

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FERROCENO EM SOLVENTES NÃO-AQUOSOS

Assis Vicente BENEDETTI*

RESUMO: Este trabalho descreve a oxidação eletroquímica do ferroceno em HMPA, DMSO, DMA, DMF, FA, THF, AC, CP e AN, sobre platina a diferentes temperaturas, em soluções contendo NaClO_4 (0,5M), sendo Ag/Ag^+ (10^{-2}M), NaCl ($0,5\text{M}$) S, o eletrodo de referência. Os resultados sugerem que o processo de eletrodo pode ser descrito como reversível e monoelétrônico a baixas velocidades de varredura de potencial, $v < 50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, para a maioria dos solventes estudados. Para velocidades de varredura maiores, o processo de eletrodo é melhor descrito como quase-reversível. Nestas condições, foi estimado o valor de k^0 nos diferentes solventes, a $+25^\circ\text{C}$. Em THF foi observada forte influência da queda ôhmica. Em alguns solventes, os dados eletroquímicos sugerem uma reação muito lenta de decomposição da espécie oxidada, na escala de tempo dos voltogramas cíclicos. Para todos os solventes observa-se que o $E_{1/2}(\text{Fec}/\text{Fec}^+)$ decresce à medida que diminui o número de doñicidade do solvente.

UNITERMOS: Ferroceno; solventes não-aquosos.

INTRODUÇÃO

O interesse no estudo do ferroceno prende-se ao fato de se utilizá-lo como um sistema de referência na investigação da influência do solvente sobre os processos de óxido-redução de complexos¹⁻³. Inicialmente, foi feito um estudo da oxidação do ferroceno em dimetilformamida, etanol, carbonato de propileno e suas misturas aquosas em diferentes concentrações de eletrólito de suporte (NaClO_4) com o objetivo de se verificar a influência da adição de água, e da concentração de NaClO_4 , sobre este processo de eletrodo⁴. Posteriormente, estudando a influência do solvente sobre a oxidação eletroquímica de complexos de cobalto⁵, tornou-se necessário o estudo da oxidação do ferroceno em condições idênticas de solventes, eletrodo de referência e concentração do eletrólito de suporte. Além disso, a oxidação eletroquímica do ferroceno foi investigada por vários pesquisadores em diferentes meios

e condições⁶⁻¹⁵. Ainda existem discordâncias na literatura, quanto à interpretação do processo global de eletrodo em certos solventes, e quanto à estabilidade da espécie oxidada, Fec^+ .

Este trabalho descreve a oxidação eletroquímica do ferroceno em HMPA, DMSO, DMA, DMF, FA, THF, AC, CP e AN, sobre platina, a diferentes temperaturas, em soluções contendo NaClO_4 (0,5M e Ag/Ag^+ (10^{-2}M), NaClO_4 (0,5M) S, como eletrodo de referência.

PARTE EXPERIMENTAL

O ferroceno (FLUKA, AG) foi purificado por resublimação a 110°C e pressão reduzida. Perclorato de sódio (Merck, p.a.) recristalizado três vezes de etanol p.a., seco em estufa a 130°C por 8 h e armazenado em dessecador sob pentóxido de fósforo, foi utilizado como eletrólito de suporte. O perclorato de prata foi preparado conforme descrito por FUGIVARA¹⁶. Os solventes (Merck, p.a.) foram

*Departamento de Físico-Química — Instituto de Química — UNESP — 14.800 — Araraquara — SP.

purificados segundo descrito na literatura: dimetilformamida (DMF)¹⁶, dimetilacetamida (DMA) e formamida (FA)¹⁷, dimetilsulfóxido (DMSO)¹⁸, acetona (AC)¹⁹, carbonato de propileno (CP)²⁰, tetrahidrofuran (THF)²¹, acetonitrila (AN)²¹ e hexametildisfosforamida (HMPA)²¹. A Fig. 1 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos com solução de NaClO₄ 0,5M em cada solvente vs Ag/Ag⁺ (10⁻²M), NaClO₄ (0,5M), S, sobre platina (disco plano com 0,18 cm² de área) a 0,5 V.s⁻¹ e a + (25,0±0,1)°C. Os eletrodos de referência foram obtidos de forma semelhante a descrita na literatura²³. Como eletrodo auxiliar foi utilizado um fio de platina.

Os equipamentos utilizados nas medidas eletroquímicas foram: um sistema para voltametria cíclica, descrito na literatura²² e um registrador X-Y (Houston, mod. 100).

As soluções foram preparadas sob atmosfera de N₂ (tipo SS) tratado previamente, conforme descrito por MEITES²³. Para as medidas eletroquímicas, as soluções foram desoxigenadas pela passagem de N₂ purificado, pré-saturado com a solução do branco, e termostatizadas com um ultratermostato MLW mod. MK 70.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A oxidação eletroquímica do ferroceno foi estudada em HMPA, DMSO, DMA, DMF, FA, THF, AC, CP e AN, a diferentes temperaturas.

A Fig. 2 mostra os voltamogramas cíclicos para soluções 1mM de ferroceno, em DMF e AN, contendo NaClO₄ (0,5M), a 25°C. Os demais solventes apresentam voltamogramas cíclicos semelhantes aos obtidos em DMF e AN. Para todos os solventes os voltamogramas cíclicos obtidos nas diferentes temperaturas são bastante

semelhantes. A Tabela 1 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos para os diferentes solventes a diferentes temperaturas. No intervalo de potenciais estudado o ferroceno apresenta um pico anódico e seu correspondente catódico separados aproximadamente 60 mV (a 25°C) e baixas velocidades de varredura de potencial (v). Para velocidades de varredura (v) maiores observa-se uma maior separação entre os potenciais de pico anódico (E_p^a) e catódico (E_p^c) sugerindo um comportamento eletroquímico quase-reversível e/ou influência da queda ôhmica não compensada. A influência da queda ôhmica é maior em THF, solvente que apresenta condutividade menor. Observa-se também, em todos os solventes, que diminuindo-se a temperatura, a separação entre os potenciais de pico (ΔE_p) torna-se mais sensível às mudanças de velocidade de varredura de potencial.

A razão entre as correntes de pico catódico e anódico, I_p^c/I_p^a, é muito próxima da unidade para todos os solventes, exceto acetona e formamida, à temperatura ambiente. Desta forma, não se pode observar claramente a decomposição da espécie oxidada, FeC⁺, conforme sugerida por alguns autores para solventes fortes doadores⁶. A função corrente (I_p^cv^{-1/2}. C_R⁻¹) a 25°C sugere a presença de reação química de decomposição muito lenta da espécie oxidada em alguns solventes forte doadores. No entanto, à temperaturas inferiores a + 15°C, a razão I_p^c/I_p^a está muito próxima da unidade e a função corrente é aproximadamente constante dentro do erro experimental.

A Tabela 2 mostra os valores dos coeficientes de difusão do ferroceno nos diferentes solventes, estimados²⁴ nas condições em que o processo de eletrodo pode ser descrito como reversível (baixas velocidades de varredura de potencial).

* Os solventes foram secos com peneiras moleculares 4 Å (ativadas) durante três dias e em seguida destilado duas vezes à pressão reduzida e armazenados sobre peneiras moleculares 4 Å. A acetonitrila foi submetida a tratamento com CaH₂ (g/l) durante 24h antes da primeira destilação. Em todos os casos desprezou-se aos 15% iniciais e 20% finais do volume total do solvente.

Encontram-se também os dados de viscosidade do solvente puro (20°C)²⁵. Verifica-se que o coeficiente de difusão do ferroceno diminui com o aumento da viscosidade do solvente.

Admitindo-se que o processo de eletrodo pode ser descrito como monoelétrônico e quase-reversível em quase todos os solventes, conforme sugerido na literatura⁶ (para alguns deles) é possível estimar as constantes de velocidade heterogênea para a transferência de carga k₀, conforme descrito por NICHOLSON²⁶. Os valores estimados para k₀ nos diferentes solventes encontram-se na Tabela 3.

Estes valores de k₀, da ordem de 10⁻² cm.s⁻¹, com exceção de HMPA e THF, indicam que o processo de eletrodo pode ser descrito como quase reversível²⁷.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

a) Na ausência de oxigênio e a baixas velocidades de varredura de potencial o processo de eletrodo pode ser descrito como reversível e monoelétrônico em todos os solventes aqui estudados, exceto HMPA e THF.

b) Os resultados em HMPA e principalmente em THF contêm influência de queda ôhmica não compensada.

c) Na escala de tempo dos voltamogramas cíclicos obtidos não é possível detectar claramente a presença de reação química de decomposição da espécie oxidada.

d) Para velocidades de varredura superiores a 50mV.s⁻¹ o processo de eletrodo pode ser descrito como quase reversível.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao CNPq (Proc. n.º 300967/83) pela bolsa de pesquisador.

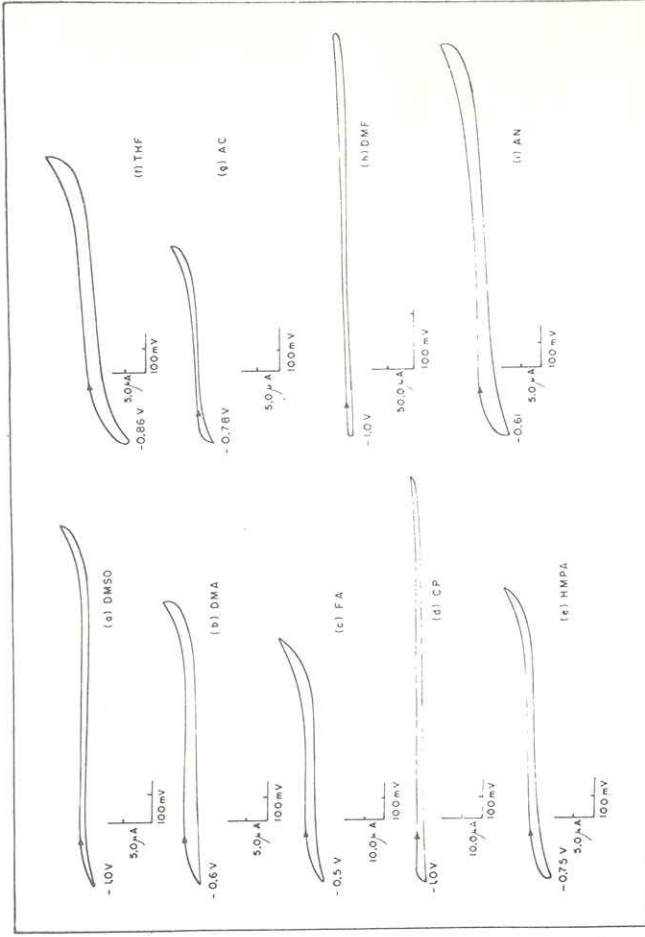


FIG. 1 — Voltamogramas cíclicos de soluções de NaClO₄ 0,5M nos diferentes solventes obtidos sobre platina, a 50mV.s⁻¹ e + 25°C: (a) DMSO; (b) DMA; (c) FA; (d) CP; (e) HMPA; (f) AN; (g) DMF; (h) THF.

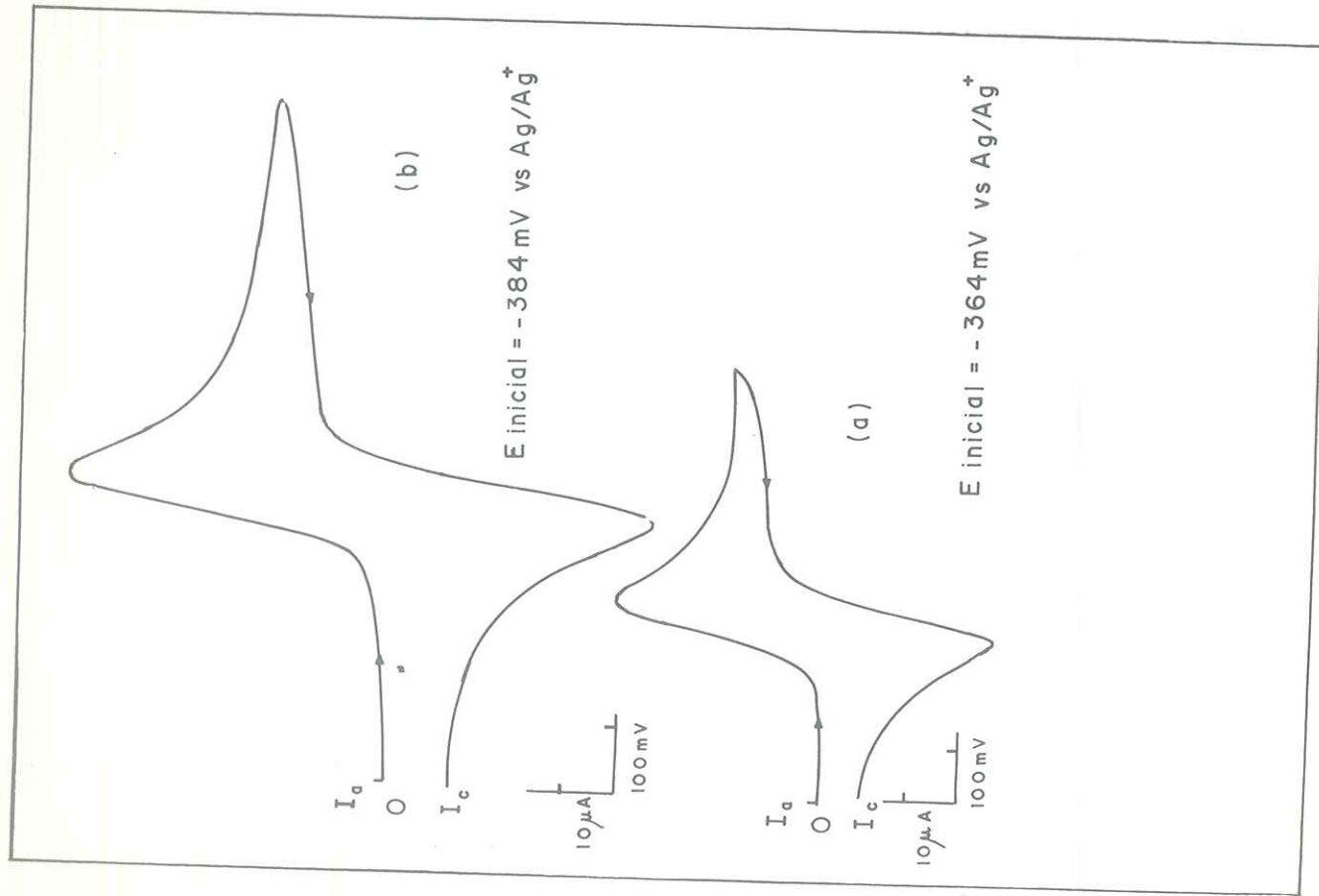


FIG. 2 — Voltamogramas cíclicos de soluções $1 \times 10^{-3} M$ de Ferroceno em DMF (a) e AN (b) contendo $NaClO_4 0,5 M$, obtidos sobre Pt a $50 m V.s^{-1}$ e $+25^\circ C$.

TABELA 1 — Dados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos de soluções de ferroceno (Fec) contendo $NaClO_4 0,5 M$ em diferentes solventes e diferentes temperaturas.

$v(mV/s^{-1})$	$I_p^a \times 10^6 (A)$	$I_p^c \times 10^6 (A)$	I_p^a / I_p^c	$E_p^a (mV)$	$E_p^c (mV)$	$E_{1/2} (mV)$	$\Delta E_p (mV)$	$I_p^a v^{-1/2} c^{-1/2} (A.v^{-1/2}.mol^{-1/2}.l)$
HMPA								
$+25^\circ C$	10	9,6	1,00	235	160	205	75	0,083
	25	14,2	0,99	233	155	203	78	0,077
	50	19,75	0,97	236	161	205	75	0,076
	75	23,00	0,99	238	158	206	80	0,072
	100	27,25	0,96	238	151		87	0,074
$+14^\circ C$	10	8,10	1,02	212	146	184	66	0,070
	25	12,30	1,02	212	137	186	75	0,067
	50	16,60	1,10	214	134	186	80	0,064
	75	19,50	1,00	220	134	190	86	0,061
	100	22,50	1,00	226	134	192	92	0,061
$+5^\circ C$	10	6,20	0,97	208	140	180	68	0,053
	25	8,70	1,00	217	144	188	73	0,047
	50	11,75	1,03	217	132	192	85	0,045
	75	13,25	1,04	227	132	195	95	0,042
	100	15,60	1,04	232	134	197	98	0,043
DMSO								
$+25^\circ C$	10	11,25	1,11	163	105	138	58	0,109
	25	17,50	1,00	163	103	139	60	0,107
	50	24,40	0,98	167	109	141	58	0,106
	75	28,2	1,01	162	97	140	65	0,100
	100	34,5	0,93	170	102	140	68	0,106
$+20^\circ C$	10	10,5	1,00	165	110	140	55	0,102
	25	16,5	1,00	164	106	139	58	0,101
	50	22,5	1,00	165	105	138	60	0,098
	75	27,0	1,07	166	103	138	63	0,096
	100	32,5	1,05	167	103	139	64	0,100
DMA								
$+25^\circ C$	10	18,25	0,99	69	8	43	61	0,166
	25	26,00	1,00	69	6	44	63	0,149
	50	35,50	1,00	69	5	40	64	0,144
	75	42,50	1,04	69	4	44	65	0,141
	100	49,00	1,02	74	4	43	70	0,141
$-10^\circ C$	10	12,10	1,01	50	-10	+25	60	0,110
	25	17,65	0,98	50	-7	25	57	0,101
	50	23,75	0,97	49	-13	24	57	0,097
	75	27,75	0,99	49	-13	24	62	0,092
	100	33,3	0,95	49	-16	22	65	0,096
$-19^\circ C$	10	10,50	0,95	45	-10	16	55	0,095
	25	15,75	0,97	45	-10	17	55	0,091
	50	21,5	0,95	50	-5	20	55	0,087
	75	25,25	0,97	47	-15	17	62	0,084
	100	30,00	1,00	45	-23	17	68	0,086

DMF +25°C	10	18,75	18,56	0,99	-2	-60	-30	58	0,174			
	25	39,00	39,00	1,00	-4	-62	-34	58	0,161			
	75	45,50	46,50	1,01	-1	-62	-27	63	0,154			
	100	54,00	54,00	1,00	+5	-62	-29	67	0,158			
	500	112,40	114,00	1,02	+13	-65	-24	78	0,147			
-10°C	10	12,5	12,50	1,00	-13	-68	-41	55	0,116			
	25	19,0	19,50	1,03	-13	-68	-43	55	0,111			
	50	27,3	27,00	0,99	-13	-66	-39	53	0,113			
	75	32,0	31,8	0,99	-13	-68	-41	55	0,108			
	100	38,0	37,5	0,99	-9	-70	-36	61	0,111			
-20°C	10	11,3	11,3	1,00	-27	-72	-47	45	0,105			
	25	18,3	17,9	0,98	-22	-72	-47	50	0,107			
	50	24,8	24,0	0,98	-22	-77	-47	55	0,103			
	75	29,0	30,16	1,04	-18	-74	-45	56	0,098			
	100	34,5	36,0	1,03	-16	-43	-43	57	0,101			
FA +25°C	10	4,70	4,61	0,98	-104	-160	-134	56	0,078			
	25	6,60	6,34	0,96	-102	-160	-131	58	0,070			
	50	9,0	8,82	0,98	-100	-159	-128	59	0,067			
	75	10,50	10,40	0,99	-101	-163	-130	62	0,064			
	100	12,50	12,25	0,98	-101	-167	-130	75	0,066			
	500	28,75	27,89	0,97	-92	-166	-120	74	0,068			
+11°C	10	4,00	4,00	1,00	-106	-160	-137	56	0,067			
	25	6,20	6,14	0,99	-106	-162	-137	56	0,065			
	50	8,20	8,04	0,98	-106	-160	-136	54	0,061			
	75	10,00	10,00	1,00	-102	-160	-130	58	0,061			
	100	12,00	11,63	0,97	-102	-162	-130	60	0,063			
-1°C	10	3,80	3,80	1,00	-106	-155	-135	49	0,063			
	25	5,90	5,84	0,99	-105	-157	-133	52	0,062			
	50	7,80	7,96	1,02	-100	-153	-125	53	0,058			
	75	9,26	9,07	0,98	-100	-155	-125	55	0,057			
	100	11,00	11,00	1,00	-100	-157	-125	57	0,058			
	500	24,00	23,52	0,98	-95	-160	-118	71	0,057			
THF +25°C	10	20,5	23,0	1,12	-138	-240	—	102	0,205			
	25	30,8	31,5	1,02	-134	-253	—	119	0,195			
	50	40,5	46,0	1,14	-118	-257	—	139	0,181			
	75	45,0	48,0	1,09	-118	-257	—	139	0,165			
	100	50,0	55,0	1,10	-117	-265	—	148	0,158			
AC +25°C	10	64	62	0,94	-203	-263	-233	60	0,32			
	25	98,0	93,0	0,95	-203	-263	-233	60	0,31			
	50	136,0	127,8	0,94	-203	-263	-233	60	0,30			
	75	160,0	152,0	0,95	-203	-266	-232	63	0,29			
	100	185,0	168,0	0,91	-203	-270	-233	67	0,29			

+14°C	25	95,4	99,0	1,04	-202	-261	-231	59	0,30			
	50	132,5	135,0	1,02	-200	-261	-230	61	0,30			
	75	157,5	165,0	1,05	-198	-260	-229	62	0,29			
	100	181,0	185,0	1,02	-198	-263	-228	65	0,29			
-6°C	10	56,0	56,0	1,00	-216	-273	-243	57	0,28			
	25	88,0	90,0	1,02	-216	-275	-243	59	0,28			
	50	122,0	124,0	1,02	-215	-274	-243	59	0,28			
	75	137,5	155,0	1,13	-212	-272	-241	60	0,25			
	100	165,0	180,0	1,09	-210	-272	-238	62	0,26			
-20°C	25	30,5	34,0	1,11	-232	-282	-257	50	0,10			
	50	40,0	46,0	1,15	-232	-282	-254	50	0,09			
	75	48,0	49,5	1,03	-230	-279	-256	49	0,09			
	100	58,0	63,0	1,09	-227	-282	-252	55	0,09			
	500	120,0	134,4	1,12	-227	-287	-255	60	0,09			
CP +25°C	10	8,70	8,80	1,01	-348	-406	-374	58	0,087			
	25	14,00	13,75	1,02	-343	-403	-368	60	0,088			
	50	19,25	19,25	1,0	-341	-403	-370	62	0,086			
	75	22,25	22,25	1,0	-340	-405	-370	65	0,081			
	100	26,00	25,50	0,98	-338	-405	-370	67	0,082			
	500	55,00	53,50	0,97	-329	-404	-362	75	0,078			
+3°C	10	6,4	6,4	1,00	-350	-403	-375	53	0,064			
	25	10,1	10,6	1,04	-348	-408	-375	60	0,064			
	50	14,25	14,6	1,04	-350	-407	-372	57	0,064			
	75	16,00	16,65	1,00	-355	-415	-378	60	0,061			
	100	19,50	19,90	1,02	-348	-414	-375	66	0,062			
	500	40,00	39,70	0,99	-340	-417	-370	77	0,057			
-17°C	10	1,30	1,30	1,00	-360	-418	-385	50	0,013			
	25	2,00	1,97	0,99	-355	-405	-375	50	0,013			
	50	2,75	2,75	1,00	-353	-410	-378	57	0,012			
	75	3,38	3,30	0,98	-355	-415	-380	60	0,012			
	100	4,00	3,84	0,96	-360	-415	-385	55	0,013			
	500	7,40	7,20	0,97	-350	-410	-380	60	0,011			
AN +25°C	10	28,0	30,5	1,09	81	24	51	57	0,28			
	25	43,0	47,0	1,09	79	24	51	55	0,27			
	50	59,0	61,0	1,03	82	23	51	59	0,26			
	75	70,0	73,0	1,04	81	21	52	60	0,26			
	100	83,0	85,0	1,02	81	21	52	60	0,26			
	500	175,0	175,0	1,00	89	21	55	68	0,25			
+13°C	10	23,5	23,0	0,98	73	18	48	55	0,24			
	25	39,0	38,5	0,99	72	20	47	52	0,25			
	50	51,0	49,5	0,97	73	20	47	53	0,23			
	75	63,0	62,0	0,98	75	20	47	55	0,23			
	100	71,0	70,0	0,99	76	19	49	57	0,22			
	500	160,0	155,0	0,97	79	15	50	64	0,23			

0°C	21,5	21,0	0,98	66	15	39	51	0,22
25	35,5	35,0	0,99	67	15	39	52	0,22
50	50,0	49,5	0,98	66	15	39	51	0,22
75	58,0	56,0	0,97	66	15	39	51	0,21
100	63,0	63,0	1,00	68	12	40	56	0,20

TABELA 2 — Viscosidade do solvente, η_0 a 20°C e coeficientes de difusão para o ferroceno (D_R) em soluções de NaClO_4 0,5M nos diferentes solventes e diferentes temperaturas*.

Solvente	η_0 (CP)	$D_R \times 10^6$ (cm ² .s ⁻¹)
HMPA	3,34	1,9(14)
DMSO	2,47	4,2(20)
DMA	0,919	9,2(25)
DMF	0,845	4,3(-10)
FA	3,31	5,4(-10)
THF	0,460	1,8(11)
AC	0,318	37,0(14)
CP	2,53	1,6(3)
AN	0,359	23,0(13)

* As temperaturas em °C encontram-se entre parênteses.

TABELA 3 — Valores da constante de transferência de carga heterogênea, k^0 , estimados a partir dos dados de voltametria cíclica, a +25°C.

Solvente	HMPA	DMSO	DMA	DMF	FA	THF	AC	CP	AN
k^0 (cm.s ⁻¹)	0,006	0,027	0,042	0,056	0,021	?	~0,11	0,024	0,041

BENEDETTI, A.V. — Electrochemical oxidation of ferrocene in nonaqueous solvents. Ecl. Quím., São Paulo, 9:13-21, 1984.

ABSTRACT: The electrochemical oxidation of ferrocene in HMPA, DMSO, DMA, DMF, FA, THF, PC and AN, on platinum at different temperatures in solutions with NaClO_4 (0,5M) is described, with the Ag/Ag^+ (10^{-3} M), NaClO_4 (0,5M), S, as the reference electrode. The results indicate that the electrode process can be described as reversible and mono-electronic at slow scanning potential speeds, $v < 50$ m V.s⁻¹ for most of all the solvents studied. At higher scanning speeds, v , the electrode process is better described as quasi-reversible and in these conditions the value of k^0 was evaluated in the solvents, at +25°C. It was observed a strong influence of the ohmic drop, in THF. For some solvents, the electrochemical data suggests a very slow decomposition reaction of the oxidized species, at the time scale of the cyclic voltammograms. In all the solvents it was observed that $E_{1/2(\text{rev})}$ decreases with the decrease of the donicity number of the solvent.

KEY-WORDS: Ferrocene; nonaqueous solvents.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHUM, H.L.; RABOCKAI, T.; DOCKAL, E.R.; BENEDETTI, A.V. — *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 98, 283.
2. BENEDETTI, A.V.; DOCKAL, E.R.; CHUM, H.L.; RABOCKAI, T. — *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 133, 45.

3. BENEDETTI, A.V.; DOCKAL, E.R.; CHUM, H.L.; RABOCKAI, T. — *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 133, 45.
4. BENEDETTI, A.V.; ZARA, A.J.; MACHADO SPINOLA, S.; BULHÕES, L.O.S.; RABOCKAI, T. — In: *An. III Simp. Brasil. Eletroq. Electroanal.*, São Carlos, 1982, p. 385.
5. BENEDETTI, A.V.; BORIN, A.C.; CILENSE, M.; DOCKAL, E.R. — *An. IV Simp. Brasil. Eletroq. Electroanal.* São Paulo, 1984, p.149.
6. DIGGLE, J.W.; PARKER, A.J. — *Electrochim. Acta*, 1973, 18, 975.
7. CABON, J.Y.; L'HER, M.; DÉMEZET, M. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1975, 1020.
8. ANDRUZZI, R.; TRAZZA, A. — *J. Electroanal. Chem.*, 1973, 90, 389.
9. KUWANA, T.; BUBLITZ, D.E.; HOH, G. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 5811.
10. CHUM, H.L.; KOCH, V.R.; MILLER, L.L.; OSTERYOUNG, R.A. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 3264.
11. DUSCHEK, O.; GUTMANN, V. — *Monatsh. Chem.*, 1973, 104, 990.
12. SHARP, M.; PETERSSON, M.; EDSTRÖM, K. — *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 109, 271.
13. WAGGONER, J.R.; MUKHERJEE, L.M. — *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 3852.
14. SHARP, M.; PETERSSON, M. — *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 122, 409.
15. FEHLHAMMER, W.P.; MOINET, C. — *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 158, 187.
16. FUGIVARA, C.S. — *Sobre a obtenção de eletrodos Ag/Ag^+ com baixo potencial de intercomparação e eletrodos de referência em dimetilformamida*. Monografia apresentada ao Instituto de Química de Araraquara, UNESP, 1982, 39p.
17. ASSARSSON, P.; EIRICH, F.R. — *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 2710.
18. SEARS, P.G.; LESTER, G.Z.; DANSON, L.Z. — *J. Phys. Chem.* 1956, 60, 1433.
19. ASSUMPÇÃO, R.M. V.; MORITA, T. — *Manual de soluções, reagentes & solventes*. Edgard Bluchner, São Paulo, 1968, p. 459-61.
20. BULHÕES, L.O.S.; RABOCKAI, T. — *An. Acad. Brasil. Ciênc.* 1982, 54, 53.
21. BENEDETTI, A.V.; FUGIVARA, C.S.; CILENSE, M.; RABOCKAI, T. — *Anal. Lett.*, 1983, 16, 1357.
22. CHIERICE, G.O.; SILVA, R.P. — Sistema para voltametria cíclica, publicação IEA n.º 360, novembro de 1974.
23. MEITES, L. — *Polarographic Techniques*, Interscience, New York, 1965, p. 89.
24. NICHOLSON, R.S.; SHAIN, I. — *Anal. Chem.*, 1964, 36, 706.
25. JANZ, G.J.; TOMKINS, R.P.T. — *Nonaqueous Electrolytes Handbook*. Academic Press, New York, 1972, vol. 1 p. 1-82.
26. NICHOLSON, R.S. — *Anal. Chem.*, 1965, 37, 1351.
27. DELAHAY, P. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 1430.