

OBTENÇÃO DE UM MATERIAL ADSORVENTE PARA ÍONS DE METAIS PESADOS, ATRAVÉS DA ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE 2-MERCAPTOBENZIMIDAZOL À SUPERFÍCIE DE CARBONO VÍTREO RETICULADO

Maria de Fátima Brito Sousa, Êmerson José Dallan e Rodnei Bertazzoli

Depto. de Eng^a de Materiais - Faculdade de Eng^a Mecânica - UNICAMP - Cidade Universitária "Zeferino Vaz" - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 11/5/99; aceito em 13/8/99

OBTENTION OF HEAVY METAL IONS ADSORBENT MATERIAL BY 2-MERCAPTOBENZIMIDAZOLE ELECTROPOLIMERIZATION AT RETICULATED VITREOUS CARBON SURFACE. Electrochemical methods applied to organic species transformation has been used as excellent synthesis tools. C-C bonds can be established, making possible polymer synthesis by both anodic and cathodic reactions of suitable monomer species at the working electrode surface. In this study, anodic procedure was used to electropolymerization of 2-mercaptobenzimidazole at reticulated glassy carbon (RGC) surface. 2-mercaptobenzimidazole presents ligand sites towards Hg^{2+} , Ag^+ and Cu^{2+} ions. The obtained material has been able to adsorb the above mentioned ions in aqueous solution.

Keywords: electropolymerization; 2-mercaptobenzimidazole; metal ion adsorption.

INTRODUÇÃO

A modificação da superfície de matrizes porosas com grupos funcionais orgânicos ou inorgânicos torna-se cada vez mais relevante e tem sido utilizada de forma acentuada por muitos pesquisadores para diferentes finalidades: preparação de fases estacionárias para cromatografia gasosa¹, preparação de catalisadores suportados², modificação de matrizes para pré-concentração de cátions metálicos³, imobilização de enzimas⁴ e modificação de eletrodos⁵.

A modificação é uma forma de impor e controlar as propriedades químicas e físicas da interface superfície/meio. Isto porque a superfície modificada adquire as características do agente modificador, cuja imobilização pode ser efetuada de várias maneiras, incluindo: (a) por meio de adsorção; (b) via ligação química covalente; (c) via troca iônica; e (d) por deposição de filmes poliméricos. Em se tratando de objetivos analíticos ou de separação, a escolha do agente modificador da superfície será feita em função de sua capacidade de interação química com a espécie de interesse.

A superfície modificada por adsorção, assim como por formação de ligação covalente (via silanização, por exemplo), terá no máximo uma monocamada do agente modificador imobilizado. Por sua vez, a modificação por cobertura com filmes poliméricos, pode imobilizar várias monocamadas da espécie ativa, promovendo uma zona de interação tridimensional. Outra vantagem da modificação por cobertura polimérica é a rapidez e facilidade do método, comparado à longa e lenta sequência de etapas que pode envolver a funcionalização da superfície via ligação covalente.

Para formação do filme polimérico, podem ser utilizados polímeros pré-sintetizados, em solução ou, no caso da superfície a ser modificada apresentar condutividade elétrica, pode-se recorrer à eletropolimerização *in situ*. Neste último caso, o polímero eletrogerado deve ser condutor ou permeável ao eletrólito de suporte.

Polímeros podem ser eletroquimicamente sintetizados por meio de reações anódicas ou catódicas de seus monômeros, no eletrodo de trabalho. Entretanto, a polimerização anódica é o processo mais usado. Esta consiste em uma oxidação eletroquímica de uma solução do monômero, resultando no recobrimento do ânodo pelo polímero sintetizado. Este procedimento requer,

em geral, uma célula de 3 eletrodos: eletrodo de trabalho como ânodo, eletrodo auxiliar e eletrodo de referência⁶.

O tio-composto 2-mercaptobenzimidazol (Figura 1) é um conhecido ligante para mercúrio (II), cobre(II) e prata(I)⁷⁻⁹. Em face desta informação esta espécie foi escolhida para ser eletroimobilizada à superfície de carbono vítreo reticulado (CVR) visando-se a obtenção de um material com capacidade de reter íons Hg^{2+} , Cu^{2+} e Ag^+ , que pudesse ser utilizado em procedimentos de pré-concentração destes íons em solução aquosa. O CVR é um carbono vítreo esponjoso, tendo uma alta relação área/volume aliada à rigidez estrutural, estabilidade química, baixa resistência ao fluxo de fluidos e boa condutividade elétrica. Estas características fazem deste material um excelente suporte para espécies ligantes, para retenção química de íons de metais pesados em soluções diluídas.

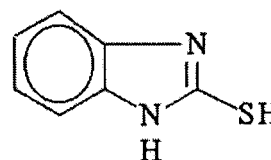


Figura 1. Estrutura química do 2-mercaptobenzimidazol.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos e Reagentes

Os experimentos eletroquímicos foram realizados com um sistema potenciostato/galvanostato PAR modelo 273 A, com o auxílio do programa eletroquímico modelo 270/250, também da PAR. Em todos os experimentos foi utilizada uma célula de 3 eletrodos. Como eletrodo de referência, foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado (ECS), e uma placa de platina foi usada como contra eletrodo. Como eletrodos de trabalho foram utilizadas placas de CVR 20 e 30 ppi (poros por polegada linear) com dimensões de (5,0x1,25x0,4) cm.

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e não sofreram purificação adicional. O tio-composto 2-mercaptobenzimidazol foi adquirido da Aldrich. O carbono vítreo monolítico

(CVM – carbono vítreo compacto) foi doado pela Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro de Tecnologia Aeroespacial (CTA) e o carbono vítreo reticulado (CVR) adquirido por importação (The Electrosynthesis Co.).

Eletroimobilização de 2-mercaptobenzimidazol sobre CVR

As placas de CVR submetidas à modificação por eletroimobilização foram pré-tratadas através de polimento eletrolítico, aplicando-se voltametria cíclica com varredura de potencial entre -0,8 e +0,6 V (terminando em 0,0 V), em solução de ácido nítrico 1,0 M, num total de 3 ciclos, a 50 mV/s.

A imobilização eletroquímica foi realizada em uma célula composta de três eletrodos, com as placas de CVR como eletrodos de trabalho, no caso, ânodos. A solução eletrolítica consistiu-se de um solvente orgânico, de um eletrólito de suporte e do monômero, 2-mercaptobenzimidazol (MBI) (Tabela 1). O monômero foi eletroimobilizado potencioestaticamente, com aplicação de um pulso de potencial por um período de tempo; ou potenciodinamicamente, pela imposição de uma varredura cíclica, numa determinada faixa de potencial (voltametria cíclica - 5 a 20 ciclos).

Avaliação voltamétrica da capacidade do CVR modificado reter íons Hg^{2+} , Cu^{2+} e Ag^+

A avaliação da capacidade do CVR funcionalizado (aqui denominado eletrodo de carbono vítreo reticulado quimicamente modificado - ECVRQM) pré-concentrar dado íon metálico foi feita através de técnica voltamétrica envolvendo uma etapa de pré-concentração não eletrolítica, de acordo com a seguinte sequência operacional: ativação da superfície/pré-concentração em circuito aberto/medida voltamétrica, com troca de meio entre uma etapa e outra.

- Ativação da superfície: Para a ativação da superfície, o ECVRQM foi submetido a 3 ciclos de varredura cíclica de potencial entre -0,3 e +0,3 V a 20 mV/s, em solução de ácido nítrico 0,5 M.
- Pré-concentração: 0,5 cm da parte inferior do ECVRQM previamente ativado, foi mantido imerso por 7 minutos sob agitação constante de 500 rpm, em solução aquosa de Hg^{2+} (1,6 mg/l), Cu^{2+} (25,4 mg/l) ou Ag^+ (1,08 mg/l) e a seguir, após lavagem abundante com água destilada, foi transferido para a célula de medida.
- Medida voltamétrica: O ECVRQM foi transferido para a célula eletrolítica, contendo o eletrólito de suporte NaSCN 0,01 M, para Hg^{2+} e Ag^+ , ou KCl 0,01 M para Cu^{2+} , e imediatamente a varredura de potencial no modo pulso diferencial foi iniciada, a uma velocidade de 1,25 mV/s com amplitude de pulso de 25 mV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os sistemas aromáticos (benzenóides, não-benzenóides,

heterocíclicos), podem ser em princípio, bons candidatos à formação de polímeros via eletropolimerização⁶. Compostos que apresentam potenciais de oxidação relativamente baixos e são suscetíveis à reações de substituição eletrofílica, podem *a priori* ser eletropolimerizados¹⁰. Com base nestas informações, decidiu-se fazer uma tentativa de eletropolimerizar o 2-mercaptobenzimidazol (MBI), que é um composto aromático (benzenóide-heterocíclico) suscetível à substituição eletrofílica, à superfície do CVR, explorando o caráter condutor da matriz de carbono.

Sendo o objetivo deste trabalho sintetizar um material com capacidade de complexar e reter íons de metais pesados como Hg^{2+} , Cu^{2+} e Ag^+ , as variáveis da eletropolimerização investigadas, foram avaliadas no sentido do material produzido atingir uma maior capacidade de reter os referidos íons.

Uma vez que a polimerização eletroquímica ocorre via um cátion radicalar intermediário, isto impõe certas restrições sobre a escolha do solvente e do eletrólito de suporte em relação ao caráter nucleofílico destes. Por esta razão, solventes apróticos com baixa nucleofilicidade como, por exemplo, acetonitrila são, em geral, a primeira escolha. Entretanto, solventes como dimetilformamida (DMF) e dimetilacetamida (DMA), embora nucleofílicos, podem também ser utilizados se a nucleofilicidade da solução for reduzida pela adição de um ácido prótico apropriado, que atuará também como eletrólito de suporte¹⁰. Se a escolha do eletrólito de suporte recair sobre um sal, critérios como solubilidade e grau de dissociação devem também ser observados. Sais quaternários de amônio do tipo R_4NX (R = radical alquila ou arila e $X = BF_4^-$, ClO_4^- , Cl^- , Br^- , entre outros) e alguns sais de lítio, são comumente utilizados como eletrólitos de suporte na síntese eletroquímica de polímeros.

A Figura 2 mostra um voltamograma cíclico repetitivo referente à eletropolimerização de MBI (10 mM) sobre CVR, conduzida em dimetilformamida (DMF)/ H_2SO_4 (0,1 N), utilizando-se 5 ciclos entre -0,5 a +1,0 V a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. Observa-se que a oxidação do monômero ocorre a um potencial superior a 0,5 V.

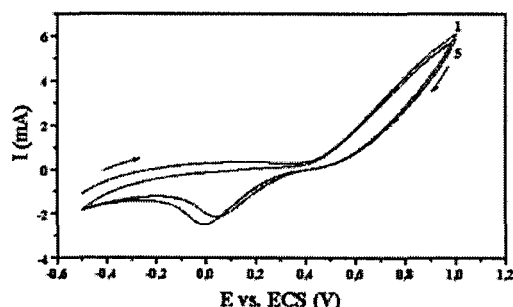


Figura 2. Voltamograma cíclico repetitivo, referente à eletropolimerização potenciodinâmica de MBI, 5 ciclos a 100 mV/s entre -0,5 e +1,0 V, a partir de uma solução 10 mM de MBI em DMF/ H_2SO_4 (0,1 N) 60:40 (v/v).

Tabela 1. Condições utilizadas para eletroimobilização.

Monômero	Solvente/eletrólito	Deposição Potenciodinâmica	Deposição Potencioestática
		Faixa de Potencial (V)	Pulso de Potencial (V)
MBI 1 a 10 mM	DMA/ H_2SO_4 (0,1N) 60/40 (v/v)	-0,5 a +1,0	+0,7
	DMF/ H_2SO_4 (0,1N) 60/40 (v/v)		
	ACN/ $LiClO_4$ (0,05M)		
	ACN/ Me_4NBF_4 (0,05M)		

MBI: 2-mercaptobenzimidazol; DMA: dimetilacetamida; DMF: dimetilformamida; ACN: acetonitrila; Me_4NBF_4 : tetrafluorborato de tetrametilamônio.

A Figura 3 evidencia que o material obtido apresentou capacidade de pré-concentrar os íons Hg^{2+} , Cu^{2+} e Ag^+ . Na figura podem ser observados os voltamogramas de pulso diferencial obtidos com CVR 30 ppi modificado com o filme polimérico eletrodepositado, após 7 min de pré-concentração em soluções de Hg^{2+} (8×10^{-6} mol/l), Ag^+ (1×10^{-5} mol/l) e Cu^{2+} (4×10^{-4} mol/l) respectivamente. Como pode ser observado, os três voltamogramas apresentam picos de redissolução dos respectivos metais, demonstrando que de fato houve acumulação destes íons à superfície do CVR modificado, visto que as soluções de medida nas quais os voltamogramas foram obtidos não continham estes íons. Este fato comprova que o material obtido a partir da eletropolimerização do mercaptobenzimidazol sobre CVR manteve as propriedades ligantes do monômero. Como a área de CVR utilizada para pré-concentração foi a mesma para os íons dos três metais, o número de mols de íons pré-concentrados, assim como as concentrações das soluções a partir das quais a pré-concentração foi efetuada, podem dar uma indicação da afinidade relativa do filme polimérico por estes íons. A estimativa do número de mols acumulados foi feita pela aplicação da Lei de Faraday:

$$m = \frac{MQ}{96847n} \quad (1)$$

considerando-se a carga transferida para cada metal, calculadas por integração das áreas sob os respectivos picos. Como resultado dos cálculos feitos através da equação 1, a Tabela 2 apresenta valores que demonstram a capacidade do polímero na retenção dos íons metálicos. Pode-se notar que a afinidade por Hg^{2+} é 2 vezes maior que a afinidade por Ag^+ e cerca de 175 vezes maior que a afinidade por Cu^{2+} .

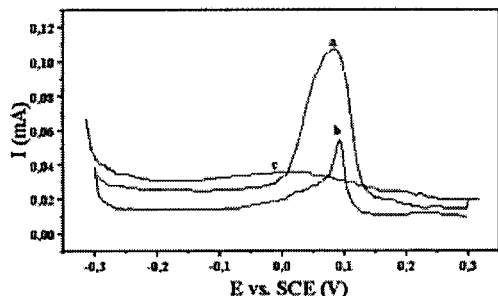


Figura 3. Voltamogramas de pulso diferencial, representando respostas voltamétricas para (a) mercúrio, (b) prata e (c) cobre pré-concentrados, obtidos com CVR modificado por eletrodeposição de MBI. Eletrólitos de suporte: para (a) e (b) NaSCN 0,01 M; e para (c) KCl 0,01 M. $\Delta E = +25$ mV; velocidade de varredura 10 mV/s.

Foi realizado, sob as mesmas condições citadas para a Figura 2, um ensaio de eletropolimerização sobre uma placa de carbono vítreo monolítico, que foi submetida à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) sem metalização (Figura 4). Nesta fotomicrografia pode-se ver os núcleos de

polimercaptobenzimidazol depositados sobre a matriz de carbono. O fato destes núcleos se apresentarem como pontos iluminados, significa que o material depositado não é suficientemente condutor, ficando portanto, carregado, principalmente nos núcleos de maiores dimensões. Pode ser observado também que o depósito polimérico apresenta uma morfologia não-fibrilar.

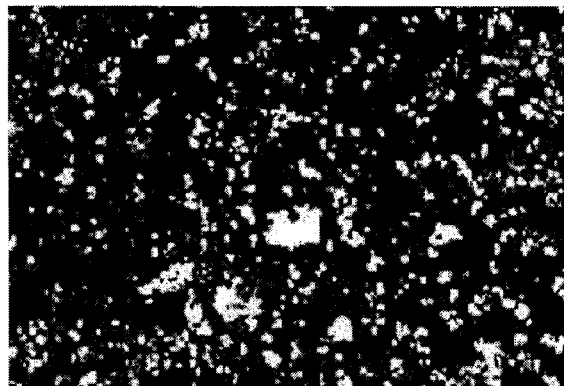


Figura 4. Fotomicrografia eletrônica de varredura de polimercaptobenzimidazol (PMBI) eletropolimerizado potenciostaticamente sobre placa de CVM (10 ciclos a 100 mV/s), a partir de uma solução 10 mM de MBI em $\text{DMF}/\text{H}_2\text{SO}_4(0,1 \text{ N})$ 60:40 (v/v). Ampliação de 1000x.

Considerando as estruturas poliméricas derivadas da eletropolimerização de outros sulfetos aromáticos^{11,12}, nas quais a estrutura básica da unidade monomérica é mantida no polímero, podemos sugerir que o depósito obtido a partir de MBI apresenta a estrutura ilustrada na Figura 5. Portanto, a pré-concentração de íons Hg^{2+} , Ag^+ e Cu^{2+} ocorre por complexação, envolvendo os átomos de enxofre e nitrogênio da matriz polimérica.

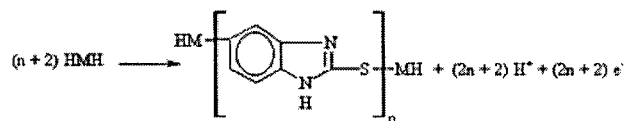
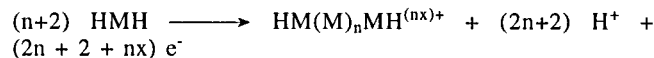


Figura 5. Representação esquemática do provável mecanismo de eletropolimerização e da estrutura química sugerida para o polimercaptobenzimidazol.

Segundo Heinze¹², levando-se em conta a estequiometria eletroquímica, a equação para a reação de eletropolimerização de espécies HMH é a seguinte:



sendo que $(2n+2)$ elétrons são usados para a reação de eletropolimerização, enquanto que o carregamento adicional do depósito requer nx elétrons. Portanto, não considerando

Tabela 2. Estimativa do número de mols de íons de $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Ag}(\text{I})$ pré-concentrados à superfície do CVR modificado e da afinidade relativa do filme polimérico pelos referidos íons.

Íon metálico	Concentração da solução de acumulação (mol/l)	Estimativa do número de mols pré-concentrados	Afinidade relativa (considerando Hg^{2+} como padrão)
Hg^{2+}	8×10^{-6}	$2,2 \times 10^{-9}$	1
Ag^+	1×10^{-5}	$1,4 \times 10^{-9}$	0,5
Cu^{2+}	4×10^{-4}	$6,2 \times 10^{-10}$	$5,7 \times 10^{-3}$

a carga adquirida pelo depósito, o mecanismo sugerido para a eletropolimerização do MBI seria o apresentado na Figura 5, onde HM representa uma unidade monomérica (MBI) que perdeu um próton.

Considerando que são os mesmos os sítios de complexação para os íons dos três metais em questão, uma vez comprovada a capacidade do material produzido reter a todos (Figura 3), a otimização do processo de eletropolimerização foi conduzida em relação aos íons Hg^{2+} .

Também foram avaliados os seguintes sistemas solvente/eletrolito: acetonitrila/ Me_4NBF_4 ; acetonitrila/ LiClO_4 ; dimetilacetamida/ H_2SO_4 . Dentre estes, o que apresentou melhor resultado na produção de um material com maior capacidade de retenção de íons Hg^{2+} foi a mistura DMF/ H_2SO_4 (0,1 N) 60:40(v/v), com a vantagem de ser também o sistema mais barato.

A eletropolimerização pode ser conduzida potenciodinamicamente (por meio de voltametria cíclica), potenciostaticamente (a potencial fixo) ou galvanostaticamente (a densidade de corrente fixa). O método potenciostático é o usado com maior frequência. Um parâmetro essencial para a condução desta forma de eletropolimerização é o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. A determinação do valor deste potencial é feita com base em ensaios de voltametria cíclica.

Uma vez conhecido o potencial de oxidação do monômero MBI por meio do voltamograma cíclico da Figura 6, tem-se condição de realizar a eletropolimerização a potencial constante. O potencial aplicado deve ser escolhido não muito longe ($\pm 0,1$ V) daquele correspondente ao máximo do pico de oxidação do monômero. Foi aplicado para o MBI o potencial de +0,7 V em DMF/ H_2SO_4 .

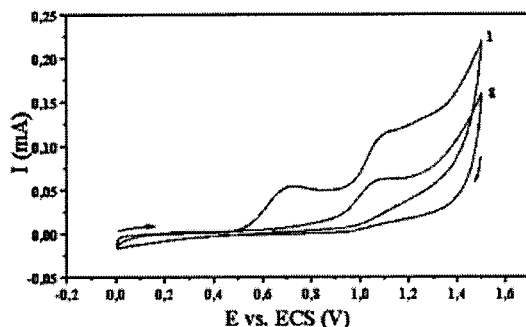


Figura 6. Voltamograma cíclico repetitivo, referente à eletropolimerização potenciodinâmica de MBI sobre carbono vítreo monolítico, 8 ciclos a 100 mV/s entre 0,0 e +1,5 V, a partir de uma solução 1 mM de MBI em DMF/ H_2SO_4 (0,1 N) 60:40 (v/v). (Mostrados apenas o 1º e 8º ciclos).

Com base nesta escolha, foi realizada uma nova série de experimentos. A Figura 7 mostra as respostas voltamétricas obtidas para o mercúrio pré-concentrado, quando a eletropolimerização de MBI foi realizada potenciodinamicamente com velocidades de varredura de (a) 100 mV/s e (b) 50 mV/s e (c) a potencial fixo por 5 min a +0,7 V. Pode ser observado pelos voltamogramas que a maior capacidade de pré-concentração de íons Hg^{2+} foi obtida quando a eletrodeposição ocorreu a potencial constante ou a uma velocidade de varredura menor. Isto é uma indicação de que, sob estas condições, uma quantidade maior do polímero é depositada, resultando em um aumento do número de sítios complexantes. A explicação para este fato é que, a permanência por um maior período de tempo no potencial de oxidação do monômero favorece o processo de geração de cátions radiculares, que são as espécies que promovem a polimerização. Isto é proporcionado pela eletropolimerização no modo potenciostático ou por velocidades de varredura menores, em comparação com a voltametria cíclica com altas velocidades

de varredura. Conforme a literatura^{12,13}, a partir dos cátions radiculares intermediários, ocorre na camada de difusão do eletrodo, a formação de dímeros, trímeros e oligômeros com grau de polimerização mais alto. Quando a camada de difusão torna-se saturada, esses oligômeros depositam-se na superfície do eletrodo, dando início a novos núcleos, ou adicionando-se ao polímero existente. Segundo Heinze¹², em experimentos potenciodinâmicos, as correntes de oxidação observadas, assim como as mudanças visíveis na superfície do eletrodo, são dependentes da velocidade de varredura. Assim, quanto menor a velocidade de varredura, tanto mais visível o recobrimento do eletrodo e tanto maior a corrente de oxidação.

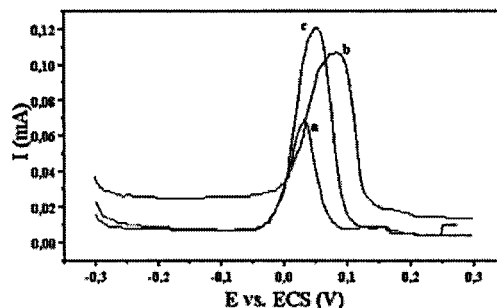


Figura 7. Voltamogramas de pulso diferencial, representando respostas voltamétricas para mercúrio, obtidos em NaSCN 0,01 M, com CVR 20 ppi modificado por eletrodeposição de MBI a partir de uma solução 10 mM de MBI em DMF/ H_2SO_4 (0,1 N) 60:40 (v/v), potenciodinamicamente, 10 ciclos entre -0,5 e +1,0 V e velocidade de varredura de (a) 100 mV/s e (b) 50 mV/s; e (c) a potencial fixo (5 min a +0,7 V). Demais condições como na Figura 3.

A concentração do monômero foi outra variável estudada. A Figura 8 (a) e (b) mostra as respostas voltamétricas para o mercúrio pré-concentrado pelo filme polimérico, quando a eletropolimerização foi feita em soluções contendo, respectivamente, 5 e 10 mM de MBI. Pode-se observar que, quanto maior a concentração do monômero, maior é a capacidade do material obtido reter íons Hg^{2+} .

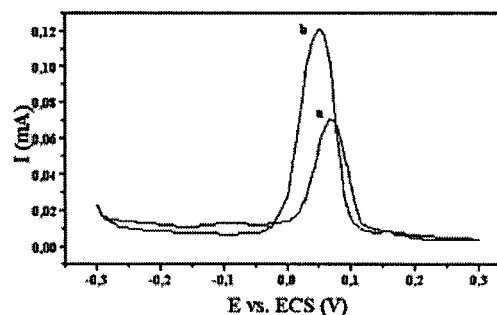


Figura 8. Voltamogramas de pulso diferencial, representando respostas voltamétricas para mercúrio, obtidos em NaSCN 0,01 M, com CVR 20 ppi modificado por eletrodeposição de MBI potenciodinamicamente, 10 ciclos entre -0,5 e +1,0 V a partir de (a) uma solução 5 mM de MBI; e (b) uma solução 10 mM de MBI. Ambas em DMF/ H_2SO_4 (0,1 N) 60:40 (v/v). Demais condições como na Figura 3.

Também foi investigado o efeito da porosidade do CVR sobre a capacidade de pré-concentrar íons Hg^{2+} . Como esperado, em função de uma maior relação área/volume, o CVR com maior número de poros por polegada linear, foi o que apresentou maior eficiência na pré-concentração de Hg^{2+} , considerando-se condições idênticas de eletropolimerização.

Foi verificado também que uma mesma solução do monômero

pode ser utilizada várias vezes, o que resulta numa considerável economia de reagentes.

A regeneração do CVR modificado no sentido de recuperar sua capacidade de pré-concentração é obtida mediante lixiviação do íon retido com solução de KCN 0,01 M, seguida de lavagem com ácido nítrico 1 M.

CONCLUSÕES

- É possível eletropolimerizar 2-mercaptobenzimidazol (MBI) sobre a superfície de CVR, produzindo um recobrimento polimérico que mantém a capacidade de complexação do respectivo monômero. A imobilização não afeta as características químicas do 2-mercaptobenzimidazol, pois o ligante ancorado mantém sua capacidade de complexar íons Hg^{2+} em solução aquosa.
- Em comparação com a imobilização via ligação covalente, que também foi realizada anteriormente no nosso laboratório, a imobilização via eletropolimerização é mais vantajosa sob vários outros aspectos, além do efeito de aumentar a concentração de sítios ligantes: (a) é muito mais rápida pois demanda apenas alguns minutos, enquanto para a imobilização via ligação covalente são necessários vários dias; (b) não necessita de condições anodas, ao contrário, a solução de eletropolimerização contém 40% de água; (c) a solução de eletropolimerização pode ser utilizada várias vezes, o que resulta em substancial economia de reagentes.
- O CVR modificado pelo recobrimento polimérico pode ser utilizado como eletrodo para determinações voltamétricas

dos íons investigados, principalmente mercúrio(II), inclusive em sistemas de fluxo (FIA).

REFERÊNCIAS

1. Hargitai, T.; Kaida, Y.; Okamoto, Y.; *J. Chromatogr.* **1993**, *628*, 11.
2. Bailey, D. C.; Langer, S. H.; *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 109.
3. Moreira, J. C.; Pavan, L. C.; Gushikem, Y.; *Mikrochim. Acta* **1990**, *3*, 107.
4. Bianco, P.; Haladjian, J.; Bourdillon, C., J.; *Electroanal. Chem.* **1990**, *293*, 151.
5. Gorton, L.; Csoregi, E.; Dominguez, E.; Jonsson-Pettersson, G.; Marko-Varga, G.; Persson, B.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *250*, 203.
6. Simonet, J.; Rault-Berthelot, J.; *Progress in Solid State Chemistry* **1991**, *21*, 1.
7. Xavier, J.; *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **1958**, *164*, 250.
8. Busev, A. I.; *Talanta* **1964**, *11*, 485.
9. Aleixo, L. M.; Sousa, M. F. B.; Godinho, O. E. S.; Oliveira Neto, G.; Gushikem, Y.; Moreira, J. C.; *Anal. Chim. Acta.* **1993**, *271*, 143.
10. Deshpande, M. W.; Amalnerkar, D. P.; *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 623.
11. Imisides, M. D.; Jonh, R., Riley, P. J.; Wallace, G. G.; *Electroanalysis* **1991**, *3*, 879.
12. Heinze, J.; *Topics in Current Chemistry* **1990**, *152*, 1.
13. Lang, P.; Chao, F.; Costa M.; Garnier, F.; *Polymer* **1987**, *28*, 668.