sulfonato, fluoreto, fosfato, formiato e acetato (4,4 - 0,5 - 0,5 - 1,2 e 2,5 mg L⁻¹, respectivamente). Em ambas as soluções, foi adicionado o ânion succinato como padrão interno (12 mg L⁻¹). Os resultados obtidos neste experimento demonstram que é possível baixar o limite de detecção para fosfato injetando um volume maior de amostra sem perda significativa de resolução entre os picos dos demais analitos. Desta forma, é possível monitorar fosfato em águas por eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato. O limite de detecção calculado nestas condições é de 0,15; 0,05; 0,14; 0,09 e

0,33 mg L⁻¹ para metano-sulfonato, fluoreto, fosfato, formiato e acetato, respectivamente.

Figura 36: Eletroferogramas obtidos para uma amostra de água coletada no rio Embu Mirim. (A) sinal sem adição; (B) sinal com adição de metano-sulfonato, fluoreto, fosfato, formiato e acetato (2,4 - 0,5 - 0,5 - 1,2 e 2,5 mg L⁻¹, respectivamente). Capilar: sílica fundida de 50 cm de comprimento e 75 µm de diâmetro interno; Injeção: 120 s, 12 cm; PS: -25 kV; Tampão: ácido láctico/HIS/CTAH (10 - 2,5 e 0,32 mmol L⁻¹, respectivamente)

O tampão ácido láctico/HIS, devido ao seu pH (3,7), apresenta um nível de ruído menor quando a concentração do inversor de fluxo é um pouco maior (0,32 mmol L⁻¹) do que aquela normalmente utilizada em estudos com outros tampões de corrida (0,2 mmol L⁻¹). Esta concentração aumenta a velocidade do fluxo eletroosmótico, o que faz com que a solução no interior do capilar se renove mais rapidamente e seja menos suscetível ao calor gerado pela diferença de potencial aplicado na análise eletroforética (-25 kV). No entanto, o aumento da concentração de CTAH diminui a sensibilidade e resolução (alargamento de pico) para sulfato, fenômeno provocado pela provável interação do ânion com o CTAH da parede do capilar. Este fenômeno também se repete quando uma concentração maior de CTAH é adicionada ao tampão MES/HIS. Na Figura 37 são apresentados os eletroferogramas para análise de ânions com a injeção da mesma amostra em

ambos os tampões. Como pode ser observado, na Figura 37-B, onde o tampão com concentração maior de CTAH é utilizado, não há sinal para sulfato. Por este motivo, o ânion sulfato somente pôde ser quantificado no tampão MES/HIS. Os ânions cloreto, nitrato e acetato, também puderam ser quantificados usando este tampão.

Figura 37: Comparação entre eletroferogramas obtidos para uma mesma amostra usando diferentes tampões. (A) MES/HIS/CTAH, pH 6,0 (20; 20 e 0,16 mmol L⁻¹, respectivamente), injeção: 30 s a 9 cm; PS: -25 kV; (B) ácido láctico/HIS/CTAH, pH 3,7 (10 - 2,5 e 0,32 mmol L⁻¹, respectivamente), injeção: 40 s; 9 cm. PS: -25 kV.

3.7.1. Conclusões parciais

Os estudos realizados até aqui não são uma garantia de que os resultados obtidos por eletroforese capilar no monitoramento de íons em águas naturais são absolutamente confiáveis. Apesar de se tratar de uma técnica de separação, o detector é universal (condutométrico), podendo, portanto, haver analitos com o mesmo tempo de migração sobrepostos no mesmo pico. Estudos de adição e recuperação, análises de amostras certificadas e comparação dos resultados obtidos com outra técnica (cromatografia de íons, por exemplo) seriam alguns dos artifícios que poderiam ser utilizados para validar tais resultados. Porém, como foi comentado anteriormente, o uso da eletroforese capilar teve por objetivo complementar os resultados obtidos para metais por redissolução eletroquímica, não sendo portanto, o tema principal desta tese. Os estudos aqui iniciados terão continuidade no futuro.

Um método a ser desenvolvido trata da análise simultânea de cloreto, nitrato, nitrito, fluoreto e fosfato em águas naturais.

3.8. Resultados obtidos para o monitoramento de íons em águas coletadas no sistema Guarapiranga.

Os limites de detecção calculados para estes íons são apresentados na Tabela 11. Estes cálculos foram realizados para um tempo de pré-concentração de 300 s usando redissolução voltamétrica por onda quadrada para chumbo, cobre e mercúrio e 30 s de injeção a uma altura de 9 cm para os íons analisados por eletroforese capilar. O tempo de 40 s foi usado somente para fluoreto e fosfato. Este limite foi calculado considerando o desvio médio do ruído da linha base multiplicado por três.

Tabela 11: Limites de detecção para chumbo, cobre e mercúrio usando redissolução voltamétrica por onda quadrada e eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato para os demais íons.

Íon	LD / $\mu\text{g L}^{-1}$	Íon	LD / mg L^{-1}	Íon	LD / mg L^{-1}	Íon	LD / mg L^{-1}	Íon	LD / mg L^{-1}
Pb²⁺	0,08	NH₄⁺	0,09	Ca²⁺	0,20	Cl⁻	0,23	CH₃COO⁻	4,26
Cu²⁺	0,09	K⁺	0,18	Mg²⁺	0,19	NO₃⁻	0,43	PO₄³⁻	1,00
Hg²⁺	0,1	Na⁺	0,19	Li⁺	0,23	SO₄²⁻	0,50	F⁻	0,75

Durante os anos de 2002 e 2003 foram realizadas 8 coletas de amostras de água em seis diferentes pontos do sistema Guarapiranga. Nas Tabelas a seguir são apresentados os resultados obtidos para os seguintes parâmetros: pH, condutividade, chumbo, cobre, amônio, potássio, sódio, cálcio, magnésio, cloreto, nitrato, sulfato, acetato e fosfato. Dois parâmetros (pH e condutividade) foram medidos em campo no ato da coleta. A condutividade somente passou a ser medida após iniciar o monitoramento de cátions e ânions por eletroforese capilar. Os íons mercúrio, lítio e fluoreto também foram monitorados, mas em todas as amostras o nível de concentração se encontrava abaixo do limite de detecção dos métodos utilizados. Os resultados obtidos para o monitoramento de íons realizados em

amostras coletadas no sistema Guarapiranga são apresentados nas Tabelas que se seguem. As análises foram realizadas em triplicatas.

Tabela 12: pH e condutividade ($\mu\Omega \text{ cm}^{-1}$)

	2002				2003							
Amostras	14/05	26/07	05/09	19/11	28/02	30/04		29/07		08/10		
	pH	pH	pH	pH	pH	pH	Cond.	pH	Cond.	pH	Cond.	
Parelheiros	7,5	8,1	7,8	8,4	6,0	7,8	175	7,7	185	7,7	206	
Embu Guaçu	6,0	6,7	6,7	6,3	6,7	6,2	35	6,3	39	6,6	43	
Embu Mirim	7,0	7,1	7,0	6,9	6,9	6,7	180	6,9	204	7,1	253	
Guavirutuba	7,3	7,4	7,3	7,5	7,1	7,1	560	7,5	558	7,2	609	
Córrego Itupu	7,5	7,3	7,3	7,3	7,6	7,2	450	7,4	515	7,3	536	
Barragem	7,8	7,8	7,5	8,4	8,3	8,6	120	8,2	142	8,1	147	

Tabela 13: Chumbo ($\mu\text{g L}^{-1}$)

	2002				2003			
Amostras	14/05	26/07	05/09	19/11	28/02	30/04	29/07	08/10
Parelheiros	0,8 ± 0,08	1,04 ± 0,15	2,31 ± 0,18	0,54 ± 0,12	< LD	0,71 ± 0,16	< LD	2,33 ± 0,16
Embu Guaçu	2,61 ± 0,14	0,69 ± 0,06	1,29 ± 0,12	0,78 ± 0,15	0,78 ± 0,15	0,99 ± 0,03	< LD	1,04 ± 0,12
Embu Mirim	< LD	0,45 ± 0,01	0,84 ± 0,09	1,10 ± 0,20	0,46 ± 0,20	0,41 ± 0,06	1,98 ± 0,01	1,00 ± 0,04
Guavirutuba	< LD	1,24 ± 0,52	2,65 ± 0,19	1,76 ± 0,15	0,85 ± 0,31	2,62 ± 0,02	1,88 ± 0,04	2,57 ± 0,04
Itupu	< LD	0,95 ± 0,01	1,88 ± 0,34	7,02 ± 1,63	2,12 ± 0,35	1,74 ± 0,14	5,07 ± 0,05	3,50 ± 0,11
Barragem	< LD	< LD	< LD	0,99 ± 0,32	< LD	< LD	< LD	< LD

LD: 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$; n = 3

Tabela 14: Cobre ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Amostras	2002				2003			
	14/05	26/07	05/09	19/11	28/02	30/04	29/07	08/10
Parelheiros	12,32 $\pm$ 0,71	11,61 $\pm$ 0,71	2,52 $\pm$ 0,51	1,41 $\pm$ 0,25	0,35 $\pm$ 0,10	1,12 $\pm$ 0,08	2,05 $\pm$ 0,31	2,45 $\pm$ 0,10
Embu Guaçu	3,74 $\pm$ 0,22	5,75 $\pm$ 0,22	1,72 $\pm$ 0,33	6,46 $\pm$ 0,70	0,85 $\pm$ 0,08	1,99 $\pm$ 0,02	1,54 $\pm$ 0,02	1,84 $\pm$ 0,07
Embu Mirim	16,30 $\pm$ 1,10	2,10 $\pm$ 0,06	1,95 $\pm$ 0,11	1,90 $\pm$ 0,21	< LD	1,22 $\pm$ 0,06	1,51 $\pm$ 0,01	1,35 $\pm$ 0,08
Guavirutuba	8,09 $\pm$ 1,05	6,10 $\pm$ 1,27	16,72 $\pm$ 3,03	2,70 $\pm$ 1,20	3,45 $\pm$ 0,23	11,29 $\pm$ 1,69	4,13 $\pm$ 0,02	5,29 $\pm$ 0,29
Itupu	11,10 $\pm$ 0,60	10,08 $\pm$ 0,53	1,57 $\pm$ 0,05	5,82 $\pm$ 0,98	8,26 $\pm$ 0,42	2,14 $\pm$ 0,35	5,31 $\pm$ 0,04	6,28 $\pm$ 0,28
Barragem	31,92 $\pm$ 0,68	26,65 $\pm$ 0,37	25,38 $\pm$ 1,25	18,93 $\pm$ 1,92	15,93 $\pm$ 1,23	13,67 $\pm$ 0,04	37,6 $\pm$ 0,75	10,79 $\pm$ 0,25

LD: 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ **Tabela 15:** Potássio e sódio (mg L^{-1})

Amostras	K^+			Na^+		
	30/04/03	29/07/03	08/10/03	30/04/03	29/07/03	08/10/03
Parelheiros	5,51 $\pm$ 0,18	5,71 $\pm$ 0,10	5,61 $\pm$ 0,31	20,86 $\pm$ 1,23	18,81 $\pm$ 0,83	21,85 $\pm$ 0,39
Embu Guaçu	0,41 $\pm$ 0,03	1,48 $\pm$ 0,01	2,11 $\pm$ 0,03	2,31 $\pm$ 0,07	4,13 $\pm$ 0,10	5,88 $\pm$ 0,25
Embu Mirim	5,30 $\pm$ 0,08	4,59 $\pm$ 0,09	6,92 $\pm$ 0,35	16,21 $\pm$ 0,55	16,84 $\pm$ 0,04	28,73 $\pm$ 0,55
Guavirutuba	10,95 $\pm$ 0,43	11,20 $\pm$ 0,11	14,06 $\pm$ 0,68	39,58 $\pm$ 2,37	42,00 $\pm$ 0,71	60,72 $\pm$ 1,89
Itupu	9,12 $\pm$ 0,43	9,47 $\pm$ 0,45	14,45 $\pm$ 2,25	34,22 $\pm$ 1,23	35,99 $\pm$ 1,30	52,33 $\pm$ 2,76
Barragem	5,52 $\pm$ 0,07	3,73 $\pm$ 0,16	6,12 $\pm$ 0,08	14,76 $\pm$ 1,37	14,27 $\pm$ 0,75	24,04 $\pm$ 0,67

LD: K^+ (0,18 mg L^{-1}) e Na^+ (0,19 mg L^{-1})

Tabela 16: Cálcio e magnésio (mg L^{-1})

Amostras	Ca^{2+}			Mg^{2+}		
	30/04/03	29/07/03	08/10/03	30/04/03	29/07/03	08/10/03
Parelheiros	$15,83 \pm 0,47$	$10,55 \pm 0,19$	$8,33 \pm 0,13$	$2,11 \pm 0,91$	$1,61 \pm 0,09$	$1,91 \pm 0,19$
Embu Guaçu	$1,41 \pm 0,10$	$1,91 \pm 0,13$	$2,06 \pm 0,06$	$0,52 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,03$	$0,87 \pm 0,06$
Embu Mirim	$10,64 \pm 0,73$	$8,11 \pm 0,15$	$7,52 \pm 0,36$	$2,06 \pm 0,07$	$1,59 \pm 0,04$	$1,95 \pm 0,15$
Guavirutuba	$13,34 \pm 2,49$	$20,18 \pm 0,08$	$16,68 \pm 0,22$	$2,98 \pm 0,14$	$3,32 \pm 0,03$	$4,30 \pm 0,03$
Itupu	$21,07 \pm 1,18$	$11,23 \pm 0,63$	$9,34 \pm 0,68$	$3,30 \pm 0,17$	$2,78 \pm 0,17$	$2,94 \pm 0,18$
Barragem	$9,44 \pm 0,18$	$9,10 \pm 0,11$	$7,66 \pm 0,05$	$1,74 \pm 0,02$	$1,52 \pm 0,08$	$1,87 \pm 0,10$

LD: Ca^{2+} ($0,20 \text{ mg L}^{-1}$) e Mg^{2+} ($0,19 \text{ mg L}^{-1}$)

Tabela 17: Amônio e fosfato (mg L^{-1}).

Amostras	NH_4^+			PO_4^{3-}		
	30/04/03	29/07/03	08/10/03	30/04/03	29/07/03	08/10/03
Parelheiros	$0,53 \pm 0,37$	$0,89 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,02$	< LD	< LD	< LD
Embu Guaçu	$0,27 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,01$	< LD	< LD	< LD
Embu Mirim	$3,35 \pm 0,23$	$6,82 \pm 0,10$	$12,26 \pm 0,21$	< LD	< LD	< LD
Guavirutuba	$37,71 \pm 0,68$	$29,72 \pm 1,19$	$34,11 \pm 1,06$	$7,84 \pm 0,24$	$6,14 \pm 0,37$	$9,72 \pm 0,10$
Itupu	$22,19 \pm 0,53$	$28,88 \pm 0,69$	$32,11 \pm 0,07$	$5,35 \pm 0,11$	$5,01 \pm 0,25$	$5,54 \pm 0,09$
Barragem	< LD	< LD	$0,56 \pm 0,06$	< LD	< LD	< LD

LD: NH_4^+ ($0,09 \text{ mg L}^{-1}$) e PO_4^{3-} ($1,00 \text{ mg L}^{-1}$)

Tabela 18: Cloreto e nitrato (mg L^{-1}).

Amostras	Cl^-			NO_3^-		
	30/04/03	29/07/03	08/10/03	30/04/03	29/07/03	08/10/03
Parelheiros	$24,36 \pm 0,97$	$24,98 \pm 1,25$	$28,46 \pm 0,74$	$0,13 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,02$	$1,69 \pm 0,06$
Embu Guaçu	$3,84 \pm 0,07$	$6,23 \pm 0,17$	$5,05 \pm 0,10$	$0,70 \pm 0,04$	$1,43 \pm 0,08$	$1,10 \pm 0,02$
Embu Mirim	$16,18 \pm 1,05$	$22,83 \pm 0,23$	$23,00 \pm 0,26$	$2,62 \pm 0,12$	$0,37 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$
Guavirutuba	$53,68 \pm 0,81$	$49,75 \pm 0,25$	$50,81 \pm 0,25$	< LD	< LD	< LD
Itupu	$42,94 \pm 0,21$	$44,99 \pm 1,98$	$46,86 \pm 0,47$	< LD	< LD	< LD
Barragem	$12,49 \pm 0,59$	$16,14 \pm 0,58$	$23,24 \pm 0,21$	$1,47 \pm 0,05$	$3,19 \pm 0,09$	$3,32 \pm 0,05$

LD: Cl^- ($0,23 \text{ mg L}^{-1}$) e NO_3^- ($0,43 \text{ mg L}^{-1}$)**Tabela 19:** Sulfato e acetato (mg L^{-1}).

Amostras	SO_4^{2-}			CH_3COO^-		
	30/04/03	29/07/03	08/10/03	30/04/03	29/07/03	08/10/03
Parelheiros	$10,38 \pm 0,03$	$13,06 \pm 0,65$	$13,01 \pm 0,13$	< LD	< LD	< LD
Embu Guaçu	$1,22 \pm 0,02$	$1,41 \pm 0,05$	$1,40 \pm 0,03$	< LD	< LD	< LD
Embu Mirim	$6,73 \pm 0,17$	$4,87 \pm 0,23$	$7,89 \pm 0,08$	< LD	< LD	< LD
Guavirutuba	$28,77 \pm 0,40$	$26,50 \pm 0,50$	$24,14 \pm 1,04$	$16,57 \pm 0,10$	< LD	$11,78 \pm 0,06$
Itupu	$25,13 \pm 0,25$	$23,47 \pm 1,22$	$18,38 \pm 0,17$	$5,96 \pm 0,06$	$13,64 \pm 0,55$	$16,08 \pm 0,42$
Barragem	$6,31 \pm 0,16$	$6,97 \pm 0,23$	$8,23 \pm 0,36$	< LD	< LD	< LD

LD: SO_4^{2-} ($0,20 \text{ mg L}^{-1}$) e CH_3COO^- ($0,19 \text{ mg L}^{-1}$)

Na Figura 38, os resultados obtidos para o monitoramento de íons no sistema Guarapiranga são apresentados em forma de gráficos, onde a linha tracejada demonstra o limite máximo estabelecido pela legislação Brasileira para o analito em questão [9]

Figura 38: Variações das concentrações de espécies químicas presentes nas águas coletadas do sistema Guarapiranga. (----) Indicação do nível de concentração máxima estabelecida pela Legislação Brasileira para águas de consumo humano. Amostras: (1) Córrego Parelheiros; (2) Rio Embu Guaçu; (3) Rio Embu Mirim; (4) Córrego Guavirutuba; (5) Córrego Itupu e (6) barragem da represa.

Figura 38 (continuação): Variações das concentrações de espécies químicas presentes nas águas coletadas do sistema Guarapiranga. (----) Indicação do nível de concentração máxima estabelecida pela Legislação Brasileira para águas de consumo humano. Amostras: (1) Córrego Parelheiros; (2) Rio Embu Guaçu; (3) Rio Embu Mirim; (4) Córrego Guavirutuba; (5) Córrego Itupu e (6) barragem da represa.

3.8.1. Conclusões parciais

Os resultados apresentados na Figura 38 e nas Tabelas anteriores (12-19) demonstram que os córregos Guavirutuba e Itupu apresentam problemas graves de contaminação por fosfato e amônio, apresentando concentrações muito superiores ao máximo estabelecido pela Legislação Brasileira. Este tipo de poluição é um reflexo direto de alguns problemas crônicos existentes nas margens destes córregos, como alta densidade demográfica, falta de saneamento básico e a existência de um grande número de moradias irregulares. Em relação aos demais íons, todos estão presentes em concentrações mais elevadas nestes dois córregos, com exceção do nitrato. Este ânion, porém, foi detectado junto à barragem da represa. Trata-se, neste caso, de um produto de oxidação completa do nitrogênio amoniacal e/ou orgânico pela ação de bactérias.

Outro problema identificado foi a concentração de cobre presente nas amostras de água coletadas junto à barragem da represa, ligeiramente superior ao máximo estabelecido pela Legislação Brasileira em 4 das 8 coletas realizadas. Os resultados da análise das demais amostras revelam que o cobre não vem dos córregos e rios que abastecem a represa, mas provavelmente sua origem está na adição de sulfato de cobre, realizada para evitar a proliferação das algas. A propagação das algas está diretamente ligada ao nível de nutrientes (principalmente fosfato vindo de detergentes) utilizados pela população que habita o entorno da bacia e que são descarregados na represa.

O ânion acetato está presente em níveis consideráveis nos córregos Itupu e Guavirutuba. Porém, nas amostras coletadas junto à barragem da represa, esta espécie não foi detectada. Isto se deve a três prováveis fenômenos: (a) diluição, pois os outros afluentes não apresentavam níveis detectáveis desta espécie; (b) consumo ou transformação em espécies secundárias pela ação de bactérias e (c) volatilização, uma vez que o íon acetato é volátil.

Os íons chumbo, mercúrio, lítio, fluoreto, cloreto e sulfato estão presentes em níveis bem inferiores ao máximo estabelecido pela legislação brasileira para águas destinadas ao consumo humano. Os íons potássio, sódio, cálcio e magnésio também se encontram em concentrações consideradas normais para este tipo de água.

Em relação as medidas de condutividade, tanto as amostras coletadas junto à barragem da represa, como nos demais afluentes, com exceção feita em relação ao rio Embu Guaçu (condutividade = $\approx 40 \mu\Omega \text{ cm}^{-1}$), são considerados ambientes impactados (condutividade acima de $100 \mu\Omega \text{ cm}^{-1}$) [45]. Em relação às medidas de pH, quase a totalidade das amostras se situavam dentro do intervalo entre 6,5 a 8,5, faixa de pH considerada aceitável, segundo o Ministério da Saúde [48]. Exceção foi observada em algumas coletas no rio Embu-Guaçu onde foi registrado um pH inferior a 6,5 em metade das coletas realizadas.

3.9. Avaliação e caracterização de sensores

3.9.1. Eletrodos de prata construídos a partir de CD-Rs

Após a construção do CDtrodo de prata (detalhes da etapa de construção foram descritos na seção 2.3.1 pág. 42), faz-se necessária uma limpeza prévia do mesmo. O material fotodegradável como cianinas, ftalocianinas ou azocompostos que no processo de fabricação são depositados entre o suporte de polycarbonato e o filme de prata, que é depositado por “sputtering”, pode permanecer sobre a superfície metálica quando esta é deslocada do CD-R. A utilização da voltametria cíclica se mostrou rápida e eficaz para a remoção destes compostos.

A realização de 30 ciclos consecutivos de -300mV a $+450\text{mV}$ com uma velocidade de varredura de 200mV/s em meio de NaNO_3 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e de HNO_3 $0,01\text{ mol L}^{-1}$ é suficiente para obter resultados muito satisfatórios. Nos primeiros ciclos (Figura 39-A), o sinal varia significativamente, porém, nos últimos, este torna-se bastante estável (Figura 39-B). Após esta etapa, o eletrodo pode ser utilizado para medidas potenciométricas e/ou voltamétricas.

Figura 39: Pré-tratamento do CDtrodo de prata. (A) 5 primeiros voltamogramas cíclicos; (B) 5 últimos; Eletrólito: NaNO_3 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e HNO_3 $0,01\text{ mol L}^{-1}$; Velocidade de varredura: 200mV s^{-1} ; Faixa de varredura: -300mV a $+450\text{mV}$ vs Ag/AgCl .

Para caracterizar e avaliar o desempenho dos CDtrodos de prata confeccionados a partir de CD-Rs, vários sistemas conhecidos para este tipo de eletrodo foram testados. Como sensor potenciométrico, sua resposta foi avaliada para íons cloreto. Sob controle amperométrico, seu comportamento foi estudado

para análise de cianeto. Como sensor voltamétrico, os eletrodos foram avaliados para a detecção de íons Pb^{2+} .

Na avaliação por potenciometria, o sistema em fluxo representado na Figura 40 foi implementado para a quantificação de cloreto usando o CDtrodo de prata.

Figura 40: Sistema de injeção em fluxo (a) bomba de aquário; (b) saída do ar excedente; (c,d) válvulas de controle de vazão de ar (2 e 3 vias, respectivamente); (e) reservatório da solução transportadora; (f) injetor-comutador manual; (g) célula FIA; (h) descarte; (i) multímetro; (j) microcomputador.

A base de policarbonato coberta com o filme de prata foi adaptada na mesma célula em fluxo utilizada anteriormente para os estudos chumbo (Fig. 8, pág. 49). A Figura 41A mostra os diagramas obtidos para concentrações crescentes de cloreto na faixa de 5 a 50 mg L^{-1} onde pode-se observar que a resposta do eletrodo é linear em função do log da concentração de cloreto, ($R = 0,998$; $n = 6$), em concordância com a equação de Nernst. Apesar de se tratar de um sistema de injeção em fluxo, a vazão utilizada (2 mL min^{-1}) e a faixa de concentração permitem que o sistema atinja o equilíbrio [209]. Para esta condição, é possível uma frequência analítica de 75 análises/hora. A Figura 41B apresenta um diagrama para concentrações crescentes de cloreto na faixa de 0,25 a 4 mg L^{-1} ($R^2 = 0,998$; $n = 6$) e dois sinais em triplicata para duas amostras comerciais de água mineral (g e h). Neste caso, como as concentrações de cloreto são relativamente baixas, o comportamento do sistema apenas é linear em função do log da concentração para vazões muito menores, visto que nessas condições o sistema necessita de um tempo maior para atingir o equilíbrio. Uma forma viável de se trabalhar nesta faixa de concentração é adotar um

ajuste de segunda ordem entre a variação de potencial e a concentração do analito. Este processo foi repetido várias vezes, obtendo-se resultados reprodutíveis. Trabalhando-se desta forma, foi possível usar uma vazão de 7 mL min^{-1} , aumentando a frequência analítica para 240 análises/hora e possibilitando determinar a concentração de cloreto em águas minerais comerciais sem a necessidade de pré-concentração da amostra. A concentração de cloreto nas amostras foi calculada em $0,12 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ para a amostra (**g**) e $2,11 \pm 0,02 \text{ mg L}^{-1}$ para a amostra (**h**). Vale lembrar que a concentração da primeira amostra é inferior à concentração do primeiro padrão e conseqüentemente tem-se uma maior imprecisão nesta análise.

Figura 41: Diagramas potenciométricos para concentrações crescentes de íons Cl^- . A. (a) 5; (b) 10; (c) 20; (d) 30; (e) 40; (f) 50 mg L^{-1} ; vazão: 2 mL min^{-1} . B. (a) 4; (b) 3; (c) 2; (d) 1; (e) 0,5; (f) $0,25 \text{ mg L}^{-1}$; (g e h) amostras de água mineral. Vazão: 7 mL min^{-1} ; eletrólito: NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; volume injetado: $130 \mu\text{L}$; eletrodo de trabalho: prata.

Os experimentos seguintes envolveram a análise de cianeto por amperometria. Estes experimentos também foram realizados com a utilização da célula em fluxo antes usada para análise de cloreto. O potencial aplicado (0 V vs Ag/AgCl) e o eletrólito utilizado (NaOH) foram idênticos aos descritos em um artigo na literatura [139]. As medidas de corrente foram realizadas com o potenciostato da EG&G modelo 400. Este equipamento converte a corrente medida em um potencial correspondente, sendo que este instrumento era originalmente associado a um registrador X-Y. No presente estudo, o multímetro (modelo HC 608) foi acoplado

diretamente na saída destinada ao registrador. Dessa forma, os resultados puderam ser facilmente transferidos para um microcomputador e os sinais analisados num programa de tratamento de dados.

Na Figura 42 são apresentados os sinais obtidos em injeções sucessivas de concentrações crescentes de cianeto ($2,1$ a $10,4 \text{ mg L}^{-1}$). Observou-se uma excelente linearidade ($R = 0,99995$; $n = 5$) o que demonstra que o CDtrodo de prata apresenta um comportamento comparável ao descrito na literatura [139].

Figura 42: Amperograma para injeções crescentes de CN^- . (a) $2,1$; (b) $4,1$; (c) $6,2$; (d) $8,3$; (e) $10,4 \text{ mg L}^{-1}$. Eletrólito: $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; potencial aplicado: 0 V ; volume injetado: $130 \mu\text{L}$; vazão: 3 mL min^{-1} ; eletrodo de trabalho: prata.

Um terceiro experimento realizado para avaliação e caracterização dos CDtrodos de prata foi a análise de chumbo por redissolução voltamétrica por onda quadrada. Os experimentos foram realizados em uma célula estacionária (“batch”) com sistema de três eletrodos: eletrodo de trabalho (CDtrodo), auxiliar (platina) e referência ($\text{Ag/AgCl}_{\text{sat em KCl}}$).

Na Figura 43-A são apresentados os sinais obtidos para concentrações crescentes de Pb^{2+} na faixa $1,4$ a $18 \mu\text{g L}^{-1}$ e na Figura 43-B para na faixa de 10 a $95 \mu\text{g L}^{-1}$. A regressão linear utilizando a área dos picos em ambos os gráficos resultou num coeficiente de correlação de no mínimo $0,999$. Nestes experimentos foi realizado um pré-tratamento antes de cada análise (o eletrodo era mantido a -100

mV durante 20 s), o potencial de depósito foi fixado em -700 mV, sendo os tempos de deposição fixados em 180 s e 60 s, respectivamente. A redissolução foi realizada variando-se o potencial de -550 mV a 0 mV com uma frequência de 20 Hz.

Figura 43: Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de Pb^{2+} . (A) 1,4 a $18 \mu\text{g L}^{-1}$ para 180 s de depósito. (B) 10 a 95 para 60 s de depósito. Demais condições: potencial de depósito = -700 mV; frequência = 20 Hz; eletrólito: NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; eletrodo de trabalho: prata.

A Figura 44 apresenta a repetibilidade de resposta para $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb^{2+} em 20 medidas sucessivas utilizando um CDtrodo de prata, com tempo de depósito de 120 s. O desvio padrão relativo calculado foi de 0,6 %.

Figura 44: Estudo da repetibilidade de sinal para $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb^{2+} . Tempo de depósito: 120 segundos. Demais condições: potencial de depósito = -700 mV; frequência = 20 Hz; eletrólito: NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; eletrodo de trabalho: prata; DPR: 0,6 % ($n = 20$). O coeficiente de correlação muito próximo da unidade e o baixo desvio padrão relativo confirmam o bom desempenho dos CDtrodos de prata para a

análise de chumbo na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou mesmo em concentrações inferiores, desde que sejam utilizados tempos de deposição maiores.

3.9.1.1. Conclusões parciais

Os resultados apresentados neste capítulo sobre eletrodos de prata confeccionados a partir de CD-Rs evidenciam que tais sensores apresentam várias características favoráveis, dentre as quais: facilidade de construção, baixo custo e versatilidade, permitindo sua utilização associada a células em fluxo e estacionárias. Além disto, as bases metálicas de prata obtidas a partir de CD-Rs também podem ser utilizadas para os processos de micro-fabricação com toner. Tais propriedades possibilitam a construção de eletrodos descartáveis de diferentes formatos e tamanhos, a partir de um CD-R. O número de unidades depende da área dos eletrodos construídos. Os resultados obtidos para medidas potenciométricas, amperométricas e voltamétricas demonstram que as características dos CDtrodos de prata são similares aos obtidos com eletrodos de prata comerciais.

3.9.2. Micro-detectores amperométricos para eletroforese capilar

O desempenho dos detectores amperométricos (detalhes da construção, seção 2.3.2, pág. 43) para eletroforese capilar construídos a partir de CD-Rs foi testado em diferentes condições. Os analitos escolhidos para estes estudos foram iodeto, ácido ascórbico, ácido úrico, dipirona e paracetamol.

A Figura 44 apresenta um eletroferograma para uma mistura 1, 20 e 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de iodeto, ácido ascórbico e ácido úrico, respectivamente, em um tampão de ácido acético/acetato de sódio 20 mmol L^{-1} com CTAH 0,2 mmol L^{-1} (pH 4,7). A injeção foi eletrocínética por 5 s a 5 kV e a diferença de potencial para separação eletroforética foi de 20 kV. Um eletrodo simples de ouro (300 μm de largura), sobre o qual foi aplicado um potencial fixo de +750 mV foi usado neste experimento. Neste pH, a ordem de migração é iodeto, seguido pelo ácido ascórbico e então ácido úrico. Apesar dos sinais apresentarem um alargamento de pico provocado pela distância do eletrodo do final do capilar, a resolução existente entre estes picos torna esta análise perfeitamente viável.

Figura 44: Eletroferograma para uma mistura de 1, 20 e 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de iodeto (1), ácido ascórbico (2) e ácido úrico (3), respectivamente. Condições experimentais: 20 mmol L^{-1} de ácido acético/acetato de sódio e 0,2 mmol L^{-1} de CTAH (pH 4,7) como tampão de corrida; capilar de sílica fundida de 40 cm de comprimento x 75 μm de diâmetro interno; voltagem de separação: 20 kV; injeção eletrocínética, 5 s a 5 kV; potencial aplicado eletrodo de trabalho: +750 mV.

A Figura 45 apresenta 10 eletroferogramas sobrepostos para uma mistura de iodeto, ácido ascórbico, dipirona e paracetamol (20, 200, 500 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente). A injeção foi hidrodinâmica (30 s, 100 mm) e a detecção dos analitos também foi nesta ordem, usando como tampão uma solução de borato com CTAH (pH 9,2). A detecção foi realizada com um eletrodo com potencial fixado em +950 mV (vs. Ag/AgCl). A Tabela 20 apresenta a área dos picos e os tempos de migração para estes analitos com seus desvios padrões relativos. Nestas condições, o limite de detecção foi calculado em 0,1, 0,5, 3,1 e 1,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para iodeto, ácido ascórbico, dipirona e paracetamol, respectivamente.

Figura 45: 10 eletroferogramas sobrepostos para uma mistura de 20, 200, 500 and 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de iodeto (1), ácido ascórbico (2), dipirona (3) e paracetamol (4), respectivamente. Tampão de corrida: 20 mmol L^{-1} de H_3BO_3 , 12 mmol L^{-1} de NaOH e 0,2 mmol L^{-1} de CTAH; capilar de sílica fundida de 40 cm x 75 μm de diâmetro interno; potencial de separação: 20 kV; injeção hidrodinâmica: 30 s, 100 mm; potencial do eletrodo de trabalho: 950 mV vs Ag/AgCl.

Tabela 20: Área dos picos e tempos de migração das substâncias analisadas na Figura 45, com seus respectivos desvios padrões relativos.

Analitos	Área	DPR / %	Tempo / min	DPR / %
Iodeto	$2,29 \pm 0,02$	2,9	$1,765 \pm 0,002$	0,3
Ácido ascórbico	$2,62 \pm 0,04$	4,5	$2,430 \pm 0,003$	0,4
Dipirona	$2,92 \pm 0,06$	6,1	$2,640 \pm 0,004$	0,4
Paracetamol	$2,04 \pm 0,03$	4,0	$2,920 \pm 0,002$	0,3

n = 10

Os baixos desvios padrões relativos calculados para as áreas dos picos e a reprodutibilidade dos tempos de migração dos analitos demonstram o bom desempenho e a potencialidade do micro-detector amperométrico de ouro construído pelo processo de micro-fabricação usando toner.

Formulações farmacêuticas de analgésicos como dipirona e paracetamol, muitas vezes vêm acompanhadas de ácido ascórbico ou ainda, há medicamentos onde os três analitos são encontrados concomitantemente. Na análise amperométrica de tais medicamentos, o ácido ascórbico interfere no sinal analítico para dipirona e estes por sua vez na análise de paracetamol. O uso de métodos de separação como EC com detecção amperométrica torna esta análise viável. A Figura 46 demonstra a possibilidade de análise simultânea dos princípios ativos, ácido ascórbico, dipirona e paracetamol em formulações farmacêuticas usando o microdetector de ouro acoplado ao sistema de eletroforese capilar. A Figura 46-a apresenta um eletroferograma para uma solução padrão contendo $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ de iodeto e $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico, dipirona e paracetamol e Figuras as 46b e 46-c, dois eletroferogramas de diferentes medicamentos, um contendo ácido ascórbico e dipirona (Fig. 46-b) e o outro apenas paracetamol (Fig. 46-c). Em ambos foram adicionados $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ de iodeto como padrão interno.

Figura 46: Eletroferograma para uma solução padrão de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico (2), dipirona (3) e paracetamol (4) (a) e dois eletroferogramas de diferentes produtos farmacêuticos (b e c), apropriadamente diluídos. Uma amostra apresentava em sua formulação ácido ascórbico e dipirona (b) e a outra apenas paracetamol (c). Iodeto (1) foi adicionado em todas as amostras como padrão interno, numa concentração final de $30 \mu\text{mol L}^{-1}$. Demais condições: conforme Figura 45.

A Figura 47 ilustra dois eletroferogramas para uma solução padrão contendo iodeto ($30 \mu\text{mol L}^{-1}$), ácido ascórbico, dipirona e paracetamol ($200 \mu\text{mol L}^{-1}$) obtidos simultaneamente utilizando dois eletrodos de ouro. A largura média de cada eletrodo é de $100 \mu\text{m}$, sendo que, o espaçamento entre eles também é da mesma ordem. Cada eletrodo operou em um potencial diferente (+ 1000 mV e + 700 mV para (a) e (b), respectivamente). Como pode ser notado, o potencial aplicado no segundo eletrodo (700 mV) não é suficientemente positivo para oxidar o iodeto, além disto, os picos do ácido ascórbico, dipirona e paracetamol diminuiram de intensidade. Parte da atenuação no sinal dos fármacos pode ter sido provocada pelo posicionamento do segundo eletrodo (+ 700 mV), um pouco mais distante do final do capilar do que o outro eletrodo (+ 1000 mV). Este tipo de recurso pode ser usado como uma ferramenta adicional para identificação de espécies químicas desconhecidas. Além disto, problemas de resolução entre picos de diferentes analitos poderiam ser contornados na detecção, onde em um eletrodo somente um analito seria detectado e em outro, os dois simultaneamente (havendo assim, ganho de seletividade).

Figura 47: Eletroferogramas simultâneos para uma solução padrão de $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ de iodeto (1) e $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ ácido ascórbico (2), dipirona (3) e paracetamol (4) utilizando simultaneamente dois eletrodos de ouro ($100 \mu\text{m}$ de largura cada). a = +1000 mV and b = +700 mV. Demais condições: conforme Figura 45.

3.9.2.1. Conclusões parciais

Neste capítulo foi demonstrada uma forma simples de construção de detectores amperométricos de ouro para eletroforese capilar. O processo de construção de eletrodos usando bases de ouro de CD-Rs e a tecnologia de micro-fabricação com toner mostrou-se simples e eficiente. O custo por eletrodo é relativamente baixo e, portanto, sua utilização como eletrodo descartável é viável. A precisão e o limite de detecção são comparáveis àqueles obtidos por detectores espectrofotométricos e condutométricos em EC, sendo que o limite de detecção é comparável a outros trabalhos descritos na literatura utilizando detecção amperométrica em eletroforese capilar (CE - AD) [165-168]. A simplicidade do processo de construção dos eletrodos torna este tipo de procedimento bastante interessante, apesar do tamanho dos eletrodos construídos serem relativamente grandes (mínimo de $100 \mu\text{m}$ de largura) provocando um certo alargamento de pico e conseqüente perda de resolução na resposta. Recentemente, obteve-se sucesso na construção de eletrodos com $60 \mu\text{m}$ de largura. Uma etapa bastante crítica para este tipo de detector é o seu posicionamento/alinhamento junto do final do capilar. Neste trabalho foi utilizado um posicionador xyz confeccionado em acrílico, o qual facilitou esta etapa. Apesar disto, este posicionamento continuou sendo uma etapa bastante crítica. Em trabalhos apresentados na literatura, geralmente são utilizados microposicionadores com auxílio de microscópios, o que facilita esta etapa.

3.9.3. Redes de microeletrodos construídos usando máscaras de toner.

A forma de construção de redes de microeletrodos através da transferência a quente de máscaras de toner sobre um substrato de interesse (ouro, platina e carbono vítreo) foi previamente descrito na seção 2.3.3, pág. 45. A caracterização de resposta para este tipo de sensor foi realizada através de diversos experimentos eletroquímicos.

A Figura 48 apresenta uma série de voltamogramas cíclicos obtidos com dispositivos construídos com máscaras de toner com diferentes porcentagens de preenchimento. Neste experimento pode ser observado que à medida que a porcentagem de preenchimento da máscara utilizada for aumentando, maior a tendência do sensor responder com características de microeletrodo, pois as áreas dos eletrodos formados passam a ter dimensões tão pequenas que a contribuição da difusão radial passa a ser significativa frente à difusão linear.

Figura 48: (A) Voltamogramas cíclicos obtidos com redes de microeletrodos de ouro após transferência de máscaras com diferentes porcentagens de preenchimento; (B) Imagem ampliada do voltamograma cíclico obtido com o sensor formado com a transferência de uma máscara de 100 % de preenchimento. Analito: $K_4Fe(CN)_6$ 5 mmol L^{-1} em meio de NaCl 0,5 mol L^{-1} ; Velocidade de varredura: 20 $mV s^{-1}$.

A Figura 49 apresenta os resultados característicos de múltiplos microeletrodos obtidos usando voltametria cíclica para o sistema reversível ferro/ferricianeto. Neste experimento, as redes foram construídas sobre diferentes materiais com a transferência de máscaras de toner com 100 % de preenchimento

(a – ouro; b - platina; c – carbono vítreo). Como pode ser observado, o processo de fabricação de redes de microeletrodos funciona muito bem para diferentes tipos de materiais.

Figura 49: Voltamogramas cíclicos para redes de microeletrodos de diferentes materiais (a - ouro; b - platina; c - carbono vítreo). Analito: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mmol L^{-1} em meio de NaCl 0,5 mol L^{-1} ; Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

Outro experimento que caracteriza a resposta destes eletrodos é apresentado na Figura 50.

Figura 50: Comparação de respostas usando voltametria cíclica para uma rede de microeletrodos e um macroeletrodo (3 mm de diâmetro), ambos de ouro, em relação à concentração de eletrólito. (a) rede de microeletrodos de ouro; (b) macroeletrodo de ouro; (----) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mmol L^{-1} em meio de NaCl 0,5 mol L^{-1} ; (—) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mmol L^{-1} em meio de NaCl 0,05 mol L^{-1} ; Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos obtidos com a rede de microeletrodos (a) e com um macroeletrodo com 3 mm de diâmetro (b) para soluções onde a relação analito/eletrólito é 1:100 (---) e 1:10 (—) são apresentados. Conforme era esperado,

a diminuição da concentração do eletrólito em 10 vezes distorce significativamente o voltamograma obtido com o macroeletrodo, enquanto que pouco afeta o sinal obtido com o arranjo de microeletrodos. Tal fenômeno demonstra que o sinal medido pela rede de microeletrodos formados pela máscara de toner sofre apenas uma pequena distorção ôhmica, sendo possível à obtenção de resultados com menor perda de qualidade de resposta, mesmo em soluções onde a resistência é mais elevada.

A elevada relação entre corrente faradaica e corrente capacitiva é outra característica presente em sensores com dimensões diminutas ($< 50 \mu\text{m}$). Esta propriedade possibilita o uso deste tipo de sensor em análises rápidas sem perda de qualidade de resposta, ao contrário do que se observa para macroeletrodos. Este tipo de comportamento foi verificado na comparação de respostas obtidas para um macroeletrodo de ouro ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) e uma rede de microeletrodos de ouro construídos com uma máscara com 100 % de preenchimento, conforme pode ser observado na Figura 51. Aumentando a velocidade de análise em 50 vezes ($0,02$ para 1 V s^{-1}), o desempenho da rede de microeletrodos (A) foi menos afetado do que a resposta do macroeletrodo (B). Isto pode ser observado pelo maior diferença entre os potenciais de pico (oxidação e redução) do sistema reversível ferro/ferricianeto para o macroeletrodo no experimento usando 1 V s^{-1} .

Figura 51: Comparação de desempenho entre uma rede de microeletrodos (A) e um macroeletrodo com $\varnothing = 3$ mm (B), ambos de ouro, em relação à velocidade de análise. Variação do potencial para a rede de microeletrodos: 25 e 81 mV; Variação do potencial para o macroeletrodo: 88 e 151 mV ($0,02$ e 1 V s^{-1} , respectivamente). Analito: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mmol L^{-1} em meio de $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

A inércia química do toner frente a soluções aquosas foi testada anteriormente e está descrita em um artigo publicado por do Lago e colaboradores [202]. Naquele estudo, o toner foi utilizado para fabricação de microcanais e sua inércia frente a várias soluções tampão usadas em eletroforese capilar (EC) foi demonstrada. Como em EC, soluções aquosas com alta concentração de H^+ normalmente não são utilizadas, optou-se por fazer um estudo em meio de HNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (uma solução bem mais ácida e oxidante que as anteriores). Para tanto, testamos a repetibilidade de sinal para uma rede de microeletrodos de ouro na análise de soluções com baixas concentrações de cobre e mercúrio em meio de HNO_3 . Na Figura 52 são apresentados os resultados obtidos para 20 medidas sucessivas usando voltametria de onda quadrada para 10 e $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre e mercúrio, respectivamente. O baixo DPR obtido para a resposta do sensor para ambos os metais comprova a estabilidade do toner neste meio. Qualquer interferência do toner no sinal analítico seria facilmente detectável. Uma pequena variação na área dos microeletrodos seria facilmente identificada neste experimento pelo aumento na corrente gerada pelos analitos.

Figura 52: Estudo de repetibilidade de sinal para $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} e $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} usando redissolução voltamétrica por onda quadrada para uma rede de microeletrodos de ouro. Eletrólito: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 e $0,017 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl ; Potencial de pré-tratamento: $0,65 \text{ V}$ por 15 s ; Potencial de depósito: 0 V por 30 s ; Frequência: 20 Hz ; Amplitude: $0,04 \text{ V}$; Incremento de potencial: $0,004 \text{ V}$. DPR: $0,6 \%$ para Cu^{2+} e $0,5 \%$ para Hg^{2+} ($n = 20$).

A influência da agitação da solução durante o tempo de pré-concentração de metais usando métodos voltamétricos de redissolução também pode ser utilizada para demonstrar as características vantajosas de um arranjo de microeletrodos. A Figura 53 apresenta os resultados obtidos com (---) e sem (—) agitação da solução em estudos realizados para (a) uma rede de microeletrodos e (b) um macroeletrodo de 3 mm de diâmetro, ambos de ouro. Para a rede de microeletrodos, o sinal obtido sem agitação foi cerca de 30% inferior àquele obtido sob agitação. Para o macroeletrodo, nas mesmas condições, o sinal diminuiu em aproximadamente 85% , quando a análise foi feita sem agitação da solução.

Figura 53: Comparação para sinais obtidos por redissolução por onda quadrada para cobre e mercúrio ($8 \mu\text{g L}^{-1}$) para uma rede de microeletrodos (a) e um macroeletrodo (b), ambos de ouro. (---) Sinal obtido com agitação; (—) Sinal obtido sem agitação durante o tempo de depósito. Tempo de depósito: 180 s; Potencial de depósito: 0 V.

3.9.3.1. Conclusões parciais

As redes de microeletrodos de ouro, platina e carbono vítreo, construídas usando a técnica de transferência a quente de máscaras de toner apresentaram resultados bastante satisfatórios. Nos experimentos usando voltametria cíclica ficou provado que a área de cada unidade da rede de microeletrodos é suficientemente pequena para: (i) que se crie uma difusão esférica ao seu redor, contribuindo para a rápida reposição do material eletroativo, (ii) que ocorra uma minimização a queda ôhmica (mesmo em baixas concentrações de eletrólito) e (iii) que a resposta do dispositivo apresente elevada relação entre corrente faradaica e capacitiva. Verificou-se também, que a máscara de toner é resistente a meios ácidos (oxidantes) e não interfere em análises de metais, mesmo na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$. Além disto, considerando o baixo custo e a facilidade na construção deste tipo de sensor, é perfeitamente viável o uso deste tipo de eletrodo de forma descartável quando for utilizada uma superfície de ouro de um CD-R em sua construção. Quando da utilização de materiais de custo mais elevado (bases de platina e carbono vítreo), é possível reconstruir o eletrodo com o mesmo material, bastando remover o toner com acetonitrila concentrada e repetir o processo de fabricação.

Nos estudos até aqui realizados, não foi possível construir redes de microeletrodos de área reprodutível. Mesmo usando procedimentos iguais na

construção de diferentes sensores (impressão simultânea das máscaras, temperatura e pressão de transferência), as respostas obtidas não são iguais, ocorrendo variações de até 30 % entre sensores construídos usando o mesmo processo de fabricação. Esta falta de reprodutibilidade se deve ao fato dos poros serem formados de forma aleatória quando uma máscara de 100 % de recobrimento é usada. Este desempenho não é exclusivo do processo de fabricação aqui proposto, sendo que, a grande maioria das redes de microeletrodos descritas na literatura requerem calibração prévia.

4. CONCLUSÕES GERAIS

A utilização de sensores de ouro semidescartáveis construídos no próprio laboratório a partir de CD-Rs para o monitoramento de chumbo, cobre e mercúrio em águas foi o tema inicial do presente projeto de pesquisa. Este objetivo foi plenamente alcançado e várias características destes sensores foram bastante úteis, tais como: sensibilidade, seletividade, versatilidade, custo reduzido e facilidade de construção.

A sensibilidade destes sensores ficou demonstrada pelos limites de detecção obtidos para estes três analitos: 80, 90 e 100 ng L⁻¹ para chumbo, cobre e mercúrio respectivamente (300 s de depósito). Estes limites de detecção possibilitam diagnosticar se uma determinada amostra de água para consumo humano está ou não de acordo com o que estabelece a Legislação Brasileira (20 µg L⁻¹ para Pb²⁺ e Cu²⁺ e 0,2 µg L⁻¹ para Hg²⁺). Para verificar se chumbo e cobre estão dentro dos limites recomendados, esta análise é relativamente rápida, porém, para mercúrio há a necessidade de usar tempos de pré-concentração maiores (tipicamente 5 minutos), o que torna esta análise um pouco mais demorada. A seletividade para monitoramento de águas também foi demonstrada através de análises de diferentes amostras certificadas. A versatilidade destes eletrodos permitiu sua fácil adaptação em célula em fluxo e em células do tipo “batch”, inclusive para análises em volumes reduzidos e troca de solução ou amostra (em fluxo, por aspiração) sem a necessidade de desmontagem da célula. O custo reduzido por unidade e sua facilidade de construção permitiu seu uso como eletrodo semidescartável, evitando-se desta forma, exaustivos procedimentos de limpeza, normalmente necessários quando da utilização de eletrodos de ouro comerciais.

O método de tratamento de amostras de água (eliminação da matéria orgânica) desenvolvido neste doutoramento apresentou características semelhantes à técnica utilizada na análise dos metais (redissolução voltamétrica), como: baixo custo e simplicidade na implementação. Além disto, um número elevado de amostras podem ser tratadas simultaneamente, o que diminui o tempo médio gasto por amostra.

O uso de um equipamento de eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato construído no próprio laboratório para análise de íons em águas foi outro tema explorado. Esta técnica demonstrou um bom desempenho para análise simultânea de vários íons, sendo que alguns com elevada importância do ponto de vista ambiental e de saúde pública (NH_4^+ , Li^+ , NO_3^- , F^- e PO_4^{3-}). O limite de detecção para estes íons foi calculado em 0,09, 0,23, 0,43, 0,75 e 1,00 mg L⁻¹, respectivamente.

Os sensores de prata construídos a partir de CD-Rs apresentam características semelhantes aos eletrodos de ouro com mesma origem (CD-Rs de ouro). Porém, na primeira etapa de construção destes eletrodos (acesso à camada metálica), os dispositivos de prata são dependentes da secagem da cola. Nos dispositivos de ouro, esta etapa leva de 5 a 10 minutos (remoção dos filmes poliméricos de proteção com HNO_3). Além disto, a prata possui uma janela de potencial menor do que o ouro, o que restringe o seu uso, principalmente na análise de espécies oxidáveis em potenciais mais positivos (acima de 300 mV vs Ag/AgCl). Estes sensores apresentaram bom desempenho para a quantificação de cloreto, cianeto e chumbo.

Outro assunto estudado foi a construção de sensores utilizando a técnica de micro-fabricação com toner. O uso desta técnica juntamente com as bases metálicas oriundas de CD-Rs, permitiu, pela primeira vez no Brasil, a implementação da detecção amperométrica em eletroforese capilar. A adaptação destes sensores ao sistema de eletroforese capilar foi realizado com uma célula do tipo “wall-jet”. A sensibilidade e resolução são similares aos obtidos em arranjos com esta configuração apresentados na literatura. No entanto, problemas inerentes à técnica, como o desacoplamento em relação ao elevado campo elétrico aplicado para separação dos analitos e o alinhamento entre o detector e o capilar, fazem este tipo de detecção ser muito dependente da habilidade do analista. O uso de eletrodos ouro para detecção de amperométrica em eletroforese capilar permitiu a análise de vários compostos, entre eles, iodeto, ácido ascórbico, ácido úrico, dipirona e paracetamol.

O uso de máscaras de toner para construção de redes de microeletrodos de ouro, platina e carbono vítreo foi outro tema explorado no transcorrer deste doutoramento. Este processo de construção de redes de microeletrodos, quando

comparado com outros procedimentos descritos na literatura, geralmente é mais simples e apresenta um custo de produção muito menor. Além disso, trata-se de um processo de construção facilmente implementável para construção de dispositivos em série, característica essencial para um sensor ser considerado descartável.

5. PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho abriu várias perspectivas de estudo, principalmente em relação ao uso da micro-fabricação com toner para desenvolvimento de novos sensores.

- a) Construção de dispositivos contendo simultaneamente dois ou mais eletrodos de áreas reprodutíveis. O uso de máscaras de toner para construção de macroeletrodos de ouro de área reprodutível gerou resultados iniciais animadores, com desvios na ordem de 1 % para correntes medidas com diferentes eletrodos.
- b) Construção de sensores que possibilitem analisar amostras de volumes reduzidos, tipicamente na ordem de 10 a 50 μL . Substituindo inclusive, eletrodos convencionais de pH e condutividade.
- c) Construção de sistemas gerador-coletor, onde a distância entre os dois eletrodos estará na ordem de 10 μm . Esta distância, em princípio, possibilitará uma eficiência de coleta superior a 80 %.
- d) Construção de um detector amperométrico semidescartável para eletroforese capilar usando células micro-fluídicas. O objetivo, neste caso, é diminuir os problemas de alinhamento e de desacoplamento existente no detector desenvolvido neste trabalho.

Em eletroforese capilar com detecção condutométrica, existe uma perspectiva para o desenvolvimento de um método que permita a análise simultânea de cloreto, nitrato, nitrito, fluoreto e fosfato em águas de reservatórios para o consumo humano. Este método tende a permitir o monitoramento destes íons em tempos relativamente curtos por amostra (menos de 5 min). O monitoramento constante destes íons, principalmente os 4 últimos são de grande importância do ponto de vista da saúde pública.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CETESB - Relatórios de Qualidade das Águas 2003, Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, 2003; (<http://www.cetesb.sp.gov.br>), acessada em novembro de 2004.
2. SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Sabesp Ensina (<http://www.sabesp.com.br>), acessada em novembro de 2004.
3. Branco S.M., Hidrologia Aplicada à Engenharia Sanitária. CETESB, 3ª edição, São Paulo, 1986.
4. Martos H.L., Maia N.B., Indicadores Ambientais, Shell do Brasil S.A., Sorocaba, 1997.
5. CETESB - Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 2004, (<http://www.cetesb.sp.gov.br/>), acessada em novembro de 2004.
6. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts Jr., J. N.; Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques, Ed. John Wiley & Sons: New York, 1986.
7. Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, Ed. John Wiley: New York, 1998.
8. Godish, T.; Air Quality, 3rd Ed., Ed. Lewis Publishers: Boca Raton, 1997.
9. Resolução N° 20 - Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, 18 de Junho de 1986 (alterada em 12 e 13/06/2003).
10. SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. http://www.sabesp.com.br/o_que_fazemos/captacao_e_distribuicao_de_agua/sistemas_metropolitano2.htm, acessada em novembro de 2004.
11. Instituto Socioambiental (ISA); Diagnóstico Socioambiental Participativo Preliminar da Bacia Hidrográfica do Guarapiranga – Projeto Ecoscambio, 1996.
12. www.prefeitura.sp.gov.br/secretarias/meio_ambiente/bacias/ABASTECIMENTO_DE_AGUA.rtf, acessada em novembro de 2004.
13. Ezcurra A., Casado H., Lacaux J.P., Garcia C., *Atmos. Environ.*, **22 (12)**, (1988), 2779.

14. Tanner P.A., Lei H.C., Huang M.Y., Shen Z.L., *J. Atmos. Chem.*, **27 (1)**, (1997), 71.
15. Minoura H., Iwasaka Y., *J. Atmos. Chem.*, **24 (1)**, (1996), 39.
16. Vautz W., Busch A.U., Urfer W., Klockow D., *Water, Air, Soil, Pollut.*, **145 (1)**, (2003), 215.
17. Seto S, Hara H., Sato M., Noguchi I., Tonooka Y., *Atmos. Environ.*, **38 (22)**, (2004), 3543.
18. Deluca S.J., Milano L.B., Ide C.N., *Water Sci. Technol.*, **23 (1-3)**, (1991), 133.
19. Carvalho C.N., Leprun J.C., *Biogeochemistry*, **14 (2)**, (1991), 99.
20. Forti M.C., Moreira L.M., *J. Geophys. Res. Atmos.*, **96 (D4)**, (1991), 7415.
21. Abbas M.Z.M., Bruns R.E., Scarminio I.S., Ferreira Jr., *Environ. Pollut.* **79 (3)**, (1993), 225.
22. Vautz W., Schilling M., Goncalves F.L.T., Solci M.C., Massambani O., Klockow D., *Water, Air, Soil Pollut.* **85 (4)**, (1995), 1973.
23. Marins R.V., Silva E.V., Lacerda L.D., *J. Braz. Chem. Soc.*, **7 (3)**, (1996), 177.
24. Colombara R., Tavares M.F.M., Massaro S., *Quim. Nova*, **20 (5)**, (1997), 512.
25. Paiva R.P., Pires M.A.F., Munita C.S., Andrade M.F., Goncalves F.L.T., Massambani O., *Fresenius Environ. Bull.* **6 (9-10)**, (1997), 508.
26. Silva Filho E.V., Paiva R.P., Wasserman J.C., Lacerda L.D., *J. Braz. Chem. Soc.*, **9 (5)**, (1998), 482.
27. Colombara R., Massaro S., Tavares M.F.M., *Anal. Chim. Acta*, **388 (1,2)**, (1999) 171.
28. Figueredo D.V., *Ambio*, **28 (6)**, (1999), 514.
29. Forti M.C., Melfi A.J., Astolfo R., Fostier A.H., *J. Geophys. Res-atmos.*, **105 (D23)**, (2000), 28895.
30. Lara L.B.L.S., Artaxo P., Martinelli L.A., Victoria R.L., Camargo P.B., Krusche A., Ayers G.P., Ferraz E.S.B., Ballester M.V., *Atmos. Environ.* **35 (29)**, (2001), 4937.
31. de Mello W.Z., *Environ. Pollut.*, **114 (2)**, (2001), 235.

32. Lacerda L.D., Paraquetti H.H.M., Rezende C.E., Silva L.F.F., Silva E.V., Marins R.V., Ribeiro M.G., *J. Braz. Chem. Soc.*, **13 (2)**, (2002), 165.
33. Rocha F.R., da Silva J.A.F., Lago C.L., Fornaro A., Gutz I.G.R., *Atmos. Environ.*, **37 (1)**, (2003), 105.
34. Fornaro A., Gutz I.G.R., *Atmos. Environ.*, **37 (1)**, (2003), 117.
35. Krusche A.V., Camargo P.B., Cerri C.E., Ballester M.V., Lara L.B.L.S., Victoria R.L., Martinelli L.A., *Environ. Pollut.*, **121 (3)**, (2003), 389.
36. Gonçalves F.L.T., Andrade M.F., Forti M.C., Astolfo R., Ramos M.A., Massambani O., Melfi A.J, *Environ. Pollut.*, **121 (1)**, (2003), 63.
37. Richter E.M., Pedrotti J.J., Angnes L., *Electroanalysis.*, **15 (23,24)**, (2003), 1871.
38. Migliavacca D., Teixeira E.C., Pires M., Fachel J., *Atmos. Environ.*, **38 (11)**, (2004), 1641.
39. de Mello W.Z., Almeida M.D., *Environ. Pollut.*, **129 (1)**, (2004), 63.
40. Leal T.F.M., Fontenele A.P.G., Fornaro A., Pedrotti J.J., *Quim. Nova*, **27 (6)**, (2004), 855.
41. Hobday S.R., Coulson & Forbes On Waters And Land Drainage, 6th Edition, London, England: Ed. Sweet & Maxwell Limited, 1952.
42. Hynes H.B.N., The Biology of Polluted Waters. Liverpool University Press, 1960.
43. Klein L., Aspects of River Pollution. ButterWorths Scientific Publications, Inglaterra, 1957.
44. Lei nº 3068, de 14 de julho – São Paulo. Revista D.A.E., 16 (26): 94, São Paulo, 1955.
45. CETESB – Água / rios / variáveis, (<http://www.cetesb.sp.gov.br/>), acessada em novembro de 2004.
46. McNeil V.H., Cox M.E., *Environ. Geol.*, **39 (12)**, (2000), 1325.

47. Governo do Estado de São Paulo – Decreto Estadual Nº 8468 de 8 de setembro de 1976.
48. Ministério da Saúde, Portaria Nº 518, de 25 de março de 2004.
49. APHA – American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition. Washington, 1998.
50. Pirrone N., Costa P., Pacyna J.M., *Water Sci. Tech.*, **39 (12)**, (1999), 1.
51. Witkowski, J.A., Parish, L.C., *Clin. Derm.*, **19 (4)**, (2001), 367.
52. Winokur G., *J. Affect. Dis.*, **45 (1, 2)**, (1997), 97.
53. Goyer R.A., Cherian M.G., Toxicology of Metals – Biochemical Aspects, Springer-Verlang, New York, 1995.
54. Brewer, G.J., Fink, J.K., Hedera, P., *Semin. Neurol.*, **19 (3)**, (1999), 261.
55. http://60centuries.copper.org/.modern13_a.html, acessada em novembro 2004.
56. Gullino, M.L., Leroux, P., Smith, C.M., *Crop. Prot.*, **19 (1)**, (2000), 1.
57. Bisinoti M.C., Jardim W.F., *Quim. Nova*, **27 (4)**, (2004), 593.
58. Boening D.W., *Chemosphere*, **40 (12)**, (2000), 1335.
59. Clarkson, T.W., Watras, C.J., Huckabee, J.W., *In Mercury Pollution Integration and Synthesis*, Lewis Publishers, (1994), 631.
60. Souza J.R., Barbosa A.C., *Quim. Nova na Escola*, **12**, (2000), 3.
61. Micarone, R.C., Bueno, M.I., Jardim, W.F., *Quim. Nova*, **23 (4)**, (2000), 487.
62. Guidelines for Drinking Water Quality, Vol. 2, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1984.
63. Coss A., Cantor R.K., Reif J.S., Lynch C.F., Ward M.H., *Am. J. Epidemiol.*, **159 (7)**, (2004), 693.
64. Zaki A., Chaoui A.A., Talibi A., Derouiche A.F., Aboussaouira T., Zarrouck K., Chait A., Himmia T., *Tox. Lett.*, **147 (1)**, (2004), 27.
65. Jorgensen T.C., Weatherley L.R., *Water Res.*, **37 (8)**, (2003), 1723.
66. Jung J.Y., Chung Y.C., Shin H.S., Son D.H., *Water. Res.*, **38 (2)**, (2004), 347.

67. Diniz M.C.T., Fatibello-Filho O., de Aquino V., Rohwedder J.J.R., *Talanta*, **62** (3), (2004), 469.
68. Lehtola M.J., Miettinen I.T., Vartiainen T., Myllykangas T., Martikainen P.J., *Water Res.*, **36** (15), (2002), 3681.
69. Secretaria de Saúde do Estado de São Paulo, Resolução SS-250, de 15 de agosto de 1995, São Paulo – SP.
70. Collins T.F.X., Sprando R.L., Black T.N., Shackelford M.E., Olejnik N., Ames M.J., Rorie J.I., Ruggles D.I. F., *Chem. Tox.*, **39** (8), (2001), 867.
71. Ortiz-Pérez D., Rodriguez-Martinez M., Martinez F., Borja-Aburto V.H., Castelo J., Grimaldo J.I., Cruz E., Carrizales L., Diaz-Barriga F., *Environ. Res.*, **93** (1), (2003), 20.
72. Peldszus S., Huck P.M., Andrews S.A., *J. Chromatogr., A*, **793** (1), (1998), 198.
73. Resolução N° 309/99 (ANVISA), Governo Federal, 16 de julho de 1999.
74. Marque S., Jacqmin-Gadda H., Dartigues J., Commenges D., *Eur. J. Epidemiol.*, **18** (4), (2003), 305.
75. Sauvant M.P., Pepin D., *Food Chem. Tox.*, **40** (10), (2002), 1311.
76. Yang C.Y., Chiu H.F., *AJH*, **12** (9), (1999), 895.
77. Nerbrand C., Agreus L., Lenner R.A., Nyberg P., Svärdsudd K., *BMC Public Health*, **3**, (2003), 1.
78. Chmielnicka J., Nasiadek M., *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **55** (2), (2003), 178.
79. Dallochio C., Mazzarello P., *J. Clin. Neurosci.*, **9** (3), (2002), 310.
80. Ehrfeld W., *Electrochim. Acta*, **48** (20-22), (2003), 2857.
81. Tüdös A.J., Besselink G.A.J., Schasfoort R.B.M., *Lab Chip*, **1** (2), (2001), 83.
82. Wang J., Lu J., Hocevar S.B., Farias P.A.M., Ogorevc B., *Anal. Chem.*, **72** (14), (2000), 3218.
83. Morfobos M., Economou A., Voulgaropoulos A., *Anal. Chim. Acta*, **519** (1), (2004), 57.
84. Vytrocas K., Soevancara I., Metelka R., *Electroanalysis*, **14** (19,20), (2002), 1359.

85. Pauliukaite R., Hocevar S.B., Ogorevc B., Wang J., *Electroanalysis*, **16 (9)**, (2004), 719.
86. Kadara R.O., Tothill I.E., *Anal. Bioanal. Chem.*, **378 (93)**, (2004), 770.
87. Suffredini H.B., Machado S.A.S., Avaca L.A., *J. Braz. Chem. Soc.*, **15 (1)**, (2004), 16.
88. Pedrosa V.A., Codognoto C., Avaca L.A., *J. Braz. Chem. Soc.*, **14 (4)**, (2003), 530.
89. Babyak C., Smart R.B., *Electroanalysis*, **16 (3)**, (2004), 175.
90. Sopchak D., Miller B., Avyigal Y., Kalish R., *J. Electroanal. Chem.*, **(538)**, (2002), 39.
91. Nekrassova O., Lawrence N.S., Compton R.G., *Electroanalysis*, **16 (16)**, (2004), 1285.
92. Hart J.P., Wring S.A., *Electroanalysis*, **6 (8)**, (1994), 4617.
93. Hart J.P., Wring S.A., *Trac Trends Anal. Chem.*, **76 (2)**, (1997), 89.
94. Nascimento V.B., Angnes L., *Quim. Nova*, **21 (5)**, (1998), 614.
95. Albareda-Sirvent M., Merkoçi A., Alegret S., *Sens. Actuators B*, **69 (1, 2)**, (2000), 153.
96. Honeychurch K.C., Hart J.P., *Trac Trends Anal. Chem.*, **22 (7)**, (2003), 456.
97. Hart J.P., Crew A., Crouch E., Honeychurch K.C., Pemberton R.M., *Anal. Lett.* **37 (5)**, (2004), 789.
98. Brett A.M.O., Matysik F.M., Vieira M.T., *Electroanalysis*, **9 (3)**, (1997), 209.
99. Gil M.H., Sardinha J.P., Vieira M.T., Vivan M., Costa D., Rodrigues C., Matysik F.M., Brett A.M.O., *Biotechnol. Tech.*, **13 (9)**, (1999), 595.
100. Brett C.M.A., Kresak S., Hianik T., Brett A.M.O., *Electroanalysis*, **15 (5, 6)**, (2003), 557.
101. Masawat P., Liawruangrath S., Slater J.M., *Sens. Actuators B*, **91 (1-3)**, (2003), 52.
102. Sasaki S., Kai E., Miyachi H., Muguruma H., Ikebukuro K., Ohkawa H., Karube I., *Anal. Chim. Acta*, **363 (2, 3)**, (1998), 229.
103. Bond A.M., Mahon P.J., Schiew J., Vicente-Beckett V., *Anal. Chim. Acta*, **345 (1-3)**, (1997), 67.

104. Ozsoz M., Erdem A., Kerman K., Ozkan D., Tugrul B., Topcuoglu N., Ekren H., Taylan M., *Anal. Chem.*, **75 (9)**, (2003), 2181.
105. Demetriades D., Economou A., Voulgaropoulos A., *Anal. Chim. Acta*, **519 (2)**, (2004), 167.
106. Brett C.M.A, Angnes L, Liess H.D., *Electroanalysis*, **13 (8, 9)**, (2001), 765.
107. Filipe O.M.S., Brett, C.M.A., *Talanta*, **61 (5)**, (2003), 643.
108. Filipe O.M.S., Brett C.M.A., *Electroanalysis*, **16 (12)**, (2004), 994.
109. Paixão T.R.L.C , Corbo D., Bertotti M., *Anal. Chim. Acta*, **472 (1, 2)**, (2002), 123.
110. Richter E.M., Daniel D., Gutz I. G.R., Angnes L., 12^o Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), outubro de 2003, São Luis - MA, SR 002.
111. Augelli M.A., Nascimento V.B., Pedrotti J.J., Angnes L., *Analyst*, **122 (8)**, (1997), 843.
112. Nascimento V.B., Augelli M.A., Pedrotti J.J., Gutz, I.G.R., Angnes L., *Electroanalysis*, **9 (4)**, (1997), 335.
113. Matos R.C., Augelli M.A., Lago C.L., Angnes L., *Anal. Chim. Acta*, **404 (1)**, (2000), 151.
114. Angnes L., Richter E.M., Kume G.H., Augelli M.A., *Anal. Chem.*, **72 (21)**, (2000), 5503.
115. Richter E.M., Magarotto S., Augelli M.A., Angnes L., *Electroanalysis*, **13 (8, 9)**, (2001), 760.
116. Richter E.M., de Jesus D.P., Neves C.A., do Lago C.L., Angnes L., *Quim. Nova*, **26 (6)**, (2003), 839.
117. Augelli M.A., Munoz R.A.A., Richter E.M., Junior A.G., Angnes L., *Electroanalysis*, (2004). No prelo.
118. Richter E.M., Kume G.H, Mioshi R.N., Augelli M.A, Angnes L., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **366 (5)**, (2000), 444.
119. Munoz R.A.A., Matos R.C., Angnes L., *Talanta*, **55 (4)**, (2001), 855.
120. Munoz R.A.A., Matos R.C., Angnes L., *J. Pharm. Sci.*, **90 (12)**, (2001), 1972.
121. Paixão T.R.L.C., Matos R.C., Bertotti M., *Electroanalysis*, **15 (23, 24)**, (2003), 1884.

122. Westbroek P., De Strycker J., Dubruel P., Temmerman E., Schacht E. H., *Anal. Chem.*, **74** (4), (2002), 915.
123. Paixão T.R.L.C., Matos R.C., Bertotti M. *Electrochim. Acta*, **48** (6), (2003), 691.
124. Paixão T.R.L.C., Matos R.C., Bertotti M. *Talanta*, **61** (5), (2003), 725.
125. Daniel D., Gutz I. G. R., *Electroanalysis*, **13** (8-9), (2001), 681.
126. Daniel D., Gutz I.G.R., *Anal. Chim. Acta*, **494** (1, 2), (2003), 215.
127. Yu H. Z., *Anal Chem.*, **73** (19), (2001), 4743.
128. Yu H. Z., Rowe A.W., Waugh D.M., *Anal. Chem.*, **74** (22), (2002), 5742.
129. Daniel D., Gutz I.G.R., *Electrochem. Commun.*, **5** (9), (2003), 782.
130. Richter E.M., Silva J.A.F., Gutz I.G.R., do Lago C.L., Angnes L., *Electrophoresis*, **25** (17), (2004), 2965.
131. Coltro W.K.T., da Silva J.A.F.,³, da Silva H.D.T., Richter E.M., Furlan R., Angnes L., do Lago C.L., Mazo L.H., Carrilho E., *Electrophoresis*, **25**, (2004), 3832.
132. Richter E.M., Angnes L., XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Teresópolis - RJ - 08 a 12 de agosto de 2004, EAN – 06.
133. Lowinsohn D., Richter E.M., Angnes L., Bertotti M., XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Teresópolis - RJ - 08 a 12 de agosto de 2004, EAN – 30.
134. Richter E.M., *Desenvolvimento e Aplicações de Eletrodos de Ouro Confeccionados a Partir de Discos Compactos Graváveis (CD-Rs)*, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2001.
(<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-21032003-094629/>)
135. Alegret S., Alonso J., Bartoli J., Garciaaurich J., Martinezfabregas E., *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **6** (6-8), (1988), 749.
136. Seefeld S., Baltensperger U., *Anal. Chim. Acta*, **283** (1), (1993), 246.
137. Chen Z., Hibbert D.B., *Anal. Chim. Acta*, **350** (1, 2), (1997), 1.
138. Below H., Kahlert H., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **371** (4), (2001), 431.
139. Frenzel W., Liu C. Y., Oleksy-Frenzel J., *Anal. Chim. Acta*, **233** (1), (1990), 77.
140. Kolar M., Dobcnik D., Radic N., *Pharmazie*, **55** (12), (2000), 913.

141. Rocklin R. D., Johnson E. L., *Anal. Chem.*, **55 (1)**, (1983), 4.
142. Pihlar B., Kosta L., *Anal. Chim. Acta*, **114**, (1980), 275.
143. Shi Y.L., Johnson B.J., *Analyst*, **121 (10)**, (1996), 1507.
144. Skvortsova L.I., Kiryushov V.N., *J. Anal. Chem.*, **57 (3)**, (2002), 255.
145. Kizek R., Sevcikova S., Smarda J., Jelen F., *Anal. Biochem.*, **301 (1)**, (2002), 8.
146. Krista J., Kopanica M., Novotny L., *Electroanalysis*, **12 (3)**, (2000), 199.
147. Fan C.H., Song H.Y., Li X.F., *Anal. Biochem.*, **271 (1)**, (1999), 1.
148. Brand M., Eshkenazi I., Kirova-Eisner E., *Anal. Chem.*, **69 (22)**, (1997), 4660.
149. Bonfil Y., Brand M., Kirova-Eisner E., *Anal. Chim. Acta*, **464 (1)**, (2002), 99.
150. Chemezova K.S., *J. Anal. Chem.*, **56 (4)**, (2001), 384.
151. Zakharova O.M., Zakharov M.S., *J. Anal. Chem.*, **56 (11)**, (2001), 1044.
152. Skvortsova L.I., Kiryushov V.N., Tarasova V.A., *J. Anal. Chem.*, **54 (6)**, (1999), 562.
153. Long Y.T., Zhu J.J., Chen H.Y., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360 (5)**, (1998), 614.
154. Shankaran D.R., Uehera N., Kato T., *Sens. Actuators B*, **87 (3)**, (2002), 442.
155. Long Y.T., Zou J., Chen H.Y., *Anal. Lett.*, **30 (15)**, (1997), 2691.
156. Kucharikova K., Novotny L., Yosypchuk B., Fojta M., *Electroanalysis*, **16 (5)**, (2004), 410.
157. Fadrna R., Yosypchuk B., Fojta M., Navratil T., Novotny L., *Anal. Lett.*, **37 (3)**, (2004), 399.
158. Yosypchuk B., Novotny L., *Electroanalysis*, **14 (15, 16)**, (2002), 1138.
159. Barek J., Dodova E., Navrátil T., Yosypchuk B., Novotny L., Zima J., *Electroanalysis*, **15 (22)**, (2003), 1778.
160. Yosypchuk B., Novotn L., *Chem. Listy*, **96 (9)**, (2002), 756.
161. Tavares M.F.M., *Quim. Nova*, **19 (2)**, (1996), 173.
162. Tavares M.F.M., *Quim. Nova*, **20 (5)**, (1997), 493.
163. da Silva J.A.F., *Quim. Nova*, **26 (1)**, (2003), 56.
164. Wallingford R.A., Ewing A.G., *Anal. Chem.*, **59 (14)**, (1987), 1762.
165. Holland L.A., Leigh A.M., *Electrophoresis*, **23 (21)**, (2002), 3649.
166. Wang J., *Talanta*, **56 (2)**, (2002), 223.
167. Wang, A.B., Fang Y.Z., *Electrophoresis*, **21 (7)**, (2000), 1281.

168. Baldwin R.P., *Electrophoresis*, **21 (18)**, (2000), 4017.
169. Lu W., Cassidy R.M., *Anal. Chem.*, **66 (2)**, (1994), 200.
170. Holland L.A., Lunte S.M., *Anal. Chem.*, **71 (2)**, (1999), 407.
171. Zhou J., Lunte S.M., *Electrophoresis*, **16 (4)**, (1995), 498.
172. Wallenborg S.R., Nyholm L., Lunte C.E., *Anal. Chem.*, **71 (3)**, (1999), 544.
173. Fermier A.M., Gostkowski M.L., Colón L.A., *Anal. Chem.*, **68 (9)**, (1996), 1661.
174. Kappes T., Hauser P.C., *Anal. Chem.*, **70 (13)**, (1998), 2487.
175. Kappes T., Hauser P.C., *Analyst*, **124 (7)**, (1999), 1035.
176. Jin W., Xu Q., Li W., *Electrophoresis*, **21 (8)**, (2000), 1527.
177. Voegel P.D., Zhou W., Baldwin R.P., *Anal. Chem.*, **69 (5)**, (1997), 951.
178. Wightman R.M., *Anal. Chem.*, **53 (9)**, (1981), 1125.
179. Weber S.G., *Anal. Chem.*, **61 (4)**, (1989), 295.
180. Long J.T., Weber S.G., *Anal. Chem.*, **60 (20)**, (1988), 2300.
181. Wittstock G., *Anal. Bioanal. Chem.*, **372 (1)**, (2002), 16.
182. Odell D.M., Bowyer W.J., *Anal. Chem.*, **62 (15)**, (1990), 1619.
183. Thormann W., Van Den Bosch P., Bond A.M., *Anal. Chem.*, **57 (14)**, (1985), 2764.
184. Sreenivas G., Ang S.S., Fritsch I., Brown W.D., Gerhardt G.A., Woodward D.J., *Anal. Chem.*, **68 (11)**, (1996), 1858.
185. He H.X., Li Q.G., Zhou Z.Y., Zhang H., Li S.F.Y., Liu Z.F., *Langmuir*, **16 (25)**, (2000), 9683.
186. Smith S.L., Judy J.W., Otis T.S., *J. Neurosci. Methods*, **133 (1, 2)**, (2004), 109.
187. Burmeister J.J., Moxon K., Gerhardt G.A., *Anal. Chem.*, **72 (1)**, (2000), 187.
188. Belmont-Hebert C., Tercier M.L., Buffle J., *Anal. Chem.*, **70 (14)**, (1998), 2949.
189. Sternitzke K.D., McCreery R.L., *Anal. Chem.*, **62 (13)**, (1990), 1339.
190. Grzybowski B.A., Haag R., Bowden N., Whitesides G.M., *Anal. Chem.*, **70 (22)**, (1998), 4645.
191. Liu T.Z., Lai D., Osterloh J.D., *Anal. Chem.*, **69 (17)**, (1997), 3539.
192. Knecht B.G., Strasser A., Dietrich R., Erwin Martlbauer, Niessner R., Michael G. Weller M.G., *Anal. Chem.*, **76 (3)**, (2004), 646.

193. Nebling E., Grunwald T., Albers J., Schäfer P., Hintsche R., *Anal. Chem.*, **76 (3)**, (2004), 689.
194. Mathieson K., Cunningham W., Marchal J., Melone J., Horn M., O'Shea V., Smith K.M., Litke A., Chichilnisky E.J., Rahman M., *Microelectron. Eng.*, **67 (8)**, (2003), 520.
195. Xie X., Stüben D., Berner Z., Albers J., Hintsche R., Jantzen E., *Sens. Actuators B*, **97(2, 3)**, (2004), 168.
196. Richter E.M., Rocha F.R.P., Angnes L., *Quim. Nova*, **27 (2)**, (2004), 313.
197. Fornaro A., Isolani P.C., Gutz I.G.R., *Atmos. Environ.*, **27 (3)**, (1993), 307.
198. website: <http://www.ferragini.com.br/ci/produtos.htm>, acessado em novembro de 2004.
199. da Silva J.A.F., Lago C.L., *Anal. Chem.*, **70 (20)**, (1998), 4339.
200. da Silva J.A.F., Guzman N., do Lago C.L., *J. Chromagr. (A)*, **942 (1, 2)**, (2002), 249.
201. Pedrotti J.J., Angnes L., Gutz I.G.R., *Electroanalysis*, **8 (7)**, (1996), 673.
202. do Lago C.L., da Silva H.D.T., Neves C.A., Britto-Neto J.G., Fracassi da Silva J.A., *Anal. Chem.*, **75 (15)**, (2003), 3853.
203. Flores E.M.M., Saidelles A.P.F., Barim J.S., Mortari S.R., Martins A.F., *J. Anal. At. Spectrom.*, **16 (12)**, (2001), 1419.
204. Martell, A.E., Motekaitis R.J., *Determination and Use of Stability Constants*, Second Edition, 1992.
205. da Silva J.A.F., Ricelli N.L., Carvalho A.Z., do Lago C.L., *J. Braz. Chem. Soc.*, **14 (2)**, (2003) 265.
206. Stedry M., Jaros M., Gás B., *J. Chromatogr. A*, **960 (1, 2)**, (2002), 187.
207. Stedry M., Jaros M., Vcelakova K., Gás B., *Electrophoresis*, **24 (3)**, (2003), 536.
208. Cavicchioli A., Gutz I.G.R., *Anal. Chim. Acta*, **445 (2)**, (2001) 127.
209. Chen Z., Hibbert D.B., *Anal. Chim. Acta*, **350 (1, 2)**, 1997, 1.

6. CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS

Nome: Eduardo Mathias Richter

Data de Nascimento: 28/01/1965

Local de Nascimento: Venâncio Aires – RS

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Ensino Fundamental

Escola Estadual Leo João Frölich, Venâncio Aires – RS, 1978.

Ensino Médio

Escola Estadual Cônego Albino Jüchen, Venâncio Aires – RS, 1981.

Graduação

Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul – RS, 1993.

Curso: Bacharelado em Química.

Faculdade Osvaldo Cruz, São Paulo – SP, 1999.

Curso: Licenciatura em Química.

Pós-graduação

Instituto de Química da USP, São Paulo – SP, 2001.

Curso: Mestrado em Química Analítica

Título da Dissertação: Desenvolvimento e Aplicações de Eletrodos de Ouro Confeccionados a Partir de Discos Compactos Graváveis (CD-Rs).

PUBLICAÇÕES EM REVISTAS CIENTÍFICAS

1. Jesus D.P., Brito-Neto J.G.A., Richter E.M., Angnes L., Gutz I.G.R., do Lago C.L., ***Anal. Chem.***, no prelo. “*Extending the Lifetime of the Running Electrolyte in Capillary Electrophoresis by Using Additional Compartments for External Electrolysis*”.

2. Augelli M.A., Munoz R.A.A., Richter E.M., Junior A.G., Angnes L., ***Electroanalysis***, no prelo. "Chronopotentiometric stripping analysis using gold electrodes, an efficient technique for mercury quantification in natural waters".
3. Coltro W.K.T., da Silva J.A.F., da Silva H.D.T., Richter E.M., Furlan R., Angnes L., do Lago C.L., Mazo L.H., Carrilho E., ***Electrophoresis***, no prelo. "Electrophoresis microchip fabricated by direct-printing process with end-channel amperometric detection".
4. Richter E.M., da Silva J.A.F., Gutz I.G.R., do Lago C.L., Angnes L., ***Electrophoresis***, **25**, (2004), 2965–2969. "Disposable twin gold electrodes for amperometric detection in capillary electrophoresis".
5. Gongora-Rubio M.R., Fontes M.B.A., da Rocha Z.M., Richter E.M., Angnes L., ***Sensors Actuators B***, **103**, (2004), 468–473. "LTCC Manifold for Heavy Metal Detection System In Biomedical and Environmental Fluids".
6. Munoz R.A.A., Richter E.M., de Jesus D.P., do Lago C.L., Angnes L., ***J. Braz. Chem. Soc.***, **15** (4), (2004), 523-526. "Determination of Inorganic Ions in Ethanol Fuel by Capillary Electrophoresis".
7. Angnes L., Richter E.M., Lima A.W.O., ***J. Pharm. Res.***, **3** (1), (2004), 12-16. "Quantification of Acetaminophen in Pharmaceutical Products by Flow Injection Analysis/Amperometry".
8. Richter E.M., Rocha F.R.P., Angnes L., ***Quim. Nova***, **27** (2), (2004), 313-314. "Multímetro interfaceado de baixo custo para aquisição de dados".
9. Richter E.M., de Jesus D.P., Neves C. A., do Lago C. L., Angnes L., ***Quim. Nova***, **26** (6), (2003), 839-843. "Aplicações eletroanalíticas com eletrodos de prata confeccionados a partir de CDs graváveis".
10. Richter E.M., Pedrotti J.J., Angnes L., ***Electroanalysis***, **15** (23, 24), (2003), 1871-1877. "Square wave quantification of lead in rainwater with disposable gold electrodes without removal of dissolved oxygen".
11. Lima A.W.O., Bora P.S., Richter E.M., Angnes L., ***J. Food Biochem.***, **27** (3), (2003), 237-254. "Application of a new continuous flow spectrophotometric method for the characterization of polyphenol oxidase naturally immobilized on coconut fiber".
12. Richter E.M., Magarotto S., Augelli M.A., Angnes L., ***Electroanalysis***, **13** (8, 9),

- (2001), 760-764. "Compact Discs, a New Source for Gold Electrodes. Application to the Quantification of Copper by PSA".
13. Angnes L., Richter E.M., Kume G.H., Augelli M.A., ***Anal. Chem.*, 72, (2000), 5503-5506.** "Gold Electrodes from Recordable CDs".
 14. Richter E.M., Augelli M.A., Kume G.H., Mioshi R.N., Angnes L., ***Fresenius. J. Anal. Chem.* 366, (2000), 444-448.** "Gold Electrodes From Recordable CDs for Mercury Quantification by Flow Injection Analysis".

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

1. Munoz R.A.A., Augelli M.A., Richter E.M., Angnes L., 55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE). Thessaloniki – Greece – 19 a 24 de setembro de 2004. "Quantification of free and total mercury in natural waters utilizing potentiometric stripping analysis and gold electrodes".
2. Richter E.M., Angnes L., XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE). Petrópolis – RJ – 08 a 12 de agosto de 2004. "Construção de redes de microeletrodos usando máscaras de toner".
3. Munoz R.A.A., Augelli M.A., Richter E.M., Junior A.G., Angnes L., XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE). Petrópolis – RJ – 08 a 12 de agosto de 2004. "Determinação de Mercúrio em Águas Naturais por Redissolução Cronopotenciométrica em Eletrodos de Filme de Ouro".
4. de Jesus D.P., Richter E.M., Angnes L., do Lago C.L., XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE). Petrópolis – RJ – 08 a 12 de agosto de 2004. "Sistema para eliminação dos efeitos da eletrólise em eletroforese capilar".
5. Lowinsohn D., Richter E.M., Angnes L., Bertotti, M., XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE). Petrópolis – RJ – 08 a 12 de agosto de 2004. "Construção de Eletrodos de Ouro Descartáveis com Áreas Reprodutíveis Confeccionados a Partir de CDs Graváveis".
6. da Silva J.A.F., Coltro W.K.T., Silva H.D.T., Richter E.M., Furlan R., Angnes L., Carrilho E., do Lago C.L., XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE). Petrópolis – RJ – 08 a 12 de agosto de 2004. "Detecção Amperométrica com Eletrodos de Ouro para Micro-Sistemas de

Separação Confeccionados em Poliéster-Toner”.

7. Augusto C.G., Richter E.M., do Lago. C.L., Angnes L., Ito R.G., II Simpósio Brasileiro de Oceanografia. São Paulo – SP - 31 de maio a 04 de junho de 2004. *“Quantificação de Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} em amostras de água do mar coletadas na Baía do Almirantado (Península Antártica) por eletroforese capilar”.*
8. Richter E.M., Munoz R.A.A., do Lago. C.L., Angnes L., XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27^a Reunião Anual da SBQ. Salvador - BA, Brasil - 30 de maio a 02 junho de 2004. *“Quantificação de cátions e ânions em água de coco por eletroforese capilar”.*
9. Gongora-Rubio M.R., Fontes M.B.A., da Rocha Z.M., Richter E.M., Angnes L., Euroensors XVII, Guimarães – Portugal - 21 a 24 de Setembro de 2003. *“LTCC Manifold for Heavy Metal Detection System In Biomedical and Environmental Fluids”.*
10. Richter E.M., da Silva J.A.F., do Lago C.L., Gutz I.G.R., Angnes L., 12^o Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA). São Luis – MA – 14 a 17 de outubro de 2003. *“Microdetector amperométrico para eletroforese capilar”.*
11. da Silva I.S., Richter E.M., do Lago C.L., Tanaka A.A., Angnes L., 12^o Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA). São Luis – MA – 14 a 17 de outubro de 2003. *“Determinação de cloreto em amostras de alimentos utilizando análise em fluxo com detecção potenciométrica”.*
12. Richter E.M., Daniel D., Gutz I.G.R., Angnes L., 12^o Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA). São Luis – MA – 14 a 17 de outubro de 2003. *“Construção de microcanais em circuito impresso de cobre e sua aplicação como sensor amperométrico”.*
13. Richter E.M., Munoz R.A.A., de Jesus D.P., do Lago. C.L., Angnes L., 12^o Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA). São Luis – MA – 14 a 17 de outubro de 2003. *“Determinação de íons inorgânicos em álcool etílico combustível por eletroforese capilar”.*
14. Lima A.W.O., Richter E.M., Angnes L., Serrano S.H.P., 54th International Society of Electrochemistry (ISE) - São Pedro – SP – 31 de agosto a 05 de setembro de 2003. *“Indirect quantification of cysteine by FIA-amperometry utilizing an on-line vegetal tissue reactor”.*

15. Richter E.M., Munoz R.A.A., de Jesus D.P., Neves C.A., do Lago. C.L., Angnes L., 26^a Reunião Anual da SBQ. Poços de Caldas – Mg - Brasil - 20 a 23 de maio de 2002. *“Simplicidade, Baixo Custo, Precisão e Rapidez na Obtenção de Eletrodos de Prata e Aquisição de Dados Via Computador”*.
16. Richter E.M., Rocha F.R.P., Angnes L., 26^a Reunião Anual da SBQ. Poços de Caldas, Mg, Brasil. 20 a 23 de maio de 2002. *“Multímetro interfaceado de baixo custo para aquisição de dados”*.
17. Richter E.M., do Lago. C.L., Angnes L., XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE). Araraquara – SP - 01 a 05 de dezembro de 2002. *“Digestão de matéria orgânica em amostras de água utilizando frascos de polipropileno hermeticamente fechados para determinação de metais pesados via análise voltamétrica”*.
18. Richter E.M., Pedrotti J.J., Angnes L., 25^a Reunião Anual da SBQ. Poços de Caldas – Mg - 20 a 23 de maio de 2002. *“Monitoramento de chumbo cobre, e mercúrio em águas de chuva coletadas em região central da cidade de São Paulo”*.
19. Richter E.M., Augelli M.A., Angnes L., 1^o Workshop de Avaliação Global do Mercúrio. São Paulo – SP - 20 e 21 de fevereiro de 2002. Auditório da Federação e Centro das Indústrias do Estado de São Paulo (FIESP/CIESP). *“Metodologia Rápida e de Baixo Custo para Monitoramento de Mercúrio em Amostras Ambientais”*.
20. Richter E.M., Augelli M.A., Angnes L., XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE). Gramado - RS, 22 a 26 de abril de 2001. *“Quantificação de Mercúrio Total em Águas Naturais por Cronopotenciometria de Redissolução Usando Eletrodos de Filme de Ouro em Célula Estacionária”*.
21. Richter E.M., Augelli M.A., Angnes L., 8th International Conference on Electroanalysis (ESEAC). Bonn – Germany - 11 a 15 de junho de 2000. *“Potentiometric stripping analysis of copper using gold electrodes from recordable compact discs”*.
22. Richter E.M., Magarotto S., Augelli M.A., Angnes L., 10^o Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA). Santa Maria – RS - 31 de agosto a 03 de setembro de 1999. *“Determinação de cobre em aguardente e em água potável utilizando eletrodos de ouro obtidos a partir de discos compactos graváveis”*.

23. Richter E.M., Kume G.H., Augelli M.A., Angnes L., Mercury as a Global Pollutant – 5th International Conference. Rio de Janeiro – RJ – 23 a 28 de maio de 1999. *“Electrolytical detection of mercury using recordable CDs as source of gold electrodes for flow injection analysis”*.
24. Angnes L., da Rocha R.T., Alcaraz M.S., Richter E.M., Lima A.W.O., XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE). Maragogi – AL - 05 a 9 de maio de 1999. *“Detecção amperométrica em fluxo de paracetamol em fármacos: Um experimento didático”*.
25. Richter E.M., Kume G.H., Mioshi R.N., Augelli M.A., Angnes L., XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE). Maragogi – AL - 05 a 9 de maio de 1999. *“Obtenção e caracterização de eletrodos e microeletrodos de ouro a partir de discos compactos (CDs) graváveis”*.
26. Lima A.W.O., Richter E.M., Angnes L., 21ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas - MG, 25 a 28 de maio de 1998. *“Determinação das características bioquímicas de polifenoloxidase naturalmente imobilizada empregando análise em fluxo contínuo com detecção espectrofotométrica”*.
27. da Rocha R.T., Richter E.M., Bertotti M., Di Spagna A., Gavini G., IX Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA). São Carlos – SP - 31 de agosto a 03 de setembro de 1997. *“Determinação de peróxido e pH para avaliação da permeabilidade de dentes submetidos a processo de clareamento”*.