

Iulle Costa Sanchez

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS DE
Cu (II) PARA MODIFICAÇÃO DE ELETRODO DE CARBONO
VÍTREO POR ADSORÇÃO QUÍMICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal da Grande Dourados para a
obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Evaristo de Carvalho

Coorientador: Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho

Dourados

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S211s	<p>Sanchez, Iulle Costa. Síntese e caracterização de complexos metálicos de Cu(II) para modificação de eletrodo de carbono vítreo por adsorção química / Iulle Costa Sanchez. – Dourados, MS : UFGD, 2015. 85f.</p> <p>Orientadora: Profa. Dra. Adriana Evaristo de Carvalho. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.</p> <p>1. Eletrodos Modificados. 2. Eletrodo de Carbono Vítreo. 3. Sensores Eletroquímicos. I. Título.</p> <p>CDD –541.37</p>
-------	--

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.

©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Síntese e Caracterização de Complexos Metálicos de Cu(II) para Modificação de Eletrodo de Carbono Vítreo por Adsorção Química", de autoria de Iulle Costa Sanchez, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Adriana E. Carvalho

Profa. Dra. Adriana Evaristo de Carvalho (Orientadora-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Eliandro Faoro

Prof. Dr. Eliandro Faoro
Membro Examinador (UFGD)

Fábio Augusto de Amaral

Prof. Dr. Fábio Augusto de Amaral
Membro Examinador (UFU)

Dourados/MS, 13 de fevereiro de 2015

Dedico este trabalho aos meus pais e minha irmã que em todos os momentos de minha vida têm me apoiado e intercedido junto a Deus pela minha felicidade.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, devo agradecer a Deus, cuja concorrência da vontade é necessária para que toda e qualquer coisa se realize.

Em segundo lugar agradeço a minha família, aos meus pais Devanir Donizete Sanchez, Maria Inês Aparecida da Costa Sanchez e a minha irmã Daiane Costa Sanchez, por serem fontes de ensinamentos e boas tendências que hoje guardo. Agradeço a força que sempre me deram para que eu me dedicasse a esse trabalho.

A minha orientadora Adriana Evaristo de Carvalho, há quem muito admiro e que me transmitiu ensinamento e sobriedade para exercer de maneira adequada e ética meu papel como profissional. Em especial agradeço aos professores; Cláudio Teodoro Carvalho pela co-orientação neste trabalho e aos professores Rodrigo Amorim Bezerra e Jorge Raposo pela ajuda e atenção dedicada a mim no desenvolver desta pesquisa.

Agradeço também aos demais doutores e pesquisadores que compõem o quadro de professores do programa de mestrado em química – UFGD, por terem contribuído em minha formação, os quais tenho profundo respeito pelos conselhos e incentivos transmitidos.

As amigadas que cultivei e que desejo serem duradouras. Em especial agradeço a Chirley Vanessa Boone, Cícera Maria, Teresa Cossa, Vanessa Peronico, Leonardo Amaral, Cinthia Zanata, Cristiane Freitas, Camila Garcia, Rafael Backes, entre outros, pela ajuda prestada e pelos momentos que juntos passamos.

Não olvido dos meus demais familiares que sempre me apoiaram, mesma à distância às vezes, os quais, caso fossem todos citados, acabariam por fazer com que esses breves agradecimentos ficassem mais extensos que a obra em si.

As cinco essenciais habilidades empreendedoras para o sucesso são:

- *Concentração;*
- *Discernimento;*
- *Organização;*
- *Inovação e*
- *Comunicação.*

Michael Faraday

RESUMO

Os complexos AS-Cu, AMS-Cu e ADMS-Cu₂ foram sintetizados utilizando os ligantes em meio aquoso com lenta adição do sal metálico e um rigoroso controle da temperatura resultando em um rendimento de 87%. As temperaturas de fusão obtidas para os ligantes e o sal metálico em comparação com seus respectivos complexos sugeriram a formação destes com alto teor de pureza. A técnica de espectroscopia de Absorção Eletrônica UV-Vis confirmou a obtenção dos complexos através das análises dos deslocamentos de bandas. A espectroscopia de absorção atômica de chama determinou, conjuntamente com a análise gravimétrica, a concentração de cobre em cada complexo, confirmando a razão estequiométrica proposta entre metal e ligante para a formação dos complexos. A titulação potenciométrica propôs quais sítios ativos dos ligantes estariam relacionados à coordenação com o metal cobre utilizando as constantes de desprotonação. Tais sítios de coordenação foram confirmados através da comparação da energia vibracional na espectroscopia de infravermelho dos possíveis átomos ligantes. Os estudos realizados a respeito da adsorção química dos modificadores na superfície do eletrodo de CV resultaram na obtenção de condições ideais para a modificação do eletrodo estimando o tempo exato de contato do eletrodo com os modificadores sob ultrassom em diferentes meios de dissolução. As propriedades eletroquímicas do eletrodo de CV puderam ser moduladas de acordo com o tratamento realizado na interface do eletrodo. Os valores da razão I_{pa}/I_{pc} , ΔE_p e melhorias na intensidade do sinal (I_{pa} e I_{pc}) demonstram que o eletrodo de carbono vítreo dopado com os modificadores testados apresentaram melhor resposta eletroquímica para o par redox Fe^{3-/4-} do que o eletrodo sem modificação. Os valores encontrados para os coeficientes difusionais D_0 confirmaram o fenômeno difusional no meio. Os espectros de EIE demonstraram um aumento na resistência à transferência de carga para o eletrodo de CV modificado com o complexo ADMS-Cu₂.

Palavras-chave: Eletrodos modificados. Eletrodo de carbono vítreo. Sensores eletroquímicos.

ABSTRACT

AS-Cu, AMS-Cu and ADMS-Cu₂ complexes, were synthesized using the ligand in aqueous medium with slow addition of the metal salt and a strict control of temperature resulting in a yield of 87%. The melting temperatures obtained for the ligands and the metal salt compared with their suggested the formation of these complexes with high purity. The technique of electronic absorption spectroscopy confirmed the UV-Vis obtained through analysis of the complex of band shifts. The flame atomic absorption spectroscopy determined, together with the gravimetric analysis, the copper concentration in each complex, confirming the proposed stoichiometric ratio between metal and ligand to form the complex. The ΔE_p and improvements in signal intensity potentiometric titration proposed that active sites of the ligands are related to coordination with the metal copper through deprotonation constants. The coordination sites were confirmed by comparing the vibrational energy in infrared spectroscopy of the possible ligand atoms. Studies concerning the chemical adsorption of modifiers in CV electrode surface resulted in the development of ideal conditions for the electrode modification estimating the exact time electrode contact with the modifiers under ultrasound in different means of dissolution. The electrochemical properties of the electrode CV could be modulated according to the treatment at the electrode interface. The values of the ratio, show that the doped glassy carbon electrode with the modifiers tested showed better response to electrochemical redox couple Fe^{3+/4+} of the electrode without modification. The values for the diffusion coefficient D_0 confirmed the diffusion phenomenon in the EIS spectra medium. Showed an increase in the charge transfer resistance for the CV electrode modified with the ADMS-Cu₂ complex.

Keywords: Modified electrodes. Vitreous carbon electrode. Electrochemical sensors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura molecular dos ácidos ADMS, AS e AMS	20
Figura 2 Representação de um equipamento com Monocromador de prisma	25
Figura 3 Voltamograma cíclico para sistema reversível utilizando a técnica de voltametria cíclica	30
Figura 4 Modelo de circuito de EIE adotado por Randles	33
Figura 5 Etapas de Síntese para os complexos metálicos	36
Figura 6 Esquema de montagem da célula eletroquímica	39
Figura 7 Análise estrutural dos complexos de Cu (II) com succinato	42
Figura 8 Transições eletrônicas de grupos carboxílicos	45
Figura 9 Espectro de absorção no UV-VIS para o AS, o $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e o Complexo AS-Cu	46
Figura 10 Espectro de absorção no UV-VIS para o AMS, o $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e o AMS-Cu	47
Figura 11 Espectro de absorção no UV-VIS para o ADMS, o $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e o ADMS-Cu	48
Figura 12 Desprotonação do AS e do complexo AS-Cu	52
Figura 13 Desprotonação do AMS e do complexo AMS-Cu	53
Figura 14 Desprotonação do ADMS e do complexo ADMS-Cu	54
Figura 15 Comprimento de ondas obtidos nos espectros de absorção no infravermelho para o AS, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e complexo AS-Cu	57
Figura 16 Modos normais de vibração para o íon carbonato	58
Figura 17 Comprimento de ondas obtidos nos espectros de absorção no infravermelho para o AMS, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e complexo AMS-Cu	59
Figura 18 Possibilidades reacionais para formação do complexo AMS-Cu	60
Figura 19 Comprimento de ondas obtidos nos espectros de absorção no infravermelho para o ADMS, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e complexo ADMS-Cu	62
Figura 20 Voltamogramas cíclicos obtidos para a caracterização eletroquímica dos compostos em solução de H_2SO_4 0,1 mol/L usando um eletrodo de CV sem modificação. Velocidade de varredura a 50 mV/s (segundo ciclo)	65
Figura 21 Espectros obtidos por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para o eletrodo de CV modificado em AS por adsorção química em meio aquoso utilizando o	

- par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ a 1,0 mmol/L em H_2SO_4 0,1 mol/L e corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$)67
- Figura 22** Espectros obtidos por voltametria cíclica com velocidade de uma solução de H_2SO_4 a 0,1 mol/L para avaliação do comportamento eletroquímico do eletrodo de CV adsorvida com AS e AS-Cu em meio orgânico e aquoso69
- Figura 23** Espectros obtidos por voltametria cíclica com velocidade de uma solução de H_2SO_4 a 0,1 mol/L para avaliação do comportamento eletroquímico do eletrodo de CV adsorvida com AMS e AMS-Cu em meio orgânico e aquoso71
- Figura 24** Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de H_2SO_4 0,1 mol/L á velocidade de 50 mV/s usando um eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado com ADMS-Cu72
- Figura 25** Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de H_2SO_4 0,1 mol/L á velocidade de 50 mV/s usando um eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado com ADMS73
- Figura 26** Valores de ΔE_p para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre eletrodo de CV modificado e voltamogramas cíclicos obtidos á velocidade de 50 mV/s em solução de H_2SO_4 0,1 mol/L usando um eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado74
- Figura 27** Espectros de impedância eletroquímica experimental e ajustado, obtidos usando um eletrodo CV em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1,0 mmol L^{-1} em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , no potencial de equilíbrio de $\sim 0,6$ V vs. ECS e perturbação ac de 10 mV (rms). Diagrama do plano complexo75
- Figura 28** Espectro de impedância eletroquímica, obtidos usando um eletrodo de CV sem adsorção e após adsorções em meio orgânico nos diferentes ligantes estudados em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1,0 mmol L^{-1} em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , no potencial de equilíbrio de $\sim 0,6$ V vs. ECS e perturbação ac de 10 mV (rms). Diagrama do plano complexo76
- Figura 29** Espectro de impedância eletroquímica, obtidos usando um eletrodo de CV sem adsorção e após adsorções em meio orgânico nos diferentes complexos estudados em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1,0 mmol L^{-1} em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , no potencial de equilíbrio de $\sim 0,6$ V vs. ECS e perturbação ac de 10 mV (rms). Diagrama do plano complexo77
- Figura 30** Espectros de impedância eletroquímica experimental e ajustado, obtido usando um eletrodo de CV após a modificação pela adsorção do ligante AS em meio de DMSO, em

solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial equilíbrio de $\sim 0,6 \text{ V}$ vs. ECS e perturbação ac de 10 mV (rms)78

Figura 31 Circuito equivalente usado para ajuste de suas respostas aos espectros de impedância eletroquímica para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ obtidos usando um eletrodo de CV sem modificação e após as adsorções79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADMS – Ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico

ADMS-Cu₂– Complexo de cobre formado com o ácido dimercaptosuccínico

AMS – Ácido mercaptosuccínico

AMS-Cu – Complexo de cobre formado com o ácido mercaptosuccínico

AS – Ácido succínico

AS-Cu – Complexo de cobre formado com o ácido succínico

CV- Eletrodo de carbono vítreo

EQM – Eletrodos modificados quimicamente

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho na região do infravermelho médio por transformada de Fourier

UV-Vis – Espectroscopia da região ultravioleta visível

VC – Voltametria cíclica

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Temperatura de fusão para os compostos em análise	43
Tabela 2 Absorção típica de cromóforos	45
Tabela 3 Valor de máximo comprimento de onda e intensidade de banda de absorção	49
Tabela 4 Análise gravimétrica dos complexos. Obtenção de CuO por gravimetria	50
Tabela 5 Resultados, em triplicatas, da determinação de Cu nos complexos pela técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama	51
Tabela 6 Valores de pK_a 's dos compostos obtidos através da primeira derivada da titulação potenciométrica	52
Tabela 7 Comprimento de onda experimental e teórico para o AS, AMS, ADMS e o sal metálico utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho	56
Tabela 8 Picos de oxidação e redução da caracterização eletroquímica dos ligantes e complexos através da técnica de voltametria cíclica	64
Tabela 9 Tempos de adsorção química para a modificação do eletrodo de CV, com os ligantes e seus respectivos complexos na concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, nos dois meios estudados	66
Tabela 10 Coeficientes difusionais calculados para o eletrodo de CV modificado frente ao par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	68
Tabela 11 Valores calculados de ΔE_p e I_{pa}/I_{pc} para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre eletrodo de CV sem modificação e após ser submetido as diferentes adsorções em ambos os meios	70
Tabela 12 Valores obtidos para os elementos de circuito equivalente pelo ajuste das respostas dos circuitos mostrados na Figura 30 aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando eletrodos de CV sem modificação e após as adsorções. O ajuste foi feito pelo método não-linear dos mínimos quadrados (Boukamp, 1986)	79

SUMÁRIO

Introdução	17
Revisão bibliográfica	18
2.1 Eletrodo modificado	18
2.2 Eletrodo de carbono vítreo	18
2.3 Compostos de coordenação	19
2.4 Ácido succínico, ácido mercaptosuccínico e ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico	20
2.5 Técnicas utilizadas para a caracterização físico-química dos complexos	21
2.5.1 Espectroscopia no ultravioleta visível	21
2.5.2 Espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho médio	23
2.5.3 Absorção atômica	23
2.6 Técnicas utilizadas para investigação da resposta eletroquímica do eletrodo de CV modificado e para a caracterização eletroquímica dos ligantes e complexos	26
2.6.1 Técnicas eletroquímicas e conceitos fundamentais	26
2.6.2 Voltametria	29
2.6.3 Impedância Eletroquímica	32
Objetivos	35
3.1 Objetivo geral	35
3.1.1 Objetivo específico	35
Desenvolvimento	36
4.1 Síntese dos complexos	36
4.2 Caracterização físico-química dos complexos	37
4.2.1 Caracterização dos compostos por ponto de fusão	37
4.2.2 Caracterização dos compostos por deslocamento de bandas e transições eletrônicas através da técnica de espectroscopia na região do UV-Vis	37
4.2.3 Caracterização térmica dos complexos através da técnica de análise térmica gravimétrica	37

4.2.4 Determinação do teor de cobre nos complexos através da técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama	38
4.2.5 Obtenção das constantes de desprotonação dos compostos utilizando a técnica de titulação potenciométrica	38
4.2.6 Caracterização estrutural dos compostos e determinação dos sítios de coordenação dos ligantes ao íon Cu (II) por espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho médio	39
4.3 Experimentos eletroquímicos	39
4.3.1 Montagem da célula eletroquímica	39
4.3.2 Caracterizações eletroquímicas dos ligantes e complexos através da técnica de voltametria cíclica	40
4.4 Modificação e estudo da resposta eletroquímica do eletrodo de CV	40
4.4.1 Modificação do eletrodo de CV por adsorção química	40
4.4.2 Avaliação da resposta eletroquímica do eletrodo CV frente ao par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sem modificação e após ser modificado	41
4.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) com eletrodo de CV sem modificação e modificado com os compostos adsorvidos em meio orgânico	41
Resultados e discussões	42
5.1 Síntese dos complexos	42
5.2 Caracterização físico-química dos complexos	43
5.2.1 Caracterização dos compostos por ponto de fusão	43
5.2.2 Caracterização dos compostos por deslocamento de bandas e transições eletrônicas através da técnica de espectroscopia na região do UV-Vis	44
5.2.3 Caracterização térmica dos complexos através da técnica de análise térmica gravimétrica	50
5.2.4 Determinação do teor de cobre nos complexos através da técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama	51
5.2.5 Obtenção das constantes de desprotonação dos compostos utilizando a técnica de titulação potenciométrica	51
5.2.6 Caracterização estrutural dos compostos e determinação dos sítios de coordenação dos ligantes ao íon Cu (II) por espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho médio	55
5.3 Experimentos eletroquímicos	63

5.3.1 Montagem da célula eletroquímica	63
5.3.2 Caracterizações eletroquímicas dos ligantes e complexos através da técnica de voltametria cíclica	63
5.4 Modificação e estudo da resposta eletroquímica do eletrodo de CV	65
5.4.1 Modificação do eletrodo de CV por adsorção química	65
5.4.2 Avaliação da resposta eletroquímica do eletrodo CV frente ao par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sem modificação e após ser modificado	67
5.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) com eletrodo de CV sem modificação e modificado com os compostos adsorvidos em meio orgânico	74
Conclusões	80
Referências	83

INTRODUÇÃO

As sínteses de complexos de coordenação vêm recebendo um destaque considerável da comunidade científica na última década, em virtude da variedade estrutural de seus complexos e pelas possibilidades de novas aplicações tecnológicas^[1]. Neste trabalho os complexos metálicos foram sintetizados a partir do ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico (ADMS), ácido succínico (AS) e ácido mercaptosuccínico (AMS), segundo uma adaptação da metodologia proposta por Dung^[2].

Recentemente nosso grupo de pesquisa realizou estudos para determinação de antibiótico em urina suína e bovina utilizando eletrodos de pasta de carbono modificados com o ácido succínico e seus respectivos complexos de Zn e Fe, devidos aos bons resultados obtidos a partir desses estudos o nosso interesse em caracterizar estruturalmente e eletroquimicamente esses compostos. De acordo com o conceito de Pearson^[3] ácidos duros tendem a ter uma interação preferencial por bases duras e bases moles interagem preferencialmente com ácidos moles^[3], ao se analisar a estrutura molecular dos AS, AMS e ADMS observa-se a presença de grupos carboxílicos que ao desprotonarem formam RCOO^- considerado por Pearson como um base dura, na estrutura de AMS e ADMS existe o grupo RSH que ao perder o hidrogênio forma RS^- considerado como base mole^[3], 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 metálico Cu^{2+} uma vez que este apresenta características de ácido intermediário, favorecendo sua complexação com os dois possíveis sítios de coordenação presentes nos ligantes.

A caracterização físico-química destes complexos foi realizada aplicando as técnicas de espectroscopia de infravermelho na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia da região UV-VIS, além das técnicas convencionais de titulação potenciométrica, ponto de fusão e análise gravimétrica. Essas técnicas forneceram informações sobre grau de hidratação, comportamento térmico, estequiometria, sítios de coordenação, entre outras. A caracterização eletroquímica destes compostos foi realizada utilizando a técnica de voltametria cíclica.

Após as caracterizações físico-químicas e eletroquímicas os complexos, assim como seus respectivos ligantes, foram utilizados na modificação de eletrodos de carbono vítreo através da adsorção química, utilizando dois meios de adsorção, o meio orgânico e o meio

aquoso, efetuando o estudo das propriedades eletroquímicas destes eletrodos modificados para o desenvolvimento de futuros sensores eletroquímicos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Eletrodos Modificados

Experimentos com eletrodos quimicamente modificados (EQM) foram feitos pela primeira vez por Murray^[4], na década de 1970, para descrever um eletrodo com grupos químicos imobilizados em sua superfície. Desde então os EQM têm sido objeto de estudo e considerável interesse porque representam eletrodos que são racionalmente desenhados para alterar propriedades eletroquímicas. Por exemplo, uma modificação química pode melhorar as propriedades eletrocatalíticas de um eletrodo ou mudar sua seletividade por meio de espécies eletroativas^[5].

As moléculas eletrocataliticamente ativas são ligadas à superfície de eletrodos e agem como pontes de transferência de elétrons entre o eletrodo e a espécie eletroativa na solução^[4].

A utilização de eletrodos modificados por monocamadas auto-organizadas (SAM – do inglês, Self-Assembled Monolayers), em eletroanalítica oferece grandes vantagens em função de suas propriedades, como por exemplo, a possibilidade de se obter uma estrutura molecular ordenada especificamente orientada, faz com que seja possível aperfeiçoar processos de complexação e/ou transferência de elétrons que são fundamentais no desenvolvimento de sensores químicos^[4,6].

Adicionalmente, a alta organização das monocamadas assegura um comportamento homogêneo em toda a superfície do eletrodo, contribuindo para a obtenção de resultados com maior sensibilidade e reprodutibilidade. Além disto, a dimensão da monocamada, que se situa em escala molecular, evita uma difusão lenta das espécies eletroativas para a superfície, principalmente quando comparada com a cinética apresentada pelos eletrodos modificados com filmes poliméricos finos ou por compósitos^[4,7].

2.2 Eletrodo de carbono vítreo

A escolha do material como eletrodo base, cuja superfície será modificada, é um aspecto muito importante na preparação de um EQM. Este substrato deve apresentar

características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de modificação escolhido. Há vários materiais que servem como substrato, dentre os materiais convencionais destacam-se o carbono vítreo (CV)^[6].

O eletrodo de carbono vítreo apresenta características como, boa condutividade elétrica, estabilidade térmica e robustez. Essas características possibilitam a utilização dos eletrodos de CV como base para modificação e assim, monitoramento de processos de transferência de carga, suporte para polímeros eletroativos e modificadores de superfície.

A adsorção consiste em um dos métodos mais simples de modificação de eletrodos de CV, pois, trata-se da dissolução do agente modificador em um solvente e a exposição do eletrodo à solução. Este trabalho utilizou como solvente orgânico o DMSO e como solvente aquoso ácido sulfúrico à 0,1M permanecendo o eletrodo em exposição ao modificador em banho ultrassônico por um tempo pré-determinado, realizando o estudo não só a respeito da resposta eletroquímica do eletrodo de CV modificado frente a um par redox conhecido, mas também, avaliando a influencia do meio de adsorção e do tempo de exposição aos modificadores.

2.3 Compostos de coordenação

No contexto da química de coordenação, o termo complexo significa um átomo metálico ou íon central rodeado por um conjunto de ligantes, onde o ligante é um íon ou molécula que pode existir independente^[1]. Um complexo é a combinação de um ácido de Lewis, com várias bases de Lewis. Geralmente o átomo central é um metal de transição e o ligante ocupa mais de uma posição de coordenação formando uma estrutura cíclica denominada quelato^[1,3]. Cada ligante no complexo deve ter pelo menos um par de elétrons livres para se ligar ao íon ou ao átomo central por covalência coordenada^[8]. O número de coordenação é definido como o número de ligações formadas pelos ligantes ao átomo central em um complexo^[8,9].

Com relação às propriedades químicas e físicas dos complexos de coordenação observa-se uma grande variação. Alguns compostos quando dissolvidos, dissociam-se em suas espécies constituintes enquanto outros permanecem com os ligantes coordenados aos metais^[2]. Na estabilidade térmica alguns são estáveis apenas em temperaturas amenas enquanto outros mantêm suas identidades mesmo a altas temperaturas^[8].

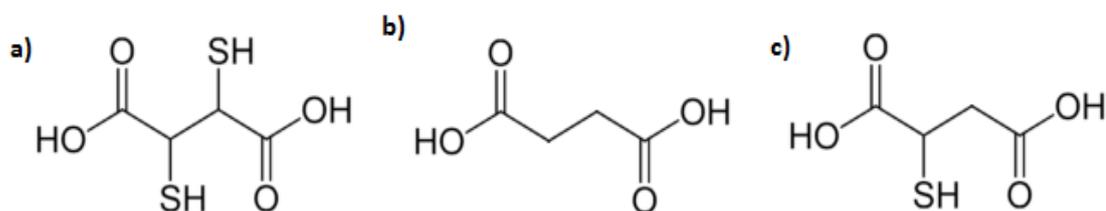
A busca de novos modificadores para preparação de eletrodos quimicamente modificados (EQM) tem sido tema de pesquisa regular na eletroquímica. Nosso grupo têm se dedicado a investigar a potencialidade do uso dos AS, AMS, ADMS e complexos metálicos como modificadores de eletrodos, devido à sua baixa solubilidade em meio aquoso. Tal propriedade sugere seu uso como modificador na adsorção de eletrodo de carbono vítreo (ECV), como mediadores de transferência de elétrons em reações eletroquímicas.

2.4 Ácido succínico (AS), Ácido mercaptosuccínico (AMS) e Ácido meso-2,3-dímercaptosuccínico (ADMS).

Muitos trabalhos relatam a aplicação de filmes de ADMS, AMS e AS como sensores^[10-23] e é conhecido que superfícies eletródicas modificadas via eletroquímica (redução ou oxidação) apresentam camadas mais estáveis em superfícies de ouro do que camadas quimisorvidas de alcanotióis com respeito a longo tempo de estabilidade, habilidade para suportar ciclagem repetitiva, ampliação na janela de potencial a qual as camadas permanecem no eletrodo^[16], e a habilidade para suportar sonicação^[15].

A caracterização eletroquímica de eletrodepósitos de ADMS, MAS e AS nos fornecerá informações a respeito de seu comportamento frente a sistemas redox conhecidos, esses resultados poderão servir como diagnósticos na construção sensores eletroquímicos para detecção de metais. A Figura 1 demonstra a estrutura dos ácidos utilizados neste trabalho.

Figura 1 Estrutura molecular dos ácidos (A) ADMS, (B) AS e (C) AMS.



Fonte: Autor.

O ácido succínico, ou ácido butanodióico, possui fórmula molecular $C_4H_6O_4$, seu ponto de fusão está entre 185-187°C e apresenta Massa Molar de 118,09 g/mol. É um ácido orgânico dicarboxílico que participa do metabolismo energético em todas as células animais e vegetais como um intermediário do ciclo de Krebs^[24]. É utilizado em uma série de aplicações industriais entre as suas principais aplicações destacam-se a preparação de solventes, vernizes,

perfumes, fabricação de tintas, na indústria alimentícia é utilizado na produção de bebidas como refrigerantes e cerveja^[24,25].

O ácido mercaptosuccínico possui fórmula molecular $C_4H_6O_4S$, seu ponto de fusão está entre $155-157^\circ C$ e apresenta massa molar de $150.15 g/mol$ ^[26,27]. Trata-se de um forte agente contaminante da água, pode provocar irritação cutânea e ocular grave se ministrado de maneira inadequada^[26,27]. Tem potencial atividade anti-oxidante em adição à sua habilidade como agente quelante^[28].

O Ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico ou succímero (ADMS - $C_4H_6O_4S_2$), apresenta ponto de fusão em torno de $196 - 198^\circ C$ e massa molar de $182,22 g/mol$, trata-se de um agente quelante administrado oralmente, bastante usado em terapia contra envenenamento com mercúrio, arsênio, cádmio e chumbo (formando complexos estáveis e solúveis em água)^[29,30]. O ADMS também pode ser usado como agente de desintoxicação para vanádio^[31]. Possui dois grupos sulfidrílicos (SH) em sua estrutura. ADMS com sua ação antioxidante^[24,30] consegue seqüestrar espécies reativas ao oxigênio^[29,32] reduzindo, portanto, o 'stress' oxidativo^[10,29].

2.5 Técnicas utilizadas para caracterização físico-química dos complexos

2.5.1 Espectroscopia no ultravioleta visível

A maioria das moléculas orgânicas e dos grupos funcionais são transparentes nas regiões do espectro eletromagnético ultravioleta (UV) e visível (VIS), isto é, as regiões onde os comprimentos de onda vão de $190 a 800 nm$. Conseqüentemente a espectroscopia de absorção tem pouca utilidade nessa faixa de comprimento de onda, contudo, em alguns casos é possível obter informações úteis dessas regiões do espectro. As informações obtidas neste trabalho foram combinadas com detalhes fornecidos pelos espectros no infravermelho e pelas titulações potenciométricas permitindo supor a complexação do íon metálico com os ligantes em estudo gerando propostas estruturais valiosas^[34].

Quando uma radiação contínua atravessa um material transparente, uma parte da radiação pode ser absorvida. Se isso ocorrer, a radiação residual, ao atravessar um prisma, produzirá um espectro com intervalos transparentes, denominado espectro de absorção. Como resultado da absorção de energia, átomos ou moléculas passam de um estado de energia mais baixa (fundamental) para um estado de energia maior (estado excitado). No caso da

espectroscopia ultravioleta visível, as transições que resultam em absorção de radiação eletromagnética nessa região do espectro ocorrem entre níveis eletrônicos.

Quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital desocupado de maior energia potencial. Em geral, a transição mais provável é do orbital ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital desocupado de menor energia (LUMO) que resultam em absorção^[34]. De um modo geral, o princípio da espectroscopia de absorção está fundamentado no fato de que quanto maior for o número de moléculas capazes de absorver luz de um certo comprimento de onda, maior será a extensão dessa absorção. Além disso, quanto maior for a eficiência que uma molécula tem de absorver luz em um comprimento de onda, maior será a extensão dessa absorção^[34]. Com base nessas idéias iniciais, formulou-se a seguinte expressão empírica, chamada de *Lei de Beer-Lambert*.

Uma absorvidade molar é uma propriedade da molécula que passa por uma transição eletrônica e não é uma função dos parâmetros variáveis envolvidos na preparação de uma solução^[34]. As dimensões do sistema absorvente e a probabilidade de a transição eletrônica ocorrer são os fatores que controlam a absorvidade, que vai de 0 a 10^6 . Valores acima de 10^4 são denominados absorções de alta intensidade, enquanto valores abaixo de 10^3 são absorções de baixa intensidade^[31]. Transições proibidas têm absorvidade entre 0 e 1.000.

A lei de Beer-Lambert é rigorosamente obedecida quando uma única espécie gera a absorção observada. No entanto, essa lei pode não ser obedecida quando diferentes formas de moléculas absorventes estão em equilíbrio, quando o soluto e o solvente formam complexos por meio de algum tipo de associação, quando existe equilíbrio térmico entre o estado eletrônico fundamental e um estado excitado de baixa energia, ou quando compostos fluorescentes ou compostos que são modificados pela irradiação estão presentes^[35].

Apesar de a absorção de radiação ultravioleta resultar na excitação de elétrons do estado fundamental, os núcleos que os elétrons unem em ligações têm um papel importante na determinação de quais comprimentos de onda da radiação são absorvidos. Os núcleos determinam a força com a qual os elétrons são ligados e, assim, influenciam o espaçamento de energia entre os estados fundamental e excitado. Por conseguinte, a energia característica de uma transição e o comprimento de onda da radiação absorvida são propriedades de um grupo de átomos não dos elétrons individualmente. O grupo de átomos que tal absorção é chamado de cromóforo^[34].

2.5.2 Espectroscopia de Reflectância Total Atenuada na região do infravermelho médio (ATR)

As informações obtidas neste trabalho com a utilização da técnica de espectroscopia de infravermelho em conjunto com a titulação potenciométrica permitiram propor os sítios de coordenação que se complexariam com o íon Cu(II) através da comparação das energias vibracionais dos possíveis átomos ligantes e das constantes de desprotonação obtidas.

Quase todos os compostos que tenham ligações covalentes, sejam orgânicos ou inorgânicos, absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético^[34]. Essa região envolve comprimentos de onda maiores do que aqueles associados à luz visível, que vão de aproximadamente 400 a 800 nm, mas menores do que aqueles associados a microondas, que são maiores que 1mm. A absorção de radiação no infravermelho corresponde a alterações de energia da ordem de 8 a 40 kJmol⁻¹. A radiação nessa faixa de energia corresponde à faixa que engloba frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações – os modos mais simples de movimento vibracional na maioria das moléculas com caráter mais covalente^[5,7,34]. As vibrações de estiramento assimétrico ocorrem em frequências mais altas do que vibrações de estiramento simétrico; além disso, vibrações de estiramento ocorrem em frequências mais altas do que vibrações de dobramento^[34]. No processo de absorção de energia são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula em questão, e a energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula. Apenas as ligações que têm um momento de dipolo que muda como uma função do tempo são capazes de absorver radiação no infravermelho^[34].

2.5.3 Absorção Atômica

A espectroscopia de absorção atômica de chama permitiu determinar conjuntamente com a análise gravimétrica a concentração de cobre presente nos complexos propondo a razão estequiométrica entre metal e ligante.

A teoria quântica, modelo atual da estrutura química, informa que os níveis de energia dos elétrons em átomos neutros são quantizados, isto é, os elétrons assumem estados discretos de energia e só passam de um nível de energia para outro se receber uma quantidade exata de energia. Essa energia pode ser muito alta e fazer com que o elétron saia da estrutura atômica e

o átomo neutro torne-se um íon. A partir desse limite, que é a energia de ionização, o átomo neutro passa a poder receber qualquer quantidade de energia e não mais "pacotes discretos". Cada elemento químico tem estrutura eletrônica e níveis de energia diferenciados, tem uma energia de ionização característica e absorve uma série diferente de "pacotes discretos"^[36-38].

O que se mede diretamente não é a quantidade de luz absorvida. Só se poderia fazer isto se houvesse um detector junto a cada átomo, para ver se ele absorveu ou não o fóton. O que se faz normalmente é medir a luz que consegue passar, e não a luz que é absorvida. Se um feixe de luz com intensidade P_0 é incidido sobre a região que contém os átomos capazes de absorver, após passar pela região, ele terá uma nova intensidade P , menor do que P_0 , pois uma parte da luz foi absorvida. A nova intensidade é então detectada. A intensidade de P depende da intensidade de P_0 , da concentração dos átomos na região, da distância percorrida pelo feixe de luz, do λ que incide e, é claro, de que espécie são os átomos^[36-38].

Para medir concentração, os outros fatores que não sejam a concentração dos átomos não podem variar e deve-se manter^[38]:

- o mesmo comprimento de onda para o mesmo tipo de amostra.
- a mesma distância percorrida.
- a mesma intensidade de P_0 .

Como P depende de P_0 , há que se garantir que P_0 é sempre igual nas diferentes medições, para isto, mede-se a razão P/P_0 . Essa razão é chamada de transmitância (T), definida como: $T = P/P_0$. Essa razão independe da intensidade isolada de P ou de P_0 . Utiliza-se também porcentagem de transmitância ($\%T$), onde $\%T = 100 T$. Os valores de T vão de 0 a 1, e a $\%T$ vai de 0 a 100. A medida de P_0 é feita com a região desprovida dos átomos que absorvem. Dessa forma, o decréscimo de transmitância em P será devido única e exclusivamente à ação da espécie atômica absorvente^[37,38].

A transmitância estabelece uma relação exponencial inversa com a concentração^[36-38]: $T = 10^{-kC}$, onde k é uma constante de proporcionalidade, que pode ser alterada pelas condições experimentais, e C é a concentração. Para escapar de uma relação matemática trabalhosa, utiliza-se o logaritmo do inverso da transmitância, denominado de absorbância (A), que é então diretamente proporcional à concentração. Esta última equação é chamada de lei de Lambert-Beer^[36-38]:

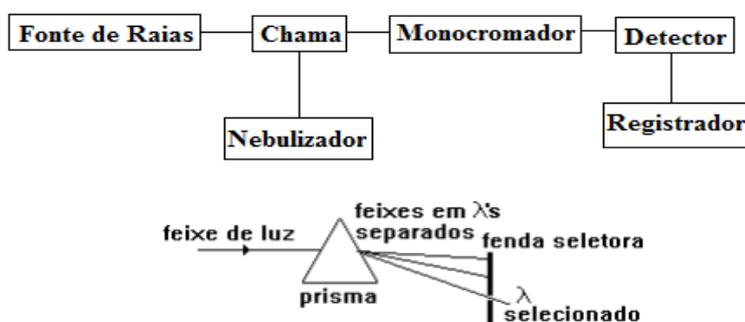
$$A = \log 1/T \rightarrow A = kC$$

Um aparelho concebido para medir a transmitância tem uma fonte de luz que emite os comprimentos de onda apropriados. Após essa fonte de luz, existe a região que contém a espécie atômica. Após essa região, um monocromador, dispositivo que seleciona o

comprimento de onda que incide sobre a amostra. Depois do monocromador, existe um detector que gera um sinal elétrico proporcional à intensidade de luz percebida. Este sinal elétrico é repassado a um registrador qualquer (voltímetro, amperímetro, etc.) e, dependendo do tipo de sinal elétrico gerado, pode ainda ser transformado num sinal digital e armazenado por um computador. Os monocromadores mais sofisticados são os que contêm prisma ou rede de difração.

Um monocromador com prisma teria o seguinte esquema básico^[37,38] demonstrado na Figura 2:

Figura 2 Representação de um equipamento com Monocromador de prisma.



Fonte: Manual do AAnalyst 100, Perkin Elmer

Para selecionar outra faixa de comprimento de onda, basta que o prisma (ou a rede) esteja montado em uma base giratória. Ao girar o prisma, outros comprimentos de onda vão incidir sobre a fenda seletora. O mesmo efeito é obtido ao se girar a fenda ou mudar-se o ângulo de incidência do feixe de luz. Todo o conjunto do monocromador tem que estar fechado para evitar a interferência da luz ambiente^[36,38].

A maioria dos equipamentos modernos de espectrofotometria atômica é capaz de medir tanto a radiação absorvida por uma espécie atômica como a sua emissão.

Cada elemento tem um número específico de elétrons associados com seu núcleo. A configuração mais estável de um átomo é denominada “estado fundamental” e representa a forma como este é comumente encontrado no estado gasoso. Se uma determinada quantidade de energia é aplicada sobre o átomo e esta é absorvida, um dos elétrons mais externos será promovido a um nível energético superior, levando o átomo a uma configuração energética menos estável denominada “estado excitado”. Uma vez que esta configuração é instável, o átomo retorna imediatamente para o “estado fundamental”, liberando a energia absorvida sob

a forma de luz. Esses dois processos (absorção e emissão de luz) são explorados, com fins analíticos, através das técnicas de Emissão Atômica e Absorção Atômica^[38].

Na técnica de emissão atômica, estão envolvidos os processos de excitação (absorção de energia) e decaimento (liberação de energia). Na técnica de emissão o átomo é colocado em um ambiente com alta disponibilidade de energia a fim de serem produzidos átomos no “estado excitado”. Este ambiente pode ser obtido por meio de chama, em forno de grafite, ou, mais recentemente, através de um plasma. Nas fontes de luz para absorção atômica (lâmpadas de cátodo oco), o estado excitado é obtido por colisão do átomo com partículas aceleradas (elétrons ou íons). Os átomos excitados, sendo instáveis, retornam espontaneamente para o “estado fundamental”, emitindo luz^[37,38].

O espectro de emissão de uma espécie atômica consiste numa coleção de comprimentos de onda de emissão denominadas linhas de emissão, por causa de sua natureza discreta. A intensidade de uma linha de emissão aumenta na medida em que aumenta a proporção de átomos excitados para aquele estado específico de um dado elemento, em relação à população total dos átomos daquele elemento. No processo de Absorção atômica os átomos no “estado fundamental” são capazes de absorver energia luminosa de um comprimento de onda específico, alcançando um “estado excitado”. Aumentando-se o número de átomos presentes no caminho ótico pode-se aumentar a quantidade de radiação absorvida. Medindo-se a variação da quantidade de luz transmitida, pode-se realizar uma determinação quantitativa do analito presente^[36-38].

Na técnica de absorção atômica, fontes especiais de luz conjugadas com sistemas eficientes de seleção de comprimentos de onda permitem a determinação específica de elementos, neste trabalho o elemento em estudo trata-se do cobre.

2.6 Técnicas utilizadas para investigação da resposta eletroquímica do eletrodo de CV modificado e para a caracterização eletroquímica dos ligantes e complexos

2.6.1 Técnicas Eletroquímicas e Conceitos Fundamentais

O objetivo fundamental da eletroquímica é o estudo de sistemas capazes de entregar trabalho útil elétrico a partir de reações de oxirredução (células galvânicas) ou de sistemas nos quais ocorrem processos de oxirredução ao receberem trabalho útil elétrico (eletrolise)^[39].

Segundo Faraday, ao se passar uma corrente elétrica através de uma interface metal/eletrólito, ocorrem reações de oxidação ou de redução nas quais o metal pode, ou não, participar^[39,40]. O que nos leva a forma genérica sobre a lei de Faraday; a passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica. Quantitativamente, Faraday também propôs: A magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa^[39]. Isto corresponde a dizer que, se um equivalente de elétrons flui através de uma interface, um equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletródico deverá ser oxidado ou reduzido. A carga correspondente a um equivalente de elétrons é tradicionalmente conhecida pelo nome do autor da lei (Faraday) e corresponde, matematicamente, a^[39]:

$$F = Ne$$

Onde F é Faraday, N é o número de Avogadro e e é a carga do elétron. Substituindo-se os valores de Ne , obtém-se com boa aproximação $F = 96.500C$.

Portanto, em uma eletrólise na qual a corrente é mantida constante, a massa de material envolvida em cada um dos processos eletródicos pode ser calculada pela reação^[40]:

$$m = Eq \cdot I \cdot t / F$$

Onde I é a corrente, t é o tempo e Eq é o equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletródico, ou seja^[40],

$$Eq = \text{mol} / n$$

Sendo n o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

Um sistema eletroquímico deve ser composto, no mínimo, por dois eletrodos (condutores eletrônicos) imersos em um eletrólito que transporta íons, sendo estes, componentes básicos onde ocorrem os fenômenos eletroquímicos. Assim, podem-se situar os estudos eletroquímicos como focalizados em dois objetivos principais e distintos: o estudo dos eletrodos e o estudo do eletrólito^[41].

Estudo do Eletrólito: Podem ser realizados em condições de equilíbrio, ou seja, quando não circula corrente elétrica, enfocando-se os conceitos da termodinâmica dos eletrólitos, das teorias de dissociação eletrolítica, das teorias da interação íon-íon, íon-dipolo, etc. e dos equilíbrios iônicos em solução. Em condições fora de equilíbrio, quando circula corrente elétrica, abordam-se os fenômenos de transporte de massa ou mais especificamente a difusão, a migração e a convecção^[39].

Estudos da Interface Eletrodo/Solução: Como os fenômenos eletroquímicos ocorrem na interface eletrodo/solução, os estudos eletroquímicos se concentram frequentemente nos processos que ocorrem nesta zona. Sob condições de equilíbrio, utiliza-se os conceitos de termodinâmica eletroquímica para abordar os equilíbrios das reações e os equilíbrios presentes na interface, incluindo nesse último caso, as teorias da dupla camada elétrica resultante da anisotropia de forças que ocorre quando duas fases com composições distintas são colocadas em contato^[42].

O fenômeno de passagem de corrente elétrica através de uma célula eletroquímica provoca um desequilíbrio no sistema, que pode ser de forma simplificada caracterizado pelos seguintes fenômenos^[39]:

- Necessariamente ocorre um par de reações nos eletrodos (transferência de carga)
- Verifica-se movimentação de espécies na solução eletrolítica (condução iônica)
- Surge o fenômeno de polarização eletródica (deslocamento dos potenciais dos eletrodos), que é consequência dos dois anteriores.

Há três formas pelas quais ocorrem movimentos de íons ou moléculas neutras em uma solução: difusão, convecção e migração.

Trata-se de difusão o movimento de íons ou espécies neutras devido à existência de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração. Em um sistema eletroquímico, o fenômeno de difusão pode aparecer como consequência da reação eletrodica. Como esta reação ocorre apenas na interface eletrodo/solução consumindo o reagente nesta região, sua concentração torna-se menor quando comparada com aquela no interior da solução. Quanto maior é a corrente, maior será o consumo de reagente e, portanto, maior será o decréscimo da concentração até que, no limite, para corrente muito elevada, a concentração controla o processo^[39,40].

Transporte por Convecção ocorre quando os íons ou espécies neutras movimentam-se devido à agitação da solução, seja devido a ação da gravidade, como ocorre em reações exotérmicas, ou por ação de fenômenos externos, como no caso do eletrodo de disco rotatório^[39].

O transporte de Migração é o movimento de espécies iônicas devido à ação de campos elétricos ou a gradientes de potencial elétricos. É o fenômeno responsável pela condução de eletricidade nos eletrólitos. Qualquer condutor metálico ou eletrolítico é caracterizado por uma grandeza elétrica denominada de *resistência específica* ou *resistividade* (ρ). Uma porção

de eletrólito com comprimento l (cm) e área A (Ω cm) terá uma resistência elétrica que pode ser expressa por^[39]:

$$R = \rho (l/A)$$

Para soluções eletrolíticas é comum utilizar-se outra magnitude: a condutância específica ou condutividade do eletrólito K , que é igual ao inverso da resistência específica. Outro conceito importante é o do número de transporte (t_i) que representa a fração da corrente elétrica total transportada por uma dada espécie iônica presente na solução^[39,40].

A região fronteira entre duas fases com composição distintas é caracterizada pela presença de forças anisotrópicas. Em uma interface eletrodo/solução eletrolítica, os fenômenos ocorrem de forma de que a queda de potencial entre o eletrodo e a solução pode ser controlada através de um circuito externo. A região fronteira neste caso é denominada dupla camada elétrica. Neste caso, a anisotropia de forças, incluindo as forças eletrostáticas presentes nesta interface, resulta em acúmulo ou carência de determinadas espécies sobre a superfície interfacial em relação ao meio da solução (adsorção). Adicionalmente, deve-se levar em consideração que nas interfaces eletrodo/solução é possível impor uma diferença de potencial variável através de uma fonte externa^[40].

As técnicas eletroquímicas envolvem medidas de parâmetros elétricos tais como corrente, potencial e carga^[39]. Podem fornecer baixos limites de detecção e muitas informações relacionadas ao sistema eletroquímico. Uma das vantagens de se utilizar procedimentos eletroquímicos é obter medidas específicas para o estado de oxidação característico do analito^[41].

A voltametria é uma das técnicas mais utilizadas quando se deseja estudar o comportamento eletroquímico de um composto ou a superfície de um eletrodo; neste trabalho utilizamos a técnica de voltametria cíclica para avaliar o comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo sem modificação e após ser modificado com os complexos metálicos e seus respectivos ligantes em dois meios de adsorção, o meio orgânico e o aquoso. Também se utilizou esta técnica para caracterizar eletroquimicamente os modificadores.

2.6.2 Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroanalítica baseada em fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície^[38]. É uma técnica classificada como dinâmica que abrange um grupo de métodos

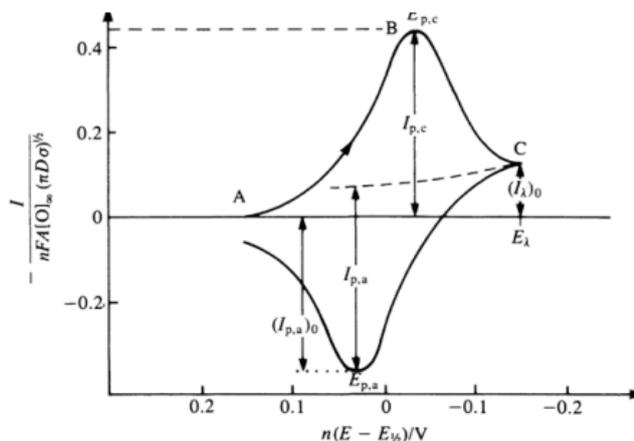
eletroanalíticos em que a informação sobre o analito é obtida por meio de medidas de corrente elétrica em função do potencial aplicado^[39].

A magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução pode ser relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e, conseqüentemente, na cela eletroquímica^[40].

Na química inorgânica, analítica e físico-química, a voltametria destaca-se como uma técnica de ampla aplicação que possibilita o estudo do processo de oxi-redução de compostos, através das análises de processos de adsorção em superfícies e de mecanismos de transferências de elétrons em superfícies de eletrodos quimicamente modificados, além de fornecer informações preciosas sobre estudos de corrosão e de análises de metais em amostras pré-determinadas.

Dentre as técnicas voltamétricas destacam-se a voltametria cíclica^[40]. A voltametria cíclica provavelmente é uma das técnicas mais versáteis para o estudo de espécies eletroativas em solução ou immobilizadas sobre eletrodos, fornecendo informações tanto quantitativas quanto qualitativas sobre o sistema^[41,43]. O voltamograma, nome dado ao gráfico correspondente às curvas voltamétricas obtidas em análise, permite determinar uma espécie em função da varredura de potencial aplicado ao sistema operacional, inicia-se a aplicação do potencial a um valor no qual nenhuma reação de oxi-redução ocorra, conforme o potencial é variado ocorre a transferência de carga entre o analito e a superfície do eletrodo, gerando um pico corrente proporcional a concentração deste composto, quando o potencial tiver atingido um valor no qual nenhuma reação de oxidação ou redução ocorra, o potencial é varrido no sentido inverso, até atingir seu valor inicial, conforme demonstrado na Figura 3^[40].

Figura 3 Voltamograma cíclico para sistema reversível utilizando a técnica de voltametria cíclica.



Fonte: Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O. *Electrochemistry Principles, Methods, and Applications*. Oxford University Press Oxford, 1993.

O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox sofrido pelo composto em questão.

Existem dois componentes principais que determinam as reações que ocorrem na superfície de um eletrodo: A transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo, podendo ocorrer também, reações químicas acopladas a alguns desses processos. Essas reações podem ser expressas pela equação de Butler-Volmer^[39,41-44]:

$$i = A \cdot i_0 \exp \left[\frac{(1 - \alpha)nF}{RT(E - E_{eq})} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha nF}{RT(E - E_{eq})} \right]$$

Onde:

- i – Corrente elétrica;
- E_{eq} – Potencial de equilíbrio (V);
- i_0 – Corrente de troca (A/m^2);
- n – Número de elétrons;
- R- Constante universal dos gases;
- A – Área do eletrodo de trabalho;
- E – Potencial do eletrodo;
- T – Temperatura absoluta (K);
- F – Constante de Faraday;
- α – Coeficiente de transferência de carga.

Para uma reação reversível, ou seja, para uma reação que ocorre com velocidade suficiente para estabelecer um equilíbrio na interface, a equação de Butler-Volmer se reduz a equação de Nernst, pois como a cinética da reação de transferência de carga é rápida, apenas a etapa de transferência de massa será relevante para o processo^[39]. Nos processos por difusão, considera-se que a velocidade de transferência de elétrons na superfície esta em equilíbrio, neste caso, a corrente de pico é proporcional a concentração da espécie eletroativa, á raiz quadrada da velocidade de varredura, á área do eletrodo e ao coeficiente de difusão (equação Randles-Sevcik). Sistemas eletroquímicos podem comportar-se reversivelmente (red/ox) ou não (red/ox), o que incide diretamente no mecanismo de transferência de elétrons, bem como, no formalismo empregado para a extração de parâmetros eletroanalíticos^[44-46].Equação de Randles-Sevcik^[39,40]:

$$E = E^{\circ} + \left(\frac{2,3 RT}{nF} \right) \log \left(\frac{C_o}{C_r} \right)$$

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2}$$

Existem vários critérios para diagnosticar se um sistema eletroquímico comporta-se reversivelmente, dentre eles:

- i_p proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura;
- E_p independente da velocidade de varredura
- E_p de 28,5/n mV em 25°C;
- $E_p - E_p/2$ de 56,5/n mV em 25°C, onde $E_p/2$ representa o potencial que confere metade da resposta máxima de corrente

Em geral, o voltamograma de um sistema quase-reversível é mais definido e exibe uma grande distância entre os picos dos potenciais, se comparados com um sistema reversível^[40].

2.6.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada como técnica auxiliar na avaliação do comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo modificado em meio orgânico frente a um par redox conhecido. Trata-se da medida da capacidade de um circuito de resistir ao fluxo de uma determinada corrente elétrica quando se aplica uma certa voltagem através dos seus terminais^[47,48]. A impedância, expressa em ohms, é a razão entre a voltagem aplicada por meio de um par de terminais para o fluxo de corrente entre estes mesmos terminais. Em uma corrente contínua, circuito e impedância correspondem à resistência. Já na corrente alternada a impedância é uma função da resistência, capacitância e indutância^[49].

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução e estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica.

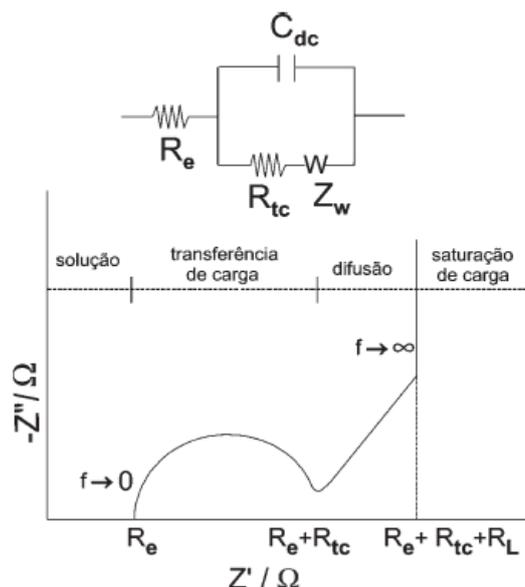
A técnica de espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos correlacionados ocorre em diferentes velocidades pela resistência do eletrólito R_e , uma impedância Z_l que contém vários sub-elementos que levam em consideração os efeitos na

interface eletrólito/filme, tais como camadas de reações intermediárias, transferência de carga, polarização interfacial, etc. Por fim, uma impedância Z_c deve ser adicionada no circuito equivalente (também em série), esta descreve o transporte de elétrons através do contato filme/coletor de corrente e os efeitos da dupla camada. A resposta do sistema será controlada pela etapa mais lenta, que controla a dinâmica do sistema e, portanto, apresenta maior interesse^[48,49].

Podem-se analisar reações de eletrodos utilizando circuitos elétricos equivalentes, os quais representam os processos relacionados às impedâncias Z_1 e Z_2 . O circuito da Figura 4 é conhecido como circuito de Randles^[49] e será utilizado aqui como um exemplo para a aplicação da EIE. Este modelo prevê que a corrente faradaica resultante das transferências eletrônicas na interface está sempre associada ao componente capacitivo^[49].

Os componentes do circuito e as diferentes regiões de resposta em frequência representam o processo eletroquímico global. A região de alta frequência está associada com a resistência da solução eletrolítica R_e . A região de frequências intermediárias está associada com a transferência de carga na interface, R_{tc} . O efeito de relaxação correspondente é apresentado no plano complexo ($jZ'' - Z'$) com um semicírculo, cuja constante de tempo é dada pelo produto $R_{tc} \times C_{dc}$ ^[49-50].

Figura 4 Modelo de circuito de EIE adotado por Randles.



Fonte: Bruce, P. G., *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

Dois parâmetros são obtidos da análise do semi-círculo: R_{tc} que é a medida do diâmetro e a frequência de relaxação característica, f_c , obtida no valor máximo do semi-

círculo. Em baixas frequências a impedância é caracterizada por processos de transporte de massa por difusão. Duas regiões podem ser identificadas no plano de impedância complexa: uma região linear com ângulo de fase $\pi/4$, correspondendo à difusão semi-infinita e representada pela impedância de Warburg, ZW , e uma segunda região linear ainda em baixas frequências com um ângulo de fase de $\pi/2$, associada com uma resposta puramente capacitiva. Considerando uma reação de eletrodo onde a etapa mais lenta está relacionada ao transporte iônico em direção à interface, é razoável considerar que a cinética da reação é limitada por difusão. Nestas condições o processo de difusão é progressivamente limitado pela acumulação de carga eletrônica na interface do eletrodo, resultando em uma capacitância CL , que é obtida através da Equação^[49]:

$$C_L = L^2/3DR_L$$

sendo que L é a espessura do eletrodo, D o coeficiente de difusão do íon no eletrólito e RL é a resistência limite determinada pela intersecção com o eixo real^[49].

O circuito de Randles descreve adequadamente os processos que ocorrem na região de altas frequências. Contudo, na região de baixa frequência, a análise é complexa e a interpretação física da CL não pode ser descrita como uma capacitância pura, sendo representada por um elemento de fase constante (EFC)^[49,50].

OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi sintetizar complexos metálicos de cobre para serem empregados como modificadores da superfície de eletrodos de carbono vítreo pela adsorção química avaliando o comportamento das propriedades eletroquímicas deste eletrodo modificado.

3.1.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar os complexos metálicos de Cobre aplicando as técnicas de espectroscopia de infravermelho, espectroscopia no ultravioleta, espectroscopia de absorção atômica, além de técnicas convencionais como ponto de fusão, análise gravimétrica e titulações potenciométricas;
- Caracterizar eletroquimicamente os complexos metálicos e os ligantes em sua forma ácida utilizando a técnica de voltametria cíclica.
- Solubilizar os complexos metálicos e seus respectivos ligantes em meio orgânico e meio aquoso para serem empregados na adsorção química do eletrodo de CV avaliando o tempo de exposição do eletrodo em ultrassom e a interferência destes meios na modificação da superfície eletródica.
- Investigar, por voltametria cíclica, o efeito dos compostos adsorvidos quimicamente nas respostas eletroquímicas em reações de transferência de carga com o par redox usado.
- Investigar, por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), o efeito das diferentes adsorções químicas no eletrodo de carbono vítreo em suas propriedades elétricas, na presença de reações de transferência de carga com o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

/4-

DESENVOLVIMENTO

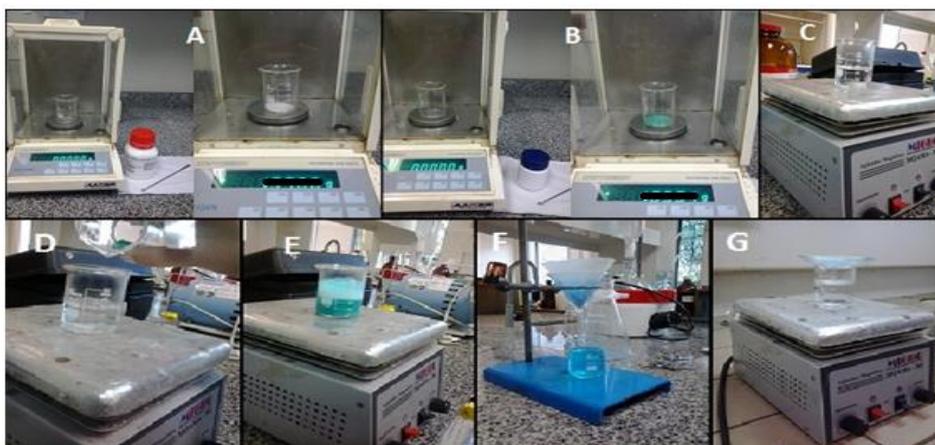
4.1 Sínteses dos complexos

Os ligantes ácidos succínico (AS), mercaptosuccínico (AMS), dimercaptosuccínico (ADMS) e o hidróxido carbonato de cobre foram fornecidos pela SigmaAldrich à P.A. A rota de síntese empregada é uma adaptação da metodologia proposta por Dung (1998)^[2] que envolve o uso direto dos ligantes em sua forma ácida. A razão estequiométrica entre metal e ligante para o preparo dos complexos é proposta nas equações de síntese 1, 2 e 3.

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, 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.

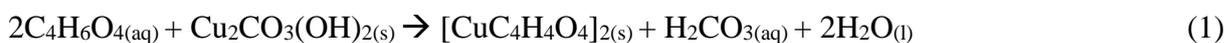
A Figura 5 demonstra as etapas de obtenção dos complexos de Cu (II).

Figura 5 Etapas de Síntese para os complexos metálicos: (A) Pesagem do ligante ácido. (B) Pesagem do carbonato de cobre. (C) Diluição em água do ligante ácido sob aquecimento e agitação constante. (D) Adição lenta do carbonato de cobre. (E) Mudança de coloração e aquecimento até ponto de fervura. (F) Filtração simples. (G) Secagem do precipitado em banho-maria.



Fonte: Autor.

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





4.2 Caracterizações físico-químicas dos complexos

4.2.1 Caracterização dos compostos por ponto de fusão

Uma vez que o ponto de fusão está diretamente relacionado com o tipo de ligação existente entre os átomos da substância, utilizou-se o ponto de fusão como técnica auxiliar de caracterização, podendo estimar a formação dos complexos, assim como, o teor de pureza obtido.

4.2.2 Caracterização dos compostos por deslocamento de bandas e transições eletrônicas através da técnica de espectroscopia na região do ultravioleta visível

As análises foram obtidas em espectrofotômetro UV-VisCary 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.

Os espectros observados pelo UV-vis permitiram estudar as transições eletrônicas propondo a complexação do íon Cu (II) através dos deslocamentos de bandas obtidos.

4.2.3 Caracterização térmica dos complexos através da técnica de análise térmica gravimétrica

Utilizou-se a análise térmica gravimétrica como amparo para a caracterização dos complexos, para tanto, utilizou-se uma mufla aquecedora da marca QUIMIS, com cadinhos de porcelana. Para a estabilização dos cadinhos, estes foram pesados e depois aquecidos à 600 °C por 1 hora, decorrido o resfriamento, os cadinhos foram novamente pesados, este processo foi repetido até que a massa dos cadinhos não apresentasse variação. Posterior estabilização dos cadinhos as amostras dos complexos metálicos pesadas foram pesados nos cadinhos e

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

A análise gravimétrica somada ao ponto de fusão permitiu avaliar o teor de pureza obtido na síntese dos complexos, esta técnica avaliada junto à espectroscopia de absorção atômica de chama forneceu informações sobre a estequiometria metal-ligante.

4.2.4 Determinação do teor de cobre nos complexos através da técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama

A determinação dos teores de Cu nos complexos foi feita em um espectrômetro de absorção atômica em chama AA 220FS (Agilent Technologies, EUA) utilizando lâmpada de cátodo oco monoelementar no comprimento de onda: 324,8 nm (Cu). A mistura gasosa composta por ar/C₂H₂ [99,7% (Air Liquide, SP, Brasil)] foi utilizada para atomização dos elementos. A taxa de aspiração foi fixada em 3,5 mL min⁻¹ 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⁻¹); foram preparadas por diluição apropriada das soluções estoques monoelementares de 1000 mg L⁻¹ em meio de 1,0% (v/v) HNO₃.

A diluição dos complexos foi realizada em água sob ultrassom por 2 horas de acordo com as concentrações de 2,12x10⁻⁵ mol/L para o AS-Cu; 3,97x10⁻⁵ mol/L para o AMS-Cu e de 3,80x10⁻⁵ mol/L para o ADMS-Cu₂. Todas as medidas foram feitas em triplicatas.

4.2.5 Obtenção das constantes de desprotonação dos compostos utilizando a técnica de titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica foi realizada com o auxílio do pHmetro da marca INSTRUTHERME modelo PH2000 e os dados coletados foram plotados no programa Microcal Origin 6.0. A solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L (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 mol/L.

Através da titulação potenciométrica foi possível obter as constantes de desprotonação que associadas aos espectros de infravermelho permitiram determinar quais sítios ativos dos ligantes estariam relacionados a coordenação com o metal cobre.

4.2.6 Caracterização estrutural dos compostos e determinação dos sítios de coordenação dos ligantes ao íon Cu (II) por espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho médio (ATR)

Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro com transformada de Fourier, Modelo JASCO – 4100. Utilizou-se os seguintes parâmetros: transmitância, 250 o número de varreduras, 2 cm^{-1} para a resolução e $4000 - 550\text{ cm}^{-1}$ para o intervalo de varredura.

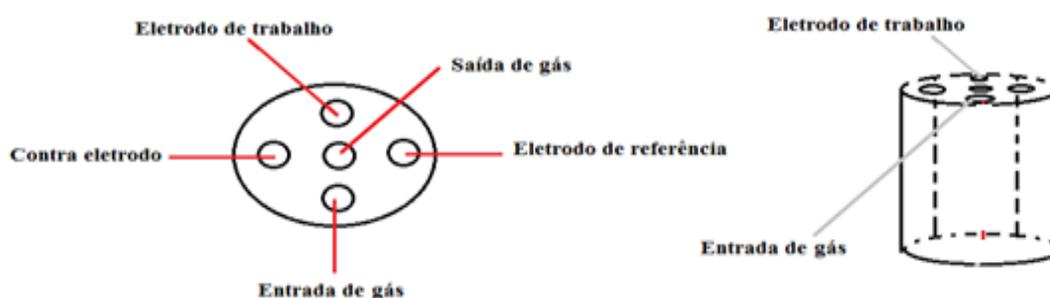
A utilização da espectroscopia na região do infravermelho permitiu determinar os sítios de coordenação dos ligantes ao metal cobre através da análise da energia vibracional dos possíveis átomos ligantes, os quais foram propostos ao se avaliar as desprotonações obtidas pela técnica de titulação potenciométrica.

4.3 Experimentos eletroquímicos

4.3.1 Montagem da célula eletroquímica para as medidas elétricas

Para melhor reprodutibilidade dos experimentos adotou-se um padrão de montagem da célula eletroquímica, onde colocou-se o eletrodo de trabalho em posição oposta a entrada de gás de nitrogênio. A vazão do gás foi fixada para todos os experimentos. A figura 6 esquematiza a montagem da célula eletroquímica indicando as posições adotadas para cada eletrodo.

Figura 6 Esquema de montagem da célula eletroquímica.



Fonte: Autor

4.3.2 Caracterizações eletroquímicas dos ligantes e complexos através da técnica de voltametria cíclica

Para a caracterização dos compostos utilizou-se uma célula eletroquímica de um único compartimento com capacidade para aproximadamente 30 mL de solução, com entrada para eletrodos de trabalho, contra-eletródo, eletródo de referência e borbulhador de gás. O eletródo de CV sem modificação foi utilizado como eletródo de trabalho. Como eletródo auxiliar usou-se uma placa de platina com área geométrica de aproximadamente 2,0 cm² e o calomelano saturado (ECS) como eletródo de referência. O eletrólito utilizado foi uma solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L (Mallinckrodt, 98,5%) preparado com reagente de grau analítico, água destilada e desionizada em um sistema Milli-Q (Millipore®). Os experimentos foram realizados em atmosfera inerte, gás N₂.

As voltametrias cíclicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato modelo μ Autolab, conectado a um microcomputador para aquisição de dados usando-se o software NOVA.

Para a caracterização eletroquímica os ácidos meso-2,3-dimercaptosuccínico, mercaptosuccímico e succínico isolados e complexados com o íon metálico Cu (II), foram adicionados a célula eletroquímica contendo 30 mL de eletrólito na concentração de 1x10⁻³ mol/L. A faixa de potencial estudada foi de -1.0 à 2.0 V com uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

4.4 Modificação e estudo da resposta eletroquímica do eletródo de CV

4.4.1 Modificação do eletródo de CV por adsorção química

A modificação da camada superficial do eletródo de CV foi realizada utilizando-se a adsorção química. Estudou-se a interferência não só dos modificadores no eletródo de carbono vítreo, mas também, a influência do meio em que os modificadores são solubilizados, para isso os complexos e os ligantes foram solubilizados na concentração de 1x10⁻³ mol/L em meio aquoso (H₂SO₄ a 0,1 mol/L) e em meio orgânico (DMSO).

Estudou-se também o tempo ideal de exposição do eletródo ao modificador em ultrassom para ambos os meios.

4.4.2 Avaliação da resposta eletroquímica do eletrodo CV frente ao par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sem modificação e após ser modificado.

As medidas eletroquímicas foram realizadas na mesma célula eletroquímica utilizada para a caracterização eletroquímica dos compostos com os mesmos eletrodos de trabalho, referencia e auxiliar, conforme é descrito no tópico 4.3. O eletrólito utilizado continua sendo uma solução de H_2SO_4 a 0,1 mol/L e os experimentos foram realizados em atmosfera inerte ($\text{N}_{2(\text{g})}$).

Para avaliação da atividade eletroquímica do eletrodo de CV, sem modificação e após diferentes modificações, utilizou-se a voltametria cíclica para investigar a resposta eletroquímica da espécie redox $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1,0 mmolL⁻¹.

As voltametrias cíclicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato modelo μ Autolab, conectado a um microcomputador para aquisição de dados usando-se o software NOVA. As velocidades de varredura de potencial variaram entre 10 mV/s e 750 mV/s.

4.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) com eletrodo de CV sem modificação e após ser modificado com os compostos por adsorção em meio orgânico

As propriedades elétricas do eletrodo de carbono vítreo modificado e sem modificação foram avaliadas utilizando-se a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para investigar a resposta frente ao sistema redox utilizado. Aplicou-se um potencial igual ao potencial de equilíbrio e uma perturbação de potencial ΔE de 10mV no intervalo de frequência 10mHz-100kHz.

Devido aos resultados obtidos na avaliação da atividade eletroquímica dos eletrodos modificados na voltametria cíclica optou-se pelo estudo da EIE somente nos eletrodos adsorvidos em meio orgânico (DMSO).

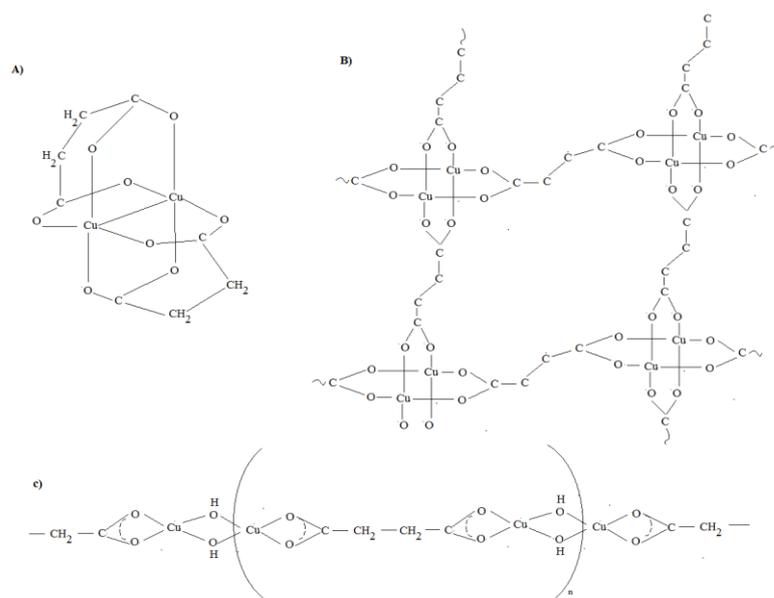
RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 – Sínteses dos complexos

Ao se adicionar lentamente o hidróxido carbonato de cobre observaram-se mudanças de colorações indicando a formação de complexos com Cu (II).

Provavelmente o composto aqui sintetizado entre Cu (II) e succínico apresenta uma das estruturas propostas na Figura 7, já os complexos de Cu (II) com mercaptosuccínico e dimercaptosuccínico a estrutura deve apenas ser similar, uma vez que o sítio de coordenação se diferencia do succínico.

Figura 7 Análise estrutural dos complexos de Cu(II) com succinato.



Fonte: Jasien, P. G.; Dhart, S. K. Studies of some Cu(II) succinate complexes. Received. 1979. 924 p.

A interação entre o metal Cu (II) em compostos poliméricos tem atraído grande atenção. Os complexos de Cu (II) com succínico, aqui relatados, esperava-se mostrar os efeitos da ligação hidroxil parcial ($\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})$ e $\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})_2$, (L=succinato), no entanto, após as caracterizações logo mais demonstradas, observou-se que os complexos se mostraram anidro. De acordo com Jasien (1979)^[51] a estrutura proposta é coerente, o composto anidro foi formado na reação uma vez que o complexo $\text{CuL}_2\text{H}_2\text{O}$ pode ser desidratado para CuL devido ao local de ataque da molécula de água ser diferente do centro de Cu (II). Ainda, segundo o

autor, uma estrutura de Cu (II) e succínico, é proposto na Figura 7-A onde uma molécula de solvente ligado a CuL, deve acoplar-se a uma posição equatorial.

Um estudo de Cu (II) com succínico, foi relatada por Asai (1979)^[52], ele propõe uma estrutura mostrada na Figura 7-B, já Felthouse (1977)^[53] sugere uma polimerização através dos grupos hidroxilas terminais para o complexo Cu (II) e succínico conforme mostrado na Figura 7-C.

As técnicas de caracterização realizadas posteriormente a síntese permitiram avaliar se as razões estequiométricas propostas nas equações de síntese para metal e ligante estariam corretas. A metodologia empregada para a síntese dos complexos resultou em um rendimento de aproximadamente 87%.

5.2 Caracterizações físico-químicas dos complexos

5.2.1 Caracterização dos compostos por ponto de fusão

Uma substância, um composto ou uma espécie química, em seu estado puro, apresenta propriedades físicas, físico-químicas e químicas características. Entre estas propriedades, está o ponto de fusão. O ponto de fusão de uma substância pura é a temperatura em que a fase sólida e a fase líquida coexistem, ou seja, entram em equilíbrio. Neste ponto, um acréscimo de energia (calor) é utilizado para romper a estrutura sólida, e a temperatura permanece constante, ou seja, não sobe até que a substância tenha se fundido completamente. Este acréscimo de energia sem que haja aumento de temperatura é chamado de calor latente de fusão, enquanto a energia utilizada pelo sistema para elevar a temperatura é chamada de calor sensível. A Tabela 1 apresenta as temperaturas de fusão obtidas para os compostos em análise.

Tabela 1 Temperatura de fusão para os compostos em análise

Ponto de fusão (°C)		
Compostos	Experimental	Teórico*
Cu₂CO₃(OH)₂	200-203	200
AS	186-187	185-187
AS-Cu	275-278	--
AMS	155-156	155-157
AMS-Cu	285-288	--
ADMS	196-199	196-198
ADMS-Cu₂	307-310	--

Fonte: Manual Sigma Aldrich^[68-70]. -- Não encontrado na literatura

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. Considerando a diferença no intervalo de temperatura obtido para os complexos, quando comparados aos respectivos ligantes e ao carbonato de cobre, pode-se supor que ocorreu a complexação, apesar de não ter sido encontrado na literatura o possível ponto de fusão para os complexos em estudo.

Para os complexos é observado um aumento na temperatura de fusão com a presença o átomo de cobre e do átomo de enxofre, sendo o complexo ADMS-Cu₂ o que apresentou maior temperatura de fusão quando comparado ao AS-Cu e AMS-Cu.

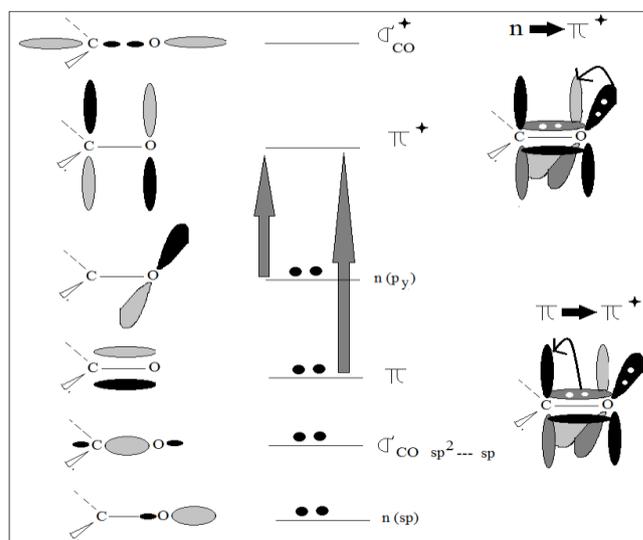
A baixa variação na temperatura de fusão para os complexos analisados isoladamente (± 3 °C) pode estar relacionada a um alto teor de pureza, isso somado ao rendimento das reações, indica que a adaptação rota sintética utilizada foi satisfatória.

5.2.2 Caracterização dos compostos por deslocamento de bandas e transições eletrônicas através da técnica de espectroscopia na região do ultravioleta visível

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.

Para que os compostos fossem analisados no espectrofotômetro UV-Vis Cary 50 eles foram levados ao ultrassom por 2 horas para a solubilização em água. Os ligantes e os complexos solubilizaram bem em água, enquanto que o carbonato de cobre solubilizou apenas parcialmente.

Moléculas não saturadas que contenham átomos como oxigênio e hidrogênio podem sofrer transições $n \rightarrow \pi^*$ por volta de 280 a 290 nm, conforme é mostrado na Figura 8.

Figura 8 Transições eletrônicas de grupos carboxílicos.

Fonte: Pavia, D.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R.; Introdução à espectroscopia. Tradução: Norte-Americana, 2010.

A ligação de grupos substituintes no lugar do hidrogênio, em uma estrutura básica de cromóforo, altera a posição e a intensidade de uma banda de absorção do cromóforo. Substituintes que aumentam a intensidade da absorção, e possivelmente o comprimento de onda, são chamadas *auxocromos*. Dentre o grupo dos *auxocromos* está a hidroxila. A Tabela 2 apresenta as absorções típicas de cromóforos simples isolados, esperada para os ligantes em estudo.

Tabela 2 Absorção típica de cromóforos

Classe	Transição	Máximo comprimento de onda (nm)	Log ϵ
R --- SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3,0
R --- COOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1,5

Fonte: Pavia, D.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R.; Introdução à espectroscopia. Tradução: Norte-Americana, 2010.

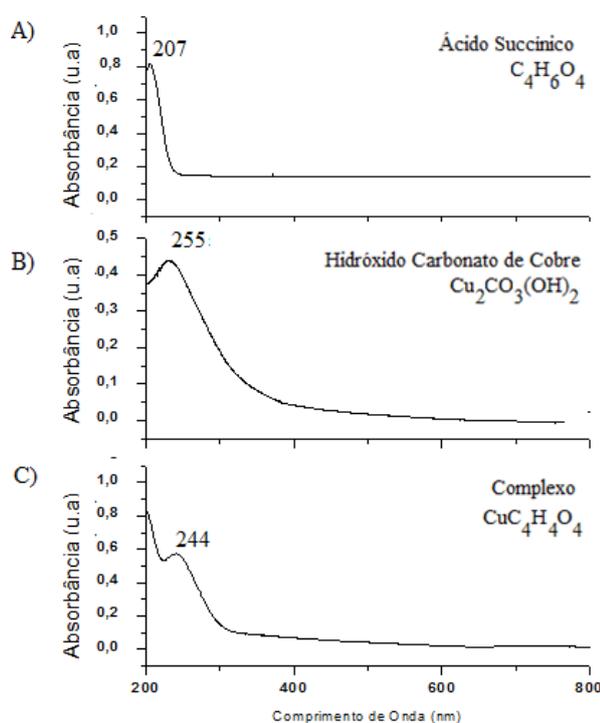
Os resultados das análises de absorção molecular dos complexos metálicos estão ilustrados nas Figuras 9, 10 e 11 que correspondem aos espectros de absorção na região do UV-Vis. Os sinais observados nas amostras sugerem a formação dos complexos, segundo a rota sintética empregada. As diferenças observadas foram evidentes, quando realizada a

análise dos espectros obtidos para os ácidos não complexados, do sal cobre e dos complexos obtidos.

A figura 9 ilustra os espectros de absorção molecular do ligante AS, do sal metálico $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e do complexo AS-Cu.

É possível observar deslocamentos de bandas ao se comparar o espectro do complexo AS-Cu com os espectros obtidos para o íon metálico e para o ligante AS, os quais que indiciam a formação do complexo.

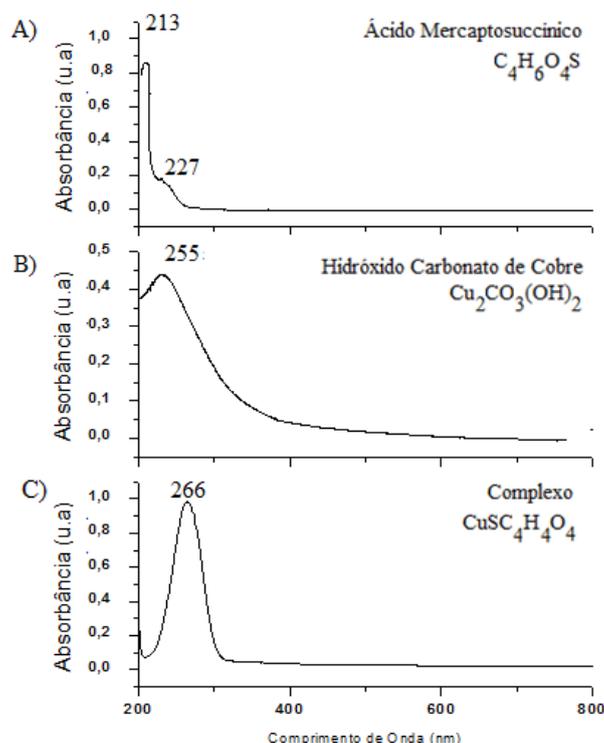
Figura 9 Espectro de absorção no UV-VIS. (A) AS(B) $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (C) Complexo AS-Cu.



O espectro de absorção do complexo AS-Cu apresentou uma banda em 244 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 pela literatura para compostos cromóforos contendo $\text{R}-\text{COOH}$. 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 (RCOO^-) com o metal cobre (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.

As Figuras 10 (A), (B) e (C) apresentam os espectros de absorção no UV-Vis referente ao AMS, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e AMS-Cu, respectivamente.

Figura 10 Espectro de absorção no UV-VIS para o (A) AMS (B) $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (C) AMS-Cu.

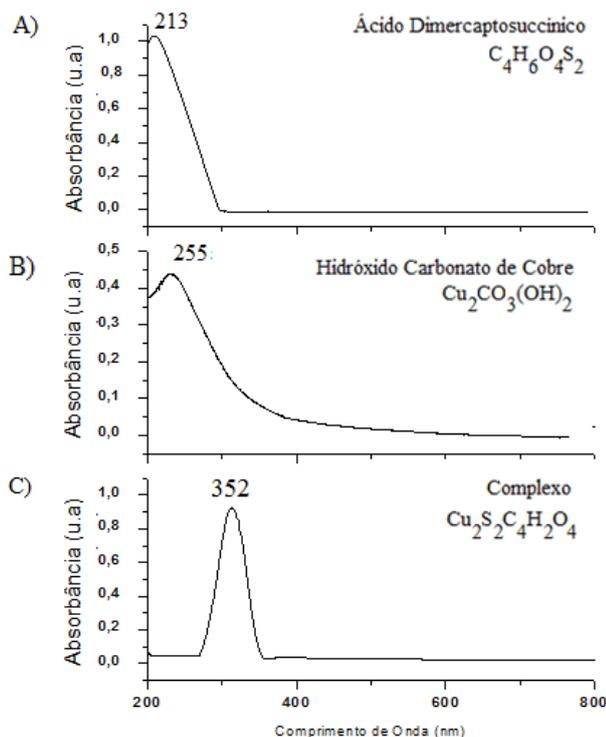


O espectro de absorção do AMS apresentou um máximo comprimento de onda em 213 nm, valor próximo ao indicado pela literatura para compostos cromóforos contendo R--SH, aparecendo um ombro em 227 nm.

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, 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.

A Figura 11 representa o espectro de absorção na região do UV-Vis referente ao ADMS, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e ADMS-Cu_2 .

Figura 11 Espectro de absorção no UV-VIS para o (A) ADMS (B) $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (C) ADMS-Cu .



O espectro do ADMS resultou em um máximo comprimento de onda de 213 nm, valor próximo ao indicado pela literatura para compostos cromóforos contendo R--SH, 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 comprimento de onda obtido no espectro do sal metálico foi de 255 nm. O espectro do complexo ADMS-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-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 sejam mais intensas do que as transições entre AS-Cu e AMS-Cu , podendo também se diferenciar os sítios de coordenação.

A Tabela 3 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.

Tabela 3 Valor de máximo comprimento de onda e intensidade de banda de absorção.

Composto	Máximo comprimento de onda (nm)	Intensidade de banda (u.a)
$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	255	0,43
AS	207	0,82
AMS	213	0,89
ADMS	213	1,00
AS-Cu	244	0,59
AMS-Cu	266	0,99
ADMS-Cu	352	0,91

A Tabela 3 demonstra que a intensidade das bandas obtidas para os ligantes AS, AMS e ADMS apresentaram o efeito hiperacrômico, ou seja, um aumento de intensidade e o efeito batocrômico 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 hiperacrômico e batocrômico, 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 AMS-Cu em comparação com o ADMS-Cu₂ apresentou maior intensidade de banda que pode se relacionar com a existência de uma transição diferente de RCOOCu e RSCu.

O complexo ADMS-Cu₂ em comparação com seu ligante ADMS apresentou o efeito batocrômico e o efeito hipocrômico que se trata de uma diminuição na intensidade da banda.

O sal metálico $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ em comparação com o complexo AS-Cu apresentou o efeito hipsocrômico, deslocamento de banda para comprimento de onda menor e energia maior, já em comparação aos complexos AMS-Cu e ADMS-Cu₂ 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.

5.2.3 Caracterização térmica dos complexos através da técnica de análise térmica gravimétrica

A obtenção dos respectivos óxidos, através da gravimetria, permitiu estimar o número de íon metálico complexado^[54].

A análise gravimétrica foi realizada em triplicatas, conforme demonstra a Tabela 4 onde se consta a massa em gramas pesada inicialmente para os complexos, a massa de CuO esperada teoricamente de acordo com a massa inicial dos complexos e a massa de CuO obtida experimentalmente junto com o desvio padrão ($SD \pm 0,001$), a qual foi calculada de acordo com a estequiometria proposta pelas equações de síntese.

Tabela 4 Análise gravimétrica dos complexos. Obtenção de CuO por gravimetria.

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa de CuO Teórica (g)	Massa de CuO Experimental (g) SD $\pm 0,001$
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 ₂	0,0102	0,0027	0,0028
	0,0107	0,0028	0,0030
	0,0111	0,0029	0,0031

A análise gravimétrica permitiu 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 o baixo desvio padrão obtido indica 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.

5.2.4 Determinação do teor de cobre nos complexos através da técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama

A 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.

As medidas foram realizadas em triplicatas, os complexos foram solubilizados em água sob ultrassom por 2 horas nas concentrações de $2,12 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o AS-Cu; $3,97 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o AMS-Cu e de $3,80 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o ADMS-Cu₂. A faixa linear de trabalho utilizada permitiu determinar que a concentração de Cu nos complexos apresentaram curvas de calibração com coeficientes de correlação superiores a 0,99967. A concentração de cobre obtida para os complexos podem ser visualizadas na Tabela 5.

Tabela 5 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	$6,72 \times 10^{-4}$	$6,25 \times 10^{-4}$
	$8,49 \times 10^{-4}$	$7,93 \times 10^{-4}$
	$7,42 \times 10^{-4}$	$6,91 \times 10^{-4}$
AMS-Cu	$1,26 \times 10^{-4}$	$1,38 \times 10^{-4}$
	$1,29 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-4}$
	$1,35 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^{-4}$
ADMS-Cu ₂	$6,04 \times 10^{-4}$	$6,51 \times 10^{-4}$
	$4,99 \times 10^{-4}$	$5,34 \times 10^{-4}$
	$6,45 \times 10^{-4}$	$6,97 \times 10^{-4}$

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 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, conforme já havia sido pressuposto na análise gravimétrica.

5.2.5 Obtenção das constantes de desprotonação dos compostos utilizando a técnica de titulação potenciométrica

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.

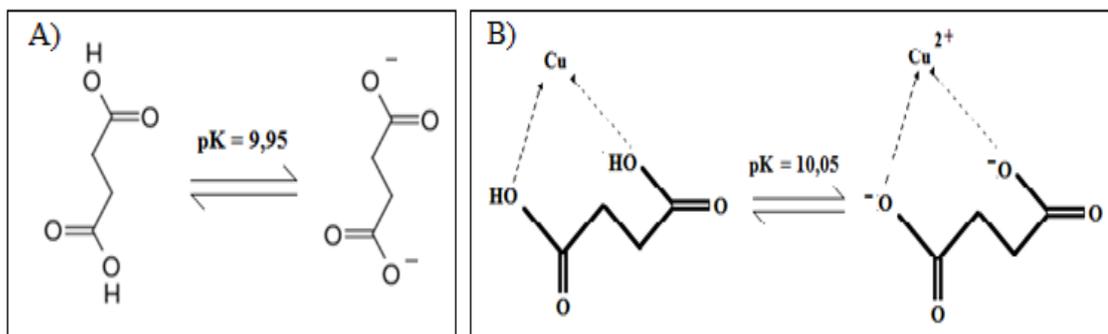
Os pK_a 's obtidos através da primeira derivada, para os compostos em estudo, estão representados na Tabela 6.

Tabela 6 Valores de pK_a 's dos compostos obtidos através da primeira derivada da titulação potenciométrica.

Compostos	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 ₂	5,25; 6,67 e 10,83

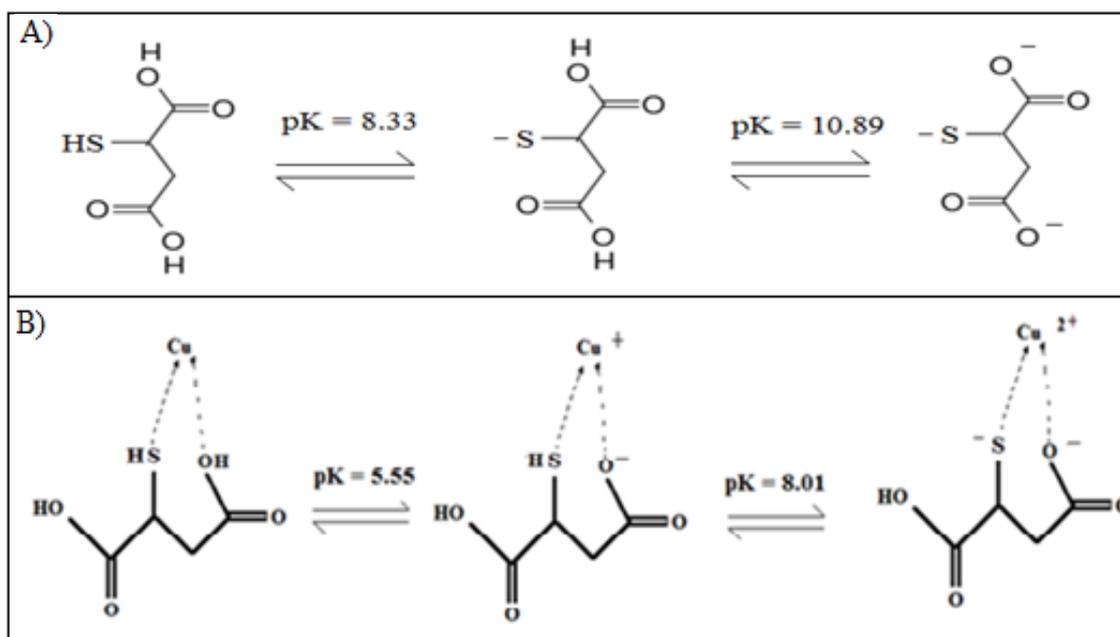
Os valores dos pK_a 's encontrados foram diferentes para ligante e complexo, mostrando que, por exemplo, a desprotonação é diferenciada quando o AS esta em sua forma livre ou coordenado ao cobre. Tanto a primeira derivada do ligante, quanto à derivada do complexo, apresentaram apenas um pico de desprotonação, 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 12.

Figura 12 (A) Desprotonação do AS. (B) Desprotonação do complexo AS-Cu.



A desprotonação proposta para o Ácido Mercaptosuccínico e para o complexo com Cu (II) é indicada na Figura 13.

Figura 13 (A) Desprotonação do AMS. (B) Desprotonação do complexo AMS-Cu.



A resposta da titulação potenciométrica obtendo a primeira derivada do ligante e do complexo apresentou duas etapas de desprotonação. Acredita-se que no ácido mercaptosuccínico a constante obtida com o valor de 10,89 está relacionada à desprotonação simultânea das hidroxilas, fato já observado anteriormente com o ácido succínico que também 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.

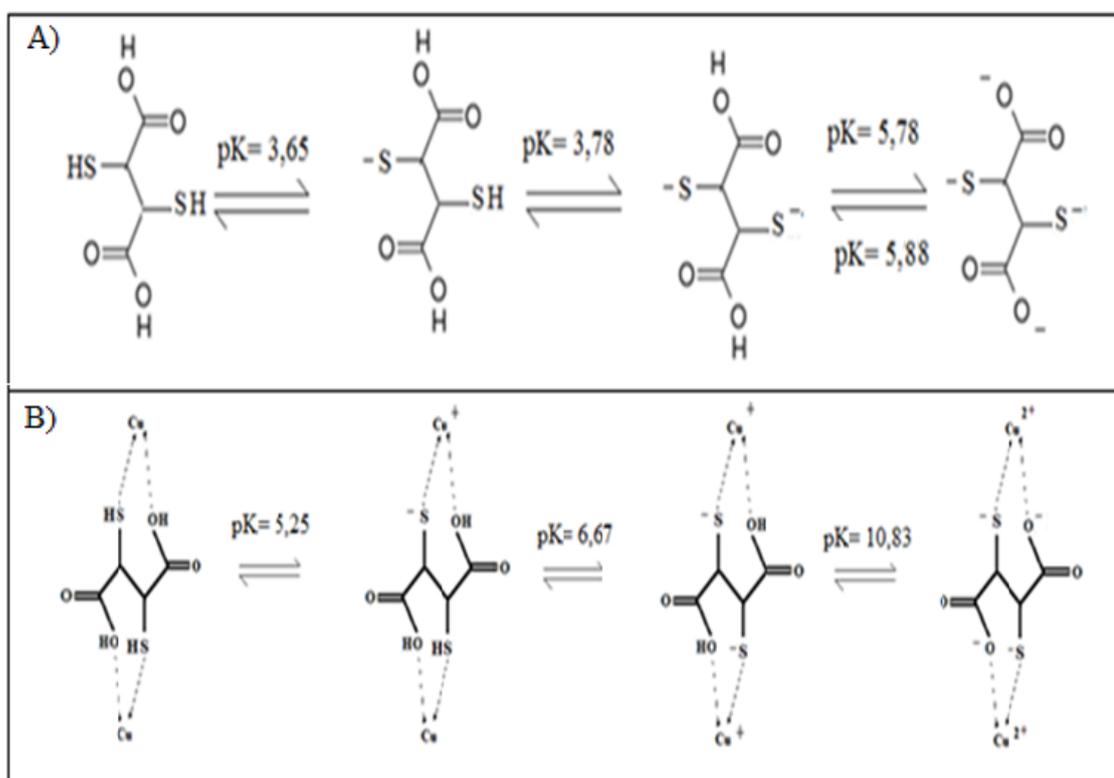
O complexo AMS-Cu também apresentou duas etapas de desprotonação. A constante obtida com valor de 5,55 se relaciona a desprotonação de uma hidroxila de apenas um grupo carboxílico presente na molécula de mercaptosuccínico e o valor de $pK = 8,01$ seria a desprotonação do átomo de enxofre, fato já observado 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 relacionada 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 próximo de 8 e pelo outro grupamento carboxílico, o qual apresentou a constante de desprotonação próxima de 5. 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 14.

Figura 14 (A) Desprotonação do ADMS. (B) Desprotonação do complexo ADMS-Cu.



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

Para o complexo no valor depK = 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, conforme é demonstrado na figura 14-B.

Em resumo pode-se observar que para os compostos AS e AMS a desprotonação dos átomos de oxigênios pertencentes aos dois grupamentos carboxílicos ocorrem simultaneamente, com uma constante de desprotonação de valor próximo a 10, já para o ADMS essa desprotonação ocorre em duas etapas resultando em duas constantes próximas de 5. Para o ligante AMS é possível observar mais uma etapa de desprotonação relacionada a perda do hidrogênio do átomo de enxofre resultando em um valor de constante próximo a 8, o ligante ADMS apresenta em sua estrutura dois átomos de enxofres que desprotonaram em duas etapas com dois valores de constantes próximas a 4. As etapas de desprotonação obtidas para os ligantes serviram de base para propor os sítios ativos que se ligariam com o íon metálico.

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⁻ para o AS e ADMS, e a coordenação à apenas um oxigênio do grupo COO⁻ para o AMS permanecendo um grupo carboxílico protonado, comprovando os sítios de coordenação propostos nas titulações.

5.2.6 Caracterização estrutural dos compostos e determinação dos sítios de coordenação dos ligantes ao íon Cu (II) por espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho médio (ATR)

A utilização da espectroscopia no infravermelho permitiu analisar quais sítios ligantes foram utilizados para complexar o metal. A determinação dos sítios ligantes foi realizada por comparação da energia vibracional do possível átomo ligante, no caso o oxigênio oriundo do respectivo grupamento carboxílico e do enxofre.

A Tabela 7 indica os picos esperados conforme a literatura e os observados experimentalmente.

Tabela 7 Comprimento de onda experimental e teórico para o AS, AMS, ADMS e o sal metálico utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho.

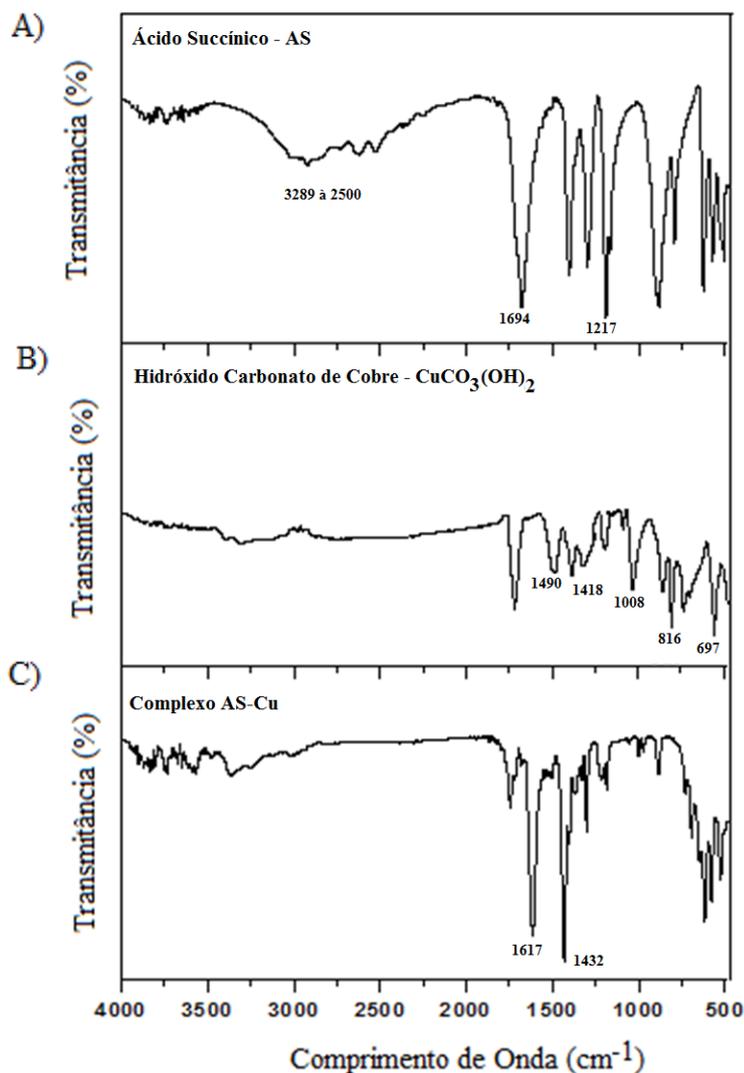
Amostra	Vibrações	Comprimento de onda referência (cm ⁻¹)*	Comprimento de onda experimental (cm ⁻¹)*
Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	Deformação fora do plano da CO ₃ ²⁻	800 – 880	816
	Estiramento assimétrico da CO ₃ ²⁻	1400 e 1500	1418 e 1490
	Estiramento simétrico CO	1000	1008
	Deformação angular no plano OCO	700	697
AS	O ---- H	3400 e 2400	3289 e 2500
	COOH: vC ----O	1320 – 1210	1217
	COOH: vC = O	1730 – 1700	1694
AMS	O ---- H	3400 e 2400	3398 e 2598
	COOH: vC ----O	1320 – 1210	1298
	COOH: vC = O	1730 – 1700	1698
	S ---- H	2550	2551
	S ---- C	700	670
ADMS	O ---- H	3400 e 2400	3399 e 2553
	COOH: vC ----O	1320 – 1210	1302
	COOH: vC = O	1730 – 1700	1714
	S ---- H	2550	2547
	S ---- C	700	720

Fonte: Pavia, D.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R.; *Introdução à espectroscopia*. Tradução: Norte-Americana, 2010.

A Figura 15 se refere aos espectros de infravermelho obtidos para o AS, AS-Cu e Cu₂CO₃(OH)₂.

A Figura 15-A referente ao espectro obtido para o AS apresenta uma banda larga de absorção na região de 3289 a 2500 cm⁻¹ típica da ligação O----H. Em 1694 cm⁻¹ é possível observar a banda típica do ácido carboxílico devido ao estiramento da carbonila. A banda de estiramento do C---O foi observada em 1217 cm⁻¹.

Figura 15 Comprimento de ondas obtidos nos espectros de absorção no infravermelho para o(A) AS(B) $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e (C) complexo AS-Cu.



O espectro do carbonato de cobre (Figura 15-B) apresentou bandas de acordo com o esperado na literatura. Entre a região de 800 a 880 cm^{-1} é possível observar uma banda em 816 cm^{-1} decorrente da deformação angular fora do plano $\nu(\text{CO}_3)$. Em 1418 e 1490 cm^{-1} ocorreu estiramento anti-simétrico da carbonila $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$. A banda próxima de 1000 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$. Próximo a 700 cm^{-1} ocorre à deformação angular no plano $\delta_{\text{d}}(\text{OCO})$. A Figura 16 representa os modos normais de vibração para o íon carbonato. As regiões espectrais indicadas se referem à calcita e a aragonita (CaCO_3).

Figura 16 Modos normais de vibração para o íon carbonato. (R): Modo ativo no Raman; (IV) Modo ativo no Infravermelho.



Fonte: Pavia, D.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R.; *Introdução à espectroscopia*. Tradução: Norte-Americana, 2010.

A Figura 15-C apresenta o espectro obtido para o complexo AS-Cu. Segundo Nakamoto^[55] o íon Cu(II) ao se coordenar pelo RCOO⁻, apresentará uma banda de absorção intensa, entre a região de 1500-1400cm⁻¹. Experimentalmente observou-se uma banda em 1432 cm⁻¹, sendo assim, esta 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 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 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, podendo ser detectada em comprimento mais baixo de energia de vibração no infravermelho.

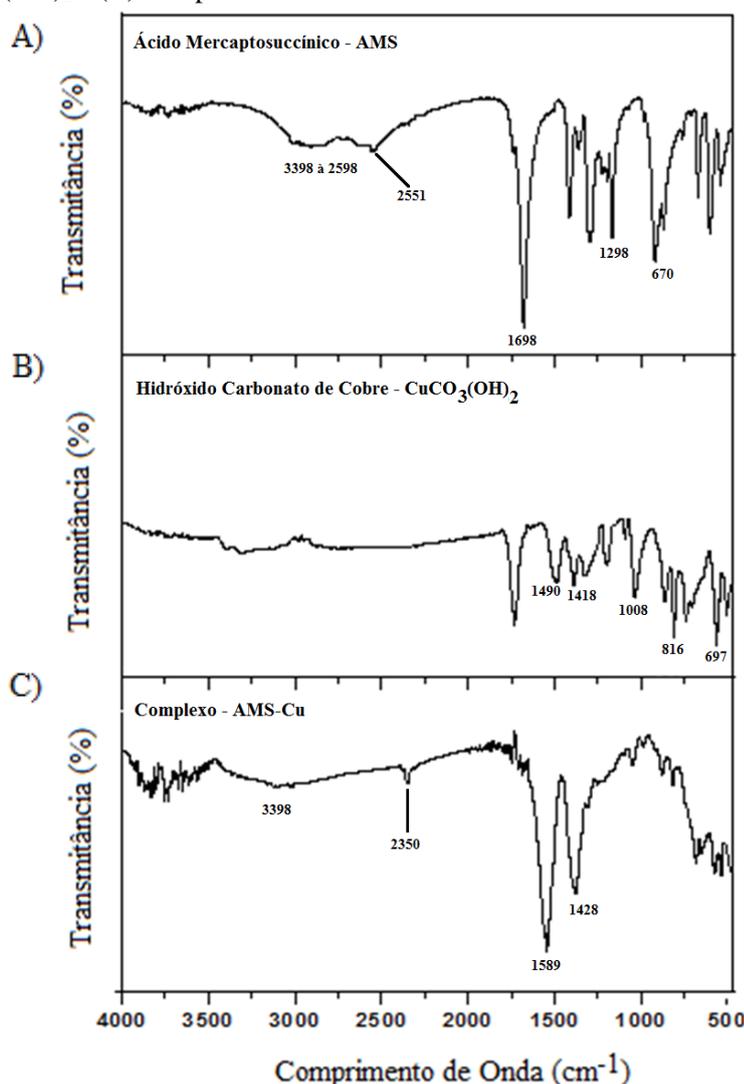
Para o complexo AS-Cu não é possível observar uma banda de larga intensidade na região entre 3400 e 2400 cm⁻¹ típica da ligação OH, o que infere que o átomo de cobre se liga respectivamente aos dois oxigênios provenientes dos dois grupos carboxílicos presentes inicialmente na molécula de AS, confirmando os sítios de coordenação propostos pela desprotonação obtida com a titulação potenciométrica para o complexo AS-Cu.

A Figura 17 se refere aos espectros de infravermelho obtidos para o AMS, Cu₂CO₃(OH)₂ e AMS-Cu.

A Figura 17-A referente ao AMS apresenta uma banda de larga absorção e média intensidade referente ao O---H na região de 3398 à 2598cm⁻¹, atribui-se essa banda à forte ligação de hidrogênio presente no grupo funcional, 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 cm^{-1} , típica de compostos mercaptanos, com a ligação S---H. A ligação C---S apresenta uma banda de fraca intensidade em 670 cm^{-1} .

Figura 17 Comprimento de ondas obtidos nos espectros de absorção no infravermelho para o (A) AMS (B) $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e (C) complexo AMS-Cu.



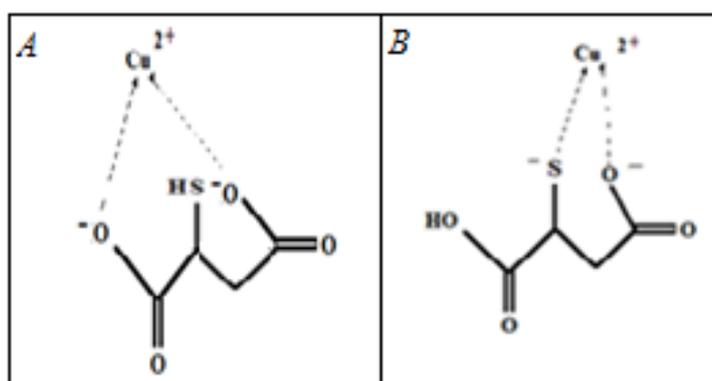
A banda típica de ácido carboxílico foi obtida na região de 1698 cm^{-1} e se refere à absorção do estiramento da carbonila que é em geral mais larga e mais intensa para o ácido carboxílico do que para carbonilas de outros compostos, como aldeído ou cetonas. A vibração de estiramento C-----O em ácidos dímeros aparece próxima a região de 1298 cm^{-1} como uma banda de média intensidade.

Para o complexo AMS-Cu em 1589 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 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, 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. As duas possibilidades reacionais estão demonstradas na Figura 18.

Figura 18 Possibilidades reacionais para formação do complexo AMS-Cu



De acordo com os resultados obtidos na titulação potenciométrica a segunda hipótese (18-B) estaria correta, o espectro de absorção no infravermelho do complexo, demonstrado na Figura 17-C, foi estudado para que se pudesse determinar qual hipótese de coordenação estaria coerente.

Em ambos os espectros 17-A e 17-B ao se analisar os números de ondas referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}---\text{O}$ e $\text{S}---\text{H}$ quando comparados ao terceiro espectro (17-C) pode-se observar um deslocamento de tais bandas em virtude da complexação dos sítios ligantes ao Cu (II), modificando as energias vibracionais em comparação com o quelante não complexado.

No espectro do complexo AMS-Cu a região dos estiramentos $\text{S}---\text{H}$ 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, ocorrendo um deslocamento de banda de S do AMS (2551 cm^{-1}) em relação a do complexo (2350 cm^{-1}) isto se deve a não existência mais da ligação S---H passando a ter a ligação S---Cu, 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^[55] um íon metálico ao se coordenar pelo oxigênio apresentará uma banda de absorção intensa, entre a região de $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. Experimentalmente observou-se uma banda em 1428 cm^{-1} , sendo assim, esta 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 cm^{-1} típica de O---H, indicando que mesmo após complexado ao íon metal a molécula AMS ainda apresenta uma hidroxila em sua estrutura (Figura 18-B). 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.

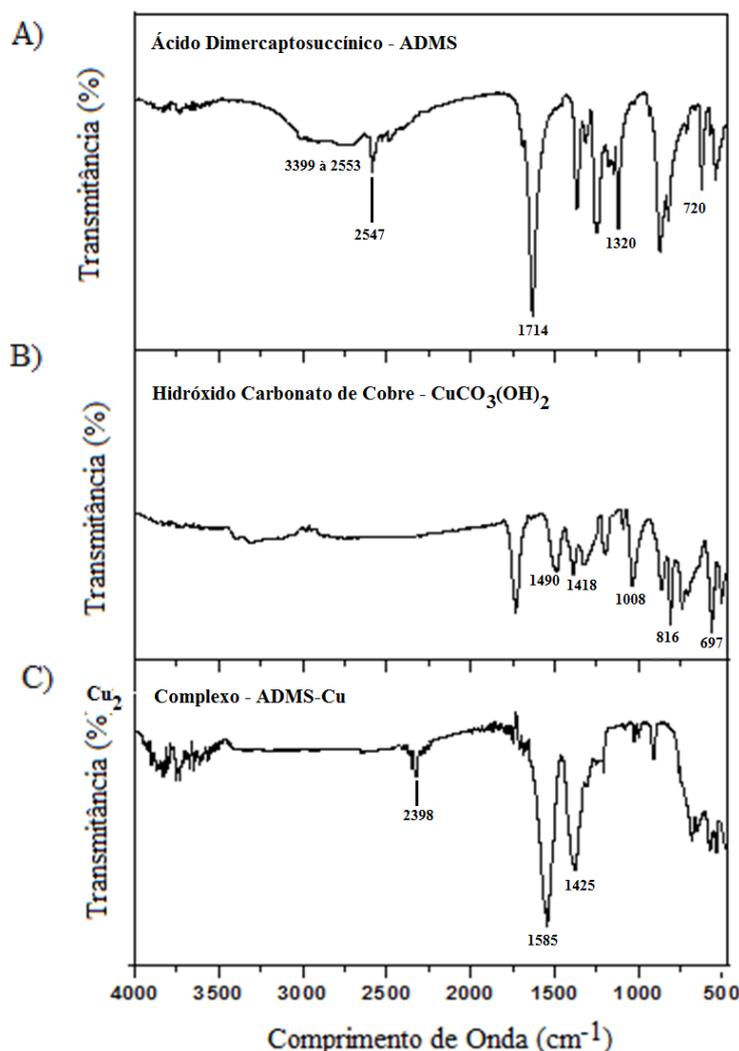
A Figura 19 se refere aos espectros de infravermelho obtidos para o ADMS, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e ADMS-Cu.

A Figura 19-A referente ao ácido dimercaptosuccínico apresenta uma banda larga de absorção de média intensidade referente ao O---H na região de $3399\text{ a }2553\text{ cm}^{-1}$.

A banda obtida na frequência 2547 cm^{-1} , esta correlacionada com S---H, 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 apresenta uma banda de média intensidade em 720 cm^{-1} . A banda referente ao ácido carboxílico foi obtida na região de 1714 cm^{-1} . A vibração de estiramento C---O em ácidos dímeros aparece próxima a região de 1302 cm^{-1} como uma banda de média intensidade.

Figura 19 Comprimento de ondas obtidos nos espectros de absorção no infravermelho para o (A) ADMS (B) $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e (C) complexo ADMS-Cu₂



Para o complexo ADMS-Cu em 1585 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 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, podendo ser detectada em comprimento mais baixo de energia de vibração no infravermelho.

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 (19-C), 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, também ocorreu um deslocamento de banda de S do ácido

dimercaptosuccínico (2547 cm^{-1}) em relação à do complexo (2398 cm^{-1}) provavelmente isto se deve a não existência mais da ligação S---H passando a ter a ligação S---Cu. A coordenação também ocorreu através do grupo de oxigênio^[55] apresentando uma banda próxima de 1425 cm^{-1} .

A Figura 19-C referente ao Cu-ADMS não apresentou uma banda larga absorção entre a região de 3400 a 2400 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, o que indica que a desprotonação e complexação proposta pela titulação potenciométrica estaria correta.

5.3 Experimentos eletroquímicos

5.3.1 Montagem da célula eletroquímica para as medidas elétricas

Para melhor reprodutibilidade dos experimentos adotou-se um padrão de montagem da célula eletroquímica, onde os eletrodos são colocados sempre na mesma posição mantendo a mesma distancia relativa entre eles. A vazão de gás também foi controlada para se manter um padrão nas medidas. Vide tópico 4.3.

5.3.2 Caracterizações Eletroquímicas dos ligantes e complexos através da técnica de voltametria cíclica

Medidas de voltametria cíclica foram realizadas para caracterização dos ligantes e de seus respectivos complexos. A Figura 19 mostra os voltamogramas cíclicos de $1,0\text{mM}$ dos ligantes e de seus complexos na mesma concentração em meio aquoso de H_2SO_4 a $0,1\text{M}$ sob eletrodo de carbono vítreo sem modificação em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , numa faixa de potencial entre $2,0$ a $-1,0\text{ V vs. ECS}$. Esses estudos permitiram identificar mais claramente a influência da complexação do metal sobre a atividade eletroquímica deste. Constatou-se que todos os complexos, assim como os respectivos ligantes, apresentam resposta eletroquímica na faixa de potencial estudada.

A Tabela 8 apresenta as respostas eletroquímicas obtidas pela caracterização dos compostos por voltametria cíclica.

Tabela 8 Picos de oxidação e redução da caracterização eletroquímica dos ligantes e complexos através da técnica de voltametria cíclica.

Compostos	E_{pa} (VOLTz)	E_{pc} (VOLTz)
AS	1,39	-0,41
AS-Cu	1,35 e 0,23	-0,35 e -0,072
AMS	1,28 e 0,59	-0,41
AMS-Cu	1,33; 0,41 e 0,035	-0,36 e -0,082
ADMS	1,35 e 0,59	-0,41
ADMS-Cu₂	1,40; 0,46 e 0,052	-0,36 e -0,075

O AS apresentou um pico na corrente anódica próximo de 1,39 V e um pico na corrente catódica em -0,41 V referente a oxidação e redução, respectivamente, do oxigênio pertencente ao grupo carboxílico.

Assim como o observado para o AS o complexo AS-Cu também apresentou pico de oxidação e redução referente ao oxigênio do grupo carboxílico em aproximadamente 1,35 V e -0,35 V, este complexo também apresentou um pico de oxidação e um de redução para o metal cobre em 0,23 V e -0,072 V.

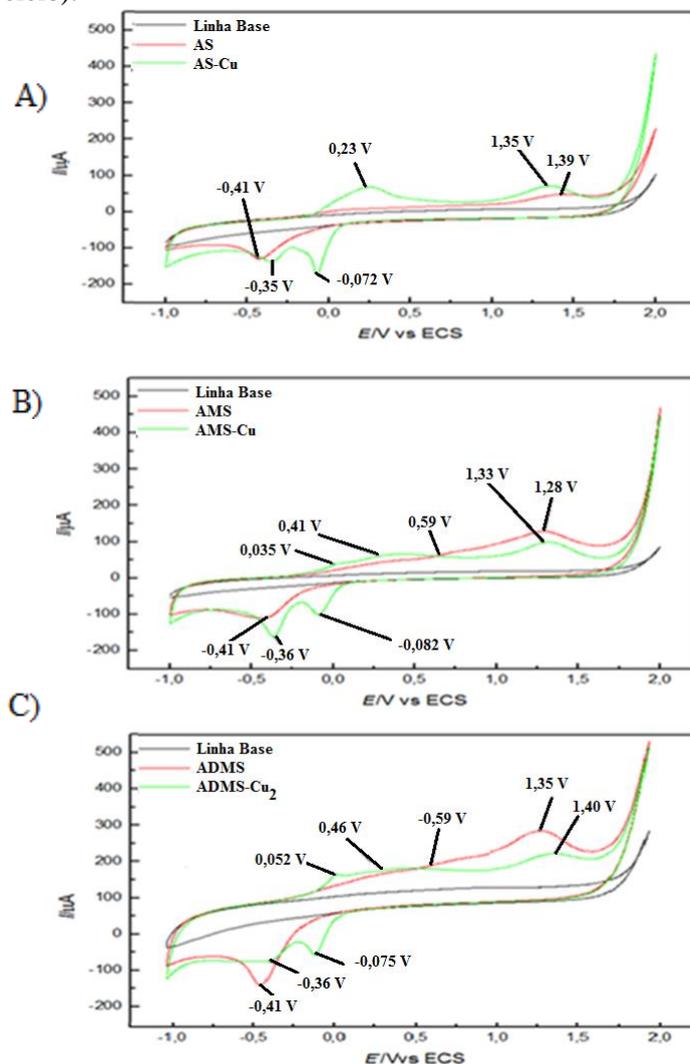
O AMS apresentou picos de oxidação e redução referentes ao oxigênio do grupo carboxílico e de redução do que pode se relacionar com o enxofre. O oxigênio oxidou em 1,28 V e reduziu em -0,41 V e na região anódica próximo de 0,59 V aparece uma sobreposição de picos relacionada à oxidação do enxofre, não apresentando banda de redução.

O complexo AMS-Cu demonstra três estados de oxidação e apenas dois de redução, o oxigênio oxidou em 1,33 V e reduziu em -0,36 V, já o metal cobre apresenta banda de oxidação em 0,41 V e de redução em -0,082 V, assim como o observado no AMS o enxofre oxidou próximo de 0,035 V, onde se é possível notar uma sobreposição de picos, fato não ocorrido para o AS e AS-Cu.

O oxigênio do ADMS oxidou em 1,35 V e reduziu em -0,41 V e o enxofre apresentou uma sobreposição de picos próximo à 0,59 V indicando que oxidou, não apresentando pico de redução assim como o observado no AMS e AMS-Cu₂.

O complexo ADMS-Cu₂ demonstra três estados de oxidação e apenas dois de redução, o oxigênio oxidou em 1,40 V e reduziu em -0,36 V, já o metal cobre apresenta pico de oxidação em 0,46 V e de redução em -0,075 V, e o enxofre oxidou em 0,052 V. A Figura 20 demonstra os voltamogramas cíclicos obtidos para a caracterização dos compostos.

Figura 20 Voltamogramas cíclicos obtidos para a caracterização eletroquímica dos compostos em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1\text{molL}^{-1}$ usando um eletrodo de CV sem modificação. Velocidade de varredura a 50 mV s^{-1} (segundo ciclo).



5.4 Modificação e estudo da resposta eletroquímica do eletrodo de CV

5.4.1 Modificação do eletrodo de CV por adsorção química

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.

O eletrodo de CV foi submerso nas respectivas soluções por um determinado tempo em banho ultrassônico, conforme indicado na Tabela 9, para que ocorresse a adsorção química. A modificação da camada superficial do eletrodo de CV ocorre após o eletrodo

permanecer por certo tempo em contato com a solução contendo o agente dopante, a interface eletrodo/solução sofreu mudanças químicas apresentando os dipolos adsorvidos na superfície do metal bem como ânions especificamente adsorvidos, isto é, atraídos por interações químicas e não elétricas.

Tabela 9 Tempos de adsorção química para a modificação do eletrodo de CV, com os ligantes e seus respectivos complexos na concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, nos dois meios estudados.

Modificadores	Tempo em ultrassom (min.)	
	Meio aquoso H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)	Meio orgânico DMSO
AS	120	120
AS-Cu	60	60
AMS	120	120
AMS-Cu	30	30
ADMS	120	120
ADMS-Cu ₂	30	30

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. Em tempo menor o eletrodo modificado com esses compostos não apresentou mudanças significativas em relação ao eletrodo de CV não modificado quimicamente e em tempo superior a 120 minutos o eletrodo de CV modificado tornou-se isolante.

Fato parecido ocorreu para os complexos, com diferença no tempo de exposição ao ultrassom, para o AS-Cu em ambos os meios de estudo, o tempo ideal foi de 60 minutos, tornando-se isolante ao aumentar o tempo de adsorção e sem melhorias no eletrodo em tempo inferior e para os complexos AMS-Cu e ADMS-Cu₂ o tempo ideal de adsorção foi de 30 minutos para ambos os meios, ocorrendo o mesmo observado anteriormente, em tempo superior a 30 minutos o eletrodo de carbono vítreo perdera sua capacidade condutora e se tornara isolante e em um tempo de exposição ao ultrassom inferior que 30 minutos o eletrodo de carbono vítreo modificado não apresentou melhoras significativas quando comparado ao eletrodo de CV sem modificação.

A resposta eletroquímica do eletrodo de CV modificado em meio orgânico e em meio aquoso com AS, AMS, ADMS, AS-Cu, AMS-Cu e ADMS-Cu foi avaliada posteriormente utilizando a técnica de voltametria cíclica e impedância eletroquímica.

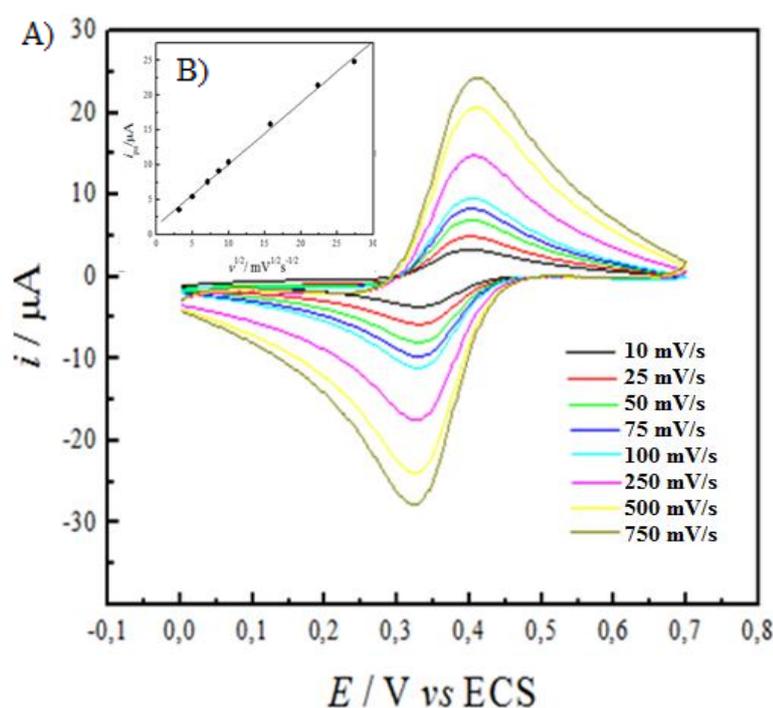
5.4.2 Avaliação da resposta eletroquímica do eletrodo de CV, frente ao par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, sem modificação e após ser modificado.

As propriedades eletroquímicas dos modificadores adsorvidos quimicamente no eletrodo de carbono vítreo (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 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, apresentando comportamento fortemente influenciado pela natureza superficial do eletrodo, funcionando como uma espécie de sensor do estado desta superfície.

O comportamento voltamétrico do sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ foi testado em diferentes velocidades de varredura de potencial. Deste modo, as velocidades de varredura de potencial variaram entre 10 e 750 mV/s.

A Figura 21 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, 25, 50, 75, 100, 250, 500 e 750 mV/s.

Figura 21 (A) Espectros obtidos por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para o eletrodo de CV modificado em AS por adsorção química em meio aquoso utilizando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ a 1,0 mmol/L em H_2SO_4 0,1 mol/L. (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 ($v^{1/2}$), Figura 21-B, significa que o sistema é controlado por difusão e não pela adsorção das espécies. Com o valor do coeficiente angular da reta do gráfico mostrado na Figura 21 pode-se calcular o coeficiente de difusão para a espécie redox $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ usando-se a seguinte equação:

$$I_{pa} = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$$

Onde I_p é a corrente de pico (em A), A a área (em cm^2), D_0 o coeficiente difusional (em cm^2/s), C_0 a concentração da espécie reduzida no seio da solução (em mol/cm^3) e v a velocidade de varredura de potencial (em V/s).

Todos os eletrodos modificados neste trabalho apresentaram um sistema controlado por difusão, sendo assim, a Tabela 10 demonstra os valores de D_0 encontrados para os modificadores do eletrodo de CV nos dois meios de adsorção.

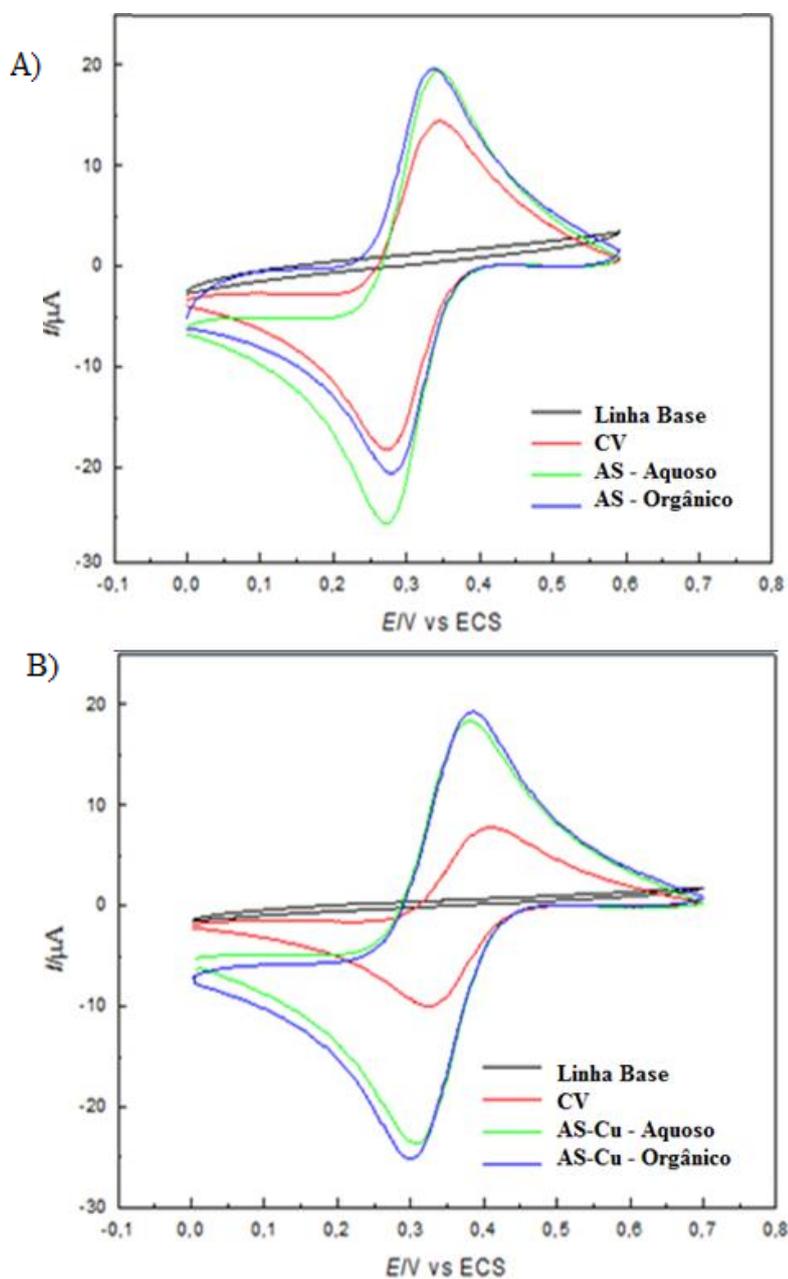
Tabela 10 Coeficientes difusionais calculados para o eletrodo de CV modificado frente ao par redox $Fe(CN)_6^{3-/4-}$

Coeficiente difusional D_0 (cm^2/s)		
Adsorções	H_2SO_4	DMSO
AS	$1,08 \times 10^{-6}$	$1,96 \times 10^{-6}$
AS-Cu	$7,35 \times 10^{-6}$	$1,30 \times 10^{-6}$
AMS	$2,59 \times 10^{-6}$	$2,85 \times 10^{-6}$
AMS-Cu	$8,65 \times 10^{-6}$	$8,48 \times 10^{-6}$
ADMS	$1,22 \times 10^{-6}$	$1,86 \times 10^{-6}$
ADMS-Cu ₂	$3,08 \times 10^{-6}$	$2,80 \times 10^{-6}$

O valor obtido, segundo Baird e Faulker^[56] (2001), para o coeficiente difusional D_0 da espécie $Fe(CN)_6^{4-}$ é de $7,35 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$, 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.

A Figura 22 apresenta os voltamogramas obtidos para o eletrodo CV não modificado e adsorvido com o AS e AS-Cu em meio aquoso e orgânico.

Figura 22 Espectros obtidos por voltametria cíclica com velocidade de uma solução de H_2SO_4 0,1mol/L para avaliação do comportamento eletroquímico do eletrodo de CV adsorvida com AS e AS-Cu em meio orgânico e aquoso.



Nesta Figura, observa-se um comportamento quase reversível para o eletrodo de CV sem modificação, com uma diferença de potencial de pico $\Delta E_p = 85$ mV. Após as adsorções, tanto em meio aquoso quanto em meio orgânico do ligante AS, os valores de diferença de potencial de pico diminuem, indicando comportamentos reversíveis, principalmente após a adsorção em meio orgânico apresentando uma $\Delta E_p = 63$ mV e a adsorção em meio aquoso demonstrou um $\Delta E_p = 73$ mV.

Para o complexo AS-Cu adsorvido em ambos os meios estudados, observa-se comportamento quase reversível com valores de $\Delta E_p = 98$ mV e $\Delta E_p = 124$ mV, para o meio aquoso e orgânico respectivamente, logo em termos de ΔE_p o eletrodo de CV sem modificação apresentou melhor reversibilidade do que o eletrodo modificado com AS-Cu, porém, ao que se refere a 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. 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 11, na qual são mostrados os valores de ΔE_p e I_{pa}/I_{pc} para o segundo ciclo voltamétrico.

Tabela 11 Valores calculados de ΔE_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.

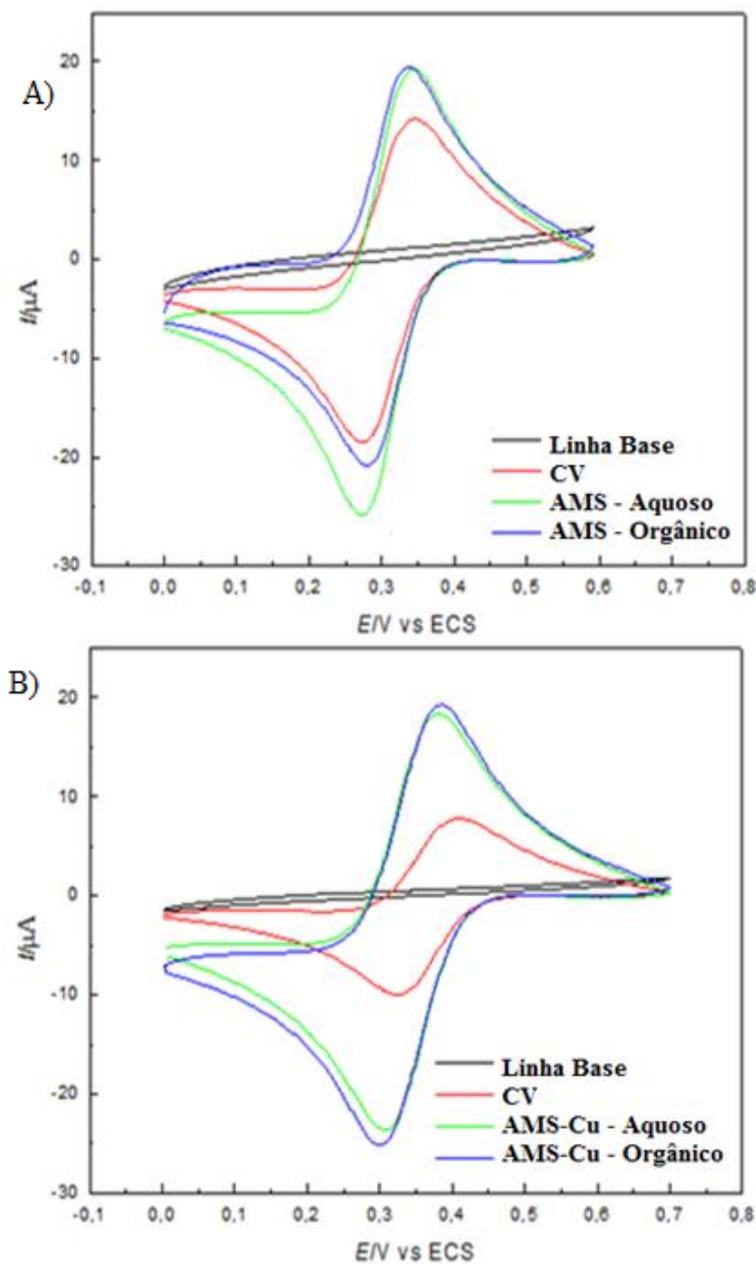
Adsorções	ΔE_p		I_{pa}/I_{pc}	
	Meio Aquoso	Meio Orgânico	Meio Aquoso	Meio Orgânico
CV	85		0,91	
As	70	63	1,01	1,00
AS-Cu	98	124	0,99	1,01
AMS	73	65	0,96	1,01
AMS-Cu	80	70	0,94	1,04
ADMS	83	63	1,03	1,10
ADMS-Cu ₂	70	66	1,01	1,07

De acordo com os valores I_{pa}/I_{pc} expressos na Tabela 11 pode-se notar que para todos os modificadores adsorvidos sobre a superfície do eletrodo de CV a resposta do sistema redox se mostrou melhor do que quando comparado ao eletrodo de CV não modificado.

Segundo os valores de ΔE_p observa-se que o comportamento eletroquímico do sistema redox torna-se quase irreversível após a adsorção dos complexos de Cu na superfície do eletrodo de CV, provavelmente isto se deve 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, de qualquer forma a adsorção em meio orgânico; meio o 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.

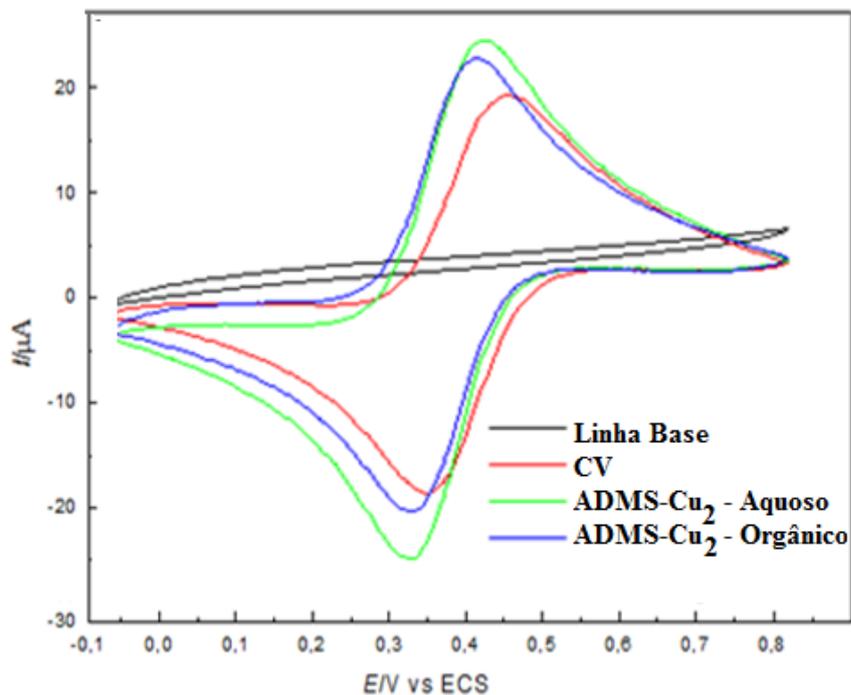
A Figura 23 apresenta os voltamogramas obtidos para o eletrodo CV não modificado e adsorvido com o AMS e AMS-Cu no meio aquoso e orgânico.

Figura 23 Espectros obtidos por voltametria cíclica com velocidade de uma solução de H_2SO_4 0,1 mol/L para avaliação do comportamento eletroquímico do eletrodo de CV adsorvida com AMS e AMS-Cu em meio orgânico e aquoso.



A intensidade do sinal foi melhorada com o uso do eletrodo modificado com o complexo, assim como o ocorrido anteriormente com o AS-Cu e com o complexo ADMS-Cu demonstrado na Figura 24.

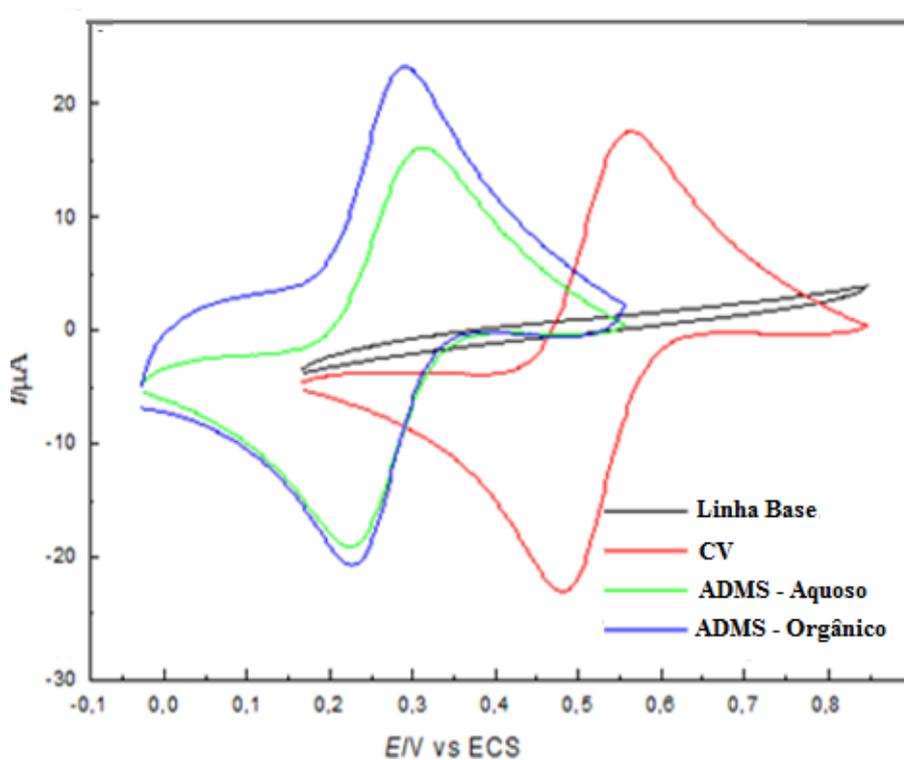
Figura 24 Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de H_2SO_4 0,1 mol/L á velocidade de 50 mV/s usando um eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado com ADMS-Cu.



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 para o par redox, conforme é demonstrado por ΔE_p na Tabela 10.

A Figura 25 apresenta os voltamogramas obtidos para o eletrodo CV não modificado e adsorvido com o ADMS em meio aquoso e orgânico.

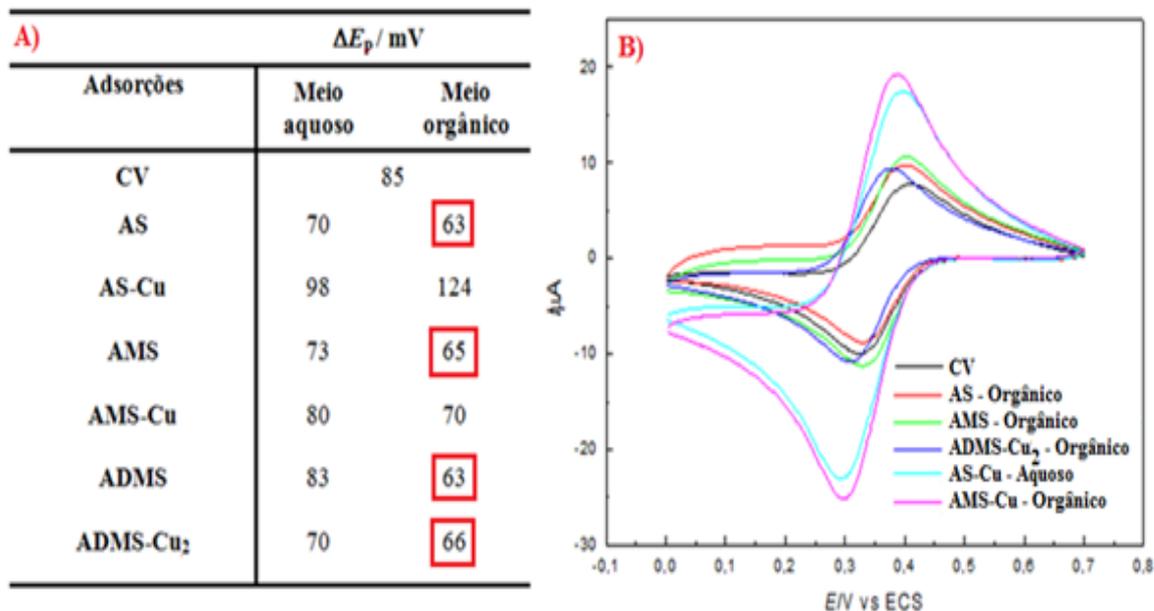
Figura 25 Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de H_2SO_4 0,1 mol/L á velocidade de 50 mV/s usando um eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado com ADMS.



Neste voltamograma, observamos que fenômeno de passagem de corrente elétrica através de uma célula eletroquímica provocou um desequilíbrio no sistema, indicando que ao ocorrer um par de reações (transferência de carga) no eletrodo CV modificado com ADMS verifica-se movimentação de espécies na solução eletrolítica (condução iônica) surgindo o fenômeno conhecido como polarização eletródica (deslocamento dos potenciais dos eletrodos).

A Figura 26 apresenta os voltamogramas obtidos para o eletrodo CV adsorvido quimicamente com os modificadores que apresentaram as melhores respostas eletroquímicas para o par redox em estudo.

Figura 26 (A) Valores de ΔE_p para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre eletrodo de CV modificado (B) Voltamogramas cíclicos obtidos á velocidade de 50 mV/s em solução de H_2SO_4 0,1 mol/L usando um eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado.



Analisando no ponto de vista dos ΔE_p encontrados, os modificadores que apresentaram significativas melhorias na reversibilidade do sistema redox foram o AS; AMS; ADMS e o complexo ADMS-Cu, todos adsorvidos em meio orgânico, conforme demonstrado na Figura 26-A. Melhoria na intensidade do sinal foi obtida com o eletrodo de carbono vítreo modificado com os complexos AS-Cu em meio aquoso e AMS-Cu em meio orgânico, sendo este ultimo o qual mais melhorou a intensidade da corrente de pico, conforme pode ser observado na Figura 26-B.

De modo geral, os modificadores adsorvidos em meio orgânico apresentaram melhoria na resposta eletroquímica do eletrodo de carbono vítreo, sendo por isso, estes foram escolhidos para a realização da impedância elétrica (EIE).

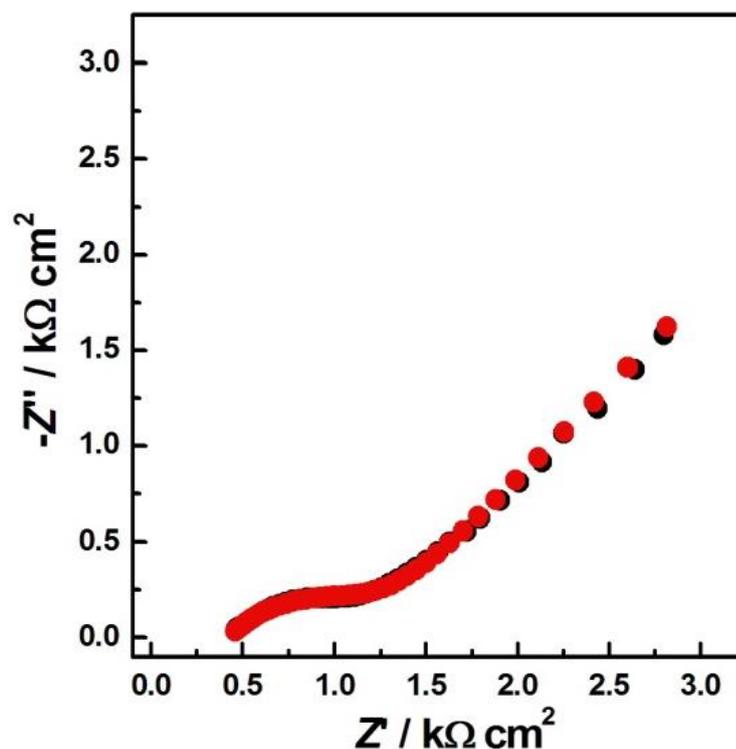
5.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) com eletrodo de CV sem modificação e após ser modificado com os compostos por adsorção em meio orgânico

Os dados ciclovoltamétricos apresentados na seção anterior mostram que a resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre eletrodos de carbono vítreo é fortemente influenciada pelo tipo de ligante e complexo adsorvido sob sua superfície. Para entender

melhor este comportamento, foram investigadas as propriedades elétricas desses sistemas usando a espectroscopia de impedância eletroquímica, conforme apresentado a seguir.

A Figura 27 apresenta os espectros de impedância eletroquímica (no plano complexo) obtidos usando um eletrodo de CV sem adsorção, no potencial de equilíbrio em solução aquosa de $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Essa figura mostra espectros de impedância experimentais comparados aos resultantes de ajuste da resposta de um circuito elétrico (circuito equivalente) usando um programa de computador desenvolvido por Boukamp^[57] (1986).

Figura 27 Espectros de impedância eletroquímica experimental e ajustado, obtidos usando um eletrodo CV em solução aquosa de $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial de equilíbrio de $\sim 0,6 \text{ V vs. ECS}$ e perturbação ac de 10 mV (rms) . Diagrama do plano complexo.



Através da análise desta figura, observa-se uma resistência em altas frequências associada à resistência da solução (R_1). Observa-se também a contribuição de um elemento capacitivo e, em frequências intermediárias, de uma outra resistência que provavelmente está associada à resistência de transferência de carga (R_2), sendo que em regiões de frequências intermediárias a baixas observa-se um elemento difusional.

As Figuras 28 e 29 apresentam os espectros de impedância eletroquímica obtidos usando um eletrodo de CV sem adsorção e após ser adsorvidos em soluções orgânicas

contendo os ligantes e os complexos (b) estudados; respectivamente; esses espectros foram obtidos no potencial de equilíbrio em solução aquosa de $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Uma comparação entre os espectros obtidos usando o eletrodo de CV sem modificação e após ser modificados mostra uma diferença importante: a contribuição associada a uma resistência (R_2) na região de frequências intermediárias, presente para o eletrodo sem adsorção, aumenta após a adsorção em sua superfície. Este é um resultado importante, pois do ponto de vista ciclovoltagemétrico não ocorriam diferenças significativas entre o comportamento do eletrodo como recebido e após a adsorção (vide, por exemplo, os valores de ΔE_p na Tabela 11).

Este aumento na resistência estaria possivelmente associado a um bloqueio parcial da superfície do eletrodo após as modificações na superfície do eletrodo de CV, no entanto, esse bloqueio se torna mais acentuado quando a superfície do eletrodo é modificada com o complexo ADMS- Cu_2 .

Figura 28 Espectro de impedância eletroquímica, obtidos usando um eletrodo de CV sem adsorção e após adsorções em meio orgânico nos diferentes ligantes estudados em solução aquosa de $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial de equilíbrio de $\sim 0,6 \text{ V vs. ECS}$ e perturbação ac de 10 mV (rms) . Diagrama do plano complexo.

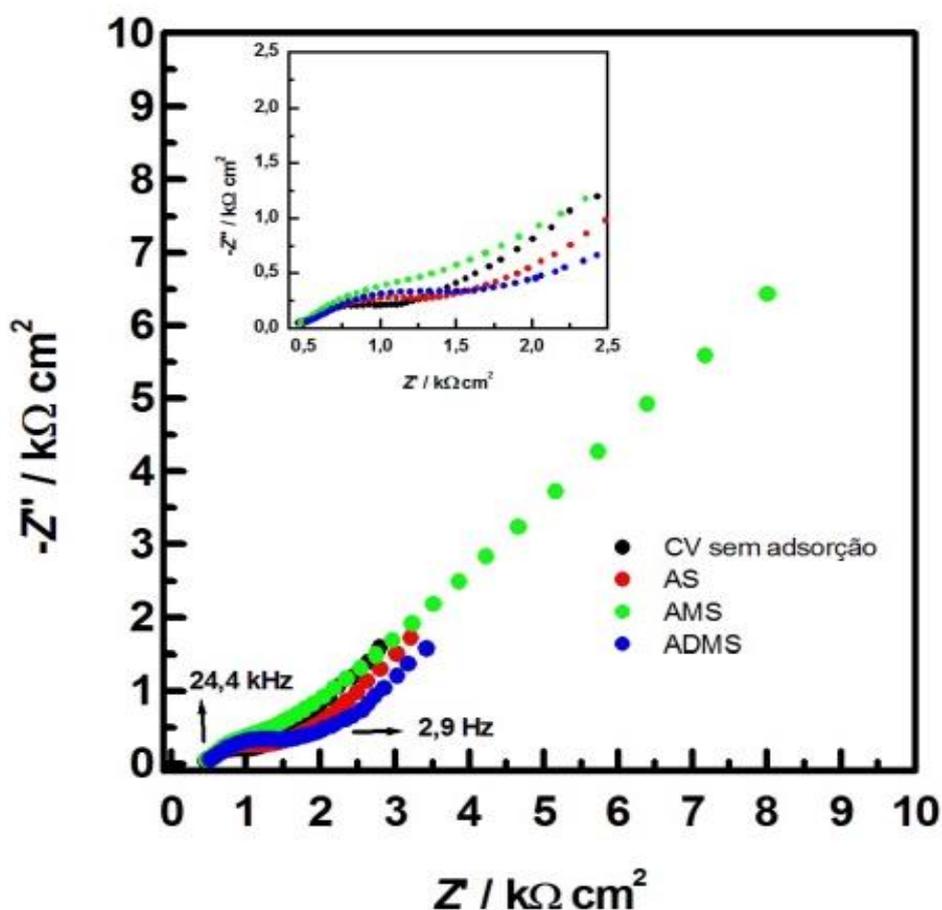
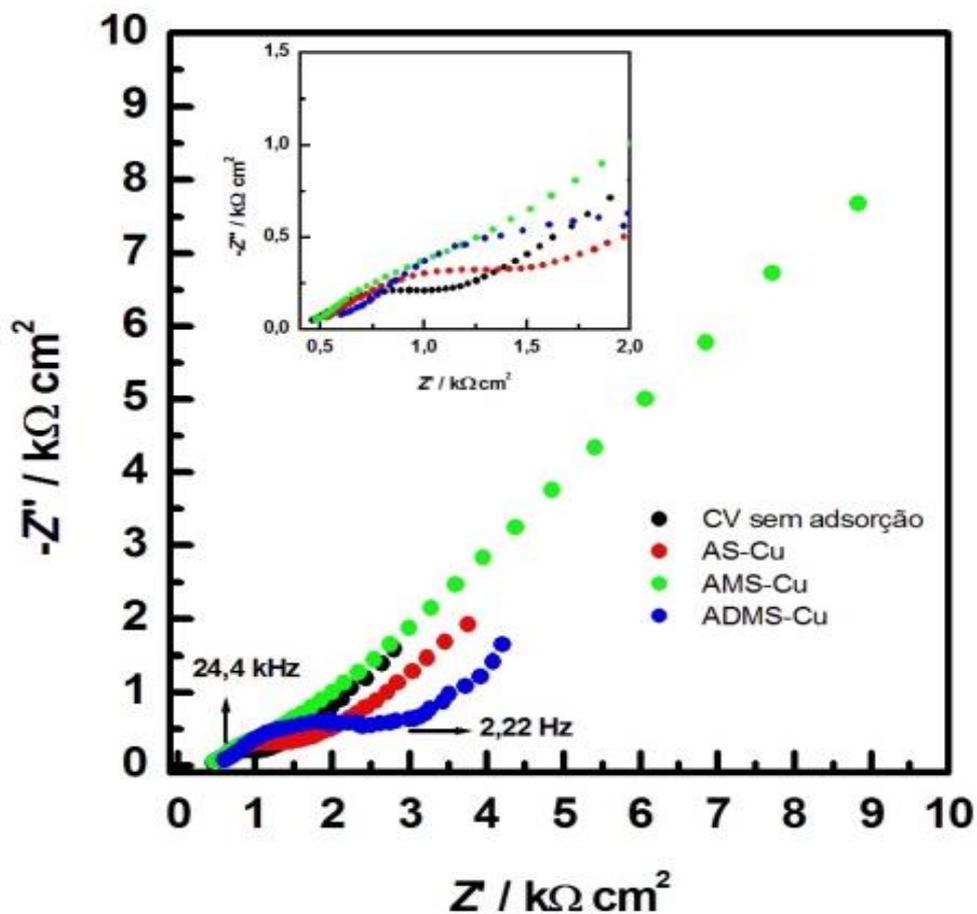
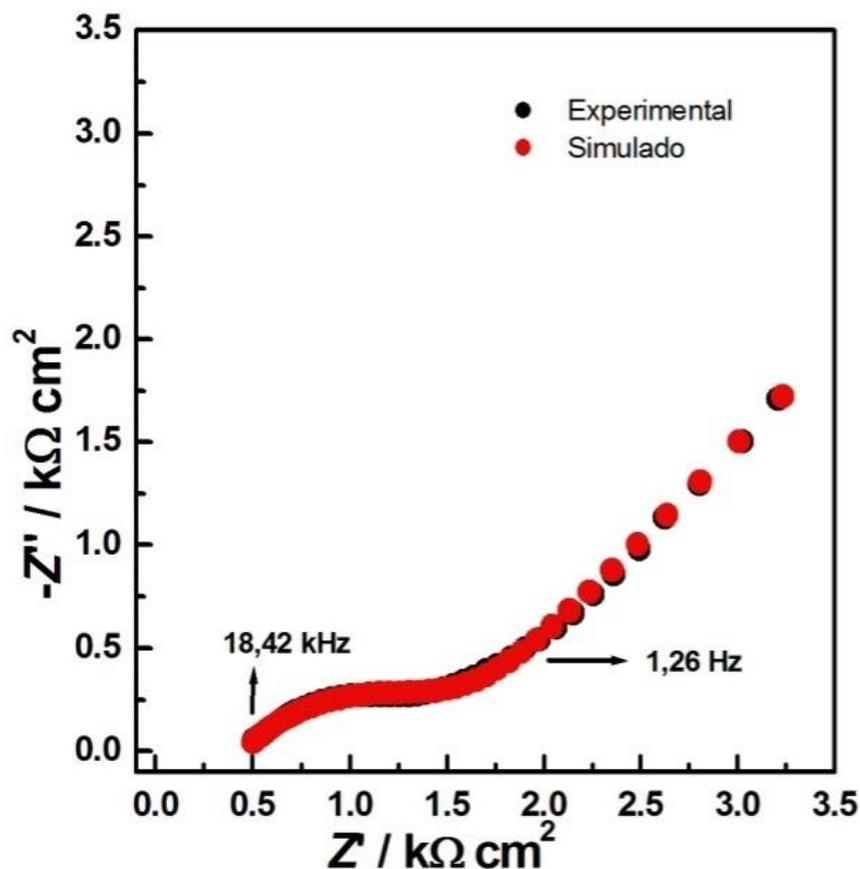


Figura 29 Espectro de impedância eletroquímica, obtidos usando um eletrodo de CV sem adsorção e após adsorções em meio orgânico nos diferentes complexos estudados em solução aquosa de $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial de equilíbrio de $\sim 0,6 \text{ V vs. ECS}$ e perturbação ac de 10 mV (rms) . Diagrama do plano complexo.



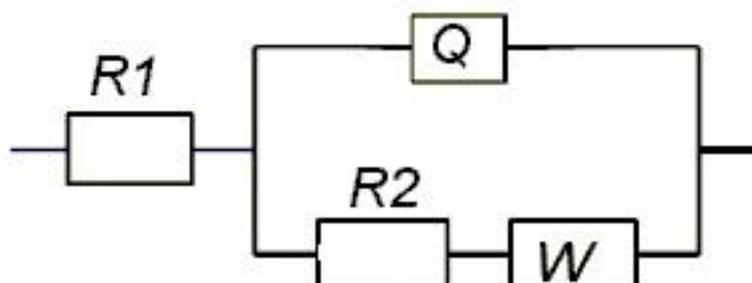
Na Figura 30 são mostrados os espectros de impedância eletroquímica no plano complexo, experimental e resultante de ajuste feito através de circuito elétrico (circuito equivalente), obtidos usando um eletrodo de CV após a modificação pela adsorção do ligante AS em meio de DMSO.

Figura 30 Espectros de impedância eletroquímica experimental e ajustado, obtido usando um eletrodo de CV após a modificação pela adsorção do ligante AS em meio de DMSO, em solução aquosa de $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial equilíbrio de $\sim 0,6 \text{ V vs. ECS}$ e perturbação ac de 10 mV (rms) .



O tratamento dos dados de impedância usando o programa computacional desenvolvido por Boukamp^[57](1986) mostrou que à resposta experimental desse sistema pode ser ajustada a de um circuito elétrico equivalente, constituído da associação em série da resistência do eletrólito (R_1) a componentes elétricos arranjados em paralelo entre si (R_2 , Q , e W – resistência, elemento de fase constante, e elemento difusional, respectivamente), conforme ilustrado na Figura 31.

Figura 31 Circuito equivalente usado para ajuste de suas respostas aos espectros de impedância eletroquímica para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ obtidos usando um eletrodo de CV sem modificação e após as adsorções. R_1 – resistência do eletrólito; R_2 – resistência de transferência de carga; Q – elemento de fase constante associado à dupla camada elétrica; W – elemento difusional.



A resposta do circuito equivalente mostrado na Figura 30 também foi ajustada aos outros espectros de impedância eletroquímica mostrados na Figura 28. Através destes ajustes foi possível estimar os valores dos parâmetros elétricos do sistema, ou seja: resistência da solução, resistência de transferência de carga, capacitância da dupla camada elétrica e elemento difusional. Portanto, na Tabela 12 são apresentados os valores obtidos para os elementos do circuito equivalente mostrado na Figura 30. Pode-se observar que os valores da resistência de transferência de carga (R_2) aumentam após a modificação da superfície do eletrodo de CV.

Tabela 12 Valores obtidos para os elementos de circuito equivalente pelo ajuste das respostas dos circuitos mostrados na Figura 30 aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando eletrodos de CV sem modificação e após as adsorções. O ajuste foi feito pelo método não-linear dos mínimos quadrados (Boukamp, 1986).

Adsorções	R_1/Ω cm^2	R_2/Ω cm^2	Q/F $\text{cm}^{-2}\text{s}^{n-1}$	n	W/mF cm^{-2}	Z^2
CV	425	904	$33,7 \times 10^{-6}$	0,506	0,521	$5,51 \times 10^{-3}$
AS	458	1210	$26,3 \times 10^{-6}$	0,509	0,498	$5,90 \times 10^{-3}$
AMS	451	1500	$20,1 \times 10^{-6}$	0,561	0,118	$7,94 \times 10^{-3}$
ADMS	472	1590	$28,7 \times 10^{-6}$	0,495	0,543	$8,44 \times 10^{-3}$
AS-Cu	473	1460	$27,9 \times 10^{-6}$	0,497	0,426	$8,47 \times 10^{-3}$
MAS-Cu	448	1480	$28,5 \times 10^{-6}$	0,529	0,090	$4,48 \times 10^{-3}$
ADMS-Cu ₂	557	2450	$21,8 \times 10^{-6}$	0,504	0,560	$3,20 \times 10^{-2}$

CONCLUSÕES

Concluiu-se que os complexos AS-Cu, AMS-Cu e ADMS-Cu₂ puderam ser sintetizados através da utilização dos ligantes em sua forma ácida com a adição lenta do sal metálico através de um controle rigoroso da temperatura conforme a adaptação da metodologia proposta por Dung^[2], resultando em um rendimento de síntese de aproximadamente 87%.

A primeira técnica de caracterização empregada para os complexos foi o ponto de fusão, o qual demonstrou um aumento na temperatura de fusão com a presença o átomo de cobre e do átomo de enxofre, sendo o complexo ADMS-Cu₂ o que apresentou maior temperatura de fusão quando comparado ao AS-Cu e AMS-Cu. Apesar de não ter sido encontrado na literatura o ponto de fusão dos complexos metálicos utilizados neste estudo a variação de temperatura dos complexos em comparação com o sal metálico e com seus respectivos ligantes indica uma mudança nas ligações químicas sugerindo a ocorrência da complexação.

A baixa variação na temperatura de fusão para os complexos analisados isoladamente pode estar relacionada a um alto teor de pureza, isso somado ao rendimento das reações, indica que a adaptação rota sintética utilizada foi satisfatória.

A técnica de espectroscopia de Absorção Eletrônica UV-Vis permitiu sugerir a formação dos complexos atravésdo estudo das transições eletrônicas e das análises dos deslocamentos de bandas obtidos com a absorção dos quelantes, do sal metálico/íon e os complexos, confirmando a ocorrência da complexação proposta anteriormente pelo ponto de fusão.

A análise gravimétrica permitiu comprovar que a estequiometria de reação proposta entre os ligantes e o sal metálico para a formação dos complexos esta correta. Os cálculos foram realizados levando em consideração as equações estequiométricas propostas e a obtenção do suposto óxido de cobre CuO, uma vez que, o baixo desvio padrão obtido indica uma aproximação aceitável da massa de óxido esperada com a encontrada, pode-se concluir também, que assim como o previsto no ponto de fusão, os complexos apresentaram um elevado teor de pureza.

A 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.

A titulação potenciométrica propôs quais sítios ativos dos ligantes estariam relacionados à coordenação com o metal cobre através das constantes de desprotonação obtidas para os compostos. A desprotonação simultânea das hidroxilas pertencentes ao grupo carboxílico apresentaram uma constante $\text{p}K$ próxima de 10, quando essas hidroxilas não desprotonaram simultaneamente duas constantes com valor próximo de 5 eram obtidas. A desprotonação do único átomo de enxofre pertencente aos compostos AMS e AMS-Cu apresentou $\text{p}K$ próximo de 8, já para os compostos ADMS e ADMS-Cu₂ ocorreu a desprotonação não simultânea dos dois átomos de enxofre presentes nas moléculas, o que levou a duas constantes de $\text{p}K$ com valor próximo de 4. As análises dessas desprotonações permitiram propor a participação do átomo de enxofre na ligação com o cobre, para o AMS-Cu e ADMS-Cu, assim como a participação dos oxigênios dos grupos carboxílicos.

Através da comparação da energia vibracional dos possíveis átomos ligantes na espectroscopia de infravermelho concluiu-se que tanto para o complexo AS-Cu quanto para o complexo ADMS-Cu₂, ocorre à coordenação simultânea do íon Cu (II) pelos dois grupamentos COO⁻ pertencentes às moléculas dos ligantes. Na formação do complexo ADMS-Cu₂ dois átomos de cobre ligam-se, não só pelo oxigênio desprotonado do grupo carboxílico, mas também, pelos dois átomos de enxofres. Para o complexo MAS-Cu a coordenação do íon cobre ocorre apenas por um oxigênio do grupo COO⁻, permanecendo um grupo carboxílico protonado, comprovando os sítios de coordenação propostos nas titulações potenciométricas.

As caracterizações eletroquímicas dos ligantes e dos complexos permitiram identificar mais claramente a influência da complexação do metal sobre a atividade eletroquímica deste. Constatou-se que todos os complexos, assim como os respectivos ligantes, apresentam resposta eletroquímica na faixa de potencial estudada, mas que essa resposta não interferiria na resposta eletroquímica do par redox escolhido posteriormente para avaliar a resposta eletroquímica do eletrodo de CV após as modificações.

Os estudos realizados a respeito da adsorção química dos modificadores na superfície do eletrodo de CV resultaram na obtenção de condições ideais para a modificação do eletrodo estimando o tempo exato de contato do eletrodo com os modificadores sob ultrassom em diferentes meios de dissolução.

Após realizar as modificações químicas do eletrodo de CV com os compostos AS, AMS, ADMS, AS-Cu, AMS-Cu e ADMS-Cu₂ em ambos os meios de adsorções (aquoso e orgânico) concluiu-se que as propriedades eletroquímicas e elétricas do CV podem ser moduladas de acordo com o tratamento realizado na interface do eletrodo.

Ao investigar o efeito do meio de adsorção dos modificadores para a dopagem do eletrodo de carbono vítreo confirmou-se que este interfere na sensibilidade do eletrodo, uma vez que se relaciona diretamente a solubilidade dos compostos.

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 a sistemas redox conhecidos, o que sugere o uso desses compostos na construção de sensores eletroquímicos.

Os valores da razão I_{pa}/I_{pc} demonstram que o eletrodo de carbono vítreo dopado com todos os modificadores testados apresentaram melhor resposta eletroquímica para o par redox $Fe^{3-/4-}$ do que o eletrodo sem modificação.

Os valores encontrados para os coeficientes difusionais D_0 no estudo do sistema redox com o eletrodo de CV modificado correspondem a mesma ordem de grandeza para o valor tabelado que é de $7,35 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ confirmando o fenômeno difusional no meio

De acordo com os ΔE_p encontrados, os modificadores que apresentaram significativas melhorias na reversibilidade do sistema redox foram o ácido succínico ($\Delta E_p = 63 \text{ mV}$) ácido mercaptosuccínico ($\Delta E_p = 65 \text{ mV}$); ácido dimercaptosuccínico ($\Delta E_p = 63 \text{ mV}$) e o complexo ADMS-Cu ($\Delta E_p = 66 \text{ mV}$), todos adsorvidos em meio orgânico.

Melhoria na intensidade do sinal foi obtida com o eletrodo de carbono vítreo modificado com os complexos, uma vez que os valores I_{pa} e I_{pc} relacionam-se proporcionalmente com a concentração de analito presente no meio eletroquímico e que a indisponibilidade dos sítios de coordenação das moléculas já complexadas faz com que o par redox em estudo não se complexa com os ligantes não variando assim sua concentração na célula eletroquímica.

Uma comparação entre os espectros de EIE obtidos usando o eletrodo de CV e após ser modificados mostra uma contribuição associada a uma resistência (R_2) na região de frequências intermediárias, presente para o eletrodo sem adsorção, que aumenta após a adsorção em sua superfície. Este aumento na resistência está associado a um bloqueio parcial da superfície do eletrodo após as modificações na superfície do eletrodo de CV, esse bloqueio se torna mais acentuado quando a superfície do eletrodo é modificada com o complexo ADMS-Cu₂. Para trabalhos futuros busca-se a continuação e aproveitamento dos estudos até aqui realizados, a fim de, propor a construção de novos sensores eletroquímicos para serem empregados na detecção de metais em meio específicos.

REFERÊNCIAS

- [1] FARIAS, R. F. **Química de Coordenação Fundamentos e Atualidades**. 2ª edição. Campinas São Paulo: Átomo, 2009.
- [2] DUNG, N.H.; VIOSSAT, B.; BUSNOT, A.; PEREZ, J.M.G.; GARCIA, S.G.; GUTIERREZ, J.N. Copper (II) and Nickel (II) Chelates of the Dihydrogen Nitrilotriacetate (1-) Ion: Crystal and Molecular Structure of Bis (N,N-bis(carboxymethyl) glycinate) copper (II) Dihydrate. **Inorg. Chem.** Jul. 27, p. 1227-1231, 1988.
- [3] VASCONCELOS, M. L. A. A. A teoria de Pearson para a disciplina de química orgânica: um exercício prático e teórico aplicado em sala de aula. **Química Nova**, v. 37 (1), 2014.
- [4] MURRAY, R. W. Chemically modified electrodes: VI. Binding and reversible electrochemistry of tetra-(aminophenyl)porphyrin on glassy carbon. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 78, p. 395, 1977.
- [6] SONG, Y. Z.; XU, J. M.; LV, J. S.; ZHONG, H.; YE, Y.; XIE, J. M.; Electrochemical reduction of tartrazine at multi-walled carbon nanotube modified pyrolytic graphite electrode. **Indian J. Chem. Sect. A.**, v. 49 (8), p. 1030, 2010.
- [7] COMPTON, R.G.; FOORD, J.S.; MARKEN, F. Electroanalysis at diamond like ant doped-diamond electrodes. **Electroanalyses**, v. 15(17), p. 1349, 2003.
- [8] SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Química inorgânica**. 4ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- [9] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- [10] GONICK, H.C., KOHEN, A.M., REN, Q., SALDANHA, L.F., KHALIL-MANESH, F., ANZALONE, J., SUN, Y.Y. kidney int. **Free Radic. Biol.**, v. 50, p.1572–158, 1996.
- [11] DING, Y., GONICK, H.C., VAZIRI, N.D. **AM. J. Hyper**, v. 13, p. 552-555, 2000.
- [12] GURER, H., ERCAL, N. **Free Radic. Biol. Med.**, v. 29, p. 927-945, 2000.
- [13] GURER, H., OZGUNES, H., NEAL, R., SPITZ, D. R., Ercal, N. **Toxicology**, v. 128, p. 181-189, 1998.
- [14] GURER, H., OZGUNES, H., OZTEZCAN, S., ERCAL, N. **Free Radic. Biol. Med.**, v. 27, p. 75-81, 1999.
- [15] RIVERA M.; FERNANDO Q. **Chem. Res. Toxicol.**, v. 5, p. 142-147, 1992.
- [16] CRISPONI G., CRISTIANI F., NURCHI V. M., PINNA R., PIVETTA T., ESTÉVEZ M. J. T. **Polyhedron**, v. 19, p. 2435-2440, 2000.
- [17] LI, N.B., NIU, L.M., LUO, H.Q. **Microchim. Acta**, v. 153, p. 37-44, 2006.
- [18] TIAN, S., LIU, J., ZHU, T., KNOLL, W. **Chem. Mater**, v. 16, p. 4103-4108, 2004.
- [19] DIING, P. D., NIU, L. M., LUO, H. Q. E LI, N. B. **Croatica Chemica Acta**, v. 80 (1), p. 61-66, 2007.
- [20] SHERVEDANI, R. K., HATEFI-MEHRJARDI, A. **Sensors and actuators B**, v. 126, p. 415-423, 2007.
- [21] SHERVEDANI, R.K., HATEFI-MEHRJARDI, A. **Sens. Actuators B**, doi:10.1016/j.snb.2008.10.018

- [22] YANTASEE, W., HONGSIRIKARN, K., WARNER, C.L., CHOI, D., SANGVANICH, T., TOLOCZKO, M.B., WARNER, M.G., FRYXELL, G.E., ADDLEMAN R.S., TIMCHALK, C. **Analyst**, v. 133, p. 348–355, 2008.
- [23] LIU, G., BÖCKING, T., GOODING, J.J., **Electroanal.Chem**, v. 600, p. 335-344, 2007.
- [24] http://qnint.sbg.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=6wBRNdHBKLCvAOaNduIu6W3JSVwc6UP96kE0MJkaFjXscrbOnRE4H71wvL9qbpfvJ9jgJS6cpEyOHSo8xR1Fw== , **Ácido Succínico e suas propriedades**, Acessado em 31/05/2013 às 21 horas e 49 minutos.
- [25] SEVERINO, D.; POJAR, C.; DOMINGOS, H.; Síntese e Caracterização Fotofísica e Fotoquímica de Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas com Agente Fotossensibilizador. **Livro de resumo da Sociedade Brasileira de Química**, 2003.
- [26] http://www.espatentes.com/pdf/8701189_A1.pdf, **Procedimento para preparar derivados S-(Carbamoil-FenilSelenilicos) de Mercaptanos**, Acessado em 31/05/2013 às 21 horas e 58 minutos.
- [27] http://www.merckmillipore.com/brazil/acidomercaptosuccinico/MDA_CHEM820763/p_8bab.s1LNvsAAAEWiOefVhTl, **Ácido mercaptosuccínico**, Acessado em 31/05/2013 às 22 horas e 6 minutos.
- [28] Nogueira, C. W., Soares, F. A., Nascimento, P. C., Muller, D. E Rocha, J. B. T. **Toxicology**, v. 184, p. 85-95, 2003.
- [29] SIVAPRASAD, T.R., MALARKODI, S.P., VARALAKSHMI, P. **Chem. Biol. Interact**, v. 147, p. 259-271, 2004.
- [30] MILLER, A.L., **Altern. Med. Rev**, v. 3, p. 199-271, 1998.
- [31] FLORA, S. J. S., SAXENA, G., GAUTAM, P., KAUR, P., GILL, K. D. **Chemico-Biological Interactions**, v. 170, p. 209-220, 2007.
- [32] Williams, P. A. M. E Baran, E. J. **Biological trace element research**, v. 109, p. 189-194, 2006.
- [33] ZHANG, J., WANG, X.-F., LU, Z.-B., LIU, N.-Q., ZHAO, B.-L. **FreeRadic.Biol. Med**, v. 37, p. 1037-1050, 2004.
- [34] PAVIA, D.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Norte-Americana, 2010.
- [35] VASCONCELOS, S.M.L.; GOULART, M.O.F.; MOUR, J.B.F.; BENFATO, M.S.; MANFREDINI, V.; KUBOTA, L.T. Espécies reativas de oxigênio e de nitrogênio, antioxidantes e marcadores de dano oxidativo em sangue humano: principais métodos analíticos para sua determinação. **Quim.Nova**.v. 30(5), p. 1323-1338, 2007.
- [36] PERKIN E. **Manual do AAnalyst** 100.
- [37] MUÑOZ, J. R. Atomic Absorption Spectroscopy. **Elsevier Publishing Company**, 1968.
- [38] DEAN, J. A.; RAINS, T. C.; DEKKER, M. Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry, **Theory Inc**, v. 1, 1969.
- [39] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica princípios e aplicações**. SP. USP: 1998.
- [40] BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, métodos e aplicações**. INC, New York: 1993.
- [41] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª edição. Bookman, 2002.

- [42]MIRSKY, V. M.; New electroanalytical applications of self-assembled monolayers. **Trends in Anal.Chem.** v.21, n.6-7, p.439-450, 2002.
- [43]SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.;NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental. Bookman, 1998.
- [44]LOVRIC, M.; KOMORSKYLOVRIC, S.; MURRAY, R. W. Adsorption effects in square-wave voltammetry of totally irreversible redox reactions. **Electrochim. Acta**,v. 33(6), p. 739, 1988.
- [45]SANTOS, W. T. P. D. **Desenvolvimento de metodologias de análise em fluxo com detecção amperométrica de múltiplos pulsos.** Uberlândia-MG, Programa de pós graduação, Universidade Federal de Uberlândia, 2005. Tese de doutorado, 125p.
- [46]ARRUDA, M. A. Z.; COLLINS, C. H. Informações essenciais para a caracterização de um sistema de análise em fluxo. **Quim.Nova**, v. 28(4), p. 739, 2005.
- [47]<http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Electrical+Impedance>, **Electrical Impedance**, Acessado em: 22/07/2013 às 15horas e 49minutos.
- [48]<http://www.imaginis.com/t-scan/what-is-electrical-impedance>. **What Is Electrical Impedance?** Acessado em: 22/07/2013 às 16horas.
- [49]BRUCE, P. G., Solid State Electrochemistry, **Cambridge University Press**, Cambridge, 1995.
- [5]RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J.; Environmental Electrochemistry - Fundamentals and Applications in Pollution Abatement. EUA, **Academic Press**. p. 95-97, p. 276-290, 1997.
- [50]MACDONALD, J. R.; Impedance Spectroscopy, **John Wiley and Sons**, New York, 1987.
- [51]JASIEN, P. G.; DHART, S. K. Studies of some Cu(II) succinate complexes. **Received**.p. 924, 1979.
- [52]ASAI, O.; KISHITA, M.; KUBO, M. J. **Phy.Chem**, 1959.
- [53]FELTHOUSE, J. R.; LASKOWSKI, E. J.; HENDRICKSON, D. N. **Inorganic Chem**, 1977.
- [54]fonso, J. C.; Aguiar, R. M.; Gomes, L. M. B. *Análise química de sais de cobre fabricados entre 1977 e 1995.* Química Nova. Vol 27. 2004.
- [55]NAKAMOTO, K.; **Coordination Compounds Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 4ª edição. New York: John Wiley & Sons, 1986. p. 191-342.
- [56]BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. BOOK. Electrochemical methods: Fundamentals and applications. **Wiley**, New York: 198. XVIII, p.718: p. ISBN 0471055425.
- [57]BOUKAMP, B. A. A package for impedance admittance data analysis I. **Solidstateionic**,v. 18, p. 136, 1986.
- [58]<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/398055?lang=pt®ion=BR>, **Ácido succínico**. Acessado em 23/02/2015 às 08horas e 41minutos.
- [59]<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/m6182?lang=pt®ion=BR>, **Ácido mercaptosuccínico**. Acessado em 23/02/2015 às 08horas e 43minutos.
- [60]<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/d7881?lang=pt®ion=BR>, **Ácido dimercaptosuccínico**. Acessado em 23/02/15 às 09horas e 05minutos.