

PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO: IMPORTÂNCIA E DETERMINAÇÃO

Ivanildo Luiz de Mattos*, Karina Antonelli Shiraishi, Alexandre Delphini Braz e João Roberto Fernandes

Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, CP 473, 17033-360 Bauru-SP

Recebido em 28/6/02; aceito em 9/10/02

HYDROGEN PEROXIDE: IMPORTANCE AND DETERMINATION. A brief discussion about the hydrogen peroxide importance and its determination is presented. It was emphasized some consideration of the H_2O_2 as reagent (separated or combined), uses and methods of analysis (techniques, detection limits, linear response intervals, sensor specifications). Moreover, it was presented several applications, such as in environmental, pharmaceutical, medicine and food samples.

Keywords: hydrogen peroxide; sensors; biosensors.

INTRODUÇÃO

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio; através de catálise, H_2O_2 pode ser convertido em radical hidroxila ($\cdot OH$) com reatividade inferior apenas ao flúor. Listando-se os oxidantes mais poderosos e associando-os aos seus respectivos potenciais padrão (em V) tem-se: flúor (3,0), radical hidroxila (2,8), ozônio (2,1), peróxido de hidrogênio (1,77), permanganato de potássio (1,7), dióxido de cloro (1,5) e cloro (1,4). Além de agente oxidante ($H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$, 1,77 V) o peróxido de hidrogênio pode também ser empregado como agente redutor ($H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow O_2 + H_2O + 2e^-$, -0,15 V)^{1,2}.

Apesar do poder de reação, peróxido de hidrogênio é um metabólito natural em muitos organismos o qual, quando decomposto, resulta em oxigênio molecular e água. É formado pela ação da luz solar na água (foto-reação) em presença de substâncias húmicas (material orgânico dissolvido)³⁻⁵. É reconhecidamente citado como o oxidante mais eficiente na conversão de SO_2 em SO_4^{2-} , um dos maiores responsáveis pela acidez das águas de chuva⁶⁻⁸. Estudos têm demonstrado que a formação de peróxido de hidrogênio pode estar relacionada com a presença de espécies químicas, tais como SO_4^{2-} , NO_3^- e H^+ , nível de precipitação das chuvas, temperatura, direção do vento, intensidade da radiação solar etc. Acredita-se também que as descargas elétricas (raios) contribuem para incrementar a sua concentração^{7,8}. De fato, amostras de águas de chuva coletadas antes e após temporal com raios e trovões apresentaram dados de H_2O_2 iguais a 3 e 15 $\mu mol L^{-1}$ respectivamente⁷⁻⁹.

A primeira comercialização de H_2O_2 data de 1800, e sua produção mundial aumenta a cada ano. Acredita-se que o peróxido de hidrogênio, na forma isolada ou combinada (principalmente) seja um dos reagentes mais empregados nas mais diversas aplicações¹⁰⁻¹². Certamente a sua utilização deve ser conduzida com segurança e responsabilidade, para se evitar riscos de queimas e explosões¹³.

Em adição ao controle da poluição, muitas vezes com ênfase ao monitoramento ambiental^{6,13}, o peróxido de hidrogênio é empregado nos processos de branqueamento nas indústrias têxtil, de papel e celulose¹³⁻¹⁶. Também a determinação de peróxido de hidrogênio tem grande importância na área médica, pois sua presença deve ser monitorada para se evitar que as células sofram estresse¹⁷⁻²⁴.

Como apresentado recentemente¹⁶, os processos mais eficazes no tratamento de efluentes são aqueles denominados como "Processos Oxidativos Avançados" (POA)^{25,26}. Estes são baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot OH$) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em pouco tempo²⁷⁻³⁴. Dentre os vários processos para a obtenção destes radicais livres, destacam-se a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, mistura destes (O_3/H_2O_2 ou $O_3/H_2O_2/UV$), fotocatalise e o reagente de Fenton (mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos)^{16,25}. Segundo Leão³⁵, "estes radicais livres podem combinar-se para formar algumas moléculas ativas, as quais são de grande utilidade para o tratamento de água, tais como peróxido de hidrogênio e de ozônio, produtos importantes também do ponto de vista de desinfecção".

O peróxido de hidrogênio é também importante nas áreas envolvidas com alimentos³⁶⁻³⁹, medicamentos⁴⁰⁻⁴², monitoramento de processos⁴³⁻⁴⁵, dentre outras. Está presente em inúmeras reações biológicas como principal produto de várias oxidasas^{2,46}, e é um parâmetro importante na quantificação destes bio-processos^{46,47}.

O H_2O_2 pode ser determinado por volumetria^{48,49}, espectrofotometria⁵⁰⁻⁵², fluorimetria^{53,54}, quimiluminescência^{55,56}, algumas vezes com o emprego de fibra óptica^{57,58}, cromatografia^{59,60} e por métodos eletroquímicos⁶¹⁻⁶⁵. Com exceção dos eletroquímicos, os métodos citados são vulneráveis a espécies interferentes, apresentam morosidade no tocante ao preparo de amostra e geralmente requerem o uso de reagentes de preços elevados. As propostas fazendo uso de técnicas eletroquímicas demonstram, por outro lado, boas seletividade e sensibilidade (limite de detecção da ordem de 0,1 $\mu mol L^{-1}$), amplo intervalo de determinação e rápida resposta do eletrodo; além disso, não sofrem interferências em função da coloração das amostras. Normalmente, o princípio da detecção de H_2O_2 é pela oxidação direta em eletrodos de platina ou carbono⁶⁶, entretanto devido a elevados valores de potencial (algo em torno de 300 a 600 mV vs. Ag/AgCl) aplicados nos eletrodos de trabalho, estes sensores também são susceptíveis a outras espécies eletroativas⁴⁶. Para solucionar este problema, diversos procedimentos de modificações químicas e eletroquímicas nas superfícies dos eletrodos de trabalho têm sido pesquisados⁶⁷⁻⁷³.

O presente texto apresenta uma breve revisão da importância do peróxido de hidrogênio e sua determinação. Primeiramente, são tecidas algumas considerações sobre a química deste reagente bem como alguns de seus empregos. Também foram incluídos alguns aspectos do H_2O_2 na química do meio ambiente; a idéia foi a de de-

*e-mail: ilmattos@fc.unesp.br

monstrar, entre outras, a importância da sua determinação em matrizes de ar, água etc. Finalmente, são reportadas inúmeras metodologias com considerações da detecção, intervalo linear, limite de detecção e aplicações. Acredita-se que estas informações possam ser úteis aos estudantes de química e áreas correlatas que fazem uso deste reagente para as mais diversas aplicações.

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES ACERCA DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O entendimento das propriedades do peróxido de hidrogênio é de grande importância para a manipulação segura deste reagente^{1,13}. É transparente, possui aparência da água e tem odor característico. Não é inflamável, é miscível com água em todas as proporções e é, geralmente, vendido como solução aquosa com concentrações entre 20 e 60% (m/v). Por exemplo, uma solução a 35% (m/v) apresenta 35% de H₂O₂ e 65% de H₂O em massa. O conteúdo ativo de oxigênio nesta solução é igual a 16,5% (m/v)¹. Sob temperatura ambiente, o peróxido de hidrogênio é estável, se devidamente armazenado. Pequenas perdas, de até 1% (m/v) ao ano, podem ocorrer no armazenamento em grandes tanques. A sua decomposição libera oxigênio molecular e calor; em soluções diluídas, o calor é facilmente absorvido pela água presente e, em soluções mais concentradas, o calor aumenta a temperatura e acelera a taxa de decomposição do reagente. Estabilizadores especiais são adicionados durante a produção do mesmo e inibem a decomposição catalítica causada pelo efeito de metais, luz UV, e outras impurezas que podem acidentalmente contaminar o reagente durante estocagem ou manuseio. Dependendo da concentração, o peróxido de hidrogênio não queima de forma espontânea, porém sua decomposição libera oxigênio o qual alimenta uma combustão. Incêndios envolvendo peróxido de hidrogênio são melhores controlados empregando-se grandes quantidades de água.

Peróxido de hidrogênio não é considerado um explosivo, entretanto, quando misturado com substâncias orgânicas a determinadas concentrações, pode resultar em um componente explosivo bastante perigoso¹³. Em adição à aceleração da decomposição por meio de contaminantes, a decomposição de peróxido de hidrogênio pode ser aumentada com a alcalinidade, incremento da temperatura etc. A taxa de decomposição aumenta aproximadamente 2,5 vezes para cada 10 °C de incremento na temperatura. Portanto, soluções devem ser sempre armazenadas sob temperatura ambiente ou mesmo até sob refrigeração.

Óculos, máscaras e roupas apropriadas devem ser sempre empregadas quando do uso de soluções de peróxido de hidrogênio. A inalação de vapores causa irritação e inflamação das vias respiratórias: 1,4 mg m⁻³ de vapor de H₂O₂ é considerado o limite para um período diário de 8 h.

Dependendo das concentrações das soluções de peróxido de hidrogênio, estas são classificadas em função das classes de risco^{1,74}:

- i) *Soluções com concentrações menores do que 8% (m/v)*. Dependendo da concentração, podem causar irritações nos olhos. Algumas destas soluções são empregadas no dia-a-dia, tais como cremes de pasta dental a 0,5% (m/v), detergentes para lentes de contato a 2% (m/v), detergentes para branqueamento a 5% (m/v), loções para tratamento de cabelos a 7,5% (m/v), entre outras.
- ii) *Soluções com concentrações entre 8 e 27,5% (m/v)*. Soluções com concentrações acima de 8% (m/v) são normalmente empregadas para fins industriais e podem, algumas vezes, dependendo das condições de armazenamento e manipulação, apresentar riscos de queima e explosão. São soluções consideradas de classe 1, ou seja, quando expostas de forma contínua ou intensa podem causar injúrias temporárias. Esta classe representa soluções que

não podem causar ignição espontânea quando em contato com outros materiais combustíveis, entretanto, podem causar leve incremento na taxa de queima (fornecimento de oxigênio molecular) no caso de incêndio.

- iii) *Soluções com concentrações entre 27,5 e 52% (m/v)*. Consideradas de classe 2, ou seja, quando expostas por pequeno intervalo de tempo podem causar sérias injúrias residuais ou temporárias; causam queimaduras na pele e tecido se forem colocadas em contato. São soluções que podem causar ignição espontânea quando em contato com outros combustíveis, além do mais, podem causar moderado incremento na taxa de queima dos combustíveis. Soluções com concentrações entre 35 e 52% (m/v) são normalmente estáveis, porém se tornam bastante instáveis com o aumento da temperatura.
- iv) *Soluções com concentrações entre 52 e 91% (m/v)*. Classificadas como nível 3 são soluções que, quando expostas por pouco tempo, podem levar até à morte. São soluções empregadas em processos químicos especiais. Podem causar severo incremento na taxa de queima quando em contato com materiais combustíveis, são altamente corrosivas e capazes de detonação ou decomposição explosiva ou ainda reação explosiva sob tratamentos a temperaturas elevadas.
- v) *Soluções com concentrações maiores do que 91% (m/v)*. Soluções empregadas como propulsores de foguetes. Podem levar à reação explosiva devido à contaminação ou exposição a choque térmico ou físico; podem causar ignição espontânea de combustíveis e são soluções altamente reativas.

ALGUNS EMPREGOS DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Por ser bastante versátil, o peróxido de hidrogênio é utilizado para as mais variadas finalidades. Pode ser empregado tanto na forma isolada quanto na combinada. A escolha da metodologia depende das necessidades do processo em andamento. A razão para sua vasta aplicação deve-se ao fato de apresentar seletividade quando tratado sob determinadas condições experimentais. Assim, controlando-se a temperatura, concentração, tempo de reação, adição ou não de catalisadores etc., o H₂O₂ pode ser utilizado para oxidar um determinado poluente mesmo na presença de outro, ou ainda originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável. O tratamento de águas e esgotos, efluentes industriais empregando-se H₂O₂ é uma prática comum há pelo menos 20-25 anos em países desenvolvidos^{10,11,74}.

Entre as aplicações envolvidas com o uso do peróxido de hidrogênio na forma isolada, tem-se controle de odores⁷⁵ - oxidação de sulfeto de hidrogênio; controle da corrosão^{15,75} - destruição de cloro residual e componentes reduzidos, tais como tiosulfato, sulfetos e sulfitos; redução da demanda química e bioquímica de oxigênio^{15,76,77} - oxidação de poluentes orgânicos⁷⁸; oxidação de componentes inorgânicos^{79,80} - cianetos, NO_x/SO_x, nitritos, hidrazinas, etc.; oxidação de componentes orgânicos⁸¹ - hidrólise de formaldeído, carboidratos, componentes nitrogenados etc., destruição de fenóis, pesticidas, solventes, plastificantes, entre outros; controle de bio-processos⁸² - desinfecção, inibição de crescimento de bactérias etc.

Na forma combinada⁸³⁻⁸⁵ pode ser empregado em procedimentos de floculação e/ou precipitação - oxidação de complexos metálicos e incremento do desempenho de floculantes inorgânicos; tratamento de bio-processos - desinfecção, fonte de oxigênio dissolvido etc.

A redução da demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO)^{15,76,77} em efluentes industriais tem sido realizada através de peróxido de hidrogênio há alguns anos. Dentre as razões, citam-se menores custos e eficiência do processo. A oxidação química direta pode ser representada por duas fases, a saber: DQO e/ou DBO +

$H_2O_2 \rightleftharpoons EPO$; $EPO + H_2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$ + sais inorgânicos; onde EPO refere-se às espécies parcialmente oxidadas. Metano, etano, propano e butano tiol (representados por RSH)⁸¹ são encontrados em muitos efluentes industriais tanto na forma líquida quanto gasosa, e sua oxidação por H_2O_2 pode ser também representada como $2RSH + H_2O_2 \rightleftharpoons RSSR + 2H_2O$.

Peróxido de hidrogênio pode ser utilizado para oxidar formaldeído tanto em meio ácido $HCHO + H_2O_2 \rightleftharpoons HCOOH + H_2O$; $HCOOH + H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + CO_2$, quanto em meio alcalino $2HCO + 2NaOH + H_2O_2 \rightleftharpoons 2HCOONa + 2H_2O + H_2$. Dentre os poluentes inorgânicos^{79,80}, podem ser citados os óxidos de nitrogênio (considerados os maiores poluentes na atmosfera e sendo os precursores da chuva ácida), e a sua oxidação pelo peróxido de hidrogênio pode ser representada como $3NO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3 + NO$; $2NO + HNO_3 + H_2O \rightarrow 3HNO_2$; $HNO_2 + H_2O_2 \rightleftharpoons HNO_3 + H_2O$.

O cloro, usado nas indústrias de papel e celulose (um dos setores que mais contribui para o processo de contaminação do meio ambiente por compostos organoclorados)^{15,16}, pode ter o seu equilíbrio em água representado da seguinte forma $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + H^+ + Cl^-$ e $HOCl \rightleftharpoons OCl^- + H^+$, e o peróxido de hidrogênio pode reagir com as suas formas livres ($HOCl$ e OCl^- , respectivamente) a $pH > 7$: $Cl_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2HCl$.

Os cianetos, usados em vários processos de síntese química e metalúrgica (como sais ou complexos de cianeto), são altamente tóxicos e precisam ser destruídos ou removidos dos efluentes antes dos descartes⁸⁶. Os métodos para seu tratamento criam sérios problemas adicionais ao meio ambiente. A oxidação dos cianetos livres por peróxido de hidrogênio pode ser representada como⁸⁷ $CN^- + H_2O_2 \rightleftharpoons CNO^- + H_2O$; a reação deve ocorrer em pH entre 9-10 e na presença de um catalisador; é comum catalisar a reação com um metal de transição, tal como cobre solúvel, vanádio, tungstênio ou prata na concentração de 5 a 50 $mg L^{-1}$. O CNO^- gerado é 1000 vezes menos tóxico que o cianeto, e geralmente é aceito para descarte. Pode-se ainda eliminar esta espécie através da hidrólise ácida $CNO^- + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + NH_3 + OH^-$.

Saliente-se que HCN e íons cianeto (CN^-) são as formas de cianeto mais tóxicas para o homem e a vida aquática⁸⁸. Cianetos estão associados a diversos processos industriais, tais como: recuperação de molibdênio⁸⁷, tratamento de pedras preciosas⁸⁹ etc.

O tratamento de solos através da oxidação química de contaminantes (hidrocarbonetos - resíduo de petróleo, solventes, pesticidas, madeiras, etc.) usando peróxido de hidrogênio também tem sido explorado^{1,2}. O peróxido de hidrogênio oxida os contaminantes em produtos mineralizados (CO_2 , sais e fragmentos orgânicos biodegradáveis) e oferece inúmeras vantagens quando comparado aos métodos tradicionais^{1,2} no que se refere a preço, disponibilidade, produtos como água e oxigênio, química do processo bem conhecida, rapidez (algumas horas a poucas semanas) etc.

ASPECTOS NA QUÍMICA AMBIENTAL

Peróxido de hidrogênio e hidroxiperóxidos orgânicos são os menores constituintes da atmosfera natural e poluída^{90,92}. Entretanto, desde que o H_2O_2 é formado pela reação $2HO_2 \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2$, e sua cinética de reação é particularmente elevada em situações de fotoquímica, para atmosferas poluídas (isto é, com grandes concentrações de radicais HO_2) há sempre um aumento na sua concentração.

Desta forma, o peróxido de hidrogênio originado estará sempre associado com o aparecimento de H_2SO_4 e HNO_3 , além de SO_2 e NO_x na atmosfera⁹³; para o primeiro caso, pode-se representar a seguinte reação $HSO_3^- + H_2O_2 + H^+ \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_2O + 2H^+$. Para se ter idéia desta concentração, Sakugawa *et al.*⁹⁴ relataram valores de peróxido de hidrogênio da ordem de 10 $nmol L^{-1}$ a 199 $\mu mol L^{-1}$. A

produção destes oxidantes fotoquímicos (O_3 , H_2O_2 , etc.) na atmosfera é controlada pela concentração de NO_x ($NO_2^- + H_2O + UV \rightleftharpoons NO + OH^- + OH^-$; $NO_3^- + H_2O + UV \rightarrow NO_2^- + OH^- + OH^-$; $2OH^- \rightarrow H_2O_2$) juntamente com as condições climáticas e meteorológicas de uma determinada área⁹⁵. De fato, Peña *et al.*⁶ afirmaram que as maiores concentrações de peróxido de hidrogênio foram encontradas em amostras coletadas em áreas com alta atividade fotoquímica devido ao intenso nível da radiação solar⁹⁶⁻⁹⁹ e também em áreas altamente industrializadas¹⁰⁰⁻¹⁰³. Outro fato interessante é que a produção de peróxido de hidrogênio é sazonal, ou seja, depende das variações anuais da radiação solar. Amostras analisadas em diferentes estações⁶ demonstraram os maiores valores ($> 1 \mu mol L^{-1} H_2O_2$) para o período de março a agosto, exatamente primavera e verão (hemisfério norte); durante o outono e inverno estes valores foram menores que 0,5 $\mu mol L^{-1}$ em H_2O_2 .

Price e colaboradores³ verificaram a variação de concentração de peróxido de hidrogênio em amostras de águas de diferentes procedências: água fresca, água de mar superficial e profunda, e água de chuva; os níveis de concentrações variaram de 50 a 3200, 100 a 300, < 5 e 8000 a 80000 $nmol L^{-1}$, respectivamente. Saliente-se que em função da menor incidência da radiação solar (bloqueio pelas colunas de água), águas de profundezas apresentaram os menores valores de $[H_2O_2]$.

DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Apesar de suas características analíticas vantajosas, os métodos eletroquímicos (fenômenos químicos associados à separação e/ou transferência das cargas) não são os mais sensíveis para a determinação de peróxido de hidrogênio e, geralmente, apresentam limites de detecção da ordem de 1 a 0,1 $\mu mol L^{-1}$. Entretanto, seus desempenhos (não apenas em termos de limites de detecção) têm melhorado em muito por meio das modificações químicas ou eletroquímicas dos sensores amperométricos. Neste contexto, muito trabalho tem sido realizado empregando-se os filmes de metal-hexacianoferrato (Me-HCF) modificando as superfícies dos eletrodos. Os hexacianoferratos de metais de transição, conhecidos catalisadores eletroquímicos, se devidamente depositados na superfície do eletrodo podem ser facilmente reduzidos¹⁰⁴⁻¹⁰⁷. Como exemplo, cita-se o filme de azul da Prússia ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$), onde a espécie reduzida correspondendo ao branco da Prússia^{72,73,107} apresenta atividade catalítica para redução do oxigênio molecular e peróxido de hidrogênio em meio ácido^{69,70}. Este filme age como um mediador de elétrons entre o eletrodo e o peróxido de hidrogênio presente em solução ou formado durante o curso de uma reação enzimática^{46,47}. Desde que esta atividade ocorre a baixo potencial (-50 mV vs. Ag/AgCl), é possível minimizar as espécies interferentes presentes em solução, e obter sensores amperométricos seletivos a H_2O_2 ^{69,70,72,73,106,108,109}.

Nesta linha de pesquisa, Itaya e colaboradores¹⁰⁵ apresentaram a determinação de peróxido de hidrogênio mesmo em presença de oxigênio molecular. Apesar de não ser um trabalho recente, tem sido uma referência para outros trabalhos, tal como o de Lin e colaboradores¹¹⁰ que reportaram a modificação de eletrodo de carbono vítreo com filme de Co-HCF para a determinação de H_2O_2 . Filmes de ferro⁷² e cromo¹¹¹ também já foram reportados, como sensores amperométricos, para a determinação de peróxido de hidrogênio com sensibilidades iniciais da ordem de 0,3 e 1,52 $Acm^{-2}/mol L^{-1}$, respectivamente. Também trabalhando com filmes de metal de transição, para a determinação de peróxido de hidrogênio¹¹², eletrodos de pasta de carbono foram modificados com níquel, cobre e cobalto em presença de hexacianoferrato. Na presença de Co-HCF, foi possível a obtenção de sensor com limite de detecção na ordem de 0,6 $\mu mol L^{-1}$. Eletrodos de dióxido de titânio¹¹³, ouro¹¹⁴, carbono vítreo⁷¹ e pasta

de carbono⁶⁹ também foram modificados para a determinação de H_2O_2 . A superfície do eletrodo de ouro¹¹⁴ foi modificada com camadas alternadas de poli-pirrol e PMo_{12} (“1:12 phosphomolybdic anions”); os autores relataram que a sensibilidade do eletrodo era aumentada com o aumento do número de PMo_{12} .

Eletrodos de oxidação e redução (“redox”) foram empregados para a determinação de baixas¹¹⁵ e altas¹¹⁶ concentrações de H_2O_2 , em amostras de águas de chuva e efluentes industriais, respectivamente. As metodologias foram baseadas no sistema Fe(II)/Fe(III) em presença de soluções-tampão. A determinação potenciométrica de peróxido de hidrogênio (e ozônio) também foi apresentada¹¹⁷.

Eletrodos baseados em filme de óxido de In/Sn¹¹⁸, também conhecidos por eletrodos “ITO”, foram empregados para a determinação amperométrica de peróxido de hidrogênio. Foi reportado, intervalo linear entre $84 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $2,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ($2,9$ e $71,4 \text{ mg L}^{-1}$) assim como limite de detecção correspondente a $1,9 \text{ mg L}^{-1}$. Um método polarográfico de análise foi empregado para a determinação de peróxido de hidrogênio em detergentes da indústria têxtil¹¹⁹. Neste trabalho, além da determinação de H_2O_2 , foi demonstrada a potencialidade da técnica para a determinação de oxigênio dissolvido oriundo da reação de decomposição de peróxido de hidrogênio.

Um microeletrodo de platina¹²⁰ foi empregado para a quantificação (*in vivo*) de peróxido de hidrogênio em ratos. Saliente-se que o H_2O_2 tem sido avaliado em tecidos de animais predadores e até em seres humanos, pois acredita-se que haja uma relação direta entre os distúrbios celulares¹⁷⁻²⁴ e o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio.

Platina, na forma de malha de ultramicroeletrodos, também foi empregada na quantificação de H_2O_2 em águas de piscinas¹²¹. Apesar de seu poder desinfetante não ser tão eficiente quanto o do cloro, peróxido de hidrogênio tem sido muito empregado em piscinas de países europeus (especialmente Alemanha) pois, além de evitar irritações nos olhos e mucosas, é muito menos agressivo ao cabelo e couro cabeludo. Sua concentração nestes ambientes pode variar entre 50 e 150 mg L^{-1} . Ainda com relação à platina, Kim *et al.*¹²² reportaram um sensor amperométrico para a determinação de peróxido de hidrogênio no intervalo de $0,1$ a 1 mmol L^{-1} . Esses autores também empregaram este sensor como base para o biossensor que foi usado para a determinação de creatinina em fluídos biológicos.

Trabalhando com método automatizado baseado nos sistemas FIA (“flow injection analysis”), Kulyś¹²³ propôs a determinação de peróxido de hidrogênio empregando-se *catalase*. Essa enzima foi imobilizada em membrana à base de polietileno glicol (PEG) sobre sensor sensível a oxigênio. Também empregando-se sensor para oxigênio e na presença de *catalase*, outros biossensores foram desenvolvidos para a determinação de H_2O_2 ^{124,125}. Ainda com um biossensor à base de *catalase*, Campanella *et al.*⁴² reportaram a determinação de peróxido de hidrogênio em formulações farmacêuticas e cosméticos.

Yabuki e colaboradores¹²⁶ propuseram a determinação de peróxido de hidrogênio empregando eletrodo de carbono vítreo modificado com ferroceno e *peroxidase*. O sensor apresentou tempo de resposta de 15 s , intervalo linear de até 10 mmol L^{-1} e limite de detecção da ordem de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. Trabalhando com pasta de carbono, Razola *et al.*¹²⁷ apresentaram eletrodo enzimático baseado em *peroxidase* imobilizada em presença de vários mediadores. Dimetilferroceno culminou nos melhores resultados, com intervalo linear de 2 nmol L^{-1} a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ e limite de detecção de 1 nmol L^{-1} . A incorporação de membrana polimérica¹²⁸ à base de Nafion^{MR} (“Nafion perfluorinated ion-exchange powder”) melhorou o limite de detecção para $0,1 \text{ nmol L}^{-1}$.

Tratando-se ainda de biossensores baseados em pasta de carbono, Oungpipat e colaboradores¹²⁹ propuseram a determinação de peróxido de hidrogênio por meio de ferroceno e tecido de aspargo a $0,0 \text{ vs}$.

ECS. O tecido agia como fonte natural de *peroxidase* e ferroceno como mediador, ou seja, facilitava a transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e o peróxido de hidrogênio produzido. O bioeletrodo exibiu resposta linear até $60 \mu\text{mol L}^{-1}$ e limite de detecção de $0,4 \mu\text{mol L}^{-1}$. Empregando mediador baseado em ósmio e *peroxidase* imobilizada em gel, peróxido de hidrogênio foi amperometricamente determinado a $-50 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ ¹³⁰. Não foram encontradas interferências de ácido úrico, dopamina e ácido ascórbico. Segundo o autor, o sensor se mostrou estável por 4 semanas.

Outros exemplos de determinação eletroquímica de peróxido de hidrogênio estão apresentadas na Tabela 1.

Os métodos espectrofotométricos (baseados na absorção da radiação UV-visível) têm sido muito citados, visando a determinação de peróxido de hidrogênio. São baseados na oxidação de metais, reação com cromogênicos (na presença de catalisador) ou formação de complexos. Apesar de suas características analíticas vantajosas para a determinação de peróxido de hidrogênio, muito trabalho tem sido realizado utilizando os métodos quimiluminescentes, especialmente em aplicações na química ambiental. A razão é que estes métodos são adequados para determinações de baixas concentrações de H_2O_2 ¹³¹; normalmente, os limites de detecção estão na ordem de $0,1$ a $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$. A quimiluminescência (QM) do luminol, por exemplo, é acelerada por diferentes catalisadores (ou co-oxidantes), e a relação entre a concentração de peróxido de hidrogênio e a QM está interligada com o catalisador a ser empregado¹³¹. Assim, com hexacianoferrato(III), o sinal de QM é diretamente proporcional a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ no intervalo de concentração entre $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; com Cu(II) não existe linearidade e com a *peroxidase* a QM é proporcional ao quadrado da concentração de H_2O_2 ¹³¹.

As reações baseadas em QM, que pode ser definida como a emissão de luz (ultravioleta, visível ou radiação infra-vermelha) oriunda de uma reação química¹³², podem ocorrer em todas as fases, mas é na fase líquida onde são demonstradas as maiores aplicações¹³³⁻¹³⁵. Há também alguns trabalhos em fase gasosa com aplicações ambientais^{136,137}. Dentre os métodos de análise não se pode deixar de referenciar o peróxi-oxalato, considerado uma das reações quimiluminescentes mais importantes que existe^{138,139}.

Escobar *et al.*¹⁴⁰ apresentaram um método automatizado para a determinação de peróxido de hidrogênio em culturas de microalgas. O método foi baseado na reação de luminol e H_2O_2 com emprego de Cr(III) como catalisador. Foram reportados limites de detecção da ordem de $0,04 \mu\text{mol L}^{-1}$ e empregos da *peroxidase* substituindo Cr(III). Yuan e Shiller também usaram o sistema luminol + H_2O_2 , porém com o cobalto como catalisador e monitoraram os teores de peróxido de hidrogênio em águas de chuva¹⁴¹⁻¹⁴⁴.

Peróxido de hidrogênio (até $10 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi determinado por Lin *et al.* por meio do sistema KIO_4 e K_2CO_3 . O periodato pode oxidar reagentes quimiluminescentes direta ou indiretamente em meio levemente alcalino¹⁴⁵. Periodato também foi empregado para oxidar luminol para determinação de H_2O_2 (além de glicose e ácido ascórbico)¹⁴⁶. O sistema luminol e *peroxidase* foi empregado por Diaz e colaboradores¹⁴⁷ como base para a determinação de H_2O_2 em detergentes para lentes de contato.

Saliente-se que as “*peroxidases*” têm sido a base de muitos outros sensores, pois permitem a ampliação da resposta do sensor. Além disso, apresentam alta estabilidade, reação sob temperatura ambiente e amplo intervalo de pH¹⁴⁸. Suas propriedades catalíticas, estruturais e eletroquímicas foram recentemente revisadas, demonstrando sua importância e adequação para as mais diversas utilizações¹⁴⁹. O sistema *peroxidase* negro de eriocromo-T¹⁵⁰, ácido 4-hidroxifenilacético¹⁵¹, ácido 4-hidroxifenilpropionico^{152,153}, tem sido muito empregado para a determinação de peróxido de hidrogênio nas mais variadas aplicações.

Tabela 1. Alguns exemplos de determinação eletroquímica de peróxido de hidrogênio

| Técnica | Sensor | Especificação/sensor | Potencial | Intervalo linear | Limite detecção | Aplicação | Referência |
|---------|---------------------|---|-------------------------|--|-----------------------------|------------------------|------------|
| A | Eletrodo modificado | Carbono vítreo/HCF | -100 mV (Ag/AgCl) | 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ - 1,1 mmol L ⁻¹ | 62,5 nmol L ⁻¹ | | 110 |
| A | Eletrodo modificado | Carbono vítreo/HCF | 0 mV (Ag/AgCl) | 0,01 - 1 mmol L ⁻¹ | 0,03 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | | 111 |
| A | Eletrodo modificado | Carbono vítreo | -50 mV (Ag/AgCl) | 5 - 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | | 72 |
| A | Eletrodo modificado | TiO ₂ com HCF | -50 mV (Ag/AgCl) | 1,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ - 3,2 mmol L ⁻¹ | | | 113 |
| A | Eletrodo modificado | Ouro | 100 mV (ECS) | 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ - 10 mmol L ⁻¹ | 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | | 114 |
| A | Eletrodo modificado | Carbono vítreo | 435 mV (Ag/AgCl) | 0,1 - 20 mmol L ⁻¹ | 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | | 71 |
| A | Eletrodo modificado | Pasta de carbono | -200 mV (Ag/AgCl) | 2,8 - 8,4 mmol L ⁻¹ | | | 69 |
| P | Eletrodo redox | | 480 mV (Ag/AgCl) | 10 - 50 mmol L ⁻¹ 1,98 - 9,86 mol L ⁻¹ | | Indústria têxtil | 116 |
| P | Eletrodo redox | | | | 0,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | Ambiental (água) | 115 |
| A | Ultramicroeletrodo | Platina | 670 mV (Ag/AgCl) | 0 - 150 mg L ⁻¹ | | Água (piscina) | 121 |
| A | Microeletrodo | Platina | | 0,1 - 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | 0,03 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | Clínica | 120 |
| A | Eletrodo de carbono | Carbono-platina | 500 mV (Ag/AgCl) | 0 - 1 mmol L ⁻¹ | | | 122 |
| A | Biossensor | Sensor para oxigênio | | 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ - 3 mmol L ⁻¹ | | | 124 |
| A | Biossensor | Sensor para oxigênio | | 0 - 145 mmol L ⁻¹ (sol. aquosa) 0 - 152 mmol L ⁻¹ (sol. org.) | | Solvente orgânico | 125 |
| A | Biossensor | Carbono vítreo | -240 mV (ECS) | 0,01 - 1,5 mmol L ⁻¹ | 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | | 64 |
| A | Biossensor | Carbono vítreo | -200 mV (Ag/AgCl) | 0 - 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | | 126 |
| A | Biossensor | Carbono vítreo | -50 mV (Ag/AgCl) | 0,1 - 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | | 70 |
| A | Biossensor | Carbono vítreo | +90 mV (Ag/AgCl) | 0 - 2,86 mmol L ⁻¹ | | | 165 |
| A | Biossensor | Carbono vítreo | -50 mV (Ag/AgCl) | 0,1 - 3,4 mmol L ⁻¹ | 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | | 166 |
| A | Biossensor | Pasta de carbono | -100 mV (Ag/AgCl) | 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ - 2,6 mmol L ⁻¹ | | | 167 |
| A | Biossensor | Pasta de carbono | | 0,01 - 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | 8,5 nmol L ⁻¹ | Indústria de alimentos | 168 |
| A | Biossensor | Grafite pirolítico | -280 mV (ECS) | 0 - 10 mmol L ⁻¹ | | Indústria de alimentos | 169 |
| A | Biossensor | Grafite epóxi e grafite epóxi + platina | -300 e -50 mV (Ag/AgCl) | 0,03 - 7 mmol L ⁻¹ (g) e 0,09 - 9 mmol L ⁻¹ (g-Pt) | | 170 | |
| C | Biossensor | Ouro (microeletrodo) | | 5 - 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | | | 171 |

P - potenciométrica; A - amperométrica; C - condutométrica.

Ainda com relação aos métodos espectrofotométricos, Huang *et al.*^{154,155} reportaram a determinação de H₂O₂ empregando várias enzimas e reagentes, tais como 4-aminoantipiridina e N,N-dietilnilina, porfirina etc. Um método fundamentado em titulação fotoquímica¹⁵⁶ e outro com eletrodo de filme de TiO₂ e resposta luminescente¹⁵⁷ foram empregados para quantificar H₂O₂. Esta espécie também foi determinada em águas estuarinas e de mar através de proposta automatizada com detecção fluorescente¹⁵⁸.

Wu e colaboradores¹⁵⁹ apresentaram a determinação automatizada de peróxido de hidrogênio baseada na indução da deflexão do feixe óptico, causada pelo calor de reação da decomposição da H₂O₂ pela *catalase*. O sinal defletido foi proporcional à concentração de peróxido de hidrogênio. Sansal e Somer¹⁶⁰ reportaram a utilização do infra-vermelho (FTIR) para a determinação de peróxido de hidrogênio formado durante a reação. Como é uma técnica não destrutiva e não necessita da adição de reagentes, os autores afirmaram que apresentava vantagens em relação a outros métodos, pois

não haveria uma alteração da composição química em função da adição destes reagentes. Simulando uma mistura contendo ácido ascórbico, riboflavina e solução-tampão à base de citrato, iluminaram a mesma e monitoraram o incremento na concentração de H₂O₂. Esta técnica foi utilizada inicialmente como método comparativo à polarografia de pulso diferencial para determinação de peróxido de hidrogênio¹⁶¹⁻¹⁶³.

Recentemente, Oliveira e colaboradores¹⁶⁴ apresentaram uma proposta bastante versátil para o monitoramento do peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação do ácido dicloracético. O método foi baseado na reação entre vanadato e peróxido de hidrogênio em meio ácido (446 nm). O sistema demonstrou a versatilidade de uma metodologia de baixo custo e relativamente simples para o monitoramento de processos.

Outros exemplos da determinação de peróxido de hidrogênio estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Exemplos de determinação de peróxido de hidrogênio com diferentes finalidades

| Técnica | Considerações da detecção | Intervalo linear | Limite de detecção | Aplicação | Referência |
|---------|--|---|--|------------------------------------|------------|
| Q | Luminol e Co(II) | 3,5 - 71 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | | Ambiental (águas de chuva) | 141 |
| Q | Luminol e peroxidase | 0 - 8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | 0,13 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | Caracterização | 131 |
| Q | Periodato de potássio em meio alcalino (K_2CO_3) | 5 nmol L^{-1} - 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | 5 nmol L^{-1} | Ambiental (águas de geleira) | 145 |
| Q | Luminol e periodato | 0,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ - 0,6 mmol L^{-1} | 30 nmol L^{-1} | Clínica | 146 |
| Q | Luminol e peroxidase | 0,1 - 3,0 mmol L^{-1} | 0,67 mmol L^{-1} | Detergentes (lentes de contato) | 147 |
| Q | Luminol e Co(II) | 40 nmol L^{-1} - 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | 12 nmol L^{-1} | Ambiental (águas de chuva) | 55 |
| EL | Luminol em meio alcalino (sistema K_2CO_3) | 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ - 0,5 mmol L^{-1} | 4,3 mmol L^{-1} | Caracterização | 172 |
| UV-vis | Ácido p-hidroxifenilacético e peroxidase | 0,04 - 6,6 mg L^{-1} | | Ambiental (ar atmosférico) | 173 |
| UV-vis | Trifenil fosfina (TPP) | 10 mmol L^{-1} - 10 mol L^{-1} | | Detergentes | 174 |
| UV-vis | Ferro-Porfirina (590 nm) | 3,5 - 70 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | Clínica | 175 |
| UV-vis | 5-Br-PADAP e Ti(IV)) ou V(V) | 0,02 - 5,0 mol L^{-1} p/ V(V) 0,15 - 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ p/ Ti(IV) | 0,016 p/ V(V) e 0,15 $\mu\text{mol L}^{-1}$ p/ Ti(IV) | Ambiental (água de chuva) | 142 |
| UV-vis | 1,2-diaminobenzeno e hemoglobina | 50 nmol L^{-1} - 3,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | 9,2 nmol L^{-1} | Ambiental (água de chuva) | 143 |
| UV-vis | Eriocromo-T e peroxidase | 0,2 - 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | | Caracterização | 150 |
| UV-vis | Fenol e peroxidase | 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ - 0,1 mmol L^{-1} | 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | Ambiental (águas de chuva) | 177 |
| F | Ácido p-hidroxifenilacético e peroxidase; | 0 - 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; | 21,5 nmol L^{-1} ; | Ambiental (água de chuva) | 6 |
| | Ácido benzóico e sulfato ferroso/ácido sulfúrico | 0 - 7,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | 1,98 nmol L^{-1} | | |
| F | Ácido p-hidroxifenilacético e peroxidase | 5 - 50 nmol L^{-1} | 5 nmol L^{-1} | Ambiental (água de mar) | 151 |
| F | Hidrazida (-NHNH ₂), 530 (em.) e 508 nm (exc.) | 0 - 1000 ng ml^{-1} | | Clínica | 176 |
| F | Ácido p-hidroxifenilacético e peroxidase | 1,4 - 134,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | | Ambiental (ar/água de chuva) | 144 |
| F | Ácido p-hidroxifenilpropionico e peroxidase | | | Ambiental | 9 |
| F | Ácido p-hidroxifenilpropionico e peroxidase | 1 - 3,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | 13 nmol L^{-1} | Clínica | 153 |
| F | Ácido p-hidroxifenilpropionico e peroxidase | 50 - 1000 ng ml^{-1} | 50 ng ml^{-1} | Ambiental | 54 |

Q - quimiluminescência; EL - eletro-luminescência; UV-vis - espectrofotometria UV-visível; F - fluorescência; 5-Br-PADAP - "2(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol".

CONCLUSÕES

Sejam nas utilizações do peróxido de hidrogênio ou nas suas considerações no meio ambiente, observa-se que é de suma importância que se desenvolvam procedimentos para a sua determinação e/ou monitoramento. Com o emprego de um sensor para H_2O_2 , pode-se monitorar sua concentração durante um processo de oxidação em linha e, conseqüentemente, incrementar o controle de qualidade de um efluente industrial.

É desejável contar com novas propostas de determinação e quantificação com rapidez, seletividade, sensibilidade e precisão. O desenvolvimento de novos sensores (eletroquímicos, ópticos, etc.) deve culminar com novas propostas para a determinação e, principalmente, o monitoramento em linha desta espécie química. O objetivo final é otimizar a utilização de H_2O_2 (na forma isolada ou combinada) nas mais diversas aplicações. O mais importante é que a nova proposta demonstre sua viabilidade econômica e que realmen-

te apresente potencial para minimizar o risco da contaminação ambiental, adequação ao monitoramento de processos etc. Neste contexto, o acoplamento com os sistemas automatizados, com destaque para os sistemas FIA, devem fortalecer propostas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro e ao Prof. Dr E. A. G. Zagatto por valiosas considerações.

REFERÊNCIAS

- Schumb, W. C.; Satterfield, C. N.; Wentworth, R. L.; *Hydrogen Peroxide*, Reinhold: New York, 1955.
- Everse, J.; Everse, K. E.; Grisham, M. B.; *Peroxidases in Chemistry and Biology*, CRC Press: New York, 1991.
- Price, D.; Worsfold, P. J.; Mantoura, R. F. C.; *Trends Anal. Chem.* **1992**, *11*, 379.

4. Zepp, R. G.; Faust, B. C.; Hoigne, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 313.
5. Suffet, I. H.; MacCarthy, P., eds.; *Aquatic Humic Substances - Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, American Chemical Society: Washington, 1989.
6. Peña, R. M.; Garcia, S.; Herrero, C.; Lucas, T.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 209.
7. Lee, J. H.; Tang, I. N.; Weinstein-Lloyd, J. B.; *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2381.
8. Deng, Y.; Zuo, Y.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 1469.
9. Taniai, T.; Sakuragawa, A.; Okutani, T.; *Anal. Sci.* **2000**, *16*, 275.
10. Cooper, W. J.; Zika, R. G.; Petasne, R. G.; Plane, J. M. C.; *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 1156.
11. Baldry, M. G. C.; *J. Appl. Bacteriol.* **1983**, *54*, 417.
12. Steiner, N.; Gec, R.; *Environ. Prog.* **1992**, *11*, 261.
13. Klais, O.; *Thermochim. Acta* **1993**, *225*, 213.
14. Odendahl, S.; *Pulp Pap. Can.* **1994**, *95*, 30.
15. Larisch, B. C.; Duff, J. B.; *Water Sci. Technol.* **1997**, *35*, 163.
16. Freire, R. S.; Peregrini, R.; Kubota, L. T.; Durán, N.; Zamora, P. P.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 504.
17. Ciolino, H. P.; Levine, R. L.; *Free Radical Biol. Med.* **1997**, *22*, 1277.
18. Lopez-Hellin, J.; Garcia-Arumi, E.; Schwartz, S.; *Life Sci.* **1998**, *63*, 13.
19. Chow, C. K.; Ibrahim, W.; Wel, Z.; Chan, A. C.; *Free Radical Biol. Med.* **1999**, *27*, 580.
20. Nagababu, E.; Chrest, F. J.; Rifkind, J. M.; *Free Radical Biol. Med.* **2000**, *29*, 659.
21. Palomba, L.; Brambilla, L.; Brandi, G.; Sestili, P.; Cattabeni, F.; Cantoni, O.; *Eur. J. Pharmacol.* **1996**, *318*, 167.
22. Leoncini, G.; Signorello, M. G.; Piana, A.; Carrubba, M.; Armani, U.; *Thromb. Res.* **1997**, *86*, 153.
23. Kairong, C.; Gengsheng, X.; Xinmin, L.; Gengmei, X.; Yafu, W.; *Plant Sci.* **1999**, *146*, 9.
24. Sredni-Kenigsbuch, D.; Kambayashi, T.; Strassmann, G.; *Immunol. Lett.* **2000**, *71*, 97.
25. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 69.
26. Kleiser, G.; Frimmel, F. H.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *256*, 1.
27. Legrimi, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 671.
28. Hoigné, J.; *Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Process. The Handbook of Environmental Chemistry Part C*, Springer: Berlin, 1998.
29. Stemmler, K.; Von Gunten, U.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 4253.
30. Kuzina, S. I.; Mikhailov, A. I.; *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*, 291.
31. Lindsey, M. E.; Tarr, M. A.; *Chemosphere* **2000**, *41*, 409.
32. Foppoli, C.; Raffaella, C.; Blarmino, C.; Rosei, M. A.; *Int. J. Biochem. Cell Biol.* **2000**, *32*, 657.
33. Maletzky, P.; Bauer, R.; *Chemosphere* **1998**, *37*, 899.
34. Benitez, F. J.; Beltran-Heredia, J.; Acero, J. L.; Rubio, F. J.; *Chemosphere* **2000**, *41*, 1271.
35. Leão, I.; *Meio Ambiente - Energia contra a Poluição*, Jornal da USP: 04/11/98.
36. Miyamoto, F.; Saeki, M.; Yoshizawa, T.; *Jpn. J. Toxic. Environ. Health* **1993**, *39*, 336.
37. Schreier, T. M.; Rach, J. J.; Howe, G. E.; *Aquaculture* **1996**, *140*, 323.
38. Schreck, S.; Dornenburg, H.; Knorr, D.; *Food Biotechnol.* **1996**, *10*, 163.
39. Gaikowski, M. P.; Rach, J. J.; Ramsay, R. T.; *Aquaculture* **1999**, *178*, 191.
40. Wang, J.; Lin, Y.; Chen, L.; *Analyst* **1993**, *118*, 277.
41. Corveleyn, S.; Vandenbossche, G. M. R.; Remon, J. P.; *Pharm. Res.* **1997**, *14*, 294.
42. Campanella, L.; Roversi, R.; Sammartino, M. P.; Tomassetti, M.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **1998**, *18*, 105.
43. Baker, C. J.; Harmon, G. L.; Glazener, J. A.; Orlandi, E. W.; *Plant Phys.* **1995**, *108*, 353.
44. Schwarzer, H.; *Chim. Oggi-Chem. Today* **1995**, *13*, 17.
45. Westbroek, P.; VanHaute, B.; Temmerman, E.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1996**, *354*, 405.
46. Gorton, L.; Csöregi, E.; Dominguez, E.; Emnéus, J.; Jönsson-Pettersson, G.; Marko-Varga, G.; Persson, B.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *250*, 203.
47. Martinez-Calatayud, J.; *Flow Injection Analysis of Pharmaceuticals - Automation in the Laboratory*, Taylor & Francis: Bristol, 1996.
48. Didenko, Y. T.; Pugach, S. P.; *J. Phys. Chem. A* **1994**, *98*, 9742.
49. Klassen, N. V.; Marchington, D.; McGovan, H. C. E.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2921.
50. Clapp, P. A.; Evans, D. F.; Sheriff, T. S. S.; *Anal. Chim. Acta* **1989**, *218*, 331.
51. Matsubara, C.; Kawamoto, N.; Takamura, K.; *Analyst* **1992**, *117*, 1781.
52. Vieira, I. C.; Fatibello-Filho, O.; *Analyst* **1998**, *123*, 1809.
53. Holm, T. R.; George, G. K.; Barcelona, M. J.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 582.
54. Sakuragawa, A.; Taniai, T.; Okutani, T.; *Anal. Chim. Acta*, **1998**, *374*, 191.
55. Qin, W.; Zhang, Z.; Li, B.; Liu, S.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *372*, 357.
56. Navas, M. J.; Jiménez, A. M.; Galán, G.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 2279.
57. Fernandez-Romero, J. M.; Luque de Castro, M. D.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3048.
58. Zhou, X.; Arnold, M. A.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *304*, 147.
59. Pinkernell, U.; Effkemann, S.; Karst, U.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 3623.
60. Hong, J.; Maguhn, J.; Freitag, D.; Kettrup, A.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1998**, *361*, 124.
61. Tatsuma, T.; Gondaira, M.; Watanabe, T.; *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1183.
62. Pan, S. T.; Arnold, M. A.; *Anal. Chim. Acta*, **1993**, *283*, 663.
63. Oungpipat, W.; Alexander, P. W.; Southwell-Keely, P.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *309*, 35.
64. Liu, Y.; Liu, H.; Qian, J.; Deng, J.; Yu, T.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *316*, 65.
65. Zhang, J.; Li, B.; Wang, Z.; Cheng, G.; Dong, S.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *388*, 71.
66. Moody, G. J.; Sanghera, G. S.; Thomas, J. D. R.; *Analyst* **1986**, *111*, 605.
67. Wring, S. A.; Hart, J. P.; *Analyst* **1992**, *117*, 1215.
68. Vreeke, M. S.; Yong, K. T.; Heller, A.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4247.
69. Garjonyte, R.; Malinauskas, A.; *Sens. Actuators, B* **1998**, *46*, 236.
70. Karyakin, A. A.; Karyakina, E. E.; *Sens. Actuators, B* **1999**, *57*, 268.
71. Wang, P.; Wang, X.; Bi, L.; Zhu, G.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *495*, 51.
72. Mattos, I. L.; Gorton, L.; Ruzgas, T.; Karyakin, A. A.; *Anal. Sci.* **2000**, *16*, 795.
73. Mattos, I. L.; Gorton, L.; Laurell, T.; Malinauskas, A.; Karyakin, A. A.; *Talanta* **2000**, *52*, 791.
74. NFPA - National Fire Protection Agency; catalog edition, 1990.
75. Maaß, F.; Elias, H.; Wannowius, K. J.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 4413.
76. Rempel, W.; Turk, O.; Sikes, J. E. G.; *J. Pulp Pap. Sci.* **1992**, *18*, 377.
77. Simpura, E.; Pakarinen, K.; *Tappi Environ. Conf. Proc.* **1993**, 865.
78. Lu, C. J.; Fan, L. C.; Lee, C. M.; *Water Sci. Technol.* **1996**, *34*, 359.
79. Rossi, N. J.; *Metal Finishing* **1997**, *95*, 16.
80. Christy, A. A.; Egeberg, P. K.; *Talanta* **2000**, *51*, 1049.
81. Lin, S. S.; Gurol, M. D.; *Water Sci. Technol.* **1996**, *34*, 57.
82. Treasurer, J. W.; Grant, A.; *Aquaculture* **1997**, *148*, 265.
83. Scheuer, C.; Wimmer, B.; Bischof, H.; Nguyen, L.; Maguhn, J.; Spitzauer, P.; Kettrup, A.; Wabner, D.; *J. Chromatogr., A* **1995**, *706*, 253.
84. Beltrán, F. J.; González, M.; Acedo, B.; Jaramillo, J.; *Chemosphere* **1996**, *32*, 1949.
85. Fung, P. C.; Huang, Q.; Tsui, S. M.; Poon, C. S.; *Water Sci. Technol.* **1999**, *40*, 153.
86. Sweileh, J. A.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *336*, 131.
87. Garn, H. S.; Thomson, B. M.; *Conference on Cyanide and the Environmental*, Tucson, Geotechnical Engineering Program, Colorado State University, Fort Collins Co., 1984.
88. Doudoroff, P.; *US Environmental Protection Agency Report*, Report no. EPA 600/3-76-038, *154*, **1976**.
89. Marion, P.; Rouillier, M. C.; Blet, V.; Pons, M. N.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *238*, 117.
90. Lee, M.; Heikes, B. G.; O'Sullivan, D. W.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 3475.
91. Gunz, D. W.; Hoffmann, M. R.; *Atmos. Environ.* **1990**, *24A*, 1601.
92. Ortiz, V.; Rubio, M. A.; Lissi, E. A.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 1139.
93. Kleindients, T. E.; Shepson, P. B.; Hodges, D. N.; Nero, C. M.; Arnts, R. R.; Dasgupta, P. K.; Hwang, H.; Kok, G. L.; Lind, J. A.; Lazrus, A. L.; Mackay, G. I.; Mayne, L. K.; Schiff, H. I.; *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 53.
94. Sakugawa, H.; Kaplan, I. R.; Tsai, W.; Cohen, Y.; *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 1452.
95. Forteza, F.; Strocchi, V.; Giovanelli, G.; Bonasoni, P.; Georgiadis, T.; *Atmos. Environ.* **1993**, *27A*, 2393.
96. Zika, R.; Saltzman, E. S.; Chameides, W. L.; David, D. D.; *J. Geophys. Res.* **1982**, *87*, 5015.
97. Cooper, W. J.; Saltzman, E. S.; Zika, R. G.; *J. Geophys. Res.* **1987**, *92*, 2970.
98. Jacob, P.; Tavares, T. M.; Rocha, V. C.; Klockow, D.; *Atmos. Environ.* **1990**, *24A*, 377.
99. Sakugawa, H.; Kaplan, I. R.; *Atmos. Environ.* **1993**, *27A*, 1509.
100. Klockow, D.; Jacob, P. Em *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*; Jaeschke, W., ed.; Springer: Heilderberg, 1986, p. 117-130.
101. Hellpointer, G.; Gab, S.; *Nature* **1989**, *337*, 631.
102. Lee, Y. N.; Shen, J.; Klotz, P. J.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1986**, *30*, 143.
103. Deng, Y.; Zuo, Y.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 1469.
104. Dostal, A.; Meyer, B.; Scholz, F.; Schröder, U.; Bond, A. M.; Marken, F.; Shaw, S. J.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2096.
105. Itaya, K.; Shoji, N.; Uchida, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3423.
106. Dostal, A.; Hermes, M.; Scholz, F.; *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *415*, 133.
107. Karyakin, A. A.; Karyakina, E. E.; Gorton, L.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *456*, 97.

108. Boyer, A.; Kalcher, K.; Pietsch, R.; *Electroanalysis* **1990**, *2*, 155.
109. Wang, J.; *Analytical Electrochemistry*; VCH Publishers, Inc.: New York, 1994.
110. Lin, M. S.; Jan, B. I.; *Electroanalysis* **1997**, *9*, 340.
111. Lin, M. S.; Tseng, T. F.; Shih, W. C.; *Analyst* **1998**, *123*, 159.
112. Santamaria, M. D.; Barbado, M. D. V.; Garcia, M. L. T.; Batanero, P. S.; *Quim. Anal.* **1998**, *17*, 147.
113. Mishima, Y.; Motonaka, J.; Maruyama, K.; Ikeda, S.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *358*, 291.
114. Sun, C.; Zhao, J.; Xu, H.; Sun, Y.; Zhang, X.; Shen, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *435*, 63.
115. Ohura, H.; Imato, T.; Yamasaki, S.; Ishibashi, N.; *Talanta* **1996**, *43*, 943.
116. Imato, T.; Ohura, H.; Yamasaki, S.; Asano, Y.; *Talanta* **2000**, *52*, 19.
117. Polozova, I. P.; Pisarevski, A. M.; Shestakova, A. S.; *Russ. J. Appl. Chem.* **1994**, *67*, 702.
118. Cai, X. H.; Ogorevc, B.; Tavcar, G.; Wang, J.; *Analyst* **1995**, *120*, 2579.
119. Suznjivic, D.; Blagojevic, S.; Vucelic, D.; Zuman, P.; *Electroanalysis* **1997**, *9*, 861.
120. Yokoyama, H.; Kasai, N.; Ueda, Y.; Niwa, R.; Konaka, R.; Mori, N.; Tsuchihashi, N.; Matsue, T.; Ohya-Nishiguchi, H.; Kamada, H.; *Free Radical Biol. Med.* **1998**, *24*, 1056.
121. Schwake, A.; Ross, B.; Cammann, K.; *Sens. Actuators, B* **1998**, *46*, 242.
122. Kim, E. J.; Haruyama, T.; Yanagida, Y.; Kobatake, E.; Aizawa, M.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *394*, 225.
123. Kulys, J.; *Sens. Actuators, B* **1992**, *9*, 143.
124. Akgöl, S.; Dinçkava, E.; *Talanta* **1999**, *48*, 363.
125. Joo, H.; Yoo, Y. J.; Ryu, D. D. Y.; *Enzyme Microb. Technol.* **1996**, *19*, 50.
126. Yabuki, S.; Mizutani, F.; Hirata, Y.; *Sens. Actuators, B* **2000**, *65*, 49.
127. Razola, S. S.; Aktas, E.; Vire, J. C.; Kauffmann, J. M.; *Analyst* **1999**, *125*, 79.
128. Ciszewski, A.; Gorski, Z.; *Electroanalysis* **1995**, *7*, 495.
129. Oungpipat, P. W. A.; Southwell-Keely, P.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *309*, 35.
130. Park, T. M.; *Anal. Lett.* **1999**, *32*, 287.
131. Díaz, A. N.; Sanchez, F. G.; Garcia, J. A. G.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *327*, 161.
132. Townshend, A.; *Analyst* **1990**, *115*, 495.
133. Robards, K.; Worsfold, P. J.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *266*, 147.
134. Navas, M. J.; Jiménez, A. M.; *Food Chem.* **1996**, *55*, 7.
135. Jiménez, A. M.; Navas, M. J.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1997**, *27*, 291.
136. Jiménez, A. M.; Navas, M. J.; Galán, G.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **1997**, *32*, 141.
137. Navas, M. J.; Jiménez, A. M.; Galán, G.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 3603.
138. Albertin, R.; Arribas, M. A. G.; Bastos, E. L.; Röpke, S.; Sakai, P. N.; Sanches, A. M. M.; Stevani, C. V.; Umez, I. S.; Yu, J.; Baader, W. J.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 772.
139. Hadd, A. G.; Birks, J. W. Em *Selective Detector*; Sievers, R. E., ed.; Wiley: New York, 1995.
140. Escobar, R.; Garcia-Dominguez, S.; Guiraum, A.; Montes, O.; Galvan, F.; Rosa, F. F.; *Luminescence* **2000**, *15*, 131.
141. Yuan, J.; Shiller, A. M.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 3973.
142. Oszwaldowski, S.; Lipka, R.; Jarosz, M.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *421*, 35.
143. Zhang, K.; Mao, L.; Cai, R.; *Talanta* **2000**, *51*, 179.
144. Sauer, F.; Limbach, S.; Moortgat, G. K.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 1173.
145. Lin, J. M.; Arakawa, H.; Yamada, M.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *371*, 171.
146. Zhou, Y.; Nagaoka, T.; Li, F.; Zhu, G.; *Talanta* **1999**, *48*, 461.
147. Díaz, A. N.; Peinado, M. C. R.; Mínguez, M. C. T.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *363*, 221.
148. Rosatto, S. S.; Freire, R. S.; Durán, N.; Kubota, L. T.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 77.
149. Ruzgas, T.; Csöregi, E.; Emnéus, J.; Gorton, L.; Marko-Varga, G.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *330*, 123.
150. Zhu, M.; Huang, X.; Liu, L.; Shen, H.; *Talanta* **1997**, *44*, 1407.
151. Yocis, B. H.; Kieber, D. J.; Mopper, K.; *Deep-Sea Res.* **2000**, *47*, 1077.
152. Ortiz, V.; Rubio, M. A.; Lissi, E. A.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 1139.
153. Chen, Q.; Li, D.; Zhu, Q.; Zheng, H.; Xu, J.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *381*, 175.
154. Huang, Y. P.; Cai, R. X.; Mao, L. Y.; Liu, Z. H.; Huang, H. P.; *Anal. Sci.* **1999**, *15*, 889.
155. Huang, X. M.; Zhu, M.; Mao, L. Y.; Shen, H. X.; *Anal. Sci.* **1997**, *13*, 145.
156. Perez, T. R.; Martinez, C. L.; Tomas, V.; Val, O.; *Analyst* **1992**, *117*, 1771.
157. Poznyak, S. K.; Kulak, A.; *Talanta* **1996**, *43*, 1607.
158. Amouroux, D.; Ofx, D.; *Oceanol. Acta* **1995**, *18*, 353.
159. Wu, X.; Shindoh, H.; Hobo, T.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *299*, 333.
160. Sansal, U.; Somer, G.; *Food Chem.* **1999**, *65*, 259.
161. Somer, G.; Temizer, A.; *Photochem. Photobiol.* **1984**, *40*, 575.
162. Sahbaz, F.; Somer, G.; *Food Chem.* **1993**, *46*, 177.
163. Sansal, U.; Somer, G.; *Food Chem.* **1997**, *59*, 81.
164. Oliveira, M. C.; Nogueira, R. F. P.; Gomes-Neto, J. A.; Jardim, W. F.; Rohwedder, J. J. R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 188.
165. Chen, W.; Pardue, H. L.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *409*, 123.
166. Wang, B.; Zhang, J.; Cheng, G.; Dong, S.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *407*, 111.
167. Li, J.; Tan, S. N.; Ge, H.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *335*, 137.
168. Garcia, M. A. V.; Blanco, P. T.; Ivaska, A.; *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 3533.
169. Ferri, T.; Poscia, A.; Santucci, R.; *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1998**, *45*, 221.
170. Morales, A.; Céspedes, F.; Muñoz, J.; Martínez-Fàbregas, E.; Alegret, S.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *332*, 131.
171. Sergeyeva, T. A.; Lavrik, N. V.; Rachkov, A. E.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *391*, 289.
172. Laespada, M. E. F.; Pavón, J. L. P.; Cordero, B. M.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *327*, 253.
173. Meyer, J.; Karst, U.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *401*, 191.
174. Effkemann, S.; Pinkernell, U.; Karst, U.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *363*, 97.
175. Masuoka, N.; Wakimoto, M.; Ubuka, T.; Nakano, T.; *Clin. Chim. Acta* **1996**, *254*, 101.
176. Mori, I.; Takasaki, K.; Fujita, Y.; Matsuo, T.; *Talanta* **1998**, *47*, 631.
177. Gonçalves, C.; Matos, R. C.; Pedrotti, J. J.; *Anais XI Encontro Nacional de Química Analítica*, Campinas, Brasil, 2001.