

A VERSATILIDADE DO ELETRODO DE GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO EM QUÍMICA ANALÍTICA – UMA REVISÃO SOBRE RECENTES APLICAÇÕES

Chalder Nogueira Nunes^a, Vanessa Egéa dos Anjos^b e Sueli Pércio Quináia^{a,*}

^aDepartamento de Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste, 85040-080 Guarapuava – PR, Brasil

^bDepartamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 84030-900 Ponta Grossa – PR, Brasil

Recebido em 30/05/2017; aceito em 20/09/2017; publicado na web em 13/11/2017

THE VERSATILITY OF THE HANGING MERCURY DROP ELECTRODE IN ANALYTICAL CHEMISTRY - A REVIEW ABOUT RECENT APPLICATIONS. Voltammetry using mercury electrode as working electrode has been employed in the determination of organic and inorganic compounds in several samples. A review on the applications of this analytical tool is present, covering the period of the last ten years. The emphasis of this work is directed to the hanging mercury drop electrode (HMDE), its advantages, disadvantages and applications. Voltammetric measurements are easily carried out, and present low cost. The review discusses that the use of mercury in the measurements can be a limitation due the toxicity of the element. However, nowadays the necessary of volume of Hg in the measurements is very small, and it can be reused. Thus, the correct disposal of the small amount of waste generated can be minimize environmental risks and human health, according to the principles of Green Chemistry.

Keywords: applications; mercury electrode; review; voltammetry.

INTRODUÇÃO

Técnicas eletroquímicas têm sido usadas por muitos anos devido as suas características vantajosas, tais como elevada frequência analítica, simplicidade, baixo custo, capacidade de detecção em níveis de concentração baixa, resposta dependente das formas químicas de um mesmo elemento, análise de misturas, entre outras. Os primeiros estudos eletroquímicos iniciaram no século XVIII na Itália e evoluíram até os métodos atuais, envolvendo diversos tipos de eletrodos indicadores e de trabalho, como eletrodos sólidos, de mercúrio, ultramicroeletrodos, etc.¹⁻⁴ Cada tipo de eletrodo desenvolvido possui vantagens e desvantagens intrínsecas. Eletrodos de trabalho sólidos, por exemplo, apresentam como vantagem a possibilidade de serem modificados, aumentando assim sua seletividade, além de possuírem diversas formas e tamanhos que ampliam sua aplicabilidade. Entretanto, processos de limpeza e polimento são comumente necessários devido ao envenenamento da superfície eletrolítica, que podem comprometer a reprodutibilidade de sua área superficial. O eletrodo de gota pendente de mercúrio, do inglês *hanging mercury drop electrode* (HMDE), por sua vez, por ser renovável apresenta excelente reprodutibilidade, uma superfície extremamente lisa e uniforme a cada gota. Além disso, um elevado sobrepotencial à redução de hidrogênio, uma ampla faixa negativa de potencial (de 0 a -2 V dependendo do eletrólito suporte) assim como a superfície reprodutível a cada gota, são vantagens deste eletrodo.⁵ Entretanto, o HMDE apresenta baixa resistência mecânica, limitando suas aplicações, bem como relativa seletividade para compostos orgânicos, pode sofrer com interferências causadas por matéria orgânica dissolvida em amostras ambientais, estreita faixa de trabalho na região anódica, etc. Além disso, muitas discussões vêm sendo realizadas com relação à toxicidade do mercúrio e a necessidade de buscar materiais alternativos para o desenvolvimento de outros eletrodos de trabalho mais condizentes com os aspectos de Química Verde. Contudo, é importante salientar que após ser usado, o mercúrio (Hg) pode ser purificado com elevado grau de pureza (99,9999%) por meio de destilação, seguida por lavagem com ácido nítrico diluído e reutilizado.⁶ Além disso, a quantidade de resíduos

de Hg gerados através dos métodos mais atuais é bastante reduzido, minimizando os aspectos negativos do Hg.

O Hg vem sendo utilizado como eletrodo na polarografia clássica desde a década de 20.⁷ Em 1922, Jaroslav Heyrovsky desenvolveu um método para determinar qualitativamente e quantitativamente várias substâncias em soluções usando medições elétricas. Heyrovsky utilizou o eletrodo gotejante de mercúrio (DME, do inglês *dropping mercury electrode*) como eletrodo de trabalho e chamou a técnica de polarografia. Essa descoberta, rendeu ao pesquisador em 1959, o Prêmio Nobel de Química por ter desenvolvido os métodos polarográficos de análise.⁸ A maior contribuição de Heyrovsky foi correlacionar, através de parâmetros experimentais otimizados, a corrente de um analito, em um potencial característico, à concentração do mesmo em uma solução aquosa, e possibilitar estudos eletroquímicos em sistemas que são irreversíveis.⁹

As primeiras medidas com eletrodo gotejante de mercúrio demandavam quantidades significativas de mercúrio metálico no decorrer de uma análise, devido ao constante fluxo de Hg. Nessas medidas eram alcançados elevados limites de quantificação em relação aos limites atuais. Contudo, ao longo dos anos, a necessidade de limites de detecção e de quantificação cada vez menores foi aumentando, com isso, a indispensabilidade de métodos instrumentais cada vez mais sensíveis. Na década de 70, ocorreu um crescimento no uso de técnicas de separação para melhorar a sensibilidade dos métodos analíticos, destacando-se a cromatografia gasosa (CG), seguida mais tarde pela cromatografia líquida (HPLC). Essas técnicas aliadas à sistemas de detecção são ideais para determinações de compostos orgânicos. Para os compostos inorgânicos, a espectrometria de absorção atômica (AAS) se tornou uma ferramenta valiosa muito utilizada.¹⁰ No entanto, a instrumentação necessária para determinações usando HPLC, CG e AAS é custosa. Além disso, processos de tratamento de amostra como pré-concentração e limpeza (*cleanup*) são usualmente empregados em especial para as técnicas cromatográficas. Tais desvantagens apresentadas, como os elevados custos, são menos latentes para as técnicas voltamétricas, uma vez que a instrumentação é relativamente de baixo custo e suprimentos não são requeridos, bem como a necessidade de pré-tratamentos da amostra, tantas vezes dispensáveis na voltametria. Atualmente, com o avanço

*e-mail: spquinaia@unicentro.br

tecnológico instrumental e a utilização do eletrodo de Hg no modo de gota pendente (HMDE), o volume de Hg gasto durante uma análise é consideravelmente menor em relação ao modo gotejante, diminuído o volume de resíduos gerados. É muito comum, observar apontamentos a respeito da toxicidade do Hg sem ao menos avaliar cientificamente as vantagens que o mesmo oferece nas determinações de um número imenso de analitos e matrizes complexas diferentes. Embora o Hg, seja um elemento tóxico, as determinações empregando o HMDE dispensam, na maioria dos casos, a utilização de outros reagentes e solventes tóxicos. Além disso, tomados os devidos cuidados com o descarte dos resíduos gerados, riscos ambientais e ao analista são evitados. Este balanço entre benefícios alcançados e considerações negativas deve ser feito não só para o eletrodo de Hg, mas também para outras técnicas analíticas.

No entanto, embora a voltametria com o HMDE fosse uma técnica consolidada, eletrodos alternativos de amálgama surgiram na tentativa de diminuir o volume de metal utilizado e melhorar a estabilidade mecânica do eletrodo de trabalho sem perder suas propriedades eletroquímicas.^{11,12}

Eletrodos de amálgama como os de metais amalgamados, pasta de amálgama com e sem ligante líquido e eletrodos sólidos de amálgama são algumas variações do eletrodo de mercúrio.¹³ Cada um desses eletrodos apresenta vantagens e desvantagens. Os eletrodos sólidos de mercúrio se destacam por possuírem propriedades eletroquímicas semelhantes ao HMDE, porém, com uma superfície eletroquímica completamente sólida.¹³ Além disso, aplicações em sistemas em fluxo e *in situ* também são vantagens destes eletrodos. Uma variação do eletrodo sólido de amálgama consiste na modificação da superfície da amálgama com um filme de mercúrio. Este último eletrodo apresenta como vantagens uma maior estabilidade e melhor reprodutibilidade da superfície do filme quando comparado aos eletrodos de metais amalgamado, além de resposta similar ao tradicional eletrodo de Hg.¹³

Embora os eletrodos de amálgama apresentem diversas vantagens e aplicações, a presença do Hg em sua composição impulsionou a busca por outros eletrodos com similares propriedades, tais como os de filme de bismuto, carbono vítreo, diamante dopado com boro, etc.¹⁴⁻¹⁷ Os eletrodos de filme de bismuto, por exemplo, possuem vantagens tais como baixa corrente residual, larga faixa de potencial de trabalho negativo, boa estabilidade química e mecânica, baixa interferência causada pelo oxigênio, além de serem mais ambientalmente amigáveis devido à baixa toxicidade do bismuto. Devido às qualidades apresentadas pelos eletrodos de filme de bismuto, estes têm sido frequentemente empregados em determinações de compostos orgânicos e inorgânicos.¹⁸⁻²² Nesse sentido, Carvalho e colaboradores realizaram um estudo comparativo entre os eletrodos de filme de bismuto e filme de Hg como eletrodos de trabalho para a determinação simultânea de Cd, Pb, Tl e Cu em amostras salinas. Estes eletrodos foram ainda comparados com o HMDE na determinação dos metais. Dentre os eletrodos de trabalho, o eletrodo de filme de Hg se mostrou mais adequado para a determinação simultânea dos metais. Baixos limites de detecção (LD) foram alcançados e as determinações foram conduzidas em amostras altamente salinas não diluídas sem quaisquer interferências, sendo esta uma grande vantagem quando comparado às técnicas espectrométricas.¹²

Os eletrodos sólidos foram empregados com sucesso na determinação de diversos compostos em substituição ao HMDE. Além da resistência mecânica, a possibilidade de varredura em potenciais positivos e a ausência do Hg líquido são vantagens destes eletrodos. Entretanto, a passivação da superfície e heterogeneidade da mesma frequentemente estão associadas, comprometendo a reprodutibilidade das análises voltamétricas.¹³ Sendo assim, o HMDE continua sendo uma opção a ser considerada devido as suas propriedades eletroquímicas. Desta forma, uma ponderação entre os resultados que podem

ser obtidos e os custos, reagentes e resíduos gerados deve ser realizada para a escolha da técnica ou instrumentação para as análises.

A preocupação em torno da toxicidade do Hg utilizado em análises voltamétricas deve estar sempre presente. Entretanto, usualmente, volumes inferiores a 1 µL de Hg podem ser utilizados em uma determinação completa empregando HMDE.²³ Essa quantidade necessária de mercúrio pode ser considerada desprezível frente a outras fontes de Hg, tais como na produção de ouro, responsável pela liberação anual de toneladas de Hg ao ambiente em forma de vapores e no seu estado elementar.²⁴⁻²⁶ Zumam cita em seu artigo que "...vivemos em uma era de mercuriofobia irracional", pois o Hg metálico em temperatura ambiente é inócuo, nas pequenas quantidades usadas com o eletrodo no modo pendente. Os compostos organomercuriais apresentam uma toxicidade mais elevada, porém estes não são formados durante as análises eletroanalíticas.⁹ Embora Zumam afirme a ausência de riscos na utilização do Hg como eletrodo, cuidados para evitar a volatilização e descarte inadequado deste elemento são apreciados. Problemas à saúde do analista e contaminações ambientais são efeitos colaterais indesejados na pesquisa científica e aplicação empresarial, de um modo geral. No caso das técnicas voltamétricas que empregam eletrodos de trabalho com mercúrio, pode-se minimizar e evitar esses efeitos de saúde e contaminação ambiental, permitindo o total aproveitamento das vantagens que estes eletrodos podem oferecer.

Atualmente, os procedimentos de utilização do Hg junto com as técnicas pulsadas, como pulso diferencial e onda quadrada aliadas às técnicas de redissolução, permitiram à voltametria alcançar limites de quantificação comparáveis aos obtidos pelas técnicas cromatográficas e espectrométricas. Desta forma, a voltametria de redissolução empregando o HMDE é uma interessante ferramenta para a determinação de níveis traço de compostos orgânicos e íons metálicos em diversas amostras. A aplicação desta técnica de análise vai desde o controle de qualidade em produtos farmacêuticos ao monitoramento de espécies orgânicas e inorgânicas em compartimentos ambientais.

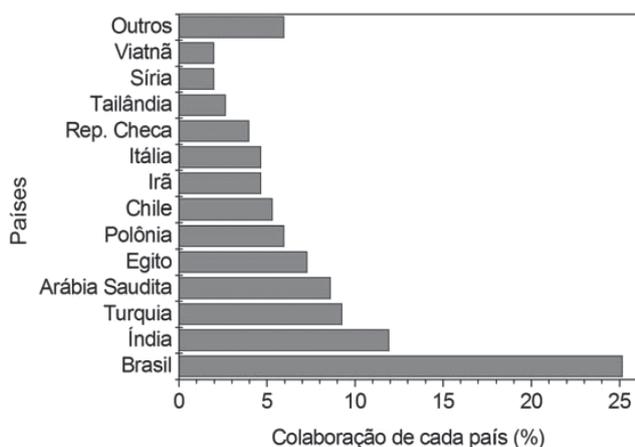
Outro fato relevante do emprego do HMDE refere-se à distribuição geográfica das publicações. Um levantamento bibliográfico realizado em diversos periódicos através de pesquisas no *Science Direct*, SciELO, PubMed, ferramenta de busca do Mendeley (Literature Search), University of Manitoba Libraries, Google Acadêmico e Google, com as palavras chave: eletrodo de mercúrio, HMDE, *hanging mercury drop electrode*, voltametria, *voltammetry*, determinação voltamétrica e *voltammetric determination*, resultou em 151 publicações nos últimos 10 anos. Os trabalhos encontrados foram então organizados levando em conta seu país de origem e notou-se que a distribuição global dos grupos de pesquisa que publicaram com este eletrodo abrange quase todos os continentes, e até mesmo países europeus continuam utilizando tal técnica de análise (Figura 1). Esta avaliação demonstra que mesmo existindo outras técnicas de análise mais sofisticadas que surgiram com o avanço tecnológico expressivo no campo científico, o HMDE não foi completamente abandonado. Entretanto, é possível notar que esta técnica de análise está sendo utilizada principalmente por países de terceiro mundo, onde os recursos financeiros para pesquisa são mais escassos e o uso de metodologias de baixo custo é priorizada.

Embora nesta revisão tenham sido encontradas publicações oriundas de vinte países, alguns destes representam parcelas expressivas na contribuição deste levantamento bibliográfico. Brasil, Índia e Turquia ocupam os primeiros lugares em número de publicações com HMDE, seguidos pela Arábia Saudita e Egito com 8,6 e 7,3% de participação, respectivamente. A Figura 2 apresenta a colaboração de cada país para com estudos realizados com HMDE nos últimos dez anos avaliados no presente trabalho.

Os trabalhos científicos empregando eletrodo de gota pendente de Hg apresentados neste artigo pertencem a uma lacuna temporal



Figura 1. Distribuição geográfica de publicações empregando HMDE nos últimos dez anos. Em negrito países que publicaram empregando HMDE através da busca bibliográfica realizada em ferramentas de busca tais como o Science Direct, SciELO, PubMed, ferramenta de busca do Mendeley, University of Manitoba Libraries, Google Acadêmico e Google. Modificado de <<http://www.estadosecapitaisdobrasil.com>>, acessado 25.05.2017



* China, Croácia, Argélia, Espanha, Indonésia, Macedônia e Malásia estão compiladas em "outros".

Figura 2. Contribuição de cada país na produção científica de trabalhos empregando HMDE através da busca bibliográfica realizada em ferramentas de busca tais como o Science Direct, SciELO, PubMed, ferramenta de busca do Mendeley, University of Manitoba Libraries, Google Acadêmico e Google

de dez anos. Artigos científicos publicados desde o ano de 2007 até 2016, foram apresentados nesta revisão com o intuito de elucidar as recentes aplicações, em especial do HMDE, em estudos de objetivos variados. Relacionando o número com a data de publicação, pode-se observar ausência de uma tendência que aponte para um decréscimo ou aumento da utilização desta técnica analítica nos últimos anos (Figura 3A). Nesta figura, nota-se que os anos compreendidos entre 2010 e 2014 apresentaram publicações acima da média, seguido por um decréscimo nos dois anos subsequentes. Entretanto, para o ano de 2016 foram encontrados mais artigos publicados que em 2009 por exemplo. A Figura 3B relaciona o número de publicações encontradas para cada ano avaliado, distinguindo entre estudos com compostos orgânicos e íons metálicos. Entre analitos orgânicos e inorgânicos, comportamentos similares foram observados em função do número de publicações por ano, tendo apenas em 2008, 2010 e 2013 mais trabalhos encontrados com íons metálicos. Porém, nestes

últimos anos, de forma geral, foram encontrados mais trabalhos com fármacos, corantes, pesticidas, etc., do que com íons metálicos, que representaram apenas 40% do total.

Nesse contexto, fica claro que a voltametria empregando o HMDE continua sendo utilizada mesmo após o surgimento de técnicas analíticas mais avançadas e eletrodos alternativos. É natural que com o surgimento de outras técnicas, o número de publicações com HMDE reduza. Entretanto, os dados mostrados neste artigo apontam para o não abandono deste eletrodo. Sendo assim, o presente trabalho teve por objetivo mostrar que o HMDE continua tendo importância significativa na pesquisa científica, principalmente em países em desenvolvimento, onde recursos financeiros destinados à pesquisa não são tão abundantes. De forma geral, quando cuidados adequados são tomados durante a utilização e descarte do Hg, o HMDE apresenta qualidades indiscutíveis, podendo ser empregado em estudos variados.

Determinação de íons metálicos usando o HMDE

O eletrodo de Hg de gota pendente, HMDE, apresenta grande aplicabilidade na determinação de espécies inorgânicas. Sua aplicação na determinação de íons metálicos é respeitada como uma técnica altamente sensível, exata e precisa, possibilitando quantificações de metais em níveis traço nas mais distintas amostras. A possibilidade de pré-concentração em uma forma de amálgama seguida pela redissolução da espécie de interesse, proporciona limites de quantificação consideravelmente baixos. Outra vantagem se relaciona com a possibilidade de obter informações sobre o estado de oxidação do analito e, portanto, sobre a especiação de um mesmo elemento. Nesse sentido, dependendo do método voltamétrico usado, é possível estimar a concentração de espécies metálicas livres ou espécies que formam complexos cineticamente reversíveis (espécies lábeis). Essas formas são consideradas lábeis e eletroativas no HMDE, enquanto que as espécies que formam complexos são consideradas inertes.^{27,28}

Portanto, nas medidas voltamétricas com HMDE, as espécies que podem ser determinadas devem ser eletroativas, isto é, sofrem processos de redução ou oxidação dentro da faixa de potencial adequado para esse eletrodo de trabalho ou, ainda, devem ser adsorvidas no eletrodo para métodos voltamétricos específicos. Também é possível determinar analitos inertes após a sua conversão em

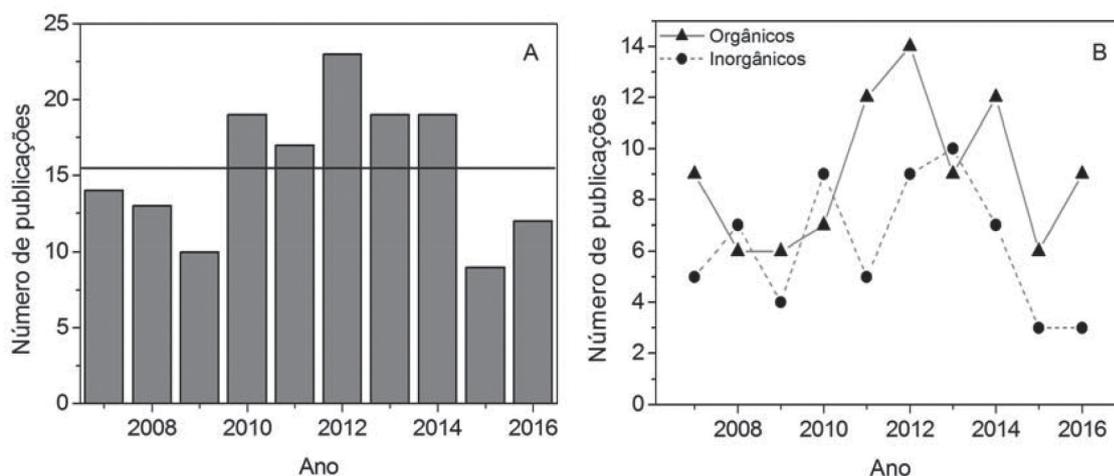


Figura 3. Gráficos relativos ao número de publicações por ano empregando HMDE. (A) Publicações totais. (B) Segregação entre publicações com compostos orgânicos e inorgânicos

espécies eletroativas, por exemplo, através da sua complexação com ligantes. A maioria dos protocolos analíticos desenvolvidos com a voltametria e HMDE são empregados em meio aquoso, porém, é possível ainda serem realizados em meios não aquosos.^{29,30} Contudo, as espécies eletroativas devem ser solúveis em um solvente que deve ser condutor.⁹ Vantagens como maior faixa de potencial e oxidação do Hg em potenciais mais positivos, além da maior solubilidade de algumas amostras e analitos, podem ser citados para determinações em meio não aquoso.³⁰ O HMDE permite, dentre outras aplicações, a avaliação da presença de íons metálicos em amostras ambientais, farmacêutica, toxicológica, nutricional, etc. A determinação de íons metálicos em solos, águas e em organismos vivos expostos a contaminação é frequente.^{31–34} Repula *et al.* estudaram a presença de Cr e Pb em briófitas e pteridófitas coletadas em um córrego que recebe descarte de curtume. O HMDE e técnica de pulso diferencial foram utilizados para as determinações dos íons metálicos. Concentrações elevadas destes metais que foram determinadas nas amostras podem indicar uma contaminação ambiental no ponto de coleta.³¹ Repula *et al.*, em outro trabalho, determinaram as concentrações de Cr e Pb em tecidos de peixes (musculo e fígado) do mesmo córrego empregando o HMDE como eletrodo de trabalho. No trabalho é relatado que os metais bioacumularam preferencialmente no fígado dos peixes e as concentrações encontradas foram maiores que as permitidas para o consumo humano.³²

Estudos com As, Cu, Pb, Cd e Zn foram realizados na tentativa de determinar a concentração destes elementos em plantas possivelmente contaminadas.^{35,36} Locatelli e Melucci desenvolveram um método sequencial de duas etapas para a determinação de Hg, Cu, Pb, Cd e Zn em amostras de vegetais como espinafre, alface e tomate empregando um eletrodo de ouro e o HMDE. O HMDE foi utilizado na determinação do Cu, Pb, Cd e Zn e o eletrodo de ouro empregado na determinação de Hg e Cu. O método mostrou-se adequado e tratamentos da amostra foram desnecessários. Uma comparação entre os resultados obtidos entre os vegetais lavados e não lavados mostrou uma maior concentração de espécies metálicas nas amostras não higienizadas. A concentração determinada de Pb e Cd foi maior que a permitida por lei.³⁵

A presença de metais em ambientes aquáticos pode ter origem natural ou então pode ser um indicio de possível contaminação antrópica devido descartes inadequados e utilização de defensivos agrícolas. A preocupação com este compartimento ambiental é significativa, devido aos possíveis riscos aos quais organismos aquáticos estão expostos.^{33,34,37–43} No mesmo sentido, alguns trabalhos também avaliaram a presença de metais em águas de torneira e água envasada.^{44–49}

Arab and Alshikh avaliaram a presença de Cd, Cu, Fe, Pb, Zn, Se em amostras de águas de torneira de diferentes pontos da cidade de Jeddah na Arábia Saudita, durante um ano empregando voltametria de redissolução por pulso diferencial e HMDE como eletrodo de trabalho. Várias amostras coletadas apresentaram concentrações elevadas dos metais estudados, porém, consideradas aceitáveis pela Organização Mundial da Saúde.⁴⁴ Raj e colaboradores analisaram amostras de água de torneira de Delhi (Índia) empregando voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial.⁴⁷ Rojas e colaboradores desenvolveram um método eletroquímico para a determinação de concentrações traço de Sb(III) na presença do ácido quercetina-5-sulfônico em amostras de água. Estudos de recuperação em água ultrapurada, de água mineral e água de torneira provaram a aplicabilidade do método. Amostras de água de torneira apresentaram concentração de $3.59 \pm 0.09 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb(III).⁴⁸

Embora a aplicação dos métodos voltamétricos com HMDE ocorra de forma bem ampla para amostras de água natural, é possível encontrar trabalhos publicados para outras amostras de interesse ambiental, como o ar e solo.^{34,37,41,50} Catrambone e colaboradores otimizaram e validaram um método baseado na extração de Cr solúvel, com auxílio de ultrassom de amostras de material particulado atmosférico para determinação de Cr(III) e Cr(VI). Voltametria adsorviva de redissolução e ácido dietileno triamino pentaacético como complexante na presença de nitrato foram utilizados nas determinações. A especiação do Cr foi possível e a análise das amostras coletadas em sítios industriais indicou significativa presença de Cr(VI). Para as áreas rurais, os teores de Cr(VI) foram abaixo do limite de detecção. Os autores relatam que o Cr(VI) permanece principalmente no material particulado fino, e possui origem majoritariamente industrial, enquanto que o Cr(III) apresentou distribuição bimodal, já que possui origem antropogênica e natural.⁵⁰

Devido à versatilidade da voltametria e baixa ou inexistente necessidade de tratamento de amostra, diferentes matrizes além das ambientais pertencem ao escopo que podem ser estudadas pela técnica. Amostras como composições farmacêuticas,^{51–54} fluidos biológicos,^{55,56} alimentos,^{57–62} entre outras, foram estudadas.^{40,63,64} A grande versatilidade da voltametria para com a determinação de íons metálicos em distintas matrizes encontra-se apresentada na Tabela 1.

Como pode ser visto na Tabela 1, diferentes amostras podem ser analisadas empregando voltametria com o HMDE como eletrodo de trabalho na determinação de íons metálicos. Alguns trabalhos empregaram um agente complexante ou ligante para possibilitar ou otimizar a determinação por voltametria. Limites de detecção na ordem de partes por bilhão podem ser considerados comparáveis aos obtidos por técnicas espectrométricas. A faixa linear de trabalho

Tabela 1. Uso da voltaméria e HMDE como eletrodo de trabalho na determinação de íons metálicos

Analito	Ligante	Amostra	Método	LD	Faixa linear	Ref.
Zn	alizarina	café instantâneo	CV, SW - CSV	$1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	$5 \times 10^{-8} - 4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	57
Cd, Cu, Fe, Pb, Zn, Se	trietanolamina	água de torneira	DP - ASV, CSV	NI	NI	44
Zn	8- hidroxiquinolona	água marinha	SW - SV	$0,05 \mu\text{g L}^{-1}$	$0,1 - 48,0 \mu\text{g L}^{-1}$	33
Cu	benzenossulfonil-hidrazida	sangue	DP - CSV	$0,186 \text{ ng mL}^{-1}$	$0,62 - 275 \text{ ng mL}^{-1}$	56
Cd, Cu, Pb, Zn		sedimentos, peixes, aves	DP - ASV	$0,014 - 0,021 \text{ mg kg}^{-1}$	$0,005 - 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$	41
Pd	SQ-OH	poeira de estrada, água natural	CV, CSV	$0,05 \text{ ng mL}^{-1}$	$0,2 - 32,5 \text{ ng mL}^{-1}$	37
Cu, As		poste de energia	DP - ASV, DP - CSV	mg kg^{-1}	NI	63
Zn, Ni	azofloxina	estudo eletroquímico	CV, SW	NI	NI	65
Al	DASA	erva mate	CV, DP - CSV	$0,5 \mu\text{g L}^{-1}$	$1,7 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$	62
Cr(III), Cr(VI)	ácido dietileno tri-amino pentaacético	matéria particulada atmosférica	SV	$1,8; 2,6 \text{ ng/filtro}$	NI	50
As(III), TAs	Cu(II)	plantas	SW - CSV	$0,5; 0,4 \mu\text{g L}^{-1}$	$10 - 1000 \mu\text{g L}^{-1}$	36
Sn		kit de radiofármacos	DP	3 mg L^{-1}	$10 - 50 \text{ mg L}^{-1}$	66
Zn, Cd, Pb Cu		efluente petroquímico	DP - ASV	$1,5 - 4,4 \mu\text{g L}^{-1}$	NI	67
Cd, Cu, Pb, Zn		água natural, urina, fluidos pós-hemodiálise	ASV	$0,1 - 2,0 \mu\text{g L}^{-1}$	NI	55
Cd, Tl, Pb, Cu		água marinha, fluidos hidrotérmicos, concentrados de diálise	ASV	NI	NI	12
Al, Cr, Ni	violeta de solocromo RS, ácido dietileno triamino pentaacético, dimetilglioxima	formulações farmacêuticas	DP - CSV	$1,2 - 19 \text{ ng mL}^{-1}$	$0 - 200 \mu\text{g L}^{-1}$	68
As	Cu, Se	águas naturais	SW - CSV	NI	NI	43
Cu, Cd, Pb, Zn		águas naturais	DP - ASV	$0,05 \mu\text{g L}^{-1}$	NI	27
As(III), As(V)	SDDC	água, soluções salinas	DP - CSV	$0,3 - 15 \mu\text{g L}^{-1}$	$10 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$	69
As(III), As(V)		sucos	DP - CSV	$0,08 \mu\text{g L}^{-1}$	$1 - 5 \mu\text{g L}^{-1}$	70
H ₂ S, HS ⁻ , S ²⁻	espécies de enxofre	fluidos hidrotermais	DP - CSV	$0,3 \mu\text{ mol L}^{-1}$	$0,5 - 4,0 \mu\text{ mol L}^{-1}$	71
Sb(III), Sb(V)	4-(2- tiazolilazo) – resorcinol	águas naturais	CV, DP - CSV	$0,05 \mu\text{g L}^{-1}$	$0,17-12 \mu\text{g L}^{-1}$	38
Sb, Pb	catecol	resíduos de arma de fogo	DP, SW - CSV	$0,58 - 1,5 \text{ n mol L}^{-1}$	$2,0 - 710,0 \text{ n mol L}^{-1}$	72
As		águas naturais	DP	$2,7 \mu\text{g L}^{-1}$	$0,049 - 14,68 \text{ mg L}^{-1}$	39
Cu	calceína azul	reagentes de grau analítico, água de torneira e mineral, medicamentos	CV, DP - CSV	$0,01 \text{ ng mL}^{-1}$	$0,02 - 15 \text{ ng mL}^{-1}$	73
Cu, Cd	ácido ditiosalicílico	águas naturais, chá	DP - CSV	$0,5; 0,3 \text{ ng mL}^{-1}$	$1 - 80; 1 - 240 \text{ ng mL}^{-1}$	40
Sb(III), Sb(V)	pirogalol	formulações farmacêuticas, água de torneira	CV, DP - SV	$1,03 \times 10^{-10}; 9,48 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	$4,97 - 26,76 \text{ n mol L}^{-1}$	45
Se, Cd, Pb		formulações farmacêuticas	DP - ASV	$0,08 - 0,66 \mu\text{g mL}^{-1}$	$0,5 - 8,5 \text{ ng mL}^{-1}$	52
As(III), As(V)	Cu(II)	água, solo, minérios	CSV	$0,3 \text{ mg L}^{-1}$	$0,3 - 50 \text{ mg L}^{-1}$	34
Cu, Cr, Tl, Pb, Sn, Sb, Zn		farinhas, cereais, solos	SW - ASV	$0,011 - 0,103 \mu\text{g g}^{-1}$	NI	74
Cu, Pb, Cd, Zn		farinhas	SW - ASV	$0,0031 - 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$	NI	59
Cu, Pb, Cd, Zn		vegetais	SW - ASV	$0,0043 - 0,23 \mu\text{g L}^{-1}$	NI	35
Zn		leite		$0,02 \text{ ppm}$	$0,4 - 2,6 \text{ ppm}$	75
Zn, Cr, Cu, Sb, Sn, Pb, Fe, Mn, Mo		farinhas	SW - ASV, SWV	$0,002 - 0,27 \mu\text{g L}^{-1}$	$\text{LD} - 1,0 \text{ mg L}^{-1}$	58
Cu, Pb, Cd, Zn		plantas medicinais	SW - ASV	$0,0041 - 0,25 \mu\text{g L}^{-1}$	NI	76
Zn		leite	DP - ASV	NI	NI	77
Al, Fe, Mo, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Tl, U, V, Cr	SVRS, DTPA, CA, DMG, oxine,	fertilizantes, vegetais, produtos alimentícios	DP	$0,61 - 3,82 \mu\text{g L}^{-1}$	$5 - 250 \mu\text{g L}^{-1}$	78
Cd, Pb	ácido quercetina-5-sulfônico	água de torneira	SW - ASV	$0,1; 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$	$0,5 - 45,0 \mu\text{g L}^{-1}$	46
In	N - metiltiourea	estudo eletroquímico	SW	$10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	79
Al, Fe	SVRS	fluido de pós-hemodiálise	DP - CSV	$1,4; 1,8 \mu\text{g L}^{-1}$	$5 - 200 \mu\text{g L}^{-1}$	80
Se(IV), Se(VI)		água marinha, fluidos hidrotérmicos, concentrados de diálise	DP - CSV	$0,03 \mu\text{g L}^{-1}$	$1 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$	81

Tabela 1. Uso da voltameria e HMDE como eletrodo de trabalho na determinação de íons metálicos (cont.)

Analito	Ligante	Amostra	Método	LD	Faixa linear	Ref.
Cr, Tl, Cd, Pb, Cu, Sb	DTPA	concentrados polieletrólitos para hemodiálise	CV, AC, DP - ASV, CSV	0,03 - 0,27 µg L ⁻¹	0,14 - 600 µg L ⁻¹	53
Cu, Pb, Cd, Ni, Co, Zn	dimetilgloxima, 8-hidroxiquinolina	bioetanol	DP - SV	0,0053 - 0,63 µg L ⁻¹	0,03 - 10,4 µg L ⁻¹	82
Zn		biológica	DP - ASV	NI	NI	83
Mn	Zn (II)	solo	DP - ASV	NI	NI	84
Cd, Cu, Pb, Zn		água de torneira	DP - ASV	NI	NI	47
Cr, Pb		peixes	DP - ASV, CSV	0,03; 0,01 µg g ⁻¹	NI	32
Sb	ácido quercetina-5-sulfônico	água de torneira e envasada	SW - ASV	1,6 ng L ⁻¹	LD - 1,5 µg L ⁻¹	48
Sb, Mo	quercetina Q	água natural	SW - SV	0,076; 0,086 µg L ⁻¹	1,0 - 10,0 µg L ⁻¹	42
V	ácido quercetina-5-sulfônico	águas naturais, de torneira, purificada e envasada	DP - SV	0,23 ng L ⁻¹	LD - 0,35 µg L ⁻¹	85
Sb	vermelho de alizarina	água de torneira e envasada	DP - ASV	1,45 µg L ⁻¹	4,8 - 30 mg L ⁻¹	49
Pb, Cd, Cu, Zn, Se		leite, derivados de leite	DP - ASV, CSV	0,04 - 0,25 ppb	0,1 - 500 ppb	86
CuS		águas naturais	SW - CSV	NI	NI	87
As, Pb		organismos marinhos	ASV	NI	NI	88
Cu		águas naturais	DP - ASV	NI	NI	89
Cd, Cu, Pb, Zn		alimentos fermentados	DP - ASV	0,5 - 2,0 µg L ⁻¹	0 - 50 µg L ⁻¹	60
Cu, Zn		águas naturais	DP - ASV	1,8; 2,1 n mol L ⁻¹	NI	28
Cd, Cu, Pb, Zn		gasolina	ASV	8,58 x 10 ⁻⁴ -0,87 µg L ⁻¹	7,89 - 61,20 n mol L ⁻¹	64
Pb	8-hidroxiquinolona	peixe enlatado	SW - CSV	0,108 µg L ⁻¹	0,5 - 90,0 µg L ⁻¹	61
Al	calon	fluido de diálise	CSV	0,32 ng mL ⁻¹	LD - 8,0 ng mL ⁻¹	90
Sb (III), Sb (V)	pirogalol	formulações	Varredura linear	1,2; 2,8 ng mL ⁻¹	3,0 - 240,0 ng mL ⁻¹	91

AC = corrente alternada; ASV = voltametria de redissolução anódica; CSV = voltametria de redissolução catódica; CV = voltametria cíclica; DP = pulso diferencial; NI = não informado; SV = voltametria de redissolução; SW = onda quadrada.

alcançada é variável com o método voltamétrico empregado. Os métodos nos quais são empregados tempos de pré-concentração do analito (métodos de redissolução) são frequentemente empregados especialmente para analitos presentes em baixas concentrações, possibilitando minimizar os limites de detecção.

Determinação de compostos orgânicos usando HMDE

Determinações quantitativas de compostos orgânicos em matrizes complexas empregando métodos voltamétricos que usam como eletrodo de trabalho o HMDE são amplamente realizadas para amostras ambientais, farmacêuticas, etc. As vantagens já são conhecidas como adequada frequência analítica, medidas de baixo custo, etc. Além disso, outro aspecto vantajoso é a possibilidade de realizar as medidas voltamétricas de modo direto, sem a necessidade de procedimentos prévios de separação e extração do analito. Contudo, é conhecido que a seletividade da voltametria para compostos orgânicos pode ser mais limitada, sendo em alguns casos necessário aliar os procedimentos de extração, separação e *cleanup* previamente às medidas voltamétricas. Esses aspectos são mais importantes para as amostras ambientais, especialmente pela presença de matéria orgânica dissolvida, que é um interferente reconhecido. Nesse contexto, a voltametria pode ser empregada como uma ferramenta de “varredura” (*screening*) para avaliar a presença de compostos alvo, produtos de degradação e/ou metabólitos de maneira rápida e barata. Atualmente existem alguns trabalhos publicados que empregam a voltametria com esse tipo de abordagem.⁹²⁻⁹⁵

Volke fez um levantamento bibliográfico de aplicações e vantagens da polarografia e voltametria em relação a outras técnicas de análise comumente utilizadas para estudos na química farmacêutica e farmacológica. O grande número de sítios ativos (reduzíveis ou oxidáveis) de compostos orgânicos, a possibilidade de determinação

simultânea de diferentes substâncias, fácil preparação de amostra, a ausência de interferências oriundas por coloração ou turbidez de amostras, baixos limites de quantificação e volumes reduzidos de amostra são vantagens elencadas no que se trata da determinação de compostos farmacêuticos.⁷

O HMDE vem sendo utilizado na determinação de compostos orgânicos em amostras ambientais, biológicas e comerciais. Sua aplicação na determinação de fármacos permeia desde o controle de qualidade, até estudos ambientais, farmacocinéticos e forenses. Embora não seja a técnica de referência para fármacos, a determinação destes compostos em composições farmacêuticas é frequente e apresenta grande importância na avaliação da estabilidade das drogas bem como na determinação da concentração do princípio ativo nos medicamentos.^{54,96,97} Várias classes de fármacos podem ser estudadas empregando eletrodos de Hg. Antibióticos,⁹⁸ anti-inflamatórios,⁹⁹ fármacos psicoativos,⁹² antiparasitários,⁹⁷ antieméticos,¹⁰⁰ entre outros. Grupos nitro, amino, duplas e triplas ligações entre carbonos, etc., são centros eletroativos responsáveis pela resposta voltamétrica dos fármacos frente a aplicação de potencial.¹⁰¹ Alguns mecanismos de reações envolvendo a redução eletroquímica de fármacos no HMDE estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Reações eletroquímicas de fármacos no HMDE

Mecanismo	Ref.
$\text{Hg}[\text{R-NO}_2]_{\text{ads}} + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Hg} + [\text{R-NH-OH}] + \text{H}_2\text{O}$	54
$\text{Hg}[\text{R-C=N-R}]_{\text{ads}} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Hg} + [\text{R-CH-NH-R}]$	82
$\text{Hg}[\text{R-C}\equiv\text{CH}] + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Hg} + [\text{R-CH=CH}_2]$	93
$\text{Hg}[2\text{R-C=N-OH}] + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Hg} + [2\text{R-CH-NH}_3]$	102
$\text{Hg}[2\text{R-C=CH}_2] + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Hg} + [2\text{R-CH-CH}_3]$	102
$\text{Hg}[>\text{C=O}] + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Hg} + [>\text{CH-OH}]$	99

Análises de formulações farmacêuticas por voltametria com HMDE são frequentes. Embora os excipientes possam ser eletroativos e os corantes presentes nas formulações possam adsorver no eletrodo de trabalho, em geral, estes apresentam pouca ou nenhuma interferência sobre o sinal analítico do analito.¹⁰²⁻¹⁰⁴ Técnicas de diluição da amostra juntamente com a aplicação de um potencial de pré-concentração quando são usadas técnicas de redissolução podem ser suficientes na minimização de possíveis interferências de matriz. Além disso, simples extrações dos fármacos empregando pequenas quantidades de solventes orgânicos podem ser empregadas.^{100,105}

Ainda no âmbito de formulações, técnicas voltamétricas foram empregadas para a avaliação da presença de fármacos como adulterantes em composições fitoterápicas. Este estudo conduzido por Carvalho e colaboradores focou na presença de fármacos benzodiazepínicos (psicoativos) e anfepramona (anorexígeno) em medicamentos para emagrecimento teoricamente isentos de fármacos sintéticos. O eletrodo de trabalho HMDE e a técnica de redissolução por pulso diferencial foram empregados nesta investigação de adulterantes. Das 12 amostras analisadas, 4 apresentaram contaminação por benzodiazepínicos. As determinações foram realizadas com sucesso sem interferências de matriz, demonstrando a aplicabilidade do método desenvolvido. Quatro picos voltamétricos bem definidos correspondentes a quatro grupos de fármacos foram observados simultaneamente.⁵⁴

Outra aplicação de interesse são as análises de amostras ambientais, e que pode ainda ser considerada um desafio analítico, principalmente devido à seletividade e sensibilidade.^{92,93,95} Nunes *et al.* desenvolveram um método voltamétrico de *screening* para a determinação do benzodiazepínico (BDZ) alprazolam em águas superficiais. A técnica voltamétrica de redissolução catódica por pulso diferencial foi utilizada em determinações quantitativas. Amostras coletadas a jusante de uma estação de tratamento de água apresentaram uma concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$.

Hormônios (semisintéticos e sintéticos) como o 17α -etinilestradiol e o 17α -metilttestosterona (MT) também foram determinados em amostras de águas naturais empregando o HMDE.^{93,95} Águas de rios e de tanques de criação de peixes foram analisadas por Miranda e colaboradores. As amostras coletadas em rios ficaram abaixo do LQ ($10,78 \mu\text{g L}^{-1}$), entretanto, das amostras coletadas em tanques de criação de peixes, as concentrações encontradas do hormônio MT variaram de $48 \pm 5,4$ a $142 \pm 15,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Além de fármacos e hormônios, defensivos agrícolas também são contaminantes de ambientes naturais e vêm sendo estudados.

Nas últimas décadas, o uso desenfreado de produtos na agricultura fez despertar o interesse dos cientistas acerca da ocorrência e permanência de inseticidas, herbicidas, fungicidas, entre outros defensivos no solo e corpos aquáticos próximos.^{94,106-108} A presença destes contaminantes no ambiente pode ocasionar desequilíbrios ambientais além de efeitos nocivos, ainda não completamente elucidados, para a biota local e seres humanos. Assim como para os outros compostos orgânicos, técnicas cromatográficas são consideradas padrão para a determinação destas substâncias. Entretanto, a voltametria toma frente como técnica alternativa de análise destas substâncias em diversas matrizes. Trabalhos, inclusive brasileiros, empregaram o HMDE na determinação de pesticidas em distintas matrizes. Dos Santos *et al.* desenvolveram um método voltamétrico empregando a técnica de onda quadrada para a determinação do herbicida glifosato em amostras de águas naturais. Águas de rio e de um lago foram analisadas, sendo determinado o contaminante em uma das amostras analisadas do rio.¹⁰⁸

Uma vez que defensivos agrícolas sejam utilizados para o controle de pragas na agricultura e conseqüentemente maior produção agrícola, estas substâncias nocivas estão inevitavelmente presentes nos alimentos e água que consumimos. Alimentos como vinho, frutas e grãos

foram estudados a fim de determinar a contaminação e persistência de defensivos utilizados nos cultivares.¹⁰⁹⁻¹¹³

Um método voltamétrico para a determinação do inseticida cifenotrina em formulações, vegetais e grãos foi desenvolvido por Kumar e Sreedhar. Pulso diferencial e o eletrodo HMDE foram empregados nas determinações voltamétricas em formulações, repolhos, tomates, trigo e arroz. Uma simples extração do analito empregando solventes orgânicos foi necessária, seguido pela determinação voltamétrica. Ótimas recuperações alcançadas demonstraram a eficácia do método.¹⁰⁹ Galli e colaboradores, além de avaliarem a presença do herbicida pendimetalina em águas naturais e sedimentos, também realizaram a determinação deste composto em comida de bebê utilizando HMDE. Tal preocupação se justificou pelo fato de alguns ingredientes utilizados na elaboração do alimento, como maçã e mamão, serem culturas onde a aplicação de herbicidas é frequente. Embora altas concentrações de açúcares e proteínas estivessem presentes nas amostras, determinações diretas, ou seja, sem pré-tratamentos, foram possíveis, e boas recuperações foram alcançadas para amostras enriquecidas com o herbicida.¹¹⁴

A diversidade de compostos orgânicos determinados e matrizes analisadas mostra a enorme versatilidade do eletrodo de Hg. Substâncias como fármacos podem ser determinados em composições, fluidos biológicos, amostras ambientais, entre outros de forma rápida, barata e simples. A aplicabilidade do HMDE se estende a compostos orgânicos das mais diferentes classes, como corantes, flavonoides, proteínas, pesticidas.¹¹⁵⁻¹¹⁹ De modo geral, todas as moléculas orgânicas que possuem sítios eletroativos podem ser determinadas empregando o eletrodo de Hg. Moléculas não eletroativas na faixa de potencial de aplicação deste eletrodo, podem ser modificadas e assim tornar-se detectáveis por tal técnica.^{120,121} A Tabela 3 elenca diversas publicações realizadas nos últimos 10 anos com compostos orgânicos empregando HMDE como eletrodo de trabalho.

Na Tabela 3 nota-se a ampla aplicabilidade dos métodos voltamétricos na determinação de compostos orgânicos. Obviamente, as consideráveis vantagens supracitadas deste eletrodo, como o baixo custo operacional e de equipamento, simplicidade e versatilidade, foram decisivas para a escolha da técnica de análise por tantos pesquisadores.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização do HMDE como eletrodo de trabalho vem ocorrendo a muitos anos devido suas inúmeras vantagens. A dispensabilidade ou simplicidade de pré-tratamentos de amostra reduz custos e aumenta a frequência analítica da técnica, além de evitar perdas do analito e contaminações das amostras. Baixos limites de detecção e sensibilidade tornam a voltametria com HMDE uma opção plausível para uma gama de finalidades. Os artigos apresentados nesta revisão exemplificam e ressaltam a diversidade de analitos e amostras que podem ser determinados e analisadas, respectivamente. Mesmo com o advento de novas técnicas analíticas, seja para compostos orgânicos ou não, a voltametria empregando o HMDE pode ter perdido um pouco de espaço, especialmente nos países mais desenvolvidos, mas ainda vem sendo empregada em diversos estudos nas áreas ambientais, farmacêuticas, forenses, entre outros. Em relação a toxicidade do eletrodo, vale ressaltar que volumes ínfimos de Hg são utilizados e todos os cuidados cabíveis podem ser tomados para evitar a volatilização do Hg durante as análises e na estocagem do resíduo gerado. Além disso, os resíduos de Hg gerados podem ser recuperados, purificados e reutilizados, não restando resíduos tóxicos descartáveis após as medições voltamétricas. Porém, assim como para outras técnicas analíticas, os pontos negativos devem ser considerados no momento da escolha da técnica.

Tabela 3. Uso da voltametria e HMDE como eletrodo de trabalho na determinação de compostos orgânicos

Analito	Classe / Função	Amostra	Método	LD	Faixa Linear	Ref.
acebutolol	antiarrítmico e anti-hipertensivo	formulações farmacêuticas, fluidos biológicos	CV, SW - SV	$1,7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$5 \times 10^{-7} - 6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	122
acibenzolar-S-metil	fungicida	água de torneira, água natural, solo	CV, SW - SV	$3,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-8} - 6,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	106
alprazolam	psicotrópico	água de rio	CV, DP - SV	$0,1 \mu\text{g L}^{-1}$	$5,0 - 20 \mu\text{g L}^{-1}$	92
albumina de soro bovino	proteína	estudo eletroquímico	CV	NI	NI	123
anfepramona	anoréxico	estudo eletroquímico, formulações farmacêuticas	CV, AC, DP - CSV	$0,05 - 2,0 \text{ mg L}^{-1}$	$0,035 - 0,18 \text{ mg L}^{-1}$	124
apo-metalotioneína	proteína	estudo eletroquímico	DP - SV	20 ng mL^{-1}	$0,015 - 12 \text{ n mol L}^{-1}$	125
atrazina, ametrina, simazina	herbicidas	estudo eletroquímico	SW	$3,7 - 7,5 \mu\text{g L}^{-1}$	$1,0 - 10,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	126
azinfos-etil	inseticida	solo, água potável, água residual	CV, DP - SV	$5,42 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	$1,28 \times 10^{-8} - 4,39 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	107
benzodiazepínicos, anfepramona	psicotrópicos, anorexígeno	formulações fitoterápicas	DP - SV	NI	$1-30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	54
cefdirir	antibiótico	formulações farmacêuticas, urina	CV, SW - SV	$0,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	$1,88 \times 10^{-6} - 12 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	102
cefdirir	antibiótico	formulações farmacêuticas, soro	CV, SW - SV	$0,063 \mu \text{ mol L}^{-1}$	$0,25 - 40,0 \mu \text{ mol L}^{-1}$	105
cefditoren pivoxil	antibiótico	formulações farmacêuticas, soro	CV, SW - SV	$0,1 \mu \text{ mol L}^{-1}$	$0,15 - 15,0 \mu \text{ mol L}^{-1}$	127
cefoperazona	antibiótico	formulações farmacêuticas, urina	CV, DP, SW - SV	NI	$0,01 - 0,06 \mu\text{g mL}^{-1}$	128
cifenoctrina	inseticida	formulações, vegetais, grãos	CV, DP - SV	$1,9 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$	$2 \times 10^{-9} - 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	109
ceftiofur	antibiótico	leite	SW - CSV	$1,86 \text{ ng mL}^{-1}$	$52,4 - 524 \text{ ng mL}^{-1}$	23
ciprofloxacina	antibiótico	forma pura, formulações farmacêuticas, urina	CV, DP, SW - SV	NI	$0,05 - 0,15 \mu\text{g mL}^{-1}$	103
cloridrato de nortriptilina	antidepressivo	forma pura, formulação farmacêutica	CV, SW, DP - SV	$0,92 \text{ ng mL}^{-1}$	$2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	129
clorotetraciclina	antibiótico	formulações farmacêuticas, fluidos biológicos	DP, SW - SV	$7,2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	$1 \times 10^{-7} - 1,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	130
clorpirifós	inseticida	vinho	CV, DP - SV	$0,14 \text{ ng mL}^{-1}$	$0,2 - 1,2 \text{ ng mL}^{-1}$	110
creatina	aminoácido	água, soro de sangue, formulações farmacêuticas	DP - SV	$0,11 \text{ ng mL}^{-1}$	$0,11 \text{ ng mL}^{-1} - 23,00 \mu\text{g mL}^{-1}$	131
danofloxacina	antibiótico	formulações farmacêuticas	CV, DP - SV	$5,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	$4 \times 10^{-8} - 2,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	132
diazinon	inseticida	formulações	CV, SW - SV	$1,1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	$4,0 \times 10^{-8} - 3,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	133
dienos conjugados	substância orgânica	gasolina de pirólise	DP	NI	NI	134
ebastina	anti-histamínicos	composições farmacêuticas	CV, DP - SV	$0,48 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	$2,0 \times 10^{-8} - 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	135
enrofloxacin	antibiótico	plasma, formulações farmacêuticas	SW - SV	$0,33 \text{ n mol L}^{-1}$	$10,0 - 80,0 \text{ n mol L}^{-1}$	121
entacapone	tratamento de parkinson	formulações farmacêuticas	CV, DP, SW - SV	$0,13 \text{ ng mL}^{-1}$	$5 \times 10^{-4} - 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	136
eosin-Y	corante	produto comercial (varnish), água marinha	CV, SW - SV	$8,73 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$	$5,0 \times 10^{-8} - 5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	137
febuxostate	inibidor de xantina-oxidase	formulações farmacêuticas, plasma sanguíneo	PD - SV	$6,93 \text{ ng mL}^{-1}$	$12,5 - 200 \text{ ng mL}^{-1}$	138
fenitrothion, malathion	inseticidas	estudo eletroquímico	DP - SV	NI	NI	139
fenoxaprop-p-ethyl	herbicida	água de torneira, água de rios, plantas	CV, SW - SV	$0,07 \mu \text{ mol L}^{-1}$	$0,30 - 15 \mu \text{ mol L}^{-1}$	140
FTT1103	proteína	estudo eletroquímico	AC - SV	45 n mol L^{-1}	$1-5 \mu \text{ mol L}^{-1}$	115
17 α -etinilestradiol	hormônio	água natural	CV, DP - SV	$0,49 \mu\text{g L}^{-1}$	$2,0 - 96,0 \mu\text{g L}^{-1}$	93

Tabela 3. Uso da voltametria e HMDE como eletrodo de trabalho na determinação de compostos orgânicos (cont.)

Analito	Classe / Função	Amostra	Método	LD	Faixa Linear	Ref.
gatifloxacina	antibiótico	formulações farmacêuticas, sangue humano	SW - SV	1,5 n mol L ⁻¹	5,0 × 10 ⁻⁹ - 3,0 × 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	141
gefitinib	antitumoral	formulações farmacêuticas, urina	CV	1,2 × 10 ⁸ mol L ⁻¹	1,0 × 10 ⁴ - 1,0 × 10 ⁸ mol L ⁻¹	142
glifosato	herbicida	águas naturais	CV, SW - SV	22,04 µg L ⁻¹	3,93 × 10 ⁻⁷ - 3,52 × 10 mol L ⁻¹	108
granisetron	antiemético	formulações farmacêuticas, biológica	CV, SW - SV	3,63 ng mL ⁻¹	0 - 200 ng mL ⁻¹	100
haloperidol	psicotrópico	estudo eletroquímico	CV, SW - SV	4,75 × 10 ⁻⁹ mol L ⁻¹	2,49 × 10 ⁻⁷ - 3,38 × 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	143
3-hydroxyflavone	flavonoide	a granel, fluidos biológicos	CV, SW - SV	4,4 - 7,54 n mol L ⁻¹	0,019 - 0,654 µ mol L ⁻¹	144
irbesartan	anti-hipertensivo	formulações farmacêuticas, soro sanguíneo	CV, SW - SV	9,0 × 10 ⁻¹⁰ mol L ⁻¹	3,0 × 10 ⁻⁹ - 5,0 × 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	145
lemofloxacina, cloridrato de esparfloxacina, gatifloxacina, moxifloxacina	antibióticos	soro sanguíneo, urina, formulações farmacêuticas	CV, DP - CSV	2 × 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	146
levobunolol	anti-glaucoma	formulações farmacêuticas, soro	CV, SW - SV	3,0 × 10 ⁻¹¹ mol L ⁻¹	1,0 × 10 ⁻¹⁰ - 3,0 × 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	104
losartan	anti-hipertensivo	forma pura, formulações farmacêuticas	CV, DC, DP, SW, AC	0,12 a 0,15 µg mL ⁻¹	0,16 - 1,2 µg mL ⁻¹	147
mesotriona	herbicida	solo	CV, DP	50 n mol L ⁻¹	0,10 - 10,0 µ mol L ⁻¹	148
MtSH, EtSH, PrSH	compostos de enxofre	fluidos hidrotermais	DP - CSV	1,1 µ mol L ⁻¹	2,6 a 10 µ mol L ⁻¹	71
methidathion	inseticida, acaricida	estudo eletroquímico	CV, SW - SV	98,5 n mol L ⁻¹	0,2 - 3,85 µ mol L ⁻¹	149
17α- metilttestosterona	hormônio	água natural	CV, SW - SV	1,0 × 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	4,6 × 10 ⁻⁸ - 4,2 × 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	95
17α- metilttestosterona	hormônio	água natural	SW - SV	3,07 µg L ⁻¹	4,6 × 10 ⁻⁸ - 4,2 × 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	150
metribuzina	herbicida	água de torneira e natural	CV, linear, DP - SV	2,7 × 10 ⁻⁹ mol L ⁻¹	1 × 10 ⁻⁶ - 3,5 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	11
montelukast	tratamento de doenças respiratórias	formulações, urina, plasma	CV, SW - SV	4 × 10 ⁻⁹ mol L ⁻¹	5 × 10 ⁻⁸ - 1 × 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	151
murexida	corante indicador	estudo eletroquímico	CV	NI	NI	29
nifedipina	anti-hipertensivo	formulações farmacêuticas	CV, DP -SV	NI	1 × 10 ⁻⁸ - 1 × 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	152
nimodipine	anti-hipertensivo	formulações farmacêuticas	CV, SW, PD - SV	7,11 ng mL ⁻¹	2 × 10 ⁻⁵ - 2 × 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	153
nitazoxanida	antiparasitário	formulações farmacêuticas, soro	CV, SW - SV	3,0 × 10 ⁻¹¹ - 2,4 × 10 ⁻¹⁰ mol L ⁻¹	1 × 10 ⁻⁹ - 2 × 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	97
nitrotal-isopropil	fungicida	águas naturais	CV, SW - SV	3,46 × 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	2,0 × 10 ⁻⁷ - 2,0 × 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	154
novobiocina	antibiótico	estudo eletroquímico	SW	NI	NI	155
ofloxacina	antibiótico	comprimidos, fluidos biológicos	CV, SW - SV	1,1 × 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	5 × 10 ⁻⁷ - 1,7 × 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	98
olmesartana medoxomila	anti-hipertensivo	formulações farmacêuticas	CV, DP - SV	1,53 × 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	4,7 × 10 ⁻⁸ - 8,3 × 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	156
olopatadina	antialérgico	formulações farmacêuticas	CV, DP - SV	1,92 ng mL ⁻¹	1,0 × 10 ⁻⁸ - 4,0 × 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	157
oxyfluorfen	herbicida	formulações agrícolas	CV, DP	NI	1,0 × 10 ⁻⁵ - 3,15 × 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	158
pendimetalina	herbicida	água, sedimentos, comida de bebê	CV, SW - SV	2,77 × 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	5,0 × 10 ⁻⁷ - 4,5 × 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	114
pindone	rodenticida	composições agrícolas, grãos	CV, DP - SV	2,0 n mol L ⁻¹	3,0 × 10 ⁻⁹ - 4,0 × 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	116
POP's	pesticidas	água marinha, alimentos	CV, Linear, DP - SV	6,18 × 10 ⁻¹² - 4,34 × 10 ⁻¹² mol L ⁻¹	7,4 × 10 ⁻⁹ - 1,4 × 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ 2,7 × 10 ⁻⁹ - 1,6 × 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	111
PPB	líquido iônico	detergentes, água marinha	CV - SV	6,4 × 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	1,0 × 10 ⁻⁵ - 5,0 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	159
quinina	analgésico, antitérmico	plantas, formulações farmacêuticas, estudos eletroquímicos	CV, SW - SV	0,132 ng mL ⁻¹	30,0 - 230,0 ng mL ⁻¹	160

Tabela 3. Uso da voltametria e HMDE como eletrodo de trabalho na determinação de compostos orgânicos (cont.)

Analito	Classe / Função	Amostra	Método	LD	Faixa Linear	Ref.
quinometionato	acaricida	frutas	CV, DP - SV	0,098 ng mL ⁻¹	0,5 - 5,0 ng mL ⁻¹	112
quitosana	polissacarídeo	estudo eletroquímico	CV, SW - SV	10 ng mL ⁻¹	0,7 - 2,5 µg mL ⁻¹	161
RB5	corante	cultura de fungos (estudos de degradação do corante)	DP - SV	NI	NI	162
RB5	corante	água de descarte	CV, DP - SV	1,3 x 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	2,5 x 10 ⁻⁷ - 2,0 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	117
repaglinida	antidiabético	formulações farmacêuticas	CV, DC, DP, SW - SV	0,053 mg L ⁻¹	0,453 - 10,86 mg L ⁻¹	163
resazurina	corante	estudo eletroquímico	CV, SW - SV	NI	NI	5
riboflavina	vitamina B2	Estudo eletroquímico	CV, DP - SV	7 µg L ⁻¹	17 µg L ⁻¹ - 2 mg L ⁻¹	164
rosiglitazona	antidiabético	urina, plasma	CV, SW - SV	3,2 x 10 ⁻¹¹ mol L ⁻¹	5 x 10 ⁻⁸ - 8 x 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	165
rosuvastatina	redução de gordura	composições farmacêuticas	CV, DP - SV	0,112 ng mL ⁻¹	0,96 - 192,61 ng mL ⁻¹	96
rutina	flavonoide	soja	CV, DP - SV	7 x 10 ⁻⁹ mol L ⁻¹	2 x 10 ⁻⁷ - 1,4 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	120
Triton X-100, ácido húmico	substâncias ativas de superfície	águas naturais	AC	NI	0,02 - 0,25 mg L ⁻¹	166
SAS	substâncias ativas de superfície	ar	AC	0,02 mg dm ⁻³	0,02 - 1 mg dm ⁻³	167
sibutramina	anti-obesidade	bebidas, formulações farmacêuticas	CV, SW	0,4 mg L ⁻¹	1,4 - 33,3 mg L ⁻¹	119
sudan I	corante	bebidas	SW - SV	1,5 µg L ⁻¹	0,5 - 27,2 µg L ⁻¹	168
tacrolimo	imunodepressor	formulações farmacêuticas	CV, DP - SV	0,11 ng mL ⁻¹	1 - 60 ng mL ⁻¹	169
tartrazina, amarelo crepusculo	corantes	gelatina, pó para refrigerante	SW - SV	3,3; 1,6 µg L ⁻¹	6,6 - 300 µg L ⁻¹ ; 3,3 - 160 µg L ⁻¹	170
timolol	anti-hipertensivo	compostos farmacêuticos, fluidos biológicos	CV, DP - SV	1,26 n mol L ⁻¹	1 x 10 ⁻⁷ - 1,5 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	171
tolmetina	anti-inflamatório	forma livre, formulações farmacêuticas, soro	CV, SW - SV	6 x 10 ⁻¹⁰ mol L ⁻¹	2 x 10 ⁻⁹ - 5 x 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	99
trazodona	anti-depressivo	formulações farmacêuticas, soro	CV, SW - SV	4,32 n mol L ⁻¹	8,0 - 610,0 n mol L ⁻¹	172
triasulfuron	herbicida	preparações, águas naturais	CV, DC, DP - SV	2,7 n mol L ⁻¹	5 x 10 ⁻⁹ - 5 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	173
vlone	rodenticida	água	CV, DP - SV	1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	1,0 x 10 ⁻³ - 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	118
valsartan	anti-hipertensivo	a granel, formulações farmacêuticas	CV, AC, DC, DP, SW - SV	0,12 µg mL ⁻¹	0,16 - 1,2 µg mL ⁻¹	174
zalcitabina	antiviral sistêmico	formulações farmacêuticas	CV, DP - SV	2,08 mg L ⁻¹	10,0 - 28,0 mg L ⁻¹	175
zanzar	agente quimioterápico	formulações farmacêuticas, urina	CV, DC, DP - SV	7,42 x 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	1,0 x 10 ⁻⁷ - 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	176
ziram	fungicida	arroz	DP - SV	1 µg L ⁻¹	até 305 µg L ⁻¹	113
zolinza (vorinostat)	inibidor de histona deacetilases (tratamento de câncer)	formulações farmacêuticas, urina	CV, DP	0,98 x 10 ⁻⁹ mol L ⁻¹	1 x 10 ⁻⁵ - 1x10 ⁻⁹ mol L ⁻¹	177

AC = corrente alternada; CV = voltametria cíclica; DC = corrente direta; DP = pulso diferencial; NI = não informado; SV = voltametria de redissolução; SW = onda quadrada.

AGRADECIMENTOS

Capes, CNPq, Fundação Araucária - Fundação Parque Tecnológico Itaipu e Prof. Dr. Fauze J. Anaissi pelo incentivo à publicação deste tema.

REFERÊNCIAS

- Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; de Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, Q.; *Rev. Virtual Quim.* **2013**, *5*, 516.
- Bockris, J. O.; Reddy, A. K. N.; Gamboa-Aldeco, M.; *Modern Electrochemistry: Fundamentals of Electrochemistry*, 2nd ed., Springer, 2000.
- Shukla, A. K.; Kumar, T. P.; *Electrochem. Soc.* **2008**, 307483, 31.
- Bagotsky, V. S.; *Fundamentals of Electrochemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2005.
- Arslan, E. Y.; Çakir, S.; *South African J. Chem.* **2010**, *63*, 152.
- EPA/625/R-94/004; *Handbook: Recycling and Reuse of Material Found on Superfund Sites* 1994.
- Volke, J.; *J. Electroanalytical Chem.* **1983**, *155*, 7.
- Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, 2001.
- Zuman, P.; *Microchem. J.* **2002**, *72*, 241.

10. Srikanth, P.; Somasekhar, S. A.; Kanthi, G. K.; Babu, K. R.; *International Journal of Environment, Ecology, Family and Urban Studies* **2013**, *3*, 127.
11. Janíková, L.; Šelešovská, R.; Rogozinská, M.; Tomášková, M.; Chýlková, J.; *Monatsh. Chem.* **2016**, *147*, 219.
12. de Carvalho, L. M.; do Nascimento, P. C.; Koschinsky, A.; Bau, M.; Stefanello, R. F.; Spengler, C.; Bohrer, D.; Jost, C.; *Electroanalysis* **2007**, *19*, 1719.
13. de Souza, D.; Melo, L. C.; Correia, A. N.; de Lima-Neto, P.; Fatibello-Filho, O.; Mascaro, L. H.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 487.
14. Cao, L.; Jia, J.; Wang, Z.; *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2177.
15. de Figueiredo-Filho, L. C. S.; Baccarin, M.; Janegitz, B. C.; Fatibello-Filho, O.; *Sens. Actuators, B* **2017**, *240*, 749.
16. Jain, R.; Yadav, R. K.; *J. Pharm. Anal.* **2012**, *2*, 123.
17. Santos, M. C. G.; Tarley, C. R. T.; Dall'Antonia, L. H.; Sartori, E. R.; *Sens. Actuators, B* **2013**, *188*, 263.
18. Zidaric, T.; Jovanovski, V.; Menart, E.; Zorko, M.; Kolar, M.; Veber, M.; Hocevar, S. B.; *Sens. Actuators, B* **2017**, *245*, 720.
19. Romih, T.; Hočevar, S. B.; Jemec, A.; Drobne, D.; *Electrochim. Acta* **2016**, *188*, 393.
20. Grabarczyk, M.; Wasag, J.; *Talanta* **2015**, *144*, 1091.
21. Kong, D.; Kong, W.; Khan, Z. U. H.; Wan, P.; Chen, Y.; Yang, M.; *Fuel* **2016**, *182*, 266.
22. Gerent, G. G.; Spinelli, A.; *J. Hazard. Mater.* **2016**, *308*, 157.
23. Barbosa, A. M. J.; de Araújo, T. A.; Trindade, M. A. G.; Ferreira, V. S.; *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 249.
24. Yang, M.; Wang, S.; Zhang, L.; Wu, Q.; Wang, F.; Hui, M.; Yang, H.; Hao, J.; *J. Geochem. Explor.* **2016**, *170*, 72.
25. Black, P.; Richard, M.; Rossin, R.; Telmer, K.; *Environ. Res.* **2017**, *152*, 462.
26. Wasserman, J.; Hacon, S.; *Mundo e Vida* **2001**, *2*, 46.
27. dos Anjos, V. E.; Abate, G.; Tadeu, G. M.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1307.
28. Tonietto, A. E.; Grassi, M. T.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 170.
29. Mohran, H. S.; *Am. J. Appl. Sci.* **2009**, *6*, 964.
30. da Silveira, G. D.; Hoinacki, C. K.; Bueno Goularte, R.; do Nascimento, P. C.; Bohrer, D.; Cravo, M.; Leite, L. F. M.; de Carvalho, L. M.; *Fuel* **2017**, *202*, 206.
31. Repula, C. M. M.; Quináia, S. P.; de Campos, B. K.; Ganzarolli, E. M.; Lopes, M. C.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2012**, *88*, 84.
32. Repula, C. M. M.; de Campos, B. K.; Ganzarolli, E. M.; Lopes, M. C.; Quináia, S. P.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 905.
33. Arancibia, V.; Zúñiga, M.; Zúñiga, M. C.; Segura, R.; Esteban, M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 255.
34. Junsomboon, J.; Sooksamiti, P.; Grudpan, K.; Lapanantnoppakhun, S.; Thavornythikarn, P.; Jakmunee, J.; *Chiang Mai J. Sci.* **2009**, *36*, 369.
35. Locatelli, C.; Melucci, D.; *Cent. Eur. J. Chem.* **2013**, *11*, 790.
36. Chooto, P.; Wararattanurak, P.; Kangkaman, T.; Innuphat, C.; Sirinawin, W.; *ScienceAsia* **2015**, *41*, 187.
37. Ba-Shami, R. M.; Gazzaz, H.; Bashammakh, A. S.; Al-Sibaai, A. A.; El-Shahawi, M. S.; *Anal. Methods* **2014**, *6*, 6997.
38. El-Shahawi, M. S.; Bashammakh, A. S.; Al-Sibaai, A. A.; Bahaffi, S. O.; Al-Gohani, E. H.; *Electroanalysis* **2011**, *23*, 747.
39. Gamboa, J. C. M.; Cornejo, L.; Acarapi, J.; Squella, J. A.; *J. Chil. Chem. Soc.* **2013**, *4*, 2031.
40. Gholivand, M. B.; Pourhossein, A.; *Turk. J. Chem.* **2011**, *35*, 839.
41. Baranowska, I.; Kowalski, B.; Polkowska-Motrenko, H.; Samczyński, Z.; *Polish J. Environ. Stud.* **2015**, *24*, 1911.
42. Rojas, C.; Arancibia, V.; Gómez, M.; Nagles, E.; *Electroanalysis* **2013**, *25*, 439.
43. dos Anjos, V. E.; da C. Machado, E.; Grassi, M. T.; *Aquat. Geochem.* **2012**, *18*, 407.
44. Arab, S.; Alshikh, A.; *Nat. Sci.* **2010**, *8*, 292.
45. González, M. J. G.; Renedo, O. D.; Martínez, M. J. A.; *Talanta* **2007**, *71*, 691.
46. Nagles, E.; Arancibia, V.; Ríos, R.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 4545.
47. Raj, J.; Raina, A.; Mohineesh; Dogra, T. D.; *E3S Web Conf.* **2013**, *9009*, 3.
48. Rojas, C.; Arancibia, V.; Gómez, M.; Nagles, E.; *Sens. Actuators, B* **2013**, *185*, 560.
49. Şahin, I.; Ertaş, F. N.; Nakiboğlu, N.; *Anal. Lett.* **2008**, *41*, 2621.
50. Catrambone, M.; Canepari, S.; Perrino, C.; *Web Conf.* **2013**, *7005*, 1.
51. González, A. G.; Herrador, M. Á.; *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2007**, *26*, 227.
52. Kierszniewska, A.; Krzek, J. A. N.; *Acta Pol. Pharm.* **2012**, *69*, 611.
53. Nascimento, P. C.; Schneider, A. B.; Bohrer, D.; de Carvalho, L. M.; Jost, C. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 820.
54. de Carvalho, L. M.; Correia, D.; Garcia, S. C.; de Baires, A. V.; Nascimento, P. C. Do; Bohrer, D.; *Forensic Sci. Int.* **2010**, *202*, 75.
55. de Carvalho, L. M.; Spengler, C.; Garmatz, J. C.; do Nascimento, P. C.; Bohrer, D.; Del-Fabro, L.; Radis, G.; Bolli, A. A.; Garcia, S. C.; Moro, A.; da Rosa, M. B.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1336.
56. Attar, T.; Harek, Y.; Larabi, L.; *Mediterr. J. Chem.* **2014**, *2*, 691.
57. Alghamdi, A. H.; *J. Saudi Chem. Soc.* **2010**, *14*, 1.
58. Melucci, D.; Locatelli, C.; *Microchem. J.* **2007**, *85*, 321.
59. Locatelli, C.; Melucci, D.; *Food Chem.* **2012**, *130*, 460.
60. Suwannasom, P.; Ruangviriyachai, C.; *Int. Food Res. J.* **2011**, *808*, 803.
61. Wararattanurak, P.; Chooto, P.; Sherdshoopongse, P.; Chuaynukool, C.; Innuphat, C.; *ScienceAsia* **2014**, *40*, 355.
62. Campos, B. K. de; Prazeres, J. P. dos; Torres, Y. R.; Anjos, V. E. dos; Quináia, S. P.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 1479.
63. Bento, F. R.; Grassi, M. T.; Sales, A.; Mascaro, L. H.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**, *3*, 1523.
64. Trindade, J. M.; Martiniano, L. C.; Gonçalves, V. R. A.; Souza, A. G.; Marques, A. L. B.; Baugis, G. L.; Fonseca, T. C. O.; Song, C.; Zhang, J.; Marques, E. P.; *Fuel* **2012**, *91*, 26.
65. Biçer, E.; Arat, C.; *J. Chil. Chem. Soc.* **2008**, *4*, 1734.
66. Dadda, A. S.; Teixeira, A. C.; Feltes, P. K.; Campos, M. M.; Leite, C. E.; Moriguchi-Jeckel, C. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 1621.
67. Domingos, D.; Ferreira Neta, M. D. L. S.; Massa, A. R. C. G.; Reboucas, M. V.; Teixeira, L. S. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2016**, *27*, 1594.
68. de Carvalho, L. M.; Garmatz, J. C.; Spengler, C.; do Nascimento, P. C.; Bohrer, D.; Canabarro, C. M.; Garcia, S. C.; da Rosa, M. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 701.
69. de Carvalho, L. M.; do Nascimento, P. C.; Bohrer, D.; Stefanello, R.; Pilau, E. J.; da Rosa, M. B.; *Electroanalysis* **2008**, *20*, 776.
70. de Carvalho, J. M.; Leandro, K. C.; *Rev. Inst. Adolfo Lutz* **2012**, *71*, 100.
71. Dias, D.; do Nascimento, P. C.; Jost, C. L.; Bohrer, D.; de Carvalho, L. M.; Koschinsky, A.; *Electroanalysis* **2010**, *22*, 1066.
72. Erden, S.; Durmus, Z.; Kiliç, E.; *Electroanalysis* **2011**, *23*, 1967.
73. Gholivand, M. B.; Sohrabi, A.; Abbasi, S.; *Electroanalysis* **2007**, *19*, 1609.
74. Locatelli, C.; *J. Sci. Food Agric.* **2007**, *87*, 305.
75. Matar, R.; Salami, M.; *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* **2014**, *28*, 224.
76. Melucci, D.; Locatelli, M.; Locatelli, C.; *Food Chem. Toxicol.* **2013**, *62*, 901.
77. Mohineesh; Raina, A.; Raj, J.; Dogra, T. D.; *E3S Web Conf.* **2013**, *1*, 1.
78. Muratt, D. T.; M. de Carvalho, L.; Viana, C.; C. do Nascimento, P.; Reis, G.; R. Dal Molin, T.; Grassmann, C.; Smidt, G.; Koschinsky, A.; *Electroanalysis* **2015**, *27*, 1625.
79. Nosal-Wiercińska, A.; Dalmata, G.; *Monatsh. Chem.* **2009**, *140*, 1421.
80. Nascimento, P. C.; Del-Fabro, L. D.; Bohrer, D.; De Carvalho, L. M.; Rosa, M. B.; Noremberg, S. M.; *Electroanalysis* **2008**, *20*, 1078.
81. do Nascimento, P. C.; Jost, C. L.; de Carvalho, L. M.; Bohrer, D.; Koschinsky, A.; *Anal. Chim. Acta* **2009**, *648*, 162.
82. Nascimento, D. S.; Insausti, M.; Band, B. S. F.; Lemos, S. G.; *Fuel* **2014**, *137*, 172.

83. Opoka, W.; Adamek, D.; Plonka, M.; Reczynski, W.; Bas, B.; Drozdowicz, D.; Jagielski, P.; Sliwowski, Z.; Adamski, P.; Brzozowski, T.; *J. Physiol. Pharmacol.* **2010**, *61*, 581.
84. Opydo, J.; *Proc. ECOpole* **2008**, *2*, 363.
85. Rojas-Romo, C.; Arancibia, V.; Moreno-Da Costa, D.; Tapia, R. A.; *Sens. Actuators, B* **2016**, *224*, 772.
86. Shahbazi, Y.; Ahmadi, F.; Fakhari, F.; *Food Chem.* **2016**, *192*, 1060.
87. Scheffer, E. W. O.; Grassi, M. T.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1254.
88. Sobhanardakani, S.; Tayebi, L.; Farmany, A.; *World Appl. Sci. J.* **2011**, *14*, 1453.
89. Sodr , F. F.; Schnitzler, D. C.; Scheffer, E. W. O.; Grassi, M. T.; *Aquat. Geochem.* **2012**, *18*, 389.
90. Yilmaz, S.;  zt rk, B.;  zdemir, D.; Erođlu, A. E.; Ertař, F. N.; *Turk. J. Chem.* **2013**, *37*, 316.
91. Zarei, K.; Atabati, M.; Karami, M.; *Anal. Chim. Acta* **2009**, *649*, 62.
92. Nunes, C. N.; Pauluk, L. E.; dos Anjos, V. E.; Lopes, M. C.; Quin ia, S. P.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, *407*, 6171.
93. Nunes, C. N.; Pauluk, L. E.; Felsner, M. L.; Eg a, V.; Quin ia, S. P.; *J. Anal. Methods Chem.* **2016**, *2016*, 1.
94. dos Santos, L. B. O.; Abate, G.; Masini, J. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 36.
95. Miranda, L.; Galli, A.; Quin ia, S. P.; *Rev. Virtual Quim.* **2014**, *6*, 416.
96. Ramadan, A. A.; Mandil, H.; Ghazal, N.; *Innovare Acad. Sci.* **2015**, *7*, 300.
97. El-Desoky, H. S.; Ghoneim, M. M.; Abdel-Galeil, M. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 669.
98. Al-Ghamdi, A. F.; *J. Saudi Chem. Soc.* **2009**, *13*, 235.
99. Beltagi, A. M.; El-Attar, M. A.; Ghoneim, E. M.; *Cent. Eur. J. Chem.* **2007**, *5*, 835.
100. Jain, R.; Sharma, R.; *J. Pharm. Anal.* **2012**, *2*, 447.
101. Samiec, P.; Navr tilov , Z.; Fischer, J.; *Monatsh. Chem.* **2016**, *147*, 127.
102. Jain, R.; Radhapyari, K.; Jadon, N.; *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, F199.
103. Hoang, V. D.; Yen, N. T.; *Trop. J. Pharm. Res.* **2013**, *12*, 783.
104. Ghoneim, M. M.; Abdel-Azzem, M. K.; El-Desoky, H. S.; Ghoneim, A. M.; Khattab, A. E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 1407.
105. Tařdemir, I. H.; *J. Food Drug Anal.* **2014**, *22*, 527.
106. Guziejewski, D.; Brycht, M.; Nosal-Wiercinska, A.; Smarzewska, S.; Ciesielski, W.; Skrzypek, S.; *J. Environ. Sci. Health, Part B* **2014**, *49*, 550.
107. Erdođdu, G.; *J. Anal. Chem.* **2008**, *63*, 762.
108. dos Santos, S. C.; Galli, A.; Felsner, M. L.; Justi, K. C.; *Rev. Virtual Quim.* **2014**, *6*, 866.
109. Kumar, K. N. S.; Sreedhar, N. Y.; *Indian J. Adv. Chem. Sci.* **2012**, *1*, 33.
110. Pelit, F. O.; Ertas, H.; Ertař, F. N.; *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 1279.
111. El-Shahawi, M. S.; Hamza, A.; Bashammakh, A. S.; Al-Sibaai, A. A.; Al-Saggaf, W. T.; *Electroanalysis* **2011**, *23*, 1175.
112. Qiu, P.; Tian, X. C.; *Asian J. Chem.* **2013**, *25*, 4457.
113. Wyantuti, S.; Tjokronegoro, R.; Rochani, S.; *Proceeding Int. Semin. Chem.* **2008**, *2008*, 374.
114. Galli, A.; De Souza, D.; Machado, S. A. S.; *Microchem. J.* **2011**, *98*, 135.
115. Veřerkov , R.; Hernychov , L.; Dobeř, P.; Vrba, J.; Josypcuk, B.; Bartořik, M.; Vacek, J.; *Anal. Chim. Acta* **2014**, *830*, 23.
116. Kumar, K. N. S.; Sreedhar, N. Y.; *Indian J. Adv. Chem. Sci.* **2016**, *4*, 484.
117. Zainudin, N. S.; Yaacob, M. H.; Muslim, N. Z. M.; *Malaysian J. Anal. Sci.* **2016**, *20*, 1254.
118. Babu, T. R.; Sivasankar, K.; Sujana, P.; *Environ. Sci.* **2012**, *7*, 5.
119. Carvalho, J. M.; Silva, A. R. da; Cunha, A. L. M. C. da; Auc lio, R. Q.; Alberti, A. L. M.; Leandro, K. C.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 988.
120. da Silva, J. G.; e Silva, M. R. L.; de Oliveira, A. C.; de Souza, J. R.; Vaz, C. M. P.; de Castro, C. S. P.; *J. Food Compos. Anal.* **2012**, *25*, 1.
121. Ensaifi, A. A.; Khayamian, T.; Taei, M.; *Talanta* **2009**, *78*, 942.
122. Al-Ghamdi, A. F.; Hefnawy, M. M.; Al-Majed, A. A.; Belal, F. F.; *Chem. Cent. J.* **2012**, *6*, 362.
123.  rnock , H.; Ostatn , V.; Pale ek, E.; *Electrochem. Commun.* **2015**, *61*, 114.
124. de Carvalho, L. M.; do Nascimento, P. C.; Bohrer, D.; Correia, D.; de Baires, A. V.; Pomblum, V. J.; Pomblum, S. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 789.
125. Adam, V.; Krizkova, S.; Zitka, O.; Trnkova, L.; Petrlova, J.; Beklova, M.; Kizek, R.; *Electroanalysis* **2007**, *19*, 339.
126. Garbellini, G. S.; Pedrosa, V. A.; Salazar-Banda, G. R.; Avaca, L. A.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 2025.
127. Tařdemir, I. H.; *Arabian J. Chem.* **2016**, *9*, 86.
128. Hoang, V. D.; Huyen, D. T.; Phuc, P. H.; *J. Anal. Chem.* **2013**, *12*, 1.
129. Jain, R.; Dwivedi, A.; Mishra, R.; *Langmuir* **2009**, *25*, 10364.
130. Al-Omar, M. A.; Al-ghamdi, A. F.; Al-ghamdi, A. H.; *Saudi Pharm. J.* **2008**, *16*, 231.
131. Lakshmi, D.; Sharma, P. S.; Prasad, B. B.; *Biosens. Bioelectron.* **2007**, *22*, 3302.
132. El-Shal, M. A.; *J. Pharm. Res.* **2012**, *5*, 280.
133. Guziejewski, D.; Skrzypek, S.; Ciesielski, W.; *Environ. Monit. Assess.* **2012**, *184*, 6575.
134. Nascimento, P. C.; Hilgemann, M.; Guterres, M. V.; de Carvalho, L. M.; Bohrer, D.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2007**, *89*, 97.
135. Sreedhar, N. Y.; Sreenivasulu, A.; Sunil Kumar, M.; Nagaraju, M.; *Int. J. PharmTech Res.* **2012**, *4*, 1303.
136. Jain, R.; Yadav, R. K.; Dwivedi, A.; *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *359*, 25.
137. Alghamdi, A. F.; Kooli, F.; *J. Mater. Environ. Sci.* **2013**, *4*, 762.
138. Habib, I. H. I.; Rizk, M. S.; El-Alamin, M. M. A.; Imam, G. S.; *Port. Electrochim. Acta* **2016**, *34*, 343.
139. Pawlak, M. K.; *Ecol. Chem. Eng. S* **2008**, *15*, 263.
140. Eř, Z.; Tařdemir, I. H.; *Turk. J. Chem.* **2015**, *39*, 54.
141. El-desoky, H. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1790.
142. Reddy, C. N.; Prasad, P. R.; Sreedhar, N. Y.; *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2011**, *3*, 141.
143. Ribeiro, F. W. P.; Mendonça, G. L. F.; Soares, J. E. S.; Freire, V. N.; de Souza, D.; Casciano, P. N. S.; de Lima-Neto, P.; Correia, A. N.; *Electrochim. Acta* **2014**, *137*, 564.
144. Temerk, Y. M.; Ibrahim, M. S.; Kotb, M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 2056.
145. El-Desoky, H. S.; Ghoneim, M. M.; Habazy, A. D.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 239.
146. Ghani, N. T. A.; El-Ries, M. A.; El-Shall, M. A.; *Anal. Sci.* **2007**, *23*, 1053.
147. Habib, I. H. I.; Weshahy, S. A.; Toubar, S.; *Port. Electrochim. Acta* **2008**, *4*, 315.
148. Erdođdu, G.; Titretir, S.; *J. Anal. Chem.* **2007**, *62*, 777.
149. Mirceski, V.; Guziejewski, D.; Skrzypek, S.; Ciesielski, W.; *Croat. Chem. Acta* **2010**, *83*, 121.
150. Miranda, L.; Felsner, M. L.; Torres, Y. R.; Hoss, I.; Galli, A.; Quin ia, S. P.; *Quim. Nova* **2015**, *38*, 419.
151. Alghamdi, A. F.; *Port. Electrochim. Acta* **2014**, *32*, 51.
152. Thuong, N. T. K.; Huyen, T. C.; *J. Chem.* **2010**, *48*, 604.
153. Gupta, V. K.; Jain, R.; Antonijevic, M. M.; Khani, H.; Siddiqui, M. N.; Dwivedi, A.; Mishra, R.; Agarwal, S.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 37.
154. Guziejewski, D.; Nosal-wierci, A.; Skrzypek, S.; Ciesielski, W.; Smarzewska, S.; *J. Chem.* **2016**, *2016*, 1.
155. Bięer, E.;  etinkaya, P.; *J. Chil. Chem. Soc.* **2009**, *1*, 46.
156.  zt rk, F.; K c kkolbasi, S.; Kaęar, C.; Kilię, E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 920.
157. Sreedhar, N. Y.; Sreenivasulu, A.; Sunil Kumar, M.; Nagaraju, M.; *Int. J. Pharm. Sci. Res.* **2012**, *3*, 2320.

158. Pushpalatha, M.; Balaji, K.; Reddy, C. S.; *Int. J. Chem. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 171.
159. Alghamdi, A. F.; *J. Mol. Liq.* **2016**, *218*, 186.
160. Dar, R. A.; Brahman, P. K.; Tiwari, S.; Pitre, K. S.; *Colloids Surf., B* **2012**, *98*, 72.
161. Paleček, E.; Římánková, L.; *Electrochem. Commun.* **2014**, *44*, 59.
162. Adnan, L. A.; Yusoff, A. R. M.; Hadibarata, T.; Khudhair, A. B.; *Water: Air. Soil Pollut.* **2014**, *225*, 2119.
163. Mandil, H.; Sakur, A. A.; Alulu, S.; *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2013**, *5*, 502.
164. Guida, M.; Maria, M. S.; Salvatore, F.; *Biochem. Physiol.: Open Access* **2015**, *4*, 1.
165. Al-Ghamdi, A. F.; Hefnawy, M. M.; *Arabian J. Chem.* **2012**, *5*, 383.
166. Cvrkovic-Karloci, Ž.; Krznicar, D.; Šeruga, M.; Cosovic, B.; *Int. J. Electrochem.* **2011**, *2011*, 1.
167. Frka, S.; Dautović, J.; Kozarac, Z.; Čosović, B.; Hoffer, A.; Kiss, G.; *Tellus B* **2012**, *64*, 1.
168. Gómez, M.; Arancibia, V.; Aliaga, M.; Núñez, C.; Rojas-Romo, C.; *Food Chem.* **2016**, *212*, 807.
169. Majnooni, M. B.; Gholivand, M. B.; Khodadadian, M.; Afnanzade, N.; Bahrami, G.; *J. Rep. Pharm. Sci.* **2012**, *1*, 34.
170. Gómez, M.; Arancibia, V.; Rojas, C.; Nagles, E.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 7493.
171. Al-Ghamdi, A. F.; *Am. J. Anal. Chem.* **2011**, *2*, 174.
172. Kaçar, C.; Durmus, Z.; Kiliç, E.; *Asian J. Chem.* **2014**, *26*, 1931.
173. Bandzuchová, L.; Selesovská, R.; Navrátil, T.; Chylková, J.; *Electrochim. Acta* **2013**, *113*, 1.
174. Habib, I. H. I.; Weshahy, S. A.; Toubar, S.; El-Alamin, M. M. A.; *Pharmazie* **2008**, *63*, 337.
175. Leandro, K. C.; Moreira, J. C.; Farias, P. A. M.; *J. Pharm.* **2013**, *2013*, 1.
176. Reddy, C. N.; Prasad, P. R.; Sreedhar, N. Y.; *J. Anal. Methods Chem.* **2013**, *2013*, 1.
177. Reddy, C. N.; Chandrasekhar, G.; Sreedhar, N. Y.; *Anal. Pharm. Biomed. Sci.* **2013**, *2*, 27.