

CRITÉRIOS PARA DIAGNÓSTICO DE MECANISMOS ELETRÓDICOS UTILIZANDO A TÉCNICA POLAROGRÁFICA DE PULSO DIFERENCIAL

Paulo J. S. Barbeira e Nelson R. Stradiotto

Departamento de Química - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo - Av. Bandeirantes, 3900 - CEP 14049 - Ribeirão Preto - SP

Recebido em 14/2/92; cópia revisada em 10/11/92

This article describes the diagnostic criteria for different electrochemical processes, using the differential pulse polarography. The described criteria are discussed and compared.

Keywords: electrochemical processes; diagnostic criteria; polarography

1. INTRODUÇÃO

O conceito de polarografia de pulso foi desenvolvido originalmente por Barker^{1,2} em 1958, numa tentativa de se melhorar a sensibilidade da polarografia de onda quadrada, onde a redução da frequência das ondas quadradas necessária para tal, era dificultada pelo pequeno número de ciclos de onda quadrada obtido durante o tempo de vida da gota. Assim, substituiu-se o potencial de onda quadrada por pulsos polarizados, de certa duração, conseguindo-se uma boa melhora na sensibilidade. A partir do princípio da utilização de pulsos polarizados em polarografia, várias técnicas foram desenvolvidas destacando-se as de pulso normal e de pulso diferencial.

Na polarografia de pulso diferencial³⁻⁵ uma rampa de potencial crescente é aplicada num eletrodo gotejante de mercúrio (EGM), como na polarografia de corrente direta (DC), mas próximo ao final do tempo de vida de cada gota t , após um tempo fixo τ , um pulso de potencial de amplitude ΔE constante e ajustável é aplicado sobreposto a rampa de potencial crescente. A corrente é amostrada antes da aplicação do pulso e após um tempo (δ) após a aplicação o pulso. A diferença entre estas duas correntes é registrada em função da rampa de potencial.

A relação corrente-potencial, na polarografia de pulso diferencial, é dada por:

$$i = i_d \left[\frac{1}{1 + \exp \left(E - E_{1/2} \right) \frac{nF}{RT}} \right] \quad (1)$$

Se diferenciarmos a equação (1) e substituirmos a corrente de difusão i_d pela expressão de Cottrell⁶, obteremos uma equação que pode representar a variação sofrida pela corrente quando um potencial de pulso ΔE é aplicado no eletrodo:

$$\Delta i = \frac{n^2 F^2}{RT} A C \Delta E \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{P}{(1+P)^2} \quad (2)$$

onde,

$$P = \exp \left(E - E_{1/2} \right) \frac{nF}{RT} \quad (3)$$

$$t = \tau + \delta \quad (4)$$

sendo:

- Δi (ou i_p) a corrente de pico obtida experimentalmente
- A a área do eletrodo
- C a concentração da espécie em solução
- D o coeficiente de difusão da espécie
- t o tempo de vida da gota de mercúrio
- τ o tempo em que é aplicado o pulso na gota
- δ o tempo de duração do pulso aplicado
- $E_{1/2}$ o potencial de meia-onda da polarografia DC
- E o potencial aplicado no eletrodo

- n o número de elétrons envolvidos na transferência eletrônica

Esta equação obtida por Barker^{1,2} é válida quando ΔE é menor que RT/nF . Maximando-se Δi com E , por diferenciação e equacionamento a zero, temos que $P = 1$ quando Δi é máximo. Assim temos:

$$\Delta i_{\max} = \frac{n^2 F^2}{4 RT} A C \Delta E \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (5)$$

Parry⁵ foi quem primeiro comparou dados obtidos através desta equação com dados obtidos experimentalmente tentando-se verificar a sua validade, encontrando resultados razoavelmente satisfatórios dentro dos erros experimentais. A partir daí, diversos trabalhos foram feitos no sentido de melhorar a equação de corrente-potencial, tentando-se obter resultados teóricos, por simulação, cada vez mais próximos dos obtidos experimentalmente, levando-se em conta as aproximações para eletrodos planos estacionários e expansíveis, a presença de espécies em solução (Ox e Red) que possam adsorver no eletrodo e, principalmente, o efeito da componente DC na corrente medida⁷⁻²¹.

2. CRITÉRIOS PARA DIAGNÓSTICO DE REAÇÕES ELETRÓDICAS

2.1. Critérios de Osteryoung

Em 1980, Aoki e Osteryoung²² propuseram expressões para processos de simples transferências eletrônica quase-reversíveis e totalmente irreversíveis sem reações químicas acopladas. Considerando a validade das equações, curvas são calculadas a partir destas equações, onde o comportamento das variáveis i_p , E_p e $W_{1/2}$ em relação à variação do parâmetro cinético λ , são analisados e propostos critérios para diagnóstico de mecanismos, que são mostrados na tabela I.

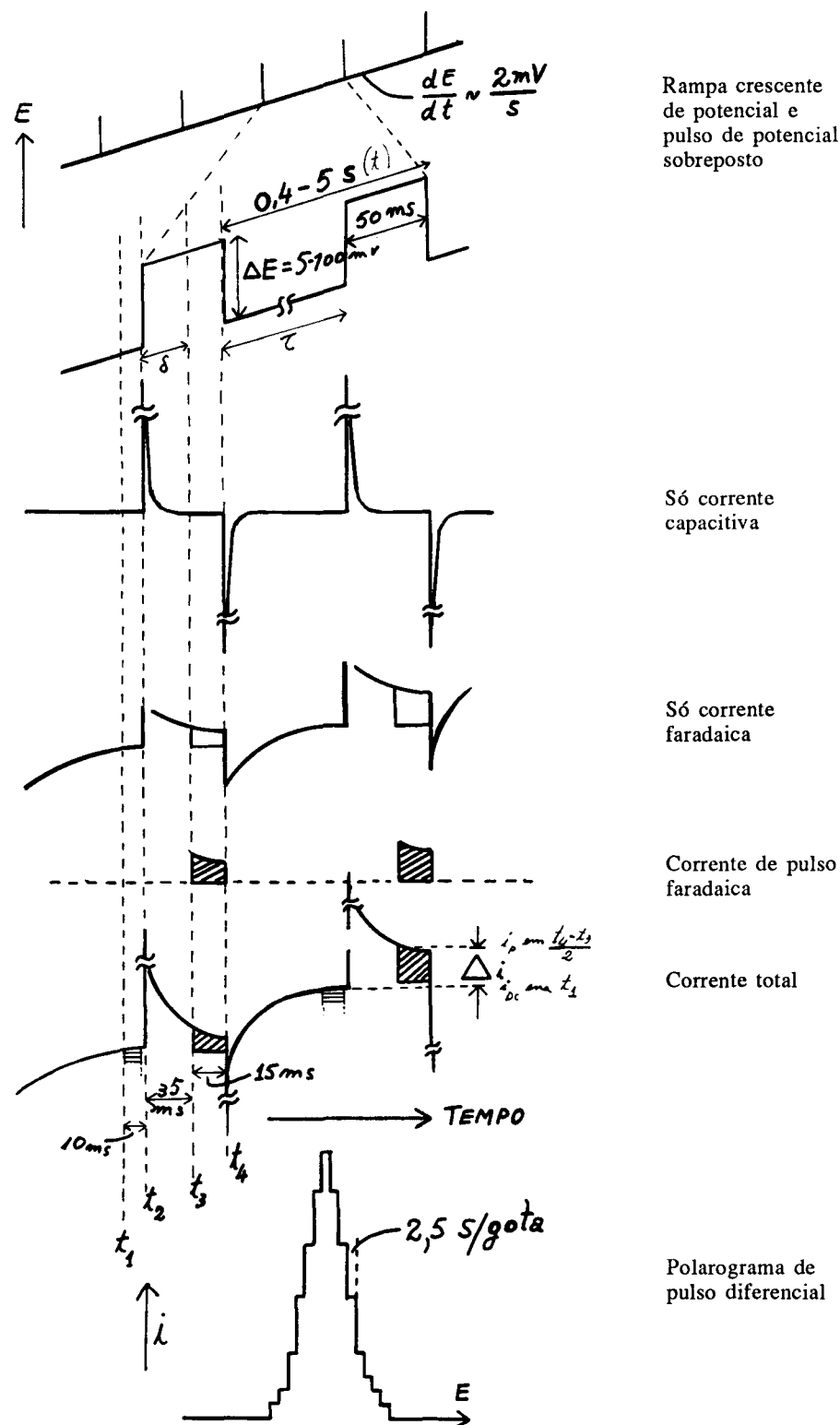


Figura 1. Comportamento do potencial-tempo, com aplicação de pulso de potencial sobreposto, e a corrente resultante com o tempo.

2.2. Critérios de Birke

Birke et al.²³⁻²⁵ utilizando o tratamento de Ferrier e Schoreder⁵ para difusão em um eletrodo planar expansível e as equações propostas por Ruzic⁸, obtiveram curvas teóricas que mostram as dependências de (i_{pa}/i_{pc}) e ($E_{pa} - E_{pc}$) com o parâmetro cinético λ , para diferentes valores de α . As variá-

veis i_{pa} e i_{pc} correspondem às correntes de pico dos polarogramas obtidos quando da aplicação de um pulso polarizado negativo e positivo respectivamente. Utilizando as expressões dadas por Ferrier e Ruzic, os autores chegam a uma função corrente (normalizada), levando-se em conta as aproximações para eletrodo planar estacionário e a presença somente das espécies oxidadas, para a comparação dos dados

Tabela I. Critérios de Osteryoung.

Processo	Dependência*
Reversível	a : independente de τ $b = 0$
Quase-reversível	a e b = dependentes de τ e τ/δ
Irreversível	a : independente de τ/δ , dependente de τ $b = 0$ para τ constante

* onde $i_p = a\delta^{1/6} + b$ para eletrodo planar estacionário
e $i_p = a\sqrt{\delta} + b$ para eletrodo planar expansível.

teóricos e experimentais. As aproximações obtidas entre os polarogramas teóricos e experimentais atestam a validade das equações propostas tanto para processos de simples transferência eletrônica, quanto para os que tenham reações químicas acopladas. As tabelas resumindo os critérios propostos e suas aplicações em sistemas já conhecidos da literatura, são mostrados nas tabelas II e III.

2.3. Critérios de Mellado

Mellado et al.²⁶⁻²⁸ propuseram novas equações para a relação corrente-potencial para processos de primeira e segunda ordem, a partir de funções corrente-potencial da polarografia DC. Os valores de $E_{1/2}$ para os processos citados e os correspondentes valores de E_p , obtidos substituindo-se o tempo de gotejamento por τ e, para processos pré-cinéticos expressões i_p/i_a por Koutecky²⁹, são dados na tabela IV.

As equações foram comparadas a curvas experimentais obtidas para vários sistemas de diferentes mecanismos de redução de primeira ordem conhecidos da literatura. Em todos os casos estudados os valores de i_p , E_p e $W_{1/2}$ são concordantes com os dados experimentais. Análises logarítmicas obtidas pelo método também são concordantes com os obtidos pela polarografia DC.

Para a polarografia de pulso diferencial as expressões para i_p e E_p , após uma série de aproximações, podem ser escritas

Tabela II. Critérios de Birke.

Processo Eletrodico*	$E_{pc} - E_{pa}$	i_{pa}/i_{pc}
E_r	$= \Delta E $	$= 1$
E_{qr} $\alpha \geq 0,5$	$< \Delta E $	< 1
E_{qr} $\alpha < 0,5$	$< \Delta E $	> 1
E_i	$\approx \Delta E $	< 1
EC	$\leq \Delta E $	≤ 1
$C_r E_r$ (para $K < 1$)	$\approx \Delta E $	> 1

* E_r = reversível; E_{qr} = quase-reversível; E_i = irreversível; EC = reversível com um processo catalítico de 1ª ordem posterior acoplado; $C_r E_r$ = reversível com uma reação química reversível anterior acoplada.

como:

$$i_p = \frac{1}{b} \left[\frac{1 - \sqrt{a}}{1 - a} \right]^2 i_i \quad (6)$$

e

$$E_p = E_o + \frac{a}{2} b \ln(a) + (a - 1)b \ln \left[\frac{1 - \sqrt{a}}{1 - a} i_i \right] \quad (7)$$

sendo válidas quando o efeito da adsorção é desprezível e pequenos valores de ΔE e δ são aplicados. Polarogramas calculados a partir das equações são comparados com outros obtidos experimentalmente, para sistemas de mecanismos de redução de segunda ordem onde a reação química de dimerização ocorre na camada de reação e conhecidos da literatura. Os resultados também são concordantes para processos de dimerização onde a primeira onda de redução é bem definida e também para processos que possuem duas ondas de redução, de um elétron.

A partir da validade das expressões, os autores propuseram a sua utilização como critérios para diagnóstico de reversibilidade para processos de primeira ordem. A partir das expres-

Tabela III. Avaliação de alguns processos eletrodicos conhecidos na literatura, utilizando os critérios de Birke.

Sistema	Meio	$E_{pc} - E_{pa}$	i_{pa}/i_{pc}	Diagnóstico
Cu(I)/Cu(Hg)	1 M NH ₃ /NH ₄ Cl	49	1,01	E_r
Cd(II)/Cd(Hg)	0,1 M KNO ₃	50	1,01	E_r
Zn(II)/Zn(Hg)	0,1 M KNO ₃	50	1,08	E_r
	($\alpha < 0,5$)			
Zn(II)/Zn(Hg)	1,0 M KNO ₃	45	1,30	E_{qr}
Ni(II)/Ni(Hg)	0,1 M KNO ₃	50	0,74	E_i
Ti(IV)/Ti(Hg)	0,1 M (COOH) ₂	51	1,00	E_r
	0,2 M H ₂ SO ₄			
Ti(IV)/Ti(Hg)	0,1 M (COOH) ₂	*	*	EC
	0,2 M H ₂ SO ₄ /0,1 M NaClO ₃			
Ti(IV)/Ti(Hg)	0,1 M (COOH) ₂	*	*	EC
	0,2 M H ₂ SO ₄ /0,1 M NH ₂ OH			
Cd(II)/Cd(Hg)	0,096 M KCl	11	1,29	$C_r E_r$ a
	0,0385 F Na ₂ H ₂ Y			
Vitamina B ₁₂	0,2 M Na ₂ SO ₄	55	0,70	b
	0,2 M NaHSO ₄			

a $\Delta E = 10$ mV; b não é uma simples transferência eletrônica, possuindo uma reação química acoplada. *Valores não fornecidos.

sões dadas na tabela IV temos que E_p é independente da concentração e do tempo de gotejamento. A dependência de E_p em relação à duração do pulso δ , pode ser obtida pela diferenciação das expressões citadas.

Assim, E_p é independente de δ somente nos processos reversíveis. Os valores de b e da derivada de E_p por δ são dados na tabela V. A validade das expressões teóricas foram comparados à dados obtidos experimentalmente para sistemas conhecidos da literatura (tabela VI). A curva mostrando a relação entre E_p e $\log \delta$ é mostrada na figura 2.

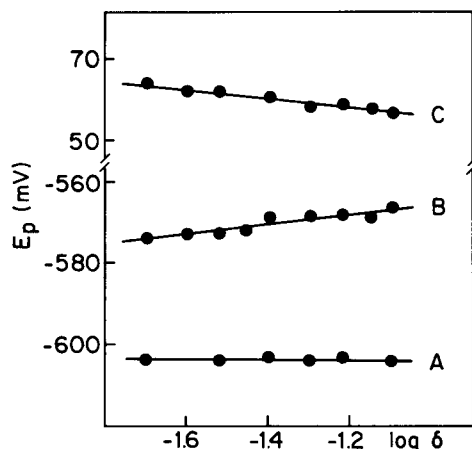


Figura 2. Variação de E_p em função de τ . $t = 1$ s; $\Delta E = 10$ mV. a) $Cd(II)$ (E_i); b) diacetil ($C_r E_r C_i$); c) aloxana ($C_r E_r$).

Devido às aproximações propostas, ΔE deve ser suficientemente baixo para assegurar a sua aplicabilidade, embora haja uma perda na sensibilidade. Por outro lado, um valor indevido de ΔE pode levar a conclusões errôneas sobre a reversibilidade do processo.

2.4. Critérios de Camacho

Camacho et al.³⁰ propuseram novas equações obtidas por aproximações a partir da equação de Matsuda¹⁵. A partir das equações propostas, é feita uma análise de diversos critérios para diagnósticos de processos do tipo E_r , E_i , $C_r E_r$, $E_r C_i$ e $C_r E_r C_i$.

baseados em variações de i_p/i_d , E_p e $W_{1/2}$ em relação à ΔE e t . As curvas mostrando estas relações são mostradas nas figuras 3 a 5.

Como pode ser observado na figura 3, todos os processos tendem a um comportamento comum para $\Delta E \rightarrow \infty$. Neste caso, a razão i_{p1}/i_{p2} tende a um valor de 2,52, indicando uma dependência linear de i_p em função de $t^{2/3}$. Para valores maiores de ΔE , esta dependência pode variar dependendo do caso.

A aplicação destes dois critérios não permite uma distinção entre os processos E_i e E_r , que pode ser feita analisando-se a dependência de $W_{1/2}$ em função de ΔE , como mostra a figura 5.

Como mostra a figura 5, para valores de $\alpha n \Delta E$ entre 0 e 20 mV $\alpha n W_{1/2} = 90 \pm 5$ mV para todos os mecanismos analisados exceto E_i , podendo assim, distingui-lo de E_r . Para se distinguir E_r de $C_r E_r$, um critério é proposto baseado na dependência de δ .

Na polarografia DC a constante de difusão é dada por:

$$I = \frac{i_t}{t^{1/6} m^{2/3} C^0} = 607 n \sqrt{D} \quad (8)$$

Se D é da ordem de 10^{-5} a $5 \cdot 10^{-6}$, I irá variar entre 1,9 e 1,4 por elétron consumido no processo.

Para a polarografia de pulso diferencial, temos:

$$I = 1,314 \frac{i_p \sqrt{\delta}}{t^{2/3} m^{2/3} C^0 F} = 607 n \sqrt{D} I_t \quad (9)$$

onde F é uma função de $\alpha n \Delta E$, τ e t , característica para cada mecanismo.

$$\frac{i_p}{I_t i_d} = F(\alpha n \Delta E, \tau, t) \quad (10)$$

Para $t = 0,5$ s e $\tau = 0,1$ s, F pode ser obtido graficamente num dado $\alpha n \Delta E$ da figura 5. Para processos $C_r E_r$, $I_t \ll 1$, será menor que o esperado para um processo governado unicamente pela difusão. Para se atestar a validade dos critérios propostos, foram utilizados sistemas conhecidos da literatura (figura 6).

A partir dos polarogramas obtidos experimentalmente, foram obtidos os valores de i_{p1} , i_{p2} e $W_{1/2}$. Os valores são mostrados na tabela VII.

Tabela IV. Expressões para E_p para diversos tipos de mecanismos.

Mecanismo*	E_p
E_r	$E_{1/2}^{rev}$
E_i	$E_{1/2}^{rev} + \frac{RT}{anF} \ln \left[1,16 \kappa \kappa \sqrt{\frac{\tau}{D}} \right]$
$E_r C_i$	$E_{1/2}^{rev} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\kappa_3 \sqrt{\frac{3 \pi \tau}{7 D}} \right]$
$C_r E_i$	$E_{1/2}^{rev} - \frac{RT}{nF} \ln (1 + K) + \frac{RT}{nF} \ln \left[1 + K \sqrt{\frac{7}{12 \tau \kappa_1 (1 + K)}} \right]$
$C_r E_r C_i$	$E_{1/2}^{rev} - \frac{RT}{nF} \ln \left[(1 - K) \sqrt{\frac{7}{12 \tau \kappa_3}} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \left[1 + K \sqrt{\frac{7}{12 \tau \kappa_1 (1 + K)}} \right]$

* E_r = reversível; E_i = irreversível; $E_r C_i$ = reversível com uma reação química irreversível posterior; $C_r E_i$ = irreversível com uma reação química reversível anterior; $C_r E_r C_i$ = reversível com uma reação química reversível anterior e outra reação química irreversível posterior.

Tabela V. Valores de b e $(d E_p/d \log \delta)$ para diferentes mecanismos.

Mecanismo	b	$\frac{d E_p}{d \log \delta}$
E_r	RT/nF	0
E_i	$RT/\alpha nF$	$b/2$
$E_r C_i$	RT/nF	$b/2$
$C_r E_r$	RT/nF	$-\frac{b}{2} \left[1 - \frac{i_p}{i_{pd}} \right]$
$C_r E_r C_i$	RT/nF	$-\frac{b}{2} \frac{i_p}{i_{pd}}$

Tabela VI. Valores experimentais para diversas funções. $\Delta E = 10$ mV.

Composto	$-2,303b$	$\frac{d \log i_p}{d \log \delta}$	$\frac{d E_p}{d \log t} *$	$\frac{d E_d}{d \log \delta} **$
Cd(II) (E_r)	30	-0,48	0	0
Diacetil ($C_r E_r C_i$)	63	-0,19	2	15
Aloxana ($C_r E_r$)	32	-0,09	-4	-12

* $\delta = 20$ ms; ** $t = 1$ s.

E_r = processo reversível; $C_r E_r C_i$ = processo reversível com uma reação química reversível anterior e uma reação química irreversível posterior; $C_r E_r$ = processo reversível com uma reação química reversível anterior.

Tabela VII. Valores de i_{p1}/i_{p2} e $W_{1/2}$ para sistemas conhecidos.

Composto	i_{p1}/i_{p2}		$W_{1/2}^*$
	$\Delta E = +50$ mV	$\Delta E = -50$ mV	
Cd(II) (E_r)	2,5	2,5	43
p-Nitrofenol (E_i)	2,0	1,3	62
Monoetilfumarato (EC)	2,1	1,3	45
Fenilglioxal (CE)	2,9	4,1	45
Glioxal (CEC)	2,5	2,5	89

* $\Delta E = +10$ mV

3. ANÁLISE DOS CRITÉRIOS DE DIAGNÓSTICO

Para discussão dos critérios de diagnósticos de reações eletrodicas, classificamos em dois tipos:

- Critérios baseados nas variáveis de tempo (τ , δ e t): Osteryoung e Mellado.
- Critérios baseados na amplitude do pulso aplicado ($\pm \Delta E$): Birke e Camacho.

Do ponto de vista teórico todos os critérios são válidos, levando-se em conta as boas concordâncias obtidas entre as curvas de corrente-potencial calculadas pelas equações propostas e as obtidas experimentalmente para os mais variados sistemas (exceto os critérios propostos por Osteryoung, onde os autores não efetuaram nenhuma comprovação experimental).

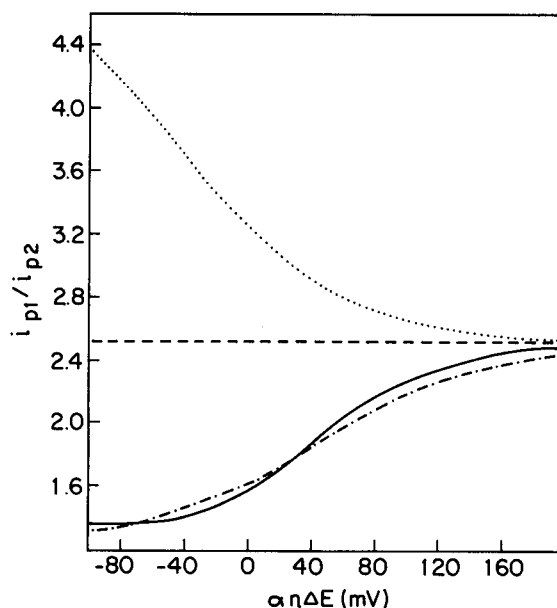


Figura 3. i_{p1}/i_{p2} em função de $\alpha n \Delta E$. (---) E_r ; (---) CEC; (—) E_i ; (·-·) EC; (····) CE; $\delta = 0,05$ s. i_{p1} é a corrente de pico com $t = 2,0$ s e i_{p2} quando $t = 0,5$ s.

Na prática, variações de parâmetros podem, muitas vezes, não ser perceptíveis por terem uma magnitude que se confunde com o erro experimental. Um exemplo disto é o critério de Mellado baseado na variação de E_p em função do log de δ .

Para tabela VI vemos que a variação de E_p não é superior a 15 mV (para uma variação de 20 a 80 ms de δ) em nenhum dos casos estudados. Esta variação não é significativa em termos práticos, impossibilitando a sua utilização em uma elucidação mecanística de um processo de redução desconhecido.

O único critério baseado em variação de parâmetros com o tempo de gotejamento, dentre os propostos, que mostra claramente comportamentos diferenciados para vários tipos de mecanismo é o proposto por Camacho que relaciona correntes de pico medidas em dois diferentes tempos de gotejamento (i_{p1} e i_{p2}) com a variação da amplitude de pulso ($\alpha n \Delta E$), mostrado pela figura 3. Este critério distingue três tipos de comportamento:

- i_{p1}/i_{p2} aumenta com o aumento de ΔE (E_i e EC).
- i_{p1}/i_{p2} diminui com o aumento de ΔE (CE).
- i_{p1}/i_{p2} permanece constante com o aumento de ΔE (E_r e CEC).

O autor não mostra no trabalho gráficos obtidos experimentalmente para os sistemas estudados, relatando apenas valores obtidos para i_{p1}/i_{p2} para dois diferentes valores de ΔE (+ e - 50 mV), mostrados na tabela III. Neste critério as variações são cada vez mais significativas quando se aplicam valores cada vez mais distantes dos tempos de gotejamento. Devido à não distinção de E_r e CEC e de E_i e EC, a utilização deste critério isoladamente não é definitiva.

Os outros critérios, baseados na variação da amplitude de pulso (Birke e Camacho), podem ser distinguidos em:

- Critérios baseados na variação do sinal da amplitude de pulso ($\pm \Delta E$) (Birke).
- Critérios baseados na variação da magnitude da amplitude de pulso (Camacho).

Os critérios de Birke são baseados em medidas de i_p e E_p para amplitudes de pulso de mesma magnitude, positiva e negativa. A variação de E_p também não é muito significativa, não podendo ser utilizada como critério único.

Já a variação de i_p é mais significativa para os diferentes

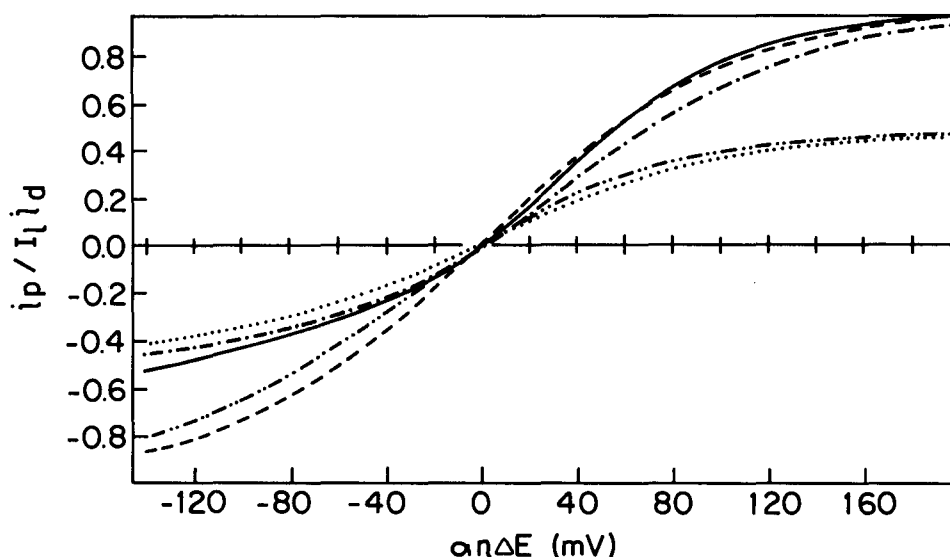


Figura 4. i_p/i_{id} em função de $\alpha n \Delta E$. (---) E_r ; (—) E_i ; (---) E_c ; (---) EC ; (---) CE ; (---) CEC ; $\tau = 0,1$ s; $t = 0,5$ s.

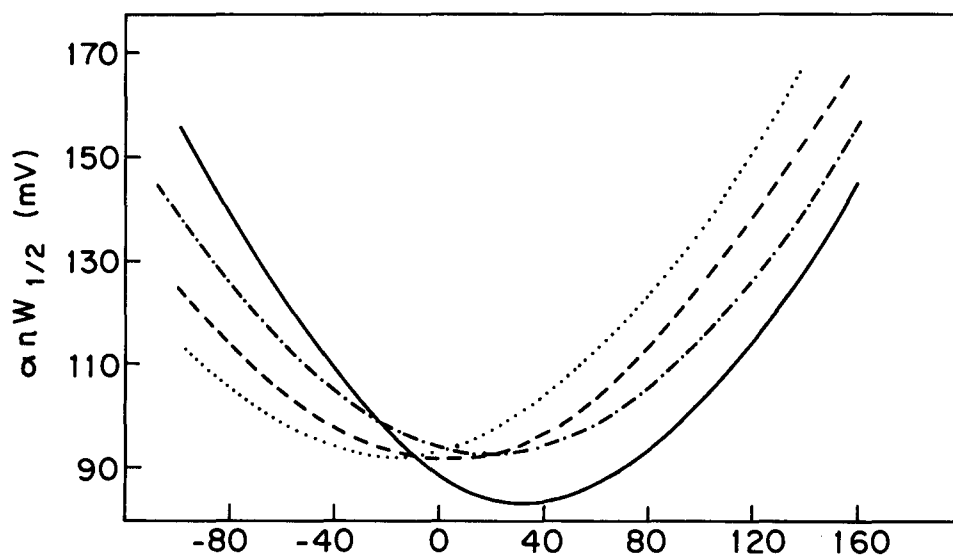


Figura 5. $\alpha n W_{1/2}$ em função de $\alpha n \Delta E$ para: (---) E_r ; (---) CEC ; (—) E_i ; (---) EC ; (---) CE ; $\tau = 0,1$ s; $t = 0,5$ s.

processos, podendo-se distinguir processos reversíveis, com ou sem reações químicas acopladas, de processos irreversíveis, podendo dar uma idéia mais exata quando aliado ao critério anterior.

O critério de Camacho que relaciona i_p/i_{id} em função de $\alpha n \Delta E$ é mais abrangente que o proposto por Birke (figura 4).

Pelas curvas obtidas, vemos que a razão entre as correntes de pico anódicas e catódicas (i_{pa} e i_{pc}) são concordantes com os obtidos por Birke:

$$\begin{array}{ll} E_r \text{ ou } CEC & i_{pa} = i_{pc} = 1 \\ E_i \text{ ou } EC & i_{pa} < i_{pc} < 1 \\ CE & i_{pa} > i_{pc} > 1 \end{array}$$

Os processos E_i e EC não podem ser distinguidos pelos critérios discutidos até agora. Uma possível distinção é a utilização do critério que relaciona $\alpha n W_{1/2}$ e $\alpha n \Delta E$ (figura 5). Pelos gráficos, todos os processos têm o mesmo comportamento, exceto o processo E_i que possui um valor de $\alpha n W_{1/2} < 90$ para pequenos valores de $\alpha n \Delta E$.

A distinção de E_r e CEC também é difícil, pois os dois processos são matematicamente muito parecidos. Pela figura 4 vemos que a razão i_{pa}/i_{pc} é a mesma para os dois processos, diferenciando-se na magnitude das mesmas ($i_p E_r \cong 2i_p CEC$). Baseado nisto, Camacho propõe um método de diferenciação onde se calcula o valor da constante da corrente de difusão. O valor calculado para o processo CEC terá um valor bem menor que o esperado para um processo controlado unicamente pela difusão.

Pela análise dos critérios propostos, os que podem ser utilizados com mais confiabilidade na elucidação de mecanismos eletroquímicos, por polarografia de pulso diferencial, são os propostos por Birke e Camacho.

A confrontação dos critérios propostos pode ser útil no estabelecimento do processo eletroquímico, até mesmo para sistemas que possuam mais de uma onda de redução. Trabalhos que utilizam estes critérios para elucidação de mecanismos começam a ser recentemente encontrados na literatura³¹⁻³³.

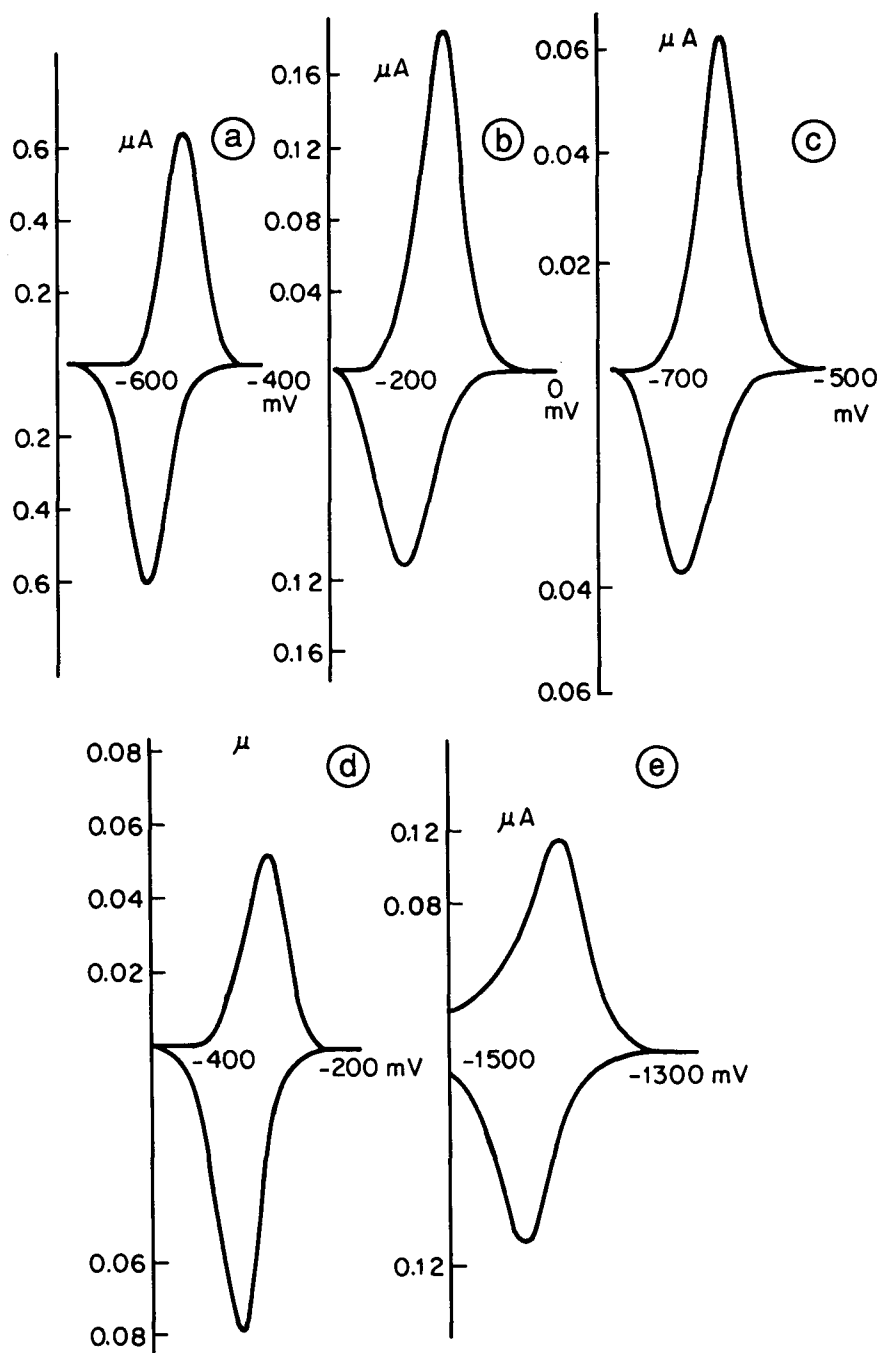


Figura 6. Polarogramas anódicos e catódicos para os processos: a) $5,7 \cdot 10^{-5}$ M Cd^{2+} em $0,1$ M H_2SO_4 (E_p); b) $4 \cdot 10^{-6}$ M *p*-nitrofenol em $0,1$ M H_2SO_4 (E_p); c) $5 \cdot 10^{-6}$ M monoetilfumarato em tampão de Britton-Robinson (pH 1,6) (E_C); d) $3,75 \cdot 10^{-3}$ M fenilglicoxal em tampão de Britton-Robinson (pH 5,8) (E_C); e) $9,9 \cdot 10^{-3}$ M glicoxal em tampão de Britton-Robinson (pH 8,8) (E_C).

REFERÊNCIAS

- Barker, G. C. e Gardner, A. W.; *At. Energy Res. Establ.*, (1958), 2297.
- Barker, G. C. e Gardner, A. W.; *Fresenius Z. Anal. Chem.*, (1960), 173, 79.
- Bond, A. M.; *"Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry"*, Marcel Dekker Inc., New York, (1980).
- Christian G. D. e O'Reilly, J. E.; *"Instrumental Analysis"*, Allyn and Bacon Inc., Boston, (1986).
- Parry, E. P. e Osteryoung, R. A.; *Anal. Chem.*, (1965), 37, 1634.
- Delahay, P.; *"New Instrumental Methods in Electrochemistry"*, Interscience, New York, (1954).
- Ferrier, D. R. e Schroeder, R. R.; *J. Electroanal. Chem.*, (1973), 45, 343.
- Christie, J. H. e Osteryoung, R. A.; *J. Electroanal.*

- Chem.*, (1974), **49**, 301.
9. Heijne, E. J. M. e Van der Linden, W. E.; *Anal. Chim. Acta*, (1976), **82**, 231.
 10. Ruzic, I.; *J. Electroanal. Chem.*, (1977), **75**, 25.
 11. Flanagan, J. B., Takahashi, K. e Anson, F. C.; *J. Electroanal. Chem.*, (1977), **81**, 261.
 12. Ruzic, I. e Sluyters-Rehbach, M.; *Anal. Chim. Acta*, (1978), **99**, 177.
 13. Heijne, G. J. M. e Van der Linden, W. E.; *Anal. Chim. Acta*, (1978), **99**, 183.
 14. Dillard, J. M., O'Dea, J. J. e Osteryoung, R. A.; *Anal. Chem.*, (1979), **51**, 115.
 15. Matsuda, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1980), **53**, 3459.
 16. Mericam, P., Astruc, M. e Andrieu, X.; *J. Electroanal. Chem.*, (1984), **169**, 207.
 17. Tsaour, K. C. e Polard, R.; *J. Electroanal. Chem.* (1985), **183**, 91.
 18. Branica, M. e Lovric, M.; *J. Electroanal. Chem.* (1985), **183**, 107.
 19. Galvez, J., Zapata, J. e Serna, C.; *J. Electroanal. Chem.* (1986), **205**, 21.
 20. Castleberry, A. A., Mercer, E. E. e Pkilp, R. H.; *J. Electroanal. Chem.* (1987), **216**, 1.
 21. Lovric, M.; *J. Electroanal. Chem.* (1987), **218**, 77.
 22. Aoki, K. e Osteryoung, J.; *J. Electroanal. Chem.* (1980), **110**, 19.
 23. Birke, R. L., Kim, M. H. e Strassfeld, M.; *Anal. Chem.*, (1981), **53**, 852.
 24. Birke, R. L. e Kim, M. H.; *Anal. Chem.*, (1983), **55**, 522.
 25. Birke, R. L. e Kim, M. H.; *Anal. Chem.*, (1983), **55**, 1735.
 26. Mellado, J. M. R., Blasquez, M., Dominguez, M. e Ruiz, J. J.; *J. Electroanal. Chem.* (1985), **195**, 263.
 27. Mellado, J. M. R., Blazquez, M. e Dominguez, M.; *J. Electroanal. Chem.* (1986), **201**, 237.
 28. Mellado, J. M. R., Blazquez, M. e Dominguez, M.; *J. Electroanal. Chem.* (1987), **241**, 291.
 29. Koutecky, J.; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, (1953), **18**, 597.
 30. Monge, L. M. R., Munoz, E., Avila, J. L. e Camacho, L.; *Anal. Chem.*, (1988), **60**, 2269.
 31. Calvo, L., Rodriguez, J., Vinagre, F. e Sanchez, A.; *Analytical Letters*, (1989), **22**, 177.
 32. Rajagopalan, S. R. e Bharathibai, J. B.; *Bull. Electrochem.*, (1990), **6**, 157.
 33. Guinon, J. L., Monzó, J., Antón, J. G., Urena, L. e Costa, J.; *Frezenius Z. Anal. Chem.*, (1990), **337**, 372.

Publicação financiada pela FAPESP