

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
Programa de Pós-Graduação em Química

**OSMAR ANTUNES JUNIOR**

**Novos Dispositivos de Microextração e  
Pré-Concentração para Eletroforese Capilar  
Utilizando Membranas Microporosas ou  
Processos Eletroquímicos e sua Potencialidade  
na Análise de Aminas e Metais**

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 10/07/2008

OSMAR ANTUNES JUNIOR

**Novos Dispositivos de Microextração e  
Pré-Concentração para Eletroforese Capilar  
Utilizando Membranas Microporosas ou  
Processos Eletroquímicos e sua Potencialidade  
na Análise de Aminas e Metais**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade de São Paulo para obtenção do  
Título de Doutor em Química.*

*Área de Concentração: Química Analítica  
Orientador: Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz*

São Paulo  
2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

**Ficha Catalográfica**

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e  
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Antunes Junior, Osmar

A636n Novos dispositivos de microextração e pré-concentração para eletroforese capilar utilizando membranas microporosas ou processos eletroquímicos e sua potencialidade na análise de amins e metais / Osmar Antunes Junior. -- São Paulo, 2008.  
130p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.  
Orientador: Gutz, Ivano Gebhardt Rolf

1. Instrumentação : Química analítica 2. Eletroforese capilar : Química analítica 3. Métodos eletroanalíticos : Química analítica  
I. T. II. Gutz, Ivano Gebhardt Rolf, orientador.

543.07 CDD

*“Ainda que eu tivesse o conhecimento de todos os mistérios e de toda a ciência, (...) se não tivesse o amor, eu não seria nada. (...) O amor jamais passará.”*  
*(1ª Epístola aos Coríntios 13, 2abd.8a).*

***Ao Amor, dedico:***

***Ao Amor Infinito e Onipotente,  
minha fortaleza e meu refúgio, que sempre me  
deu forças para superar as dificuldades.***

***Ao Amor Materno e ao Amor Paterno,  
que sempre souberam nutrir e educar, corrigir e  
apoiar, mostrando que sacrifício e amor não têm  
limites.***

***Ao Amor Verdadeiro, que sempre  
me apoiou, compreensivo e companheiro,  
minha serenidade nas horas de desespero e  
minha felicidade em todos os instantes de  
minha vida.***

***Ao Amor de Mestre, que, sempre  
paciente, soube ouvir e animar, guiar e dar  
alento, partilhando seu tempo, saber e  
experiência.***

***Ao Amor Fraternal, que conheci  
através de meus amigos, sempre solidários  
nas angústias, alegres na diversão, presentes  
nos risos e nos choros.***

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar a Deus, por todas as graças com as quais me cumulou com Sua infinita bondade e que me permitiram chegar aqui, sempre desviando Seu olhar de minhas faltas.

Aos meus pais, Olinda e Osmar, por todos os ensinamentos, todo o amor, pelos inúmeros sacrifícios e exemplos, ao longo de toda minha vida que me fizeram tornar-me quem eu sou. A eles gratidão eterna.

À minha amada, Daniela, por trazer alegria e felicidade à minha vida de uma forma muito especial, por todo amor e companheirismo partilhado nos passos que até aqui demos juntos e por me fazer querer continuar nesta caminhada sempre ao seu lado. Te amo.

Ao professor Ivano G. R. Gutz, por toda paciência, retidão e amizade, em sua condução quase paternal durante este longo período de orientação. E pela ínfima parcela de seu conhecimento que pude apreender, do muito que me pôs a disposição.

Aos professores Claudimir e Lúcio, pelos ensinamentos partilhados, apoio científico e pelos longos colóquios, por vezes nada científicos.

A todos os colegas do laboratório, aos que nele se encontram e outros tantos que por ele passaram, pelo ótimo ambiente de trabalho, pelo auxílio e discussões científicas e filosóficas, pelos inúmeros momentos de descontração e pela amizade.

Ao Habbib, inestimável irmão que nunca tive. Por sua amizade solícita e sempre sincera, por todos os momentos de descontração e desespero que partilhamos e pelo muito que pude aprender de sua cultura e inteligência agudas e companhia inigualável. Por todos os comentários sarcásticos, por seu realismo contundente e por saber ser tão amável mesmo que tenhamos tudo para odiá-lo. És mui amado, mas, ainda assim, desprezível!

À Lúcia, pelos incontáveis anos de amizade, solidariedade, confissões, lágrimas, risos, brigas, soquinhos no baço, conversas, e tudo mais que esta longa caminhada nos ofereceu. Por ainda conseguir suportar minha presença depois de todo esse tempo. Pelo privilégio e sinceridade de sua amizade, agradeço.

Ao Volnir, pela amizade sempre presente, pelos risos e longas conversas sobre absolutamente nada de útil e pela inestimável companhia. Como se isso apenas não bastasse, pelos inúmeros reagentes, vidrarias e tudo mais que me forneceu e por todo tempo que dedicou a me ajudar, sempre que precisei.

Ao Thiago, pela amizade sempre constante, nas cervejas, nas pizzas, nos trabalhos da madrugada, nas conversas e nos cafés. Por todos cigarros que fumamos, por toda simplicidade e honestidade de coração, grato pela sua amizade!

À Maria, por toda honestidade única e amizade única desta criança. Pelas inúmeras conversas que travamos, por todo apoio que trocamos (se bem confesso que mais recebi), pelas vezes que choramos (se bem que mais ela chorou) e pelas vezes que rimos (com ou de alguém...). Por ainda me suportar depois de tantas mazelas, obrigado amiga.

Aos Moitas e aos Desprezíveis, por toda amizade, companheirismo, carteados e comilanças, risos e lágrimas, que me deram fôlego nesta jornada e me permitiram conhecer o significado da palavra irmão.

A Lianel, Aramil, Moradan, Miranda, Groo e Otto, por todo apoio e amizade que deram a Celeb e por tantas vezes que o trouxeram à sanidade ao longo de suas aventuras através de Oerth.

Ao Beira, mestre eterno, que me trouxe e manteve nesse laboratório e que tanto me ensinou. Pela luz nos primeiros passos científicos, pelas beirutadas partilhadas e jamais esquecidas (como limpar o ferro de solda), pela herança maligna, pelas técnicas de soquinhos no baço e, principalmente, pela amizade e pelo companheirismo.

Ao Fernando, por todo auxílio e disponibilidade no laboratório, e por todo conhecimento em eletrônica sem o qual o sistema FIA-CE jamais teria sido montado.

Aos inúmeros colegas, professores e funcionários do IQ por tudo que pude com eles aprender, pelo auxílio (da amizade, do apoio e dos galhos quebrados, às elucidações científicas e vidrarias e reagentes cedidos) e por tornarem mais fácil e agradável minha permanência neste local.

A Ivani Batista, pela colaboração no trabalho de determinação de DMAE, pelos cremes e por todo esforço em conjunto.

À CAPES pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho.

***“Festina Lente.”  
(Apressa-te devagar!)  
Caius Augustus***

***“Vaidade das  
vaidades, diz o Eclesiastes,  
vaidade das vaidades! Tudo é  
vaidade!”  
Livro do Eclesiastes 1,2***

***“Há uma peste no  
homem, é a pretensão de saber  
alguma coisa.”  
Montaigne – Ensaaios, 1580.***

***“If you can meet  
with Triumph and Disaster  
And treat those  
two impostors just the same”  
Rudyard Kipling - If***

## RESUMO

Antunes Junior, O. **Novos Dispositivos de Extração e Pré-Concentração para Eletroforese Capilar Utilizando Membranas Microporosas ou Processos Eletroquímicos e sua Potencialidade na Análise de Aminas e Metais**. 2008. 130p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química (Química Analítica). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A eletroforese capilar (CE) é uma técnica de separação eficiente, que tem merecido grande atenção nas últimas duas décadas, e que oferece soluções analíticas alternativas ou complementares à cromatografia líquida num número crescente campos de aplicação, incluindo análises de fármacos, compostos biológicos e biogênicos, dentre outros. Entre as vantagens comparativas da técnica figuram separações mais rápidas com pequeno dispêndio de amostras, solução tampão (e solvente orgânico, se usado), baixo custo de operação e manutenção. Todavia, a exigüidade de amostra no capilar tem como reflexo, via de regra, limites de detecção menos favoráveis que os da HPLC, uma limitação significativa na análise de traços, suplantável por técnicas e procedimentos de extração/acumulação prévia dos analitos.

Nesta tese concebeu-se e implementou-se a combinação inédita entre a CE e a pré-concentração eletroquímica de metais. Novos dispositivos para extração líquido/gás/líquido mediada por membranas microporosas também foram propostos e aplicados à análise de aminas voláteis, sempre utilizando detector de condutância medida sem contato direto com a solução (C4D, *contactless capacitively coupled conductivity detection*). Primeiramente, sem recorrer à preconcentração, definiu-se condições de análise para 16 aminas (metilamina, dimetilamina, trimetilamina, propilamina, n-butilamina, s-butilamina, t-butilamina, hexilamina, DMAE, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano e 1,6-diaminohexano) juntamente com íon amônio, e, para análise de 9 metais ( $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$



e Ni<sup>2+</sup>). Um método completo para análise de dimetilaminoetanol em formulações cosméticas por CE-C4D foi desenvolvido e validado.

Os estudos de extração e pré-concentração líquido/gás/líquido foram realizados utilizando filamento oco de Oxyphan preenchido com solução coletora. Foi construída cela para extração gasosa constituída de recipiente fechado no qual se introduz amostra com analitos voláteis, ou volatilizáveis pela adição de reagente e/ou aquecimento (pervaporação). A bobina coletora de filamento oco preenchido com solução coletora foi montada na parte interna da tampa da cela. Testes realizados com amostras de tecidos de peixe demonstraram o funcionamento do sistema, que poderá ser aperfeiçoado e aplicado, por exemplo, à análise de aminas biogênicas primárias de baixo peso molecular, indicadoras de decomposição de certos alimentos.

Criou-se também extrator microvolumétrico em que o filamento de Oxyphan é montado concentricamente no interior de um capilar de sílica fundida, para realização de estudos de extração líquido/gás/líquido em fluxo. Um sistema em fluxo compreendendo válvulas e microbombas foi montado e colocado sob controle de um programa de computador (Labview), que, entre outras funções, controla o deslocamento da solução coletora exposta no filamento oco (13 µL) até o ponto exato da interface em que se dá a injeção no capilar da CE.

Pela primeira vez recorreu-se à acumulação eletroquímica (ECPC) de analitos num sistema FIA-CE-C4D – uma configuração baseada inteiramente na eletroquímica –, visando expandir os limites de detecção das determinações e eliminar interferência de matriz por troca de meio. Implementou-se a pré-concentração catódica seguida de redissolução anódica com uma célula eletroquímica especial, em que o capilar da eletroforese é posicionado junto ao eletrodo de trabalho, feito de ouro obtido a partir de CD's graváveis.

Uma célula microfluídica ECPC-FIA-CE-C4D também foi construída. Tomando íons  $\text{Cu}^{2+}$  como sistema modelo, demonstrou-se o aumento do sinal referente aos íons cobre(II) no eletroferograma para tempos crescentes de acumulação eletroquímica. Para a solução de alto teor salino contendo mistura dos íons  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  e  $\text{Cu(II)}$ , comprovou-se a eliminação da interferência da matriz por troca de meio antes da redissolução anódica. Os testes iniciais indicam que os novos dispositivos e sistemas propostos nesta tese para uso em conjunto com a CE têm potencialidade para desencadear novas pesquisas, desenvolvimento de métodos e aplicações, sendo passíveis também de miniaturização e automação.

**Palavras-chave:** Eletroforese Capilar de Zona; Extração Gás-Líquido; Extração Líquido-Líquido; Voltametria de Redissolução Anódica; Aminas Biogênicas; Análise de Metais.

## Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

