

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

ESTUDO EM TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS:
CINÉTICA ELETROQUÍMICA PARA O SISTEMA
HEXACIANO-FERRATO DE TETRALQUILAMÔNIO
EM SOLVENTES NÃO-AQUOSOS.

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

LOURDES TERESINHA KIST

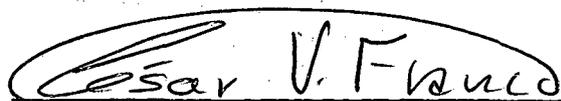
FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
JANEIRO DE 1989.

ESTUDO EM TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS: CINÉTICA
ELETROQUÍMICA PARA O SISTEMA HEXACIANO-FERRATO DE TETRALQUILAMÔNIO
EM SOLVENTES NÃO-AQUOSOS

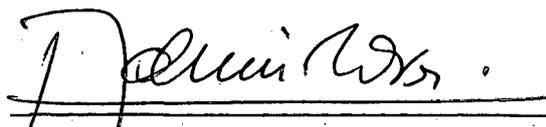
320/2008

LOURDES TERESINHA KIST

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTA-
DOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.

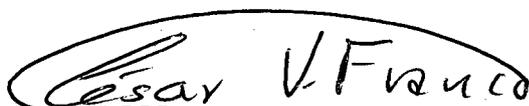


PROF. DR. CÉSAR VITÓRIO FRANCO
ORIENTADOR

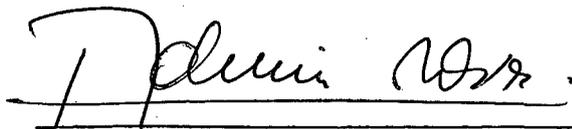


PROF. DR. ADEMIR NEVES
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. CÉSAR VITÓRIO FRANCO



PROF. DR. ADEMIR NEVES



PROF. DR. VALDIR SOLDI

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. César Vitório Franco pela sua dedicada orientação, pelas idéias, críticas e sugestões sempre objetivas.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina pelo excelente ambiente de trabalho e perfeito entrosamento que proporcionaram durante minha permanência em Florianópolis.

Aos companheiros de grupo que sempre ultrapassaram o convívio profissional para serem amigos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro necessário à manutenção do laboratório onde o presente trabalho foi realizado.

À CAPES/PICD pela bolsa concedida através das Faculdades Integradas de Santa Cruz do Sul.

ÍNDICE GERAL

	PÁG.
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Modelo clássico para processos de transferência de elétrons	1
1.1.1 - Superfície de energia potencial	1
1.1.1.1 - Movimento de uma partícula em uma superfície de energia clássica	1
1.1.2 - Princípio de Franck-Condon	4
1.1.2 - Coordenadas de reação em sistema redox	7
1.1.4 - Processos adiabáticos e não-adiabáticos	7
1.1.5 - Mecanismo de reação de oxi-redução	9
1.1.5.1 - Reações de esfera externa	9
1.1.5.2 - Reações de esfera interna	11
1.1.6 - Modelo de Marcus e Hush para processos redox em sistemas eletroquímicos	11
1.2 - Química dos complexos de ferro	13
1.3 - Solventes	14
1.4 - Voltametria cíclica	18
1.5 - Cronoamperometria	25
1.6 - Objetivo deste trabalho	28
2- SEÇÃO EXPERIMENTAL	29
2.1 - Instrumental	29
2.1.1 - Medidas espectroscópicas	29
2.1.2 - Medidas eletroquímicas	29
2.1.3 - Outras medidas	31

2.2 - Materiais	31
2.3 - Métodos	32
2.3.1 - Solventes	32
2.3.2 - Voltametria cíclica	32
2.3.3 - Cronoamperometria	33
2.4 - Tratamento de dados	33
2.4.1 - Determinação de $E_{1/2}$, ΔE_p , i_{pa}/i_{pc}	33
2.4.2 - Determinação da área do eletrodo	35
2.4.3 - Determinação da constante de difusão	36
2.4.4 - Cálculo da constante de transferência de elétrons	37
2.4.5 - Cálculo da constante da velocidade	38
2.5 - Sínteses	39
2.5.1 - Síntese do $(Et_4N)_3 [Fe(CN)_6]$	39
2.5.2 - Síntese do $(BU_4N)_3 [Fe(CN)_6]$	40
2.6 - Caracterização	41
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
3.1 - Parâmetros de solubilidade	46
3.2 - Parâmetros eletroquímicos	47
4 - CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

ÍNDICE DE TABELAS

	PÁG.
Figura 1 - Representação esquemática da partícula movendo-se sobre uma superfície de potencial. A troca de energia potencial e cinética é mostrada no alto da figura e está relacionado às diferentes posições da partícula. O mínimo em r_2 e r_0 corresponde a uma configuração estável do sistema ⁽¹⁾	2
Figura 2 - Gráfico da energia potencial versus a distância r . Comparação entre as vibrações causadas por uma ligação forte para as vibrações causadas por uma ligação fraca ⁽¹⁾	4
Figura 3 - Superfície de energia potencial de reagentes e produtos mostrando o caminho e a troca correspondente à transferência eletrônica ⁽⁵⁾	6
Figura 4 - Superfícies de potencial para um processo de transferência de elétrons mostrando diferentes graus de adiabaticidade	6
Figura 5 - Diferentes graus de exotermicidade em processos de transferência de elétrons	7
Figura 6 - Perfil da superfície de energia potencial para um sistema, reagentes (curva R) e produtos (curva P) em uma reação de transferência de elétrons. (I) - Sistema não-adiabático (II)- Sistema adiabático	9
Figura 7 - Sinal de excitação elétrica em forma de onda triangular típica para um processo de voltametria cíclica ⁽⁴⁷⁾	19

Figura 8 - Voltamograma cíclico de solução aquosa de $K_3Fe(CN)_6$ 6,0 mM, usando como eletrólito o KNO_3 a 0,1 M e velocidade de varredura de $50,0 \text{ mv.s}^{-1}$, em eletrodo de platina	21
Figura 9 - Sinal de excitação para um processo de cronoamperometria mostrando duas etapas do processo (potencial duplo) ⁽⁵²⁾	25
Figura 10- Resposta da corrente de um cronoamperograma obtido de um processo de duas etapas (potencial duplo) ⁽⁵²⁾	26
Figura 11- Voltamograma cíclico mostrando a posição dos potenciais a serem aplicados durante um processo de cronoamperometria. E_s = potencial inicial quando ocorre a oxidação; E_f = potencial final quando continua a oxidação a uma velocidade limitada por difusão	27
Figura 12- Célula eletrolítica e conjunto de eletrodos	30
Figura 13- Exemplo de um voltamograma cíclico utilizado no cálculo da constante de transferência de elétrons	37
Figura 14- Espectro do infravermelho para o complexo $(Et_4N)_3[Fe(CN)_6]$	43
Figura 15- Espectro do infravermelho para o complexo $(Bu_4N)_3[Fe(CN)_6]$	44
Figura 16- Espectro visível e ultravioleta do complexo $(Et_4N)_3[Fe(CN)_6]$ em acetonitrila	45
Figura 17- Gráfico do potencial de meia onda versus acceptor number	50

- Figura 18- (A) Voltametria cíclica de $(Et_4N)_3[Fe(CN)_6]$, 0,03M, com Et_4NClO_4 0,1 M em acetonitrila, usando-se eletrodo de platina e velocidade de varredura de 40, 50, 60 e $70\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$
- (B) Plote de i_{pa} versus $v^{1/2}$ e i_{pc} versus $v^{1/2}$ do voltamograma cíclico (A) 55
- Figura 19- (A) Cronoamperograma de $(Et_4N)_3[Fe(CN)_6]$, 0,001 M, com Et_4NClO_4 0,1 M em metanol, usando-se eletrodo de carbono vitrificado.
- (B) Plote de i versus $t^{-1/2}$ do cronoamperograma (A) 56
- Figura 20- (A) Voltametria cíclica de $(Et_4N)_3[Fe(CN)_6]$, 0,03 M, com Et_4NClO_4 0,1 M em acetonitrila, usando-se eletrodo de carbono vitrificado e velocidade de varredura de 20, 30, 40 e $50\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$.
- (B) Plote de i_{pc} versus $v^{1/2}$ e i_{pa} versus $v^{1/2}$ do voltamograma cíclico (A) 60
- Figura 21- (A) Voltametria cíclica de $(Et_4N)_3[Fe(CN)_6]$, 0,03 M, com Et_4NClO_4 0,1 M em metanol, usando-se eletrodo de carbono vitrificado e velocidade de varredura de 50, 60, 70 e $80\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$.
- (B) Plote de i_{pc} versus $v^{1/2}$ e i_{pa} versus $v^{1/2}$ do voltamograma cíclico (A) 62
- Figura 22- (A) Voltamograma cíclico de $(Bu_4N)_3[Fe(CN)_6]$, 0,03 M, com Bu_4NClO_4 0,1 M em acetona, usando-se eletrodo de carbono vitrificado e velocidade de varredura de 20, 30, 40 e $50\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$
- (B) Plote de i_{pc} versus $v^{1/2}$ e i_{pa} versus $v^{1/2}$ do voltamograma cíclico (A) 64

Figura 23- (A) Voltamograma cíclico de $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
 0,03 M, com Bu_4NClO_4 0,1 M em formamida, usando-
 se eletrodo de carbono vitrificado e velocidade
 de 10, 20, 30 e $40\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$.

(B) Plote de i_{pc} versus $v^{1/2}$ e i_{pa} versus $v^{1/2}$ do
 voltamograma cíclico (A) 23

Figura 24- Plote de $\ln k_s$ versus $(D_{\text{op}}^{-1} - D_s^{-1})$ 71

ÍNDICE DE TABELAS

	PAG.
Tabela 1 - Valores tabelados de Ψ (52)	39
Tabela 2 - Resultados da análise elementar	41
Tabela 3 - Resultados do infravermelho	42
Tabela 4 - Dados de voltametria cíclica do hexacianoferrato em solventes não-aquosos	48
Tabela 5 - Dados de $E_{1/2}$ do hexacianoferrato e acceptor number em solventes não-aquosos	50
Tabela 6 - E_T , Z e $E_{1/2}$ de vários solventes	51
Tabela 7 - Coeficiente de difusão calculados	57
Tabela 8 - Dados da constante de difusão em relação à viscosidade	58
Tabela 9 - Constante de transferência de elétrons heterogênea para o solvente acetonitrila	61
Tabela 10 - Constante de transferência de elétrons heterogênea para o solvente metanol	63
Tabela 11 - Constante de transferência de elétrons heterogênea para o solvente acetona	65
Tabela 12 - Constante de transferência de elétrons heterogênea para o solvente formamida	67
Tabela 13 - Resultados finais de voltametria cíclica e cronamperometria em solventes não-aquosos	68
Tabela 14 - Valores de k_{ET} e k_s nos diferentes solventes ..	71

RESUMO

O processo cinético envolvendo a transferência heterogênea de elétrons no sistema redox $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ na superfície de eletrodos de carbono vitrificado, platina e ouro, foi estudado após a solubilização do cianoferrato em acetonitrila, metanol, acetona e formamida. O processo de solubilização se deu pela troca do cátion potássio por tetrabutylamônio, em meio metanólico. Os valores das constantes de difusão D_{ox} e D_{red} para o cianoferrato foram determinados por técnica de cronoamperometria, e foram obtidos os valores de $7,18 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $1,23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $1,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $2,01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para a acetonitrila, metanol, acetona e formamida, respectivamente. As constantes de velocidade heterogênea, para os processos redox, foram determinadas por técnicas de voltametria cíclica, e os valores de k_s foram calculados, de acordo com Nicholson, como sendo $8,93 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $10,36 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $3,09 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ e $5,14 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ para a mesma série de solventes. Com exceção do solvente acetonitrila, os valores de k_s correlacionam-se de acordo com os requerimentos de energia para reorganização de esfera externa, causada pela energia de repolarização do solvente. Apesar de estarem qualitativamente em concordância com a teoria de Marcus, os valores experimentais de k_s são três ordens de grandeza menores do que os previstos nos cálculos teóricos. A falta de correlação quantitativa entre os valores experimentais e teóricos é racionada em termos de fatores relacionados à adsorção de material na superfície do eletrodo e ao efeito da dupla camada.

ABSTRACT

The kinetic process heterogeneous electron transfer in the redox couple, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ on glassy carbon, platinum and gold electrode surfaces, was subject of studies. The hexacyanoferrate (III) - hexacyanoferrate (II) system, was solubilized in acetonitrile, methanol, acetone and formamide in the form of tetrabutylammonium hexacyanoferrate and tetraethylammonium hexacyanoferrate. The diffusion constants, D_{ox} and D_{red} , has been determined by chronoamperometry techniques and was estimated as $7,18 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $1,23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $1,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and $2,01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, for acetonitrile, methanol, acetone and formamide respectively. The heterogeneous electron transfer constant has been determined by cyclic voltametry techniques and the k_s values were estimated according to Nicholson model, as been $8,93 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $10,36 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $3,09 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ and $5,14 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ for the same series of solvents. Excepting the solvent acetonitrile, the k_s values correlate well with the requirements for the outer sphere reorganization energy, due to the solvent repolarization energy. In spite of qualitative agreement between the experimental and calculated values, a three orders of magnitude difference was found for the k_s values. Possible reasons for the lack of quantitative correlation between the experimental and calculated values are disussed.

1 - INTRODUÇÃO

1.1- MODELO CLÁSSICO PARA PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS

1.1.1 - SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL

O núcleo da molécula no seu estado eletrônico fundamental ou excitado pode apresentar várias configurações nucleares, cada uma correspondendo a uma energia potencial particular do sistema. A energia potencial versus esta configuração nuclear, no estado eletrônico fundamental ou excitado, é chamada de superfície de energia potencial⁽¹⁾.

1.1.1.1 - MOVIMENTO DE UMA PARTÍCULA EM SUA SUPERFÍCIE DE ENERGIA CLÁSSICA

Se considerarmos uma trajetória onde existe uma partícula movendo-se ao longo de uma superfície de energia potencial, devemos também considerar que sob esta superfície de energia potencial existe força do campo gravitacional e que o impulso para o movimento do corpo é dado por uma força externa (momentânea). A Figura 1 mostra a trajetória de uma partícula. A conservação de energia requer que ao mover-se sobre uma superfície, a partícula troque a sua energia relativa ao movimento da partícula (energia cinética, E_c) em energia na forma da posição da partícula (energia potencial, E_p), sendo que em todos os pontos da superfície, a energia total (E) seja igual à soma da energia potencial e energia cinética. Se a partícula não tem movimento em algum ponto, então a energia total é igual à energia potencial e a energia cinética é igual a zero. Abaixo da superfície temos então o espaço proibido que corresponde à energia potencial negativa na superfície⁽¹⁾.

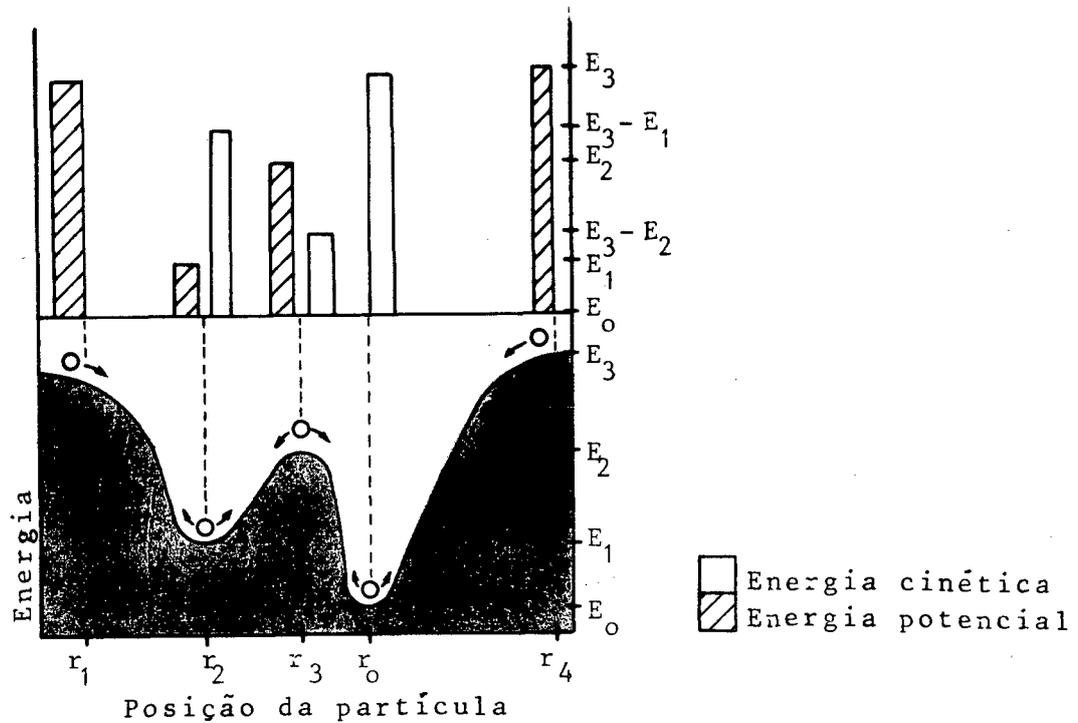


Figura 1 - Representação esquemática da partícula rolando sobre a superfície. A troca de energia potencial e cinética é mostrada no alto da figura e está relacionado às diferentes posições da partícula. O mínimo em r_2 e r_0 corresponde a uma configuração estável do sistema ⁽¹⁾.

Se colocarmos uma partícula num ponto r da superfície, devemos considerar que esta esteja sofrendo a ação da força de gravidade (atração) e esta força irá atrair a partícula para um mínimo em r_2 e r_0 . Para a física elementar, a grandeza desta força é dada pela Equação (1) ⁽²⁾.

$$F = - \frac{dE_p}{dr} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde:

F = força ativa da partícula quando em r

E_p = energia potencial

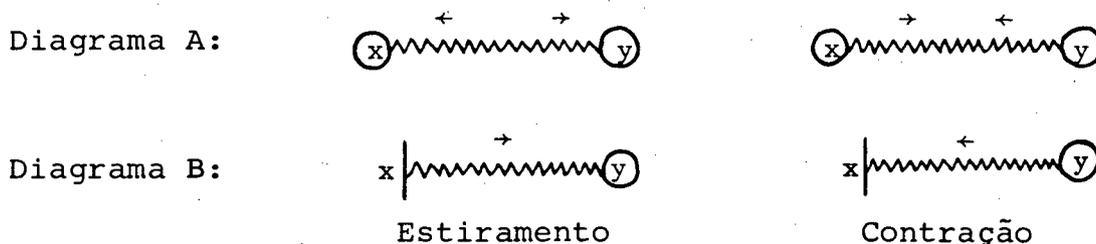
r = declive da curva

Nos pontos r_2 e r_0 a força F é igual a zero e em todos os outros ela é menor que zero.

Uma vez que a partícula for impulsionada para essa

trajetória, ela irá oscilar sobre a superfície entre os pontos r_1 e r_4 , sendo esse seu trajeto energético descrito como um movimento periódico horizontal. Não se pode desconsiderar forças de atrito que podem afetar a energia cinética.

Nos diagramas A e B, a seguir apresentados, temos um exemplo de um sistema vibracional simples e harmônico onde a posição e o movimento de uma molécula diatômica é representada pelas esferas X Y e por uma mola unindo as referidas esferas. Neste esquema o movimento das esferas X e Y oscila com frequência de oscilação muito alta em relação a X. Considerando-se apenas o movimento da esfera Y, teremos uma situação equivalente ao diagrama B onde o átomo X foi substituído por uma parede.



Se levarmos em consideração o movimento de vibração nuclear dos átomos Y em função da sua energia potencial, obteremos o esquema da Figura 2. A energia potencial é mínima para a separação internuclear r_e , sendo r_e a distância do equilíbrio para o sistema vibracional. Se a separação é decrescente para um valor menor do que r_e , a energia potencial do sistema aumenta rapidamente resultando a repulsão internuclear e eletrônica. Por outro lado, se a separação internuclear é aumentada para um valor maior do que r_e , obrigatoriamente a energia potencial também aumenta e ocorre um estiramento da ligação X-Y. Na posição de equilíbrio de r_e não há forças restauradoras operando no sistema, porém ao causar um deslocamento da posição de equilíbrio (r_e) uma

força restauradora irá atuar sobre o sistema. Sempre que a esfera for afastada de sua posição de equilíbrio, a energia potencial do sistema sofrerá uma força restauradora F , a qual atrairá o sistema para o equilíbrio. A grandeza desta força é dada pela Equação (1), isto é, a força é a razão da energia potencial em algum ponto da superfície para um deslocamento a partir da posição de equilíbrio, $\Delta r = |r - r_e|$ (3).

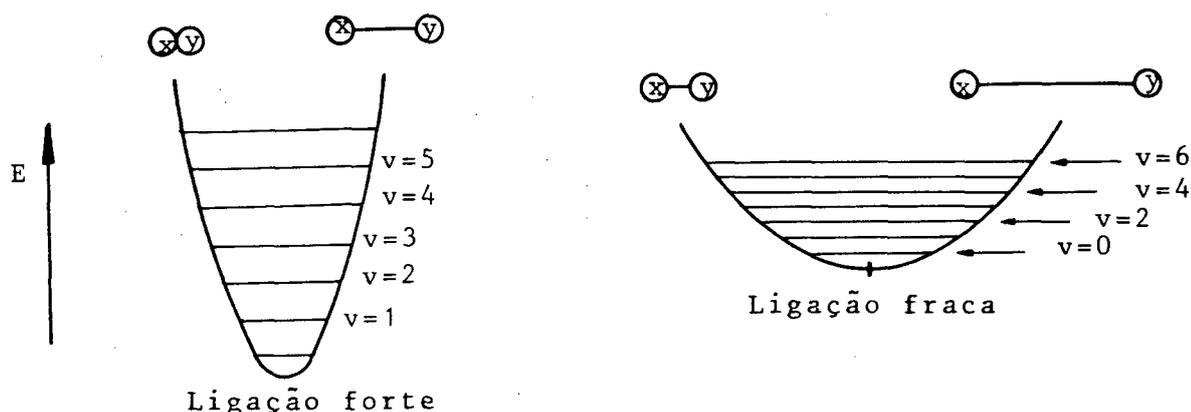


Figura 2 - Gráfico da energia potencial versus a distância r . Comparação entre vibrações causadas por uma ligação forte e as vibrações causadas por uma ligação fraca (1).

Podemos extrapolar este conceito simplificado de superfície de energia potencial para sistemas moleculares poliatômicos. Nesses sistemas, em vez de considerarmos dois núcleos vibracionais, consideraremos o deslocamento do centro de massa de um sistema de "n" núcleos. Assim teremos condições de obter uma melhor compreensão sobre o que vier a ocorrer se as coordenadas desses núcleos forem alteradas durante o evoluir de uma reação química, por exemplo, em um processo de transferência de elétrons.

1.1.2 - PRINCÍPIO DE FRANCK - CONDON

Muitas teorias foram estudadas usando o princípio

de Franck-Condon. O processo de transferência de elétrons deve satisfazer as restrições de Franck-Condon. O princípio de Franck-Condon deriva do fato de que o movimento eletrônico ocorre mais rápido (10^{-15} s) do que o movimento dos núcleos atômicos ($>10^{-13}$ s), ou seja, é previsto que as velocidades nucleares e as distâncias interatômicas não se alteram durante uma transição eletrônica. A partir dessa situação temos duas consequências importantes: a primeira seria que o momento angular do spin pode ser mudado no estado de transição durante a transferência de elétrons; a segunda seria que as coordenadas nucleares do oxidante e o redutor devem-se organizar antes que a transferência de elétrons ocorra para garantir que a energia dos níveis eletrônicos do estado de oxidação e redução no estado de transição sejam iguais⁽⁴⁾.

A consequência do princípio de Franck-Condon que separa movimento nuclear de movimento eletrônico pode ser visualizada considerando a Figura 4, que mostra o perfil da superfície de energia potencial dos reagentes (R), e dos produtos (P), para dois graus diferentes de adiabaticidade. Na Figura 4, a superfície de energia potencial é plotada versus a configuração nuclear, enquanto a superfície de energia potencial representa o centro de massa do sistema multinuclear. O ponto representativo move-se com características idênticas, conforme uma única partícula. A parte do sistema é mostrada na Figura 3 por linhas em negrito e flechas. Aqui o ponto representativo pode passar de "A" a "B". A parte clássica de transição é através de "C", que demonstra uma indicação do deslocamento requerido para a realização da transferência eletrônica⁽⁵⁾.

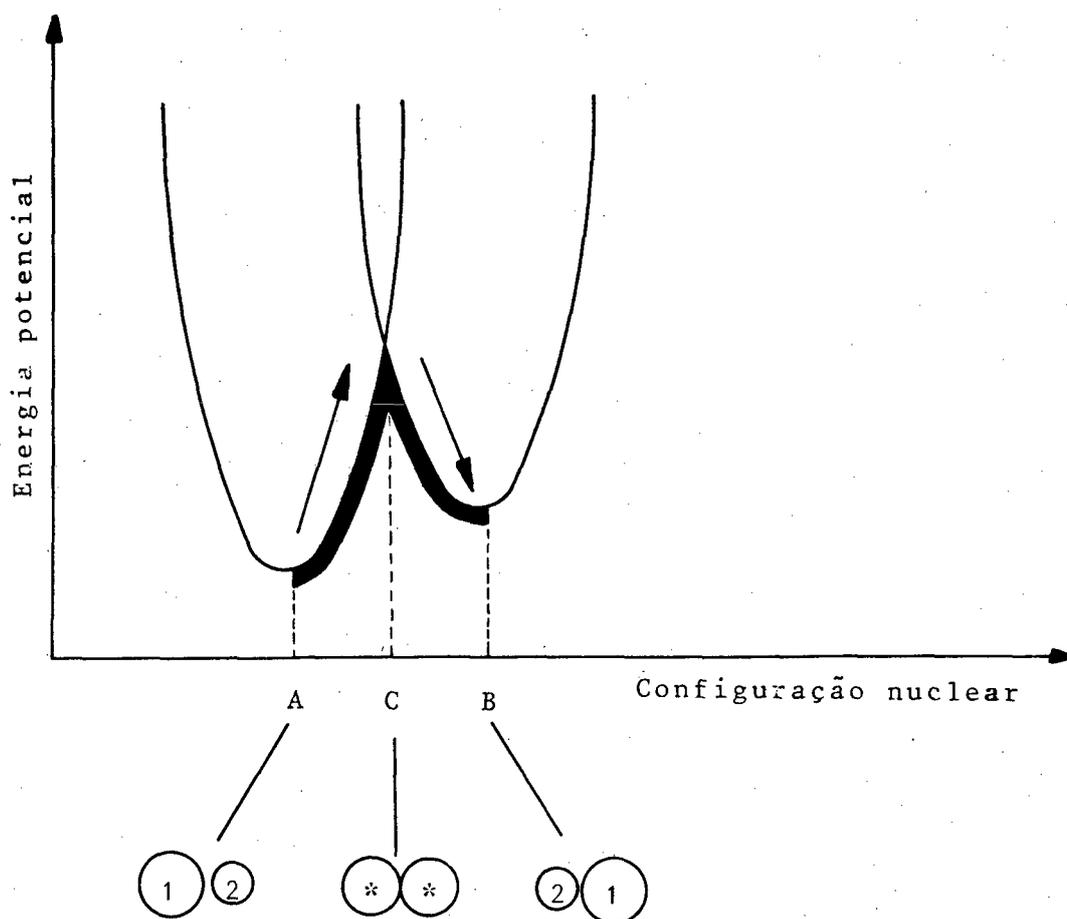


Figura 3 - Superfície de energia potencial de reagentes e produtos mostrando o caminho e a troca correspondente à transferência eletrônica⁽⁵⁾.

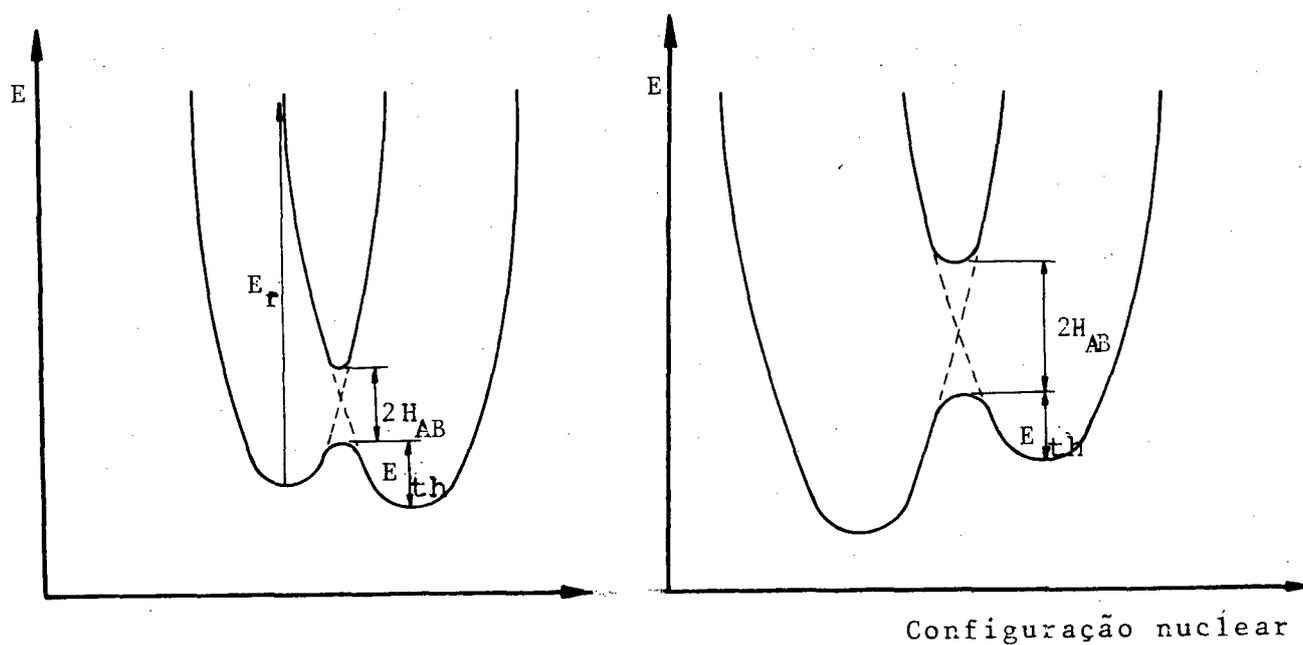


Figura 4 - Superfícies de potencial para um processo de transfe-

rência de elétrons mostrando diferentes graus de adiabaticidade.

1.1.3 - COORDENADAS DE REAÇÃO EM SISTEMA REDOX

O princípio de Franck-Condon exige que a configuração nuclear seja a mesma imediatamente após a transferência de elétrons, isto é, a transferência de elétrons poderia ser uma transição vertical. No entanto, a Lei de Conservação de Energia exige que a transição seja horizontal. O único caminho possível, obedecendo às duas exigências, está na Figura 5, na configuração nuclear "C", onde duas curvas se cruzam. As curvas (P) e (R) são parábolas quando as vibrações nucleares estão quase na posição de equilíbrio harmônico, conforme a primeira Lei de Hook.

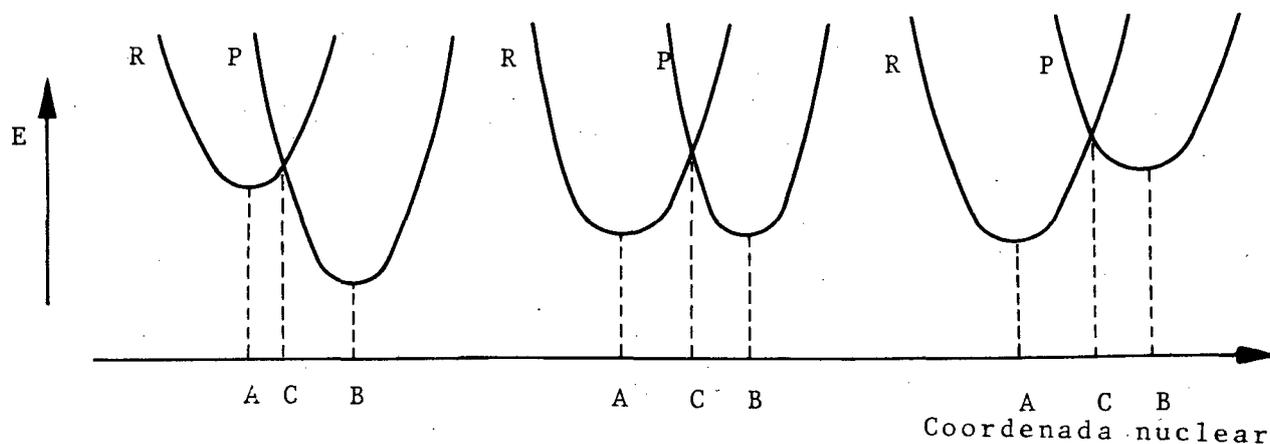


Figura 5 - Diferentes graus de exotermicidade em processos de transferência de elétrons.

A configuração de equilíbrio dos reagentes e produtos de uma reação de autotroca de elétrons é ligeiramente diferente. Para uma reação de autotroca de elétrons, a configuração do intermediário (complexo ativado) é aquela na qual as camadas de coordenação dos dois reagentes tem geometria idêntica⁽⁷⁾.

1.1.4 - PROCESSOS ADIABÁTICOS E NÃO-ADIABÁTICOS

O tratamento clássico do movimento do núcleo e todo o sistema conduz para um processo de transferência de elétrons com propriedades adiabáticas e não-adiabáticas⁽⁸⁾.

Na Figura 6 temos como abscissa a coordenada nuclear que representa a combinação de todas as condições de distúrbios do núcleo na transição eletrônica desde a configuração de equilíbrio inicial "A", até o equilíbrio final "B". Na curva (R) é apresentada a energia potencial quando o doador de elétrons está na forma reduzida e o receptor na forma oxidada. Na curva (P) é apresentada a energia potencial quando o doador está na forma oxidada e o receptor na forma reduzida. No caso não-adiabático, a passagem em (C) não causa uma transição (R) — (P). No caso adiabático isso acontece, há interação forte entre (R) e (P) que divide as curvas, como vemos em "C". Enquanto o sistema está em "C", é muito provável que o elétron oscile, porque a ressonância entre duas configurações eletrônicas, tendo mesma energia, resulta em intensos níveis de energia. Quando o sistema passa a interseção, ponto "C", com alta velocidade, o tempo necessário para que ocorra a transferência de elétron é pequeno e o sistema, a partir da superfície mais baixa de (R) para a superfície mais alta de (R), configura-se como adiabático. Quando o sistema passa a interação, ponto "C", com pequena velocidade, o tempo para que ocorra a transferência de elétrons é grande e o sistema permanece sobre a menor superfície durante a passagem do elétron, configura-se como não-adiabático⁽⁹⁾.

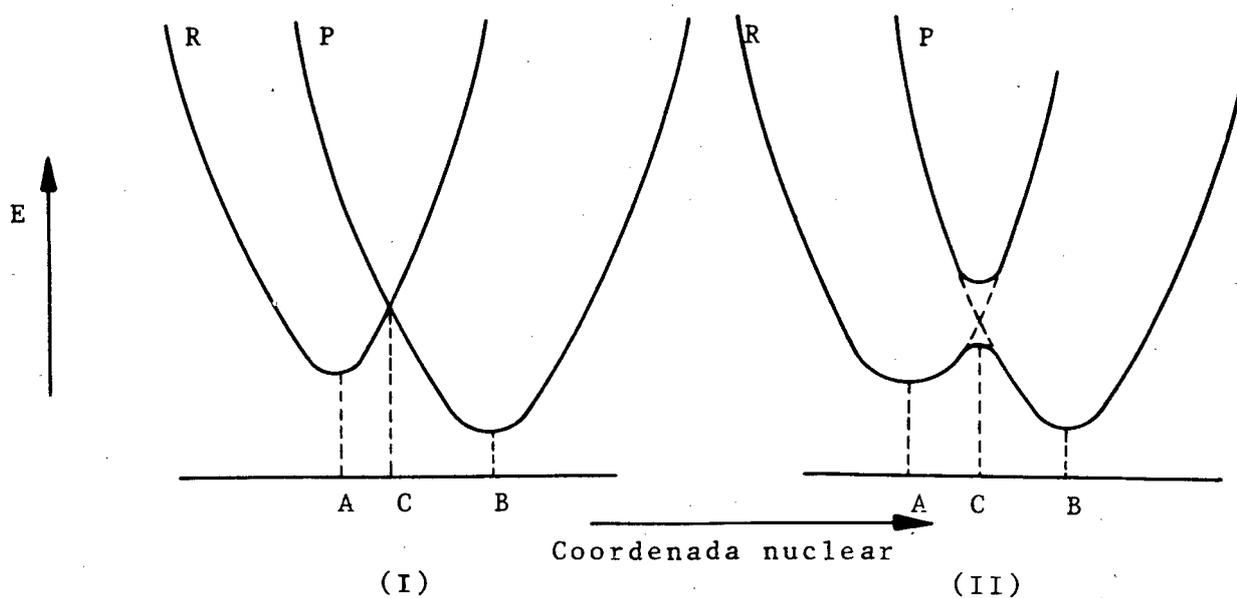


Figura 6 - Perfil de superfície de energia potencial para um sistema, reagentes (curva R) e produtos (curva P) em uma reação de transferência de elétrons.

(I) - Sistema não-adiabático

(II) - Sistema adiabático

1.1.5 - MECANISMOS E REAÇÕES DE OXI - REDUÇÃO

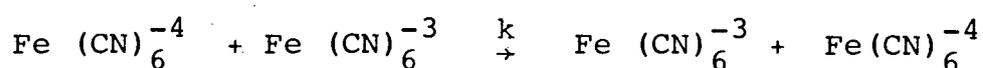
As reações de transferência de elétrons envolvem interação bimolecular direta com um agente redutor e um agente oxidante. Essas reações se constituem em um tipo de processos de oxidação-redução, incluindo tanto sistemas químicos como eletroquímicos⁽¹⁰⁾. Estudos desenvolvidos mostraram que processos redox apresentam duas características, com a probabilidade de haver dois tipos distintos de mecanismo de reação: um de esfera externa e outro de esfera interna.

1.1.5.1 - REAÇÕES DE ESFERA EXTERNA

O tratamento teórico e a identificação das rea-

ções redox de esfera externa tornou-se bastante facilitado porque nesta classe de reações não ocorre formação ou rompimento de ligação química e de alteração estrutural dos componentes do sistema reativo durante o processo de transferência eletrônica. Por esse motivo, se constitui num tipo de reação apropriada para o cálculo da constante de velocidade (11,12,13).

A reação ocorre quando o íon metálico é relativamente inerte e a velocidade de transferência é mais rápida que a velocidade de substituição do ligante nos centros metálicos. Um exemplo é a troca aqui representada:



Como ferro (II) e (III), nos respectivos ferricianetos, é muito inerte, a transferência de elétrons é muito mais rápida que uma reação de substituição de ligantes; portanto, não há quebra ou formação de ligações durante o processo de transferência eletrônica.

As reações redox de esfera externa são ainda subdivididas em dois grupos:

a) Reações de autotroca de esfera externa:

Ocorrem entre complexos entre os quais a única diferença é o número de oxidação do íon metálico. A característica dessas reações é que não há forças diretivas (parâmetros termodinâmicos do sistema), $\Delta G = 0$.

b) Reações cruzadas de esfera externa:

Nelas os complexos reagentes são distintos e o sistema normalmente possui forças diretivas, $\Delta G < 0$.

1.1.5.2 - REAÇÕES DE ESFERA INTERNA

As reações redox de esfera interna ocorrem com mudança acentuada na esfera de coordenação dos reagentes, havendo comunicação entre os centros metálicos através de um ligante comum a ambos, chamado de ligante-ponte⁽¹⁴⁾. Para que ocorra esse tipo de reação, pelo menos uma das espécies deve ser suficientemente lábil para formar um intermediário binuclear (ligante-ponte) que precede a transferência de elétrons.

O tratamento teórico da reação de esfera interna é mais complexo, pois envolve etapas de substituição e é afetado pela estabilidade do intermediário binuclear, cuja química pode ser muito diferente da dos reagentes^(7,15).

1.1.6 - MODELO DE MARCUS E HUSH PARA PROCESSOS REDOX EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS

O tratamento teórico proposto por Marcus e Hush tem como base os processos redox que ocorrem em sistemas puramente adiabáticos. Nesses processos a passagem dos reagentes para produto ocorre em uma superfície de ordem zero formada pelo cruzamento impedido das superfícies de energia potencial dos reagentes e produtos.

Na Figura 3, está ilustrada a existência da interação entre os reagentes. A degenerescência da interação pode ser removida e duas novas superfícies são formadas. A separação entre elas é igual a $2H_{AB}$, onde H_{AB} é a energia de interação eletrônica (elemento de uma matriz de acoplamento eletrônico)⁽²⁾.

Desprezando o efeito de tunelamento dos reagentes que permanecem sobre a superfície de energia potencial, passando através da região de interseção das curvas (R) e (P), com proba-

bilidade unitária, teremos a constante de velocidade, K_{ET} dada pela Equação (2) ⁽¹⁶⁾.

$$K_{ET} = A \cdot \exp - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde:

K_{ET} = constante de velocidade

A = fator pré-exponencial ^(17,18,19)

ΔG^\ddagger = energia livre

T = temperatura

R = constante real dos gases

Sendo:

$$\Delta G^\ddagger = W_r + \Delta G_{trans}^\ddagger + \Delta G_{out}^\ddagger + \Delta G_{in}^\ddagger \quad (\text{eq. 3})$$

Onde:

W_r = trabalho eletrostático requerido para os reagentes se encontrarem na posição de equilíbrio a partir de uma distância infinita.

$\Delta G_{trans}^\ddagger$ = termo de energia livre rotacional

ΔG_{out}^\ddagger = Energia de esfera externa

ΔG_{in}^\ddagger = Energia de esfera interna

O termo do trabalho eletrostático (W_r) descreve o trabalho requerido para se aproximar os reagentes na posição de complexo ativado ⁽²⁰⁾.

O termo de rearranjo de esfera interna (ΔG_{in}^\ddagger) descreve a energia requerida para que haja a troca de energia livre que ocorre no rearranjo dos ligantes na primeira camada de

coordenação (21,22).

O termo de rearranjo de esfera externa (ΔG_{out}^\ddagger) descreve a energia requerida para que haja o rearranjo na camada de solvatação para ocorrer a transferência eletrônica (21,22). Esse termo seria a reorganização do solvente nas vizinhanças da reação eletroquímica, podendo ser expresso para uma reação de transferência de elétrons (na superfície de um eletrodo metálico) com a Equação (4) (13,23).

$$\Delta G_{out}^\ddagger = \frac{e^2}{8} \left[\frac{1}{a} - \frac{1}{R_e} \right] \left[\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right] \quad (\text{eq. 4})$$

Onde:

ΔG_{out}^\ddagger = termo de rearranjo de esfera externa

e = carga eletrônica

a = raio do reagente (24)

R_e = duas vezes a distância eletrodo-reagente, sendo que

$\frac{1}{R_e} = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}$ onde r_1 = raio do oxidante e r_2 = raio do redutor (a grandeza desse termo é muito incerta, contudo provavelmente pequena) (23,25)

D_{os} = constante dielétrica óptica (17,26,27,28)

D_s = constante dielétrica estática (17,26,27,28).

Deve-se lembrar que a expressão deduzida ΔG_{out}^\ddagger é válida para reações de autotroca de elétrons de esfera externa, onde a interação dos orbitais redox é tão pequena, que pode ser desprezada no cálculo da energia de ativação da reação.

1.2 - QUÍMICA DOS COMPLEXOS DE FERRO

Os complexos de ferro e todos os sistemas d^5 e d^6 ,

admitem duas possibilidades de configuração de spin: a configuração de spin baixo e a configuração de spin alto. Na forma de spin baixo como é o caso do ferro com o ligante ciano, a estabilização pelo campo ligante é muito grande e o complexo apresenta-se sendo inerte e portanto não existe inversão de spin⁽²⁹⁾.

1.3 - SOLVENTES

Podemos dizer que uma reação química não pode ser separada do meio em que ocorre, visto que a troca de ambiente pode trazer modificações estruturais que provocam consideráveis variações em parâmetros espectrais, cinéticos e termodinâmicos⁽³⁰⁾. Haverá variação nas propriedades, pois poderão ser alteradas a concentração, temperatura, pressão e pode haver adição de outras espécies⁽³¹⁾. Portanto, a escolha de um solvente é de fundamental importância para o efeito desejado.

Os estudos envolvendo compostos de coordenação requerem muitas informações sobre a natureza estrutural do composto e também sobre as reações subsequentes que o composto pode sofrer para um determinado solvente. Uma determinação quantitativa é difícil diante da complexidade de interação entre o soluto e solvente⁽³¹⁾.

Os compostos de coordenação constituem sistemas complexos quanto à influência do solvente na estrutura e reatividade, sendo que complexos de metais de transição dependem essencialmente do ambiente químico, principalmente das propriedades intrínsecas do solvente. A maioria dos complexos utilizados nos processos de solvatação envolve uma interação direta de moléculas do solvente com o átomo central metálico. É freqüente uma mútua substituição entre ligantes coordenados e moléculas do solvente

entre a primeira e segunda camada de solvatação, respectivamente (32,33).

As propriedades mais significativas que determinam a natureza da espécie soluto em solução, é a habilidade de solvatação das moléculas de solvente. Forças de dispersão, interação dipolo-dipolo e íon-dipolo, forças de ligação de hidrogênio, forças de transferência de carga estão relacionadas com as propriedades intrínsecas do solvente. Das propriedades dos solventes, a constante dielétrica é aquela que constitui um fator determinante do poder de dissolução (31). Solventes protônicos como água, metanol, etanol são causadores de fortes ligações de hidrogênio. Solventes como dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, acetona, acetonitrila são não-protônicos dipolares, contendo átomos de nitrogênio e/ou oxigênio, potencialmente disponível para interagir com o soluto (34,35).

As escalas de polaridade são escalas empíricas baseadas em uma série de manifestações de interação soluto-solvente e que permitem previsões e correlações em vários solventes.

Escalas com medidas espectroscópicas surgiram com o estudo de Kosower que derivou os valores de Z como indicadores de polaridade de solventes (36). Z foi baseado nas energias de transição do máximo de absorção das bandas de transferência de carga do par iônico padrão em vários solventes, em que são comuns altas energias de transição para altos valores de Z . Também o comprimento de onda da banda de transferência de carga intermolecular mais baixa fornece o valor experimental de Z que se chamou de E_T . O valor experimental de Z representa uma medida empírica direta do comportamento de solvatação de um solvente para o par iônico (37). A escala de polaridade de solventes estabelecida pelos valores de energia de transição E_T foi feita por Dimroth e

colaboradores⁽⁴⁰⁾, calculada a partir da Equação(5).

$$E_T = 2,859 \times 10^{-3} \cdot \bar{\nu} = Z \quad (\text{eq. 5})$$

Onde:

E_T = energia de transição molar em Kcal

$\bar{\nu}$ = máximo de absorção

Z = medida empírica direta do comportamento de solvatação de um solvente para o par iônico.

Dados sobre deslocamento químico obtidos pela técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR), foram empregados para caracterizar empiricamente as propriedades nucleofílicas de solventes^(41,42). Determinações de propriedades eletrofílicas de solventes por NMR foram propostas por Gutmann e seus colaboradores⁽⁴³⁾. O deslocamento químico do núcleo de ^{31}P do trifenilfosfinóxido, constituiu o soluto padrão e o cloreto de difenilfosfínico a referência externa. Assim, propriedades eletrofílicas de 34 solventes foram caracterizados pelo "Acceptor Number" (AN), derivado de medidas de NMR do ^{31}P dissolvidos nos respectivos solventes⁽³¹⁾.

Existe uma boa correlação entre Z e E_T e AN. Entretanto, correlações úteis podem ser obtidas entre os parâmetros empíricos de polaridade e parâmetros físico-químicos. E_T , Z e AN foram considerados como verdadeiros parâmetros de polaridade.

O solvente possui grande influência nos parâmetros cinéticos com o efeito causado na velocidade da reação devido à reorganização de esfera externa.

A função solvente na velocidade da reação química tem sido estudada por diversos autores⁽³⁹⁾, que elucidaram meca-

nismos de reação. Os resultados são geralmente interpretados em termos da teoria do estado de transição⁽⁴⁰⁾, como na Equação(6), onde A B estão em verdadeiro equilíbrio com os reagentes A e B.



Para reações em solução, o solvente desempenha um papel fundamental na determinação da energia livre de ativação. Cada espécie na Equação(6) estará solvatada pelas moléculas do solvente, cuja organização dependerá da natureza do soluto. Assim, uma mudança de solvente poderá provocar uma variação de energia de ativação, através da maior ou menor estabilização dos reagentes e do complexo ativado. A diferença entre as energias de estabilização e de desestabilização permite prever o efeito global na barreira de energia e, conseqüentemente, a constante de velocidade para a reação.

Um aumento no grau de solvatação conduz a um aumento no grau de organização, resultando num decréscimo de entropia, o qual restringe o grau de liberdade de movimento das moléculas do reagente e do solvente. A interpretação desses fatores torna evidente que uma grande entropia de ativação negativa pode retardar uma reação tanto quanto uma alta energia de ativação⁽³¹⁾.

Uma correlação entre o termo de rearranjo de esfera externa, que é a representação do que a camada de solvatação deve sofrer para que haja transferência eletrônica, é dada a partir do tratamento de Marcus e Hush para processos redox onde na Equação (4) são mostrados os termos das constantes dielétricas para o solvente, sendo que a constante dielétrica óptica é igual ao quadrado do índice de refração^(17,26,27,28).

Recentemente Weaver, Gennett e Guardiano^(17,18,44)

detectaram que as propriedades dinâmicas do solvente (exemplo: viscosidade) também desempenham um papel muito importante nos processos cinéticos redox e sua influência poderá ser paramétrica através do fator pré-exponencial (A) da Equação (2), equação da velocidade deduzida por Marcus e Hush para constante de troca de elétrons (17,18,19). O fator pré-exponencial é descrito na Equação (7) (18,45,46).

$$A = K_p \cdot K_{el} \cdot \gamma_n \quad (\text{eq. 7})$$

Onde:

A = fator pré-exponencial

K_p = constante de equilíbrio

K_{el} = coeficiente de transmissão eletrônica

γ_n = fator de frequência nuclear

Mesmo que K_p seja provavelmente insensível ao solvente, o termo γ_n contém contribuições características na frequência de reorganização do solvente γ_{os} (fator de frequência nuclear de esfera externa) e no γ_{is} (fator de frequência nuclear de esfera interna). Para $\gamma_n = \gamma_{os}$, a energia de reorganização de esfera externa será bem maior que a energia de reorganização de esfera interna (18).

1.4 - VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica é um dos métodos resultantes da associação da química com a eletricidade e é a mais apropriada das técnicas eletroquímicas para o estudo de espécies eletroativas (51). Baseia-se na aplicação de potenciais elétricos dentro de

uma faixa de valores de potencial, indo de um ponto inicial a um ponto final e revertendo o processo (varredura). Os valores dos potenciais inicial e final são pré-estabelecidos e aplicados sobre uma solução contendo uma espécie eletroativa (íons), ocorrendo então uma reação de oxidação e redução cujos efeitos são registrados em forma de picos (48).

A voltametria cíclica é o principal método para estudos experimentais eletroquímicos de compostos dos quais se deseja obter informações para processos de transferência de elétrons (31).

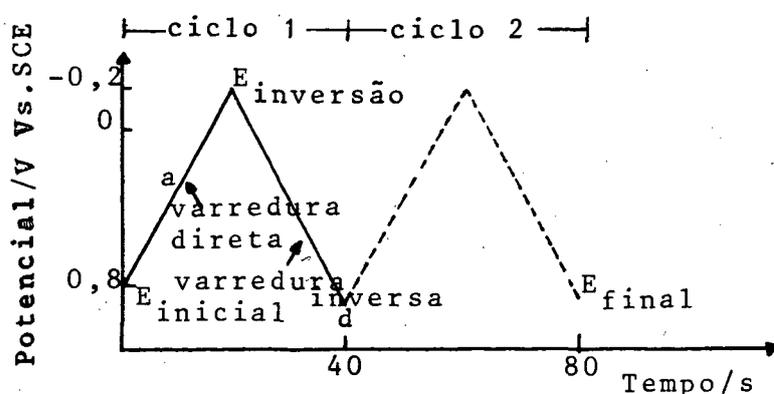


Figura 7 - Sinal de excitação elétrica, em forma de onda triangular, típico para um processo de voltametria cíclica. Na figura acima, o processo foi varrido de um potencial de 0,8V a -0,2V. versus SCE (47).

Na Figura 7, é mostrado um gráfico do potencial em função do tempo com a variação do potencial aplicado a um eletrodo, formando uma onda triangular no eixo vertical e o tempo no eixo horizontal. O sinal de excitação parte de um potencial positivo para chegar a um potencial negativo, formando uma varredura direta até ocorrer potencial de inversão. Com a varredura inversa

sa, chega-se a um potencial final numericamente igual ao inicial.

Para compreendermos melhor o método de voltametria cíclica, explicaremos o caso de uma solução aquosa de $K_3[Fe(CN)_6]$ 6,0 mM como espécie eletroativa, e KNO_3 0,1 M como eletrólito suporte. Como eletrodo de trabalho foi usado eletrodo de platina. O sinal de excitação do potencial usado para obter esse voltamograma é mostrado na Figura 7. A rampa do potencial aplicado ao eletrodo na Figura 7 resultará agora em um voltamograma cíclico na Figura 8. Assim, o eixo vertical na Figura 7 é agora o eixo horizontal da Figura 8. O potencial inicial aplicado é de 0,80v(a). O potencial é varrido negativamente como indica a flecha (b). O potencial decresce e ocorre a redução do $Fe^{III}(CN)_6^{-3}$, a corrente catódica é indicada em (b), obrigando a ocorrer o seguinte processo no eletrodo: $Fe^{III}(CN)_6^{-3} + e^- \longrightarrow Fe^{II}(CN)_6^{-4}$.

O eletrodo é agora um redutor forte para reduzir $Fe^{III}(CN)_6^{-3}$ aumentando rapidamente a corrente catódica (b \rightarrow d) até que a concentração de $Fe^{III}(CN)_6^{-3}$ na superfície do eletrodo é diminuída causando a seguir um colapso no pico da corrente (d). A corrente decai (d \rightarrow g) quando a solução vizinha ao eletrodo é saturada de $Fe^{II}(CN)_6^{-4}$. A direção da varredura é invertida para o positivo em - 0,15 v (g).

O potencial é ainda suficientemente negativo para oxidar $Fe^{II}(CN)_6^{-4}$, tal que a corrente catódica continue constante mesmo que o potencial seja agora varrido na direção positiva. Quando o eletrodo se torna fortemente oxidante o $Fe^{II}(CN)_6^{-4}$ nas vizinhanças será oxidado pelo processo no eletrodo: $Fe^{II}(CN)_6^{-4} \longrightarrow Fe^{III}(CN)_6^{-3} + e^-$. Isto causa uma corrente anódica (i \rightarrow k), tal que todo o $Fe^{II}(CN)_6^{-4}$ nas vizinhanças do eletrodo será transformado em $Fe^{III}(CN)_6^{-3}$ causando o pico da corrente (j). O primeiro ciclo é completado quando o potencial alcança 0,8 v.

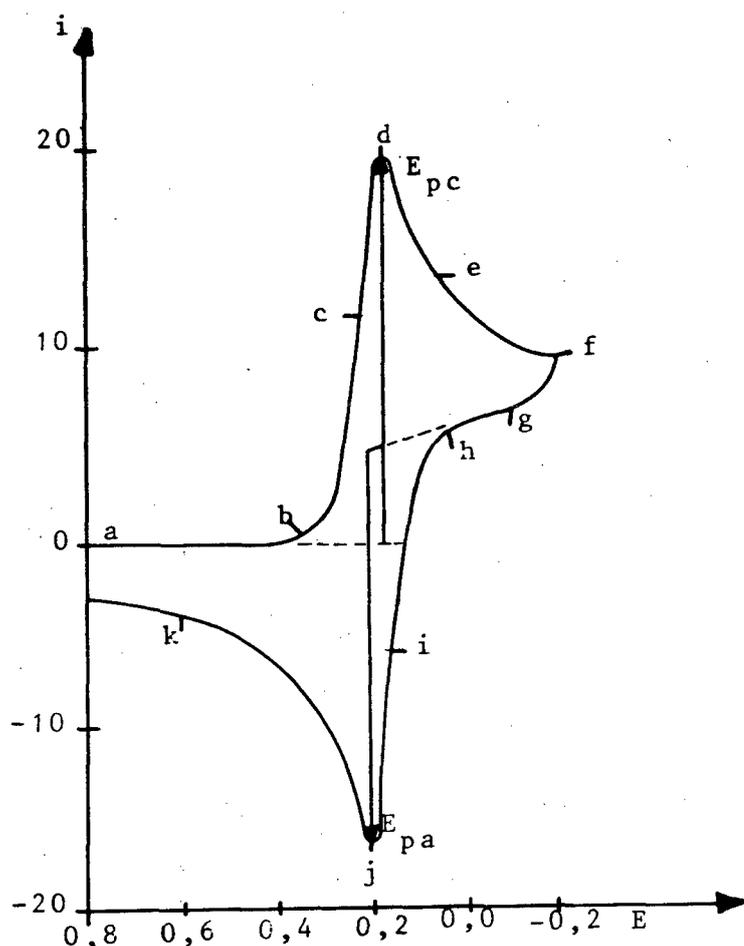


Figura 8 - Voltamograma cíclico de uma solução aquosa de $K_3[Fe(CN)_6]$ 6,0 mM, usando como eletrólito o KNO_3 0,1M e velocidade de varredura de $50,0\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em eletrodo de platina⁽⁴⁷⁾.

A varredura direta do $Fe^{II}(CN)_6^{-4}$ é eletroquimicamente gerada a partir de $Fe^{III}(CN)_6^{-3}$ como indica a corrente catódica. Na varredura reversa, este $Fe^{II}(CN)_6^{-4}$ é oxidado e retorna à forma de $Fe^{III}(CN)_6^{-3}$, como indica a corrente anódica⁽⁴⁷⁾.

O voltamograma cíclico ilustrado na Figura 8 corresponde a um processo monoelétrônico e reversível, com linhas bases anódica e catódica bem definidas. Podemos medir o potencial através da curva da corrente. Estão representados assim os seguintes parâmetros eletroquímicos:

i_{pa} = corrente do pico anódico

i_{pc} = corrente do pico catódico

E_{pa} = potencial do pico anódico

E_{pc} = potencial do pico catódico

A diferença entre os potenciais do pico anódico e catódico corresponde ao parâmetro ΔE_p que deve ser igual a $59/n$ mV a 25°C , obedecendo aos critérios de reversibilidade eletroquímica. Outro critério de reversibilidade é a reversibilidade química medida pela razão das correntes do pico anódico e catódico que deve ser igual à unidade, independente da velocidade de varredura dos potenciais^(31,50).

Na voltametria cíclica, temos mecanismo de transporte de massa como:

- Convecção: é o movimento de camadas de material numa solução sob agitação mecânica⁽⁴⁹⁾.
- Migração: é o movimento das partículas carregadas sob ação de um campo elétrico⁽⁴⁹⁾.
- Adsorção: este fenômeno torna as reações eletroquímicas mais complexas. Tanto a espécie inicial quanto o produto podem ser adsorvidos em diversos graus de intensidade. Isso pode tanto facilitar o processo de transferência de carga como impedi-lo⁽⁴⁹⁾.
- Difusão: é o mecanismo de transporte de massa que tem maior interesse na voltametria cíclica. A difusão é a tendência que as moléculas apresentam de migrar de uma região de concentração elevada para outra região de baixa concentração, e é uma consequência do movimento Browniano. O movimento Browniano explica que as partículas individuais mudam continuamente de direção como consequência de colisões ao acaso. A primeira Lei de Fick para a difusão diz que a massa da substância (dm) que difunde segundo uma direção (x) num tempo (t), através de uma área (A),

é proporcional ao gradiente de concentração dc/dx , como mostra a equação: $dm = -D.A. \frac{dc}{dx} . dt$ (51). O termo i_p versus $v^{-1/2}$ é constante, dentro da faixa aceitável como erro experimental, e independente da velocidade de varredura, indicando que o processo é controlado por difusão. O processo reversível é limitado por difusão e é descrito pela equação de Randles-Sevoik que relaciona a corrente de pico com a concentração e a velocidade de varredura. A Equação (8) é a equação de Randles-Sevoik (31).

$$i_p = 2,69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot v^{1/2} \quad (\text{eq. 8})$$

Onde:

i_p = corrente do pico em A

n = número de elétrons transferidos em eq. mol^{-1}

A = área do eletrodo em cm^2

D = coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

c = concentração da solução em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

v = velocidade de varredura em $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

Mais detalhes sobre voltametria cíclica podem ser obtidos considerando a equação de Nernst para sistemas reversíveis, e mudanças de concentração que ocorrem na solução vizinha ao eletrodo durante a eletrólise. O sinal do potencial de excitação exerce controle na razão $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 / \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ na superfície do eletrodo. A Equação (9) é a equação de Nerst.

$$E = E^\circ'_{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6, \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6} + \frac{0,059}{1} \log \frac{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{-3}}{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{-4}} \quad (\text{eq. 9})$$

Onde:

E = potencial em v

$E^{\circ'}$ = potencial de redução do acoplamento redox em v

n = número de elétrons transferidos

Nela um valor inicial de E maior que $E^{\circ'}$ mantém a razão na qual predomina $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{-3}$ com a aplicação de 0,8 v como potencial inicial causando uma corrente insignificante. Entretanto como E é varrido na direção negativa, a conversão de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{-3}$ para $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{-4}$ por redução é obrigatória para satisfazer a equação de Nernst. As relações dos estados redox do ferro que pode existir na superfície do eletrodo são mostradas com os vários potenciais no eixo horizontal da Figura 8 durante a varredura. A relação logarítmica entre E e a razão $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{-4}$ é considerada numa rápida velocidade de mudança onde $E = E^{\circ'}$, isto é, quando a razão for igual à unidade. Isto ocorre no andamento da corrente catódica (b \rightarrow d) durante a varredura direta (47).

Para classificar os voltamogramas cíclicos quanto à sua reversibilidade eletroquímica temos três tipos de processos de eletrodos:

- Reversíveis: ocorrem quando a velocidade depende da velocidade de difusão ou o processo ocorre em velocidade rápida (49).
- Irreversíveis: ocorrem quando a velocidade é limitada pela velocidade de transferência de carga ou o processo ocorre em velocidade lenta (49).
- Quase-reversíveis: ocorrem quando a velocidade da reação depende tanto da transferência de carga como do mecanismo de difusão (49).

1.5 - CRONOAMPEROMETRIA

A cronoamperometria tem provado ser uma técnica eficiente para a determinação da área do eletrodo, coeficiente de difusão e constante de velocidade da espécie eletroativa⁽⁵²⁾.

A voltametria cíclica tem grande utilidade na cronoamperometria, pois é necessário o conhecimento do potencial do pico anódico e do pico catódico no eixo potencial para escolher os valores de potencial inicial e final.

O sinal de excitação em cronoamperometria é um sinal de voltagem de onda quadrática conforme mostra a Figura 9. As etapas do potencial do eletrodo de trabalho partem de um valor no qual não ocorre corrente Faradaica (E_i para um potencial E_s) e a concentração da espécie eletroativa é zero. O potencial pode ser mantido em E_s até o final do experimento ou ser levado ao potencial final E_f , após um intervalo de tempo τ (52).

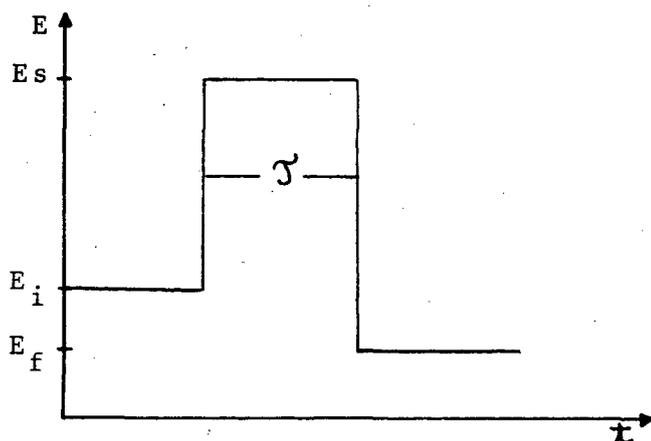


Figura 9 - Sinal de excitação para um processo de cronoamperometria mostrando duas etapas do processo (potencial duplo) (52).

Um cronoamperograma é mostrado na Figura 10. A linha pontilhada mostra a resposta do sinal de excitação contendo apenas eletrólito-suporte e a linha contínua mostra a resposta da

espécie eletroativa. Essa corrente decai rapidamente quando o eletrodo é carregado com o potencial aplicado, tendo assim um processo de eletrólise. A Lei de Faraday é fundamental para experimentos eletroquímicos dinâmicos. É importante salientar que a carga (Q) que passa através da interface está relacionada com a quantidade de material que tem sido convertido, e a corrente (i) está relacionada com a velocidade instantânea na qual essa conversão ocorre.

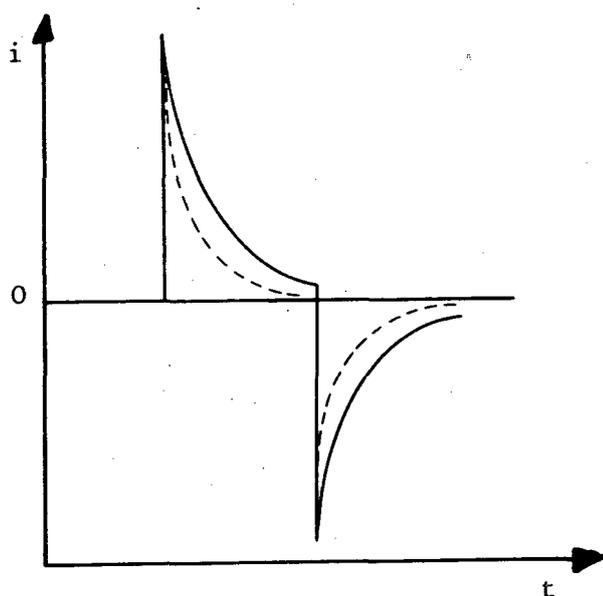


Figura 10 - Resposta da corrente de um cronograma obtido de um processo de duas etapas (potencial duplo) ⁽⁵²⁾.

Um experimento de voltamograma é mostrado na Figura 11, onde o potencial caminha de um valor no qual nenhum processo redox ocorre no eletrodo ($i=0$) para o valor em que a redução ou oxidação é controlada por difusão. O aumento de potencial é acompanhado pelo aumento de corrente, obrigando a eletrólise, necessária para a razão C_R/C_O requerida por E_s . A corrente decai para o processo de eletrólise que esgota a solução próxima ao eletrodo da espécie eletroativa. Esta corrente resposta é descrita pela equação de Cottrell. A Equação (10) é a equação de Cottrell.

para o eletrodo plano (52).

$$i = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c}{\pi \cdot 1/2 \cdot t^{1/2}} \quad (\text{eq. 10})$$

Onde:

i = corrente em v

n = número de elétrons transferidos em eq. mol⁻¹

F = Constante de Faraday em C. eq⁻¹

A = área do eletrodo em cm²

c = concentração da solução em mol.cm⁻³

D = constante de difusão em cm².s⁻¹

t = tempo em s

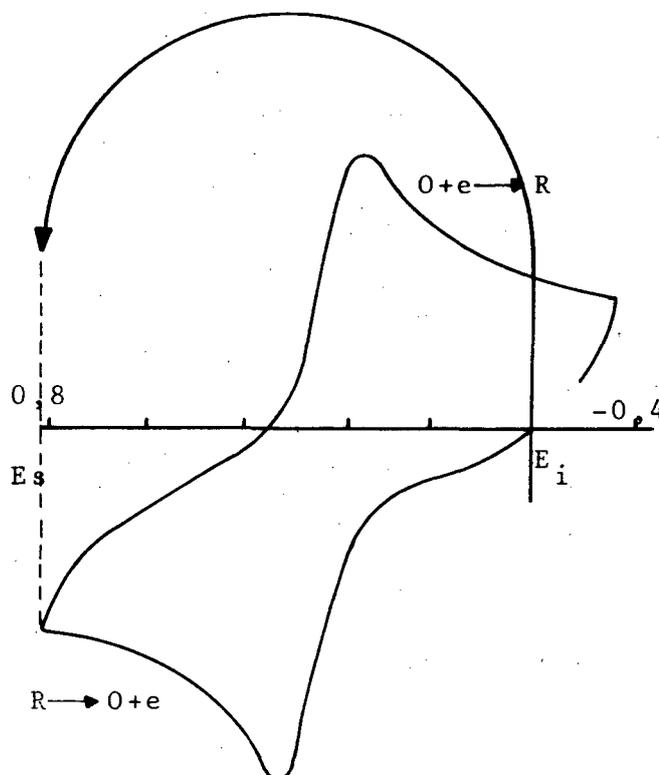


Figura 11 - Voltamograma cíclico mostrando a posição dos potenciais a serem aplicados durante um processo de cronamperometria. E_s = potencial inicial quando ocorre a oxidação; E_f = potencial final quando continua a oxidação a uma velocidade limitada por difusão.

1.6 - OBJETIVO DESTE TRABALHO

Nos últimos anos tem sido notável o desenvolvimento da química inorgânica, tornando-se um campo aberto a investigações científicas.

Os complexos hexacianoferratos, através do efeito solvente, não haviam sido estudados anteriormente em suas propriedades de cinética redox, pela comunidade científica internacional, o que é perceptível ao se verificar a bibliografia sobre o assunto. Isto nos levou a investigar a importância do meio de reação, destacando-se a influência dos solventes não aquosos sobre as propriedades cinéticas do processo redox do hexacianoferrato.

Nosso objetivo é testar a validade dos modelos teóricos da literatura recente para processos redox em um sistema da cinética heterogênea (superfície de eletrodo) envolvendo uma faixa abrangente de solventes não aquosos.

2 - SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1 - INSTRUMENTAL

2.1.1 - MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

Os espectros eletrônicos no visível e ultravioleta foram obtidos num espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-190 (duplo feixe), equipado com um registrador RB 101 da Equipamentos Científicos do Brasil.

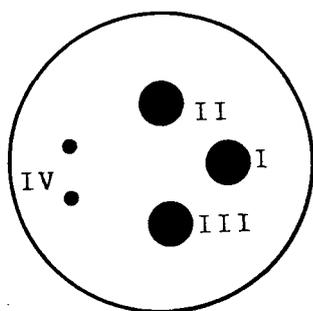
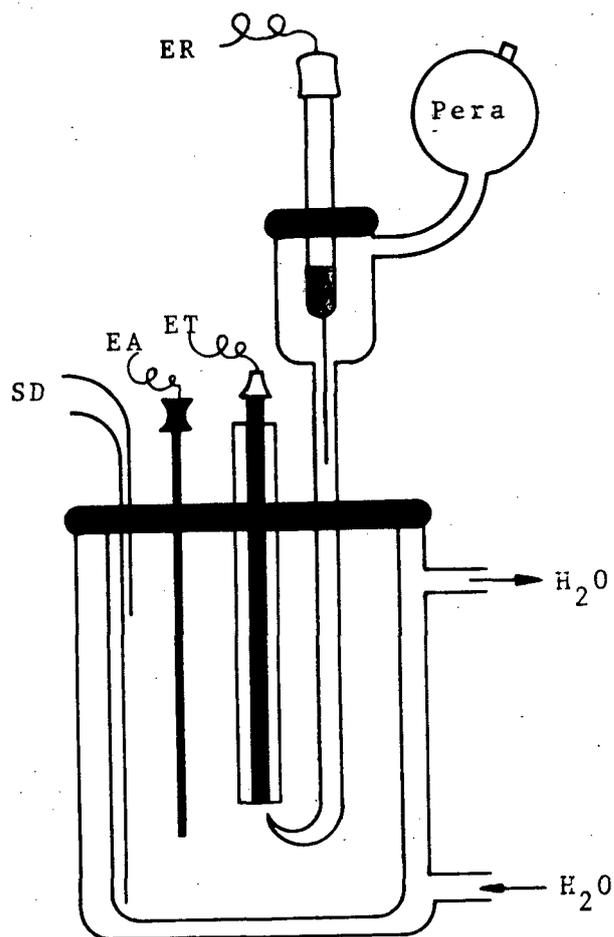
Os espectros de infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo 781.

2.1.2 - MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

As medidas eletroquímicas foram obtidas num voltâmetro cíclico, modelo CV-27 da Bioanalytical System Inc., acoplado a um registrador X-Y de modelo Omnigraphic 100 da Houston Instrument para medidas da voltametria cíclica e um registrador X-T de modelo K 201 da Carl Zeiss - JENA para realização de cronoamperometria.

Para obtenção dos dados, foi utilizada uma célula eletrolítica na qual foi acoplado um ultratermostato de marca Ética, modelo 521-2 com uma precisão de $0,1^{\circ}\text{C}$, e um sistema de eletrodos conforme a figura 12. A célula eletrolítica foi construída de vidro pirex com uma tampa de teflon com orifícios apropriados, através dos quais foram colocados os eletrodos e os tubos para a desoxigenação.

O sistema de eletrodos utilizado para o registro dos voltamogramas foi o seguinte:



- I- Eletrodo de trabalho (ET)
- II- Compartimento do eletrodo de referência (ER)
- III- Compartimento do eletrodo auxiliar (EA)
- IV - Sistema de desoxigenação (SD)

Figura 12 - Célula eletrolítica e conjunto de eletrodos.

- Eletrodo de trabalho: age significativamente no comportamento eletroquímico do complexo. O eletrodo de trabalho utilizado foi, em alguns experimentos, constituído de carbono vitrificado; em outros, de platina; e em outros ainda de ouro.
- Eletrodo de Referência: com a finalidade de diminuir a queda ôhmica, foi construído um capilar de Luggin. Este capilar é formado por um tubo pirex de 16 mm de diâmetro externo na extremidade superior e na sua extremidade inferior tem forma de capilar. Na extremidade superior está acoplado um eletrodo de calomelano. O interior do capilar contém solvente e eletrólito-suporte. A distância entre o eletrodo de trabalho e a extremidade do capilar não ultrapassou 2 mm⁽³¹⁾. Foram realizados experimentos variando, por alguns milímetros, a distância entre o eletrodo de trabalho e a extremidade do capilar, não se observando mudanças significativas nos resultados dos experimentos.
- Eletrodo de Platina: foi utilizado um fio de platina.

2.1.3 - OUTRAS MEDIDAS

As substâncias foram pesadas em balança analítica eletrônica de modelo AE 100 e de modelo H 31 da Metler.

Todas as soluções foram preparadas usando técnicas volumétricas.

2.2 - MATERIAIS

Todos os reagentes utilizados no preparo de soluções e mistura de reações foram de grau analítico de acordo com os requisitos A.C.B. (American Chemical Society), fornecido pelas firmas Merck, Riedel-de-Häen, Sardi e Vetec, e, sempre que necessário, purificados antes do uso.

Os reagentes Tetraetilamônio Bromato e Tetrametilamônio Tetrafluorborato foram adquiridos da Sardi. Os reagentes Tetrabutílamônio Brometo, Pentóxido de Fósforo, Ferricianeto de Potássio, Nitrato de Potássio e Peneira Molecular foram adquiridos da Merck. O reagente Perclorato de Sódio foi adquirido da Vetec. O reagente Ferroceno foi gentilmente oferecido pelo professor Dr. Karl Wieghardt da Universidade de Bochum, Alemanha.

Os solventes Acetonitrila, Acetona, Álcool Metílico, Álcool Etílico, Clorofórmio, Diclorometano, Formamida, Nitrobenzeno e N,N' Dimetilformamida foram adquiridos da Merck. Os solventes Dimetilsulfóxido e Glicerina foram adquiridos da Riedel-de Hæn. O solvente Álcool Isopropílico foi adquirido da Sardi. Os solventes Éter Etílico, Tolueno e Piridina foram adquiridos da Vetec.

O gás Argônio foi adquirido da White Martins, sendo de alto grau de pureza.

2.3 - MÉTODOS

2.3.1 - SOLVENTES

Os solventes utilizados foram de grau analítico com teor mínimo de pureza 99,5% e foram utilizados após tratamento prévio com peneira molecular de 0,4 mm (Merck). Foi utilizada água destilada e bidestilada obtida com um bidestilador de quartzo fabricado em nosso laboratório.

2.3.2 - VOLTAMETRIA CÍCLICA

A desoxigenação foi efetuada por gás inerte, Argônio ultrapuro, durante 10 minutos de borbulhamento. Durante os experimentos, foi colocada peneira molecular de 0,4 nm na célula

eletrolítica. Todos os experimentos de voltametria cíclica foram realizados à temperatura controlada por um termostator. Foram preparados 10 ml de solução com solvente e eletrólito-suporte, posteriormente transferidos para a célula eletrolítica. A solução era submetida à atmosfera inerte; iniciada a eletrólise, registrava-se a linha base. Em seguida, era adicionado o complexo cianoferrato na concentração desejada. A solução era novamente submetida à atmosfera inerte; iniciada a eletrólise, registrava-se o voltamograma cíclico. Dependendo do solvente usado, a velocidade de varredura variou entre 10 mv.s^{-1} até 90 mv.s^{-1} . Obtiveram-se voltamogramas da relação corrente dos picos (anódico e catódico) versus o potencial da onda. Os eletrodos utilizados - platina, carbono vitrificado e ouro - não passaram por processo de pré-tratamento.

2.3.3 - CRONOAMPEROMETRIA

Para a obtenção de cronoamperogramas foi usado o mesmo sistema de célula eletrolítica utilizado na voltametria cíclica. A partir de valores do potencial do pico anódico e do potencial do pico catódico, conhecidos na voltametria cíclica, obtiveram-se os valores do potencial inicial e final, definindo assim os parâmetros para a cronoamperometria. Todos os cronoamperogramas foram realizados com a velocidade do papel de $5,0 \text{ cm.s}^{-1}$ em um registrador x-t.

2.4 - TRATAMENTO DE DADOS

2.4.1 - DETERMINAÇÃO DE $E_{1/2}$, ΔE_p e i_{pa}/i_{pc}

Todas as reações apresentaram voltamogramas característicos de processos de transferência de um elétron e são

quase-reversíveis, com linha base anódica e catódica bem definidas. Os voltamogramas foram registrados e com o auxílio de um paquímetro foram determinados os valores dos potenciais do pico catódico (i_{pc}) e do pico anódico (i_{pa}). A partir desses dados, calculou-se:

- Potencial - Redox ($E_{1/2}$) pela Equação (11) ⁽⁴⁷⁾.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (\text{eq. 11})$$

Onde:

$E_{1/2}$ = potencial redox em v

E_{pc} = potencial do pico catódico em v

E_{pa} = potencial do pico anódico em v

- Diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p) pela Equação (12) ⁽⁴⁷⁾.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (\text{eq. 12})$$

Onde:

ΔE_p = diferença dos potenciais em v

E_{pa} = potencial do pico anódico em v

E_{pc} = potencial do pico catódico em v

Para reações reversíveis, a diferença entre os potenciais dos picos devem ser aproximadamente $59/n$ mv, a 25°C. Para sistemas com reversibilidade eletroquímica, o desvio dessa condição ocorre quando a velocidade de varredura compete com o processo de transferência de elétrons. Em alguns casos os valores obtidos também podem diferir do valor teórico por problemas causados por queda

ôhmica. Esse obstáculo foi superado usando-se o capilar de Luggin. No presente trabalho, a irreversibilidade é de fundamental importância, pois nos fornecerá parâmetros para as determinações cinéticas.

- Razão entre as intensidades dos picos pela Equação (13) ⁽⁴⁷⁾.

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \quad (\text{eq. 13})$$

Onde:

i_{pa} = corrente do pico anódico em v

i_{pc} = corrente do pico catódico em v

A razão das correntes do pico anódico e catódico é igual à unidade e independente da velocidade de varredura, obtendo-se assim a informação sobre a reversibilidade química da reação.

2.4.2 - DETERMINAÇÃO DA ÁREA DO ELETRODO

Dois métodos foram utilizados para cálculo da área do eletrodo; cronoamperometria e voltametria cíclica, sendo que o método da cronoamperometria mostrou-se mais eficiente do que o da voltametria cíclica.

Para a determinação da área do eletrodo de trabalho, foram obtidos dados através de cronoamperometria, utilizando-se solução aquosa de $K_3[Fe(CN)_6]$ 1mM, eletrólito suporte KCl 0,1 M, e como eletrodo de referência o eletrodo saturado de calomelano e capilar de Luggin. O coeficiente de difusão do hexacianoferrato foi obtido pela literatura ⁽⁵⁾, sendo o coeficiente de difusão da parte oxidada $7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, e o coeficiente de difusão da parte reduzida $6,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. A partir desses da-

dos, foi determinada pela equação deduzida por Cottrell⁽⁵²⁾, Equação (10), a área dos eletrodos de platina, eletrodo de carbono vitrificado e o eletrodo de ouro. Os dados experimentais mostraram que os valores obtidos são confiáveis e houve uma perfeita reprodutividade dos cronoamperogramas dentro do erro experimental, obedecendo-se também aos critérios de reversibilidade e de processo controlado por difusão.

Para a determinação da área a partir de dados de voltametria cíclica, usou-se a mesma solução e mesmos eletrodos da cronoamperometria. A partir dos dados obtidos, foram determinados pela equação deduzida por Randles-Sevoik, Equação (8), as áreas dos eletrodos de platina, eletrodo de carbono vitrificado e do eletrodo de ouro.

2.4.3 - DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE DIFUSÃO

Para o cálculo da constante de difusão foram usados dois métodos: a voltametria cíclica e a cronoamperometria.

Primeiramente usamos o método de voltametria cíclica, através do qual foram obtidos valores para as correntes de pico anódico e catódico nas diferentes velocidades de varredura. Construímos gráficos de Δi_{pc} versus $v^{1/2}$ e Δi_{pa} versus $v^{1/2}$, e obtivemos retas com intersecção no ponto zero⁽⁵⁵⁾. Para um processo quase-reversível, limitado por difusão, temos a Equação (8) deduzida por Randles-Sevoik^(47,50) que relaciona a corrente de pico com a concentração, previamente determinada espectrofotometricamente, a velocidade de varredura e a área do eletrodo já calculada.

Usando o método de cronoamperometria, construímos gráficos de i versus $t^{1/2}$, pela diferença entre as curvas do sol-

vente com eletrólito e da curva do solvente, eletrólito e hexacianoferrato. Dos gráficos de i versus $t^{1/2}$ obtivemos retas com intersecção no ponto zero e usando a Equação (10) deduzida por Cottrell⁽⁵²⁾ calculamos o coeficiente de difusão.

2.4.4 - CÁLCULO DA CONSTANTE DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS

Para o cálculo da constante de transferência de elétrons foi usada a Equação (14)⁽⁵⁶⁾.

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1,8 R.T}{\alpha_{app} \cdot n \cdot F} \quad (\text{eq. 14})$$

Onde:

E_p = potencial da onda em v

$E_{p/2}$ = potencial de meia onda em v

R = constante real dos gases em $J.K^{-1}.mol^{-1}$

T = temperatura em K

α_{app} = constante de transferência de elétrons

n = número de elétrons transferidos em $eq.mol^{-1}$

F = constante de Faraday em $A.s.mol^{-1}$

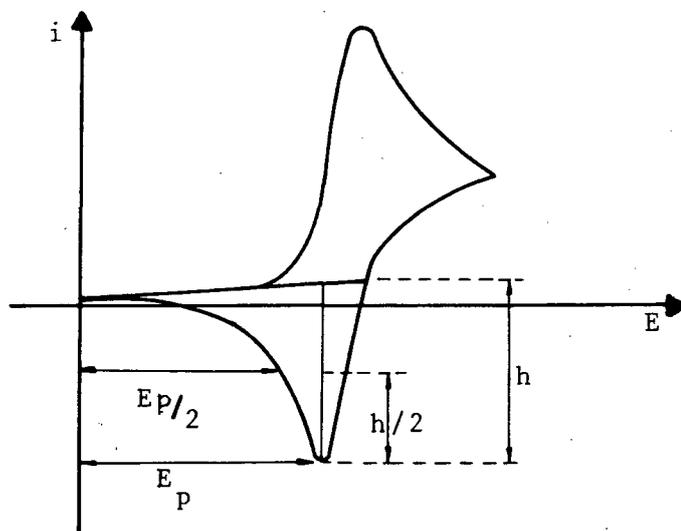


Figura 13 - Exemplo de um voltamograma cíclico utilizado no cálculo da constante de transferência de elétrons.

A figura 13 mostra um voltamograma cíclico com os parâmetros de medida para o cálculo da constante de transferência de elétrons.

2.4.5 - CÁLCULO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE

Foram determinados os valores de D_{ox} , D_{red} e α_{app} , pelas Equações (8), (10) e (14), pode-se então determinar a constante de velocidade com a aplicação da Equação (15), equação deduzida por Nicholson e Shain^(54,57).

$$K_s = \psi \left[D_{ox} \cdot \pi \cdot v \cdot \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{D_{red}}{D_{ox}} \right]^{\alpha/2} \quad (\text{eq. 15})$$

Onde:

K_s = constante da velocidade em $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

v = velocidade de varredura em $\text{v} \cdot \text{s}^{-1}$

D_{ox} = coeficiente de difusão da parte oxidada em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

D_{red} = coeficiente de difusão da parte reduzida em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

ψ = parâmetro cinético (tabelado em função de ΔE_p)

α = constante de transferência de elétrons

n = número de elétrons transferidos em $\text{eq} \cdot \text{mol}^{-1}$

F = constante de Faraday em $\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$

R = constante real dos gases em $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T = temperatura em K

A partir dos valores de ΔE_p , encontramos tabelados os valores calculados por Nicholson e Shain^(52,54,58) para ψ . Os valores são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores tabelados de Ψ (52).

ΔE_p mv	Ψ	ΔE_p mv	Ψ
60	19,00	95	0,653
61	11,50	100	0,568
62	8,40	105	0,496
63	6,45	110	0,441
64	5,10	115	0,394
65	4,30	120	0,356
66	3,63	125	0,323
67	3,16	130	0,295
68	2,81	135	0,269
69	2,51	140	0,248
70	2,26	145	0,229
75	1,51	150	0,212
80	1,14	160	0,185
85	0,92	170	0,162
90	0,77		

2.5 - SÍNTESES

2.5.1 - $(Et_4N)_3 [Fe(CN)_6]$

O tritetraetilamônio hexacianoferrato foi sintetizado seguindo-se procedimento descrito na literatura⁽⁵⁸⁾, a partir do perclorato de tetraetilamônio e ferricianeto de potássio.

Para obtenção do perclorato de tetraetilamônio, foi utilizado o seguinte procedimento: 5,0 gramas de perclorato de sódio diluídos em 40 ml de água bidestilada foram gotejados

em uma solução de 2,5 gramas de brometo de tetraetilamônio diluídos em 40 ml de água bidestilada formando um precipitado branco. O precipitado foi filtrado e seco em campânula a vácuo. Pesaram-se então 2,18 gramas de perclorato de tetraetilamônio e 0,70 gramas de ferricianeto de potássio, que foram colocados em um balão volumétrico, completado com 100ml de metanol. Após 8 horas sob agitação em atmosfera de argônio, eliminou-se o excesso de ferro e perclorato de potássio através de filtração. O filtrado foi concentrado a 5 ml sob pressão e o volume foi reduzido em rota-vapor à temperatura de 40°C. O concentrado (com aspecto oleoso) foi misturado a 50 ml de éter etílico ocorrendo a formação de um precipitado em forma de pó amarelo. O sólido foi separado por filtração e seco em campânula a vácuo. O produto formado foi recristalizado em acetonitrila. O composto foi guardado em frasco vedado, em ambiente de baixa temperatura.

2.5.2 - SÍNTESE DO $(\text{Bu}_4\text{N})_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$

O tritetraetilamônio hexacianoferrato foi sintetizado por método adaptado da literatura⁽⁵⁸⁾, a partir do perclorato de tetrabutílamônio e ferricianeto de potássio.

Para obtenção do perclorato de tetrabutílamônio, foi utilizado o seguinte procedimento: 5,0 gramas de perclorato de sódio diluídos em 40 ml de água bidestilada foram gotejados em uma solução de 2,5 gramas de brometo de tetrabutílamônio diluídos em 40 ml de água bidestilada formando um precipitado branco. O precipitado foi filtrado e seco em campânula a vácuo. Pesaram-se então 2,80 gramas de perclorato de tetrabutílamônio e 1,34 gramas de ferricianeto de potássio, que foram colocados em um balão volumétrico, completado com 100 ml de metanol. Após 8 horas sob a-

gitação em atmosfera de argônio, eliminou-se o excesso de ferro e perclorato de potássio através da filtração. O filtrado foi concentrado a 5 ml sob pressão e o volume foi reduzido em rota-vapor à temperatura de 40°C. O concentrado (com aspecto oleoso) foi misturado a 50 ml de éter etílico ocorrendo formação de um precipitado em forma de pó alaranjado. O sólido foi separado por filtração e seco em campânula a vácuo. O produto formado foi recristalizado em acetonitrila. O composto foi guardado em frasco vedado, em ambiente de baixa temperatura.

2.6 - CARACTERIZAÇÃO

Os complexos de ferro foram caracterizados por técnicas de análise elementar, de espectroscopia no visível, ultravioleta e infravermelho.

Na Tabela 2, são apresentados os resultados da análise elementar dos complexos. Eles mostram uma boa correlação entre a composição experimental e calculada.

Tabela 2 - Resultado da análise elementar.

Complexo	% C		% N		% H	
	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.
$(Et_4N)_3 Fe(CN)_6^{(1)}$	55,88	55,95	22,98	22,73	10,94	10,28
$(Bu_4N)_3 Fe(CN)_6^{(2)}$	69,11	69,64	13,43	13,12	11,51	11,60

Nota: Os valores experimentais foram obtidos no laboratório da Universidade de São Paulo.

(1) P.M. = 548,14 g.mol⁻¹. (2) P.M. = 938,14 g.mol⁻¹.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados dos espectros de infravermelho referentes às Figuras 14 e 15. Nos comprimentos de onda de 2990 cm^{-1} e $1700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ são apresentadas as bandas devido ao ligante, bandas de deformação C - H e banda de estiramento C - N. Em 1100 cm^{-1} é apresentada a banda de estiramento C - C - C e uma banda de deformação C - C. Em 2100 cm^{-1} é apresentada a banda de estiramento C \equiv N⁽⁵⁹⁾.

Tabela 3 - Resultados do infravermelho

λ^{-1} (cm^{-1})				
Radical	C - H	C - N	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \end{array}$	C \equiv N
Complexo	$1700 - 1200$ 2990	$1700 - 1200$	1100	2110

Os complexos de ferricianeto são identificados através do comprimento de onda de absorção máxima em 419 nm no solvente água.

Na Figura 16 é apresentado os espectros visível e ultravioleta nos quais os solventes acetonitrila, metanol, acetona e formamida apresentaram absorção máxima neste mesmo comprimento de onda⁽⁵⁸⁾.

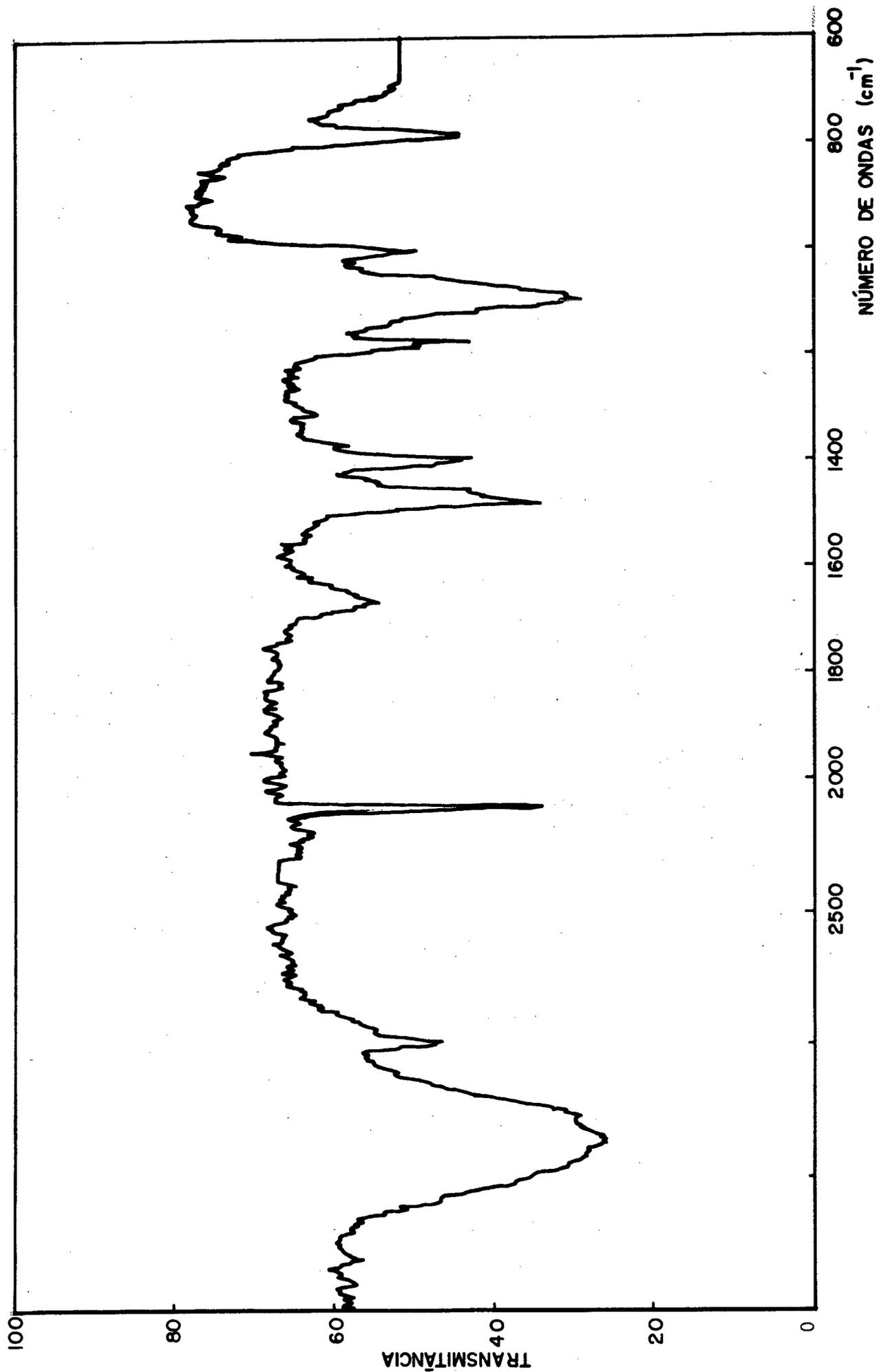


Figura 14 - Espectro do infravermelho para o complexo $(Et_4N)_3 [Fe(CN)_6]$.

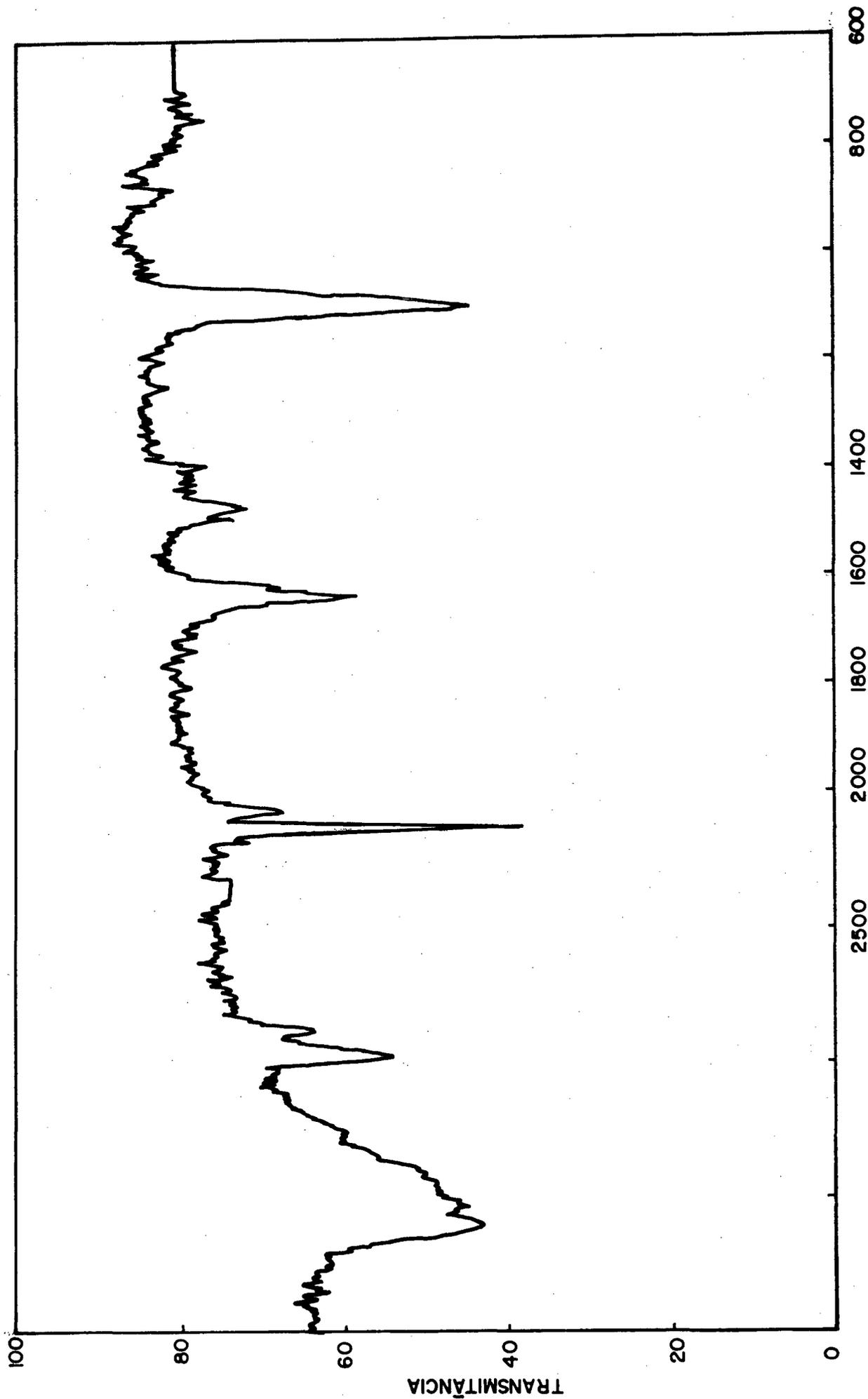


Figura 15 - Espectro do infravermelho para o complexo $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

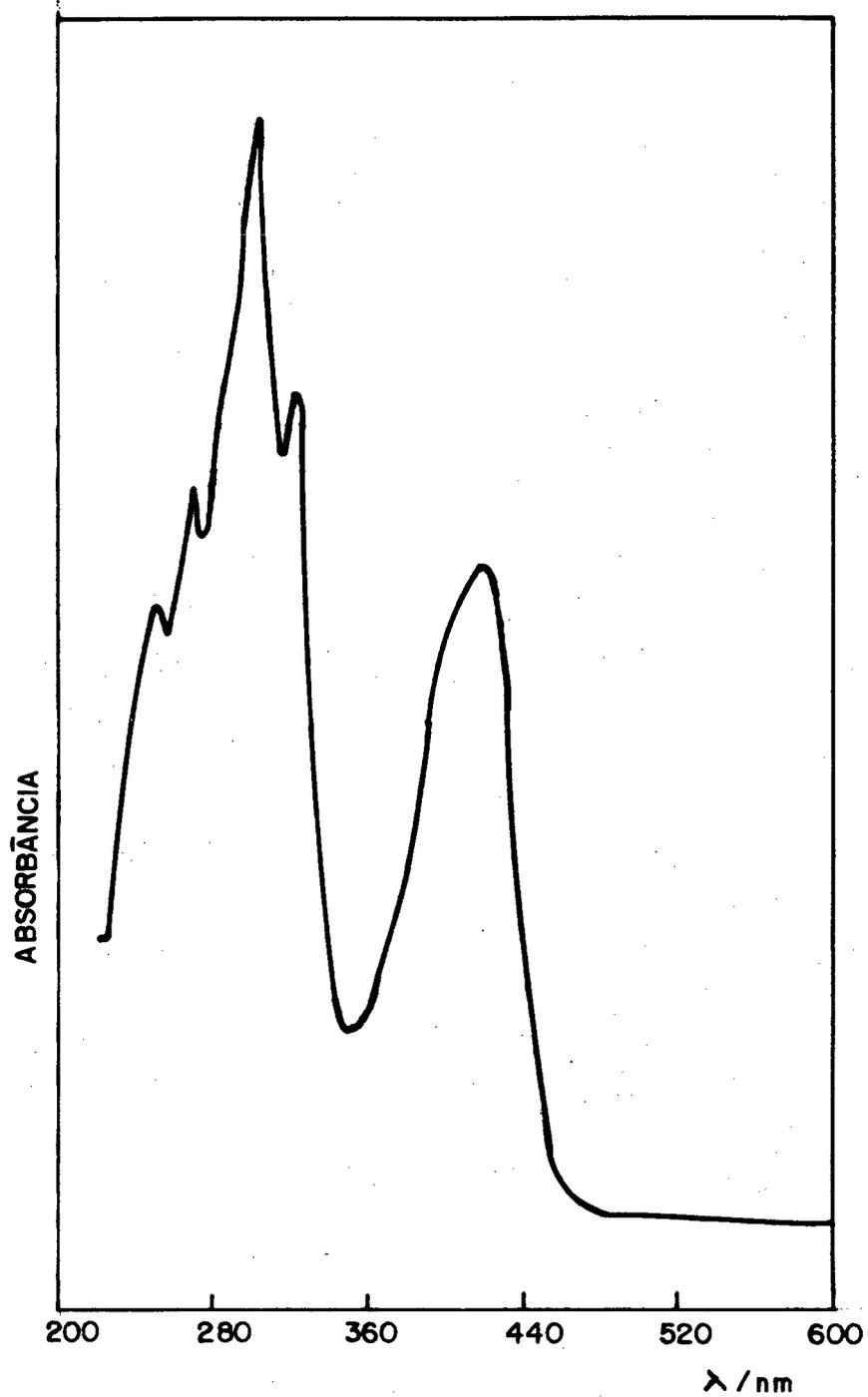


Figura 16 - Espectro visível e ultravioleta do complexo $(Et_4N)_3 [Fe(CN)_6]$ em acetonitrila.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE

Inicialmente, os complexos hexacianoferratos deveriam ser estudados em solventes não aquosos como acetonitrila, acetona, álcool isopropílico, álcool metílico (metanol), álcool etílico (etanol), clorofórmio, diclorometano, formamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, tolueno, nitrobenzeno e piridina. A partir das observações nas restrições com a solubilidade, foi feito um estudo sistemático somente nos solventes que apresentaram maior solubilidade: acetonitrila, acetona, formamida e metanol.

Para fins de solubilidade, é necessário conhecer a situação microscópica do sistema, isto é, o mecanismo de interação soluto-solvente. Entretanto, os efeitos da solvatação são difíceis de serem medidos com precisão, dificultando assim a interpretação do fenômeno.

O efeito do solvente poderá influir na natureza das transições eletrônicas que, no nosso caso, é transferência de elétrons^(30,59) e esta é pouco sensível ao efeito do solvente para toda a faixa de solvente estudada. Não foi observado mudança significativa na banda de absorção de 419 nm do ferricianeto. É de estranhar que as bandas de transição de transferência de elétrons para esses complexos sejam invariáveis com o solvente, uma vez que a combinação dos dois fatores, estabilização do estado fundamental de desestabilização do estado excitado, causam uma grande variação nas energias de transição com a troca de solvente.

3.2 - PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS

O comportamento oxi-redução do complexo hexacianoferrato possui como característica fundamental o fato de o íon metálico ser coordenado simetricamente com o ligante ciano envolvendo uma forte ligação entre o ligante e o íon central metálico. Conseqüentemente existe uma forte força do campo ligante causado pelo ligante ciano.

Após a realização de testes de solubilidade, foram relacionados o complexo tetrabutilamônio hexacianoferrato, $(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, em acetona e formamida e o complexo tetraetilamônio hexacianoferrato, $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, em acetonitrila e metanol. Para eletrólito-suporte foi selecionado perclorato de tetrabutilamônio (TBAP) e perclorato de tetraetilamônio (TEAP). Nesse estudo não levamos em consideração a influência da natureza do eletrólito-suporte sobre a constante de velocidade. Em estudo sistemático realizado por Gutmann e colaboradores⁽⁶⁰⁾, foi observado que o potencial de meia onda para o acoplamento $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ difere consideravelmente em soluções contendo TEAP e TBAP como eletrólito. Bard⁽⁶¹⁾ tem citado que o comprimento das cadeias dos grupos alquil influi drasticamente em sua capacidade de adsorção na superfície do eletrodo, contribuindo para alterações nas propriedades elétricas da dupla camada e tendo como conseqüência alterações nos resultados cinéticos.

Na Tabela 4, estão relacionados os potenciais de meia onda para os solventes acetonitrila, metanol, acetona e formamida. Esses valores foram calculados usando-se a Equação(11) a partir dos respectivos voltamogramas cíclicos. Usou-se como referencial interno o ferroceno que possui uma excelente estabilidade química^(62,63), e é eletroquimicamente reversível em ampla faixa

Tabela 4 - Dados de voltametria cíclica do hexacianoferrato em solventes não-aquosos.

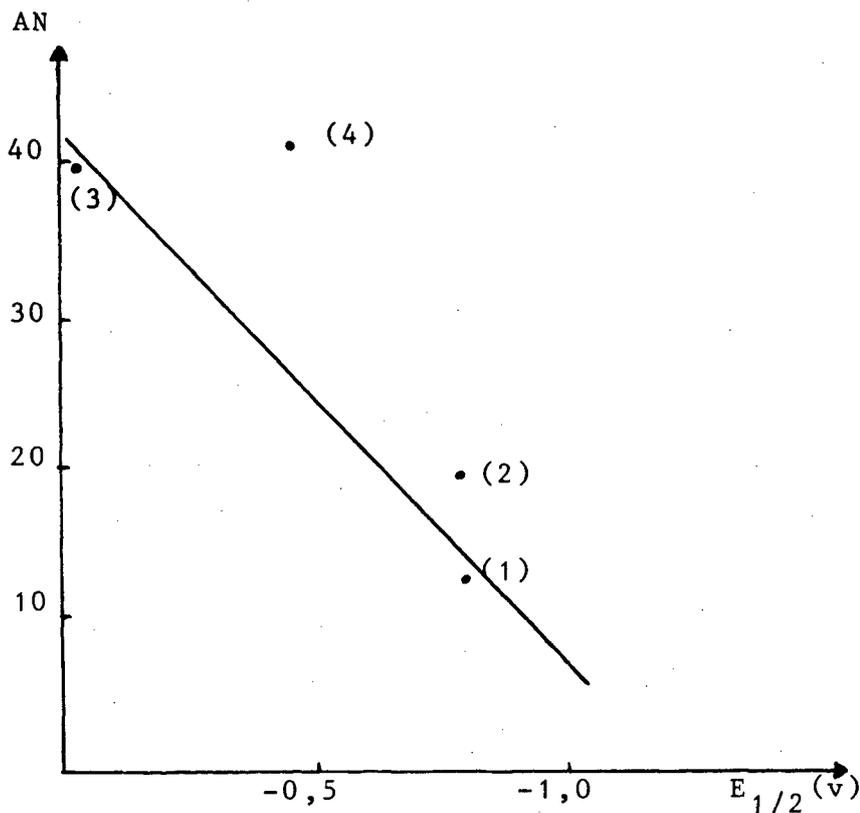
Solvente	ΔE_p (v)			$E_{1/2}$ (v)					
	Eletrodo de Carbono Vitrificado	Eletrodo de Platina	Eletrodo de Ouro	Eletrodo de Carbono Vitrificado		Eletrodo de Platina		Eletrodo de Ouro	
				Vv.SCE	Vv.Fc ⁺ /Fc ⁰	Vv.SCE	Vv.Fc ⁺ /Fc ⁰	Vv.SCE	Vv.Fc ⁺ /Fc ⁰
Acetonitrila	0,171	0,121	0,095	-0,79	-1,32	-0,50	-1,03	-0,31	-0,84
Metanol	0,070	0,059	0,090	-0,45	-0,91	-0,34	-0,79	-0,31	-0,74
Acetona	0,116	-0,80	-1,45
Formamida	0,103	-0,06	-0,51

Nota: Os dados foram obtidos à velocidade de varredura de $40,0 \text{ mv.s}^{-1}$.

de velocidade de varredura. Os potenciais de meia onda se mostraram bem próximos nos solventes acetona e acetonitrila e bastante afastados em direção ao potencial positivo nos solventes metanol e formamida. Assim, comparando esta diferença, pode-se concluir que o comportamento eletroquímico é característico para cada solvente não-aquoso. Esta diferença pode ser atribuída a efeitos de solvatação, que dependem da carga, geometria do ligante e da natureza do solvente. O potencial de meia onda também foi testado em misturas de solvente. Foi realizado um experimento de mistura percentual de acetonitrila/água havendo um deslocamento para o potencial positivo, indicando a ocorrência de forte solvatação preferencial, com a água predominando na camada de solvatação, assim sendo as moléculas de água mais disponíveis para solvatar o complexo. Estudos mais completos em misturas de sistemas solventes estão descritos na literatura^(58,64).

Na Figura 17, é exibido o plote do potencial de meia onda versus acceptor number (AN) e na Tabela 5 são apresentados os valores obtidos. O plote nos mostra uma boa correlação para os solventes estudados, com um desvio aparente para o metanol. Esses dados também são conhecidos do trabalho de Gutmann e colaboradores⁽⁶⁰⁾ que utilizaram técnicas de polarografia. Podem ser explicados com base no conceito doador-acceptor⁽⁶⁵⁾ para a interação soluto-solvente. O deslocamento dos potenciais de meia onda são, portanto, reflexo das propriedades acceptoras do solvente: $\text{Fe} \xrightarrow{\curvearrowright} \text{C} \rightleftharpoons \text{N} \longrightarrow \text{solvente}$.

Na Tabela 6, estão relacionados dados da dependência do potencial de meia onda com a tendência dos valores de Z de Kosower e os valores de E_T de Dimroth e Reichardt. Ambas são medidas empíricas da polaridade do solvente. Os valores de Z e E_T



(1)-Acetona, (2)-Acetonitrila, (3)-Formamida, (4)-Metanol.

Figura 17 - Gráfico do potencial de meia onda versus acceptor number (60).

Tabela 5 - Dados de $E_{1/2}$ do hexacianoferrato e acceptor number em solventes não-aquosos.

Solvente	Acceptor Number	$E_{1/2}$ Vv.SCE (v)
Acetona	12,50	-0,80
Acetonitrila	19,30	-0,79
Formamida	39,80	-0,06
Metanol	41,30	-0,45

Nota: Os dados foram obtidos à velocidade de varredura de $40,0\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$. Para eletrodo de trabalho foi utilizado o de carbono vitrificado.

predominantemente representam a propriedade aceptora do solvente (64).

Tabela 6 - E_T , Z e $E_{1/2}$ de vários solventes.

Solvente	E_T (kcal/mol)	Z (kcal/mol)	$E_{1/2}$ Vv.SCE (v)
Acetona	42,2	65,5	-0,80
Acetonitrila	46,0	71,3	-0,79
Metanol	55,5	86,3	-0,45
Formamida	56,6	83,3	-0,06

Realizadas as voltametrias cíclicas, e com a análise dos dados obtidos a partir de cálculos pelas Equações (12) e (13), nos foi mostrado que os valores dos potenciais de pico variam com a velocidade de varredura de potencial, dentro de um erro experimental. Essa variância constitui um primeiro critério de reversibilidade ou controle de difusão dos processos de eletrodo (50,51). Segundo os resultados e os critérios de reversibilidade, os dados obtidos podem ser analisados de acordo com:

a) Diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p), no caso de reação reversível que deve ser igual a $59/n$ mv a 25°C , para processos eletroquimicamente reversíveis. Os valores obtidos experimentalmente são mostrados na Tabela 4. Os desvios observados nas variações dos potenciais e corrente dos picos anódicos e catódicos com velocidade de varredura foram considerados para classificar o complexo como quase reversível e obtiveram-se assim parâmetros cinéticos para o processo redox. O procedimento adotado, nesse caso, consistiu em seguir o comportamento eletroquímico

com velocidades decrescentes de varredura, até se aproximar da situação onde as condições de reversibilidade são praticamente satisfeitas. O desvio da reversibilidade eletroquímica para a quase reversibilidade pode também ser atribuído à não total compensação da queda ohmica. A alta resistência provoca uma queda de iR , e como consequência se traduz numa maior separação dos picos anódico e catódico, gerando assim maiores valores de ΔE_p . A queda ohmica causa, conseqüentemente, o deslocamento do potencial de meia onda anódica para valores mais positivos. No presente estudo, esse tipo de problema foi compensado pela utilização do capilar de Luggin. O experimento-controle com o ferroceno mostra que para a faixa de velocidade utilizadas no estudo do complexo cianoferrato é mantida a reversibilidade para as mesmas concentrações de eletrólito. Esta técnica é discutida por Kadish e colaboradores⁽⁶⁶⁾, junto com o segundo experimento-controle por nós idealizado e que consiste em observar se existe ou não invariância do ΔE_p nas diferentes concentrações de eletrólito. Em nosso experimento foi usado uma faixa de concentração de 0,1 M a 0,05 M, sendo que as concentrações muito baixas de eletrólito-suporte não foram efetivas em mostrar um voltamograma cíclico, e em concentrações maiores que 0,1 M houve problemas da solubilidade. No estudo da influência da concentração do eletrólito, observa-se pouca variação, dentro do erro experimental, levando à conclusão que o ideal é trabalhar com concentração de 0,1 M de eletrólito. De acordo com Kadish e colaboradores⁽⁶⁶⁾, a concentração de 0,1 M de TBAP causa uma resistência (Ω cm) de 132 em acetonitrila, e TEAP causa uma resistência (Ω cm) de 119 em acetonitrila. Estes dados de resistência foram considerados satisfatórios para as velocidades de varredura em nosso estudo.

b) A razão das correntes do pico anódico e catódico é igual à unidade, dentro do erro experimental, independente da velocidade de varredura, conforme é mostrado na Tabela 13.

c) A função corrente (i_p versus $v^{1/2}$) é constante, dentro do erro experimental, e independe do valor da velocidade de varredura do potencial, indicando assim o processo ser controlado por difusão, o que nos dá garantias de que os dados cinéticos obtidos se referem unicamente a processo de transferência de elétrons.

Analisados os resultados descritos acima, onde se nota a observância dos critérios de reversibilidade, conclui-se que esse processo de eletrodo pode ser descrito como mono-eletrônico e quase reversível eletroquimicamente para a faixa de baixa velocidade de varredura.

Para determinação dos vários parâmetros cinéticos que se fizeram necessários neste trabalho, a área do eletrodo de trabalho foi um dos dados que precisávamos determinar com precisão. Para determinação da área do eletrodo de carbono vitrificado, ouro e platina, foram utilizados dados obtidos pela técnica de cronoamperometria, usando uma solução aquosa padrão de hexacianoferrato. As áreas foram determinadas com o auxílio da Equação (10), sendo o valor do coeficiente de difusão $6,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (53). Os valores obtidos foram reprodutíveis dentro do erro experimental e assim tivemos a área efetiva do eletrodo de trabalho, de $0,080 \text{ cm}^2$ para o eletrodo de carbono vitrificado, de $0,024 \text{ cm}^2$ para o eletrodo de platina, e de $0,022 \text{ cm}^2$ para o eletrodo de ouro.

Usando-se a equação deduzida por Randles-Sevoik, Equação (8), nos foi permitido o cálculo do coeficiente de difusão da espécie eletroativa como é mostrado no gráfico do voltamo-

grama cíclico da Figura (18). Nesse gráfico também se pode observar a relação i_{pa} versus $v^{1/2}$ e i_{pc} versus $v^{1/2}$. Os dados do coeficiente de difusão da espécie reduzida e da espécie oxidada são mostrados na Tabela 7.

Na Figura 19, é mostrado um cronoamperograma que possui o gráfico da relação i_p versus $t^{-1/2}$ e usando a equação deduzida por Cottrell, Equação (8), determinaram-se os valores do coeficiente de difusão mostrados na Tabela 7.

Os valores dos coeficientes de difusão encontrados pela técnica de cronoamperometria estão na faixa indicada para complexos hexacianoferratos⁽⁶⁴⁾, sendo entretanto mais aceitáveis do que os coeficientes de difusão encontrados pela técnica de voltametria cíclica. A cronoamperometria indicou que os sistemas estudados são de fato controlados por difusão. Os valores dos coeficientes de difusão são mais reais na cronoamperometria do que na voltametria cíclica para vários sistemas estudados na literatura⁽⁶¹⁾, tendo em vista o fato de que as condições de difusão linear semi-infinita podem ser satisfeitas prontamente pela técnica de cronoamperometria.

Aqui apresentamos a equação deduzida por Stokes-Einstein⁽⁶⁷⁾, Equação (16).

$$D = \frac{K_B \cdot T}{6 \pi \cdot r \cdot \eta} \quad (\text{eq. 16})$$

Onde:

D = coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

K_B = constante de Boltzmann

T = temperatura em K

r = raio hidrodinâmico

η = viscosidade da solução em ρ

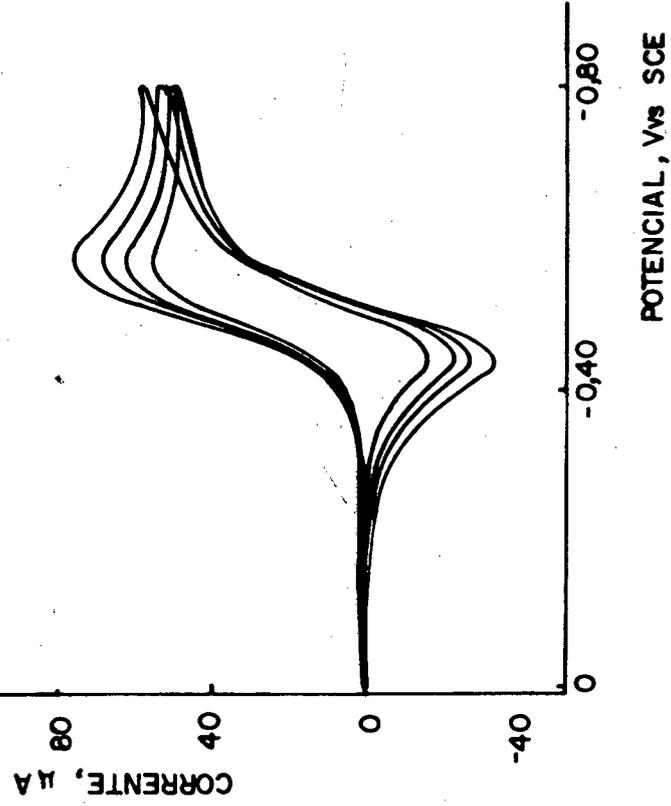
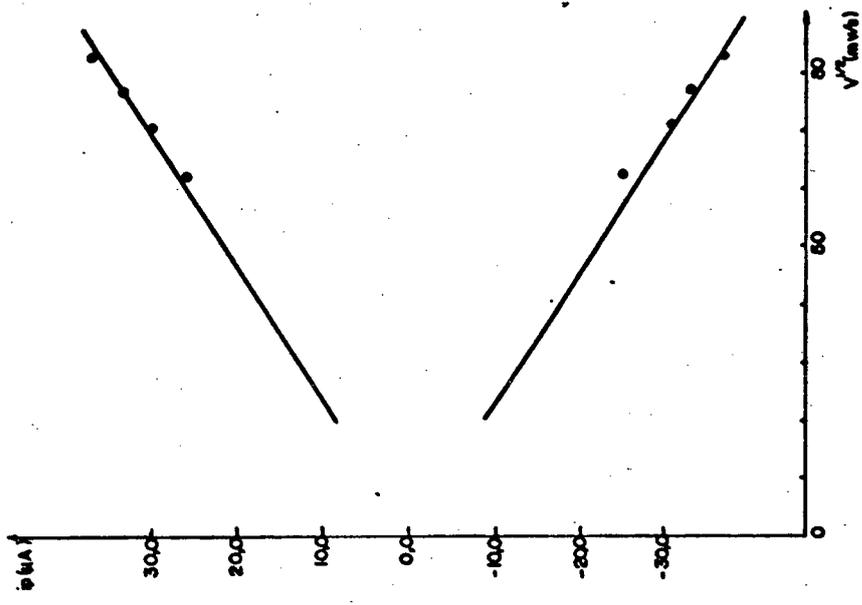


Figura 18 - (A) Voltametria cíclica de $(Et_4N)_3 [Fe(CN)_6]$ 0,03 M com Et_4NClO_4 0,1 M em acetonitrila, usando-se eletrodo de platina e velocidade de varredura de 40,50,60 e 70 $mv.s^{-1}$.
 (B) plote de i_{pa} versus $v^{1/2}$ e i_{pa} versus $v^{1/2}$ do voltamograma cíclico (A).

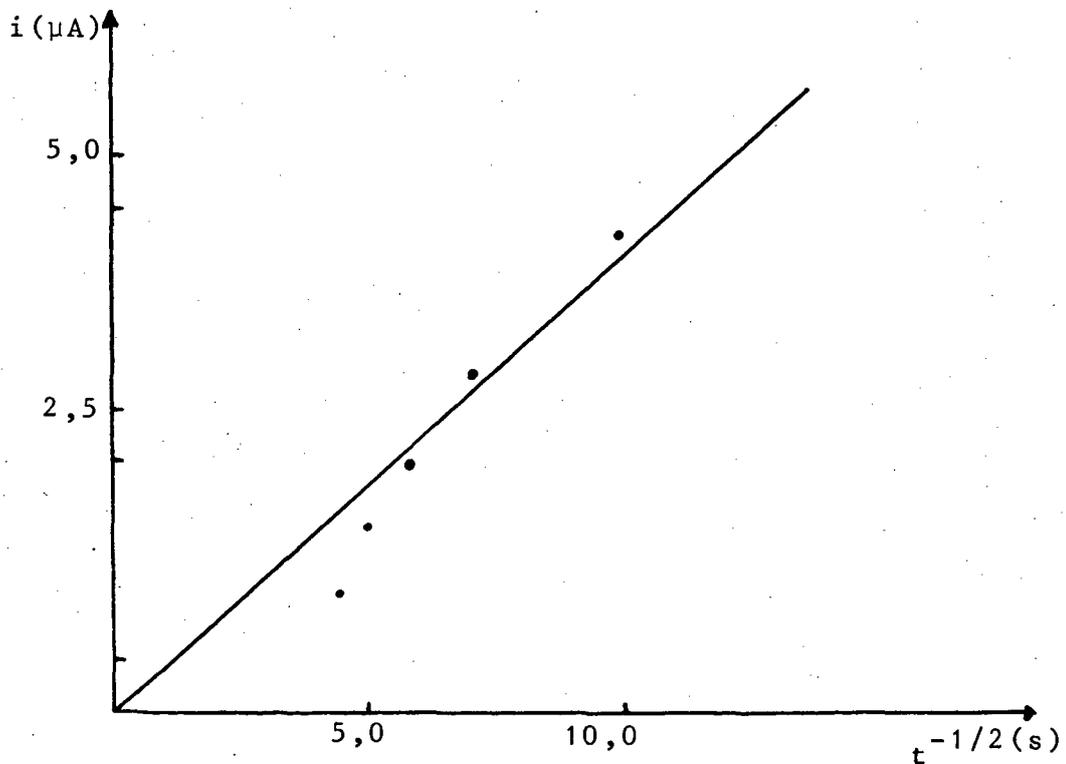
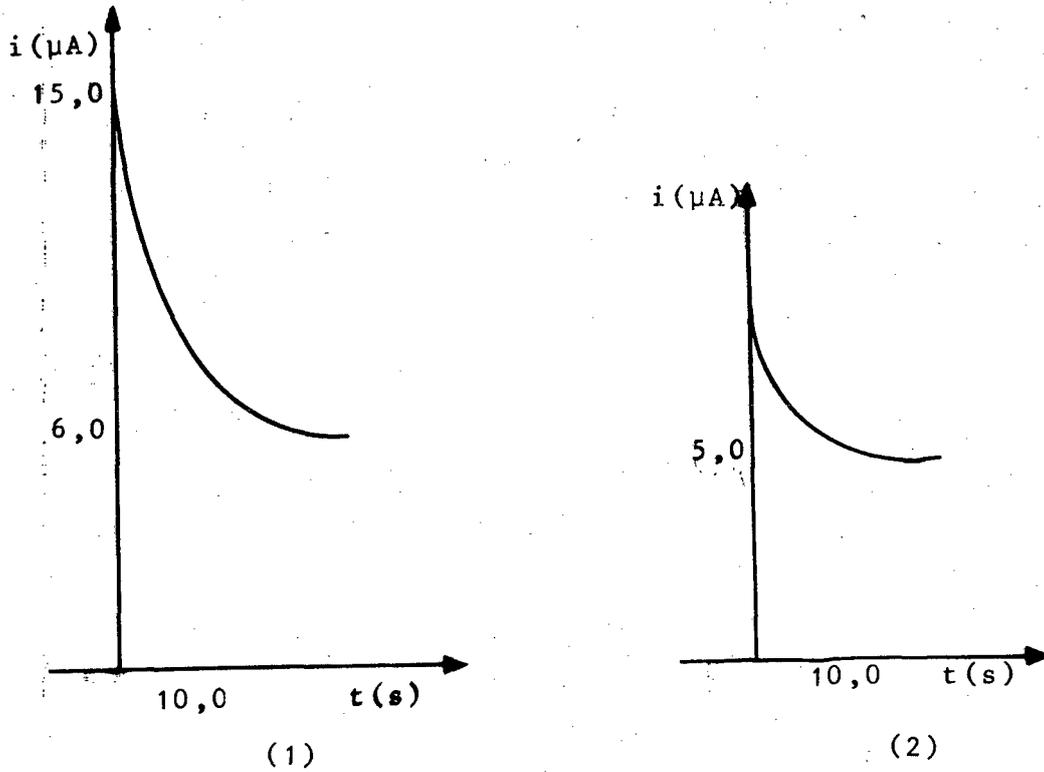


Figura 19 - (A) Cronoamperograma de $(\text{Et}_4\text{N})_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6] 0,001 \text{ M}$ com $\text{Et}_4\text{NClO}_4 0,1 \text{ M}$ em metanol, usando-se eletrodo de carbono vitrificado. (1)- Complexo (2)- Eletrólito.
 (B) Plote de i versus $t^{-1/2}$ do cronoamperograma (A).

Tabela 7 - Coeficientes de difusão calculados.

Solvente	Eletrodo	Voltametria Cíclica		Cronoamperometria
		D _{ox} (cm.s ⁻¹)	D _{red} (cm.s ⁻¹)	
Metanol	Carbano	1,57 x 10 ⁻⁷	2,75 x 10 ⁻⁷	1,23 x 10 ⁻⁶
	Platina	1,47 x 10 ⁻⁶	6,81 x 10 ⁻⁶	6,91 x 10 ⁻⁶
	Ouro	8,60 x 10 ⁻⁶	11,20 x 10 ⁻⁶	1,98 x 10 ⁻⁶
Acetonitrila	Carbano	3,46 x 10 ⁻⁷	3,20 x 10 ⁻⁷	7,18 x 10 ⁻⁶
	Platina	2,20 x 10 ⁻⁶	3,20 x 10 ⁻⁶	...
	Ouro	5,90 x 10 ⁻⁶	5,17 x 10 ⁻⁶	...
Acetona	Carbano	6,39 x 10 ⁻⁸	4,82 x 10 ⁻⁸	1,23 x 10 ⁻⁶
	Formamida	3,88 x 10 ⁻⁶	5,02 x 10 ⁻⁶	2,01 x 10 ⁻⁶

Pela equação apresentada, deveríamos ter um decréscimo da constante de difusão com um acréscimo da viscosidade, como mostramos na Tabela 8. Nossos dados não são seguros com produto $D \cdot \eta$ para podermos predizer que o coeficiente de difusão seja inversamente proporcional à viscosidade do solvente. Nossa explicação para a grande variação dos produtos $D \cdot \eta$ seria que a Equação (16) é proposta para sistemas macroscópicos, ao passo que, em nosso caso, temos resultados de um sistema microscópico⁽⁴⁴⁾.

Tabela 8 - Dados da constante de difusão em relação à viscosidade.

Solvente	η (ρ)	D ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\eta \cdot D$
Formamida	$33,9 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-6}$	$6,81 \times 10^{-8}$
Metanol	$5,2 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-6}$	$6,39 \times 10^{-9}$
Acetonitrila	$3,5 \times 10^{-3}$	$7,18 \times 10^{-6}$	$2,51 \times 10^{-8}$
Acetona	$3,2 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-6}$	$3,84 \times 10^{-9}$

A proposição mais importante deste trabalho é nos levar ao cálculo da constante de velocidade, a partir dos dados obtidos das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, sempre atentos aos efeitos dependentes fundamentalmente do meio que se encontra a espécie eletroativa. A partir da Equação (15), equação deduzida por Nicholson e Shain^(54,57), para processos de transferência de elétrons em sistemas heterogêneos, confirmando-se os resultados.

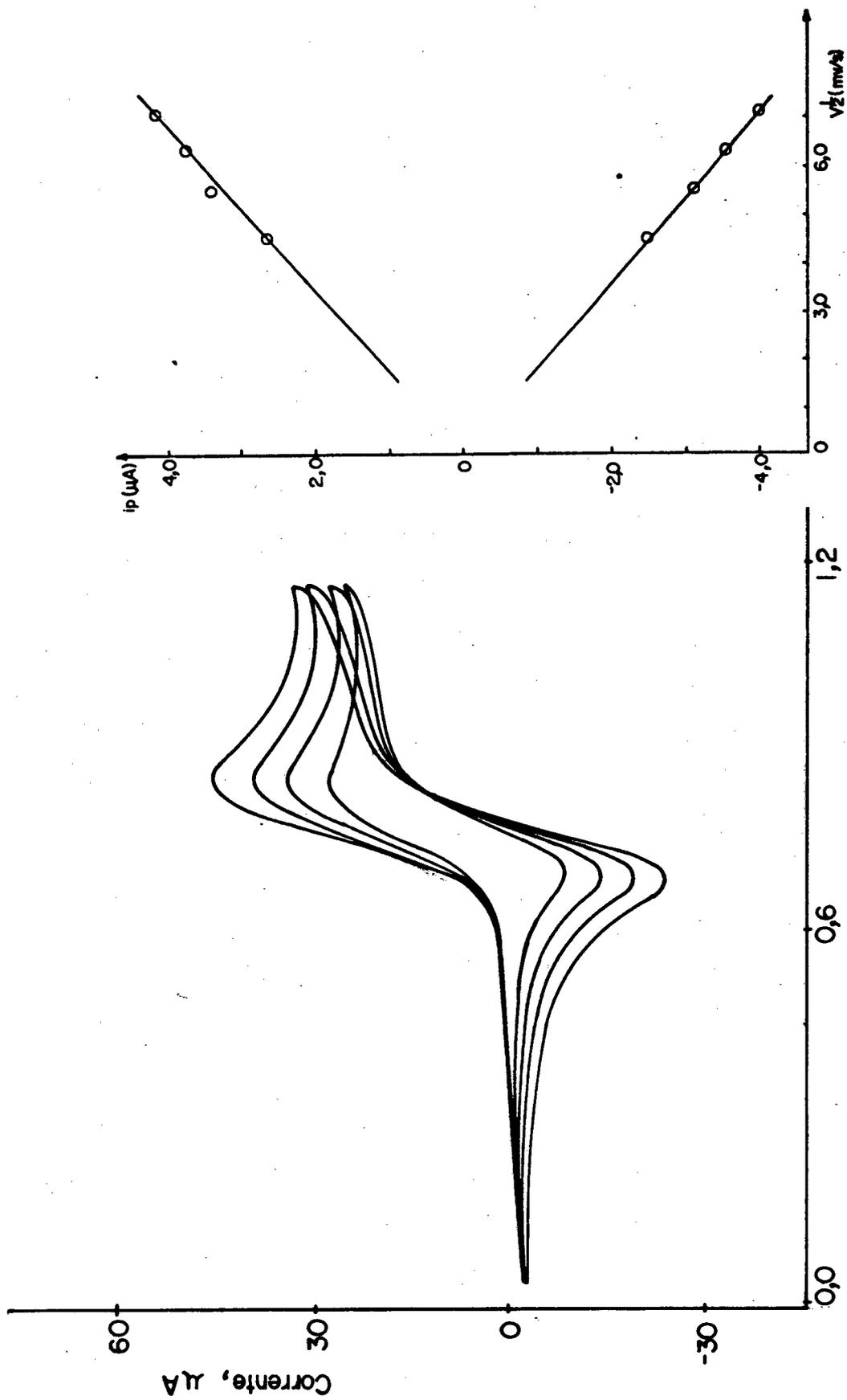
Através de uma breve inspeção das ondas voltamétricas, verificamos que a forma simétrica da onda catódica e anó-

dica leva-nos a assumir $\alpha \approx 0,5$, embora estes valores tenham sido calculados pela Equação (14). Os valores encontrados são apresentados na Tabela 13.

Nas Figuras 20, 21, 22 e 23, são mostrados os voltamogramas cíclicos do sistema hexacianoferrato nos diferentes solventes e a seguir são mostrados as Tabelas 9, 10, 11 e 12 onde temos os valores da constante de velocidade para cada solvente nas diferentes velocidades de varredura.

Diferentes eletrodos de trabalho foram utilizados com o intuito inicial de se saber qual produziria melhores efeitos. A contaminação na superfície do eletrodo, pela formação de óxido e depósito de azul da prússia, poderá ser a causa da baixa transferência de elétrons observada nos eletrodos de platina, ouro e carbono vitrificado. O decréscimo observado no valor da constante transferência de elétrons, origina-se em efeitos interfaciais provavelmente devido à contaminação formada por filmes de óxido ou outras camadas provavelmente condutoras. Foram realizadas voltametrias cíclicas e cronoamperometrias com os eletrodos de carbono vitrificado, platina e ouro. Dos eletrodos, o eletrodo de carbono vitrificado mostrou-se mais eficiente, quanto aos resultados obtidos. A possível causa, poderá ser atribuído este fato dele ser o eletrodo mais inerte, pela sua constituição e menos susceptível a contaminação.

Na Tabela 13, estão resumidos todos os valores obtidos para os diferentes solventes, ficando bem clara a dependência da velocidade em relação aos parâmetros dos solventes.



Potencial, Vs SCE

Figura 20 - (A) Voltametria cíclica de $(Et_4N)_3 [Fe(CN)_6]$ 0,03 M com Et_4NClO_4 0,1 M em acetoneitrila, usando-se eletrodo de carbono vitrificado e velocidade de varredura de 20, 30, 40 e $50 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$.

(B) Plote de i_{pc} versus $v^{1/2}$ e i_{pa} versus $v^{1/2}$ do voltamograma cíclico (A).

Tabela 9 - Constante de transferência de elétrons heterogênea para o solvente acetonitrila.

Velocidade de varredura ($\text{mv} \cdot \text{s}^{-1}$)	ΔE_p (v)	ψ	K_s ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
20,0	0,148	0,229	$8,38 \times 10^{-4}$
30,0	0,159	0,212	$9,38 \times 10^{-4}$
40,0	0,171	0,162	$8,47 \times 10^{-4}$
50,0	0,179	0,162	$9,31 \times 10^{-4}$

Nota: Para eletrodo de trabalho foi utilizado eletrodo de carbono vitrificado. Os cálculos da constante de transferência de elétrons foram efetuados com a constante de difusão igual a $7,18 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

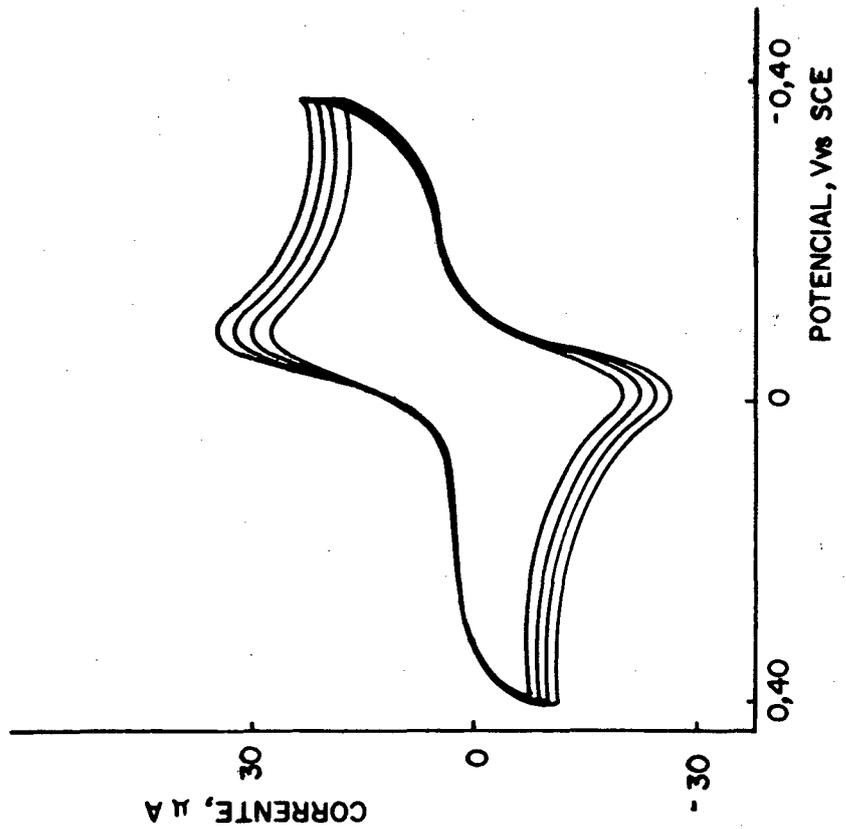
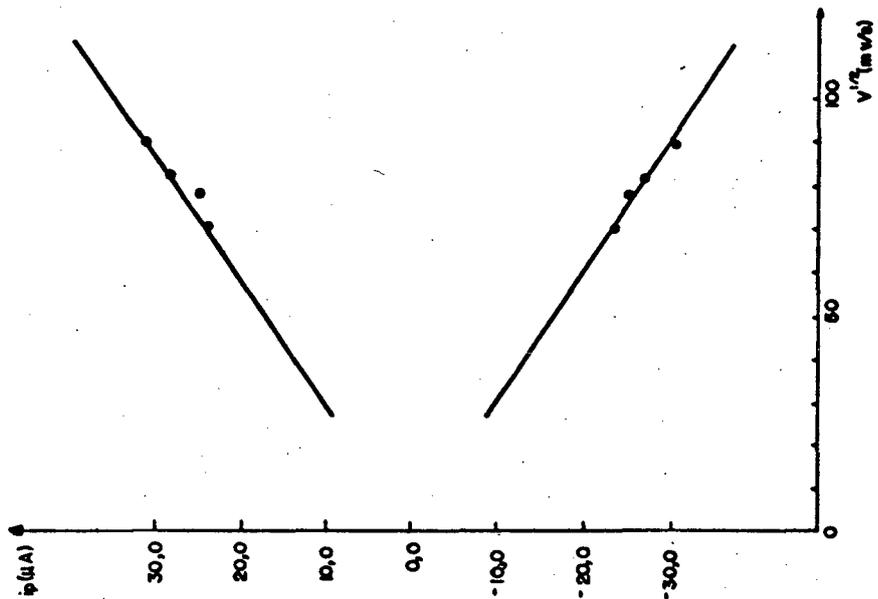


Figura 21 - (A) Voltamograma cíclico de $(Et_4N)_3 [Fe(CN)_6]$ 0,03 M com Et_4NClO_4 0,1 M em metanol, usando-se eletrodo de carbono vitrificado e velocidade de varredura de 50, 60, 70 e $80 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$.
 (B) Plote de i_{pc} versus $v^{1/2}$ e i_{pa} versus $v^{1/2}$ do voltamograma cíclico (A).

Tabela 10 - Constante de transferência de elétrons heterogênea para o solvente metanol.

Velocidade de Varredura ($\text{mv} \cdot \text{s}^{-1}$)	ΔE_p (v)	ψ	K_s ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
50,0	0,078	1,140	$11,23 \times 10^{-4}$
60,0	0,084	0,920	$9,88 \times 10^{-4}$
70,0	0,089	0,920	$10,71 \times 10^{-4}$
80,0	0,092	0,770	$9,65 \times 10^{-4}$

Nota: Para eletrodo de trabalho foi utilizado eletrodo de carbono vitrificado. Os cálculos da constante de transferência de elétrons foram efetuados com a constante de difusão igual a $1,23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

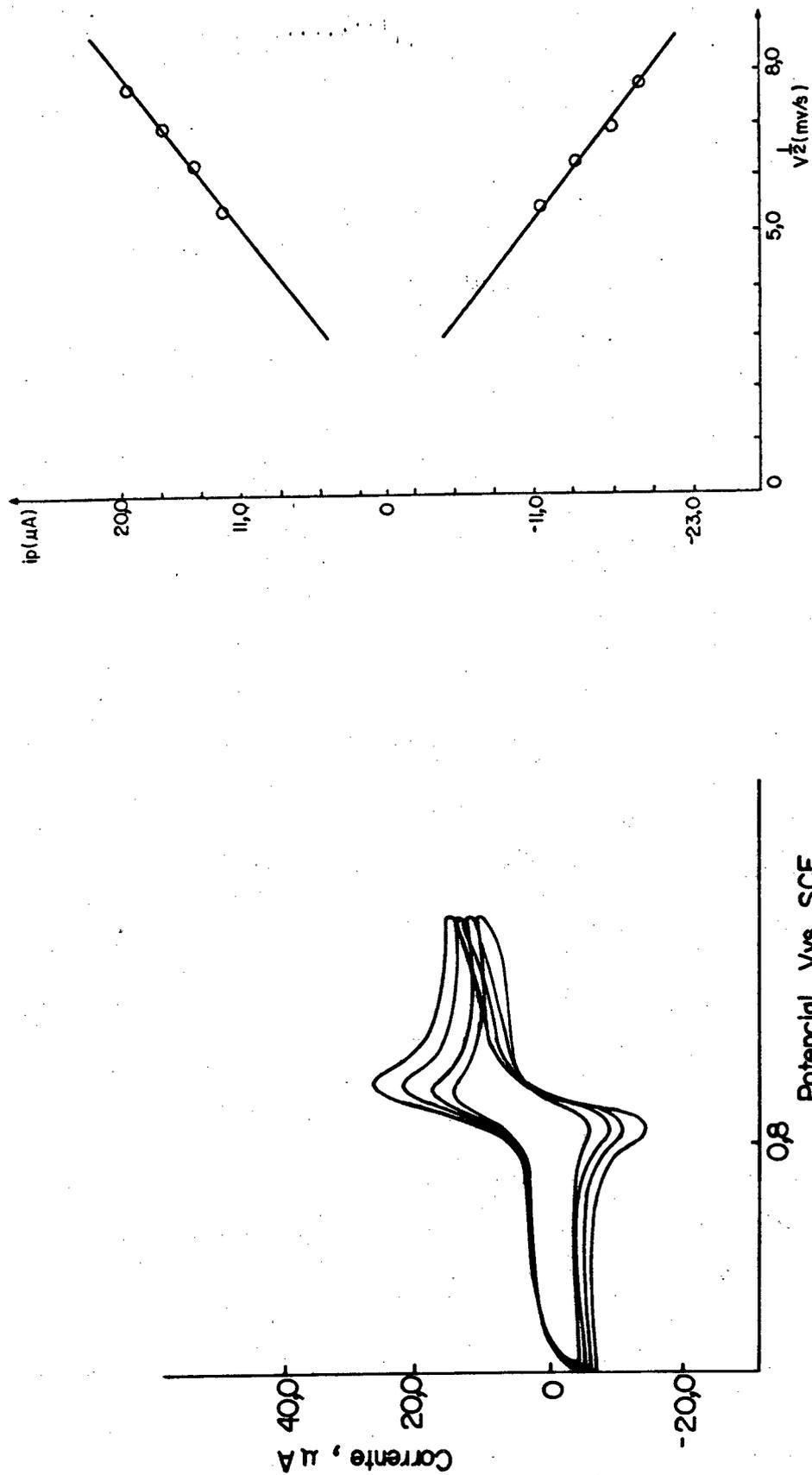


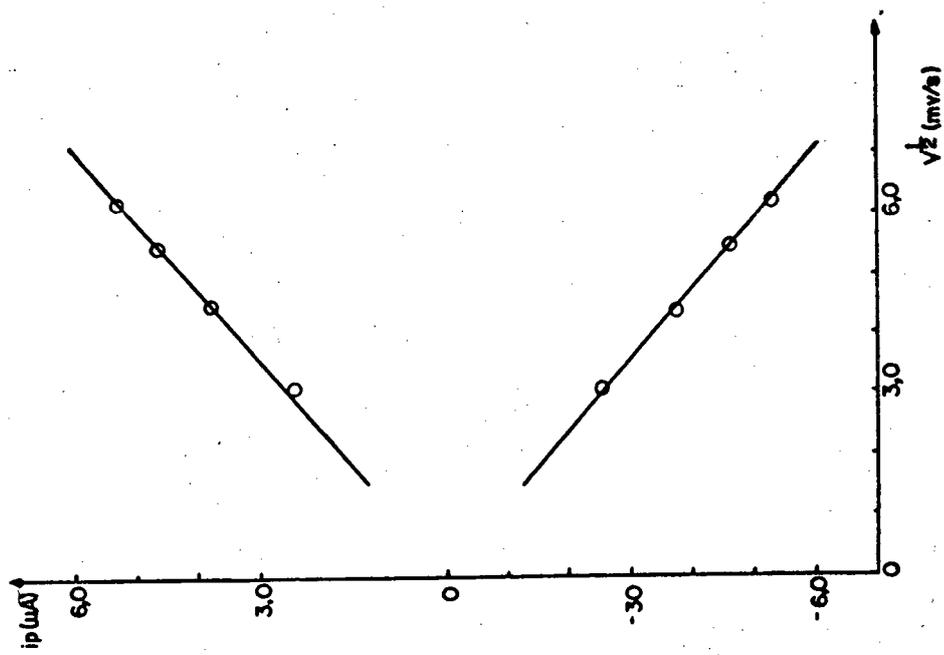
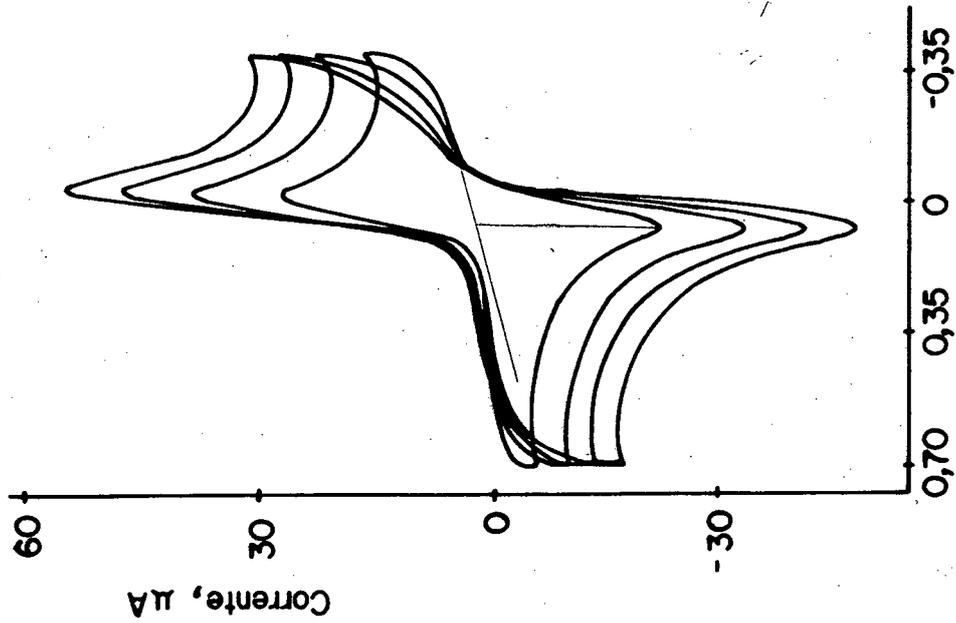
Figura 22 - (A) Voltamograma cíclico de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ com Bu_4NClO_4 0,1 M em acetona, usando-se eletrodo de carbono vitrificado e velocidade de varredura de 20, 30, 40 e $50\text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$.

(B) Plote de i_{pc} versus $v^{1/2}$ e i_{pa} versus $v^{1/2}$ do voltamograma cíclico (A).

Tabela 11 - Constante de transferência de elétrons heterogênea para o solvente acetona.

Velocidade de varredura ($\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$)	ΔE_p (v)	ψ	K_s ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
30,0	0,106	0,496	$3,68 \times 10^{-4}$
40,0	0,116	0,394	$3,44 \times 10^{-4}$
50,0	0,131	0,295	$2,83 \times 10^{-4}$
60,0	0,148	0,229	$2,40 \times 10^{-4}$

Nota: Para eletrodo de trabalho foi utilizado eletrodo de carbono vitrificado. Os cálculos da constante de transferência de elétrons foram efetuados com a constante de difusão igual a $1,23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.



Potencial, V vs SCE

Figura 23 - (A) Voltamograma cíclico de $(\text{Bu}_4\text{N})_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $0,03 \text{ M}$ com Bu_4NClO_4 $0,1 \text{ M}$ em formamida, usando-se eletrodo de carbono vitrificado e velocidade de varredura de $10, 20, 30$ e $40 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$.

(B) Plote de i_{pc} versus $v^{1/2}$ e i_{pa} versus $v^{1/2}$ do voltamograma cíclico (A).

Tabela 12 - Constante de transferência de elétrons heterogênea para o solvente formamida.

Velocidade de varredura ($\text{mv} \cdot \text{s}^{-1}$)	ΔE_p (v)	ψ	K_s ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
10,0	0,089	0,770	$5,63 \times 10^{-4}$
20,0	0,118	0,356	$3,64 \times 10^{-4}$
30,0	0,123	0,323	$4,02 \times 10^{-4}$
40,0	0,103	0,496	$7,26 \times 10^{-4}$

Nota: Para eletrodo de trabalho foi utilizado eletrodo de carbono vitrificado. Os cálculos da constante de transferência de elétrons foram efetuados com a constante de difusão igual a $2,01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabela 13 - Resultados finais de voltametria cíclica e cronoamperometria em solventes não-aquos-

SOS.

Solventes	$E_{1/2}$ Vv.SCE (v)	$E_{1/2}$ Vv.Fc (v)	$\frac{i_{pc}}{i_{pa}}$	$\frac{i_{pc}}{v^{1/2}}$	$\frac{i_{pa}}{v^{1/2}}$	α	D (cm.s ⁻¹)	ΔE_p (v)	K_s (cm.s ⁻¹)
Acetonitrila	-0,79	-1,32	1,05	6,01	-5,71	0,52	$7,18 \times 10^{-6}$	0,229-0,162	$8,93 \times 10^{-4}$
Metanol	-0,45	-0,91	1,02	3,43	-3,33	0,61	$1,23 \times 10^{-6}$	0,070-0,092	$10,36 \times 10^{-4}$
Acetona	-0,80	-1,43	1,07	2,29	-2,26	0,50	$1,20 \times 10^{-6}$	0,496-0,229	$3,09 \times 10^{-4}$
Formamida	-0,06	-0,51	1,01	8,61	-8,48	0,56	$2,01 \times 10^{-6}$	0,770-0,496	$5,14 \times 10^{-4}$

Nota: Os valores da constante de difusão foram obtidos pelo método de cronoamperometria. Para eletrodo de trabalho foi utilizado eletrodo de carbono vitrificado.

De acordo com o modelo clássico para processos de transferência de elétrons proposto por Marcus e Hush, deve existir uma forte dependência das propriedades dielétricas do solvente sobre a constante de transferência de elétrons para sistemas em que $\Delta G_{in}^\ddagger \ll \Delta G_{out}^\ddagger$. Nestas circunstâncias é de se prever que os parâmetros dielétricos do solvente que estão relacionados na Equação (4) influirão drasticamente sobre o valor da constante de velocidade (K_{ET}).

Para cálculos de energia de reorganização de esfera interna, utilizou-se a Equação (17).

$$\Delta G_{in}^\ddagger = \frac{1}{2} \sum f_i [(d_2^o - d_3^o) / 2]^2 \quad (\text{eq. 17})$$

Onde:

$d_2^o - d_3^o = \Delta d_o$ que corresponde à diferença das distâncias de equilíbrio das ligações metal ligantes, para as formas reduzida e oxidada do par redox.

f_i = constante de força para a ligação, obtida pela Equação (18).

$$f_i = 4 \pi^2 \cdot \gamma_{is} \cdot \mu \quad (\text{eq. 18})$$

Onde:

γ_{is} = frequência obtida através da técnica de IR e RAMAN.

μ = massa reduzida do sistema vibracional.

Para um par redox, temos a Equação (19).

$$f_i = 2 f_2 f_3 / (f_2 + f_3) \quad (\text{eq. 19})$$

Onde:

f_i = passa a ser a constante de força reduzida para "n" modos de vibrações de esfera externa.

Para o cálculo de ΔG_{in}^\ddagger , temos os seguintes valores numéricos⁽⁶⁸⁾: $f_3 = 2,4 \times 10^5$ (1726) dyne.cm²; $f_2 = 2,3 \times 10^5$ (2428) dyne.cm² e $d_2^0 - d_3^0 = 0,01 \text{ \AA}$. Assim o valor estimado para ΔG_{in}^\ddagger é de 21,79 cal.mol⁻¹.

A energia de reorganização de esfera externa pode ser obtida a partir da Equação (4)^(13,23). Esta equação adquire a seguinte forma: $\Delta G_{out}^\ddagger = 9224,4449 \cdot (1/D_{op} - 1/D_s)$. Substituindo o segundo termo desta equação pelos valores da Tabela 14, referentes a cada solvente, obteve-se uma faixa de ΔG_{out}^\ddagger de 4,87 kcal.mol⁻¹ a 4,05 kcal.mol⁻¹. Fica, portanto, mostrado aqui que para o sistema hexacianoferrato a energia de reorganização de esfera externa é que governa os processos cinéticos redox dos hexacianoferratos nos solventes estudados.

Para fazer teste mais crítico da relação teórica é necessário o cálculo teórico das constantes de velocidades absolutas obtidas a partir destes dados sobre a barreira de energia e compara-los com os resultados experimentais. Para esse propósito, a quantidade de k_{cal} é estimada usando-se a Equação (2)⁽¹⁶⁾.

$$k_{ET} = A \exp - \frac{\Delta G^\ddagger}{R T} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde o fator pré-exponencial é dado pela Equação (20).

$$A = k_p \cdot k_{el} \cdot \gamma_n \quad (\text{eq. 20})$$

Onde:

$$k_p \text{ e } k_{el} = 6,0 \times 10^{-9} \text{ cm}$$

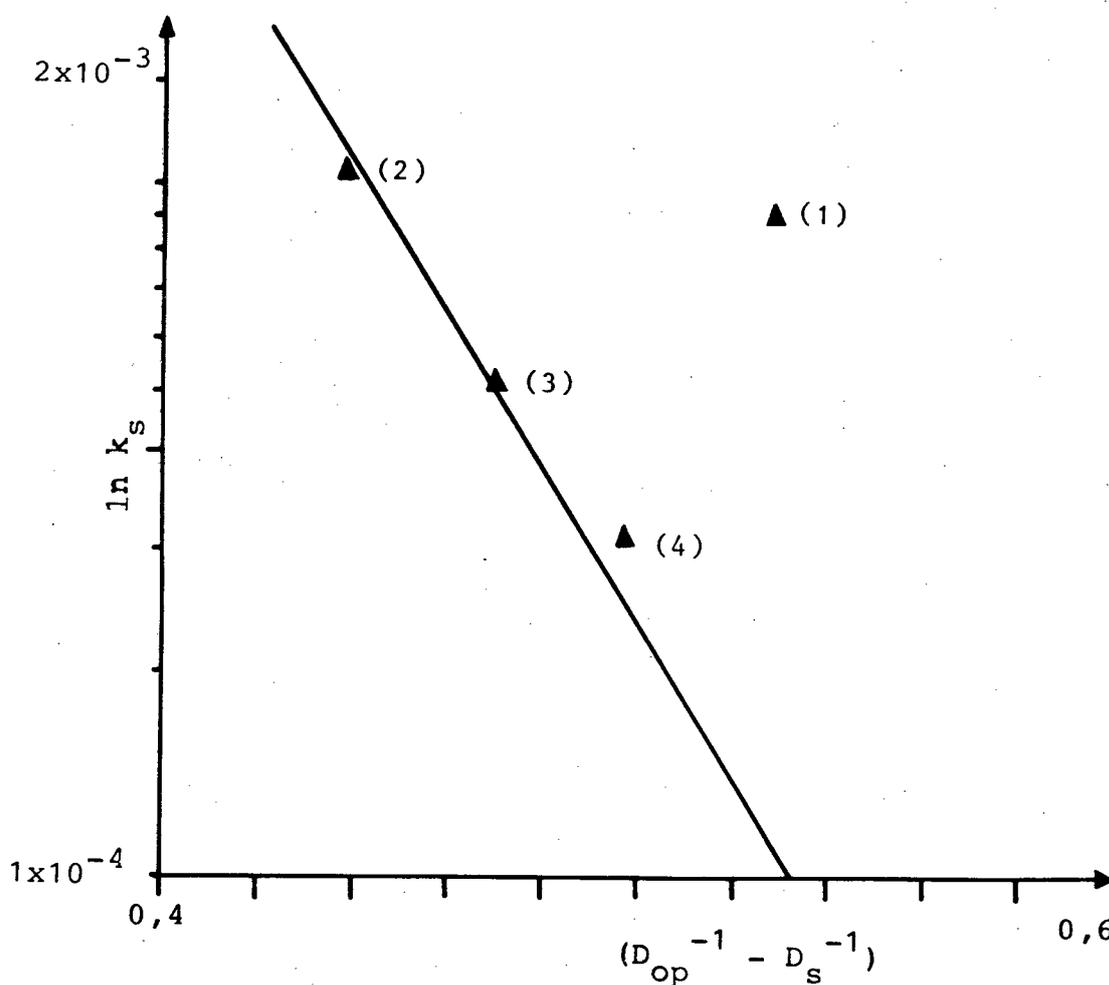
$$\gamma_n = 1,2 \times 10^{12} \text{ cm}$$

Considerando que k_p , k_{el} e γ_n sejam essencial-

mente independente do solvente, eles nos darão o valor de $7,0 \times 10^3 \text{ cm.s}^{-1}$. Estes valores estimados são inseridos na Equação (2) e nos darão as constantes de velocidade calculadas e dispostas na Tabela 14 e plotados na Figura 24.

Tabela 14 - Valores de k_{ET} e k_s nos diferentes solventes.

Solventes	k_{ET} (cm.s^{-1})	k_s (cm.s^{-1})	$(D_{op}^{-1} - D_s^{-1})$
Acetonitrila	1,87	$8,93 \times 10^{-4}$	0,528
Acetona	3,03	$3,09 \times 10^{-4}$	0,496
Formamida	4,63	$5,14 \times 10^{-4}$	0,469
Metanol	7,50	$10,36 \times 10^{-4}$	0,436



(1)Acetonitrila, (2)Metanol, (3)Formamida, (4)Acetona

Figura 24 - Plote de $\ln k_s$ versus $(D_{op}^{-1} - D_s^{-1})$.

Comparando os valores correspondentes ao k_{ET} e k_s , foi-nos mostrado que as constantes de velocidade de transferência de elétrons para os processos obtidos experimentalmente estão aproximadamente a três ordens de grandezas abaixo do valor teórico. Essas observações também foram encontradas por outros pesquisadores e podem ter origem em diversos fatores. Um deles está nas impurezas ou camadas de óxido na superfície do eletrodo que além de aumentar a resistência elétrica pela resistividade do óxido, aumentam a distância entre o reagente e a superfície do eletrodo (69,74,75,76,77). Outras variáveis experimentais que afetam a distância entre reagentes e eletrodo, incluem a interação do solvente e do íon com a superfície metálica. Esses fatores dependerão da natureza do solvente e do eletrólito e do potencial do eletrodo. Se o solvente e/ou os íons forem fortemente adsorvidos na superfície do eletrodo, o reagente não pode penetrar próximo a esta superfície. Uma alternativa para se evitar esse tipo de problema, é o de se determinar as medidas cinéticas a potenciais próximos ou iguais ao pzc (potencial de carga zero). Isso no presente trabalho não foi possível, uma vez que as cinéticas foram realizadas no potencial de equilíbrio e em muitos casos estes potenciais estão muito afastados do pzc e em outros casos, tampouco, o pzc para eletrodos sólido é conhecido.

Desta forma concluímos que as constantes de velocidade para reações de hexacianoferrato são constantes de velocidade observadas (k_{obs}). Melhores aproximações poderiam ser obtidas se estas constantes de velocidade fossem corrigidas (k_{corr}) e esta correção pudesse ser obtida através da relação da Equação (21) (70).

$$k_{corr} = k_{obs} \cdot \exp \left\{ \frac{[(Z - \alpha) F \phi_{rp}]}{RT} \right\} \quad (\text{eq. 21})$$

Onde:

Z = número de carga do reagente

ϕ_{rp} = média dos potenciais no plano de reação

α , R , T , F = valores definidos anteriormente.

Para o uso desta equação requer-se o conhecimento do valor numérico e da queda de potencial a partir do eletrodo para o plano da reação, o qual poderia ser calculado pela teoria de Gouy & Chapman⁽⁷²⁾. Weaver tem demonstrado para muitos casos que as constantes de velocidade corrigida podem exceder as constantes de velocidade medidas eletroquimicamente por algumas ordens de grandezas.

A viabilidade dessas correções para eletrodo sólido, no presente momento, está muito aquém da possibilidade instrumental de nosso laboratório. Soma-se a isso o fato de que todos os parâmetros necessários para se determinar a queda do potencial a partir do eletrodo até o plano de reação, utilizando-se a teoria de Gouy & Chapman, não estão disponíveis na literatura para eletrodo sólido. Soma-se a isso o fato de o pzc, outro parâmetro importante para essas correções, só ser conhecido na literatura para a platina, utilizando-se como solvente a água e como eletrólito Na_2SO_4 ^(71,72).

Recentes informações de literatura mostram dados de espectroeletroquímica de infravermelho sugerindo a adsorção de hexacianoferrato durante o processo de transferência de elétrons em superfície de eletrodo em uma solução aquosa, irreversivelmente iniciando seu potencial a + 0,25 v e sendo favorecido por um aumento de potencial. Acredita-se que o material adsorvido reaja com o solvente verificando-se oxidação, formação de dímeros por pontes do ciano ou, finalmente, depósito de azul da prússia^{(69,74,}

75,76,77).

Outras considerações mais recentes, colocadas de maneira clara por Weaver⁽¹⁹⁾, mostraram que altos valores de fricção do solvente e que se reflete no fator de frequência nuclear, poderá influir de maneira marcante nos valores de k_{obs} . É importante salientar aqui que os tratamentos mais importantes para o fator pré-exponencial e que descrevem os desvios a partir da teoria do estado de transição, são causados pela relaxação dos solventes. Apesar da relevância desse ponto, e mesmo sendo uma das causas da discrepância entre nossos valores teóricos e experimentais, um estudo mais metódico poderia ser realizado se os parâmetros que regem a dupla camada pudessem ser calculados e a adsorção na superfície do eletrodo pudesse ser eliminada por um pré-tratamento do eletrodo.

4 - CONCLUSÃO

A cinética heterogênea com o sistema $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 / \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ em vários solventes não aquosos do tipo acetonitrila, acetona, metanol e formamida, mostraram excelentes correlações com os modelos teóricos para processos de transferência de elétrons, descritos por R. Marcus. Apesar destas correlações estarem em excelente concordância qualitativa com o modelo teórico, para os solventes acetona, metanol e formamida, o mesmo não se pode dizer com respeito ao aspecto quantitativo. O desvio observado para a acetonitrila poderá ser atribuído a fatores ligados a pureza do solvente e ou fortes interações solvente-eletrólito que possam ocorrer na superfície do eletrodo. Experimentos complementares tais como pré-tratamento eletroquímico da superfície do eletrodo e purificação mais criteriosa dos solventes utilizados na experiência e correção do efeito de dupla camada, devem portanto ser feitos no sentido de aumentar o número de informações necessárias para se obter um tratamento quantitativo mais preciso.

O sistema $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 / \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ mostrou-se sensível a variação do solvente no que concerne as suas propriedades redox. Uma variação drástica dos potenciais redox foi observado com os potenciais variando de -0,80 v para acetona até 0,06 v para a formamida. Este efeito deve-se as propriedades acceptoras do solvente, como foi verificado através de uma perfeita correlação observada entre os potenciais redox e os valores de "acceptor numbers" de Gutmann. Estas informações estão em perfeita correlação com dados de literatura obtidos por técnicas de polarografia. O comportamento quase anômalo do metanol não pode ser explicado.

Recomenda-se um estudo mais abrangente envolvendo diferentes solventes alcoólicos para se verificar se a presença de grupos OH são os responsáveis por este desvio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. TURRO, N. J., Modern Molecular Photochemistry, California. The Benjamin/Cummings Publishing Co. 52-56, 1978.
02. SUTIN, N., Ann. Rev. Phys. Chem., 17 : 119, 1966.
03. HERZBERG, G., Spectra of Diatomic Molecules, Princeton, N.J. van Nostrand. 1950.
04. TOBE, M. L., Inorganic Reaction Mechanisms, London. T. Nelson and Spns Ltd. 129-133, 1972.
05. FRANCO, C. V., Tese de Doutorado. University of Rochester-USA. 1985.
06. SILVERS, S. e TULINSKI, A., J. Am. Chem. Soc., 88: 927, 1964.
07. OLIVEIRA, N. S. W., Tese de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina - SC. 1985.
08. BASOLO, F. e PEARSON, R. C. Mecanisms of Inorganic Reactions, New York. Wiley & Sons. 1967.
09. BROWN, G. M., KRENTZIEN, H. J., TAUBE, H., J. Inorg. Chem., 18:3375, 1979.
10. SUTIN, N., Acc. Chem. Res. I : 225, 1968.
11. MARCUS, R. A., Ann. Rev. Phys. Chem., 15 : 155-196, 1964.
12. MARCUS, R. A., Zwolinski, B., EYRING, H., J. Phys. Chem., 58: 432-435, 1954.
13. MARCUS, R. A., J. Phys. Chem., 67: 853, 1963.
14. TAUBE, H., MYERS, H., RICH, R. L., J. Am. Chem. Soc., 75 : 4118, 1953.
15. TAUBE, H. e KING, E., J. Am. Chem. Soc., 76 : 4053, 1954.

16. SAHAMI, S. e WEAVER, M. J., J. Electroanal. Chem., 44-46, 1981.
17. MCMANIS, G. E., GOLOVIN, M. N., WEAVER, M. J., J. Phys. Chem., 90 : 6566-6567, 1986.
18. WEAVER, M. J. e GENNETT, T., Chem. Phys. Letters, 113(2): 213-216, 1985.
19. GENNETT, T., MILNER, D. F., WEAVER, M. J., J. Phys. Chem., 89 : 2787-2794, 1985.
20. CECCATO, A. S., Tese de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina - SC. 1986.
21. REYNOLDS, W. L. e LUMRY, R. W., Mechanisms of Electron Transfer, New York, Ronald Press, 1961.
22. MARCUS, R. A., J. Phys. Chem., 43 : 679, 1965.
23. WEAVER, M. J., J. Phys. Chem., 84 : 568-576, 1980.
24. STRANKS, D. R., Discussions Faraday Soc., 29 : 73, 1960.
25. SAHAMI, S. e WEAVER, M. J., J. Eletroanal. Chem. 124 : 35, 1981.
26. GRÄTZEL, M., Energy Resources Trough Photochemistry and Catalysis, New York. Academic Press, Inc. 6 - 13, 1983.
27. HUSH, N. S., Trans. Faraday Soc., 57 : 557, 1961.
28. MARCUS, R. A., J. Chem. Phys. 26 : 867-872, 1957.
29. TOMA, H. E., Química Nova, 7 : 305, 1984.
30. KOSOWER, E. M., An Introduction to Physical Organic Chemistry, New York. John Wiley & Sons. Inc., 1968.
31. TAKASUGI, M. S., Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo-SP. 1984.

32. GIDNEY, P. M., GILLARD, R. D., HEATON, B. T., J. Chem. Soc. Dalton, 132, 1973.
33. BELFORD, R. L., CALVIN, M., BELFORD, G., J. Chem. Phys. 26 : 1165, 1957.
34. MARTIN, D., WEISE, A., NICLAS, H. J., Angew. Chem. Internat. Edit. 6 : 318, 1967.
35. PARKER, A. J., J. Chem. Rev., 69 : 1, 1969.
36. DAVALT, D., Quaterly Reviews of Biophysics I₃ : 395-415, 1980.
37. KOSOWER, E. M., J. Am. Chem. Soc., 80 : 3253-3267, 1958.
38. DIMROTH, D., Quarterly Reviews of Biophysics I₃ : 4, 1980.
39. LANGFORD, C. H. e TONG, J. P. K. Pure & Appl. Chem., 49 : 93, 1977.
40. CANDIN, E. F. e BENNETTO, H. P., J. Solution Chem., 2 : 217, 1973.
41. ERLICH, R. H. e POPOV, A. I., J. Am. Chem. Soc., 93 : 5620, 1971.
42. SPAZIANTE, P. e GUTMANN, V., Inorg. Chem. Acta., 5 : 273, 1971.
43. MAYER, U., GUTMANN, V., GERGER, W., Monatsh Chem., 106 : 1235, 1975.
44. GUARDIANO, J. M. S., Tese de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina - SC. 1988.
45. SUTTIN, N. e BRUSSCHWIG, B. S., Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 198, 105. 1982.
46. HUPP, J. T. e WEAVER, M. J., J. Eletroanal. Chem., 152, 1, 1983.

47. KISSINGER, P. T. e HEINEMANN, W. R., J. Chem. Education, 60 (9) : 702-706, 1983.
48. OHLWEILER, O. A., Fundamentos de Análise Instrumental. 252-255, 1980.
49. LEVY, N. M., Tese de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina - SC. 1988.
50. ABRUÑA, H. D., Coordination Chem. Reviews., 86 : 141, 1988.
51. SHAW, D. J., Introduction to Colloid and Surface Chemistry. London. Butterworth & Co Ltd., 14-16, 1970.
52. KISSINGER, P. T. e HEINEMANN, W. R., Laboratory Techniques in Eletroanalytical Chemistry. New York, Marcel Dekker. 51-61, 1984.
53. ADAMS, R. N., Eletrochemistry at Solid Eletrodes. New York. Marcel Dekker. 219, 1969.
54. NICHOLSON, R. S., J. Anal. Chem., 37 (11): 1351-1355, 1965.
55. BENSCHOTEN, J. J., LEWIS, J. Y., HEINEMANN, W. R., ROSTON, D. A., KISSINGER, P. T., J. Chem. Education, 60(9) : 772-776, 1983.
56. NICHOLSON, R. S. e SHAIN, J., J. Inorg. Anal. Chem., 36(4): 706, 1964.
57. FORSHEY, P. A. e KUWANA, T., J. Amer. Chem. Soc., 20(3) : 696, 1981.
58. MASCHARAK, P. K., J. Inorg. Chem., 25 : 245-247, 1985.
59. BOUCHER, E. A. e MOLLETT, C. C., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 78 : 1401, 1982.
60. GRITZNER, G., DANKSAGMÜLLER, K., GUTMANN, V., J. Eletroanal. Chem., 90 : 203-210, 1978,

61. BARD, A. J. e FAULKNER, L. R., *Electrochemical Methods.*, New York. Willey, 1980.
62. KITAMURA, N. e SATO, M., *J. Inorg. Chem.* 27 : 651-658, 1988.
63. GRITZNER, G., DANKSAGMÜLLER, K., GUTMANN, V., *J. Electroanal. Chem.*, 72 : 177-185, 1976.
64. GUTMANN, V., GRITZNER, G., DANKSAGMÜLLER, K., *Inorg. Chem. Acta.*, 17 : 81-86, 1976.
65. GUTMANN, V., *Electrochim. Acta.*, 21 : 661, 1976.
66. KADISH, K. M., DING, J. Q., MALINSKI, T., *J. Anal. Chem.*, 56 (9) : 1741-1744, 1984.
67. CROOKS, R. M. e BARD, A. J., *J. Electroanal. Chem.*, 243 : 117-131, 1988.
68. NAGAGAWA, I. e SHIMANOUCI, T., *Spectrochimica Acta.*, 18 : 101, 1962.
69. SCHLEINITZ, K. D., LANDSBERG, R., LOWIS, G. V., *J. Electroanal. Chem.*, 28 : 279-287, 1970.
70. FENG, D. e SCHULTZ, A. F., *J. Electroanal. Chem.* 250 : 107-116, 1988.
71. WEAVER, M. J. e HUPP, J. T., *Am. Chem. Soc. Symp.* 198 : 181, 1982.
72. WEAVER, M. J., *J. Phys. Chem.*, 84 : 568, 1980.
73. KAWIAK, J., JEDRAL, T., GALUS, Z., *J. Electroanal. Chem.* 145 : 163, 1983.
74. FLEISCHMANN, M., GRAVES, P. R., ROBINSON, J., *J. Electroanal. Chem.* 182 : 87, 1985.
75. PONS, S., DATTA, M., MC ALLEN, J. F., HINMANN, A. C., *J. Ele-*

troanal. Chem. 160 : 369, 1984.

76. CREAN, F. M. e SCHUG, K., J. Inorg. Chem. 23 : 853, 1984.

77. SOHR, R. e MÜLLER, L., J. Electrochem. Acta. 20 : 451, 1975.