

Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120

M. F. Bergamini, S. I. Vital, A. L. Santos, N. R. Stradiotto*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus de Araraquara, C. Postal 355, Cep 14801-970, Araraquara, SP, Brasil.

**e-mail address: bergamin@posgrad.iq.unesp.br*

Resumo: Um método envolvendo a pré-concentração e redissolução anódica em condições de voltametria de pulso diferencial empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) com uma resina de troca iônica Amberlite IR120 foi proposto para a determinação de íons chumbo em álcool combustível. O procedimento é baseado em um pico de oxidação do analito observado em $-0,53$ V(vs. Ag/AgCl) em solução de HCl. As melhores condições experimentais encontradas foram: 5% (m/m) da Amberlite IR120 para a construção do eletrodo, solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} , tempo de pré-concentração de 15 min e amplitude de pulso de 100 mV. Utilizando essas condições, o EPCM apresentou uma resposta linear entre a corrente de pico anódica e a concentração de íons chumbo para o intervalo entre $9,9 \times 10^{-9}$ e $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e um limite de detecção de $7,2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Valores de recuperação entre 96 % e 102 % foram encontrados para amostras de álcool combustível enriquecidas com Pb^{2+} em níveis de $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. O efeito da presença de outros íons concomitantes sobre a resposta voltamétrica do eletrodo também foi avaliado.

Palavras-chave: álcool combustível; íons chumbo; eletrodo de pasta de carbono; Amberlite IR120.

Introdução

O emprego do etanol combustível como uma fonte alternativa de energia tem contribuído para reduzir os níveis de emissão de CO_2 no Brasil. O etanol foi usado inicialmente como um aditivo na gasolina capaz de aumentar sua octanagem, substituindo os compostos organometálicos contendo chumbo [1,2]. Atualmente, além de ser utilizado como aditivo a gasolina, o etanol combustível é usado, em sua forma hidratada, como um novo combustível automotivo com vantagens econômicas e ambientais [3]. Assim, as características extremamente vantajosas do álcool combustível, como ser

obtido de fontes renováveis e ser menos poluente do que os derivados do petróleo, mostram que este combustível irá desempenhar um importante papel na política energética mundial nos próximos anos.

Apesar de ser menos poluente do que os derivados do petróleo, o etanol combustível apresenta diversos contaminantes, os quais podem exercer efeitos prejudiciais tanto aos motores quanto ao meio ambiente.

Dentre os contaminantes inorgânicos presentes no etanol combustível destacam-se os íons metálicos, os quais, em virtude de estarem presentes no álcool combustível em concentrações extremamente baixas, são as impurezas que apre-

sentam os maiores desafios quanto ao desenvolvimento de metodologias analíticas. A presença de íons metálicos no etanol combustível pode aumentar seu poder corrosivo, acelerando a corrosão dos componentes metálicos do motor [4], ou promover a formação de gomas e sedimentos em motores que utilizam a mistura etanol-gasolina como combustível [5,6]. A principal fonte de contaminação do etanol combustível por espécies metálicas são os processos corrosivos sofridos pelas colunas de destilação, reservatórios das destilarias e de postos de combustível [7].

Com relação à análise de íons metálicos, a quantificação é geralmente baseada em técnicas de absorção atômica, com análise direta da amostra [8,9], ou em conjunto com técnicas de pré-concentração, onde a amostra passa por uma coluna empacotada com um agente complexante [10,11] e é posteriormente eluída para a análise. Técnicas de separação, como a cromatografia líquida de alta eficiência, são geralmente empregadas para determinação de contaminantes orgânicos [12]. A utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de chumbo em álcool combustível ainda é pouco explorada. Na literatura estão relatadas determinações potenciométricas, empregando eletrodos íons seletivos para cobre [13] e cádmio [14]. A técnica de voltametria de redissolução anódica pode ser empregada na determinação de espécies metálicas, fornecendo alta sensibilidade e precisão com um custo instrumental relativamente baixo. Oliveira et al. [15] propuseram a utilização de um eletrodo de filme de mercúrio eletrodepositado sobre carbono vítreo para a determinação voltamétrica de zinco, cobre, chumbo e cádmio. Após a otimização das condições experimentais de análise foram obtidos os seguintes limites de detecção: $2,0 \times 10^{-8}$, $1,7 \times 10^{-8}$, $1,4 \times 10^{-8}$ e $2,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ para o Zn, Cu, Pb e Cd, respectivamente. Munoz e Agnes [16] descrevem a utilização de um eletrodo de ouro em um procedimento de redissolução anódica empregando a voltametria de onda quadrada. O método proposto apresentou um limite de detecção de 120 ng L⁻¹ para íons cobre e de 235 ng L⁻¹ para chumbo, sendo aplicado em amostras sintéticas enriquecidas com ambos os íons metálicos sendo observada uma recuperação de 106 e 102% para cobre e chumbo, respectivamente.

A utilização dos eletrodos quimicamente modificados permite em geral uma melhora em termos de sensibilidade e seletividade na determinação de espécies de interesse, existem alguns trabalhos de revisão descritos na literatura [17, 18] comentando as características e diferenças entre cada tipo de modificação. A utilização de eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM) se mostra como uma possibilidade simples de preparação de eletrodos modificados, onde os agentes modificadores conferem à superfície eletródica propriedades específicas, tais como, eletrocatalise [19] e pré-concentração [20], sendo esta última muito empregada para a determinação de metais. Dos materiais comumente empregados como agentes modificadores na preparação de EPCM para a pré-concentração de metais podemos citar como exemplos: sílicas organofuncionalizadas [21], compostos orgânicos [22], zeólitas [23] e também resinas de troca-iônica [24]. Resinas de troca iônica são compostas por polímeros do estireno e divinilbenzeno, funcionalizadas com grupos trocadores iônicos, sais quaternários de amônia, para resinas aniônicas, e grupamentos sulfônicos (-SO₃⁻) e carboxílicos (-COO⁻), para as trocadoras catiônicas [25]. Embora as resinas trocadoras catiônicas apresentem bons resultados para a determinação de metais, são escassos os trabalhos que relatem a aplicação para a determinação de metais em álcool combustível.

O presente trabalho apresenta a construção e avaliação da potencialidade analítica de um eletrodo de pasta de carbono modificado pela resina de troca catiônica AMBERLITE IR 120 para determinação de chumbo em álcool combustível, empregando condições de voltametria de pulso diferencial.

Materiais e métodos

Reagentes

Todas as soluções de trabalho foram preparadas com água deionizada e utilizando reagentes de procedência analítica. Soluções de HCl (J T Baker) em diferentes concentrações foram preparadas e empregadas como eletrólito de suporte para as medidas voltamétricas.

Equipamentos

Foram realizadas medidas eletroquímicas em um potenciostato/galvanostato modelo μ AUTOLAB Type III (EcoChemie) monitorado com um software GPES 4.9. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos, no qual o eletrodo de referência utilizado foi um eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado), o eletrodo auxiliar foi uma rede de platina e o eletrodo de trabalho o eletrodo de pasta de carbono.

Preparação do eletrodo de pasta de carbono modificado

O agente modificador utilizado na preparação do EPCM foi resina Amberlite IR 120 (CarloErba), a qual foi previamente triturada com pistilo em um almofariz.

Diferentes proporções (m/m) da resina IR120 foram avaliadas na preparação da pasta de carbono modificada a fim de se estudar a influência da composição da pasta na resposta voltamétrica do eletrodo. A pasta de carbono modificada foi preparada empregando-se 25% de óleo mineral (Nujol[®]), (75%-X%) de pó de grafite (Aldrich) e X% do agente modificador, onde X é a porcentagem em massa da resina IR120. Para homogeneização dos componentes, foi adicionado cerca de 10 mL de hexano com posterior agitação à temperatura ambiente até a secagem do solvente. A pasta foi embutida em um suporte para o eletrodo, que consiste de uma seringa de 1 mL ($\phi_{\text{int}} = 6$ mm) contendo no interior uma haste de cobre que serve para compactação da pasta e como contato elétrico.

Procedimento

Cada ciclo de medida envolve quatro etapas. O EPCM foi primeiramente colocado na solução de pré-concentração em condições de potencial de circuito aberto (etapa 1). Imediatamente após a etapa 1, o eletrodo foi lavado com água deionizada e transferido para a solução de medida onde foi submetido a um potencial suficiente para promover a redução dos íons chumbo previamente pré-concentrados na superfície do eletrodo (etapa 2). Posteriormente, o EPCM foi submetido à varredura anódica em condições de voltametria de pulso diferencial (etapa 3). Após a etapa 3, o eletrodo foi transferi-

do para uma solução de HCl 1,0 mol L⁻¹, sendo submetido a um potencial de +1,0 V para promover a remoção de íons chumbo que eventualmente não tenham sido removidos na etapa de redissolução (etapa 4).

Os estudos de interferentes foram realizados por meio da exposição do EPCM a uma solução contendo 1,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ de Pb²⁺ na presença de diferentes concentrações de íons interferentes.

Resultados e discussão

Comportamento voltamétrico do sistema

A Figura 1 apresenta distintos voltamogramas de pulso diferencial registrados em solução de HCl 0,01 mol L⁻¹. A curva A foi obtida para um eletrodo de pasta de carbono não modificado após a exposição por 10 min a uma solução aquosa contendo 1,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ de Pb²⁺ seguido por uma etapa de redução eletroquímica dos íons Pb²⁺ realizada a -1,0 V (vs. Ag/AgCl) por 60 segundos. Nesta curva não são verificados sinais faradaicos dentro do intervalo de potencial avaliado, demonstrando que o eletrodo de pasta de carbono sem modificação não apresenta capacidade de pré-concentração para os íons Pb²⁺. As curvas B, C e D foram obtidas para o EPCM contendo 5% da resina de troca iônica para as seguintes condições: sem a etapa de pré-concentração (curva B), na qual verifica-se apenas uma pequena variação de linha de base e a ausência de processos faradaicos, sugerindo que a resina não apresenta eletroatividade nesse intervalo de potencial. Quando o EPCM foi submetido à etapa de pré-concentração (curva C), pode ser verificado um pico de oxidação em -0,53 V (vs. Ag/AgCl) o qual pode ser atribuído a oxidação: $\text{Pb}^0 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$. Medidas consecutivas realizadas para o eletrodo modificado demonstraram que os íons chumbo não são completamente removidos dos grupos trocadores da resina na etapa de redissolução, o que confere ao eletrodo um “efeito de memória”. Verificou-se que a aplicação de um potencial de +1,0 V (vs. Ag/AgCl) em solução contendo 1,0 mol L⁻¹ de HCl por 60 segundos promove eficientemente a remoção dos íons chumbo residuais dos sítios da resina, conforme apresentado no voltamograma (Curva D). Esses

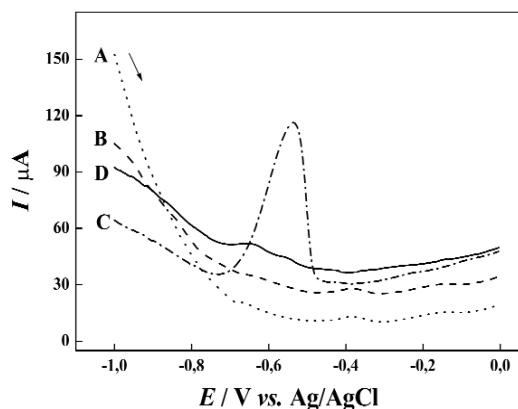


Figura 1. Voltamogramas de pulso diferencial registrados em HCl 0,01 mol L⁻¹. Após pré-concentração em solução aquosa 1,0 μmol L⁻¹ de Pb²⁺ com (A) EPC e (C) EPCM(5%). (B) EPCM(5%) sem pré-concentração. (D) EPCM(5%) após limpeza eletroquímica: E_{ap} = +1,0 V em HCl 1,0 mol L⁻¹. Condições: ν = 10 mV s⁻¹; t_{pc} = 10 min; E_{red} = -1,0 V e t_{red} = 30 s.

resultados demonstram que o EPCM contendo a resina Amberlite IR120 pode ser empregado com êxito para o desenvolvimento de um método de análise para a determinação de íons chumbo.

Otimização das condições experimentais

Os parâmetros experimentais de cada uma das etapas envolvidas no procedimento analítico desenvolvido foram avaliados e otimizados, assim, os seguintes parâmetros foram otimizados: porcentagem de resina utilizada para a construção do EPCM, teor de álcool da solução de pré-concentração, pH da solução de pré-concentração, potencial de redução e os parâmetros inerentes à técnica de voltametria de pulso diferencial (tempo de duração do pulso, amplitude de pulso e velocidade de varredura).

O efeito da composição do EPCM sobre sua resposta para íons chumbo foi avaliado variando a proporção da resina de troca iônica Amberlite IR120 entre 1 e 10 % (m/m). Após pré-concentração de Pb²⁺ em solução hidro-alcoólica (90:10) contendo 1,0 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ deste íon, foi observado um aumento na corrente de pico anódica com o aumento da quantidade da resina até 10 %. Porém,

verificou-se que proporções maiores que 5 %, produzem pastas de carbono que não apresentam resistência mecânica adequada, dificultando, portanto, a realização das medidas voltamétricas. Essa observação pode ser atribuída ao fato de resinas trocadoras sofrerem hidratação, o que acarreta um aumento no tamanho das partículas [26], com conseqüente desagregação do material do eletrodo. Assim, a composição contendo 5% (m/m) da resina Amberlite IR120 foi empregada nos estudos subsequentes.

O teor de álcool na solução de pré-concentração foi avaliado entre 0 e 50 %, sendo verificada uma diminuição da corrente de pico anódica com o aumento da quantidade de álcool, sendo que para composições acima de 40 %, observou-se uma perda de sinal de 95% em relação ao sinal obtido quando a pré-concentração é realizada em ausência de álcool. Dessa maneira, nos estudos posteriores, optou-se por realizar a etapa de pré-concentração em uma solução hidro-alcoólica 90:10. A influência do pH na etapa de pré-concentração foi estudada variando este parâmetro entre 3,0 e 9,0 (Figura 2). Foi verificado um máximo na corrente de pico

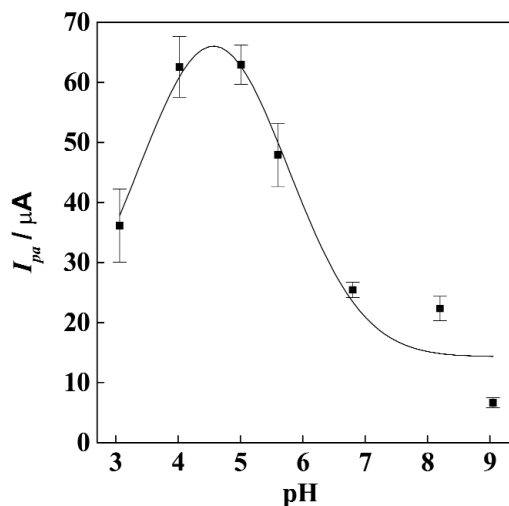


Figura 2. Influência do pH da solução de pré-concentração sobre os valores de corrente de pico de redissolução após pré-concentração de Pb²⁺ em mistura hidro-alcoólica (90:10) contendo 1,0 μmol L⁻¹ de Pb²⁺. Condições: ν = 10 mV s⁻¹; t_{pc} = 10 min; E_{red} = -1,0 V e t_{red} = 30 s.

anódica para valores de pH próximo de 5,0, valores maiores de pH causam uma diminuição da corrente de pico, provavelmente devido à formação de espécies complexas entre o Pb^{2+} e os ânions OH^- . Para valores de pH menores que 4,0 provavelmente existe uma competição entre os íons H^+ e os íons Pb^{2+} , causando uma diminuição da quantidade de íons Pb^{2+} pré-concentrados na superfície do eletrodo.

A Figura 3A apresenta os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPCM submetido a diferentes tempos de pré-concentração em solução hidro-alcoólica (90:10) contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de íons chumbo, a Figura 3B apresenta a variação da corrente de pico anódica em função do tempo de pré-concentração, onde pode

ser verificado um aumento na intensidade da corrente de pico anódica com o aumento do tempo de pré-concentração de 1 a 15 minutos, em tempos maiores não se observou variação significativa na resposta voltamétrica, sugerindo a saturação dos sítios de troca iônica da resina presentes na superfície do eletrodo.

O efeito da concentração da solução utilizada como eletrólito de suporte na etapa de redissolução sobre a resposta voltamétrica do EPCM, foi estudado para concentrações de HCl entre 0,001 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, onde, constatou-se um aumento da corrente de pico anódica para concentrações de HCl entre 0,001 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para soluções mais concentradas foi observada uma diminuição da intensidade da corrente, provavel-

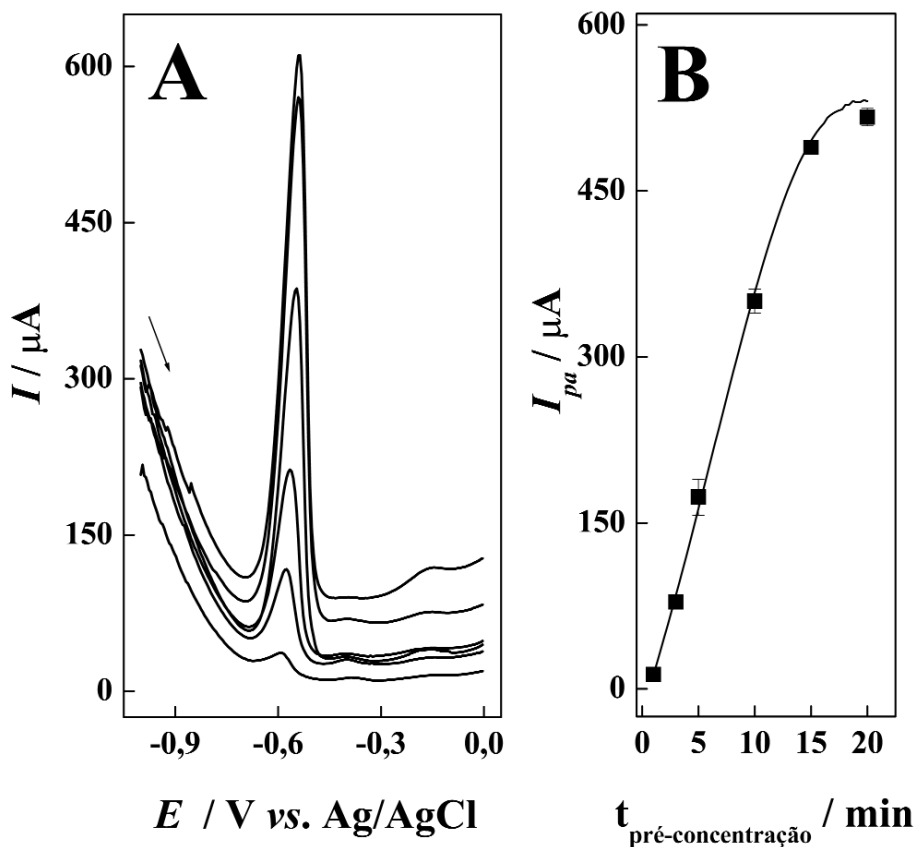


Figura 3. (A) Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o EPCM(5%) em HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ após pré-concentração em mistura hidro-alcoólica (90:10) contendo $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} em diferentes t_{pc} . Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $E_{\text{red}} = -1,0 \text{ V}$ e $t_{\text{red}} = 30 \text{ s}$. (B) Influência de t_{pc} sobre os valores de corrente de pico de redissolução.

mente atribuída à troca de íons Pb^{2+} contidos na superfície eletródica, por íons H^+ presentes em solução, portanto, a solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl foi adotada como eletrólito suporte.

A influência do potencial aplicado para a redução dos íons chumbo pré-acumulados na superfície do eletrodo foi avaliada para potenciais entre $-0,6 \text{ V}$ e $-1,2 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), sendo verificado que valores de potencial menos negativos que $-0,7 \text{ V}$, não são suficientes para promover uma redução sig-

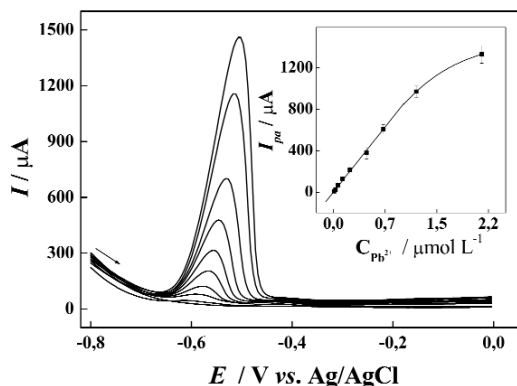


Figura 4. Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o EPCM (5%) em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ após pré-concentração em mistura hidroalcoólica (90:10) contendo diferentes concentrações de Pb^{2+} . Inserido: Curva analítica.

nificativa dos íons chumbo, resultando em valores de corrente de pico anódica não expressivas. Potenciais de redução próximos a $-0,8 \text{ V}$ foram os que apresentaram os melhores resultados, apresentando um aumento significativo da corrente de pico anódica. Potenciais mais negativo que $-0,9 \text{ V}$ provocaram uma diminuição do sinal voltamétrico referente à oxidação do analito, sugerindo que a redução dos íons H^+ presentes no meio, competem com a redução dos íons chumbo, sendo esse efeito mais pronunciado em valores de potencial mais negativos que $-1,0 \text{ V}$ marcado pelo aparecimento de ruídos na corrente, devido à formação e desprendimento de hidrogênio gasoso na superfície do eletrodo. Desta maneira, o potencial de redução de $-0,8 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) foi adotado para os demais estudos.

Para a otimização dos parâmetros operacionais da técnica de voltametria de pulso diferencial empregada na etapa de leitura foram estudados valores de amplitude de pulso entre 10 e 200 mV. Verificou-se que uma amplitude de pulso de 100 mV apresentou os melhores valores de corrente de pico e largura de pico. A velocidade de varredura e o tempo de duração do pulso também foram avaliados, sendo escolhidos os valores de 10 mVs^{-1} e 5 ms, respectivamente.

Curva Analítica

Após a otimização de todas as condições

Tabela 1. Otimização dos parâmetros utilizados na construção da curva analítica do EPCM para determinação de íons chumbo.

Parâmetro operacional	Intervalo estudado	Valor otimizado
Porcentagem do modificador	1 a 10 %	5 %
Teor de álcool	0 a 50 %	10 %
pH da solução de pré-concentração	3,0 a 9,0	5,1
Concentração da solução de HCl	$1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$
Tempo de pré-concentração	1 a 20 min	15 min
Potencial de redução	$-0,70$ a $-1,2 \text{ V}$	$-0,80 \text{ V}$
Tempo de duração do pulso	5 a 100 ms	5 ms
Amplitude de pulso	25 a 200 mV	100 mV

Tabela 2. Variação da corrente de pico anódica para o EPCM quando avaliado na presença de diferentes espécies concomitantes.

[Íon] / $\mu\text{mol L}^{-1}$	% da corrente de pico na presença de diferentes íons*			
	Zinco	Ferro	Cobre	Níquel
0,1	95	104	102	97
1,0	96	96	101	108
10	94	89	68	91

* Referente ao sinal de oxidação obtido para pré-concentração em solução contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de íons chumbo.

experimentais envolvidas no procedimento analítico desenvolvido, as quais estão sumarizadas na Tabela 1, foi construída uma curva analítica para Pb^{2+} utilizando o EPCM modificado com a resina de troca iônica Amberlite IR120. A Figura 4 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o EPCM após pré-concentração em solução hidro-alcoólica (90:10) contendo diferentes concentrações de Pb^{2+} .

A curva analítica obtida com o EPCM apresentou uma resposta linear entre corrente de pico anódica e a concentração de íons chumbo no intervalo entre $9,9 \times 10^{-9}$ e $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, expressa pela equação: $I_{pa} (\mu\text{A}) = 0,5 + 8,6 \times 10^8 C_{\text{Pb}^{2+}} (\text{mol L}^{-1})$. Um limite de detecção, calculado como 3 x desvio padrão do branco/inclinação da curva analítica [27], de $7,2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ foi obtido.

Estudo de interferentes e aplicação analítica do método

Visando verificar qual a influência de outros íons metálicos na resposta voltamétrica do EPCM, algumas espécies, tais como, ferro, níquel, zinco e cobre, foram avaliados em diferentes níveis de concentração na solução de pré-concentração. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Para os cátions ferro, níquel e zinco não foram observadas variações significativas na resposta voltamétrica do EPCM para a oxidação de íons chumbo. Porém, íons cobre presentes em concentrações maiores que $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

causam um decréscimo na corrente de pico anódica relativa à oxidação do chumbo. Estudos de adição e recuperação entre 97% e 104% foram obtidos. Embora a presença de íons cobre cause um decréscimo no sinal referente à oxidação do analito, é possível empregar o método desenvolvido na determinação de íons chumbo em amostras de álcool combustível desde que o método da adição padrão seja utilizado.

O método desenvolvido foi aplicado na determinação de íons chumbo em duas amostras de álcool combustível enriquecidas com íons chumbo. Valores de recuperação entre 97 e 99 % foram obtidos. Estes resultados mostram que o método proposto pode ser aplicado com êxito na determinação de íons chumbo em amostras de álcool combustível.

Conclusões

O EPCM modificado com 5% (m/m) de resina de troca iônica Amberlite IR 120 foi usado com sucesso na pré-concentração e determinação voltamétrica de íons chumbo. Os valores de intervalo de linearidade e limite de detecção obtidos demonstraram que o sensor desenvolvido apresenta grande potencialidade para a determinação de chumbo em amostras de álcool combustível.

Recebido em: 20/04/2006

Aceito em: 26/05/2006

M. F. Bergamini, S. I. Vital, A. L. Santos, N. R. Stradiotto. Lead ions determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry using a carbon paste electrode modified with ion-exchange resin Amberlite IR120.

Abstract: The use of pre-concentration and differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) using a carbon paste electrode modified (CPEM) with ion-exchange resin (Amberlite® IR120) has been proposed for the determination of lead ions content in ethanol fuel. The lead oxidation peak was observed at -0.53 V (vs. Ag/AgCl) in HCl solution. The best DPASV response was reached for an electrode composition of 5% (m/m) Amberlite® IR120 in the paste, 0.1 mol L⁻¹ HCl solution, scan rate of 10 mVs⁻¹, pre-concentration time of 15 min and potential pulse amplitude of 100 mV. In these experimental conditions, the proposed methodology responds to lead ions in the concentration range of 9.9 x 10⁻⁹ to 1.2 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ with a detection limit of 7.2 x 10⁻⁹ mol L⁻¹. Recoveries ranged from 96 to 102 % for Pb(II) spiked in an ethanol fuel sample at 10⁻⁷ mol L⁻¹ level were achieved. Interferences were also evaluated.

Keywords: ethanol fuel; lead ions; carbon paste electrode; Amberlite IR120.

Referências

- [1] I. C. Macedo, *Biomass and Bioenergy* 14 (1998) 77.
[2] F. Rosillo-Calle e L. A. B. Cortez, *Biomass and Bioenergy* 14 (1998) 115.
[3] K. Sandelim e R. Backman, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 4508.
[4] D. K. Tanaka, S. Wolynec, S. Fairbanks e F. B. P. Pinto, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROÇÃO – 8^o SENACOR (1981) 59.
[5] D. B. Taylor e R. E. Synovec, *Talanta* 40 (1993) 495.
[6] R. C. C. Pereira e V. M. D. Pasa, *Energy & Fuels* 19 (2005) 426.
[7] I. M. R. A. Bruning e E. B. Malm, *Bol. Tec. Petrobrás* 25 (1982) 217.
[8] A. P. Oliveira, M. Moraes, J. A. G. Neto, E. C. Lima, *Atom. Spectrosc.* 23 (2002) 190.
[9] T. S. Pierre, R. Q. Aucélio, A. J. Curtius, *Microchem. J.* 75 (2003) 59.
[10] P. M. Padilha, C. C. F. Padilha, J. C. Rocha, *Química Analítica* 18 (1999) 299.
[11] P.S. Roldan, I.L. Alcântara, G.R. Castro, J.C. Rocha, C.C.F. Padilla e P.M. Padilla, *Anal. Bional. Chem.* 375 (2003) 574.
[12] A. A. Saczk, L. L. Okumura, M. F. de Oliveira, M. V. B. Zanoni, N. R. Stradiotto, *Chromatographia* 63 (2006) 45.
[13] G. O. Neto, S. H. P. Serrano, E. F. A. Neves, *Anal. Lett.* 20 (1987) 1363.
[14] J. Motonaka, H. Konishi, S. Ikeda, N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 737.
[15] M. F. de Oliveira, A. A. Saczk, L. L. Okumura, A. P. Fernandes, M. Moraes, N. R. Stradiotto, *Anal. and Bioanal. Chem.* 380 (2004) 135.
[16] R. A. A. Munoz, L. Angnes, *Microchem. J.* 77 (2004) 157.
[17] I. Svancara, K. Vytras, J. Barek, J. Zima, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 31 (2001) 311.
[18] A. C. Pereira, A.D. Santos, L. T. Kubota; *Quim. Nova* 25 (2002) 1012.
[19] M. F. Bergamini, M. F. S. Teixeira, E. R. Dockal, N. Bocchi, E. T. G. Cavalheiro, *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006) E53.
[20] M. F. S. Teixeira, M. F. Bergamini, N. Bocchi, *Talanta* 62 (2004) 603.
[21] G. Marino, M. F. Bergamini, M. F. S. Teixeira, E. T.G. Cavalheiro, *Talanta* 59 (2003) 1021.
[22] Y. Zhang, X. Q. Lu, K. M. Zhu, Z. H. Wang, J. W. Kang, *Anal. Lett.* 25 (2002) 369.
[23] C. Bing, L. Kryger; *Talanta* 43 (1996) 153.
[24] R. Agraz, M. T. Sevilha; L. Hernández; *Anal. Chim. Acta* 273 (1993) 205.
[25] C. H. Colins, G. L. Braga, P. S. Bonato, *Introdução aos métodos cromatográficos*, 7^a ed, Ed. Unicamp, Campinas, 1997, pp. 71.
[26] D. C. Harris, *Análise Química Quantitativa*, LTC, Rio de Janeiro, 2001, 204.
[27] J. C. Miller, J. N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, 3rd ed., Ellis Horwood, West Sussex, 1993.