

## Síntese e Caracterização Estrutural de Complexos Metálicos de Cu(II) para Modificação de Eletrodo de Carbono Vítreo por Adsorção Química

Iulle Costa Sanchez<sup>a,b</sup>, Leonardo Amaral L. Silva<sup>a</sup>, Adriana Evaristo de Carvalho<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia/Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS, Brasil.

<sup>b</sup>Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul – Aquidauana – MS - Brasil

Article history: Received: 29 October 2015; revised: 11 February 2016; accepted: 29 March 2016. Available online: 31 March 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v8i2.807>

**Abstract:** The copper complexes has been synthesized resulting in a yield of 90%. The melting point of the complex and UV-Vis spectroscopy suggested complexation with high purity. The atomic absorption spectroscopy flame determined, together with the gravimetric analysis, the stoichiometric ratio obtained between metal and ligand for the complex. The potentiometric titration proposed which active sites are related to coordination with the metal, such coordination's sites were confirmed by infrared spectroscopy. Studies about the adsorption of chemical modifiers in the glassy carbon of the electrode surface resulting in obtaining ideal conditions for the electrode modification estimating the exact time of contact with modifier under ultrasound in different means of dissolution. The electrochemical properties of the electrodes showed improvements in electrochemical response to the redox couple  $Fe^{3+/4+}$  than the unmodified electrode through organic dissolution.

**Keywords:** chemically modified electrode; glassy carbon; metal complexes; cyclic voltammetry

### 1. INTRODUÇÃO

A utilização de complexos de coordenação para a preparação de eletrodos quimicamente modificados tem sido tema de pesquisa regular na eletroquímica, devido às suas variadas características físicas e químicas. O termo Eletrodo Quimicamente Modificado (EQM) é utilizado para descrever um eletrodo com grupos químicos imobilizados em sua superfície, são eletrodos racionalmente desenhados para alterar propriedades eletroquímicas resultando no desenvolvimento de sensores eletroquímicos [1]. Neste trabalho os complexos metálicos foram sintetizados a partir do ácido succínico(AS), ácido mercaptosuccínico (AMS) e ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico (ADMS).

De acordo com o conceito de Pearson [2] ácidos duros tendem ter uma interação preferencial por bases duras e bases moles interagem preferencialmente com ácidos moles, ao se analisar a estrutura molecular do AS, AMS e ADMS observa-se a presença de grupos carboxílicos que ao desprotonarem formam  $RCOO^-$  considerado por Pearson como uma base dura, na

estrutura molecular do AMS e ADMS também existe o grupo RSH que ao desprotonar forma  $RS^-$  considerado como base mole, tanto o oxigênio do grupo carboxílico ou o átomo de enxofre desprotonados podem atuar como sítios de coordenações, sendo assim, optou-se por trabalhar com o íon  $Cu^{2+}$  uma vez que este apresenta características de ácido intermediário, favorecendo sua coordenação com os dois possíveis sítios de coordenação presentes nos ligantes.

Em estudos recentes Srivastava e Das [3] sintetizam nanopartículas de succinato de cobre a partir de processo eletroquímico, utilizando o ácido succínico como eletrólito e folhas de cobre como eletrodo, obtendo nanopartículas em forma de hastes que diminuem com o aumento do pH. Análises de TGA, EDX, FTIR e XRD mostraram que nanopartículas de succinato de cobre obtidos em pH 7 continham mais cobre na forma de succinato, que em pHs de 8 – 11, que continham preferencialmente nanopartículas de cobre na forma de hidróxido de cobre.

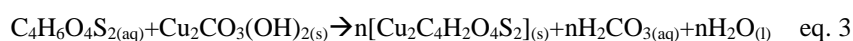
Szunerits et al. [4] relataram a formação de grupos com terminações de grupos carboxílicos foi

\*Corresponding author. E-mail: [adrianacarvalho@ufgd.edu.br](mailto:adrianacarvalho@ufgd.edu.br)

preparada por meio de reação fotoquimicamente controlada via oxidação de succinico anidro sobre a superfície de DDB., resultando em uma interface com grupamentos de terminações amina, com complexo de ósmio, por exemplo. As interfaces foram caracterizadas utilizando espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) e voltametria cíclica (CV) e medições de ângulo.

As caracterizações estruturais destes complexos forneceram informações como o grau de hidratação, comportamento térmico, estequiometria, sítios de coordenação, entre outras. Após as caracterizações estruturais, os complexos e seus respectivos ligantes, foram utilizados na modificação na superfície do eletrodo de carbono vítreo através da adsorção química, utilizando dois meios de adsorção, orgânico e aquoso, efetuando o estudo das propriedades elétricas e eletroquímicas de eletrodos modificados para o desenvolvimento de futuros sensores eletroquímicos.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS



### Instrumental

Utilizou-se o ponto de fusão como técnica auxiliar de caracterização, podendo estimar a formação dos complexos, assim como, o teor de pureza obtido.

As análises de espectroscopia de ultravioleta visível foram obtidas em espectrofotômetro UV-Vis Cary 50 (Varian), em uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 10 mm, a varredura foi realizada na região entre 200 e 800 nm. Os compostos foram levados ao ultrassom por 2 horas para que fossem solubilizados em água, na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

Para a análise térmica gravimétrica utilizou-se uma mufla aquecedora da marca Quimis, com cadinhos de porcelana. Para a estabilização dos cadinhos, esses foram pesados e depois aquecidos à 600 °C por 1,0 hora, decorrido o resfriamento, foram novamente pesados, este processo foi repetido até que a massa dos cadinhos não apresentasse variação. Posterior estabilização dos cadinhos as amostras dos complexos

### Preparo dos complexos

Os ligantes ácidos succínico (AS), mercaptosuccínico (AMS), dimercaptosuccínico (ADMS) e o hidróxido carbonato de cobre foram fornecidos pela Sigma Aldrich, todos P.A. A rota de síntese empregada é uma adaptação da metodologia proposta por Dung [5]. Os ligantes foram preparados mediante reação entre quantidades equimolares do metal Cu (II), após devidamente pesados os ligantes foram diluídos em água e submetidos à agitação constante sob aquecimento controlado a 80 °C, em seguida, o hidróxido carbonato de cobre foi adicionado lentamente, observaram-se mudanças de colorações indicando a formação de complexos com Cu (II), após 30 minutos em fervura, a solução foi colocada em repouso por 4 horas, decorrido o repouso realizou-se filtração simples, o precipitado foi seco em banho-maria. A metodologia empregada para a síntese dos complexos resultou em um rendimento estimado de 90%.

As propostas de reações de síntese dos complexos são mostradas nas equações a seguir:

metálicos foram pesadas e queimadas pelo período de 3 horas à 600 °C. Para maior confiabilidade dos resultados as medidas foram realizadas em triplicatas.

A determinação dos teores de Cu nos complexos foi feita em um espectrômetro de absorção atômica em chama AA 220 FS (Agilent Technologies, EUA) utilizando lâmpada de cátodo oco monoelementar no comprimento de onda: 324,8 nm (Cu). A mistura gasosa composta por ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [99,7% (Air Liquide, SP, Brasil)] foi utilizada para atomização dos elementos. A taxa de aspiração foi fixada em 3,5 mL min<sup>-1</sup> e a proporções dos gases e a altura do queimador foram otimizadas para obtenção do melhor sinal analítico para o elemento cobre. Soluções analíticas multielementares contendo Cu (0,0 – 4,0 mg L<sup>-1</sup>); foram preparadas por diluição apropriada das soluções estoques monoelementares de 1000 mg L<sup>-1</sup> em meio de 1,0% (v/v) HNO<sub>3</sub>. A diluição dos complexos foi realizada em água sob ultrassom por 2 horas de acordo com as concentrações de  $2,12 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> para o AS-Cu;  $3,97 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> para o AMS-Cu e

de  $3,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para o ADMS-Cu<sub>2</sub>. Todas as medidas foram feitas em triplicatas.

A titulação potenciométrica foi realizada com o auxílio do pH-metro da marca Instrutheme modelo PH2000 e os dados coletados foram plotados no programa MicrocalOrigin 6.0. A solução de hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (Sigma Aldrich) foi utilizada como titulante. As soluções tituladas foram AS, AMS e o ADMS, e os respectivos complexos com Cobre, todos em concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os espectros de infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro com transformada de Fourier, Modelo Jasco – 4100. Os seguintes parâmetros otimizados: transmitância, 250 varreduras,  $2,0 \text{ cm}^{-1}$  para a resolução, e  $4000 - 550 \text{ cm}^{-1}$  para o intervalo de varredura. Para os espectros de infravermelho, foram corrigidos a baseline para a adsorção de CO<sub>2</sub> atmosférico. A técnica de espectroscopia na região do infravermelho permitiu determinar os sítios de coordenação dos ligantes ao metal cobre através da análise da energia vibracional dos possíveis átomos ligantes.

O eletrodo de carbono vítreo (CV), com área geométrica de aproximadamente  $1,0 \text{ cm}^2$ , foi utilizado como eletrodo de trabalho. Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de vidro Pyrex com um único compartimento e com entrada para a desoxigenação do meio com nitrogênio gasoso e dos eletrodos de referência e auxiliar. O eletrodo de referência foi um eletrodo calomelano saturado (ECS) e o eletrodo auxiliar foi uma placa de Pt com área geométrica de  $2,0 \text{ cm}^2$ . Todos os reagentes utilizados foram da Sigma-Aldrich (P.A), a água foi purificada pelo sistema Milli-Q da Millipore. As voltametrias cíclicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato  $\mu$ Autolab, conectado a um microcomputador para aquisição de dados usando-se o software Nova 1.10.

Após as caracterizações estruturais dos complexos e ligantes, ambos foram utilizados como modificadores, na concentração de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , para a superfície do eletrodo de carbono vítreo através da técnica de adsorção química [20]. Realizaram-se estudos para determinar o tempo de adsorção em ultrassom para cada composto em meio orgânico (DMSO) e em meio aquoso ( $0,1 \text{ Mol/L H}_2\text{SO}_4$ ), obtendo assim a condição ideal para que o eletrodo permanecesse condutor frente ao par redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  [23-26]. Para avaliação da atividade eletroquímica de eletrodos de CV, sem adsorção ou após diferentes adsorções químicas, utilizou-se a voltametria cíclica

para investigar o comportamento eletroquímico do sistema redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pontos de fusão obtidos para os ligantes em sua forma ácida e para o sal carbonato de cobre correspondem aos pontos de fusão indicados na literatura [6-8]. Considerando a diferença no intervalo de temperatura obtido para os complexos, quando comparados aos respectivos ligantes e ao carbonato de cobre, supõe-se que ocorreu a complexação (resultados não apresentados).

Os compostos AMS e ADMS poderiam atuar como ligantes monodentados coordenando-se através do oxigênio carbonílico, semelhante ao ocorrido com ligantes relatados anteriormente, onde a coordenação ocorre pelo nitrogênio amoníaco [9], ou ainda, como quelantes bidentados coordenando-se através do oxigênio carbonílico e enxofre do grupo tiolato [10]. Os complexos apresentados neste trabalho demonstram a natureza bidentada dos ligantes AMS e ADMS, ou seja, a ocorrência da coordenação através do átomo de oxigênio doador que é dependente da natureza do metal [11] pode ser observada. As informações obtidas neste trabalho foram combinadas com detalhes fornecidos pelos espectros no infravermelho, espectros de ultravioleta visível e pelas titulações potenciométricas permitindo supor a complexação do íon metálico com os ligantes em estudo gerando propostas estruturais valiosas [12].

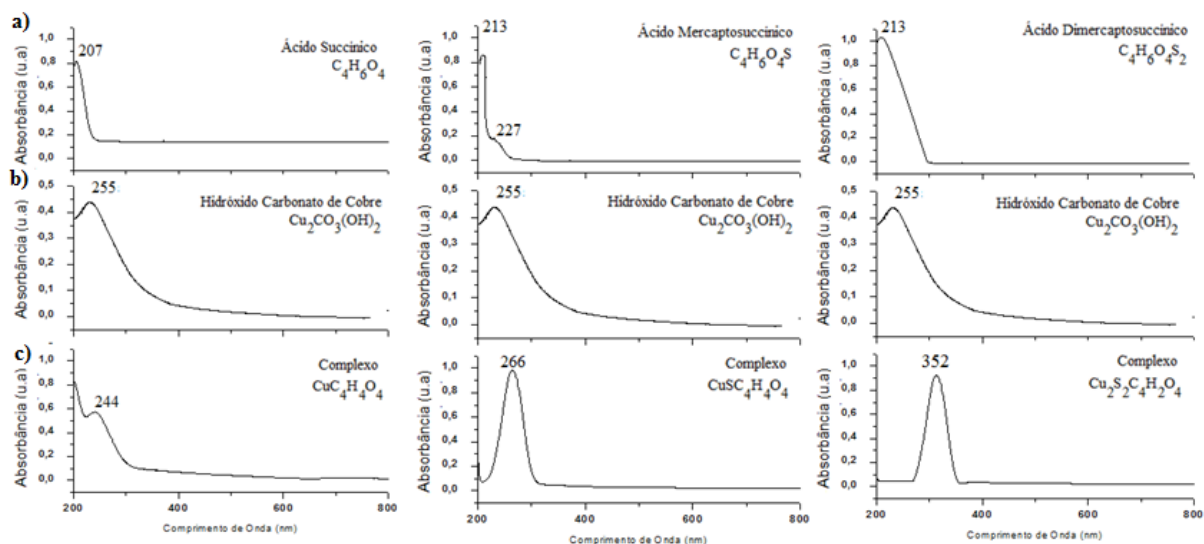
A técnica de espectroscopia de Absorção Eletrônica UV-Vis foi empregada como suporte para a caracterização dos complexos uma vez que os espectros de absorção permitiram sugerir a formação destes, através das análises dos deslocamentos de bandas obtidos com a absorção dos quelantes, do sal metálico/íon e dos complexos. A figura 1 apresenta os valores de máximo comprimento de onda obtidos pelos espectros de UV-Vis para os compostos estudados e o valor da intensidade do pico de absorção.

É possível observar deslocamentos de bandas ao se comparar os espectros dos complexos com os espectros obtidos para o íon metálico e para os respectivos ligantes, esses deslocamentos indiciam a formação dos complexos.

O espectro de absorção do complexo AS-Cu apresentou uma banda em  $244 \text{ nm}$ , provavelmente originário do deslocamento de banda do quelante para um maior comprimento de onda, que inicialmente, em

sua forma era de 207 nm, valor próximo ao indicado na literatura por Pavia[10], para compostos cromóforos contendo R---COOH que é de 205 nm. Este deslocamento de banda indica a presença do quelante ácido succínico, no meio, porém, agora complexado ao íon Cu (II), apresentando uma transição entre o átomo de coordenação do AS ( $\text{RCOO}^- \text{ n} \rightarrow \pi^*$ ) com o metal

cobre ( $\text{RCOOCu}$ ). O maior comprimento de onda obtido para o sal metálico foi de 255 nm não ocorrendo um deslocamento tão considerável ao se comparar com o complexo AS-Cu (244 nm) uma vez que no sal metálico já existe a transição entre oxigênio e íon metálico de cobre.



**Figura 1.** Valores de máximo comprimento de onda e intensidade de banda de absorção.

O espectro de absorção do AMS apresentou um máximo comprimento de onda em 213 nm, valor próximo ao indicado pela literatura para compostos cromóforos contendo R---SH que é de 210 nm [10]. O complexo AMS-Cu apresentou no espectro uma banda larga de máximo comprimento de onda em 266 nm.

O maior comprimento de onda obtido para o sal metálico foi de 255 nm. Assim como o ocorrido anteriormente com o AS-Cu em comparação com o sal metálico, o valor de máximo comprimento de onda obtido para as transições eletrônicas não foi consideravelmente grande, entretanto, ao contrário do AS-Cu, a transição do AMS-Cu deslocou para um comprimento de onda maior, o que indica que para o complexo AMS-Cu um dos átomos ligantes ao metal cobre pode ser o mesmo existente no composto  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , neste caso o oxigênio, resultando em valores de máximo comprimento de onda próximos; 255 nm para o  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  e 266 nm para AMS-Cu indicando as transições eletrônicas ocorridas entre oxigênio e metal ( $\text{n} \rightarrow \pi^*$ ), mas o deslocamento da banda do AMS-Cu para um comprimento de onda maior (266 nm) em comparação com a banda obtida para AS-Cu (244 nm) sugere a existência de outro átomo de coordenação do ligante ao metal cobre.

O espectro do ADMS resultou em um máximo comprimento de onda de 213 nm, valor segundo a literatura compostos cromóforos contendo R---SH é de 210 nm ( $\text{n} \rightarrow \pi^*$ ) [12], devida a presença de dois átomos de S na molécula, a banda apresentada pelo ADMS quando comparada com a banda obtida para o AMS apresentou maior intensidade. O espectro do complexo ADMS- $\text{Cu}_2$  apresentou uma banda larga de máximo comprimento de onda em 352 nm. O valor de máximo comprimento de onda obtido para as transições eletrônicas do sal metálico em comparação com a banda de ADMS, diferente dos casos anteriores, foi consideravelmente grande se deslocando para um comprimento de onda maior, o que indica que para o complexo ADMS- $\text{Cu}_2$  isto pode se relacionar com o fato de existir dois átomos de cobre ligados ao ligante ADMS fazendo com que as transições eletrônicas existentes entre os átomos ligantes e o metal cobre ( $\text{n} \rightarrow \pi^*$ ) sejam mais intensas do que as transições entre AS-Cu e AMS-Cu, ( $\text{n} \rightarrow \pi^*$ ), podendo também se diferenciar os sítios de coordenação. A Figura 1 demonstra que a intensidade das bandas obtidas para os ligantes AS, AMS e ADMS apresentaram o efeito hiperacrômico [13], ou seja, um aumento de intensidade e o efeito batocrômico [12], que é o deslocamento para

comprimento de onda maior ou energia menor, isto ocorreu devido à transição SH que não existe para o AS e existe para o AMS e ADMS, esse apresenta dois grupos SH em sua estrutura.

Os complexos AS-Cu e AMS-Cu apresentaram um significativo efeito hipercrômico e batocrômico [12], não só comparados entre si, mas, também em comparação com seus respectivos ligantes. Para o complexo AS-Cu a intensidade de banda se relaciona a transição entre o átomo de oxigênio do grupo carboxílico coordenado ao metal cobre, para o complexo AMS-Cu além da existência dessa transição (RCOOCu) existe a possibilidade de coordenação do átomo de cobre por outro sítio de coordenação presente na molécula de AMS (RSCu), posteriormente utilizou-se as técnicas de titulação potenciométrica e espectroscopia de infravermelho para analisar os supostos sítios de coordenação.

O complexo ADMS-Cu<sub>2</sub> em comparação com seu ligante ADMS apresentou o efeito batocrômico e o efeito hipocrômico que se trata de uma diminuição na intensidade da banda [12].

O sal metálico Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> em comparação com o complexo AS-Cu apresentou o efeito hipsocrômico [12], deslocamento de banda para comprimento de onda menor e energia maior, já em comparação aos complexos AMS-Cu e ADMS-Cu<sub>2</sub> o efeito foi batocrômico.

Os ligantes influenciam no deslocamento das bandas de absorção obtidas nos espectros de UV-Vis devido as suas diferenças estruturais, que ao modificarem o sítio de coordenação com cobre alteram as transições eletrônicas com o metal na formação dos complexos [13].

A Tabela 1 demonstra os resultados gravimétricos obtidos para estimar o número de íon metálico complexado.

A obtenção dos respectivos óxidos, através da gravimetria, permitiu estimar o número de íon metálico complexado [14]. A partir da análise gravimétrica foi possível supor que a massa molecular proposta para os complexos, assim como a relação estequiométrica entre o íon cobre e os ligantes estão de acordo com o pretendido, uma vez que foi obtido um baixo desvio padrão indicando uma aproximação aceitável da massa de óxido esperada com a encontrada, demonstrando também, que assim como o previsto no ponto de fusão, os complexos apresentaram um elevado teor de pureza, o qual foi calculado dando valores aproximados de 92%, 88% e de 94% para o AS-Cu, AMS-Cu e ADMS-

Cu, respectivamente.

**Tabela 1** Análise gravimétrica dos complexos. Obtenção de CuO por gravimetria.

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa de CuO Teórica (g)	Massa de CuO Experimental (g) SD ± 0,001
AS-Cu	0,0435	0,0192	0,0221
	0,0436	0,0193	0,0203
	0,0499	0,0221	0,0229
AMS-Cu	0,0131	0,0023	0,0029
	0,0149	0,0056	0,0061
	0,0157	0,0059	0,0065
ADMS-Cu <sub>2</sub>	0,0102	0,0027	0,0028
	0,0107	0,0028	0,0030
	0,0111	0,0029	0,0031

Os dados obtidos com espectroscopia de absorção atômica de chama (Tabela 2) juntamente com a análise gravimétrica permitiu determinar a concentração de cobre em cada amostra reafirmando as proporções de metal e ligante indicadas inicialmente (equações de síntese).

**Tabela 2** Resultados, em triplicatas, da determinação de Cu nos complexos pela técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama.

Amostra	[Cu] Teórica (mol/L)	[Cu] Experimental (mol/L)
AS-Cu	6,72x10 <sup>-4</sup>	6,25x10 <sup>-4</sup>
	8,49x10 <sup>-4</sup>	7,93x10 <sup>-4</sup>
	7,42x10 <sup>-4</sup>	6,91x10 <sup>-4</sup>
AMS-Cu	1,26x10 <sup>-4</sup>	1,38x10 <sup>-4</sup>
	1,29x10 <sup>-4</sup>	1,41x10 <sup>-4</sup>
	1,35x10 <sup>-4</sup>	1,49x10 <sup>-4</sup>
ADMS-Cu <sub>2</sub>	6,04x10 <sup>-4</sup>	6,51x10 <sup>-4</sup>
	4,99x10 <sup>-4</sup>	5,34x10 <sup>-4</sup>
	6,45x10 <sup>-4</sup>	6,97x10 <sup>-4</sup>

Os resultados mostraram que o procedimento de absorção atômica por chama para determinar a quantidade de cobre nos complexos foi eficiente com precisão e exatidão aceitáveis [13-15] ao se comparar o resultado esperado teoricamente com o obtido experimentalmente, o que indica que a razão estequiométrica proposta para os átomos de cobre em



relação aos ligantes está correta [16], conforme já havia sido pressuposto na análise gravimétrica.

A titulação potenciométrica foi realizada com o intuito de verificar a desprotonação dos ligantes e dos complexos a fim de obter suas constantes. Sendo que a partir de tais dados podemos saber melhor o comportamento do complexo em determinados pH's podendo assim, entender como ocorre o processo de desprotonação e estimar quais sítios ativos dos ligantes estariam relacionados a coordenação com o metal cobre.

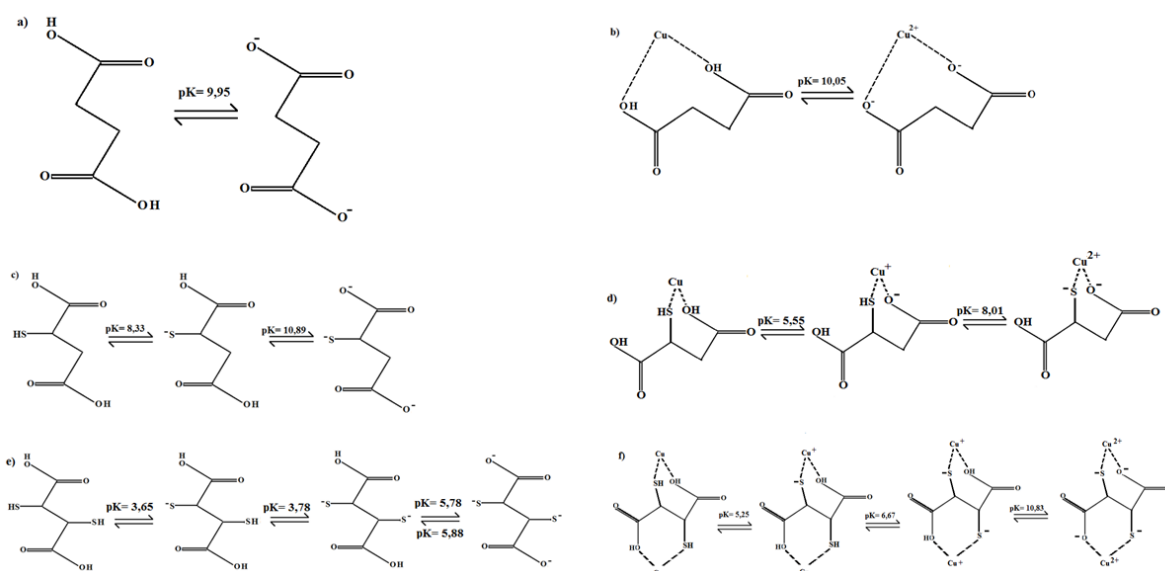
Verificou-se que a desprotonação para o AS, AMS e ADMS ocorrem em uma etapa, duas etapas e quatro etapas respectivamente, obtendo-se uma, duas e quatro constantes  $pK_{a's}$  referentes às desprotonações. Para os complexos AS-Cu, AMS-Cu e ADMS-Cu as desprotonações ocorrem em uma etapa, duas etapas e três etapas respectivamente. Os  $pK_{a's}$  obtidos através da primeira derivada, para os compostos em estudo, estão representados na Tabela 3.

Os valores dos  $pK_{a's}$  encontrados foram diferentes para ligante e complexo, mostrando que, por exemplo, a desprotonação é diferenciada quando o AS

está em sua forma livre ou coordenado ao cobre. Tanto a primeira derivada do ligante, quanto à derivada do complexo, apresentaram apenas um pico de desprotonação, acredita-se que a molécula de ácido succínico liga-se a um íon-Cu(II), o que indica que o pico obtido na primeira derivada é referente à desprotonação simultânea das duas hidroxilas presentes na molécula do succínico, como é demonstrado na Figura 2a. A Figura 2b demonstra a desprotonação do complexo AS-Cu.

**Tabela 3.** Valores de  $pK_{a's}$  dos compostos obtidos através da primeira derivada da titulação potenciométrica.

Composto	$pK's$
AS	9,95
AS-Cu	10,05
MAS	8,33 e 10,89
AMS-Cu	5,55 e 8,01
ADMS	3,65; 3,78; 5,78 e 5,88
ADMS-Cu <sub>2</sub>	5,25; 6,67 e 10,83



**Figura 2.** Desprotonações (a) do AS; (b) do complexo AS-Cu; (c) do AMS; (d) do complexo AMS-Cu; (e) do ADMS e (f) do complexo ADMS-Cu<sub>2</sub>.

A desprotonação proposta para o Ácido Mercaptosuccínico e para o complexo com Cu (II) é indicada na Figura 2c e 2d, respectivamente. Acredita-se que no AMS a constante obtida com o valor de 10,89 está relacionada à desprotonação simultânea das hidroxilas, fato já observado anteriormente com o AS que apresentou uma constante de desprotonação

próxima de 10. A desprotonação observada com o valor de  $pK= 8,33$  relaciona-se com a desprotonação do enxofre. O complexo AMS-Cu também apresentou duas etapas de desprotonação. A constante obtida com valor de 5,55 se relaciona a desprotonação de uma hidroxila de apenas um grupo carboxílico presente na molécula de mercaptosuccínico e o valor de  $pK=8,01$

seria a desprotonação do átomo de enxofre, fato já observado para o ligante em sua forma livre, esse favorecimento da desprotonação de um enxofre ao invés da desprotonação simultânea dos dois oxigênios do grupo carboxílico pode estar relacionado com o efeito quelato apresentado pelo complexo AMS-Cu.

Considerando que a análise gravimétrica e a absorção atômica por chama indicaram que apenas um íon Cu (II) estaria ligado a molécula dos ligantes AS e AMS, ao se avaliar as constantes de desprotonação obtidas para a titulação potenciométrica pode-se pressupor que o composto AMS-Cu apresenta um grupamento carboxílico (-COOH) o qual não se coordena ao metal cobre, sendo assim o íon Cu (II) se coordenaria para formar o complexo com AMS pelo átomo de enxofre que desprotonou dando um valor de constante próxima de 8 e pelo outro grupamento carboxílico, o qual apresentou a constante de desprotonação está próxima de 5,00. Tais sítios de coordenação puderam ser confirmados posteriormente com os espectros obtidos por espectroscopia de infravermelho.

A desprotonação do ADMS ocorreu em quatro etapas, enquanto que a desprotonação de seu respectivo complexo ocorre em três etapas conforme é demonstrado na Figura 1e e 1f, respectivamente.

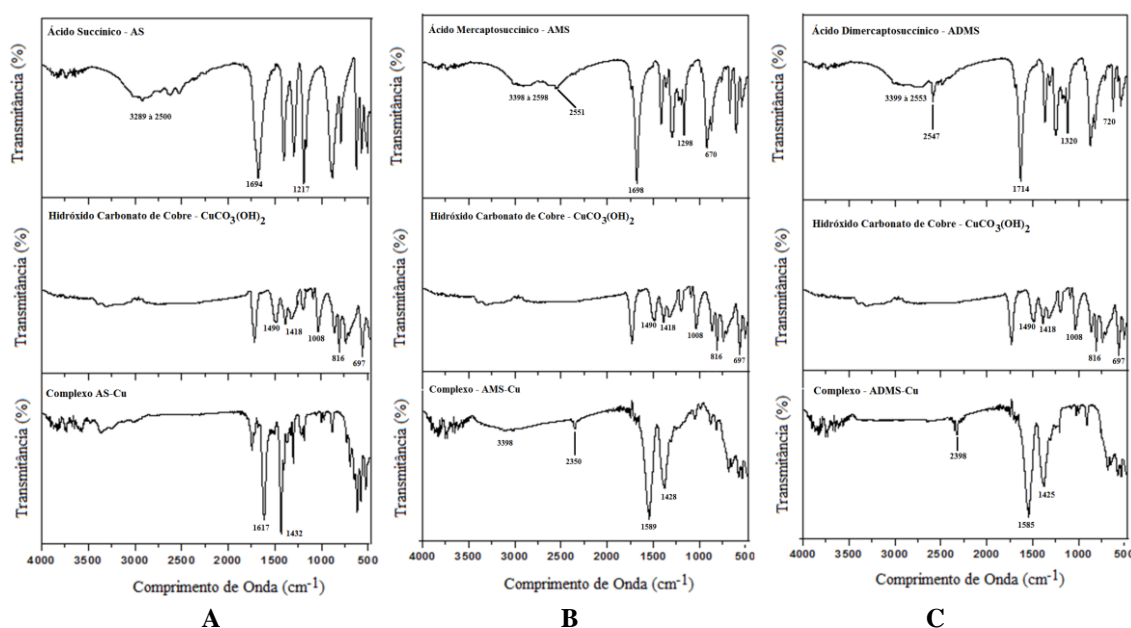
No ADMS os pK's com valores de 3,65 e 3,78 relacionam-se com a desprotonação, não simultânea, dos enxofres e os pK's 5,78 e 5,88 com a desprotonação, também não mais simultânea, das

hidroxilas.

Para o complexo ADMS-Cu<sub>2</sub> com a constante de pK = 5,25 ocorre a desprotonação de um enxofre e em pK = 6,67 o outro enxofre também desprotona. Com o pK próximo de 10,83 acontece a desprotonação simultânea das hidroxilas, conforme já observado anteriormente para o AS e AMS. Os experimentos de gravimetria e absorção atômica por chama indicaram que, diferente dos demais ligantes, dois íons cobre(II) encontram-se ligados a molécula do dimercaptosuccínico, ao se avaliar as constantes de desprotonação estima-se que os íons Cu(II) se coordenam simultaneamente aos átomos de enxofres e aos oxigênios desprotonados pertencentes ao grupamento carboxílico do ADMS.

Posteriormente, as análises realizadas no espectrofotômetro de infravermelho indicaram a participação do enxofre na ligação com o cobre, tanto para o complexo com o ácido mercaptosuccínico, quanto para com ácido dimercaptosuccínico, assim como a coordenação simultânea do íon Cu (II) pelos dois grupamentos COO<sup>-</sup> para o AS e ADMS, e a coordenação à apenas um oxigênio do grupo COO<sup>-</sup> para o AMS permanecendo um grupo carboxílico protonado, comprovando os sítios de coordenação propostos nas titulações.

A Figura 3 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para os ligantes, o sal metálico e os complexos.



**Figura 3** Comprimentos de ondas obtidos nos espectros de absorção no infravermelho para o sal metálico, ligantes e complexos.

Na Figura referente ao espectro obtido para o AS, observa-se uma banda larga de absorção na região de 3289 a 2500  $\text{cm}^{-1}$  típica da ligação O---H [17]. Em 1694  $\text{cm}^{-1}$  é possível observar a banda típica do ácido carboxílico [17] devido ao estiramento da carbonila. A banda de estiramento do C---O foi observada em 1217  $\text{cm}^{-1}$ .

O espectro do carbonato de cobre apresentou bandas de acordo com o esperado na literatura. Entre a região de 800 a 880  $\text{cm}^{-1}$  é possível observar uma banda em 816  $\text{cm}^{-1}$  decorrente da deformação angular fora do plano  $\nu(\text{CO}_3)$  [12,19]. Em 1418 e 1490  $\text{cm}^{-1}$  ocorreu estiramento anti-simétrico da carbonila  $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$  [12,19]. A banda próxima de 1000  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento simétrico  $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$  [12,19]. Próximo a 700  $\text{cm}^{-1}$  ocorre à deformação angular no plano  $\delta_{\text{a}}(\text{OCO})$  [12,19]. A Figura 2c apresenta o espectro obtido para o complexo AS-Cu. Segundo Nakamoto [19]. O íon Cu(II) ao se coordenar pelo RCOO-, apresentará uma banda de absorção intensa, entre a região de 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$ . Experimentalmente observou-se uma banda em 1432  $\text{cm}^{-1}$ , sendo assim, está banda estaria relacionada à ligação formada entre o íon Cu(II) e o átomo de oxigênio proveniente do grupo carboxílico ficando o cobre coordenado no complexo da seguinte maneira: -COOCu.

Para o complexo AS-Cu em 1617  $\text{cm}^{-1}$ , é possível observar uma banda correspondente ao estiramento da ligação dupla formada entre C e O, essa banda apresentou um deslocamento em comparação a banda obtida para o AS em sua forma livre que inicialmente era próxima de 1694  $\text{cm}^{-1}$ , isso se deve ao fato da ligação formada entre o metal cobre e o átomo de oxigênio enfraquecer a ligação entre carbono e oxigênio [12, 19], podendo ser detectada em comprimento mais baixo de energia de vibração no infravermelho. Para o complexo AS-Cu não é possível observar uma banda de larga intensidade na região entre 3400 e 2400  $\text{cm}^{-1}$  (típica da ligação OH) [12], o que infere que o átomo de cobre se liga respectivamente aos dois oxigênios provenientes dos dois grupos carboxílicos presentes inicialmente na molécula de AS, confirmando os sítios de coordenação propostos pela desprotonação obtida com a titulação potenciométrica para o complexo AS-Cu.

A Figura referente ao AMS demonstra uma banda de larga absorção e média intensidade referente ao O---H na região de 3398 à 2598  $\text{cm}^{-1}$ , atribui-se essa banda à forte ligação de hidrogênio presente no grupo funcional) [12], encobrindo as vibrações de estiramento C---H que ocorrem na mesma região.

Apesar da baixa intensidade pode-se correlacionar a banda obtida na frequência 2551  $\text{cm}^{-1}$ , típica de compostos mercaptanos [10], com a ligação S---H. A ligação C---S apresenta uma banda de fraca intensidade em 670  $\text{cm}^{-1}$  [12,19].

A banda típica de ácido carboxílico [12] foi obtida na região de 1698  $\text{cm}^{-1}$  e se refere à absorção do estiramento da carbonila que é em geral mais larga e mais intensa para o ácido carboxílico do que para carbonilas de outros compostos, como aldeído ou cetonas [12, 19]. A vibração de estiramento C---O em ácidos dímeros aparece próxima a região de 1298  $\text{cm}^{-1}$  como uma banda de média intensidade [12]. Para o complexo AMS-Cu em 1589  $\text{cm}^{-1}$ , é possível observar uma banda correspondente ao estiramento da ligação dupla formada entre C e O, essa banda apresentou um deslocamento em comparação a banda obtida para o AMS em sua forma livre que inicialmente era próxima de 1698  $\text{cm}^{-1}$ , isso se deve ao fato da ligação formada entre o metal cobre e o átomo de oxigênio enfraquecer a ligação entre carbono e oxigênio [12,19], podendo ser detectada em comprimento mais baixo de energia de vibração no infravermelho.

Conforme as desprotonações obtidas pela técnica de titulação potenciométrica o ligante AMS se coordenaria a um átomo de cobre, sendo assim, para a formação do complexo há duas possibilidades reacionais. Uma envolve a coordenação do Cu (II) pelos átomos de oxigênio originário dos dois grupamentos do ácido carboxílico resultando na espécie dicarbonílica, resultando em um deslocamento do grupo CO. Outra hipótese seria a coordenação entre o enxofre, cobre e apenas um oxigênio originário de um grupo carboxílico, mantendo-se intacto no sistema o outro grupo carboxílico.

No espectro do complexo AMS-Cu a região dos estiramentos S--H apresentou significativa mudança em relação ao espectro obtido para o ligante AMS, indicando que a simetria local ao redor do átomo de enxofre foi alterada [12], ocorrendo um deslocamento de banda de S do AMS (2551  $\text{cm}^{-1}$ ) em relação a do complexo (2350  $\text{cm}^{-1}$ ) isto se deve a não existência mais da ligação S---H passando a ter a ligação S---Cu) [19], acarretando em um aumento da intensidade da banda. A coordenação também ocorreu através do grupo de oxigênio, ocorrendo uma mudança considerável na frequência de estiramento CO. Segundo Nakamoto [19] um íon metálico ao se coordenar pelo oxigênio apresentará uma banda de absorção intensa, entre a região de 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$ . Experimentalmente observou-se uma banda em 1428



$\text{cm}^{-1}$ , sendo assim, está banda estaria relacionada à ligação formada entre oxigênio e o íon metálico cobre (II) (-COOCu).

É possível observar no espectro do AMS-Cu existe a presença de uma banda larga de absorção na região de  $3398 \text{ cm}^{-1}$  típica de O---H<sup>[10]</sup>, indicando que mesmo após complexado ao íon metal a molécula AMS ainda apresenta uma hidroxila em sua estrutura. Sendo assim, os sítios ativos propostos pelas desprotonações obtidas com a titulação potenciométrica (puderam ser confirmados com o espectro de infravermelho para o complexo AMS- Cu) [19].

A Figura referente ao ácido dimercaptosuccínico apresenta uma banda larga de absorção de média intensidade referente ao O---H[10] na região de  $3399$  a  $2553 \text{ cm}^{-1}$ . A banda obtida na frequência  $2547 \text{ cm}^{-1}$ , esta correlacionada com S---H [12], típica de compostos mercaptanos, diferente do observado anteriormente para o ligante AMS à banda obtida para a ligação SH no ligante ADMS apresenta uma maior intensidade devido à presença de dois grupos SH na molécula de ADMS, fazendo com que essa banda fosse mais facilmente detectada no espectro do que a banda de SH do AMS que foi quase encoberta pela banda de larga absorção do OH. A ligação C---S [10] apresenta uma banda de média intensidade em  $720 \text{ cm}^{-1}$ . A banda referente ao ácido carboxílico foi obtida na região de  $1714 \text{ cm}^{-1}$ . A vibração de estiramento C---O em ácidos dímeros aparece próxima à região de  $1302 \text{ cm}^{-1}$  como uma banda de média intensidade [12].

Para o complexo ADMS-Cu em  $1585 \text{ cm}^{-1}$ , é possível observar uma banda correspondente ao estiramento da ligação dupla formada entre C e O, essa banda apresentou um deslocamento em comparação a banda obtida para o AMS em sua forma livre que inicialmente era próxima de  $1714 \text{ cm}^{-1}$ , isso se deve ao fato da ligação formada entre o metal cobre e o átomo de oxigênio enfraquecer a ligação entre carbono e oxigênio [12, 19], podendo ser detectada em comprimento mais baixo de energia de vibração no infravermelho [12].

Na formação do complexo uma hipótese de coordenação seria a ligação simultânea entre o grupo CO e o enxofre ao metal cobre, conforme previsto anteriormente de acordo com as desprotonações indicadas nas titulações potenciométricas. O espectro de absorção no infravermelho do complexo, na região dos estiramentos CO apresentou significativa mudança em relação ao espectro obtido para o ligante, indicando que a simetria local ao redor do átomo de oxigênio foi

alterada [12, 19], também ocorreu um deslocamento de banda de S do ácido dimercaptosuccínico ( $2547 \text{ cm}^{-1}$ ) em relação à do complexo ( $2398 \text{ cm}^{-1}$ ) provavelmente isto se deve a não existência mais da ligação S---H passando a ter a ligação S---Cu) [19]. A coordenação também ocorreu através do grupo de oxigênio [12] apresentando uma banda próxima de  $1425 \text{ cm}^{-1}$ .

O espectro referente ao ADMS-Cu não apresentou uma banda larga absorção entre a região de  $3400$  a  $2400 \text{ cm}^{-1}$  típica de O---H, demonstrando que após complexado ao íon metal a molécula ADMS não apresenta mais o grupo OH em sua estrutura [12], o que indica que a desprotonação e complexação proposta pela titulação potenciométrica estaria correta.

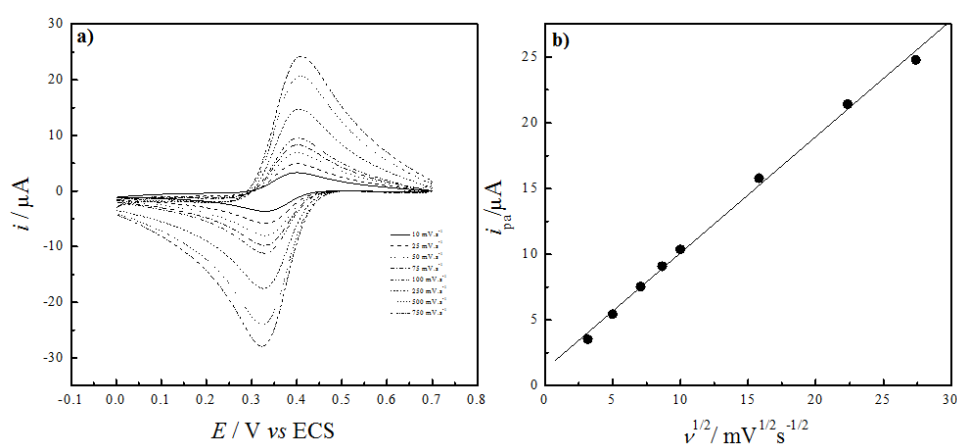
Após as caracterizações estruturais os complexos e ligantes foram utilizados como modificadores por adsorção química sob a superfície de eletrodo de carbono vítreo [20]. Realizaram-se estudos para determinar o tempo de adsorção em ultrassom para cada composto em meio orgânico e em meio aquoso, obtendo assim a condição ideal para que o eletrodo permanecesse condutor.

A modificação da camada superficial do eletrodo de CV ocorre após o eletrodo permanecer em contato com a solução a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de DMSO ou de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contendo o agente dopante, a interface eletrodo/solução sofre mudanças químicas apresentando os dipolos adsorvidos na superfície do metal bem como ânions especificamente adsorvidos, isto é, atraídos por interações químicas e não elétricas [21-22]. O uso do ultrassom foi indispensável para induzir, não só a solubilização dos agentes dopantes no meio orgânico e aquoso, como também estimulou a interação superficial do eletrodo com os modificadores, sem o ultrassom não ocorreu dopagem eficiente em ambos os meios. Realizaram-se estudos para determinar o tempo de adsorção em ultrassom para cada composto em meio orgânico (DMSO) e em meio aquoso ( $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ), obtendo assim a condição ideal para que o eletrodo permanecesse condutor frente ao par redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  [23-26]. Ao se realizar um estudo a respeito do tempo de dopagem em ultrassom observou-se que o ácido succínico, ácido mercaptosuccínico e o ácido dimercaptosuccínico apresentaram melhor adsorção após 120 minutos de ultrassom em ambos os meios utilizados. Para o complexo AS-Cu, em ambos os meios de estudo, o tempo ideal foi de 60 minutos e para os complexos AMS-Cu e ADMS-Cu<sub>2</sub> o tempo ideal de adsorção foi de 30 minutos, em ambos os meios, em tempo superior aos determinados o eletrodo de carbono vítreo perdera

sua capacidade condutora e se tornara isolante e em um tempo de exposição ao ultrassom inferior aos determinados o eletrodo de CV modificado não apresentou melhoras significativas quando comparado ao eletrodo de CV sem modificação.

As propriedades eletroquímicas dos modificadores adsorvidos quimicamente no eletrodo de CV foram avaliadas por meio das reações de transferência com o  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , este foi escolhido porque já está estabelecido na literatura [20-23] que a resposta eletroquímica para este par redox é muito sensível ao estado da superfície do eletrodo de CV, sabe-se que a reação de esfera externa do par redox

escolhido, um processo de transferência simples de um elétron, apresenta comportamento fortemente influenciado pela natureza superficial do eletrodo, funcionando como uma espécie de sensor do estado desta superfície [23-26]. Como eletrólito de suporte na presença de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  foi utilizado uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  tanto para o estudo do eletrodo adsorvido em meio aquoso, quanto para o eletrodo adsorvido em meio orgânico. A Figura 4 apresenta os voltamogramas obtidos para o eletrodo CV submetido à adsorção química em meio aquoso com AS, podendo se observar um comportamento reversível para as velocidades estudadas quem foram de 10 a  $750\text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 4.** (a) Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para o eletrodo de CV modificado com AS por adsorção química em meio aquoso utilizando  $1,0\text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  em  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (b) Corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ).

Quando o valor de  $I_{pa}$  é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) [23], Figura 4b, significa que o sistema é controlado por difusão [20, 21] e não pela adsorção das espécies, sendo assim, o valor obtido, segundo Baird e Faulker (2001) [27], para o coeficiente difusional  $D_0$  da espécie  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  é de  $7,35 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ , todos os modificadores apresentaram  $D_0$  da mesma ordem de grandeza ( $10^{-6}$ ) que o valor indicado na literatura, indicando que todos os sistemas são controlados por difusão.

Para o eletrodo de CV sem modificação, observa-se um comportamento quase reversível [24], com uma diferença de potencial de pico de 85 mV. Porém, após as adsorções, tanto em meio aquoso, apresentados na Figura 3, quanto em meio orgânico do ligante AS, os valores de diferença de potencial de pico diminuem, indicando comportamentos reversíveis, com valores de  $\Delta E_p = 73\text{ mV}$  e  $\Delta E_p = 63\text{ mV}$ ,

respectivamente.

Para o complexo AS-Cu adsorvido em ambos os meios estudados, observa-se comportamento quase reversível [24] com valores de  $\Delta E_p = 98\text{ mV}$  e  $\Delta E_p = 124\text{ mV}$ , para o meio aquoso e orgânico respectivamente, logo em termos de diferença de potencial de picos o eletrodo de CV sem modificação apresentou melhor reversibilidade do que o eletrodo modificado com AS-Cu, porém, ao que se refere à intensidade do sinal o eletrodo modificado com o complexo em meio aquoso apresentou maior valor para  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$ .

Um dos critérios para diagnosticar se um processo é reversível consiste na razão  $I_{pa}/I_{pc}$  estar próxima a 1,0 [24]. O efeito sobre a resposta eletroquímica após as diferentes adsorções realizadas com os ligantes e seus respectivos complexos de Cu, assim como nos dois meios estudados, sobre a

superfície do CV pode ser observado na Tabela 4, na qual são mostrados os valores de  $\Delta E_p$  e  $I_{pa}/I_{pc}$  para o segundo ciclo voltamétrico.

**Tabela 4.** Valores calculados de  $\Delta E_p$  e  $I_{pa}/I_{pc}$  para o par redox  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  sobre eletrodo de CV sem modificação e após ser submetido as diferentes adsorções em ambos os meios.

Adsorções	$\Delta E_p$		$I_{pa}/I_{pc}$	
	Meio Aquoso	Meio Orgânico	Meio Aquoso	Meio Orgânico
CV	85		0,91	
As	70	63	1,01	1,00
AS-Cu	98	124	0,99	1,01
AMS	73	65	0,96	1,01
AMS-Cu	80	70	0,94	1,04
ADMS	83	63	1,03	1,10
ADMS-Cu <sub>2</sub>	70	66	1,01	1,07

Segundo os valores de  $\Delta E_p$  o comportamento eletroquímico do sistema redox apresenta menor reversibilidade, após a adsorção dos complexos de Cu na superfície do eletrodo de CV em meio aquoso, provavelmente isto se deva ao fato dos sítios ativos dos ligantes estarem coordenados ao metal cobre impossibilitando que estes interajam quimicamente com o metal ferro, dificultando a transferência de carga, e pelo fato de que o eletrólito de suporte ( $H_2SO_4$  à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) interfira na estabilidade dos complexos adsorvidos, na superfície do CV, assim como foi demonstrado na mudança do pKa dos complexos, a adsorção em meio orgânico; meio ao qual, os compostos mostraram melhor solubilidade; tende a tornar a resposta do sistema redox ainda mais reversível, tanto para os ligantes em sua forma ácida quanto para os complexos.

Provavelmente a melhoria obtida para os valores de  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$  relaciona-se com a concentração do analito em solução, uma vez que o ferro não consegue se coordenar aos sítios ativos dos ligantes já ocupados com o metal cobre, fazendo com que a concentração do analito seja maior do que a concentração presente ao se modificar o eletrodo com os ligantes, os quais devido as repetitivas ciclagens acabam por interagir quimicamente com o ferro formando uma espécie de complexo diminuindo a concentração do analito disponível para as reações de transferência de carga presente no meio eletroquímico. Em contrapartida os mesmos sítios coordenados com cobre são os

responsáveis por tornar o sistema quase irreversível [24] para o par redox, conforme foi demonstrado por  $\Delta E_p$  na Tabela 4.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos complexos AS-Cu, AMS-Cu e ADMS-Cu<sub>2</sub> que foram sintetizados conforme a adaptação da metodologia proposta por Dung [5]. A partir da medida do ponto de fusão obteve-se a indicação de mudança nas ligações químicas sugerindo a ocorrência da complexação, o que foi confirmado pela técnica de espectroscopia de Absorção Eletrônica UV-Vis, que nos permitiu sugerir a formação dos complexos através do estudo das transições eletrônicas e das análises dos deslocamentos de bandas obtidos com a absorção dos quelantes.

Já espectroscopia de absorção atômica de chama permitiu determinar conjuntamente com a análise gravimétrica a concentração de cobre em cada amostra reafirmando as proporções de metal e ligante indicadas nas equações de síntese. E a titulação potenciométrica, forneceu informações valiosas a respeito de quais sítios ativos dos ligantes estariam relacionados à coordenação com o metal cobre através das constantes de desprotonação obtidas para os compostos. Os sítios de coordenações foram confirmados pela espectroscopia de infravermelho.

A caracterização eletroquímica em eletrodo de CV após as adsorções em AS, AMS e ADMS, e em seus respectivos complexos com cobre, nos forneceu importantes informações a respeito de seu comportamento frente ao sistema redox  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ , o que sugere o uso desses compostos na construção de sensores eletroquímicos.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio: CNPq, CAPES, UFGD e FUNDECT.

#### 6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Murray, R. W. J. *Electroanal. Chem.* **1977**, 78, 395.
- [2] Vasconcelos, M. L. A. A. *Quim. Nova* **2014**, 37, 171. [\[Link\]](#)
- [3] Das, S.; Srivastava, V. C. *Mater. Lett.* **2015**, 130.
- [4] Niedziolka, J.; Boland, S.; Leech, D.; Boukherroub, R.; Szunerits, S. *Electrochim. Acta.* **2010**, 55, 959.
- [5] Dung, N.H.; Viossat, B.; Busnot, A.; Perez, J. M. G.; Garcia, S. G.; Gutierrez, J. N. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1227.

- [6] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/398055?lang=pt&region=BR>, Ácido succínico. Acessado em 23/02/2015.
- [7] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/m6182?lang=pt&region=BR>, Ácido mercaptosuccínico. Acessado em 23/02/2015.
- [8] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/d7881?lang=pt&region=BR> Ácido dimercaptosuccínico. Acessado em 23/02/15.
- [9] Ivanov, V. E.; Tihomirova, N. G.; Tomchin, A. B. *Pharm. Chem. J.* **1989**, 23, 413.
- [10] Konstantinovic, S. S.; Radovanovic, B. C.; Krkljes, A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, 90, 525.
- [11] Sagdinc, S.; Koksoy, B.; Kandemirli, F.; Bayari, S. H. *J. Mol. Struct.* **2009**, 917, 63.
- [12] Pavia, D.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. *Introdução à espectroscopia*. 4ª Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- [13] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- [14] Fonso, J. C.; Aguiar, R. M.; Gomes, L. M. B. *Quim. Nova* **2004**, 27, 27.
- [15] <http://www.perkinelmer.com/catalog/category/id/aanalyt%20100%20spectrometer> PERKIN E. Manual do Analyst 100. Acessado em 23/02/15.
- [16] Gupta, M.; Moon, D. V.; Moharana, L. N.; Jaiswal, A. K. *Int. J. Med. Toxicol. Legal Medicine* **2007**, 9, 1.
- [17] [http://www.ifrj.edu.br/webfm\\_send/545](http://www.ifrj.edu.br/webfm_send/545). Absorção atômica. Acessado em 23/02/15.
- [18] Muñoz, J. R. *Atomic Absorption Spectroscopy*. Elsevier Publishing Company, 1968.
- [19] Nakamoto, K. *Coordination Compounds Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [20] McCreedy, T.; Fielden. *Analyst* **1995**, 120, 2343.
- [21] Mirsky, V. M. *Trends. Anal. Chem.* **2002**, 21, 439.
- [22] Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. *Eletroquímica princípios e aplicações*. 2ª. Ed. São Paulo: EDUSP, 2005.
- [23] Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A. *Eletroquímica: Princípios, métodos e aplicações*. INC, New York, 1993.
- [24] Lovric, M.; Komorskylovrics, S.; Murray, R. W. *Electrochim. Acta* **1988**, 33, 739..
- [25] Santos, W. T. P. D. *Desenvolvimento de metodologias de análise em fluxo com detecção amperométrica de múltiplos pulsos*. Programa de pós-graduação da Universidade Federal de Uberlândia. P.125, Uberlândia-MG, 2005.
- [26] Arruda, M. A. Z.; Collis, C. H. *Quim. Nova* **2005**, 28, 739.
- [27] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. New York: Wiley, 198. XVIII, p.718